

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİN TEMELLİ METAL ORGANİK KAFES
YAPILAR İÇEREN HİBRİT MALZEMELERİN UÇUCU
ORGANİK BİLEŞİKLERE KARŞI SENSÖR ÖZELLİKLERİ

MELİKE ATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF.DR. AYŞE GÜL GÜREK

MAYIS 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİN TEMELLİ METAL ORGANİK KAFES
YAPLAR İÇEREN HİBRİT MALZEMELERİN UÇUCU
ORGANİK BİLEŞİKLERE KARŞI SENSÖR
ÖZELLİKLERİ

MELİKE ATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF.DR. AYŞE GÜL GÜREK
2. DANIŞMAN: DOÇ.DR. İLKE GÜROL

MAYIS 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**SENSOR PROPERTIES OF HYBRID MATERIALS
CONTAINING PTHALOCYANINE BASED METAL
ORGANIC FRAMEWORKS AGAINST VOLATILE
ORGANIC COMPOUNDS**

MELİKE ATAŞ

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: PROF.DR. AYŞE GÜL GÜREK
2. ADVISOR: DOÇ.DR. İLKE GÜROL

MAYIS 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 27/01/2025 tarih ve 2025/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/05/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melike ATAŞ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Devrim ATILLA

ÜYE

: Doç. Dr. Necmettin KILINÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Metal-organik kafes yapılar (MOF'lar) ya da başka bir deyişle gözenekli koordinasyon polimerleri hem inorganik hem de organik bileşenlerin özelliklerini aynı yerde toplayabilen gözenekli kristal yapılardır. Son yıllarda araştırmacıların dikkatini üzerlerine çeken bu yapıların sentezleriyle ilgili yapılan çalışmalar oldukça hız kazanmıştır. MOF'lar muazzam yapısal çeşitlilik ve istenilen özelliklere sahip malzemelerin oluşturulması için geniş imkanlar sunan modüler bir yapıya sahiptirler. Ayarlanabilir gözenek boyutları ve işlevsellikleri ile oldukça yüksek yüzey alanları gösterebilirler. MOF'lar çok yönlü fonksiyonel düzene sahip organik ve inorganik yapıtaşları içeren gözenekli malzemeler olduklarından, neredeyse sonsuz kombinasyonu, gözenek boyutu, şekli, yapısındaki büyük esnekliği ve çok çeşitli fonksiyonları ile kapsülleme gibi önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikleri ile gaz depolama ve ayırma, kataliz, su iyileştirme biyomolekül kapsülleme, sensör, elektronik vb.gibi farklı uygulama alanlarında tercih edilmektedirler. Yüksek gözenekliliğe sahip olduklarından hidrojen ve metan gibi moleküllerin depolanmasından karbondioksitin ayrışmasına kadar benzersiz görevleri gerçekleştirebilirler. MOF'ların sentezlenmesinde kullanılan farklı fonksiyonel organik ligand aileleri arasında, porfirin ve ftalosiyanın bazı ligandlar, çeşitli uygulamalar için benzersiz geometrileri ve çok yönlü işlevsellikleri dolayısıyla ilgi görmüştür.

Ftalosiyanınler(Pc) keskin mavi-yeşil renkli, oldukça sağlam, iki boyutlu 18 π -elektron konjuge sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Makrohalkada merkezi koordinasyon boşluğuna periodik tablodaki birçok elementinin; aromatik kısma ise periferik ve nonperiferik konumlarda çeşitli fonksiyonel sübstituentlerin bağlanmasıyla ftalosiyaninlere katalitik, elektrokromik, elektriksel iletkenlik, fotovoltajik, fotoiletkenlik, ışık absorpsiyonu, foto uyarıcı, kimyasal sensörlük gibi çeşitli özellikler kazandırmak mümkündür. Literatürde genel olarak porfirin temelli MOF'ların sentezi ve bunların çeşitli uygulamalarına yönelik çalışmalar yer alırken ftalosiyanın bazı MOF'larla ilgi daha az sayıda literatüre rastlanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında Cu(II)Pc ve LuPc₂ ftalosiyanınler ile MOF'lar (MOF-5-MOF-801) kullanılarak elde edilecek hibrit malzemelerin çeşitli organik uçucu bileşiklere karşı sensör özellikleri iletkenliğe dayalı IDT tekniği kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Metal Organik Kafesler (MOF), Sensör, Uçucu Organik Bileşikler (VOCs).

ABSTRACT

Metal-organic frameworks (MOFs) or in other words, protected polymers are self-sufficient crystal structures that can be played with the same properties both inorganically and organically. In recent years, studies on the synthesis of these structures, which have attracted the attention of researchers, have accelerated considerably. MOFs have a modular structure that offers extensive possibilities for products with enormous structural diversity and desired products. They will be able to show quite high surface areas with adjustable dimensions and functionalities. MOFs have important nutrition such as self-contained features, almost infinite number, their own color, shape, large filling in their structure and encapsulation with a wide range of densities, containing organic and inorganic building blocks with versatile functional order. With these features, they are preferred in different application areas such as gas storage and separation, catalysis, biomolecule encapsulation using water, sensors, electronics, etc. Since they have high properties, they can realize unique distributions from the presence of molecules such as hydrogen and methane to particles. Among the different functional organic ligand families used in the synthesis of MOFs, porphyrin and phthalocyanine based ligands have received general attention due to their unique geometries and versatile functionalities for various applications.

Phthalocyanines (Pc) are sharp blue-green colored, highly rigid, two-dimensional aromatic macrocyclic images with 18 π -electron conjugated system. The coordination of the center in the macrocycle allows them to have many elements from the periodic table; and various functional substituents are attached to the aromatic part at peripheral and non-peripheral positions, thus enabling phthalocyanines to achieve various properties such as catalytic, electrochromic, electrical conductivity, photovoltaic, photoconductivity, light absorption, photoreproducibility, and chemical properties. While the literature generally includes studies on the synthesis of porphyrin nickel MOFs and their various applications, there is less literature on phthalocyanine based MOFs.

Hybrid materials to be obtained using Cu(II)Pc and LuPc2 phthalocyanines and MOFs (MOF-5-MOF-801) within the scope of this study are determined using IDT based on sensor conductivity against various organic components.

Keywords: Pthalocyanine, Metal Organic Frameworks (MOFs), Sensor, Volatile Organic Compounds (VOC s).

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince minnet duygumu ifade edecek kelime bulamadığım, akademik bilgisi ile yolumu aydınlatan, her konuda yardımcı olan ve desteğini hep hissettiğim Çok Sevgili ve Saygıdeğer Danışman Hocam Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarımı sürdürdüğüm TÜBİTAK MAM 3B MÜKEMMELİYET MERKEZİ'nde bulunan çalışmalarında bilgi birikimi ile bana destek olan ve yol gösteren Eş Danışman Hocam Sevgili Doç. Dr. İlke GÜROL'a teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım süresinde yardımlarını eksik etmeyen Saygıdeğer Hocam Doç. Dr.Cihat TAŞALTIN'a teşekkür ediyorum.

TÜBİTAK 3B MÜKEMMELİYET MERKEZİ'nde bulunan çalışma arkadaşlarım Günseli GÜNEY, Duygu NUHOĞLU, Esra KUŞ'a teşekkür ediyorum.

