

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARLA
FTALOSİYANİN MOLEKÜLLERİNİN UÇUCU
ORGANİK BİLEŞİKLERLE (UOB)
ETKİLEŞİMİNİN AYDINLATILMASI

İsmail DÜLGER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARLA
FTALOSİYANİN MOLEKÜLLERİNİN UÇUCU
ORGANİK BİLEŞİKLERLE (UOB)
ETKİLEŞİMİNİN AYDINLATILMASI

İsmail DÜLGER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Hatice CAN

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2011 tarih ve 2011/03... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21.01.2011... tarihinde tez savunma sınavı yapılan İsmail Dülger.....'ın tez çalışması Kıyma..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Yrd. Doç. Dr. Hatice CAN

ÜYE

: Doç. Dr. Savaş Berber

ÜYE

: Doç. Dr. Erhan DEMİRER

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARLA FTALOSİYANİN MOLEKÜLLERİNİN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERLE (UOB) ETKİLEŞİMİNİN AYDINLATILMASI

YAZAR ADI: İSMAİL DÜLGER

Günümüz sensör araştırmalarında ftalosiyanın bileşikleri özellikle metalli ftalosiyanın bileşikleri önemli bir yer tutmaktadır. İnsan sağlığı açısından çeşitli şekillerde zararlı etkilere sahip bulunan uçucu organik bileşiklerin varlığının tespit edilmesi, özellikle günümüzde pek çok salınım kaynağı bulunması ve bu sebeple insanların bu bileşiklere maruz kalma olasılığının yüksek olmasından dolayı oldukça önem kazanmıştır.

Bu çalışma kapsamında; tetra süstitüe nikel ftalosiyanın bileşiklerinin tetrakloroetilen, diklorometan, p-ksilen, trikloroetilen, toluen gibi uçucu organik bileşiklere karşı sens edebilme mekanizması kuantum kimyasal hesaplamalarla incelenmiştir. Bu amaçla DFT (Density Functional Theory) metotları kullanılarak bileşiklerin etkileşim enerjileri, HOMO-LUMO değerleri, Mulliken atomik yükleri, NBO (Natural Bond Orbital) analizleri, dipol momentleri hesaplanmıştır. Ayrıca logP dağılım katsayısı değerleri, yüzey alanı gibi özellikler de hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılarak hangi özelliklerin algılama üzerinde etkin bir rolü olduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: A QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF THE INTERACTION PHTHALOCYANINE MOLECULES WITH VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC)

AUTHOR: İSMAİL DÜLGER

Today's sensor researches have been increasingly carried out, especially about metal phthalocyanines (Pc) compounds. The detection of volatile organic compounds (VOCs) which are considerably harmful for health, has great impact because the number of emission sources of VOCs is expanding and the possibility of damaging to the humanbeing is ascending.

In this study, sensing mechanism of tetra substituted nickel phthalocyanine compounds against to volatile organic compounds such as tetrachlorethylene, dichloromethane, p-xylene, trichlorethylene, toluene, was investigated with quantum chemical calculations. For this purpose, the interaction energies between the Pc and VOC molecules , HOMO-LUMO values, Mulliken atomic charges, NBO (Natural Bond Orbital) analysis, dipole moments, the distribution coefficient values (logP), surface area properties of compounds are calculated using density functional theory (DFT) methods. The theoretical results are compared with experimental data due to determining which properties of VOC and Pc have an effective role on the detection mechanism.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkanı sağlayan ve desteğini esirgemeyen, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice CAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında yürütücüsü bulunduğu proje kapsamında bursiyer olarak bulunduğum Sayın Dr. Serpil Harbeck'e ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yapmış oldukları yardımlardan dolayı tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca benden hiçbir maddi ve manevi desteği esirgemeyen aileme en derin şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
 1. GİRİŞ	 1
1.1. Ftalosiyeninler	1
1.1.1. Ftalosiyeninlerin Keşfi	1
1.1.2 Ftalosiyeninlerin Yapısı	2
1.1.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	3
1.1.4. Ftalosiyenin Türleri	5
1.1.4.1 Metalli Ftalosiyeninler	5
1.1.4.2 Metalsiz Ftalosiyeninler	5
1.1.4.3. Benzo Substitue Ftalosiyeninler	6
1.1.4.4. Tetra Substitue Ftalosiyeninler	6
1.1.4.5. Okta Substitue Ftalosiyeninler	7
1.1.5. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	8
1.1.6. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	9
1.1.6.1. Boya Pigmenti Olarak Kullanımı	9
1.1.6.2. Gaz Sensörü Olarak Kullanımı	10
1.1.6.3. Katalizör Olarak Kullanımı	10
1.1.6.4. Langmiur-Blodget Filmleri Olarak Kullanımı	10

1.1.6.5. Foto Dinamik Terapide Kullanımı	11
1.1.6.6. Elektrokromik Görüntülemeye Kullanımı	11
1.1.6.7. Optik Veri Depolamada Kullanımı	12
1.1.6.8. Sıvı Kristal Olarak Kullanımı	12
1.2. Sensörler	13
1.2.1. Sensör Türleri	14
1.2.2. Gaz Sensörleri	14
1.2.2.1. Kütle Değişim Sensörleri	15
1.2.2.2. Elektrokimyasal Sensörler	15
1.2.2.3 Optik Sensörler	16
1.2.2.3 ChemFET Sensörler	16
1.2.2.3 Metaloksit Sensörler	17
1.2.3. Ftalosiyeninlerin Gaz Sensörü Uygulamaları	18
1.2.3.1. Elektronik İletimli Sensörler	19
1.2.3.2. Kütle Değişim Sensörleri	20
1.2.3.2.1. Kuartz Kristal. Mikrobalsans (QCM) Sensörler	21
1.2.3.2.2. Yüzey Akustik Dalga (SAW) Sensörleri	22
1.3. Uçucu Organik Bileşikler (UOB)	22
1.3.1. Uçucu Organik Bileşik Nedir	22
1.3.2. Uçucu Organik Bileşikler Niçin Tespitedilmelidir	24
1.4. Hesapsal Yöntemler İle İlgili Genel Bilgiler	26
1.4.1. Moleküler Mekanik (MM)	27
1.4.2. Kuantum Mekanik (QM)	28
1.4.2.1. Yarı Deneysel Yöntemler	29
1.4.2.2. Ab-İnitio Yöntemler	31

1.4.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi(DFT)	33
1.4.3.1. Saf DFT Yöntemi	33
1.4.3.2. Hibrit Fonksiyoneller	34
1.4.4. Hibrit Yöntemler	35
1.5. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	37
2. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	40
3. HESAPSAL METOT	41
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
4.1. Moleküler Geometri Optimizasyonları	42
4.2. Dipol Moment ,logP, Yüzey Alan Özellikleri	47
4.3. Mulliken Yük Dağılımları ve NBO Analizleri	52
4.4. Etkileşim Enerjileri	54
4.5. Moleküler Orbital Analizleri	65
4.6. Deneysel Veriler	68
5. SONUÇ	74
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER ve KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyenin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
DFT	Density Functinal Theory
QM/MM	Kuantum Mekanik / Moleküler Mekanik
LCAO	Lineer Combination of Atomic Orbital
PMO	Perturbation of Molecular Orbital
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Method 3
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
MINDO	Modified INDO
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap

HF	Hartree-Fock
LCAO	Lineer Combination of Atomic Orbital
HF-SCF	Hartree-Fock Self Consistent Field
STO	Slater Tipi Orbital
MO	Moleküler Orbital
MP	Moller-Pleset
ADF	Amsterdam Density Functional
UOB	Uçucu Organik Bileşik
QCM	Quartz Crystal Microbalance
SAW	Surface Acoustic Wave
logP	Dağılım katsayısı
ΔE	Etkileşim Enerjisi
TZP	Triple- ζ Polarisation
H	Hamilton Operatörü
E	Enerji

Ψ	Dalga Fonksiyonu
LDA	Local Density Approximation
NBO	Natural Bond Orbital
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1. Metalli ftalosiyanin bileşiği	3
1.2. Metalsiz ftalosiyanin bileşiği	3
1.3. Ftalosiyaninlerin adlandırma sisteminde kullanılan numaralandırma yöntemi	4
1.4. Ftalosiyaninlerin tetra süstitüsyonları	6
1.5. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin yapı izomerleri	7
1.6. Periferel ve periferel olmayan okta-süstitüe ftalosiyaninler	8
1.7. Bir sensörün algılama şeması	13
1.8. ChemFet sensörler	17
1.9. Hesapsal yöntemler	27
1.10. Büyük molküllerde QM/MM seviyelerinin ayrılması	36
4.1. 1 numaralı NiPc bileşiği	43
4.2. 2 numaralı NiPc bileşiği	44

4.3. Kullanılan Uçucu organik bileşikler	45
4.4. Ni ftalosiyenin atomlarının numaralanışı	47
4.5. 1 numaralı NiPc bileşiğinin yan gruplarının numaralanışı	55
4.6. 2 numaralı NiPc bileşiğinin yan gruplarının numaralanışı	55
4.7. 1 numaralı NiPc bileşiğinin etkileşim bölgeleri	56
4.8. 2 numaralı NiPc bileşiğinin etkileşim bölgeleri	57
4.9. 1 numaralı NiPc bileşiği ile diklorometanın Metal atomu üzerinden etkileşimi	58
4.10. 1 numaralı NiPc bileşiği ile diklorometanın Pi bölgesi üzerinden etkileşimi	58
4.11. 1 numaralı NiPc bileşiği ile diklorometanın Yan grup 1. bölge üzerinden etkileşimi	59
4.12. 1 numaralı NiPc bileşiği ile diklorometanın Yan grup 2. bölge üzerinden etkileşimi	59
4.13. NiPc ve UOB lerin HOMO-LUMO değerleri	67
4.14. 1 numaralı NiPc bileşiği için deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan logP grafiği.	70

4.15. 1 numaralı NiPc bileşiği için deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan yüzey alanı grafiği.	70
4.16. 1 numaralı NiPc bileşiği için deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan HOMO-LUMO grafiği.	71
4.17. 2 numaralı NiPc bileşiği için deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan logP grafiği.	71
4.18. 2 numaralı NiPc bileşiği için deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan yüzey alanı grafiği.	72
4.19. 2 numaralı NiPc bileşiği için deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan HOMO-LUMO grafiği.	72

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
1.1. İç ortamda bulunan bazı UOB ler ve kaynakları	24
1.2. Bazı UOB lerin toksiste değerleri	25
1.3. Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri	30
4.1. 1 numaralı bileşik için deneysel ve hesapsal bağ uzunlukları ve bağ açıları	46
4.2. 2 numaralı bileşik için deneysel ve hesapsal bağ uzunlukları ve bağ açıları	46
4.3. NiPc ve UOB ler için hesaplanmış dipol moment değerleri	48
4.4. Bir NiPc ve UOB ler için etkileşim halindeki hesaplanmış dipol moment değerleri	48
4.5. NiPc, UOB ve sübstitüentler için hesaplanmış logP, polarizlenebilirlik değerleri ve yüzey alanları	50
4.6. NiPc bileşikleri için hesaplanmış NBO değerleri	52
4.7. NiPc bileşikleri için hesaplanmış yük dağılımları	53
4.8. NiPc ler ile UOB ler arasında ki etkileşimlerin gerçekleştiği atomlar	60

4.9. 1 numaralı NiPc bileşigi ile UOB ler arasındaki etkileşim enerjileri	62
4.10. 2 numaralı NiPc bileşigi ile UOB ler arasındaki etkileşim enerjisi	63
4.11. NiPc ler ile diklorometan ve tetrakloroetilenin etkileşim enerjileri	64
4.12. UOB lerin HOMO ve LUMO değerleri	65
4.13. NiPc bileşigi ile diklorometan ve tetrakloroetilenin etkileşim halindeki HOMO-LUMO değerleri	66

1. GİRİŞ

1.1 Ftalosiyaninler

1.1.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi

Ftalosiyaninler (Phthalocyanines) (Pc) olarak adlandırılan makro moleküler bileşik Yunanca kaya yağı anlamına gelen “naphtha” ve koyu mavi anlamına gelen “cyanine” sözcüklerinin birleşimiyle türetilmiştir[1].

1907 yılında ilk defa ftalosiyaninler Londra’da South Metropolitan Gas Company’de çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik asitten orto-siyanobenzamit eldesi sırasında yan ürün olarak tesadüfen çözünmeyen ve rengi koyu olan bir madde olarak tespit edildi. Aynı tür bir tevafuk ile Diesbach ve Van der Weid 1927 yılında Fribourg üniversitesinde, bakır siyanür ile orto-brom benzeni piridin içerisinde ısıtırlarken %23 verimle mavi renkli bir madde olarak elde etmişlerdir. Yapısı ve özellikleri daha sonradan tespit edilebilen bu yan ürünlerden 1907 yılında elde edilenin metalsiz, 1927 yılında elde edilenin ise Bakır (II) ftalosiyanin olduğu daha sonraları yorumlanmıştır [2,3].

İskoç boya fabrikası olan Grangmouth Works of Scottish Dyes Ltd.’nin 1928 yılında ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilmesi sırasında reaksiyon ortamında istem dışı olarak bulunan demir ile bir kompleks oluştu. Bu oluşan kompleks demir ftalosiyanindi. Çözünmemesi, kararlı yapısı olması ve pigment özellikleri göstermesi bu bileşiğe olan ilgiyi arttırdı ve 1929 yılında bu bileşiğin patenti alındı [4].

1929 yılından 1933'e kadar olan sürede Linstead ve çalışma arkadaşları ftalosiyaninlerin yapısını aydınlatabilmek için pek çok çalışmalar yapmışlardır.

Profesor Linstead ve Robertson yaptıkları pek çok çalışma ile ftalosiyaninlerin yapısını aydınlatmayı başarmışlardır. Bu çalışmalar neticesinde ftalosiyaninlerin D_{2h} simetrisinde düzlemsel yapılar olduğu tespit edilmiştir [5,6].

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun metaller ile yer değiştirmesi sonucunda pek çok metalli ftalosiyanin türevleri elde edilebilmektedir. Bu metalli ftalosiyanin moleküllerinin gaz sensör, katalitik indirgenme, yükseltgenme, manyetik ve sıvı kristal özellikleri pek çok çalışmada incelenmiştir ve incelenmektedir [7].

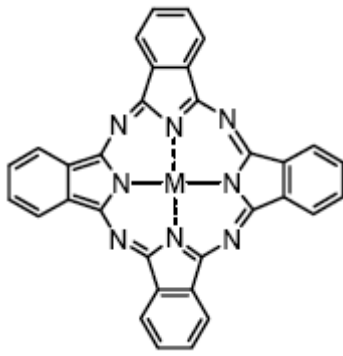
1.1.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler doğada kendiliğinden oluşmayan büyük ve halkalı bileşiklerdir. Yapısı porfirinlere benzemekle birlikte ftalosiyaninler hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal halde bulunmazlar [8,9].

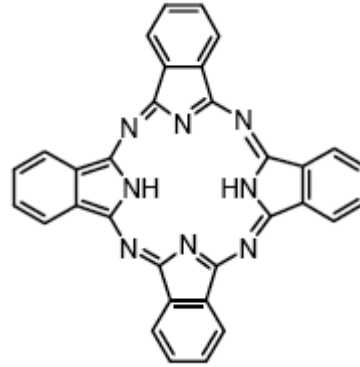
Ftalosiyaninlerin porfirinlere oldukça benzemelerine rağmen başlıca farklılığı halka sistemine göre dört benzo alt birimi ve bunların her birinde mezo pozisyonunda azot bağlı olmasıdır. Bu sebeple de ftalosiyaninlere tetrabenzotetraazaporfirinler denilmektedir. Ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridir ve 18 π elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır.

Linstead yaptığı çalışmalar neticesinde H₂Pc'nin gerçek yapısına ulaşmış ve merkezinde bulunan boşluğa uygun boyuttaki metallerin girebileceğini tespit etmiştir [10].

Bugüne kadar yapılan çalışmalar bize 70'den fazla farklı türde elementin ftalosiyanınin bu oyuğuna eklenerek kullanılabileceğini göstermiştir. Bilinen metallerin neredeyse tümünün yanı sıra silisyum, germanyum, arsenik gibi yarı metaller ile metal olmayan fosfor bu amaç için kullanılabilmektedir. Ftalosiyanin bileşiğinin yapısı eklenilen metale göre değişiklik göstermektedir. Kare düzlem geometrisindeki ftalosiyanınlerin koordinat sayısı dördtür. Daha yüksek koordinat sayısını tercih eden metaller kullanılması durumunda ise ftalosiyanın yapısının tetrahedral, oktahedral ve kare piramit olmasını netice verir [11].



Şekil 1.1 Metalli ftalosiyanın (MPC)

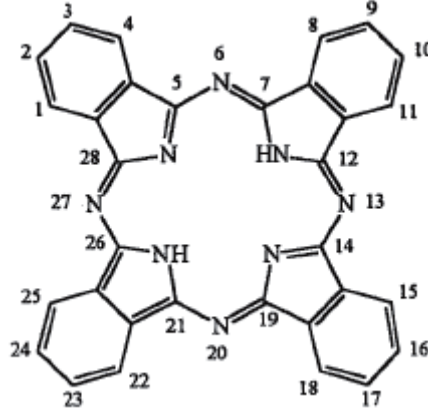


Şekil 1.2 Metalsiz Ftalosiyanin (H₂Pc)

1.1.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanınler ‘serbest baz ftalosiyanın’, ‘dihidrojen ftalosiyanın’ (H₂Pc) ya da sadece ftalosiyanın (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyanınler

(MPc) ise ftalosiyaninin kavitesinde bulunan metalin sembolü ftalosiyaninden önce kullanılacak şekilde kısaltma yapılarak yazılır. Örneğin CuPc, CoPc, NiPc gibi. Ftalosiyaninlerin adlandırılma sisteminde belirli numaralandırma yöntemi kullanılmaktadır ve bu Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Ftalosiyaninlerin adlandırma sisteminde kullanılan numaralandırma yöntemi.

Ftalosiyanin halkası üzerinde bulunan benzo birimleri üzerinde süstitüsyon için 16 ayrı pozisyon mevcuttur. Numaralandırma sisteminde 2,3,9,10,16,17,23,24 ile numaralanmış karbon atomları 'p' yani periferel konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 ile numaralanmış konumlar ise 'n' yani nonperiferel konumlardır [12]. Ftalosiyanin eğer tetra süstitüe olmuş ise bu periferel veya non periferel konumlardan gerçekleşmiştir ve 't' kısaltması ile ifade edilir. Okta konumlarından süstitüsyon ise yine periferel konumdan ve nonperiferel konumdan gerçekleşebilmektedir. Bu dururumda da sırası ile 'op' ve 'onp' şeklindeki kısaltmalar kullanılmaktadır. Ftalosiyaninin merkezindeki katyona bağlı herhangi bir eksenel ligant varsa buda 'a' kısaltması şeklinde yazılır.

Tüm bu adlandırma sisteminin nasıl kullanılacağını formülize edecek olursak şu şekilde gösterebiliriz;



Burada ‘a’ aksiyal ligant bulunduğunu, ‘L’ ligantın adını, ‘n’ ligant sayısını, ‘M’ merkezdeki katyonu, ‘Pc’ ftalosiyanini, ‘n’ ve ‘p’ nonperiferal veya periferal konumu, S ise süstitüent adını ifade eder [13].

1.1.4. Ftalosiyanın Türleri

1.1.4.1. Metalli Ftalosiyaninler (MPc)

Ftalosiyaninlerin merkezindeki kavite adı verilen boşlukta bir metal atomu içeren ftalosiyanın bileşikleridir (Şekil 1.1). Genellikle Tomada[14] ve Linstead tarafından geliştirilen Lityum metotları [15] ve bunlardan türetilen metodlar ile sentezlenirler. Bu yöntemler ile merkezinde Ni, Co, Zn, Cu, ... vb gibi metaller bulunan pek çok metalli ftalosiyanın türevi sentezlenebilir fakat tüm metalli ftalosiyanın türevleri bu yöntemlerin biriyle elde edilemeyebilir [16].

1.1.4.2. Metalsiz Ftalosiyaninler (H₂Pc)

Ftalosiyaninlerin merkezindeki kavitede herhangi bir metal atomu bulunmayan sadece azot atomlarına bağlı iki adet hidrojen atomu bulunduran serbest baz ftalosiyanın adı da verilen ftalosiyanın bileşikleridir (Şekil 1.2).

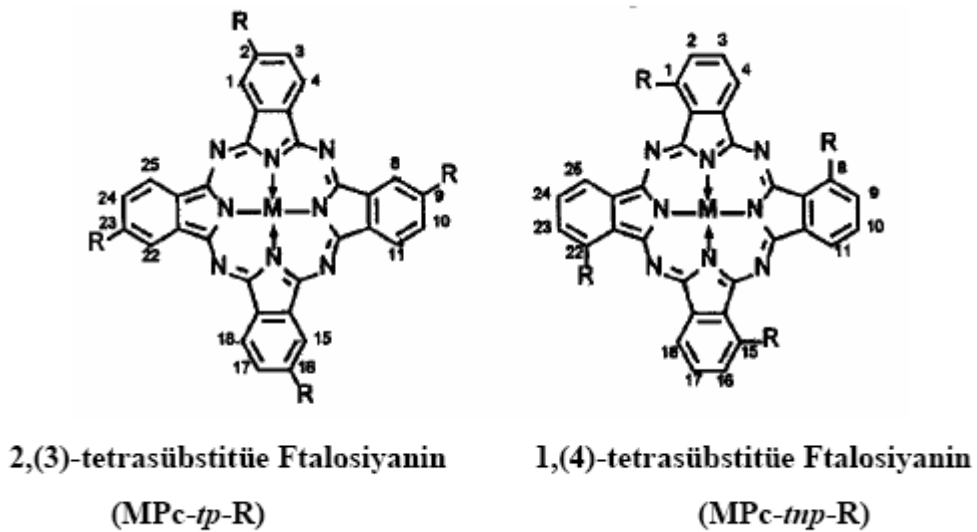
Metalli ftalosiyeninlerin sülfürik asit ile etkileştirilmesinden elde edilebilecekleri gibi ftalonitrilden çözücü kullanarak veya kullanmayarak da elde edilebilmektedirler [17].