Gebze Teknik Üniversitesi'nde bulunan Sevgili Arş. Gör. Gizem GÜMÜŞGÖZ ÇELİK'e ilgisinden, bilgi paylaşımından ve arkadaşlığından ötürü teşekkür ediyorum. Laboratuvar da birlikte çalıştığım Kıymetli arkadaşım Büşra AKYOL'a teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışması Gebze Teknik Üniversitesi GTÜ BAP 2023-A-101-17 nolu BAP projesi kapsamında yapılmış olup, finansal destek sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne sağladığı desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca her konuda bana destek verip inanan, ellerini hep üzerimde hissettiğim, almış olduğum kararlarda arkamda duran Canım Annem, Canım Babam ve Canım Kardeşime hayatımda iyi ki oldukları için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. FTALOSİYANİNLER	2
2.1. Ftalosiyanınlerin Adlandırılması	4
2.2. Ftalosiyanınlerin Kimyasal Özellikleri	5
2.3. Ftalosiyanınlerin Fiziksel Özellikleri	6
2.4. Ftalosiyanınlerin Çözünürlük Özellikleri	7
2.5. Ftalosiyanınlerin Agregasyon Özellikleri	8
2.6. Ftalosiyanınlerin Spektroskopik Özellikleri	10
2.6.1. UV/VİS Spektrumu	10
2.6.2. FTIR Spektrumu	11
2.6.3. NMR Spektrumu	11
2.6.4. Kütle Spektrumu	12
2.7. Ftalosiyanınleri Saflaştırma Yöntemleri	12
2.8. Ftalosiyanın Türleri	13
2.8.1. Metalsiz Ftalosiyanınler	13
2.8.2. Metalli Ftalosiyanınler	13
2.9. Ftalosiyanınlerin Sentez Yöntemleri	14
2.9.1. Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi	14
2.9.2. Metalli Ftalosiyanın Sentezi	15
2.10. Ftalosiyanınlerin Kullanım Alanları	15
3. METAL ORGANİK KAFESLER	18
3.1. Metal Organik Kafes Sentez Yöntemleri	19
3.1.1. Solvotermal/Hidrotermal Yöntem	20
3.1.2. Mikrodalga Yöntemi	22
3.1.3. Sonokimyasal Yöntem	22
3.1.4. Elektrokimyasal Yöntem	23
3.1.5. Yavaş Buharlaştırma Yöntemi	23
3.1.6. Mekanokimyasal Yöntem	24
3.2. Metal Organik Kafeslerin Karakterizasyon Yöntemleri	25
3.3. Metal Organik Kafeslerin Uygulama Alanları	26
3.3.1. Sensör Uygulamaları	26
4. SENSÖRLER	27
4.1. Sensör Türleri	28
4.1.1. Gaz Sensörleri	28
4.1.2. Gaz Sensör Parametreleri	29
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	31
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve BULGULAR	33

6.1. Ftalosiyenin Sentezi	33
6.1.1. 4-hegziltiyolftalonitril Sentezi	33
6.1.2. Tetrakis-heksiltiyo-ftalosiyanimato-bakır(II) Sentezi	32
6.1.3. Lutesyum Bis-Ftalosiyenin Sentezi	35
6.2. Metal Organik Kafes Sentezi	38
6.2.1. MOF-5 Sentezi	42
6.2.2. MOF-801 Sentezi	45
6.3. Gaz Sensör Sistemi	49
6.3.1. IDT Sensör Katmanları	51
6.4. Ftalosiyenin Bazlı MOF Kompozitlerin Sensör Ölçümleri	51
6.4.1. Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu	53
6.4.2. Kompozit Malzemelerin Sensör yanıtları	65
7. SONUÇLAR ve YORUMLAR	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	90
EKLER	91

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<i>cm</i>	: Santimetre
π	: Pi
ε	: Dielektrik sabiti
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrokopisi
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
IDT	: İnterdigital dönüştürücü
MALDİ-TOF	: Matriks-destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyonu
MOF	: Metal organik kafes
MPc	: Metalli ftalosiyanin
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
P	: Porfirin
Pc	: Ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik terapi
Pz	: Porfirazin
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TLC	: İnce kağıt kromatografisi
UOB	: Uçucu organik bileşik
UV-Vis	: Ultraviyole görünür spektroskopi
XRD	: X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Metal ve metalsiz ftalosiyanin yapısı.	2
Şekil 2.2: Ftalosiyaninlerin porfirinler ile ilişkisi.	4
Şekil 2.3: Ftalosiyanin yapılarında numaralandırma sistemi.	5
Şekil 2.4: Unsubstitüe ve klor sübstitente Cu(II)ftalosiyaninler.	7
Şekil 2.5: Agraga olmuş ve agraga olmamış ftalosiyanin yapısı.	9
Şekil 2.6: Metalli ve metalsiz ftalosiyaninin UV-Vis spektrumu.	10
Şekil 2.7: Ftalosiyanin başlangıç maddeleri.	14
Şekil 2.8: Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri.	15
Şekil 3.1: Metal organik kafes yapısı.	19
Şekil 3.2: Metal organik kafeslerin moleküler yapısı.	20
Şekil 3.3: Metal organik kafeslerin sentez yöntemleri.	21
Şekil 3.4: Solvothermal sentez yöntemi.	21
Şekil 3.5: Mikrodalga yöntemi.	22
Şekil 3.6: Sonokimyasal yöntemi.	23
Şekil 3.7: Elektrokimyasal yöntemi.	23
Şekil 3.8: Yavaş buharlaşma yöntemi.	24
Şekil 3.9: Mekanokimyasal yöntem.	24
Şekil 3.10: Metal organik kafeslerin uygulama alanları.	26
Şekil 4.1: Kimyasal sensör mekanizması.	27
Şekil 6.1: 4-hegziltiyolftalonitril.	33
Şekil 6.2: 4-hegziltiyolftalonitril sentezi.	33
Şekil 6.3: 4-hegziltiyolftalonitril FTIR spektrumu.	34
Şekil 6.4: 4-hegziltiyolftalonitrilkütle spektrumu.	34
Şekil 6.5: Bakır(II)Ftalosiyanin.	35
Şekil 6.6: Bakır(II)Ftalosiyanin sentezi.	35
Şekil 6.7: Bakır(II)Ftalosiyaninin kloroform ve THF de UV-VİS.	36
Şekil 6.8: Bakır(II)Ftalosiyanin kütle spektrumu.	37
Şekil 6.9: Bakır(II)Ftalosiyanin FTIR spektrumu.	37
Şekil 6.10: Lutesyum(III)Ftalosiyanin.	38
Şekil 6.11: Lutesyum(III)Ftalosiyanin sentezi.	38
Şekil 6.12: Lutesyum(III)Ftalosiyanin FTIR spektrumu.	39
Şekil 6.13: Lutesyum(III)Ftalosiyanin kütle spektrumu.	40
Şekil 6.14: Lutesyum(III)Ftalosiyanin UV-VIS.	40
Şekil 6.15: Lutesyum(III)Ftalosiyanin NMR spektrumu.	41
Şekil 6.16: Lutesyum(III)Ftalosiyanin NMR spektrumu.	42
Şekil 6.17: MOF-5.	42
Şekil 6.18: MOF-5 FTIR spektrumu.	43
Şekil 6.19: MOF-5 SEM analizi.	44
Şekil 6.20: MOF-5 XRD analizi.	45
Şekil 6.21: MOF-801.	45
Şekil 6.22: MOF-801 FTIR spekturmu.	46
Şekil 6.23: MOF-801(A) SEM.	47
Şekil 6.24: MOF-801(F) SEM.	47
Şekil 6.25: MOF-801 XRD analizi.	48
Şekil 6.26: Gaz ölçüm sistemi.	49
Şekil 6.27: IDT sensör.	51