1.1.4.3. Benzo Substitue Ftalosiyeninler

Süstitüente sahip olmayan pek çok H_2Pc ve MPc , yalnızca yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde ısıtılarak veya derişik sülfürik asit içerisinde çözünebilmektedirler. Çözünürlükleri çok düşük olan ftalosiyeninlerin daha önce gösterilen periferel ve periferel olmayan konumlarına süstitüent bağlanarak çözünürlükleri büyük ölçüde arttırılabilmektedir.

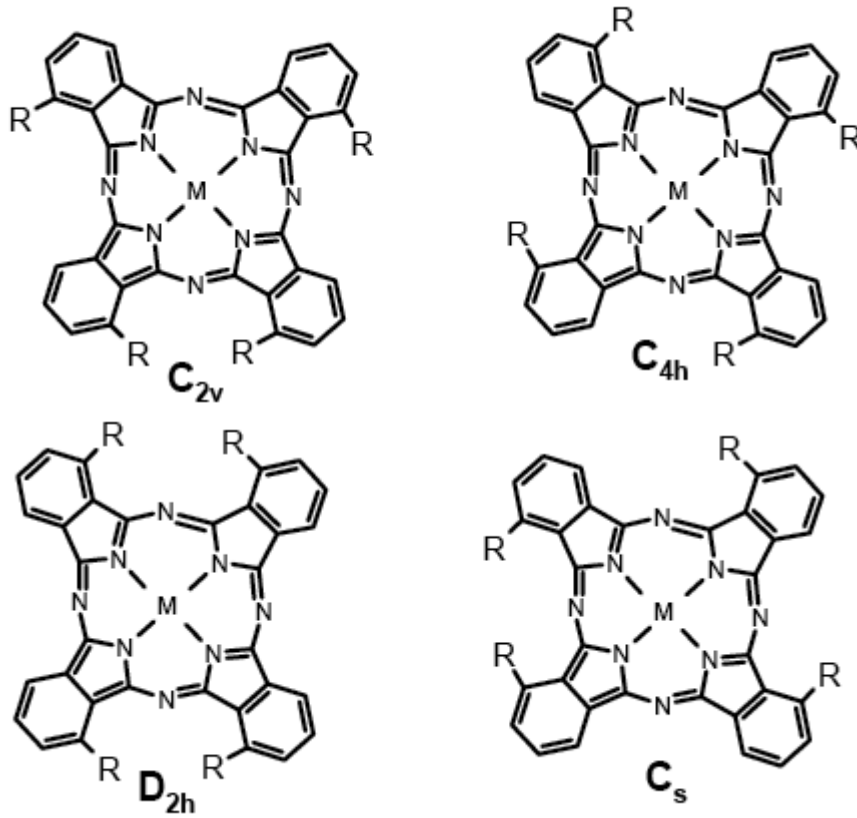
1.1.4.4. Tetra Substitüe Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin halkası üzerinde süstitüentlerin bağı oldukları konuma göre 2,3-tetrasüstitüe veya 1,4-tetrasüstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Ftalosiyeninlerin Tetra Süstitüsyonları

Süstitüentlerin bağılı bulunduğı farklı dört konuma bağılı olarak ftalosiyanin bileşikleri bu yapısal izomerlerin bir karışımı şeklinde elde edilirler. Bu farklı konumlardan bağlanmaya ve süstitüent türüne bağılı olarak ftalosiyaininlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değışikler gözlenebilmektedir.

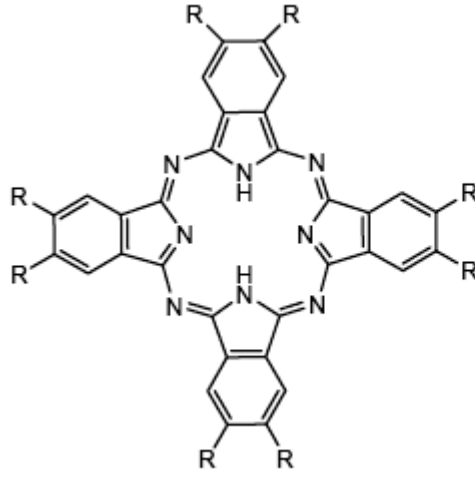


Şekil 1.5. Tetra Substitüe Ftalosiyaninlerin Yapı İzomerleri

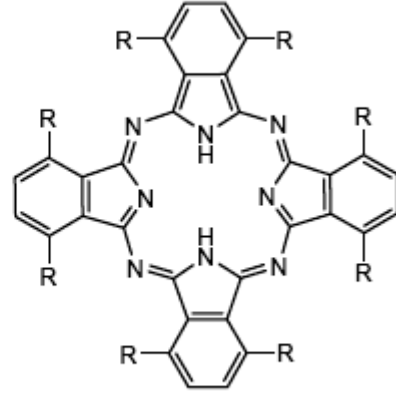
1.1.4.5. Okta Substitüe Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin okta substitüsyonunda da yine tetrada olduğı gibi periferel ve periferel olmayan konumlar bulunmaktadır. Okta substitüe ftalosiyaninler tetra substitüe olanlarla karşılaştırıldıklarında, tetra olanlar katı halde daha düşük düzenlilik gösterirler ve simetrik olmayan düzenlenmeleri sebebiyle yüksek dipol

momente sahiptirler. Bu özellikler dolayısı ile okta substitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü tetra olanlara göre daha düşüktür.



Periferal okta-Süstitüe Ftalosiyanin



Non-perifereal okta- Ftalosiyanin

Şekil 1.6. Periferal ve periferal olmayan okta-süstitüe ftalosiyaninler.

1.1.5 Ftalosiyaninlerin Özellikleri

- Makrosiklik halkada bulunan 18 π elektronundan dolayı UV bölgesinde 600-700 nm dalga boylarında Q bandı ve 300-350 nm dalga boylarında B bandı verirler [18].
- Kimyasal ve ısı kararlılığı sahiptirler. Normal hava ortamında 400-500 °C ye kadar vakum ortamında ise 900 °C den önce ftalosiyaninlerin büyük bir kısmının yapısı değişmez.
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yalnızca kuvvetli oksitleyiciler ile makrohalkanın yapısı bozulabilir.
- Ftalosiyaninlerin çözünürlüklerinin yanı sıra kimyasal ve fiziksel özellikleri periferal konumlara eklenecek olan substitüentler ile değişebilmektedir. Uygulamalarda kullanılabilmeleri içinse

çözünürlükleri çok önemlidir. Bunu sağlamak için ise yapılan ilk örnekler sülfolanarak veya sülfoklorlanarak suda çözünür hale getirilen ftalosiyanınlerdir.

- Ftalosiyanınlerde süblimleştirme ve kristallendirme işlemleri oldukça kolay olduğundan saflığı yüksek ürünler elde etmek mümkündür. Metal iyonunun template etkisi nedeniyle metalli ftalosiyanınlerin elde verimleri metalsizlere oranla daha yüksektir.
- Sanayide boya pigmenti olarak da sıklıkla kullanılan ftalosiyanınlerin renkleri bağlanan metallere veya substitüe grubların çeşidine göre maviden yeşile kadar çeşitlilik arz ederler[18,19].
- Metalli ftalosiyanın türlerinde ftalosiyanın halkasındaki azot atomları ile metal arasında 4 adet kuvvetli bağ oluşturan σ -orbitalleri ile 21 adet bağ yapan veya yapmayan π -orbitalleri bulunmaktadır. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 1.6 eV' tur[20,21].

1.1.6. Ftalosiyanınlerin Kullanım Alanları

1.1.6.1. Boya Pigmenti Olarak Kullanımı

Ftalosiyanınler ilk elde edildikleri dönemden günümüze kadar önemli bir pigment maddesi olarak kullanılmaktadırlar[22]. Renkleri maviden yeşile kadar değişmektedir. Bu sebeple de boya, tekstil, mürekkep endüstrileri için önemli bir pigment kaynağıdır[22].

1.1.6.2. Gaz Sensörü Olarak Kullanımı

Ftalosiyanimler dış etkilere bağılı olarak çeşitli özelliklerinde meydana gelen değışikliklere dayanılarak gaz sensörü olarak kullanılabilmektedirler (optik özellikleri, elektronik özellikleri vb.). Bunun için tekli veya çoklu kristal tabakalar halinde uygun sensör cihazlarına kaplanmış olmaları gerekmektedir. Bu durumda azotoksit gazları (NO_x) ve uçucu organik bileşenleri (UOB veya VOC) algılayabilmektedirler[23].

1.1.6.3. Katalizör Olarak Kullanımı

Ftalosiyanimler özellikle merkezindeki redoks aktif metal iyonları sebebiyle pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle metalli ftalosiyanimlerin katalizör olarak kullanımlarında, reaksiyonlarda katı halde kullanılıyor ise kullanılan bu ftalosiyanim katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolay olması nedeniyle tercih edilirler[24].

1.1.6.4. Langmiur-Blodgett (LB) Filmleri Olarak Kullanımı

Optik cihazlarda ve yarı iletken birimlerde kullanılan kaplama malzeme tabakalarına ince filmler adı verilmektedir ve bunlar 1μ kalınlığında olmaktadır[24].

Bu ince filmleri hazırlamak için pek çok metot bulunmaktadır bunlardan yaygın olanların başında Langmiur-Blodgett yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntem ile tekli ve çoklu homojen tabakaların yanı sıra polimer filmlerde hazırlanabilmektedir[25].

Bu yöntem ftalosiyaninlerin yüzeye ince film olarak kaplanmasında da kullanılabilir[26].

1.1.6.4. Fotodinamik Terapide (PDT) Kullanımı

Fotodinamik terapi kanser tedavisi için geliştirilmiş olan yöntemlerden biridir.

Kanserli hücreleri seçici olarak yok eden ve foto algılayıcı madde olarak isimlendirilen bir ilaç ile lazer ışığının birlikte kullanılması temeline dayanan bir tedavi yöntemidir[27].

Bu yöntemde foto algılayıcı olarak substitüe ftalosiyanin molekülleri kullanılmaktadır ve kanserli hücre üzerine yerleşen foto algılayıcı oksijenli ortamda belirli bir dalga boyundaki lazer ışığına maruz bırakılır ve bu esnada açığa çıkan singlet oksijen kanserli hücreyi yok eder[27].

1.1.6.5. Elektrokromik Görüntülemede Kullanımı

Elektrokromizm uygulanan bir elektrik alanına göre malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemlere verilen isimdir.

Elektrokromik özellikler gösteren bileşikler günümüzde görüntülü panolarda, kendinden kararan aynaların yapımında, cam malzemelerden geçen ısının ve ışığın kontrolünde kullanılırlar. En çok bilinen elektrokromik özelliğe sahip ftalosiyanin bileşikleri lantinitlerin bisftalosiyanin bileşikleridir[28].

1.1.6.7. Optik Veri Depolamada Kullanımı

Bir malzemenin optik veri depolanmasında uygun olabilmesi için yarı iletken diyotlarda kullanılmak üzere istenilen IR absorplama özelliği olmalıdır[29].

Ftalosiyanimler bu özellikleri sağladığından dolayı optik veri depolama aygıtları için uygun malzemelerdir. İnce film halinde yüzeye kaplanan ftalosiyanim üzerine gönderilen noktasal bazdaki lazer ile malzeme noktasal bazda süblimleşerek orada bir boşluk bırakır. Bu geride kalan boşlukta optik olarak fark edilme özelliğine sahiptir ve okunup yazılma sağlanmış olur[28]. Bu alanda en çok kullanılan ftalosiyanim bileşiği nikel ftalosiyanimlerdir[30].

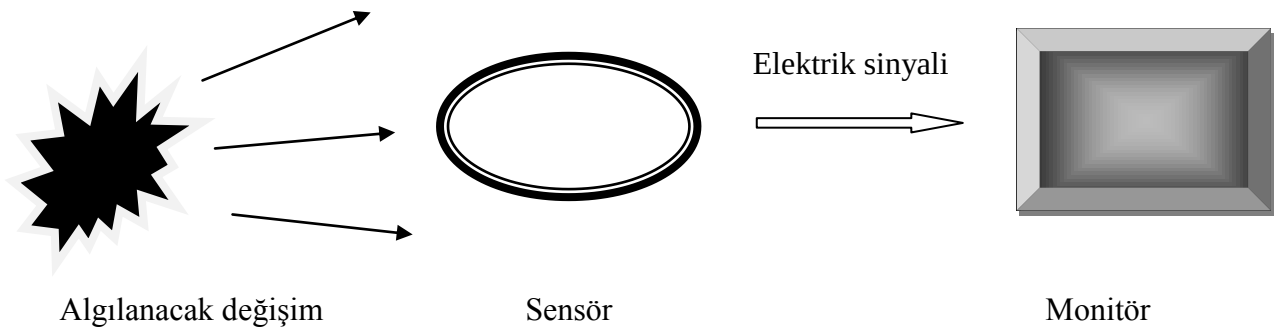
1.1.6.8. Sıvı Kristal Olarak Kullanımı

Metal atomları ile kararlı kompleksler yapabilme özelliğine sahip olan ftalosiyanimler sekiz dodesiloksimetil ile süstitüe edildiklerinde çok geniş bir sıcaklık aralığında mezofaz özellik gösterirler[31,32]. Ftalosiyanimlere yan grup olarak alkil, alkoksi, oligolar bağlandığında veya taç eterler bağlandığında yine sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal özellik gösteren bu malzemeler dijital ekran yapımında kullanılabilmektedirler[26].

1.2. Sensörler

Sensörler sıklıkla bir sinyali veya uyarıyı algılayıp uygun cevap veren cihazlar olarak tanımlanırlar. Bu tanım çok genel bir tanımdır ve neredeyse her şeyi kapsamaktadır. Başka bir deyişle bir ortamdaki fiziksel veya kimyasal değişimi elektrik sinyaline dönüştürebilen aygıtlara sensör denilmektedir[33].

İlk defa sensör olarak adlandırılabilcek aygıt 1860 yılında Wilhelm von Siemens tarafından üretilmiştir. Bu ilk sensörde Siemens bakır bir telden faydalanarak sıcaklık ölçümleri yapmıştır. Günümüze kadar geçen süre zarfında sensör teknolojisi büyük bir hızla gelişmiş ve artık günümüzde pek çok değişimi ölçebilen ileri teknoloji ürünü sensörler üretilmiştir[34].



Şekil 1.7. Bir sensörün algılama şeması

Tüm sensörler iki ana tür altında toplanabilirler; Aktif ve pasif sensörler.

Aktif sensörler dışarıdan herhangi başka bir kaynağa ihtiyaç duymaksızın bir uyarıyı direkt olarak elektrik sinyaline dönüştürebilirler.

Pasif sensörler ise uyarıyı direkt olarak elektrik sinyaline dönüştüremezler bunun için dışarıdan ayrı bir kaynağa ihtiyaç duyarlar[33].

Bir sensörün istenilen nitelikte ölçüm yapabilmesi için sahip olması istenilen bazı özellikleri vardır bunları şu şekilde sıralayabiliriz; hassasiyet, seçicilik, doğrusallık, tekrar edilebilirlik, yüksek cevap hızı, geri dönme süresi[33].

1.2.1. Sensör Türleri

Sensörler temelde iki parametredeki değişimi ölçme esasına bağlı olarak çalışırlar bunlar fiziksel değişimler ve kimyasal değişimlerdir. Buna bağlı olarak fiziksel değişimleri ölçen sensörlere fiziksel sensörler, kimyasal değişimleri ölçen sensörlerde kimyasal sensörler adı verilmektedir.

1.2.2. Gaz Sensörleri

Bir ortamda bulunan gazları algılamaya yarayan ve onların konsantrasyonları hakkında bilgi veren sensörlere ise “gaz sensörleri” adı verilir[34].

Algılanacak gazın algılayıcı yüzeye tutunarak burada meydana getireceği fiziksel büyüklüklerdeki (elektriksel, titreşimsel, hacimsel) değişimleri tespit etme prensibiyle çalışırlar[35].

İlk defa gaz sensörleri LPG gazı kaçağlarının algılanması amacıyla 1960'lı yılların başında Seiyama ve Taguchi tarafından geliştirilmişlerdir[36,37].

Gazların ve pek çok uçucu organik bileşenlerin tespit edilebilmesi için çok sayıda farklı malzemeden elde edilmiş ve farklı çalışma prensibine sahip gaz sensörleri bulunmaktadır. Kütle değişim sensörleri, elektrokimyasal sensörler, optik sensörler, chemFET sensörler, metaloksit sensörler, Infrared ve ultraviyole dedektörler bunlardan başlıcalarıdır[33].

1.2.2.1. Kütle Değişim Sensörleri

Fiziksel aktivite değişimi temeline dayanan bu cihazlarda herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez. Bu aygıtlarda piezoelektrik malzeme adı verilen malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler üzerindeki herhangi bir basınç değişimi bir frekans değişimine yol açar bu frekans değişiminin ölçülmesi sayesinde de sensör üzerine gelen gaz veya uçucu organik bileşenler algılanmış olur[33].

1.2.2.2. Elektrokimyasal Sensörler

Çalışma elektrodu (working electrode), referans elektrodu ve sayıcı (counter) elektrot adı verilen üç elektrot ve bunların arasına doldurulmuş olan elektrolit bir maddeden oluşur. Gaza maruz kalan çalışma elektrodunda elektrokimyasal bir reaksiyon meydana gelir ve bunun sonucunda açığa iyonlar çıkar ve bunun sonucu meydana gelen akım, gerilim ve iletkenlik değişimi ölçülerek gazın varlığı tespit edilir. Ölçtüğü değişime göre potansiyometrik, kondüktometrik ve amperometrik olarak adlandırılırlar.

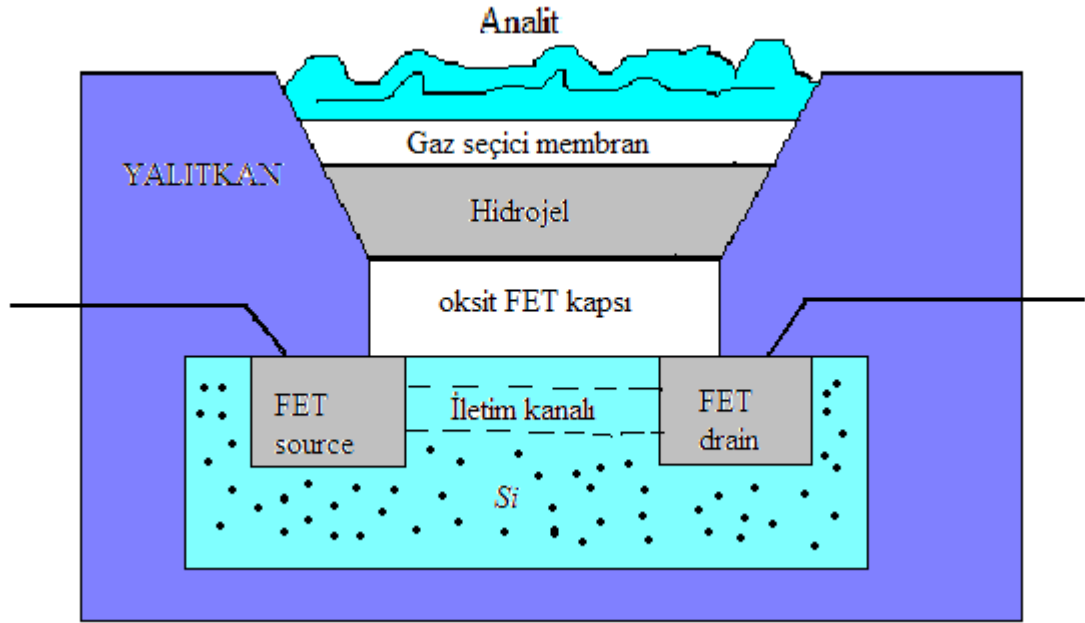
1.2.2.3. Optik Sensörler

Optik sensörler cisim ile elektromanyetik ışımanın arasındaki etkileşim sonucunun ışımanın bazı özelliklerine dönüştürülmesi temeline dayanır[33].

Gazların algılanabilmesi sisteminde ise gaz soğurabilen bir ince film üzerindeki soğurma miktarının fiber optik yardımıyla ölçülmesi kullanılır. Bu sistemde ince film üzerine gönderilen ışığın saçılması sonucu çıkan dalgalardan cismin soğurma miktarı ve özellikleri elde edilebilir[38].

1.2.2.4. ChemFET Sensörler

Bir chemFET sensörü bir gaz seçici kaplama veya analit ile transistör kapısı arasında bir dizi kaplama içeren kimyasal alan etkisi transistörüdür (Şekil 1.8.). Kaplama için kullanılan bu kimyasal malzemeler algılanacak olan kimyasal ile source-drain iletimi arasındaki ilişkiyi dönüştürerek cihaz için kontrollü bir giriş verisi sağlar. Algılanabilecek kimyasal türlerini (sıvı veya gaz) arttırmak için kaplama olarak pek çok malzeme chemFET kapısında kaplama olarak denenmiştir. ChemFET’ler havadaki hidrojen, kandaki oksijen, bazı askeri sinir gazları, amonyak, karbondioksit ve patlayıcı bazı gaz türlerini algılamada kullanılabilmektedirler[33].



Şekil 1.8. ChemFET sensörler

1.2.2.5 Metal Oksit Sensörler

Metal oksit gaz sensörleri (SnO_2 gibi) 1960'ların sonlarından beri yaygın olarak kullanılmaktadırlar[39]. Bunlar nispeten basit elektronik desteğe sahip olan basit ve sağlam cihazlardır. Ağır metal oksitlerinin metilmerkaptan (CH_3SH) ve etilalkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) gibi indirgenebilir gazların varlığında değişebilen elektriksel özellikleri vardır. SnO_2 gibi bir metal oksit kristali hava ortamında belirli bazı yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında oksijen kristal yüzeye absorblanır ve yüzeydeki elektron akışını inhibe eder. Yüzey indirgenebilir gazlara maruz bırakıldığında yüzey potansiyeli azalır ve iletkenlik ölçülebilmekle gaz varlığı tespit edilebilir[33].

1.2.3 Ftalosiyeninlerin Gaz Sensörü Uygulamaları

Ftalosiyenin ince filmler gaz sensörlerinde hassasiyet, seçicilik ve kararlı aktif yüzey gibi mümkün olabilecek uygulamaları için incelenmişlerdir[40]. Farklı ftalosiyenin türlerinin farklı algılama prensipleriyle çalışan sensörler yapılan çalışmalarla elde edilmiştir. Bunlara elektronik iletimli sensörler (yarı iletken sensörler, FET sensörler, katı hal iletken sensörler) ve kütle değişim sensörleri (QCM, SAW) örnek olarak verilebilir.

Konuyla ilgili literatürlere baktığımız zaman ftalosiyenin temelli sensörlerin gelişimlerinin şu aşamalardan geçtiği görülmektedir.

İlk aşamalarda süstitüe olmamış metalsiz ftalosiyeninler uygun bir tabaka üzerine buharlaştırma yöntemiyle kaplanıyor ve bu şekilde gaz sensörü elde ediliyordu. Bu tür sensörlere küçük moleküllere karşı güzel sonuçlar vermelerine rağmen özellikle uçucu organik bileşenlere karşı yetersiz kalıyorlardı[46].

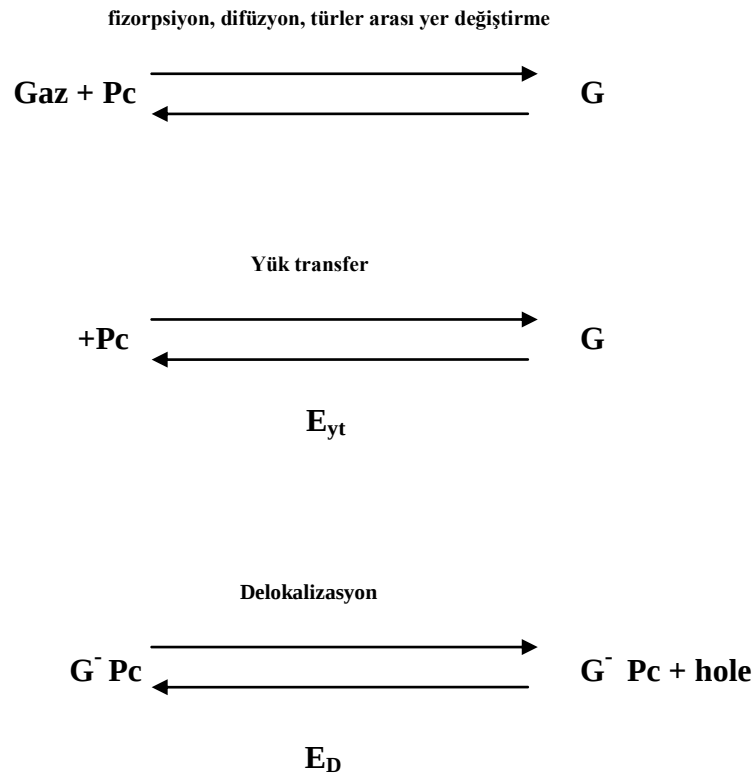
Daha sonraki aşamada ise Langmuir-Blodget filmleri kaplanan yüzeyler sensör amaçlı kullanılmaya başlandı. Bu tür kaplamalarda filmler genellikle tek bir molekül tabakası ya da bir kaç molekül tabakasından oluşurlar. Bu sebeple de gaz moleküllerinin etkileşeceği molekül sayısı sınırlıdır. Fakat yapılan çalışmalarda bu filmlerinde pek çok uçucu organik bileşene karşı hassas olduğu gözlenmiştir[47,48].

İlerleyen aşamalarda ise uzun zincirli yapılarla süstitüe olmuş büyük hacimli ftalosiyeninler kullanılmıştır[49]. Bu şekilde moleküller arası uzaklığın artması sebebiyle gaz moleküllerinin aralara girerek daha fazla sayıda molekülle çeşitli şekillerde etkileşime girerek daha iyi sinyaller vereceği düşünülmüştür. Büyük hacimli ftalosiyeninler kütleye duyarlı gaz sensörlerinde kullanılırlar. Kütleye duyarlı gaz sensörlerinde kullanılan kantilever ve kuartz kristal mikrobals (QCM) ler de algılayıcı film tabakası olarak kullanılırlar[50,51,52].

1.2.3.1. Elektronik İletimli Sensörler

Elektronik iletimli sensörlere yarı iletken sensörleri örnek olarak verecek olursak. İyi bilinen p-tipi organik yarı iletkenler olan Pc filmleri NO_2 ve Cl_2 gibi elektrofilik gazlara karşı yüksek hassasiyet göstermektedir. Elektrofilik gazlara olan bu yüksek hassasiyet ince filmin elektrik iletkenliğinde büyük bir değişime sebebiyet veren Gaz- Pc film etkileşimine neden olur.

Gaz- Pc film etkileşiminin mekanizması ise şu şekildedir.



G : Film olarak doplanmış Pc halkası ile etkileşim halindeki gaz molekülü

G⁻ : İyonlaşmış gaz molekülü

E_{YT} : İki tür arasındaki yük transfer enerjisi

E_D : Yüksüz hale gelmesi için gerekli enerji

Bu modelde σ iletkenliği sabit sıcaklıkta $C^{n/2}$ ile orantılıdır.

C: Oksitleyici gaz konsantrasyonu.

n: 0 ile 1 arasında bir sabit.

Pc nin göreceli hassasiyeti (s) $n/2$ eşitliğinden, deneysel sonuçlardan gözlenen iletkenlik σ ise

$$C^s (\sigma^a c^s) \text{ ile doğru orantılıdır.}$$

Eğer Pc'ler gaz dedektörü olarak kullanılıyorsa gaz konsantrasyonundaki değişime hassasiyetleri önemli değildir. Sadece gerekli olan minimum gaz konsantrasyonunun varlığındaki iletkenliğindeki büyük artış önemlidir[40].

1.2.3.2. Kütle Değişim Sensörleri

İlk kütle değişim sensörleri olan kuartz kristal mikrobalsans sensörler Saubery eşitliğini temel alan cihazlardır. Bu eşitlik;

$$\Delta f \propto \Delta m$$

şeklindedir.

Δf : Rezonans frekansındaki değişim.

Δm : Kütledeki değişim[41].

Günümüzde bu temele dayandırılarak pek çok kütle değişim sensörleri yapılmaktadır.

Bunlar; yüzey akustik dalga (SAW) sensörleri, bükülebilir-yüzey dalga sensörleri, horizontal yüzey akustik cihazlar ve elektrokimyasal kuartz mikrobals cihazlardır. Bunlardan sadece QCM ve SAW cihazlar NO_x ve uçucu organik bileşenleri (UOB) tespit etmek için kullanılırlar[40].

1.2.3.2.1. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörler

QCM sensörler çevre, gıda, klinik gibi pek çok alanda kullanılabilmektedirler. Bir QCM sensör algılama özelliğine sahip bir film tabakası ile kaplanmış bir kuartz rezonatördür. Bu filmler için pek çok tür malzeme kullanılabilir. Bunlardan biride ftalosiyanimlerdir. Ftalosiyanimlerden VOC dedeksiyonu için oldukça hassas filmler elde edilebilir.

Gaz molekülünün algılanması şu şekilde gerçekleşir. QCM sensör üzerine gelen gaz molekülü bir Δm kütle değişimine yol açar bu da Sauerbey eşitliği yardımıyla Δf frekans değişimi değerlerine dönüştürülür ve bu değişim belirlenerek gaz algılaması gerçekleştirilir.

$$\Delta f = -\frac{C_f \cdot C_0^2}{A} \cdot \Delta m$$

Bu eşitlikte:

A (cm²): Algılama yüzey alanı

C_f : Kuartz kristalin kütle algılama sabiti

Δf (Hz) : Frekans değişimi

Δm (g) : Kütle değişimi

QCM'ler de kullanılan filmler için pek çok ftalosiyanın türü kullanılabilmektedir[42,43,44]. Bu yönde yapılan araştırmalardan birinde Korosava ve çalışma arkadaşları CuPc kaplanmış QCM cihazlar ile pek çok organik kimyasal gaz için denemeler yapmışlardır. Yapılan bu denemelerin sonuçları göstermiştir ki bu filmler çok kararlı, fiziksel ve kimyasal etkilere karşı ve pek çok kimyasal gaza karşı hassastırlar. Özellikle konjuge çift bağları bulunan düzlemsel moleküllere veya vanilin, benzoik asit, anilin, nitrobenzen, fenol, n-oktanol, l-nonanol, n-decanol, naftalin ve antresen gibi yüksek alkollere karşı hassastırlar. Ek olarak sonuçlar göstermiştir ki algılama hassasiyeti Pc'nin merkez metal atomunun türüne bağlı olarak değişebilmektedir[45].

1.2.3.2.2. Yüzey Akustik Dalga (SAW) Sensörler

SAW cihazlar kimyasal maddeleri algılamada sensör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar[53]. Bu cihazlarda uygun seçicilikte ve hassasiyette bir film gecikme hattı (delay line) üzerinde kimyasal ara yüzey olarak kullanılır. Genellikle bu tür cihazların sensör uygulamalarında çift gecikme hatlı türler kullanılır. Burada ikinci gecikme hattı sıcaklık ve basınç türleri gibi ikinci dereceden etkileri elimine etmek için referans hattı olarak kullanılmaktadır.

1.3. Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

1.3.1 Uçucu Organik Bileşik Nedir

Bir veya daha fazla sayıda karbon atomunu yapısında bulunduran, 25 °C sıcaklıktaki buhar basınçları en az 10 Pa olan organik tabanlı maddelere uçucu organik bileşikler adı verilir. Başlıca UOB kaynakları olarak organik tabanlı atıkların

yakılması, fosil yakıtlar, buharlaşan çözücüler, boyalar ve vernikler, tarımsal faaliyetler, petrol rafineri ve istasyonları, bitki ve hayvan artıklarının bozunması sayılabilir.

Bunlar;

i- Halojenli hidrokarbonlar

ii- Mono ve poli alkoller

iii- Ketonlar

olarak sınıflandırılabilirler[53].

Birleşmiş Milletler tarafından yapılan bir araştırmaya göre günümüz yaşam şartlarında bir insan zamanının %88 kadarını ev ve ofis ortamlarında geçirmektedir[54]. Bu nedenle de günümüzde insanlar için en fazla maruz kalınan UOB'ler ev ve ofis ortamındaki bileşenlerden ortama karışan UOB'lerdir. Bunların başlıcaları ise boya ve verniklerden, döşemelik malzemelerden, yapıştırıcılardan, fotokopi makinesi gibi bazı ofis araç gereçlerinden ortama yayılan UOB'lerdir[55].

Bugüne kadar yapılan araştırmalara bakıldığında pek çok kaynaktan salınan 160 civarında uçucu organik bileşen tespit edilmiştir[56].

Tablo 1.1. İç ortamda bulunan bazı UOB'ler ve kaynakları[57].

Kaynaklar	Barındırdığı UOB türleri
Ticari ürünler	Alifatik hidrokarbonlar (n-dekan, dallanmış alkanlar, aromatik hidrokarbonlar (toluen, ksilen), halojenlenmiş hidrokarbonlar (metil klorür), alkoller, ketonlar (aseton, metil etil keton), aldehydler (formaldehit), esterler (glikoleterler), terpenler (limonen, alfa-pinen)
Boya ve Türevleri	Alifatik hidrokarbonlar (n-hekzan, n-heptan), aromatik hidrokarbonlar (toluen), halojenlenmiş hidrokarbonlar (metil klorür, propilen diklorür), alkoller, ketonlar (metil etil keton), esterler (etil asetat), eterler (metil eter, etil eter, butil eter)
Yapıştırıcılar	Alifatik hidrokarbonlar (hekzan, heptan), aromatik hidrokarbonlar, halojenlenmiş hidrokarbonlar, alkoller, aminler, ketonlar (aseton, metil etil keton), esterler (vinil asetat)
Döşeme ve kumaşlar	Aromatik hidrokarbonlar (stiren, bromlaşmış aromatikler), halojenlenmiş hidrokarbonlar (vinil klorür), aldehytler (formaldehit), eterler, esterler.
Yapı malzemeleri	Alifatik hidrokarbonlar (n-dekan, n-dodekan, aromatik hidrokarbonlar (toluen, etil benzen), halojenlenmiş hidrokarbonlar (vinil klorür), aldehytler (formaldehit), ketonlar (aseton) eterler, esterler.

1.3.2. Uçucu Organik Bileşikler Niçin Tespit Edilmelidir

İnsan sağlığı üzerinden pek çok olumsuz etkilere sahip olan UOB'ler maruz kalma süresi ve maruz kalınan miktara bağlı olarak basit veya önemli pek çok sağlık sorununa yol açmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda yorgunluk, uyuşukluk ve baş ağrısı gibi şikayetlere sebep olan UOB'ler yüksek konsantrasyonlara çıkıldıkça kansorejenik etkiler göstermeye başlamaktadır. Düşük konsantrasyonlarda uzun süreli olarak maruz kalındığında ise solunum yolu hastalıklarına ve astıma sebebiyet vermektedir[57].

Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stirenin yüksek toksiteleri ile en zararlı UOB'ler olduğu belirlenmiştir. Maruz kalınan miktar ve süre arttıkça etkilerinin ağırlaştığı hatta neticede koma ve ölümlere yol açtığı tespit edilmiştir[55,58].

Bu bileşenlerin sağlık üzerindeki olumsuz etkileri ve özellikle toluen ve benzenin kanserojen maddeler grubuna girdikleri bugüne kadar yapılmış pek çok çalışma ile gösterilmiştir. Tablo 1.2 de bu UOB'lerin toksisite değerleri verilmektedir.

Tablo 1.2. Bazı UOB'lerin toksisite değerleri[60].

Kimyasal	Referans doz (mg/kg/gün)	Kanser faktörü (mg/kg/gün)-1	US EPA kanser sınıflandırması
Benzen	8.57×10^{-3}	2.73×10^{-2}	A (Kanserojen)
Toluen	1.14×10^{-1}	—	-
Etilbenzen	2.86×10^{-1}	—	-
Ksilen	2.86×10^{-2}	—	-
Stiren	2.86×10^{-1}	—	-
Karbontetraklorür	7×10^{-4}	1.3×10^{-1}	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Kloroform	1×10^{-2}	6.1×10^{-3}	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Vinilklorür	9×10^{-3}	0.6	C (Kanserojen olma ihtimali var)
Metilklorür	6×10^{-2}	7.5×10^{-3}	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Etilendibromür	-	85	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)

Yeni ortaya konulan bir teoriye göre de UOB'lerin başka bileşenlerle veya birbirleri ile yaptıkları etkileşimler ile ortaya çıkan ürünlere maruziyet UOB'lere maruz kalmaktan çok daha tehlikeli olabilmektedir[61]. Nitekim UOB'lerin ozon ile tepkimeye girmesi sonucu oluşan kimyasalların kuvvetli tahriş ediciler olduğu bilinmektedir[62].

Burada kısaca özetlemeye çalışıldığı gibi bu ve benzeri pek çok ciddi sağlık sorunlarına, gerek kendi etkileri ile gerekse diğer bileşenler ile tepkimeye girerek sebep olan uçucu organik bileşiklerin tespit edilmeleri insan sağlığı açısından üst düzeyde bir önem arz etmektedir.

1.4. Hesapsal Yöntemler İle İlgili Genel Bilgiler

Hesapsal kimya ile özel programlar ve yeterince hızlı bilgisayarlar kullanılarak kimyasal önemi olan her türlü bilgi elde edilebilmektedir. Doğru yöntemler seçildiği takdirde alınan sonuçlar güvenilirdir.

Hesapsal yöntemler kullanılarak;

- Moleküller arası etkileşim enerjileri
- Reaksiyon geçiş konumları
- Ara ürünler
- Bilinmeyen moleküller
- Hatta var olmayan moleküller

İncelenebilmekte ve istenen değerler hesaplanabilmektedir.

Her bilimsel yöntemde olduğu gibi hesapsal yöntemlerinde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır bunları sıralayacak olursak,

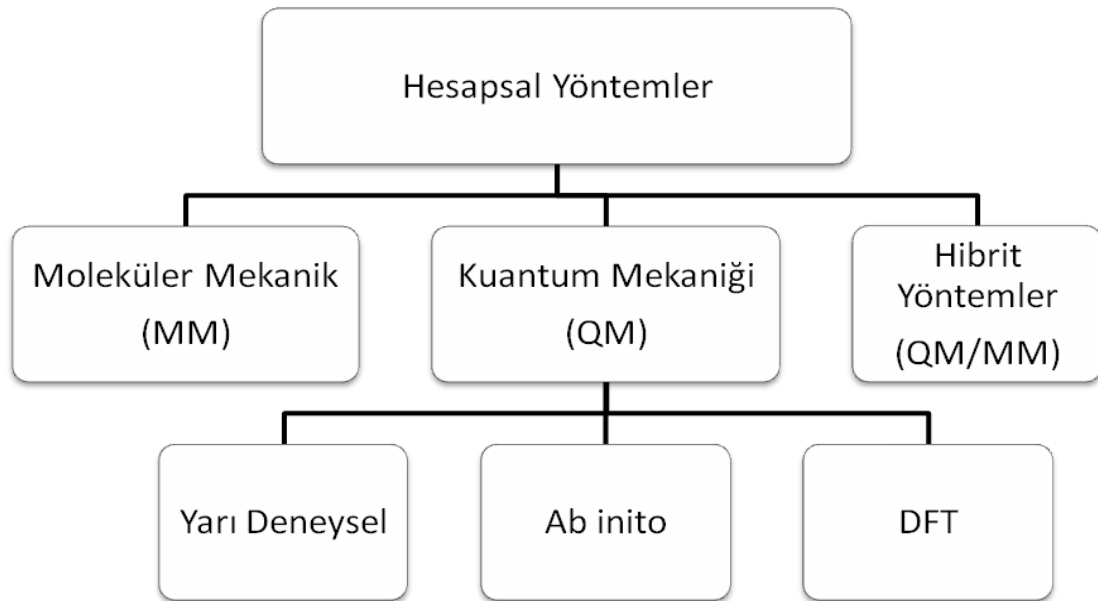
Avantajları;

- Zaman tasarrufu sağlaması
- Tehlikesiz olması
- Ucuz ve kolay oluşu
- Tüm moleküllerle çalışılabilmesi

Dezavantajları;

- Doğru yöntem seçimi yapılamazsa doğru sonuçlar elde edilemez
- Bazı sınırları bulunmaktadır.

Hesapsal yöntemler temel olarak üç ana başlık altında toplanabilir bunlar moleküler mekanik ve kuantum mekaniği yöntemleri ve bunların karışımı olan hibrit yöntemlerdir. Moleküler mekanik yöntemlerde hesaplama yapılırken klasik mekanik yöntemler kullanılır. Kuantum mekaniği yönteminde ise daha karmaşık ve uzun hesaplamalar yapılır. Kuantum mekaniği yöntemleri de kendi içerisinde ab initio, yarı deneysel ve DFT olmak üzere üçe ayrılırlar.



Şekil 1.9. Hesapsal yöntemler.

1.4.1. Moleküler Mekanik (MM)

Klasik mekaniğin moleküllere uygulanmasıyla yapılan hesapsal yöntemler moleküler mekanik hesaplamalardır. Bu yöntemde atomlar küreler olarak düşünülür ve kütleleri elementlerin türüne bağlıdır[63]. Bu yöntemde kimyasal bağlar ise yaylar olarak ele alınır ve bağların tekli, ikili, üçlü olmasına göre yayların sertliği değişir. Moleküllerde birbirine bağlı atomlar arasında farklı kuvvetler olabilmektedir. İtme ve çekmelere sebep olabilecek yükler bulunabilmektedir. Bu da bağ açısı, dihedral açılar gibi değişimlere neden olabilmektedir. Bu tür parametreleri tanımlamak için deneysel ve teorik metotlar kullanılmaktadır.

Moleküler mekanikte klasik fizikten farklı olarak Kolomb etkileşimleri gibi bazı eşitlikler de kullanılır. Sistemin toplam enerjisini hesaplayabilmek için mümkün olabilecek tüm etkileşimler göz önünde bulundurulmalıdır. Her bir enerji terimini hesaplamada kullanılan eşitliklerin tamamı ve birleştirilmiş parametreler kuvvet alanı olarak adlandırılmaktadır. Farklı molekül türleri için geliştirilmiş farklı kuvvet alanları bulunmaktadır.

Moleküler mekanik metodlar hızlı olması sebebiyle özellikle büyük moleküllerin hesaplanmasında oldukça iyi bir metottur. Fakat birçok bileşik çeşidi için elde edilebilecek parametrelerin eksik olmasından dolayı eksiklikleri bulunmaktadır. Bununla birlikte elektronları ve orbitalleri hesaba katmadığı için moleküllerin reaktivitesi ve kimyasal reaksiyonlar üzerinde çalışmalar yapılmasına müsaade etmemektedir[64].

1.4.2. Kuantum Mekanik (QM)

Kuantum mekanik hesapsal yöntemlerde moleküler orbital teori geçerli olup kuantum kimyasal yöntemler geçerlidir. Bu yöntemde moleküller moleküler orbital ve bu orbitallere ait dalga fonksiyonları şeklinde ifade edilirler.

Buna göre Schrödinger eşitliğinin çözümlenmesiyle bir molekülün enerjisi ve enerji ile ilgili diğer özelliklerin elde edilebileceği ifade edilir. Doğru sonuçlar için moleküler orbitallere ait dalga fonksiyonlarının doğru tanımlanması gerekmektedir.

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi$$

H: Hamilton operatörü

E: Enerji

Ψ : Dalga fonksiyonu

Denklemdaki Hamilton operatörü, bir sistemdeki tüm elektronlar ile çekirdeklerin kinetik ve potansiyel enerjilerine ait terimleri kapsar ve uygulandığı sistemlerin enerjisi elde edilir.

Schrödinger denklemine göre bir molekülün elektronlarının ve çekirdeğinin bulunduğu yerin, yapısının, şeklinin, boyutlarının ve konfigürasyonunun, belirli şartlardaki oluşum ısılarının, yapısal kararlılıklarının, kimyasal etkinliklerinin ve spektral özelliklerinin hakkında bilgi edinebiliriz.

Schrödinger denklemi moleküler sistemler için yalnızca yaklaşık sonuçlar verir ve sadece Hidrojen atomu için çözülebilmektedir. Çok atomlu sistemler için bazı yaklaşımların kullanılması gerekmektedir. Bu yaklaşımlara örnek olarak Born Oppenheimer, Hartree-Fock ve LCAO yaklaşımları verilebilir.