Şekil 6.28: IDT sensör boyutu.	51
Şekil 6.29: Kompozitlerin hazırlanma aşamaları.	52
Şekil 6.30: Pc ve MOF kompozitlerin IDT ye kaplanması.	52
Şekil 6.31: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-5 FTIR spektrumu.	53
Şekil 6.32: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-5 XRD grafiği.	54
Şekil 6.33: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-5 SEM analizi.	54
Şekil 6.34: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-5 edx analizi.	55
Şekil 6.35: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-801 FTIR spektrumu.	56
Şekil 6.36: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-801 XRD grafiği.	57
Şekil 6.37: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-801 SEM analizi.	57
Şekil 6.38: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-801 edx analizi.	58
Şekil 6.39: Cu(II)Pc ve MOF-5 FTIR spektrumu.	59
Şekil 6.40: Cu(II)Pc ve MOF-5 XRD grafiği.	60
Şekil 6.41: Cu(II)Pc ve MOF-5 SEM analizi.	60
Şekil 6.42: Cu(II)Pc ve MOF-5 edx analizi.	61
Şekil 6.43: Cu(II)Pc ve MOF-801 FTIR spektrumu.	62
Şekil 6.44: Cu(II)Pc ve MOF-801 XRD grafiği.	63
Şekil 6.45: Cu(II)Pc ve MOF-801 SEM analizi.	63
Şekil 6.46: Cu(II)Pc ve MOF-801 edx analizi.	64
Şekil 6.47: Lu(III)Pc ₂ sensör yanıtları.	65
Şekil 6.48: 1Lu(III)Pc ₂ ve 1MOF-801 sensör yanıtları.	66
Şekil 6.49: 5Lu(III)Pc ₂ ve 1MOF-801 sensör yanıtları.	67
Şekil 6.50: 1Lu(III)Pc ₂ ve 5MOF-801 sensör yanıtları.	68
Şekil 6.51: 1Lu(III)Pc ₂ ve 1MOF-5 sensör yanıtları.	69
Şekil 6.52: 5Lu(III)Pc ₂ ve 1MOF-5 sensör yanıtları.	70
Şekil 6.53: 1Lu(III)Pc ₂ ve 5MOF-5 sensör yanıtları.	71
Şekil 6.54: Cu(II)Pc sensör yanıtları.	72
Şekil 6.55: 1Cu(II)Pc ve 1MOF-801 sensör yanıtları.	72
Şekil 6.56: 1Cu(II)Pc ve 5MOF-801 sensör yanıtları.	73
Şekil 6.57: 5Cu(II)Pc ve 1MOF-801 sensör yanıtları.	74
Şekil 6.58: 1Cu(II)Pc ve 1MOF-5 sensör yanıtları.	75
Şekil 6.59: 1Cu(II)Pc ve 5MOF-5 sensör yanıtları.	76

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1: Metal organik kafeslerin karakterizasyon yöntemleri.	25
Tablo 2: Sensör türleri ve çalışma prensipleri.	28
Tablo 3: Cu(II)Pc'nin farklı konsantrasyon aralıklarında UV dataları.	36
Tablo 4: MOF-5 yapısının BET analizi.	45
Tablo 5: MOF-801 yapısının BET analizi.	48
Tablo 6: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-5 yapısının edx analizi.	55
Tablo 7: Lu(III)Pc ₂ ve MOF-801 yapısının edx analizi.	58
Tablo 8: Cu(II)Pc ve MOF-5 yapısının edx analizi.	61
Tablo 9: Cu(II)Pc ve MOF-801 yapısı edx analizi.	64
Tablo 10: Lu(III)Pc ₂ ve MOF yapısının oda sıcaklığında ppm değerleri.	78
Tablo 11: Lu(III)Pc ₂ ve MOF yapısının 60° C ppm değerleri.	78
Tablo 12: Cu(II)Pc ve MOF yapısının oda sıcaklığında ppm değerleri.	78
Tablo 13: Cu(II)Pc ve MOF yapısının 60° C ppm değerleri.	79

1. GİRİŞ

Metal-organik kafes yapılar (MOF'lar) ya da başka bir deyişle gözenekli koordinasyon polimerleri hem inorganik hem de organik bileşenlerin özelliklerini aynı yerde toplayabilen gözenekli kristal yapılardır. Son yıllarda araştırmacıların dikkatini üzerlerine çeken bu yapıların sentezleriyle ilgili yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. MOF'lar yapısal çeşitlilik ve istenilen özelliklere sahip malzemelerin oluşturulması için geniş imkanlar sunan modüler bir yapıya sahiptirler. Ayarlanabilir gözenek boyutları ve işlevsellikleri ile oldukça yüksek yüzey alanları gösterebilirler. MOF'lar çok yönlü fonksiyonel düzene sahip organik ve inorganik yapıtaşları içeren gözenekli malzemeler olduklarından, neredeyse sonsuz kombinasyonu, gözenek boyutu, şekli, yapısındaki büyük esnekliği ve çok çeşitli fonksiyonları ile kapsülleme gibi önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikleri ile gaz depolama ve ayırma, kataliz, çevre izleme biyomolekül kapsülleme, biyosensör, endüstriyel ortam kontrolü gibi farklı uygulama alanlarında tercih edilmektedirler. Yüksek gözenekliliğe sahip olan hidrojen ve metan gibi moleküllerin depolanmasından karbondioksitin ayrışmasına kadar benzersiz görevleri gerçekleştirebilirler. MOF'ların sentezlenmesinde kullanılan farklı fonksiyonel organik ligand aileleri arasında, porfirin ve ftalosiyanin bazlı ligandlar, çeşitli uygulamalar için benzersiz geometrileri ve çok yönlü işlevsellikleri dolayısıyla ilgi görmüştür.

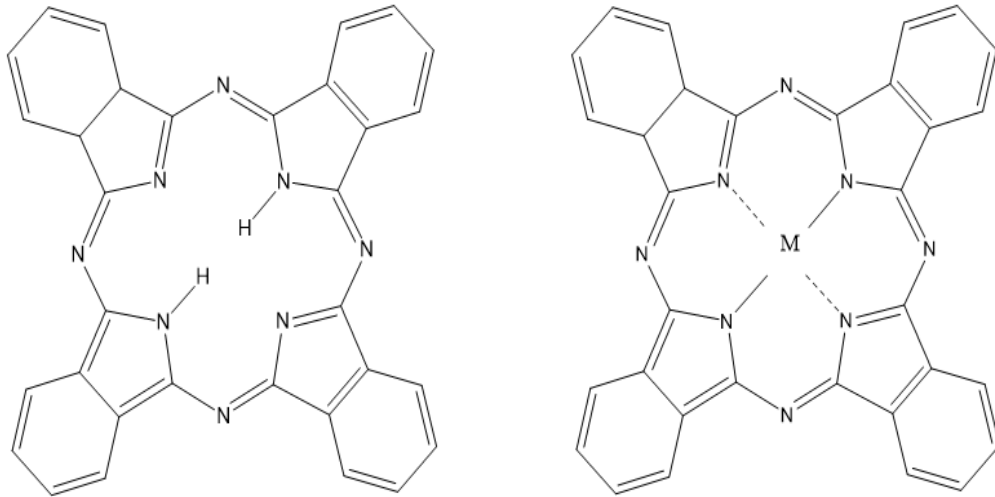
Ftalosiyaninler(Pcs) keskin mavi-yeşil renkli, oldukça sağlam, iki boyutlu 18 π -elektron konjuge sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Makrohalkada merkezi koordinasyon boşluğuna periodik tablodaki birçok elementinin; aromatik kısma ise periferik ve nonperiferik konumlarda çeşitli fonksiyonel sübstituentlerin bağlanmasıyla ftalosiyaninlere katalitik, elektrokromik, elektriksel iletkenlik, fotovoltajik, fotoiletkenlik, ışık absorpsiyonu, foto uyarıcı, kimyasal sensörlük gibi çeşitli özellikler kazandırmak mümkündür.