1.4.2.1 Yarı Deneysel Yöntemler

Bu yöntemler, Hartree-Fock teorisini kullanırlar fakat deneysel yöntemlerle elde edilmiş olan bazı parametrelerde bu yöntemlere eklenmiştir. Böylelikle hesaplama yaparken kullanılacak olan eşitliklerin sayısı azaltılmış olur. Yarı deneysel yöntemlerde sadece valens elektronları dikkate alınırken diğer elektronlar hesaba katılmaz[65].

Tablo 1.3. Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri[66].

Yöntem	Açıklaması
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Singlet ve triplet yarılmalarda iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısıları için iyi sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Orbitaller arası örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO ya benzer.
AM1	Austin Model 1. MNDO da küçük değişiklikler yapılarak elde edilmiştir.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrisasyonudur.
PM5	Beşinci parametre metodudur.

1.4.2.2. Ab-Initio Yöntemler

Ab initio, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin deneysel olmayan çözümlerini belirtir. Göreceli etkileri önemsemez ve dalga fonksiyonlarını ortaya koyar.

Bu yöntemler moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonları şeklinde yaklaştırır. Bunlar Gaussian fonksiyonları olmak üzere belirli temel setleri için tanımlanır. Katsayıları varyasyonel ilkeler tarafından hesaplanmış doğrusal kombinasyonları tanımlar. Bu seçilmiş kümelerin moleküler sistemlerinin elektronik enerjilerini minimize ederek sağlanır.

Bu enerji Hartree-Fock enerjisi olarak bilinir ve birleştirilmiş katsayılar sabit çekirdeğin pozisyonu ile işlem yapılan kendi içinde kararlı bölge tarafından tekrarlanarak hesaplanır.

Ab initio yöntemler atomların dış yüzeyleri için sınırlandırılmıştır ve ancak yüksek hızlı bilgisayarlar kullanılarak en iyi sonuçlar elde edilebilir. Bu hesaplamalar organik maddeler, organo-metalik ve enzimin katalitik bileşenleri gibi moleküllere uygulanabilmektedir. Bu yöntemde vakum ve çözücü ortamlarında çalışılabilir ve temel halde, geçiş ve uyarılmış haldeki çalışmalarda kullanılabilir[67].

i- Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) Metodu ve Temel Kümeler

Schrödinger denkleminin çözümü ve moleküllerin enerji hesapları için kuantum mekaniği prensiplerine dayanan hesapsal yöntemler HF-SCF teorisini kullanırlar.

Bu yaklaşımda moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak ifade edilmektedir. Bu sebeple hesaplamalarda atomik orbitalleri

tanımlayan temel kümeler adı verilen fonksiyonlar kullanılır. Bu kümeler en basitinden en genişine doğru dört çeşittir.

a- *Minimum Temel Küme*

Tüm atomların orbitallerine ait fonksiyonlar, mümkün olabilecek en az sayıda fakat var olan bütün elektronları barındırabilecek ve küresel simetriyi sağlayacak şekilde hesaplamalara dahil eden en basit Hartree-Fock modelidir. Hesaplamaları hızlandırmak için oluşturulmuş bir modeldir. Genellikle nicel sonuçlar için kullanılsa da nitel amaçlar için de kullanılması mümkündür. STO-3G ve STO-6G örnekleri arasındadır.

b- *Bölünmüş Valens (Split-Valance) Temel Kümesi*

Kimyasal reaksiyonları gerçekleştiren valens elektronlarını hesaba katarak işlem yapar. Bu valens orbitalleri Gaussian orbitalleri ile ifade edilen iç ve dış p fonksiyonları olarak alt kısımlara bölünürler. Örneğin iç yörüngedeki 3 Gaussian fonksiyonu, valens orbitaller ise 2 iç ve 1 dış Gaussian fonksiyonu ile ifade edilen “3-21-G” ifade edilebilir.

c- *Polarizasyon Fonksiyonları*

Bir atom için tanımlanan elektronik konfigürasyonda bazen elektronlar bir üst orbitale sıçrayarak polarlaşma gerçekleştirir. Polarlaşma elektronların yerleri ve hareketleri ile ilgili kesin tanımlar verir. Polarlaşmış temel kümeler * veya orbital ismi ile gösterilir 3-21 G* veya 3-21 G(d) gibi.

d- *Difüzyon Fonksiyonları*

Bir atomda çekirdeğe yaklaşıldıkça elektronların bulunma olasılığı artarken çekirdekten uzaklaşıldıkça durum tam aksi yöndedir. Özellikle

anyonlar ve uyarılmış atomları daha iyi tarif edebilmek için difüzyon temel kümeleri kullanılır. Bu temel kümeler 3-21+G gibi “+” simgesi ile gösterilir. Farklı bölgeleri hesaplamalara dahil edebilmek için temel kümelere birden fazla polarizasyon ve difüzyon fonksiyonu eklenebilmektedir. Fakat atomik orbitallerin sayısı arttırıldığında hesaplamalarda hatalar meydana gelebilmektedir.

ii- Hartree- Fock Ötesi Yöntemler Ve Elektron Korelasyonu

Bu yöntem elektronik korelasyona ait fonksiyonları da hesaplamalara dahil ettiğinden HF’a göre çok daha doğru sonuçlar vermektedir. Burada HF temel kümelerinden atomik orbitaller alınır ve üzerine elektron korelasyonuna ait fonksiyonlar eklenir. Eklenen fonksiyon sayıları arttıkça daha iyi sonuçlar elde edilirken hesaplamalar da buna paralel olarak zorlaşır. Elektron korelasyonu hesaplamalara iki şekilde dahil edilebilmektedir;

- 1- Varyasyon Yöntemleri: CIS, CID, CISD
- 2- Moller- Plesent Pertürbasyon Yöntemi: MP2, MP3, MP4

1.4.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

1.4.3.1 Saf DFT Yöntemi

Bu yöntemin ortaya çıkış fikri toplam elektron yoğunluğu ile toplam elektron enerjisi arasında bir ilişki olduğunun düşünülmesidir. Bu yöneme göre sistemin enerjisi elektron yoğunluğu ile ifade edilir.

İki çeşit DFT yöntemi bulunmaktadır bunlar lokal ve lokal olmayan yoğunluk fonksiyonlarıdır. Lokal fonksiyonellerde elektronik enerjiyi sadece atomların sahip

olduğu elektronların yoğunluğu ile hesaplarken, lokal olmayan fonksiyonelerde elektron yoğunluğu gradient ile düzeltilerek hesaplanır.

Hesaplamalarda elektron yoğunluklarının kullanılması elektron korelasyonlarının hesaplamalara kendiliğinden dahil olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle de bulunan sonuçlar bir çok durum için HF yöntemlerden çok daha iyidir[68].

1.4.3.2. Hibrit Fonksiyoneller

HF ve DFT yöntemlerin değişim terimleri karıştırılarak yeni bir hibrit yöntem elde edilmiştir. Bu yöntemde yoğunluk fonksiyonelleri ile HF yöntemlerinde kullanılan temel kümelerden elde edilen atomik orbitallere ait katsayılar karıştırılarak daha hassas bir yöntem elde edilmiştir. En çok kullanılan yöntemler B3LYP ve B3PW91 dir.

Kuantum mekanik yöntemler arasında bir karşılaştırma yapacak olursak; yarı deneysel yöntemlerin moleküllerin elektronik özelliklerini ve enerjilerini hesaplamada çok başarılı olmadıklarını söylemek mümkündür[69]. Fakat hızlı ve molekül geometrisini yeterince iyi belirleyebilmelerinden dolayıdır ki ileri yöntemler ile hesaplama yapılmadan önce başlangıç yapısının tayin edilmesi için kullanılmaktadırlar. Ayrıca bilgisayar olanaklarının sınırlı olduğu veya hesaplanacak molekülün sahip olduğu atom sayısının fazla olduğu durumlarda sonuçların gerçeklikten sapmasına rağmen günümüzde dahi yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Elektronik ve yapısal özellik tayinlerinde HF yöntemlerin en basitinden dahi, en gelişmiş yarı deneysel yöntemler olan PM3 ve AM1'e göre çok daha hassas sonuçlar elde edilebilir. Kullandığı temel kümelerin daha esnek oluşu HF yöntemlerin moleküler orbitalleri daha iyi ifade etmesini sağlar. Fakat burada dikkat edilmesi gereken en önemli husus elektron korelasyonu eklemeyen temel kümenin esnekliğinin arttırılmasının hatalı sonuçlara sebep olacağıdır. Eğer hesaplamalara elektron korelasyonunu dahil eden HF ötesi yöntemler kullanılacak olursa (MP2

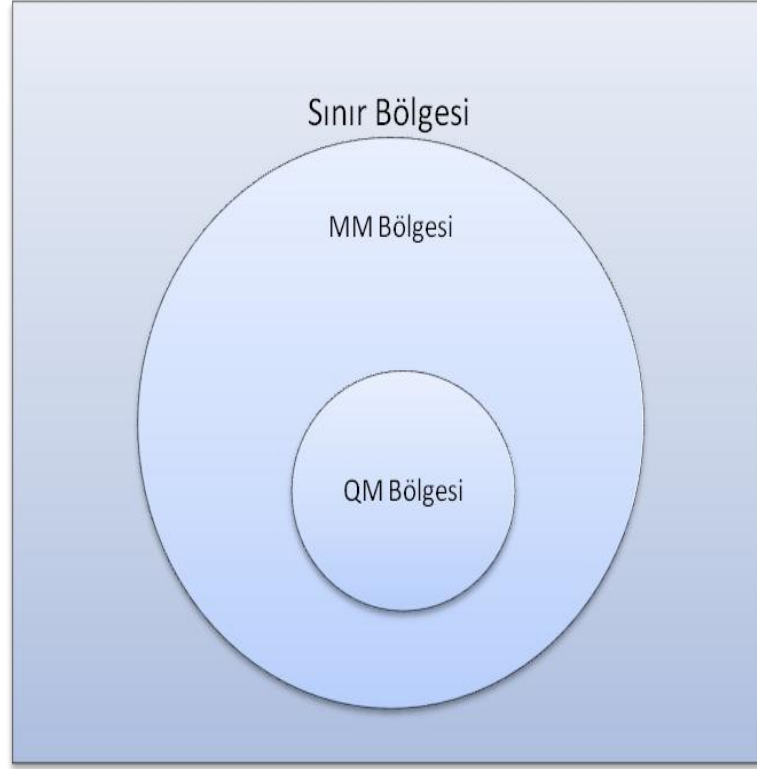
gibi) oldukça güvenilir sonuçlar elde edilir. Fakat bu yöntemle de hesaplama zamanının uzun olacağı gözden kaçırılmamalı ve buna uygun atom sayısına sahip moleküllerin hesaplanması için kullanılmalıdır.

Elektron korelasyonu hesaplarına dahil eden bir başka yöntem olan hibrit DFT, aynı temel kümeyi kullanan HF yöntemler kadar kısa sürede, MP2 kadar hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlayabilmektedir. Günümüzde DFT'nin yaygın olarak kullanılıyor olmasının temel nedeni MP2'den çok daha kısa sürede hesaplama yapabilmesi ve birçok durumda benzer sonuçlar vermesidir. Her yöntemin kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunduğundan, tüm sistemleri kapsayan genel olarak iyi bir yöntemden bahsedilememektedir. Hesaplamalarda önemli olan yapılan çalışma için istenilen özelliği istenilen hassasiyette hesaplayabilen en uygun yöntemi belirleyebilmektir. Farklı yöntemlerin avantajlarının bir araya getirilmesi fikrinden ise hibrit yöntemlerin doğması sağlanmıştır.

1.4.4. Hibrit Yöntemler

Yapılan hesaplamalarda gerçek sistemin çok büyük olduğu durumlarda hesaplama süresini azaltabilmek için yapılabilecek ilk şey sistemi en iyi şekilde tanımlayan model sistemi kullanmaktır. Ancak, model sistem kullanılması ile bu kısım haricindeki sistemin geri kalanının incelenen özelliğe etkisi tamamen ihmal edilmiş olur. QM/MM yöntemi büyük moleküllerde özellikle de enzimler gibi çok sayıda atomun sistem için önemli olduğu durumlarda kullanışlıdır. Bu yöntem ile iki temel yöntemin avantajları birleştirilmiş olur. Moleküler mekanik çok büyük molekülleri hızlı bir şekilde modelleyebilir, kuantum mekaniği ise birçok elektronik özelliği ve model kimyasal reaksiyonları modelleyebilir. Bu iki yöntem çok büyük sistemlerde aynı hesaplamada birleştirebilir. Şekil 1.12'de görüldüğü gibi molekülün büyük bir kısmı moleküler mekanik, küçük bir kısmı ise kuantum mekanikle hesaplanır. Böylece çok büyük sistemler kısa zamanda modellenenebilir. Kuantum mekanik yöntemin kullanılabildiği bölge genelde reaksiyonun meydana geldiği veya molekülün elektronik özelliklerini fazla etkileyen bölgedir. Geri kalan kısım ise

molekölün reaksiyona girmeyen çevre kısmı veya çözücü fazı olabilir. Yaygın olarak DFT ve moleküler mekanik yöntemler birlikte kullanılır[70].



Şekil 1.9. Büyük moleküllerde QM/MM seviyelerinin ayrılması.

1.5. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Literatürde mevcut olan ftalosiyaninlerle ilgili ilk hesapsal çalışmalar bunların elektronik yapısının incelenmesine yöneliktir.

1995 yılında ftalosiyaninlerin bir analitle olan etkileşmesine yönelik ilk hesapsal çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmada CuPc'nin O₂ molekülü ile olan etkileşimi sırasında CuPc'nin elektronik yapısında meydana gelen değişiklikler moleküler orbital enerjilerin hesaplanması ile ortaya çıkarılmıştır[72].

CuPc ile NO₂ arasındaki sensör etkileşiminin incelendiği bir çalışmada hesaplamalarda ab initio yöntemi kullanılmıştır. Etkileşimi belirlemek için yük geçişleri ve bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların sonuçlarından NO₂'nin CuPc üzerinde kimyasal tutunma gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. NO₂'yi CuPc'nin farklı bölgelerinden etkileştirerek incelendiğinde en etkin tutunmanın Cu atomu üzerinden olduğunu belirlenmiştir. Bu Cu atomu üzerinden gerçekleşen tutunma sırasında kararlı bir bağ olduğu gözlenmiştir. Buradaki bağ oluşumu Cu atomundan analite doğru bir yük transferi olduğunu belirlemektedir. Bu çalışmada CuPc molekülünde ana kimyasal tutunma bölgesinin Cu atomu olduğu tespit edilmiştir[73].

2005 yılında Bialek ve arkadaşlarının gaz sensörleri üzerine yapmış oldukları araştırmada metallsiz ftalosiyanin (H₂Pc) molekülünün NO₂ gazını algılamasını incelemişlerdir. Bunun için H₂Pc molekülü üzerine NO₂ analitini dört farklı pozisyonda etkileştirmişlerdir. Geometrik optimizasyonlarını ve titreşim hesaplamalarını moleküller bağımsız haldeyken ve etkileşim kompleksleri halindeyken hesaplamışlardır. Yapılan hesaplamalar vakumda Hartree-Fock metodu ve 6-31G (d,p) split valans temel seti kullanılarak vakumda gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda H₂Pc molekülünün NO₂'nin algılanmasında etkin olan kısımları belirlenmiştir[74].

Fietzek ve Mack'ın bazı UOB'lerin (asetonitril, n-butilamin, n-oktan, tetrakloroetilen ve toluen) metalsiz ve Ni, Pd, Zn, Cu metalleri içeren okta süstitüe ftalosiyeninler tarafından algılanma mekanizmalarını incelemişlerdir. Bu amaçla deneysel ve hesapsal çalışmaları bir arada yürütmüşlerdir. Hesaplamalarda ab-initio LMP2/LACVP* metodu ftalosiyeninlerin farklı bölgelerinden UOB'ler etkileştirerek bağlanma enerjileri belirlenmiştir. Yaptıkları deneysel ve hesapsal çalışmalar sonucunda toluen için en iyi algılayıcı Ni ve Pd ftalosiyeninler; n-butilamin için ise en iyi algılamayı Zn ftalosiyenin molekülü olduğunu göstermişlerdir. Algılama sırasında UOB tarafından en çok tercih edilen bölge Pc'nin metal atomunun olduğu hesaplamalar neticesinde ortaya çıkarılmıştır[75].

FePc molekülünün NO ve NH₃ analitlerini algılaması ile ilgili yapılan çalışmada ise yapılar Vienna ab initio simülasyon paketi kullanılarak optimize edilmişlerdir. DFT simülasyonları ise PW91 ile VASP'da yapılmıştır. Yapılan bu hesaplamalar neticesinde FePc molekülü ile analitlerin etkileşim enerjileri belirlenmiştir. NO ve NH₃'ün FePc molekülünün metal atomu ve aromatik halkasıyla olan etkileşimi araştırılmıştır. Tüm bunların neticesinde görülmüştür ki NO molekülü Fe metali ile güçlü bir kimyasal tutunma gerçekleştirirken metalsiz kısımlarla zayıf fiziksel tutunmalar gerçekleştirmiştir. NH₃ ise Fe atomu ile zayıf kimyasal tutunmalar gerçekleştirmiştir. Simülasyonlar göstermiştir ki FePc'nin metal atomu üzerine analitlerin tutunması sırasında Fe ile analitler arasında tutarlı bir çoklu yük geçişi gözlenmiş ve sensör özelliği gösterdiği tespit edilmiştir[76].

Metanol, etanol ve izopropil alkolün tetra-terciyer-bütül çinko ftalosiyenin tarafından algılanma mekanizması B3LYP metodu ve 6-31-G* temel seti kullanılarak araştırılmıştır. Hesapsal çalışmalarda belirlenen enerji değerlerine göre metanolün diğerlerinden daha iyi algılanacağı sonucuna varılmıştır. Ayrıca yine metalli ftalosiyeninler için tercih edilen etkileşim noktasının metal atomu üzerinden olduğunu tespit edilmiştir[77].

DFT metodu kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise çinko ftalosiyanın molekülü ve bazı UOB analitlerin arasındaki etkileşim ve sensör duyarlılığını belirlenmiştir. Bu çalışmada B3LYP/6-31G* metodu ile ZnPc molekülünün metal atomu ile UOB'lerin seçilen atomları ile arasında 180^0 den başlanarak 135^0 ye kadar 15^0 lik değişmelerle oluşturulan etkileşim kompleksleri ile analitin sensör üzerine bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Yine aynı sistemler için yük geçişleri ve seçilen UOB'ler için Lewis bazlıkları bulunmuştur. Elde edilen tüm bu bilgiler deneysel olarak bulunan algılanma değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre; kompleksin bağlanma enerjisi düştükçe algılanma artmaktadır, UOB analitinin Lewis bazlığı ile algılanma doğru orantılıdır, yük geçişleri ile bağlanma enerjisi doğru orantılıdır[78].

2. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Günümüzde hesapsal kimya yöntemleri kullanılarak pek çok alanda mekanizmaların belirlenmesinde, molekül dizaynlarında, foto fiziksel ve foto kimyasal özelliklerin açıklanmasında kullanılmaktadır. Gün geçtikçe bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi ve kuantum kimyasındaki gelişmeler neticesinde günümüzde daha iyi bilgisayarlar ve daha kaliteli programlar üretilmeye başlanmış ve bunlar sayesinde deneysel verilerle çok büyük oranlarda örtüşen sonuçlar elde edilmeye başlanmıştır. Bu sayede zamandan ve malzemedan tasarruf sağlanırken bilimsel alanda da çok büyük katkılar sağlanmıştır.

Benzer şekilde ftalosiyanınlarında günümüzde kullanımı alanları giderek artmıştır. Günümüzde ftalosiyanınler boya pigmenti olarak, gaz sensörü olarak, kimyasal katalizör olarak, optik veri depolamada, fotodinamik terapide ve daha pek çok alanda kullanılmaktadır.

Özellikle günümüzde gaz sensörü olarak kullanımında önemi oldukça artmaktadır. Bu tez çalışmasında da metalli ftalosiyanın bileşiklerinin belirlenen bazı UOB bileşiklerine karşı sensör özellikleri incelenmiş ve hangi UOB'lerin daha iyi sens edilebildiği ve sens edilmede hangi özelliklerin rol oynadığı hesapsal yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan tetra sübstitüe NiPc bileşiklerinin sensör özelliklerinin ilk defa incelenmesi ve sensör özellikleriyle ilgili yapılan logP, yüzey alanı, dipol moment, NBO analizleri hesaplamalarının daha önce yapılan çalışmalarda bu kadar detaylı incelenmemiş olması bu tez çalışmasının özgünlüğünü göstermektedir.

Bu hesaplamalarda Gaussian paket programı içerisinde bulunan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ve B3LYP/LANL2DZ temel seti kullanılarak yapılar optimize edilmiştir. Yine aynı fonksiyonel ve temel set kullanılarak moleküller için etkileşim (bağlanma) enerjileri, Mulliken yük dağılımları ve NBO analizleri,

moleküler orbital analizleri (HOMO-LUMO) yapılmıştır. Ayrıca aynı optimize olmuş yapılar üzerinden HyperChem programı kullanılarak logP (dağılım katsayısı) değerleri, dipol momentleri ve yüzey alanları bulunmuştur. Yine bu geometrik optimizasyon üzerinden gidilerek ADF (Amsterdam Density Functional) programı ile BLYP fonksiyoneli ve TZP temel seti kullanılarak gaz (vakum) ve solvent (su) fazlarındaki etkileşim enerjileri hesaplanmıştır.

3. HESAPSAL METOT

Hesaplamalarda kullanılan moleküllerin en küçük enerjili kararlı yapılarını elde etmek amacıyla moleküller için vakum ortamında geometrik optimizasyonları yapılmıştır. İlk olarak HyperChem programı ile başlangıç yapıları çizilen moleküller için yarı deneysel PM3 metodu kullanılarak bir ön optimizasyon işlemi yapılmıştır.

Gaussian 03 (Windows, Revision D.01) paket programı içerisinde bulunan DFT fonksiyoneli olan B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr)[80,81] ve LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ)[82] temel seti kullanılarak ön optimize yapılmış yapılar yeniden optimize edilmiştir. Yine aynı fonksiyonel ve temel set kullanılarak moleküller için etkileşim (bağlanma) enerjileri, Mulliken yük dağılımları ve NBO analizleri, moleküler orbital analizleri (HOMO-LUMO) yapılmıştır.