Literatürde genel olarak porfirin temelli MOF'ların sentezi ve bunların çeşitli uygulamalarına yönelik çalışmalar yer alırken ftalosiyanin(Pc) bazlı MOF'larla ilgili az sayıda literatüre rastlanmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında ise ftalosiyanin farklı iki MOF dan elde edilen hibrit malzemelerin çeşitli organik uçucu bileşiklere karşı sensör özellikleri iletkenliğe dayalı IDT tekniği kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

2. FTALOSİYANİNLER (Pc)

İnorganik kimyanın hızlıca değişen alt disiplini koordinasyon kimyasıdır. Alfred Werner 'in öncülüğünde başlayıp ve günümüzde büyük bir coğrafyada çalışılan koordinasyon bileşikleri gelişen teknoloji ile birlikte uygulamalarında beraberinde getirmiştir. Bu bileşiklerde metal iyonu, elektron verici grup ile bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde oluşan bileşik kompleks ya da koordinasyon bileşiği olarak adlandırılır. Koordinasyon bileşiği olarak adlandırılan ftalosiyanınlar tesadüfen bulunmuştur [1].

Ftalosiyanın kelime olarak Yunan dilindeki naphta kelimesi mineral yağı olarak bilinirken koyu mavi ise cyanine olarak bilinir kelime anlamı buradan gelmektedir [2]. Braun ve Tcherniac 1907'de ilk kez metal free ftalosiyanın yapısını; asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid sentezlerken yan ürün olarak oluşan koyu mavi renkli yapı üzerine elde etmişlerdir. Diesbach ve Van Der Weid metalli ftalosiyanın bileşiğini o-dibromobenzen bakır siyanür ile piridin içerisinde 200 °C' de ısıtılarak mavi renkte çözünmeyen bakır ftalosiyanini ürün olarak elde edilmesi sonucunda yapı karakterizasyonu yapılamamıştır. Yapısı ve özellikleri daha sonradan tespit edilebilen bu yan ürünlerden 1907 yılında elde edilenin metallsiz, 1927 yılında elde edilenin ise Bakır (II) ftalosiyanın olduğu daha sonraları yorumlanmıştır [3], [4].

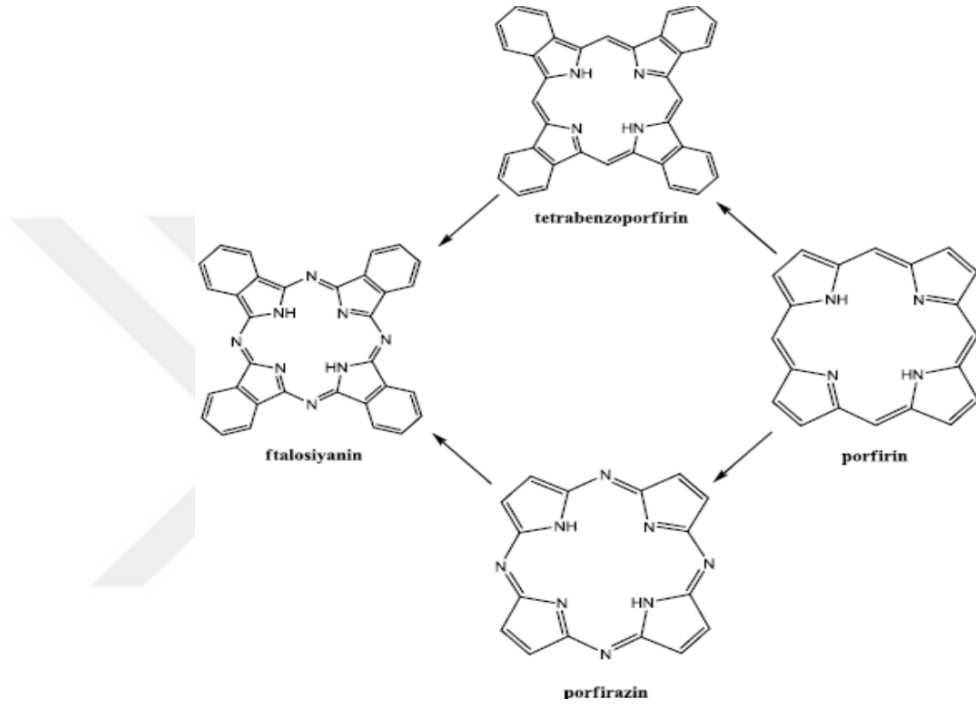


Şekil 2.1: Metal ve metallsiz ftalosiyanın yapısı [2].

Scottish Dyes 'de ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid endüstriyel olarak üretimi yapıldığında reaksiyonda mavi-yeşil renklerine sahip kirlilik gözlemlenmiştir. Bu safsızlığın sebebi ise reaktördeki cekte oluşan bir çatlaktan, dış kısımda yer alan demir gövdeye akan ftalimidin demir ile oluşturduğu reaksiyon kararlı yapıda ve içerisinde çözünmeyen pigmentler görülmüştür. Reaksiyon sonucunda oluşan ürün sonralarda demir ftalosiyanın (FePc) olarak tanımlanmıştır [4]. Ftalosiyanınların yapısı 1929'dan 1933'e kadar Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar neticesinde aydınlatılmıştır. Linstead ftalosiyanınlar üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapılarını doğrulamış, X-ışını veya elektron mikroskobu gibi metotlarla da ftalosiyanınların düzlemselliği tespit edilmiştir [5]. Ftalosiyanınlar metal tuzları ile şelat kompleksleri vermek üzere reaksiyona girerler. Bu, ftalosiyanınların ligand olarak en önemli özelliklerinden biridir. Kararlı yapılar olan tetrapiröl türevi makrosiklik bileşikler konjuge π -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin aromatik makro halkalarının hem verici (donör), hem de alıcı (akseptör) olması çok değişik reaksiyonları katalizleme yeteneğini ortaya çıkarmıştır. Bu yüzden, her yıl 50,000 tondan fazla ftalosiyanın üretilmektedir. Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element ftalosiyanınlarda merkez atom olarak kullanılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyanının koordinasyon sayısı dördttür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, karepiramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur **Şekil 2.1**. Ftalosiyanınlar, Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleks oluştururlar [6]. Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler kare düzlem kare piramit oktahedral ve sandviç şeklindeki yapılardır.

Tetrapiröl bileşiklerde piröl heteroatomları birbirinden karbon ile ayrılırsa porfirin (P) ,azot ile ayrılırsa porfirazin (Pz), azot ile ayrılan piröl heteroatomu benzen grubu içerirse ftalosiyanın (Pc) olarak adlandırılır. Porfirin ve ftalosiyanınlar, temelde birbirinden farklıdır, porfirinler porfin molekülünden oluşurlar Porfirin yapısı, dört piröl biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur **Şekil 2.2**. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Ftalosiyanın de porfirin halkası gibi 18 π -elektron sistemi ile Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanın yapısında halkayı

oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Porphirinlerdeki pirol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprülerinin yerine eğer imino köprüsü olursa elde edilecek bileşikler tetraazaporphirinler yani porfirazinlerdir. Amfoter özellik gösteren porfirazinler 18π -elektronuna sahiptirler. Porphirinlerle ftalosiyanınlar arasında özelliklere sahip olan porfirazinler genellikle boya olarak kullanılırlar. Lazer teknolojisi ve elektrooptik gibi ileri teknoloji uygulamaları da mevcuttur [7].

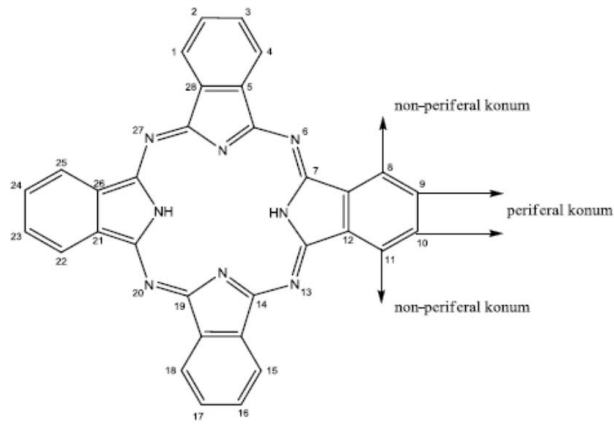


Şekil 2.2: Ftalosiyanınların porfirinler ile ilişkisi [7].

2.1. Ftalosiyanınların Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanınlar “dihidrojen ftalosiyanın” (H_2Pc) , “serbest baz ftalosiyanın” ya da yalnız ftalosiyanın (Pc) olarak isimlendirilirken, Metal içeren ftalosiyanınlarda (MPc) kation ftalosiyanınından önce yazılarak kısaltma yapılır (örneğin $PbPc$).

Makrosiklik bir halkaya sahip olan ftalosiyanın bileşiğinde süstitüsyon yapılabilecek 16 uygun pozisyon bulunur **Şekil 2.3**. Bu pozisyonlardan 8’i periferel (2, 3, 9, 10,16, 17, 23, 24), diğer 8’i nonperiferel (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) olarak adlandırılır. Non-periferel konumlarda ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da en önemli sorun burada grupların birbirlerine sterik engelleme oluşturmalarıdır. Periferel konumlar bu açıdan daha rahat oldukları görülmüştür [8].



Şekil 2.3: Ftalosiyaninlerin yapılarında numaralandırılma sistemi [7].

2.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler merkeze bağlı metal iyonunun türü ve sübstütie ftalosiyanin molekülündeki kimyasal özelliklerini etkiler. Ftalosiyanin molekülünün merkez boşluğu uygunsa metal iyonunun çapı daha kararlıdır [9]. Ftalosiyanin molekülünde merkezde yer alan izoindolin hidrojen atomları metal iyonlarını yer değıştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar. Metal iyonunun metalo ftalosiyaninlerin testinde şablon etkisi ürün verimini artırdığından, metalo ftalosiyaninlerin ürün verimi metal içermeyen ftalosiyaninlerden daha yüksektir [5]. Molekülün geometrisini ve bir bütün olarak elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı, metal komplekslerinin oluşumunda kinetik parametreleri belirlemek için büyük önem taşımaktadır. Elektronik yapı, N-H bağlarının kararlılığını ve çözücü molekül bağlama yatkınlıklarını belirler [10]. Ftalosiyanin molekülündeki benzen halkalarına hacimli sübstitientler eklemek, kristalin moleküler etkileşimlere neden olur ve organik çözücülerdeki çözünürlüklerini önemli ölçüde artırır [11].

Tetra-sübstitiye ftalosiyaninler genellikle parçalanabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilir. Bununla birlikte, tetra-sübstitiye ftalosiyaninler çoğunlukla organik çözücülere sübstitiye edilmiş bağlı ftalosiyaninlerden daha yüksektir. Bu davranış, izomer karışımından dolayı düşük düzenli yapının ve sübstitiyentlerin simetrik olmayan düzenlemelerinden kaynaklanan yüksek dipol momenti ile açıklanmaktadır. Ftalosiyaninlere çevresel pozisyonlarda tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo sübstitüentlerin bağlanması, bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü artırır. Sülfo ve çeyrek amonyum grupları,

ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlük sağlar. Ftalosiyaninlerin çevresel pozisyonlarında pentaoksa, tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditia durumunda, tetratiya ve diazaditia gibi ek makro halkalar durumunda farklı metal iyonlarıyla çok çekirdekli yapılar oluşturabilirler [12]. Ftalosiyaninleri kristalleştirmek ve süblimleştirmek kolaydır ve bu da çok saf ürünlerle sonuçlanır. Bu, ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerindeki boşlukla metal iyonunun çapının uygunluğuna bağlıdır [13].

Ftalosiyaninler kolayca yükseltilebilir veya indirgenebilir. Yükseltme ve indirgeme, metal atomunda olabileceği gibi malzemelere bağlı olarak ftalosiyanin halkasında geri dönüşümlü veya düzensiz olabilir [14], [15].

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarını katalize eder. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehitler, fenoller, aminler ve polimerler, demir, bakır veya kobalt, ftalosiyanin içindeki moleküler oksijenle yükseltir. Ftalosiyaninler tarafından katalize edilen reaksiyonlar hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, indirgeyici dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking, otoksidasyon, epoksidasyon, dekarbonilasyon ve Fischer-Tropsch sentezidir [16], [17].

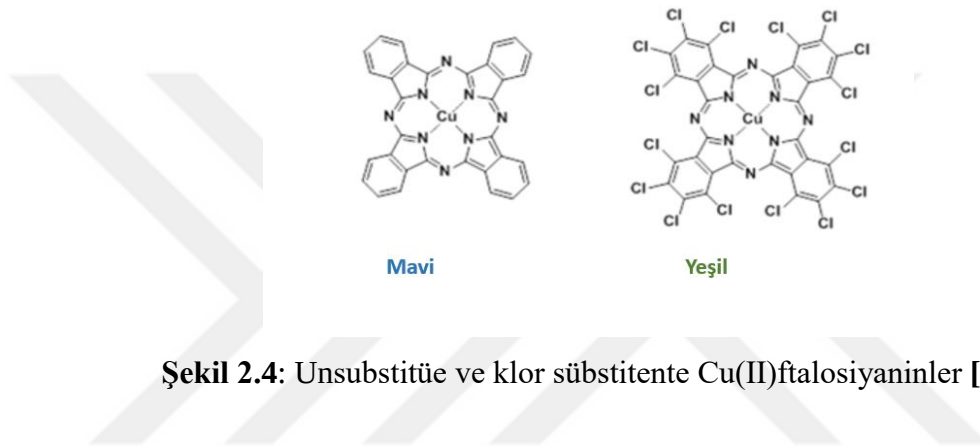
2.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Rengi maviden yeşile kadar değişebilen ftalosiyanin pigmentleri, maddenin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz-yeşile kadar çeşitli renk skalaları gösterir. Örneğin, kobalt ftalosiyanin türevleri kırmızımsı ve daha az parlakken, bakır ftalosiyaninin rengi daha açık ve parlaktır. Buna karşılık, ftalosiyaninin kendisi bakır ftalosiyaninin alfa formundan biraz daha yeşildir. Nikel ftalosiyanin bir dereceye kadar yeşildir. Kalay, alüminyum, kurşun ve demir türevleri bakır türevlerine kıyasla yeşil-kirli veya yeşil-gri renk tonlarına sahiptir [18], [19].

Ftalosiyaninlerin sahip olduğu erime noktaları yüksektir [20], [21]. Havada 500 °C'ye kadar; Vakumda 900 °C'ye kadar ayrışmazlar [22]-[24]. Bu özelliğinden dolayı ftalosiyanin molekülleri oda sıcaklığında katıdır [24]. Pc molekülleri hem büyük hem de düzlemsel olduğundan çok kolay kümelenirler. Bu nedenle birçok çözücüde ve suda çok az çözünürler. Bu durumda iyonik veya polar gruplar eklenerek önlenabilir. Özellikle periferik pozisyonda ikame edici içermeyen ftalosiyaninler genellikle organik çözücülerde çözünmezler [20], [24]. Fiziksel olarak, renk ve yüksek kararlılık

ftalosiyaninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyaninler yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör özellik göstermesinden dolayı yaygın olarak incelenirler. Ftalosiyaninler lüminesansı ve fosforesans özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur [22].