Ayrıca aynı optimize olmuş yapılar kullanılarak HyperChem programı kullanılarak logP (dağılım katsayısı) değerleri, dipol momentleri ve yüzey alanları bulunmuştur.

Yine bu geometrik optimizasyon üzerinden gidilerek ADF (Amsterdam Density Functional) programı kullanılarak TZP (triple- ζ polarisation) ve BLYP (Becke, Lee-Yang-Parr) temel seti kullanılarak gaz (vakum) ve solvent (su) fazlarındaki etkileşim enerjileri hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında bazı nikel ftalosiyanın molekülleri ile bazı UOB'lerin etkileşim enerjileri, dipol momentleri, HOMO-LUMO enerjileri, yüzey alanları, Mulliken yükleri, logP değerleri, NBO analizleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), yarı deneysel metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan bu hesaplamalar ile seçilmiş olan NiPc moleküllerinin algılayabilirlikleri ile UOB moleküllerinin algılanabilirlikleri incelenmiştir.

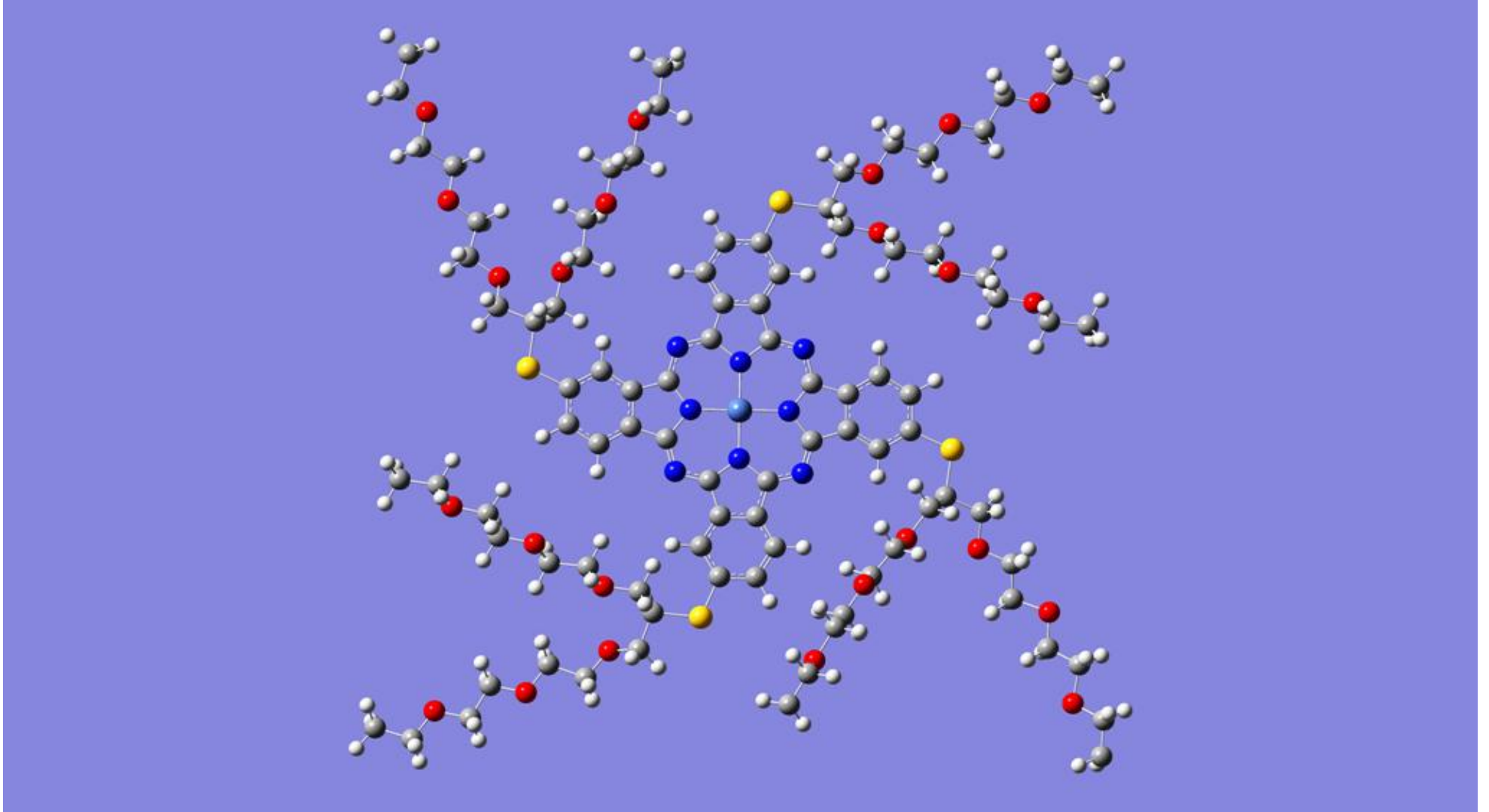
4.1. Moleküler Geometri Optimizasyonları

Hesaplamaların ilk basamağında molekülün minimum enerjili en kararlı haldeki geometrik yapılarının elde edilmesi için vakumda geometrik optimizasyonlar yapılmıştır. Çalışmada kullanılacak olan moleküllerin PM3 ile ön optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

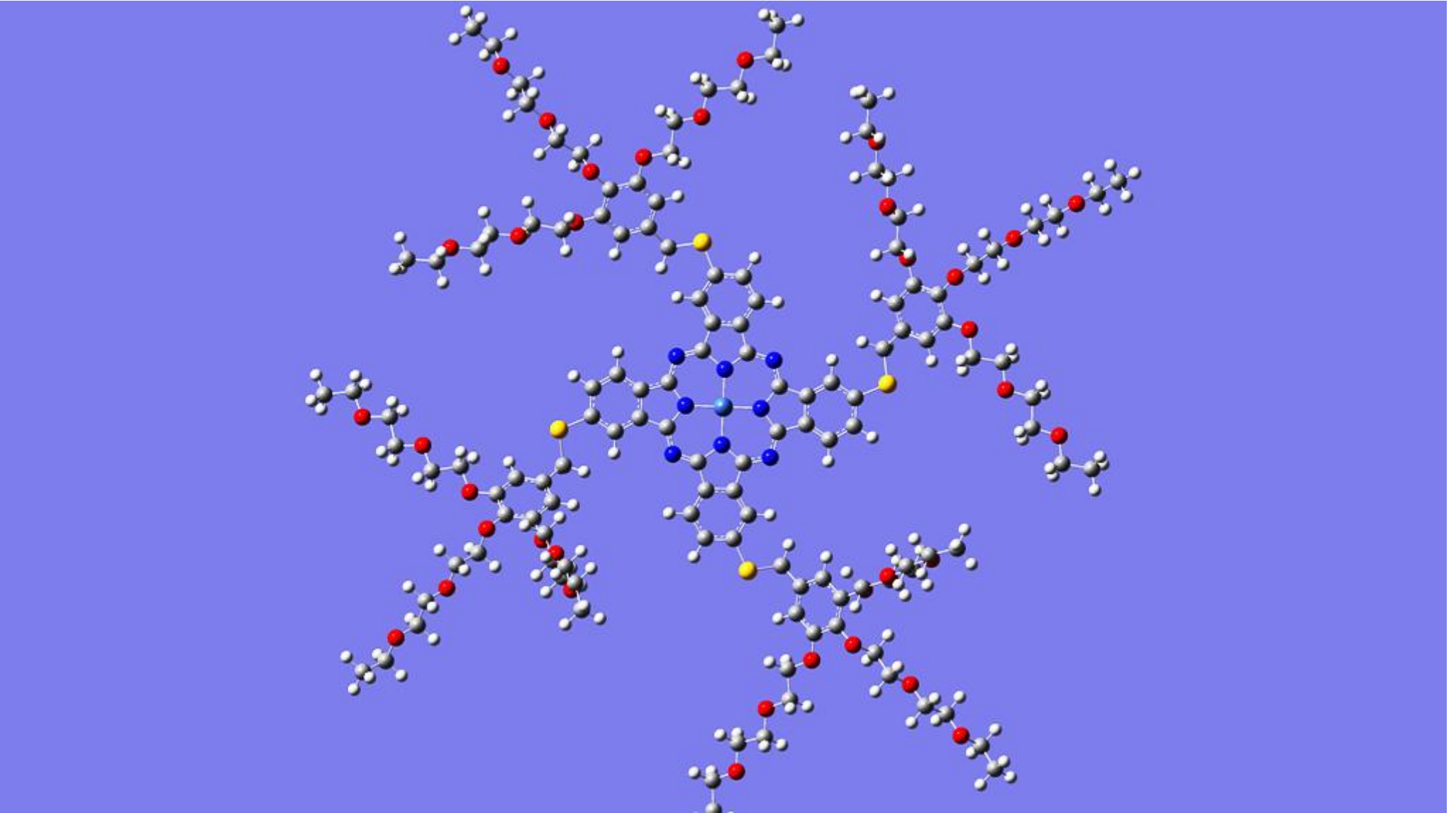
Ön optimizasyon ile elde edilen başlangıç yapıları daha sonra Gaussian programı ile B3LYP/LANL2DZ ile son optimizasyonları yapılmış ve minimum enerjili yapılar elde edilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de bu Nikelli ftalaosiyanın (NiPc) ve Şekil 4.3 te kullanılan UOB molekülleri görülmektedir.

Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen ftalosiyanın yapılarının bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiş ve bu sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılarak uyumlu olup olmadıkları kontrol edilmiştir. Ayrıca yan grup eklenmesiyle bağ uzunluk ve açılarında nasıl bir değişim olduğu gözlenmiştir.

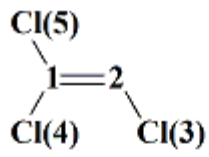
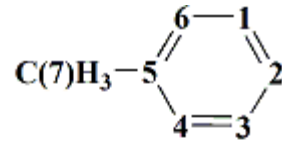
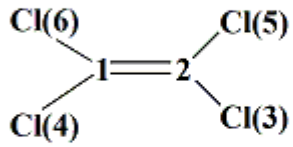
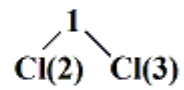
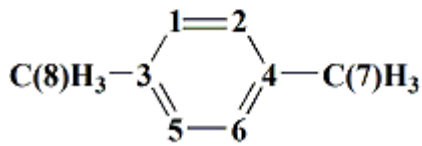
Tablo 4.1 ve 4.2 de substitüe olmamış Ni ftalosiyanın ile 1 ve 2 numaralı bileşiklerin Gaussian B3LYP/LANL2DZ ile hesaplanmış bağ uzunluk ve açılarının deneysel verilerle karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 4.4 de Tablo 4.1 ve 4.2 de kullanılan numaralandırma sistemi görülmektedir.



Şekil 4.1. 1 nolu NiPc bileşiği.



Şekil 4.2. 2 nolu NiPc bileşiği.

**Trikloroetilen****Toluen****Tetrakloroetilen****Diklorometan****P-ksilen****Şekil 4.3.** Kullanılan UOB bileşikleri.

Tablo 4.1. 1 numaralı NiPc bileşiğinin Gaussian B3LYP/LANL2DZ ile hesaplanmış bağ uzunlukları ve bağ açılarının deneysel veriler ile karşılaştırılması.

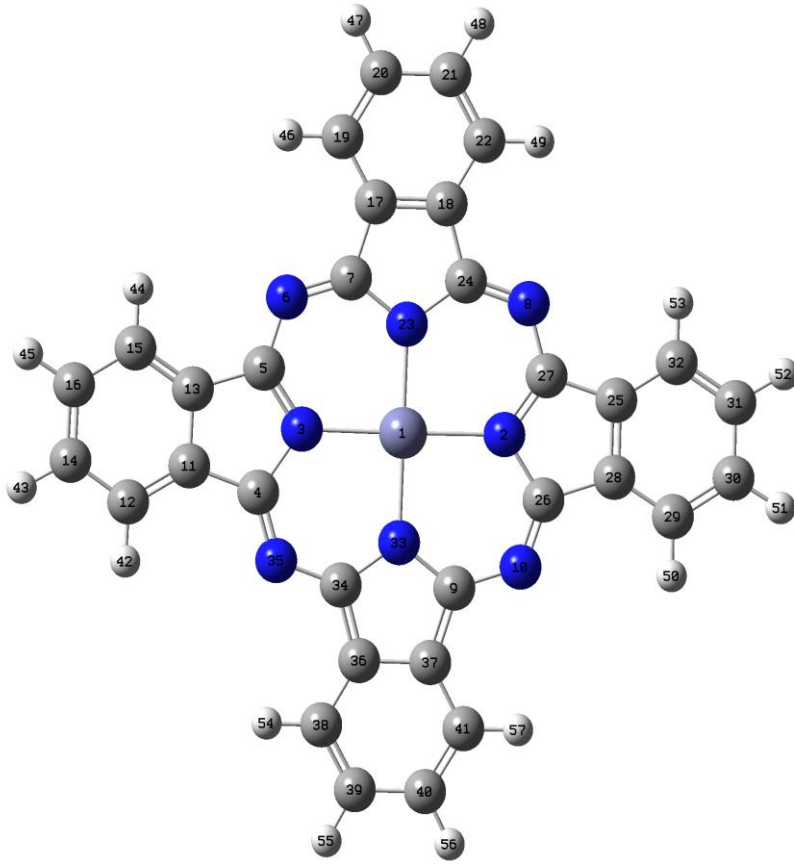
Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	NiPc		1 numaralı NiPc				1 numaralı NiPc
Atomlar	Deneysel	Hesaplanan	Hesaplanan		Deneysel	Hesaplanan	Hesaplanan
Ni1-N2	1.83	1.93	1.884	Ni1-N2-C26	130.5	126.6	128.2
N2-C26	1.385	1.397	1.350	N2-C26-N10	126	127.26	127.30
C28-C25	1.38	1.459	1.406	C26-C28-C25	105	106.56	106.75
C28-C26	1.46	1.459	1.460	C28-C26-N2	115.5	110.03	110.0
C26-N10	1.375	1.330	1.317	C26-N2-C27	99	106.81	104.0

Tablo 4.2. 2 numaralı NiPc bileşiğinin Gaussian B3LYP/LANL2DZ ile hesaplanmış bağ uzunlukları ve bağ açılarının deneysel veriler ile karşılaştırılması.

Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (Derece)			
	NiPc		2 numaralı NiPc				2 numaralı NiPc
Atomlar	Deneysel	Hesaplanan	Hesaplanan		Deneysel	Hesaplanan	Hesaplanan
Ni1-N2	1.83	1.93	1.88	Ni1-N2-C26	130.5	126.6	127.6
N2-C26	1.385	1.397	1.41	N2-C26-N10	126	127.26	127.71
C28-C25	1.38	1.459	1.40	C26-C28-C25	105	106.56	106.94
C28-C26	1.46	1.459	1.44	C28-C26-N2	115.5	110.03	111
C26-N10	1.375	1.330	1.36	C26-N2-C27	99	106.81	104.66

B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplamasını yaptığımız 1 ve 2 numaralı NiPc bileşiklerinin bağ uzunlukları ve açıları süstitue olmayan NiPc nin deneysel[71] ve hesapsal sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Burada eklenen süstitue grupların etkisiyle bağlardaki elektron değişimlerinden dolayı bağ uzunluklarında her iki süstitue molekülde de Ni ile pirol N atomu arasındaki (Ni1-N2) bağda uzama gerçekleşmiştir. Bağ açılarına baktığımızda ise deneysel veriler ile hesaplamalar sonucu elde edilen değerlerin birkaç derecelik değişim gösterdiği görülmektedir.

Genel olarak değerlendirdiğimizde ise hesapsal yöntemlerle elde ettiğimiz sonuçların deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı da daha sonraki hesaplamalar için bu yapılar güvenle kullanılabilirler.



Şekil 4.4. Ni ftalosiyenin atomlarının numaralanışı.

4.2. Dipol Moment, logP, Yüzey Alan Özellikleri

Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile geometrik optimizasyonu yapılmış olan ftalosiyenin ve UOB moleküllerinin yine aynı program ve yöntem ile dipol momentleri hesaplanmış ve Tablo 4.3 de gösterilmiştir. Yine aynı NiPc molekülleri ile UOB moleküllerinin belirli noktalardan etkileşim halindeki dipol momentleri Tablo 4.4. de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Ni Pc ve UOB moleküllerinin Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış Dipol Moment değerleri.

UOB	Dipol Moment (Debye)
Diklorometan	2,13
P-ksilen	0,14
Tetrakloroetilen	0
Trikloroetilen	1,12
Toluen	0,39
NiPc	
1	6,06
2	2,75

Tablo 4.4. Ni Pc ve UOB moleküllerinin etkileşim halindeki Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış Dipol Moment değerleri.

Dipol Moment (Debye)								
	1 nolu NiPc				2 nolu NiPc			
	Me	Pi	Yan grup Bölge 1	Yan grup Bölge 2	Me	Pi	Yan grup Bölge 1	Yan grup Bölge 2
Diklorometan	7.65	2.58	3.29	8.00	4.41	6.11	1.84	5.06
Tetrakloroetilen	7.13	6.98	4.75	5.87	1.50	7.70	2.33	2.13
Trikloroetien	6.36	5.50	5.08	7.70	2.22	7.52	3.03	1.88
P-ksilen	5.68	8.50	7.45	5.70	4.87	8.92	12.20	3.16

Dipol moment değerleri incelendiğinde 1 numaralı NiPc bileşiğinin diğer NiPc bileşiğinden daha büyük bir dipol momente sahip olduğu görülmektedir. Bu farkın sebebi olarak her iki NiPc bileşiğinde sahip olduğu sübstitüe gruplar gösterilebilir. 1 numaralı NiPc bileşiğinin yapısına bakıldığında polioksolu yan gruplar bir kükürt atomu üzerinden direkt olarak merkez halkaya bağlanmaktadır. Bu sebepten dolayı da merkez halkadan daha fazla elektron çekilmektedir. Buda daha fazla molekül içi yük transferine neden olarak elektronların belli bölgelerde yoğunlaşmasına sebep olmaktadır. 2 numaralı NiPc bileşiğinde ise polioksolu yan gruplar direkt kükürt atomuna bağlı olmayıp bir benzen halkasına bağlıdırlar. Bu nedenle benzen halkasından daha fazla elektron çekilerek merkez halkanın elektron yoğunluğu 1. bileşikte olduğu kadar değişmemektedir.

UOB'lerin dipol momentleri incelendiğinde tetrakloroetilenin simetrik yapısından dolayı dipol momentinin sıfır olduğu görülmektedir. Bu nedenle de molekül içi yük geçişleri küçüktür. Düşük dipol moment değerine sahip olan UOB bileşikleri yüksek dipol momente sahip olan NiPc bileşikleri ile daha iyi etkileşmektedir.

Yine bu optimize olmuş yapıların HyperChem programı ile logP, ve yüzey alanı değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4.5. de bu sonuçlar görülmektedir.

Tablo 4.5. NiPc, substituentlerinin ve UOB moleküllerinin Hyperchem programı hesaplanmış logP ve yüzey alanı değerleri.

UOB	logP	Yüzey Alanı (App.)
Diklorometan	1.15	220.38
P-ksilen	1.90	287.48
Tetrakloroetilen	2.50	292.36
Trikloroetilen	1.71	268.57
Toluen	1.75	249.26
Kloroform	1.61	246.36
Klorobenzen	1.37	242.04
NiPc		
1 numaralı NiPc	0.47	3317.46
2 numaralı NiPc	-6.41	4502.52
1 numaralı NiPc'nin yan grubu	0.19	904.40
2 numaralı NiPc'nin yan grubu	-1.61	1095.08

Oktanol / su dağılım katsayısı olan logP değeri matematiksel olarak

$$\log P_{\text{oktanol/su}} = \log \left(\frac{[\text{çözünen}]_{\text{oktanol}}}{[\text{çözünen}]_{\text{de - iyonizesu}}} \right)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Bu formül uyarınca bir molekül için logP değeri arttığı zaman o molekülün hidrofobik özelliği artmaktadır. Bu özellik göz önüne alınırsa logP değerleri hesaplamış olan UOB'ler incelendiğinde logP değerleri büyük olan moleküllerin hidrofobik özelliklerinin artacağı görülebilir. Bu sonuç da logP değeri büyük olan moleküllerin daha iyi algılanabileceğini göstermektedir. Çünkü sensör molekülünün hidfobik özelliği arttıkça ortamda bulunabilecek su molekülleri (havanın neminden gelen) yüzeye yaklaşamayacak ve UOB bileşikleriyle sensör molekülü arasında daha güçlü bir etkileşim olacaktır. Bunun sonucu olarak hidrofobikliği yüksek olan moleküller daha iyi algılanma ve algılama özelliği göstereceklerdir.

Hesaplanan değerlere bakıldığında UOB'ler arasında en yüksek logP değerine sahip bulunan tetrakloroetilenin, NiPc bileşiklerinde en yüksek logP değerine sahip olan 1 numaralı NiPc bileşiği tarafından iyi algılanacağı yorumu yapılabilir. NiPc'ler arasında bu logP değişiminin nedeni olarak da Pc halkasına bağlı bulunan farklı substitue gruplarının sahip olduğu farklı logP değerlerinin molekülün logP değerini etkilemesinin olduğu söylenebilir. Yine aynı şekilde diklorometanın düşük logP değerine sahip olmasından dolayı iyi algılanamayacağı düşünülebilir.

Moleküllerin hesaplanan yüzey alanları değerleri incelendiğinde ise büyük yüzey alanına sahip tetrakloroetilen bileşiğinin algılayıcı NiPc molekülü ile daha geniş bir yüzeyde etkileştikleri ve bu şekilde etkileşimin daha kuvvetli olacağı sonucuna varılabilir.

4.3. Mulliken Yük Dağılımları ve NBO Analizleri

Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile geometrik optimizasyonu yapılmış olan NiPc molekülleri için NBO (Natural Bond Orbitals) analizleride yapılmıştır. Bunun içinde Gaussian programı B3LYP/LANL2DZ metodu kullanılmıştır. Tablo 4.6.' da bu değerler görülmektedir.