Çoğu ftalosiyanindeki makrosiklik yapı düzlemseldir. Cu, Ni, Pt vb. gibi metalik ftalosiyaninler düzlemsel yapıdadır ve D_{4h} simetrisine sahiptir [10],[18],[24]. Bakır ftalosiyaninin rengi sübstitente bağlı değilse, **Şekil 2.4.** deki gibi renk mavidir, klor CuPc olarak birleştirildiğinde renk yeşildir.



Şekil 2.4: Unsubstitüe ve klor sübstitente Cu(II)ftalosiyaninler [7].

2.4. Ftalosiyaninlerin Çözünürlük Özellikleri

Sentezi, saflaştırma süreçleri ve karakteristik özelliklerinin incelenmesi esnasında ve sonrasında herhangi bir uygulamada kullanılması sürecinde ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlükleri ayrı bir önem taşımaktadır. Çözünür olmayan bir ftalosiyaninin saflaştırılması zor olacak veya hiç mümkün olmayacaktır, uygulama alanında kullanılması da zorlaşacaktır. Aynı şekilde ister boyarmadde veya katalizör olarak isterse ileri teknoloji ürünü olarak kullanılması mümkün olmayacaktır. Çözünürlük problemini çözmek için iki çözüm önerilmektedir:

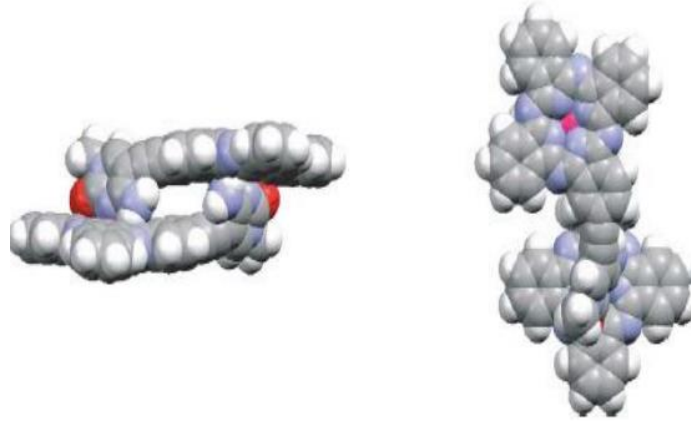
- Ftalosiyaninlere periferel veya non-periferel konumlardan sübstitüentler eklemek,
- Ftalosiyanin düzlemi üzerinden çözücü ile etkileşime girebilecek bir metal iyonu tercih etmek.

Çözünürleştirmede özellikle periferel konumlardaki sübstitüentlerin kullanılması yoluna başvurulur. Sübstitüe gruplar olarak alkil, alkoksi, alkilsülfanil gibi uzun zincirli ve hacimli gruplar apolar çözücülerde çözünürlüğü sağlar. Sülfonyum, zincirli

ve hacimli gruplar apolar çözücülerde karboksi veya kuaterner amonyum grupları gibi polar yapıların süstitüsüonu ile su veya polar çözücülerde çözünlük sağlanır [25].

2.5. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyaninlerde, agregasyon fiziksel özellikleri ve kullanım alanlarını etkileyen bir diğer özelliktir [26]. Ftalosiyanın bileşikleri 18- π elektron sistemine sahipken, Van Der Waals ve çözücü-makrosiklik halkalar arasındaki etkileşimleri nedeniyle büyük ölçüde agregasyon (kümelenme) eğilimindedirler. Kümelenme, spektral, fotofiziksel, fotokimyasal, redoks süreçlerini ve ftalosiyanin bileşiklerinin çözünlüğünü etkileyebilir [2], [27]-[30]. Ftalosiyaninlerin en çarpıcı çözümlü özelliği olan agregasyon, emilim spektrumunda önemli değişikliklere neden olur **Şekil 2.5** [31], [32]. Önceki ftalosiyanin çalışmalarının çoğunda, ftalosiyanin bileşiklerinin çoğu iyi kristalleşmiş ve çözünmezdir. Birkaçı (örneğin, lityum veya magnezyum ftalosiyanin) çözünür ancak kristal yapıya sahip değildir. Ftalosiyanin bileşikleri üzerindeki ilk moleküler ağırlık ölçüm çalışmaları, naftalin içinde çözünen magnezyum ftalosiyaninin kaynama noktası artış testi olarak Linstead laboratuvarında gerçekleştirildi. Bu ölçüm, monomerik formdaki magnezyum ftalosiyanin dihidratın yapısını doğruladı. Çözünebilir ftalosiyanin bileşikleri elde edilene ve ftalosiyanin bileşikleri spektroskopik olarak incelenene kadar agregasyondan bahsedilmedi. İlk çözünür ftalosiyanin bileşikleri, çevresel sülfonik asit süstitüenti olan suda çözünür ftalosiyaninlerdir. Bu gelişme, ftalosiyaninleri, 1900'lerin başından beri çok sayıda çalışmanın yapıldığı ve agregasyon özellikleri bilinen iyonik boyalar ailesine dahil etmiştir. Ftalosiyaninlerin simetri, metal kompleks oluşumu ve görünür bölgedeki şiddetli ve uzun dalga boylu elektronik geçişleri gibi benzersiz özellikleri, agregasyon çalışmalarında bunların incelenmesine yardımcı olmuştur [30].



Şekil 2.5: Agrega olmuş ve agrega olmamış ftalosiyaninlerin yapısı [25].

Ftalosiyanin halkalarında gerçekleşen bu etkileşimde kimyasal bağlar oluşmaz. Agregasyonun varlığı, emilim spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yayılması ve yoğunluğunun azalması ve bir omuz oluşturması olarak ortaya çıkar. Sıcaklık arttığında moleküllerin birbirinden uzaklaşarak monomer haline geldiği ve agregasyonun azaldığı bilinmektedir [33]. Ftalosiyaninlerde agregasyona neden olan bazı faktörler şunlardır. Bunlar çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi, sıcaklık etkisi, faz durumu, ftalosiyaninin metal veya ametal olup olmamasıdır. Çözücü ortama eklenen alkali toprak veya alkali tuzların etkisi [34],[35] olarak sıralanabilir.

Süstitüent Etkisi: Hidrofobik gruplarla sübstiye edilmiş ftalosiyaninlerde, hidrofobik iskeletin sulu ortamla temastan kaçınma eğilimi, suda dimer oluşumuna neden olabilir. Bu nedenle, ftalosiyaninler genellikle suda çözündüğünde kümeleşir. Süstitüent edilmiş gruplar periferik olmayan konumlarda yer aldığında, birbirlerinden uzaklaştıkça istiflenme eğilimi azaldıkça kümeleşmenin azalması beklenir [29],[34].

Metal Etkisi: Metal iyonu (Co, Zn, Mg, vb.) Pc komplekslerinin merkezinde yer alır, bağlı grupların ve çözücülerin etkisiyle dimer yapı oluşturmaya uygunsa, kümeleşme neden olabilir.

Çözücü Etkisi: Kullanılan çözücünün çözünme potansiyeli arttıkça veya sabit dielektrik arttıkça, kümeleşme artar. Polar çözücüler kullanılarak yapılan ölçümlerde, UV-Vis spektrumunda monomer yapıli Pc'nin Q bantlarının yoğunluğu azalırken, maviye doğru bir kayma meydana gelir.

Konsantrasyon Etkisi: Çözeltideki Pc molekülünün miktarı arttıkça, moleküller birbirine yaklaşacağından, kümeleşme artabilir.

Sıcaklık Etkisi: Sıcaklık arttıkça, moleküller birbirinden uzaklaştıkça kümeleşme azalır [37].