Yine aynı Geometrik optimizasyonu yapılmış NiPc bileşikler için Gaussian programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile yük dağılımları hesaplanmıştır. Tablo 4.7.' de görülmekte olan bu yük dağılımı değerlerindeki numaralandırma sistemi yine Şekil 4.3.' ten yararlanılarak yapılmıştır.

Tablo 4.6. NiPc bileşiklerinin Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış NBO değerleri (kcal/mol) (1: Metal, 2: Ligant).

	1→1 (kcal/mol)	1→2 (kcal/mol)	2→1 (kcal/mol)	2→2 (kcal/mol)	TOPLAM (kcal/mol)
1 nolu NiPc	152.19	407.6	477.57	8381.17	9418.53
2 nolu NiPc	148.57	402.51	477.8	12692.4	13721.28

NBO analizleri sonuçları incelendiğinde 1 numaralı NiPc bileşiğinde metal-metal ve metal-ligant geçişi enerji değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da molekül içi yük transferinin daha büyük olduğunu göstermektedir. NBO analizinden elde edilen sonuçlar, yapılan dipol moment hesaplamaları neticesinde elde edilen sonuçları desteklemektedir.

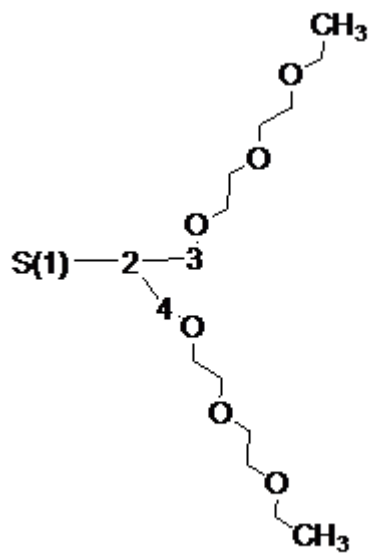
Tablo 4.7. NiPc bileşiklerinin Gaussian programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış yük dağılımları.

Atom	1 numaralı NiPc	2 numaralı NiPc
Ni (1)	0.732	0.741
N (2)	-0.404	-0.401
N (3)	-0.385	-0.397
N (23)	-0.415	-0.388
N (33)	-0.38	-0.414
N (8)	0.033	0.070
N (6)	0.045	0.074
N (35)	0.084	0.041
N (10)	0.065	0.036
C (27)	-0.048	-0.074
C (24)	-0.068	-0.082
C (7)	-0.054	-0.068
C (5)	-0.06	-0.087
C (4)	-0.067	-0.037
C (34)	-0.077	-0.060
C (9)	-0.06	-0.042
C (26)	-0.094	-0.054
C (30)	-0.129	-0.132
C (31)	-0.230	-0.231
C (21)	-0.134	-0.112
C (20)	-0.223	-0.227
C (16)	-0.137	-0.114
C (14)	-0.225	-0.236
C (39)	-0.134	-0.122
C (40)	-0.217	-0.235

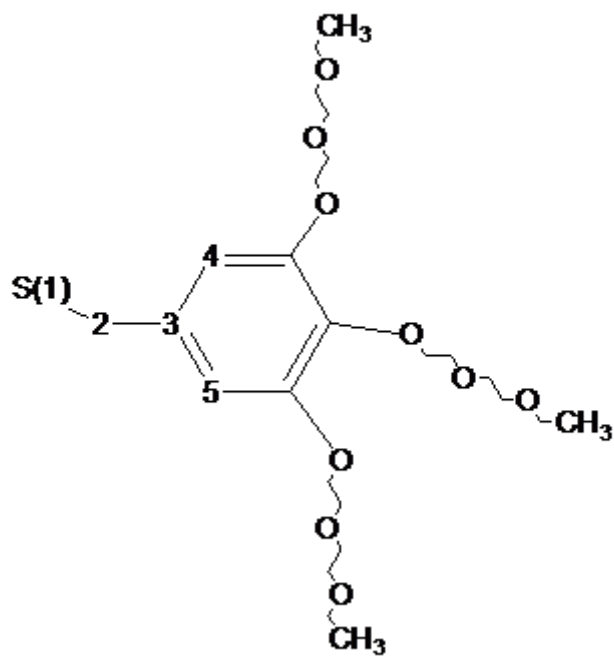
Elde edilen Mulliken yük dağılımı sonuçları değerlendirildiğinde 1 numaralı NiPc molekülünün metal atomu ve bu metale bağlı bulunan bazı azot atomlarının, 2 numaralı NiPc molekülünün aynı atomlarından daha küçük yük değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre de 1 numaralı NiPc'nin söz konusu atomlarının diğer NiPc bileşiğine göre daha fazla yük yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. MePc sensörlerde genellikle tercih edilen algılama bölgesi metal atomudur[75,79] ve algılama sırasında metalden analite doğru bir yük geçişi gerçekleşir[73]. Bu göz önüne alındığında, özellikle metal ve ona bağlı atomlarda daha fazla elektronun bulunması 1 numaralı NiPc molekülünü, analitler için daha iyi elektron sağlayıcı yapar ve analitleri algılaması artar.

4.4. Etkileşim Enerjileri

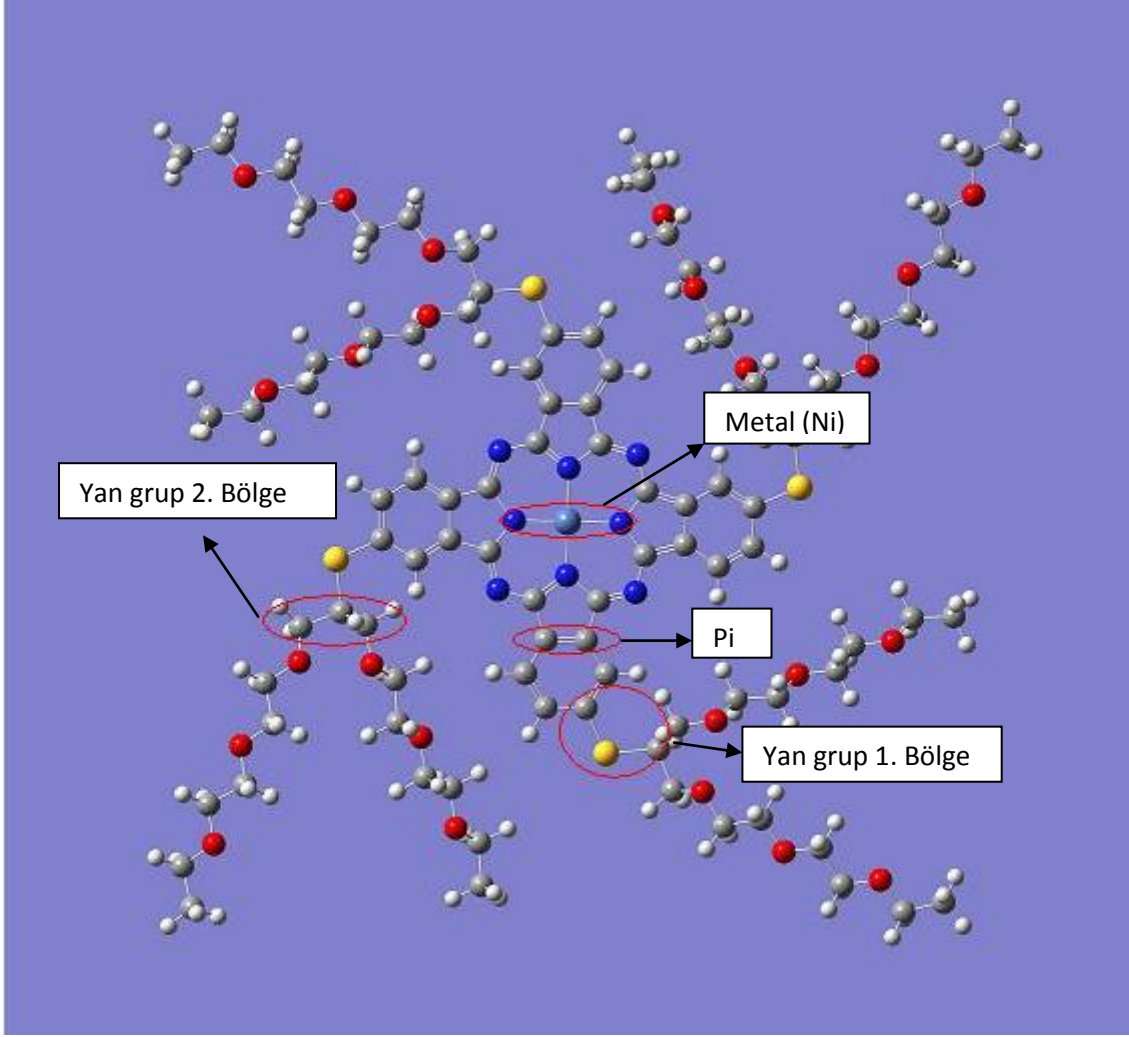
Geometrik optimizasyonları Gaussian programı B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile yapılmış olan NiPc ve UOB moleküllerinin etkileşimleri arasındaki bağlanma enerjileri için belirli bölgelerdeki etkileşimleri incelendi. Bunun için NiPc üzerinde seçilen 4 ayrı bölgeden her biri ile UOB moleküllerinin seçilen atomları arasında 2 Å mesafe olacak şekilde moleküller düzenlendi. NiPc üzerindeki bu bölgeler ve UOB'lerin seçilen atomları Tablo 4.7. de görülmektedir. Yan gruplardan etkileşimin belirtilmesinde kullanılan numaralandırma sistemi de Şekil 4.4 ve 4.5 de görülmektedir. Yine görsel olarak anlaşılabilirliği arttırabilmek amacıyla Şekil 4.6. ve Şekil 4.7. de moleküllerin etkileşim bölgeleri resim üzerinde ve Şekil 4.8. ve Şekil 4.9. de örnek etkileşimler görülmektedir.



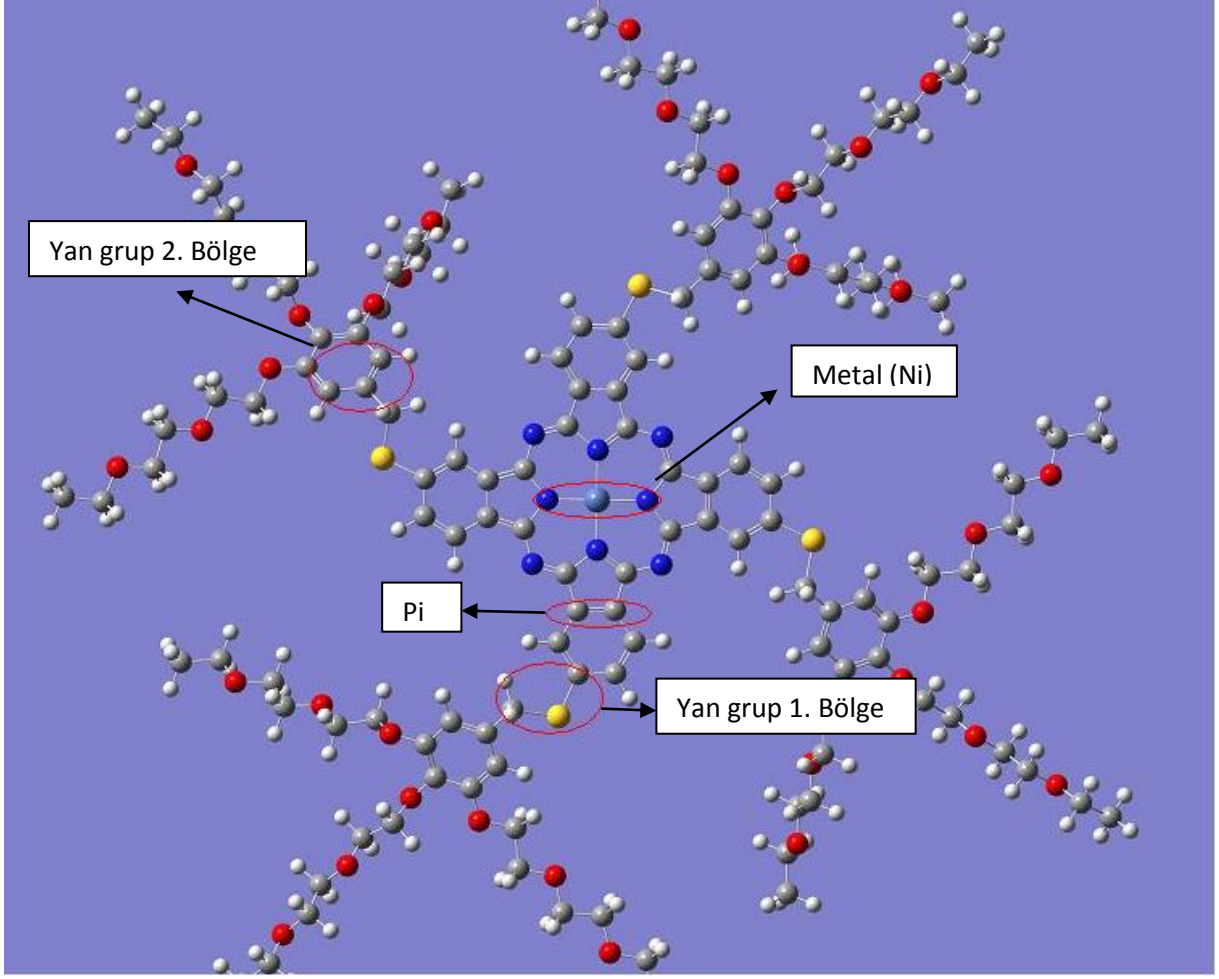
Şekil 4.5. 1 numaralı NiPc bileşiğinin yan grup numaralandırma sistemi.



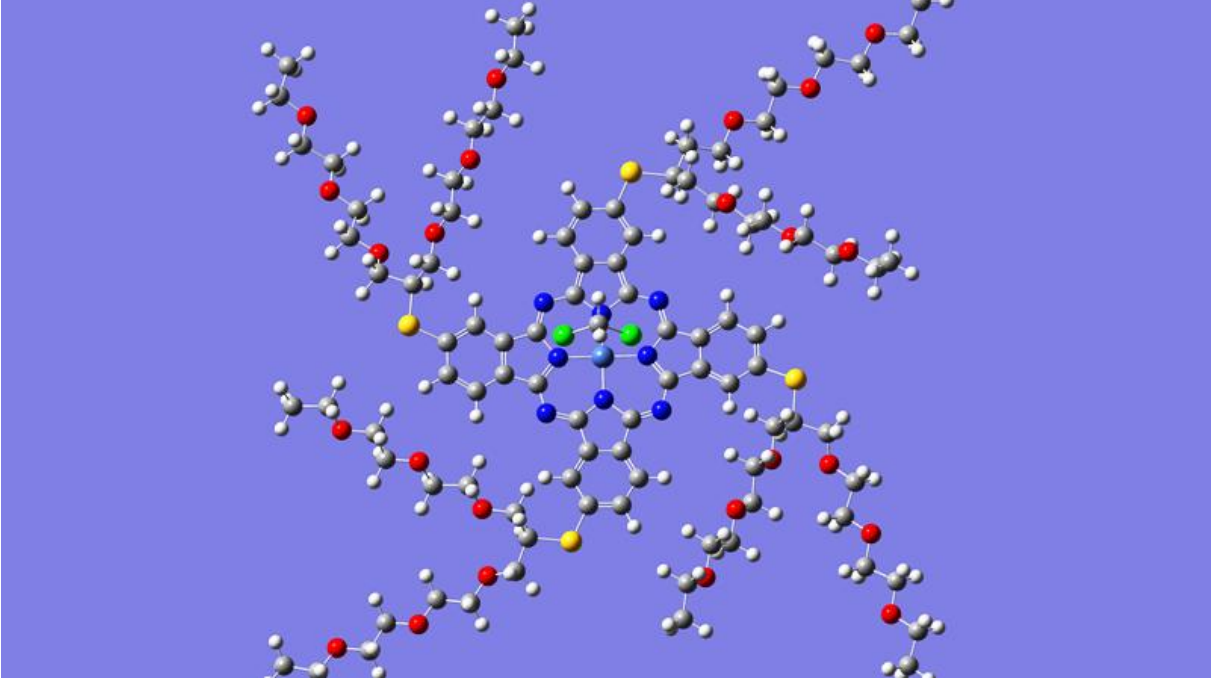
Şekil 4.6. 2 numaralı NiPc bileşiğinin yan grup numaralandırma sistemi.



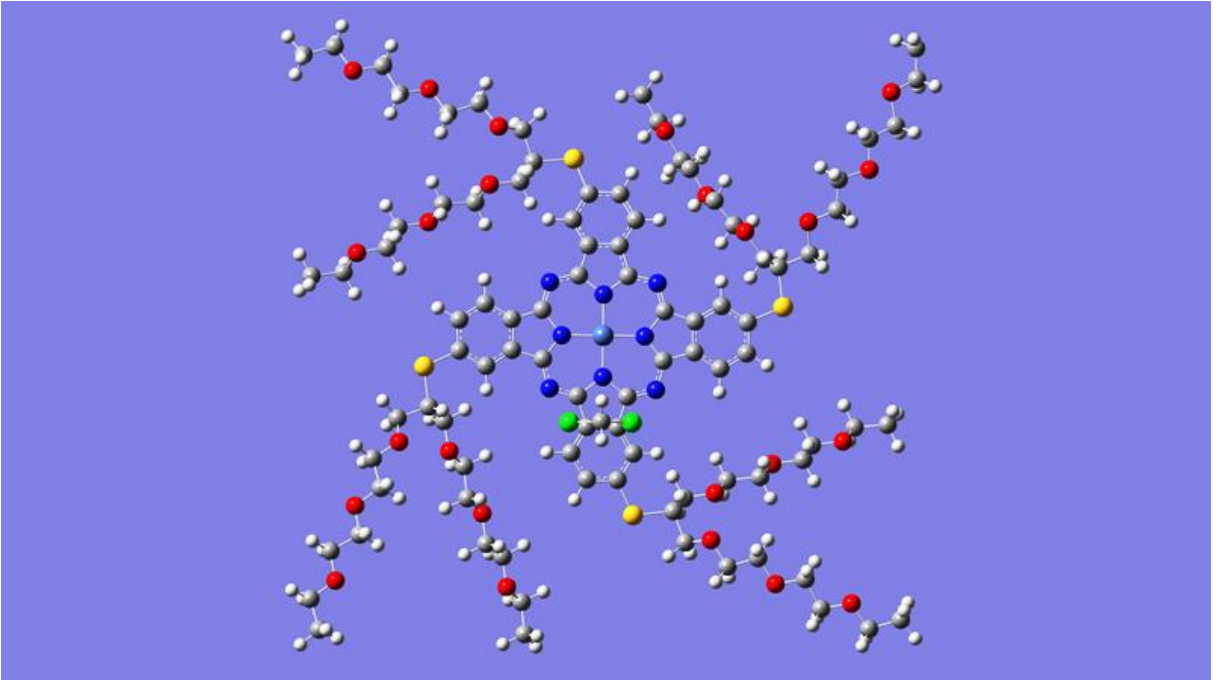
Şekil 4.7. 1 numaralı NiPc bileşiğin etkileşim bölgeleri.



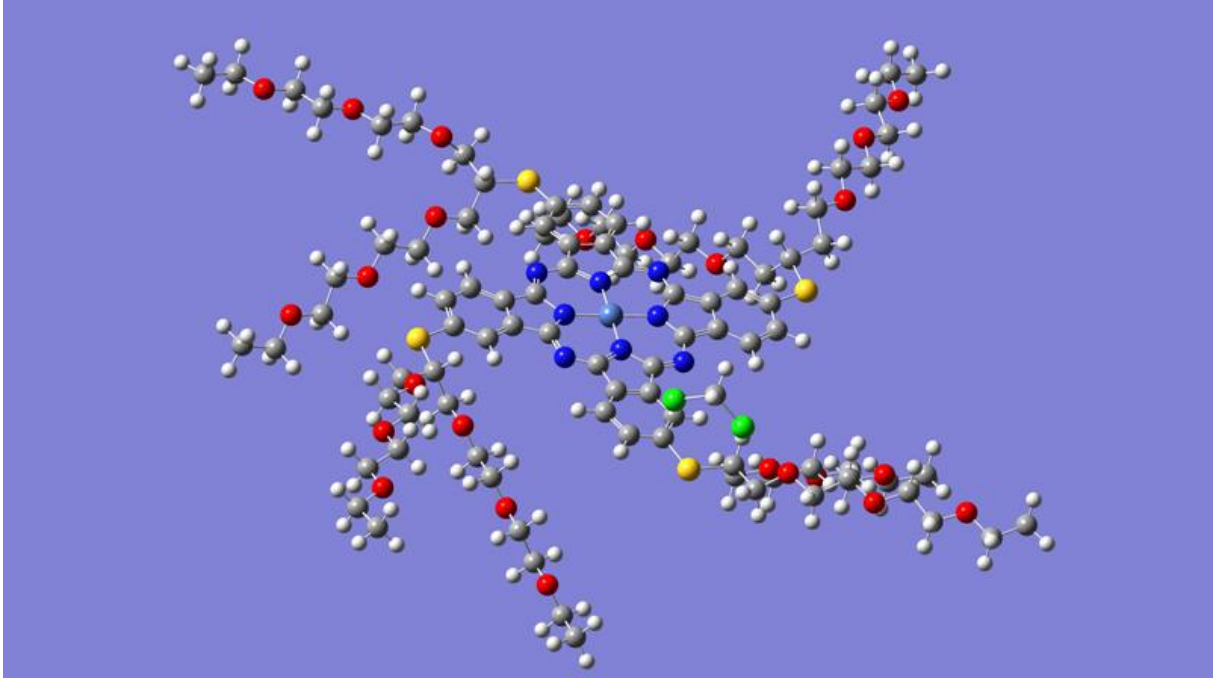
Şekil 4.8. 2 numaralı NiPc bileşiğinin etkileşim bölgeleri.