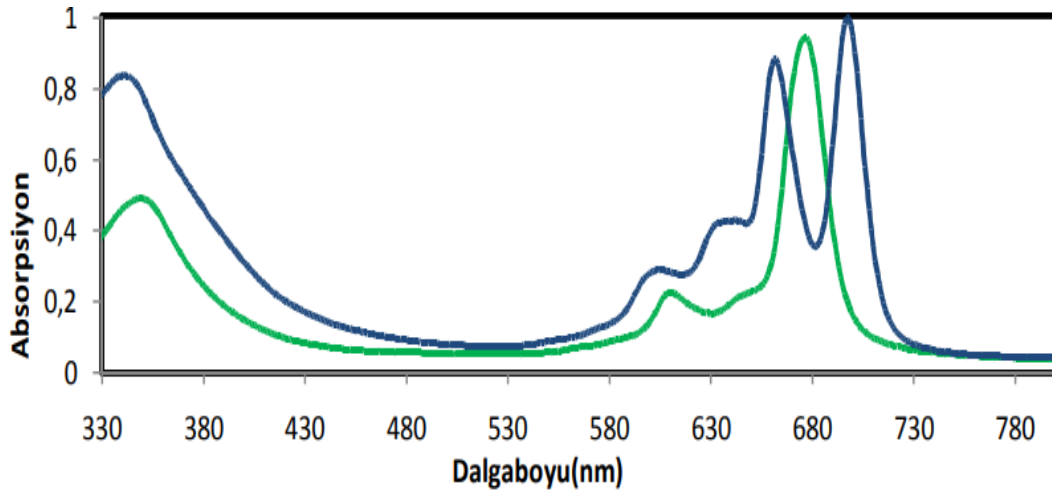
2.6. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

2.6.1. UV/Vis Spektrumu

Çok keskin renkleri ve zengin π elektronları ile ftalosiyaninler ultraviyole ve görünür (UV-Vis) bölgede karakteristik emilim pikleri verir [23],[37]-[40]. Ftalosiyaninler UV-Vis spektrumunda iki banda sahiptir, karakteristik, yoğun bir Q bandı ve daha düşük yoğunluklu bir B (soret) bandı. Q bandı, 650-720 nm arasında görülen temel durum (HOMO) ve uyarılmış durum (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B bandı, 300-400 nm arasında görülen daha düşük π seviyelerinden π^* seviyelerine geçişten kaynaklanır [30], [38], [40]-[42] .

Metal içermeyen ftalosiyaninlerin merkezindeki -NH grupları, ftalosiyaninlerin simetrisinin D_{2h} 'ye düşmesine neden olduğundan, Q bandında bir bölünme yaratır ve çift Q bandının verimiyle sonuçlanır. Metal ftalosiyaninlerde, simetri D_{4h} 'ye düşer ve tek bir Q bandı verirler [30],[43].

Genellikle metal içermeyen ftalosiyaninler bölünmüş (çatallanmış) görünür, bazik çözücüler de bazen metal içermeyen Pc'deki merkezde asidiktir, bu durumda metal içermeyen Pc'nin Q bantları da tek tepe bölünmemiş olarak gözlemlenebilir Şekil 2.6 [44].



Şekil 2.6: Metalli ve metalsiz ftalosiyanin UV-vis spektrumları [23].

2.6.2. FTIR Spektrumu

Ftalosiyaninlerin IR spektrumları karmaşıktır, ancak bazı bilgiler ligandın ve ftalosiyaninin IR'lerini karşılaştırarak yorumlanabilir. Ligandlarda bulunan nitril pikler ftalosiyanin içinde kaybolur. Bu şekilde, ligand ve ftalosiyanin IR spektrumları karşılaştırıldığında, liganddaki nitril piki kaybolmuş gibi yorumlanabilir, ftalosiyanin oluşmuştur [42],[43]. Ftalosiyaninlerin IR spektrumları görünüm olarak oldukça karmaşıktır, ancak birbirlerine benzerler. Ftalosiyaninlerin merkezi çekirdeğinin IR spektrumlarında görülen birincil tepeler, 3030 cm^{-1} 'deki aromatik CH titreşim gerilim tepeleri, 600 ve 475 cm^{-1} 'deki aromatik halka iskeletinin $\text{C}=\text{C}$ titreşim tepeleri, $750\text{--}790\text{ cm}^{-1}$ arasındaki düzlem dışı CH stres tepeleridir. Tüm bu tepeler aromatik ftalosiyanin halkasına aittir. Metal içermeyen ve metal bazlı ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında görülen belirgin fark, metal içermeyen ftalosiyaninlerin merkez boşluğundaki -NH gruplarının titreşimleriyle 3280 cm^{-1} 'de görülen banttır [44],[45].

2.6.3. NMR Spektrumu

Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük bir aralıkta görünür. Eksenel olarak bağlı ligandların protonları daha yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Yüksek alan kayması, makrosiklikteki protonların bağl durumlarına ve aralarındaki mesafeye bağlıdır. Bu özellik 1 H-NMR kayma reaktifleri kullanılarak belirlenebilir. Son zamanlarda, düzlemsel ftalosiyaninlerin 1 H-NMR spektralarının, farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda agregasyon olayından dolayı aromatik ve merkezi halka protonlarında büyük bir kayma gösterdiği belirlenmiştir. Bu etki, agregasyon 1,4 pozisyonunda ek eksenel ligandlar veya uzun yan zincirler tarafından önlenirse azaltılabilir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda meydana gelirken, ek eksenel olarak bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma, makrosiklik protonların mesafesine ve konumlarına bağlıdır. 1 H-NMR sinyalleri genellikle simetrik ftalosiyaninlerde düşük alan bölgesinde meydana gelir. Bunun nedeni, ftalosiyanin halkasının içindeki indirgenmiş ikinci alanın kalkanlama yapmaması etkisidir. 1 H-NMR spektroskopisi başlıca ligandların yapı tayininde kullanılmıştır. Ftalosiyaninlerde, aromatik halkaya bağlı protonlar düşük bir alanda görülür. Ligandlarının yapısındaki protonlar da bu durumu etkileyebilir. Ftalosiyanindeki agregasyon, sıcaklık ve konsantrasyon gibi etkiler de

protonların kayma değerini değiştirebilir ve düzlemsel yapı nedeniyle, merkezdeki -NH protonları güçlü bir alanda görülür. Genellikle negatif ppm değerlerinde gözlenirler [46],[47].

2.6.4. Ktle Spektrumu

MALDI-TOF ktle spektroskopisi, ftalosiyanin ve porfirin gibi diğer makrosiklik yapıları içeren maddeleri karakterize etmek için sıklıkla kullanılır. Ktle spektrumu, moleküllerin elektron ayrılmasıyla iyonlara dönüştürülmesi ve bu iyonların ktle-yk oranlarına göre sıralanmasıyla elde edilir. In, Ga, Mn ve Lu gibi büyük atom hacimlerine sahip ftalosiyaninlerde ftalosiyanin merkezi boşluğuna uymadığından, metalin iyonlaşmasıyla oluşan pikler önce gözlenir [13],[48].

2.7. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Sübstitüentsiz ftalosiyanin türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan zeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat bu yöntem sübstitüe ftalosiyaninler için kullanılan yöntemlerden değildir. Çünkü bu bileşikler sülfirik asit ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmaktadırlar. Diğer yandan bu bileşiklerin çözünme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırmak da mümkün olmamaktadır. znebiyen ftalosiyaninlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [49]. Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilmektedir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Amino grubu ihtiva eden ftalosiyaninler, derişik HCl de çözülür, daha sonra seyreltik baz zeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda znebiilmektedir. Alümina kolondan uygun çözücülerden geçirmek için yapılabilir. Silikajel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir. Jel permitasyon yöntemi uygulanabilir. Çeşitli zcler ile yıkamak suretiyle yapılabilir. Çeşitli çözücülerle ekstraksiyonla yapılabilir. Süblimasyon tekniği uygulanabilir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [50].