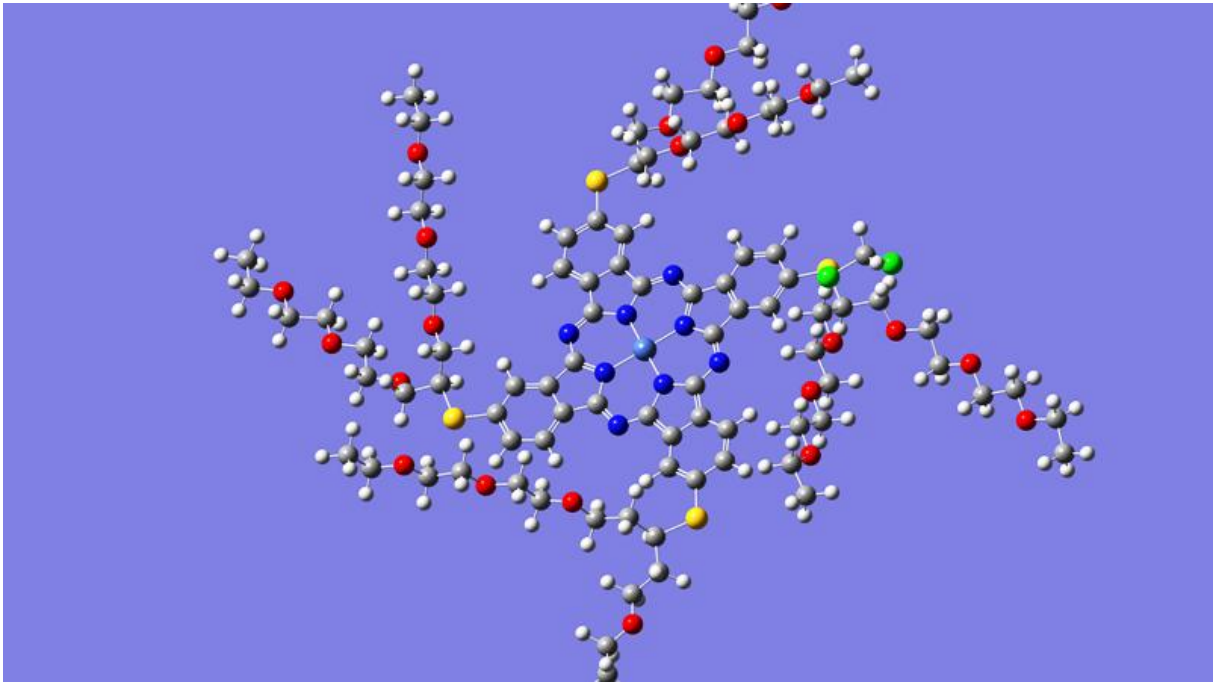
Şekil 4.9. 1 nolu NiPc bileşiği ile diklorometanın metal bölgesi üzerinden etkileşimi.



Şekil 4.10. 2 nolu NiPc bileşiği ile diklorometanın pi bölgesi üzerinden etkileşimi.



Şekil 4.11. 1 nolu NiPc bileşiği ile diklorometanın yan grup 1. bölge üzerinden etkileşimi.



Şekil 4.12. 1 nolu NiPc bileşiği ile diklorometanın yan grup 2. bölge üzerinden etkileşimi.

UOB	1 numaralı NiPc	2 numaralı NiPc	UOB	1 numaralı NiPc	2 numaralı NiPc
	NiPc→UOB	NiPc→UOB		NiPc→UOB	NiPc→UOB
Tetrakloroetilen			Toluen		
Me	N 2→Cl 3 N 3→Cl 6	N 2→Cl 3 N 3→Cl 6	Me	N 2→C5 N 3→C2	N 2→C5 N 3→C2
Pi	C 28→C 1 C 25→C 2	C 28→C 1 C 25→C 2	Pi	C 29→C 2 C 32→C 5	C 29→C 2 C 32→C 5
Yangrup B1	C 31→C 1 ygC 2→C 2	C 31→C 1 ygC 2→C 2	Yangrup B1	C 31→C 6 ygC 2→C 4	C 31→C 6 ygC 2→C 4
Yangrup B2	ygC 3→Cl 3 ygC 4→Cl 4	ygC 4→Cl 3 ygC 5→Cl 4	Yangrup B2	ygC 3→C 2 ygC 4→C 5	ygC 4→C 2 ygC 5→C 5
Trikloroetilen			P-ksilen		
Me	N 2→Cl 3 N 3→Cl 4	N 2→Cl 3 N 3→Cl 4	Me	N 2→C 5 N 3→C 6	N 2→C 5 N 3→C 6
Pi	C 28→C 1 C 25→C 2	C 28→C 1 C 25→C 2	Pi	C 29→C 3 C 32→C4	C 29→C 3 C 32→C4
Yangrup B1	C 31→C 2 ygC 2→C 1	C 31→C 2 ygC 2→C 1	Yangrup B1	C 31→C 1 ygC 2→C 5	C 31→C 1 ygC 2→C 5
Yangrup B2	ygC 3→Cl 3 ygC 4→Cl 4	ygC 4→Cl 3 ygC 5→Cl 4	Yangrup B2	ygC 3→C 3 ygC 4→C 4	ygC 4→C 3 ygC 5→C 4
Diklorometan					
Me	N 2→Cl 2 N 3→Cl 3	N 2→Cl 2 N 3→Cl 3			
Pi	C 28→Cl 2 C 25→Cl3	C 28→Cl 2 C 25→Cl 3			
Yangrup B1	C 31→Cl 2 ygC 2→Cl 3	C 31→Cl 2 ygC 2→Cl 3			
Yangrup B2	ygC 3→Cl 2 ygC 4→Cl 3	ygC 4→Cl 2 ygC 5→Cl 3			

Tablo 4.8. NiPc ile UOB ler arasında etkileşimin gerçekleştiği atomlar (yg : yangrup).

Bu moleküllerin serbest halde ve belirtilen bölgelerden etkileştirilmiş halde iken Gaussian programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile gaz (vakum) ortamında enerji değerleri hesaplanmıştır.

Bağlanma enerjileri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

Hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.9 ve Tablo 4.10. da görülmektedir.

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

ΔE : Bağlanma enerjisi

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

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

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

Tablo 4.9. 1 nolu NiPc molekülünün bazı bölgeleri ile seçilmiş bazı UOB'lerin Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış etkileşim enerjileri.

Etkileşim Enerjileri (kcal/mol)						
Etkileşim Bölgesi	Dikloro-metan	Tetrakloro-etilen	Heptan	Toluen	P-ksilen	Trikloro-etilen
Metal	175.4	145.1	951.1	363.5	483	105
Pi	217.5	435.5	663.1	311.0	334.7	313.9
Yangrup B1	274.8	2566.2	869.0	348.4	276.8	1007.6
Yangrup B2	609.8	294.7	582.9	422.7	475.4	984.2
Toplam Enerji	1277.5	3441.5	3066.1	1445.6	1569.9	2410,7

Tablo 4.10. 2 nolu NiPc molekülünün bazı bölgeleri ile seçilmiş bazı UOB' lerin Gaussian Programı B3LYP/LANL2DZ metodu ile hesaplanmış etkileşim enerjileri.

Etkileşim Enerjileri (kcal/mol)						
Etkileşim Bölgesi	Dikloro- metan	Tetrakloro- etilen	Heptan	Toluen	P-ksilen	Trikloro- etilen
Metal	179,2	147,1	997,0	398,4	495,5	132,0
Pi	271,0	453,0	459,0	333,0	362,0	391,4
Yangrup B1	377,2	910,3	1087,7	554,7	570,3	411,0
Yangrup B2	203,5	402,0	562,8	288,7	350,2	176,0
Toplam Enerji	1030,9	1912,4	3106,5	1574,8	1778,0	1110,4

Yine aynı optimize olmuş yapılar üzerinde aynı bölgeler kullanılarak. ADF programında TZP/BLYP metodu ile etkileşim enerjileri solvent (su) ve gaz (vakum) fazlarında hesaplandı.

Tablo 4.11. NiPc bileşikleri ile Diklorometan ve Tetrakloroetilen'in ADF programı TZP/BLYP metodu ile gaz ve su fazında hesaplanmış bağlanma enerjisi değerleri.

Ebağlanma (kcal/mol)				
UOB	1 numaralı NiPc (Gaz)	1 numaralı NiPc (Su)	2 numaralı NiPc (Gaz)	2 numaralı NiPc (Su)
Diklorometan				
Me	1786.71	267.31	716.25	497.00
Pi	1869.67	372.71	922.40	701.25
Yangrup B1	2022.12	524.35	1160.20	941.10
Yangrup B2	2957.08	2285.60	766.95	547.02
E TOPLAM	8635.59	3449.98	3565.81	2686.37
Tetrakloroetilen				
Me	1690.84	208.43	619.81	-1468.22
Pi	2447.14	960.51	1407.18	-597.38
Yangrup B1	8559.56	7067.17	2485.84	392.98
Yangrup B2	2085.04	604.14	1324.64	-685.08
E TOPLAM	12697.55	8840.27	5837.47	5176.77

Literatür çalışmalarına göre sensör ile algılanacak molekülün etkileşim enerjisinin düşük olması o bileşiğin iyi algılanabildiğini göstermektedir[78,79]. Ftalosiyanın sensörleri için tercih edilen algılama bölgesi metal üzerinden olmaktadır[79,75]. Metal üzerinden etkileşim enerjileri incelendiğinde düşük etkileşim enerjisine sahip olan tetrakloroetilen bileşiği en iyi algılanan UOB bileşiğidir. Yine metal üzerinden etkileşim enerji değerleri dikkate alındığında diklorometanın metal üzerinden yüksek etkileşim enerjisi değeriyle en az algılanan UOB'dir. Tüm bölgelerden yapılan etkileşimler için elde edilen toplam enerjilere bakıldığında, tetrakloroetilen için toplam enerji değerinin yüksek olmasına tetrakloroetilenin yüzey alanının genişliği sebep olmaktadır. Böylece tetrakloroetilen, NiPc molekülünün özellikle yan gurupları olmak üzere diğer bölgeleri ile çok daha fazla noktadan etkileşime girerek yüksek etkileşim enerji değerlerine sahip olmaktadır.

4.5. Moleküler Orbital Analizleri

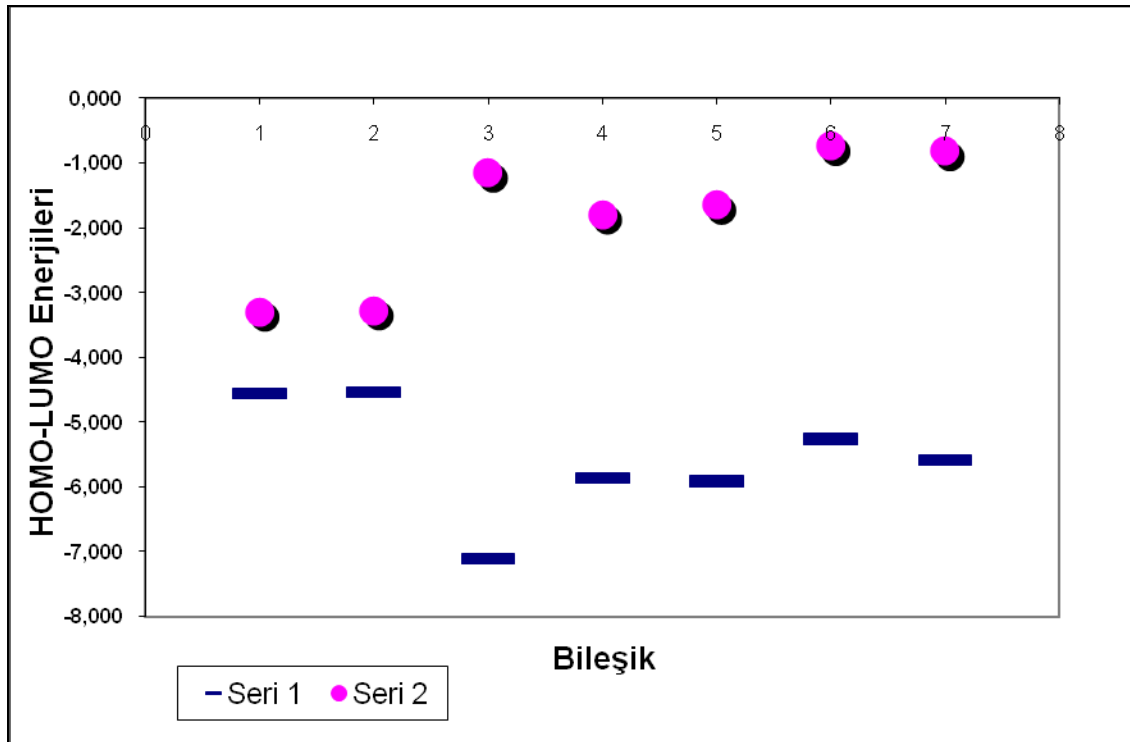
Aynı geometrik optimizasyon verileri kullanılarak NiPc ve UOB ler için serbest halde iken ve aynı etkileşim noktalarında iken DFT programı BLYP/TZP metodu kullanılarak HOMO ve LUMO değerleri hesaplandı. Bu hesaplama sonuçları serbest haldeki UOB molekülleri için Tablo 4.11'de, NiPc ve etkileşim halindeki durumlar için Tablo 4.12'de görülmektedir. Etkileşim halindeki HOMO ve LUMO değerleri hem çözücü (su) ortamında hem de gaz (vakum) ortamında hesaplanmıştır Şekil 4.13 ise NiPc ve UOB bileşiklerine ait HOMO ve LUMO değerlerinin grafiğidir.

Tablo 4.12. Bazı UOB bileşiklerinin ADF programı BLYP / TZP metodu ile hesaplanmış HOMO ve LUMO değerleri.

UOB	HOMO	LUMO	HOMO-LUMO
DİKLOROMETAN	-7,11	-1,152	5,96
TETRAKLOROETİLEN	-5,87	-1,80	4,08
TRİKLOROETİLEN	-5,91	-1,65	4,25
P-KSİLEN	-5,26	-0,74	4,52
TOLUEN	-5,59	-0,82	4,77

Tablo 4.13. 1 ve 2 numaralı NiPc bileşiklerinin Diklorometan ve Tetrakloroetilen ile etkileşimlerinin ADF programı BLYP / TZP metodu ile hesaplanmış HOMO ve LUMO değerleri.

			DİKLOROMETAN					TETRAKLOROETİLEN			
			Etkileşim Yok	METAL	Pİ	YAN GRUP 1	YAN GRUP 2	METAL	Pİ	YAN GRUP 1	YAN GRUP 2
1 nolu NiPc	GAZ	HOMO	-4,564	-3,793	-4,178	-4,273	-3,128	-4,361	-3,912	-3,110	-4,537
		LUMO	-3,304	-3,217	-3,143	-3,087	-3,043	-3,323	-3,748	-3,007	-3,292
		(HOMO- LUMO)	1,260	0,576	1,035	1,186	0,085	1,038	0,164	0,103	1,245
	SU	HOMO	-4,753	-4,043	-4,379	-4,511	-3,349	-4,648	-4,497	-3,364	-4,777
		LUMO	-3,494	-3,464	-3,398	-3,374	-3,294	-3,593	-4,168	-3,265	-3,523
		(HOMO- LUMO)	1,259	0,579	0,981	1,137	0,055	1,055	0,329	0,099	1,254
2 nolu NiPc	GAZ	HOMO	-4,538	-3,902	-4,033	-3,922	-3,834	-4,467	-3,908	-3,731	-3,743
		LUMO	-3,284	-3,291	-3,293	-3,249	-3,255	-3,397	-3,892	-3,897	-3,245
		(HOMO- LUMO)	1,254	0,611	0,740	0,673	0,579	1,070	0,016	0,166	0,498
	SU	HOMO	-4,234	-4,137	-4,212	-4,053	-3,957	-4,724	-4,155	-3,561	-4,652
		LUMO	-3,228	-3,523	-3,480	-3,491	-3,519	-3,641	-4,093	-3,503	-3,548
		(HOMO- LUMO)	1,006	0,614	0,732	0,562	0,438	1,083	0,062	0,058	1,104



Seri 1 : HOMO Enerjileri **Seri 2 :** LUMO Enerjileri

1. 1 numaralı NiPc
2. 2 numaralı NiPc
3. Diklorometan
4. Tetrakloroetilen
5. Trikloroetilen
6. P-ksilen
7. Toluen

Şekil 4.13. NiPc ve UOB moleküllerinin ADF programı BLYP/TZP metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO değerleri.

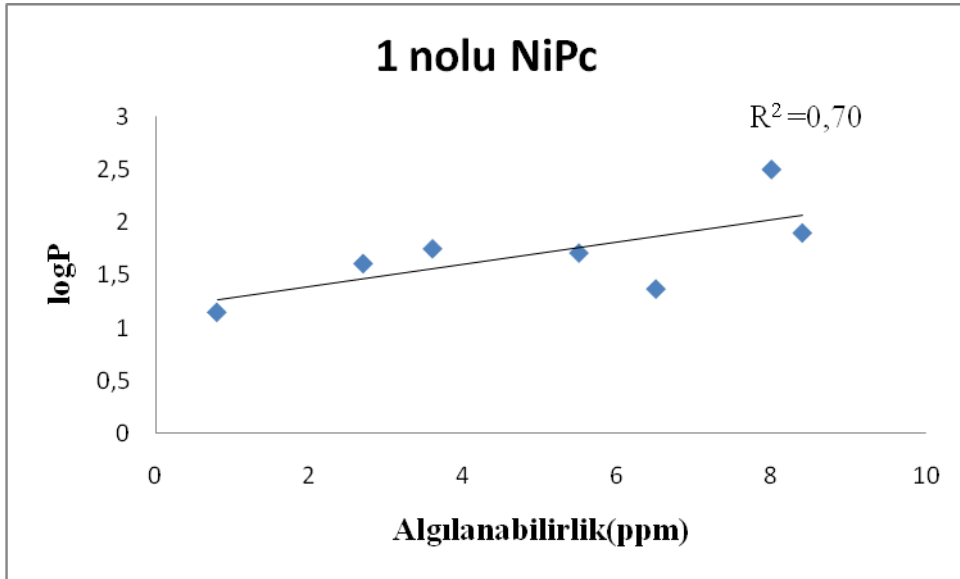
Bir bileşikte HOMO-LUMO enerji farkının düşük olması o bileşiğin donör akseptör ilişkisinin yüksek olduğunu ve algılanacak bileşik ile algılayacak bileşik arasında iyi bir elektron alış verişi gerçekleşebileceğini göstermektedir[83]. Yapılan HOMO-LUMO enerji hesaplamaları incelendiğinde gerek serbest halde iken gerekse etkileşim halinde iken diklorometanın yüksek HOMO-LUMO enerji farkı bu bileşiğin donör-akseptör ilişkisinin iyi olmadığını ve bu sebeple de iyi algılanmadığını göstermektedir. Tetrakloroetilen incelendiğinde ise serbest halde iken HOMO-LUMO enerji farkının küçük olması onu 1 ve 2 nolu NiPc bileşiklerine karşı iyi bir donör haline getirmiş ve bu sayede de algılanması yüksek

olmuştur. Etkileşim halindeki HOMO-LUMO enerjileri incelendiğinde 1 ve 2 numaralı NiPc'nin metal atomu üzerinden gerçekleşen tetrakloroetilen etkileşiminde HOMO-LUMO enerji farkı diklorometanın aynı bölgeden yaptığı etkileşimdeki HOMO-LUMO enerji farkından daha büyük olduğu görülmektedir. Fakat 1 nolu NiPc molekülünde aynı etkileşim bölgesi için HOMO ve LUMO enerji değerleri ayrı ayrı incelendiğinde tetrakloroetilenin HOMO ve LUMO enerji değerleri diklorometaninkinden sırasıyla 0.568eV ve 0.106eV daha küçüktür. 2 numaralı NiPc bileşiği için ise tetrakloroetilenin HOMO ve LUMO enerji değerleri diklorometandan sırasıyla 0.565eV ve 0.106eV daha küçük olduğu görülmektedir. Daha düşük HOMO-LUMO enerji değerlerine sahip olan tetrakloroetilenin metal üzerinden yaptığı etkileşimde bu bölgedeki donör-akseptör ilişkilerinin güçlü olduğu ve daha iyi algılanmaya neden olduğu söylenebilir.

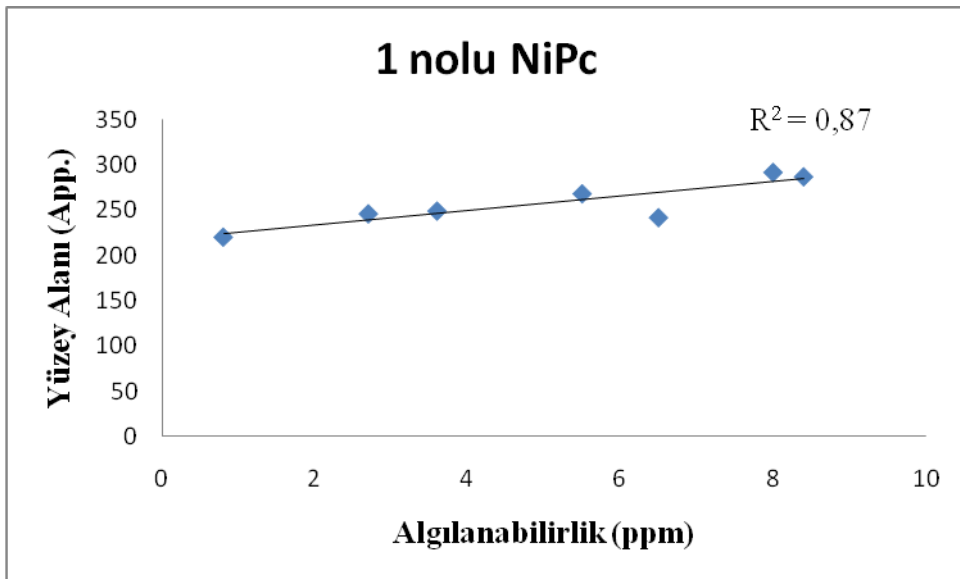
4.6. Deneysel Veriler

Bu tez çalışmasından elde edilen hesapsal sonuçlar, Harbeck ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel sensör ölçüm verileri dahilinde yorumlanmıştır[84].

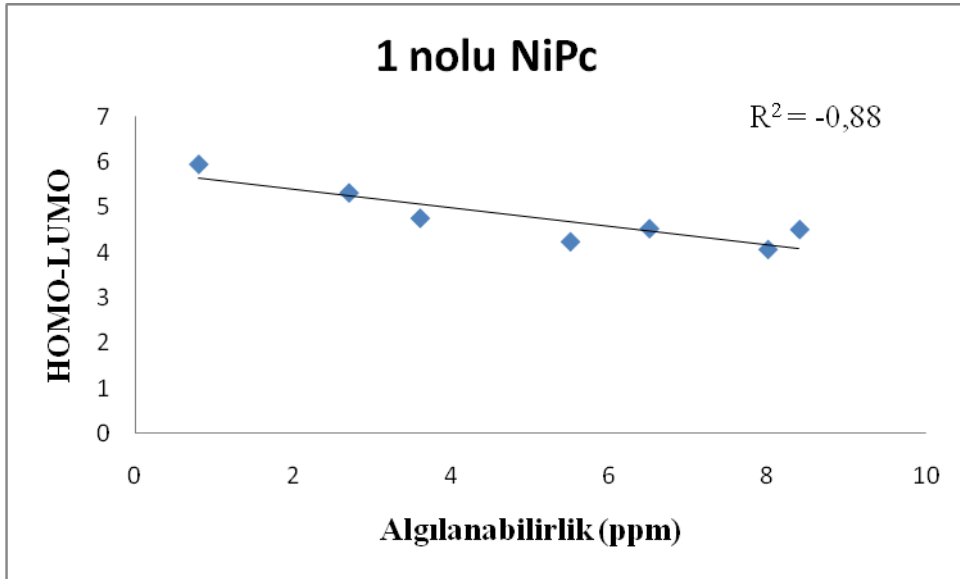
Şekil 4.14-19 grafiklerinde bu deneysel veriler ile hesaplanan bazı değerlerin karşılaştırması yapılmış ve her grafik için korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.



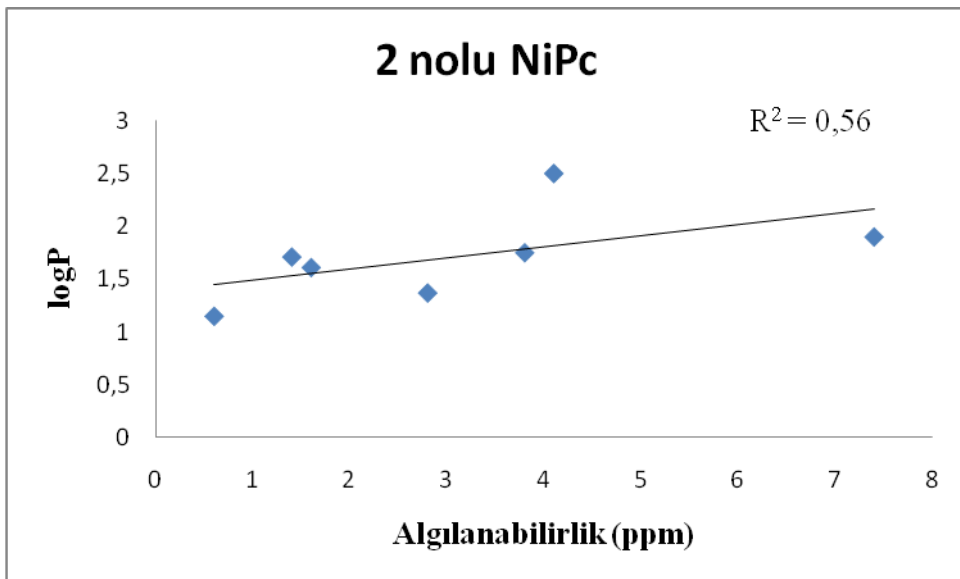
Şekil 4.14. 1 numaralı NiPc bileşiği tarafından UOB'lerin deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan logP grafiği. (R^2 = korelasyon katsayısı)



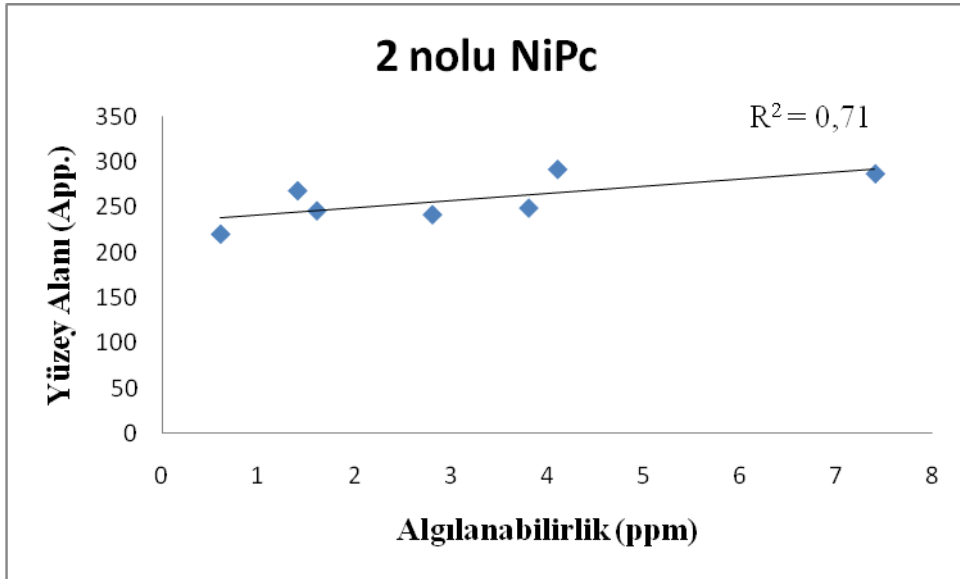
Şekil 4.15. 1 numaralı NiPc bileşiği tarafından UOB'lerin deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan yüzey alanları grafiği. (R^2 = korelasyon katsayısı)



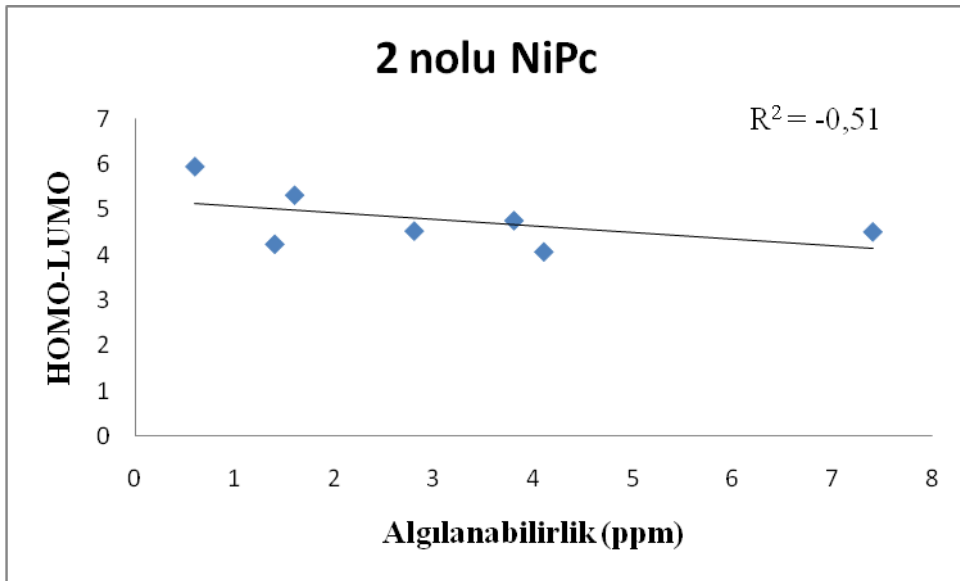
Şekil 4.16. 1 numaralı NiPc bileşiği tarafından UOB'lerin deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan HOMO-LUMO grafiği. (R^2 = korelasyon katsayısı)



Şekil 4.17. 2 numaralı NiPc bileşiği tarafından UOB'lerin deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan yüzey alanları grafiği. (R^2 = korelasyon katsayısı)



Şekil 4.18. 2 numaralı NiPc bileşiği tarafından UOB'lerin deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan yüzey alanları grafiği. (R^2 = korelasyon katsayısı)



Şekil 4.19. 2 numaralı NiPc bileşiği tarafından UOB'lerin deneysel algılanabilirlik değerlerine karşı UOB'lerin hesaplanan HOMO-LUMO grafiği. (R^2 = korelasyon katsayısı)

1 numaralı NiPc bileşiği için yapılan hesaplamalar ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında HOMO-LUMO değerleri ve yüzey alanlarının korelasyon katsayılarının

büyük olduğu görülmektedir. Buradan da 1 numaralı NiPc bileşiği için HOMO-LUMO ve yüzey alanı değerlerinin algılanma için etkili olduğu yorumu yapılabilir.

2 numaralı NiPc bileşiği için yapılan hesaplamalarla deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında ise logP değerinin en az etkili faktör olduğu görülmektedir. 2 numaralı bileşik için bulunan logP değeri incelendiğinde (bkz. Tablo 4.5.) bu değerin -6,41 olduğu görülmektedir. Bir bileşiğin logP değerinin negatif değerlerde olması bileşiğin hidrofilik özellikte olduğunu göstermektedir. Molekülün hidrofilik olması ise yüzeyinde su moleküllerinin daha fazla tutunmasına ve algılanacak UOB'lerin algılanmasını zorlaştırmaktadır. Yüzey alanı büyük olan UOB'ler ise NiPc yüzeyinde daha fazla atomu görmektedir ve bu sebeple de algılanma oranları artmaktadır. 2 numaralı NiPc için hesaplanan yüzey alanı değerleri ile deneysel algılanma değerleri arasında en yüksek korelasyonun kurulduğu görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada tetra poliookso sübtitüentli nikel ftalosiyanınların bazı UOB bileşikleriyle olan sensör etkileşimleri incelenmiştir. Bunun için DFT yöntemleri ile moleküllerin önce geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Geometrik optimizasyon neticesinde elde edilen yapıların geometrik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açıları) literatürdeki deneysel değerlerine çok yakındır. Geometrik optimizasyon sonrasında etkileşim enerjileri, moleküler orbital analizleri, Mulliken yükleri, NBO analizleri ve dipol moment hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca logP ve yüzey alanı özellikleri de hesaplanmıştır.

Yapılan tüm hesaplamalar neticesinde incelenen NiPc bileşiklerinden 1 numaralı NiPc molekülünün 2 numaralı NiPc bileşiğinden daha iyi algılama özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Yine aynı şekilde tetrakloroetilenin seçilen UOB'ler içerisinde en iyi algılanan bileşik olduğu görülmektedir. Diklorometan ise bu UOB'ler içerisinde en az algılanabilen bileşiktir.

Bu tez çalışması kullanılan NiPc bileşikleri için sensör özelliklerinin incelenmesi açısından bir ilk olmuştur. Ayrıca logP, yüzey alanı, moleküler orbital ve dipol moment değerleri gibi özellikler sensör çalışmaları için daha önce bu kadar detaylı incelenmemiştir. Yapılan bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında yeni sensör molekülleri dizayn edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Durmuş, M., *Yeni Tip Periferal ve Nonperiferal Alkoksü Süstitüe FtalosiyanınTürevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*, Gebze, 2004.
- [2] Braun, A., ve Tcherniac, J., *Über die producte der einwurgung von acetanhydrid auf phthalamid*, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1907; 2709-2714.
- [3] De Diesbach, H ve Von Der Weid, E., *Quelques sels complexes des odinitriles avec le cuivre la pyridine*, *Helvetica Acta*, 1927; 886-887
- [4] Dandirge, A.G., Drescher, H.A.E., ve Thomas, J., *Dyes*. Britsh Patent, 1929
- [5] Linstead, R.P. ve Lowe, A. R., *J. Chem. Soc.*, 1934; 1031
- [6] Robertson, I.M., *J. Chem. Soc.*, 1935; 615
- [7] Melson, G. A., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York, ch. 7, 1979; 461-512
- [8] Sleven, J., Walrand C. Ve Binnesmans K., *Synthesis, spectral and Mesomorphic, Properties of Octa-Alkoxy Substitued Phthalocyanine Ligands and Lantanide Complexes*, *Materials Science and Engineering C*, 18, 2001; 229-238.
- [9] Reddy, R.K. ve Keshavayya, J., *Synthesis of Symemetrically Substitued Octabromophthalocyanine Pigment and Their Characterisation*, *Dyes and Pigment*, 53, 2002; 187-194.
- [10] Mckeown Neil B., *Chemistry of Solid Materials 6, Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure And Function*, London, 1998.
- [11] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R. ve Williams, A.L., *Methods of Organic Chemistry*, Vol. E9 d, New York, 1998; 717-833.
- [12] McKeown, N.B., *Phthalcyanine Material Synthesis, Structure and Function*, Cambiridge, 1998.
- [13] Durmuş, M., *Yeni Tip Periferal ve Nonperiferal Alkoksü Süstitüe FtalosiyanınTürevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*, Gebze, 2004.
- [14] Tomado, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., *Syntehis of Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases*, *Chem Lett.*, 1980; 1277-1280.

- [15] Byrne, G.T., Linstead, R.P., and Lowe, *Phthalocyanines. Part II. Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivates from o-Cyanobenzamid and Phthalimid*, J. Chem. Soc., 1934; 1017
- [16] Gök, Z.H., *Karışık Donörlü Makrosiklik Grup İçeren Yeni Ftalosiyanin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Trabzon 2006.
- [17] Tomado, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., *Synthesis of Metallo Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases*, Chem Lett., 1983; 313
- [18] K.M. Kadish, K.M. Smith ve R. Guillard. *The Porphyrin Handbook*, Vols 1-20 Academic Press, San Diego, CA; 2000-2003
- [19] Hamuryudan, E., Merey, S. Ve Bayır, Z.A., *Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Grups*, Dyes and Pigments, 59, 2003; 263-268
- [20] Lee L.K., Sabelli N.H. ve Le Breton P.R. *Journal of Physic Chemstiry*, 1982; 86
- [21] Taube R. *Pure Appllied Chemistry*, 1974; 38(3); 427
- [22] Lever, A.B.P., *Adv. Inorganic Chem. Radiochem*, 7, 1965; 27.
- [23] Zhou Z., Josse F., Göpel W., Öztürk Z.Z., ve Bekaroğlu Ö. *Appl. Organomet. Chem.*1996; 10: 557
- [24] Kalkan, A., *Bifenil sübstitüentler içeren ftalosiyaninler, Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 2007.
- [25] Han, J., Jaung, Y. and Ahn, H., 2008. *Study of the thermal decomposition of tetrapyrazino[2,3-b]indoloporhyrazine films*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 313-314, 545-548.
- [26] Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R., 2000. *The Porhyrin Handbook*, Volume 19 , Academic Press, Amsterdam.
- [27] Phillips D., In *Progress in Reaction Kinetics* Kemp T.J., Donovan R.J. ve Rodgers M.A.J. 1997: 22; 3,175

- [28] Moussavi M., De Cian A., Fischer J. ve Weiss R. *Inorg. Chem.*, 1988; 27: 1287.
- [29] Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989; 28: 1445.
- [30] Majumdar, S.H., Bandyopadhyay, A., and Pal, A. J., 2003. *Data-storage devices based on layer-by-layer self-assembled films of a phthalocyanine derivative*, *Organic Electronics*, 4, 39-44.
- [31] Piechocki C., Simon J., Skoulios D., Guillon D. ve Weber P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982; 104: 5245.
- [32] Guillon D., Weber P., Skoulios D., Piechocki C. ve Simon J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985; 130: 223.
- [33] Fraden J., *Handbook of Modern Sensors : Physics, Designs and Applications* 3rd Edt., Springer 2003; 1-2.
- [34] D. K. Schroder *Semiconductor Material and Device Characterization*, Mc Graw Hill, New York, 1999;
- [35] Göpel W., Hesse J., Zemel J. N. *Sensors* , 1989
- [36] Seiyama T., Kato A., Fujushi K., and Nagatani M., *Analytical Chemistry* 1962; 34,1502.
- [37] Taguchi N., *Japan Patent*, 1962; 45-38200
- [38] Martellucci, S., 2000. *Optical Sensors and Microsystems : New Concepts, Materials, Technologies*, Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers. 350 p.
- [39] Glenview I. L. *General Information for TGS Sensors*, Rev 6.98 Figaro USAInc, 1998
- [40] Zhou R., Josse F., Gopel W., Ozturk Z., Bekaroglu O., *Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors*, *Appl. Organomet. Chem.* 10 1996; 557.
- [41] Sauerbrey G., 2. *Phys.* 155,206 (1959).
- [42] Huang H., Zhou J., Chen S., Zeng L., Huang Y., *A Highly Sensitive QCM Sensor Coated with Ag⁺-ZSM-5 film for medical diagnosis*, *Sensor and Actuators B* 101 2004; 316-321.

- [43] O'Sullivan C.K., Guilbault G.G., *Review Commercial Quartz Crystal Microbalances-Theory and Applications*, Biosens, Bioelectron. 14 (1999) 663-670.
- [44] Ryabtsev S.V., Shaposhnick A.V., Lukin A.N., Domashevskaya E.P., *Application of Semiconductor Gas Sensors of Medical Diagnostics*, Sensors Actuators B 59 1999; 26-29
- [45] Kurosawa S., Kamo N., Matsui D. and Kobatake Y., *Anal. Chem.* 62, 353 (1990).
- [46] Ju Y.H., Hsieh C., Liu C.J., *Thin Solid Films* 342, 1999; 238–243
- [47] Snow A.W., Jarvis N.L., *Journal of American Chemical Sociate* 106, 1984; 4706–4711
- [48] Açıkbaz Y., Evyapan M., Ceyhan T., Çapan R., Bekaroğlu Ö., *Sensors and Actuators B* 123, 2007; 1017-1024
- [49] McKeown N.B., Chambrier I., Cook M.J. *Journal of Chemical Sociate Perkin Trans 1*, 1990; 1169–1177
- [50] Maute M., Raible S., Prins F.E., Kern D.P., Ulmer H., Weimar U., Göpel W., *Sensors and Actuators B* 58, 1999; 505–511
- [51] Kim B.H., Maute M., Prins F.E., Kern D.P., Croitoru M., Raible S., Weimar U., Göpel W., *Microelectronic Engineering* 53, 2000; 229–232
- [52] Fietzek C., Bodenhöfer K., Haisch P., Hees M., Hanack M., Göpel W. *Sensors and Actuators B*, 65, 2000; 85–97
- [53] Pires J., Carvalho A., Carvalho M. B., *Adsorption of Volatile Organic Compounds in Y-Zeolites and Pillared Clays*, Microporous and Mesoporous Materials, 2001; 43, 277-287
- [54] Robinson J., Nelson W.C., National Human Activity Pattern Survey Data Base. *United States Environment Protection Agency, Research Triangle Park*, 1995
- [55] Lee S.C, Lam S, Fai H.K. *Characterization of VOC's, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber*. Build. Environ. 2001. 36:837-842.

- [56] Greater Vancouver Regional District, 1999. Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Greater Vancouver 1990-1996, Air Pollution Inquiry and Reporting 604, 6777
- [57] Maroni M., Seifert B., Lindvall T. *Indoor Air Quality –A Comprehensive Reference Book*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [58] Norback D, Bjornsson E, Janson C, Widstorm J, Boman G. *Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces*. Occupational and Environmental Medicine. 1995; 52(69): 388-395.
- [59] Sandmeyer E.E. *Aromatic Hydrocarbons*. 1982; 3253-3431, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd Edition, Wiley, New York.
- [60] US EPA. *Office equipment: design, indoor air emissions, and pollution prevention opportunities*. EPA-600/R-95-045, US EPA/Air and Energy Engineering Research Laboratory, 1995.
- [61] Wolkoff P., Wilkins C.K., Clausen P.A., Larsen K. *Comparison of Volatile Organic Compounds From Processed Paper and Toners From Office Copiers and Printers: Methods, Emission Rates, and Modeled Concentrations*. Indoor Air. 1993; 3:113-123
- [62] Groes L., Pejtersen J., Valbjorn O. *Perceptions and Symptoms as a Function of Indoor Environmental Factors and Building Characteristics in Office Buildings*. In Proceedings of the Sixth International Conference on Indoor Air Quality and Climate 1996; Vol 4. Nagoya, Japan.
- [63] Sorokin A.B., Mangematin S., Pergrale C., *Selective oxidation of aromatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts*, Journal of Molecular Catalysis, 2002; 267-281
- [64] Stewart J.J.P., *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Publishers Inc., USA.
- [65] Love J.P., *Quantum Chemistry*, New York, 1978
- [66] Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, 2001.
- [67] Schlick T., *Optimization Methods in Computational Chemistry*, 2002.
- [68] Robert R., Gotwals Jr., Shawn C., *A Chemistry Educator's Guide to Molecular Modeling* 2007.

- [69] Hehre W.J., *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations* Wavefunction, Inc, Irvine, USA, 2003.
- [70] Joshi Y. V., Thomson K. T., *Embedded Cluster (QM/MM) Investigation of C6 Diene Cyclization in H2SM-5*, *Journal of Catalysis*, 2005, 230, 440-463.
- [71] Z. Liu et al. *Spectrochimica Acta Part A* 67 2007; 1232–1246.
- [72] B. Szczeponiak ve P. Bragiel, *The influence of oxygen adsorbtion on the electronic structure of copper phthlocyanine*. *Vacuum* 1995; 46, 465
- [73] L. Lozzi et al. / *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2004; 137–140, 101–105
- [74] Bialek B, *Optica Applicata*, 2005; 35, 323-328.
- [75] Fietzek C., Mack H-G. *Journal of Molecular Modelling*, 2007; 13, 11-17.
- [76] 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.
- [77] Uttiya S., Kerdcharoen T., Vatanayon S., *Journal of the Korean Physical Society*, 2008; 52, 1575-1579.
- [78] N. L. Tran, F.I. Bohrer, W.C. Trogler, A.C. Kummel *The Journal of Chemical Physics* 2009; 130, 204307 .
- [79] Dultsev, Fedor *Search for Receptor Groups for Use in Chemical Gas Sensors*, *Analytical Letters*, 2008; 41: 18, 3397 — 3410.
- [80] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988; 38,3098.
- [81] Lee, C.; Yang, W. Ve Parr, R. *Phys. Rev.* 1988; 37, 785.
- [82] Hay, P. J. ve Wadt, W.R. . *J. Chem. Phys.* 1985; 82, 299.
- [83] Z. Wen, L. Tian-mo / *Physica B* 405 (2010) 1345–1348
- [84] M. Harbeck et al. / *Sensors and Actuators B* 150 2010; 346–354

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Gebze’de doğan İsmail DÜLGER, ilk, orta ve lise eğitimini Gebze’de tamamlamıştır. 2006 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.