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların

birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Bundan dolayı bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. En uygun yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografi yöntemidir, fakat elüsyon zamanı son derece yavaştır ve yorucudur [51].

2.8. Ftalosiyanın Türleri

2.8.1. Metalsiz Ftalosiyanınlar

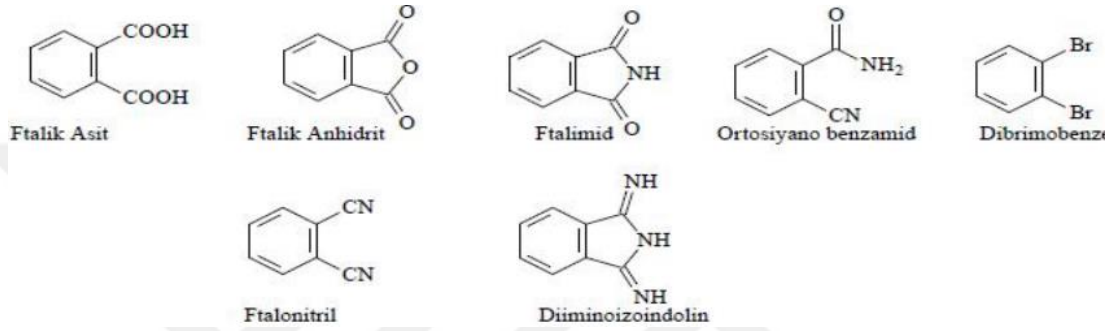
Ftalosiyanın sentezi için laboratuarlarda genellikle ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır [29]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizindolin oluşumu başlar. Diiminoizindolin H_2Pc yi oluşturur [52]. Diğer bir yöntem de pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityum pentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece Li_2P hazırlanabilir. Bu Li_2Pc 'ninsulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanabilir [53]. Çözücünün kullanılmadığı metalsiz ftalosiyanın elde yöntemleri de vardır. Bunlardan biri ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200 °C'de ısıtılarak H_2Pc oluşturmaktır [54].

2.8.2. Metalli Ftalosiyanınlar (MPc)

Metal içeren ftalosiyanın bileşikleri metalsiz ftalosiyanın bileşiklerine göre daha yüksek verimde sentezlendiği bilinmektedir. Çünkü reaksiyon süresince metalli ftalosiyanınların kalıp etkisidir. Bu sayede reaktantlar uygun pozisyonda birbirlerine bağlanırlar. Metalli ftalosiyanınların sentezinde n-pentanol veya benzer alkoller kullanılır. Reaksiyon n-pentanol veya kullanılan benzer alkollerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Bazik katalizör olarak genelde DBU kullanılır. Günümüzde metalli ftalosiyanınların sentezi çok çalışılan bir konudur bunun nedeni metalli ftalosiyanınların çok iyi iletkenlik göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturmalarıdır. Ayrıca metalli ftalosiyanınların moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilip çeşitli özellikleri incelenebilir [55].

2.9. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Tamamen sentetik ftalosiyanınlar genellikle metal etkisi altında uygun başlangıç maddelerinden elde edilir **Şekil 2.7**. Özelliklerini iyileştirmek için ftalosiyaninlere çeşitli ikame ediciler ekleyin. İkameyi ftalosiyanın halkasına bağlamaktan ziyade uygun önemli başlangıç maddelerinden başlamak daha kolaydır. Bu metal kompleksleri, ftalonitrillerin ve diğer ftalosiyanın başlangıç maddelerinin metal alkolatlarla reaksiyonundan elde edilir [56].

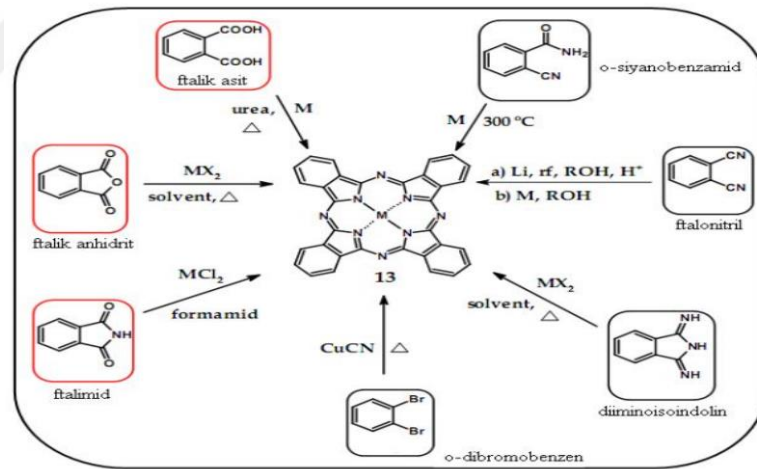


2.9.1. Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi

Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizindolin oluşumu başlar. Diiminoizindolin H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir. Ancak ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) ya da 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyanınin derişik H_2SO_4 ile doğrudan muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [57].

2.9.2. Metalli Ftalosiyanin Sentezi

Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoizoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu kolay bir şekilde sentezlenebilir. Metalli ftalosiyaninlerin sentezinde n-pentanol veya benzer alkoller kullanılır. 1Reaksiyon n-pentanol veya kullanılan benzer alkollerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Bazik katalizör olarak genelde DBU kullanılır [31]. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin demir (II) asetat) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. Çoğu H₂Pc'nin organik çözücülerde çözünmemesi kloranaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [25]. Sübstitüe veya sübstitüe olmayan ftalonitril, diiminoizoindolin, metalsiz ftalosiyanin ve Lityum ftalosiyaninden metalli ftalosiyanin elde etme yöntemleri Şekil 2.8 'de verilmiştir [16].



Şekil 2.8: Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri [25].

2.10. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Boya Pigmenti Olarak Kullanımı

Ftalosiyaninler ilk elde edildikleri dönemden günümüze kadar önemli bir pigment maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Renkleri maviden yeşile kadar değişmektedir. Bu sebeple de boya, tekstil, mürekkep endüstrileri için önemli bir pigment kaynağıdır [58].

Gaz Sensörü Olarak Kullanımı

Ftalosiyeninler dış etkilere bağlı olarak çeşitli özelliklerinde meydana gelen değişikliklere dayanılarak gaz sensörü olarak kullanılabilirler (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 [59].

Katalizör Olarak Kullanımı

Ftalosiyeninler özellikle merkezindeki redoks aktif metal iyonları sebebiyle pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle metalli ftalosiyeninlerin katalizör olarak kullanımlarında, reaksiyonlarda katı halde kullanılıyor ise kullanılan bu ftalosiyenin katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolay olması nedeniyle tercih edilirler [60].

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 [61]. Bu ince filmleri hazırlamak için pek çok metot bulunmaktadır bunlardan yaygın olanların başında Langmiur-Blodgett yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntem ftalosiyeninlerin yüzeye ince film olarak kaplanmasında da kullanılabilir [61].

Fotodinamik Terapide (PDT) Kullanımı

PDT, oksijen varlığında ışığın ışığa duyarlı bir ilaçla etkileşimine dayanan bir kanser tedavisi türüdür [62]. Kanser tedavi yöntemlerine alternatif olabilen Fotodinamik Terapi (PDT), ABD, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada. [63]-[65] gibi birçok ülke tarafından birçok kanser tedavi uygulaması için onaylanmıştır.

Elektrokromik Görüntülemeye 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 ftalosiyenin bileşikleri lantinitlerin bisftalosiyenin bileşikleridir [66].

Optik Veri Depolamada Kullanımı

Bir malzemenin optik veri depolanmasında uygun olabilmesi için yarı iletken diyotlarda kullanılmak üzere istenilen IR absorplama özelliği olmalıdır [67]. Ftalosiyeninler bu özellikleri sağladığından dolayı optik veri depolama aygıtları için

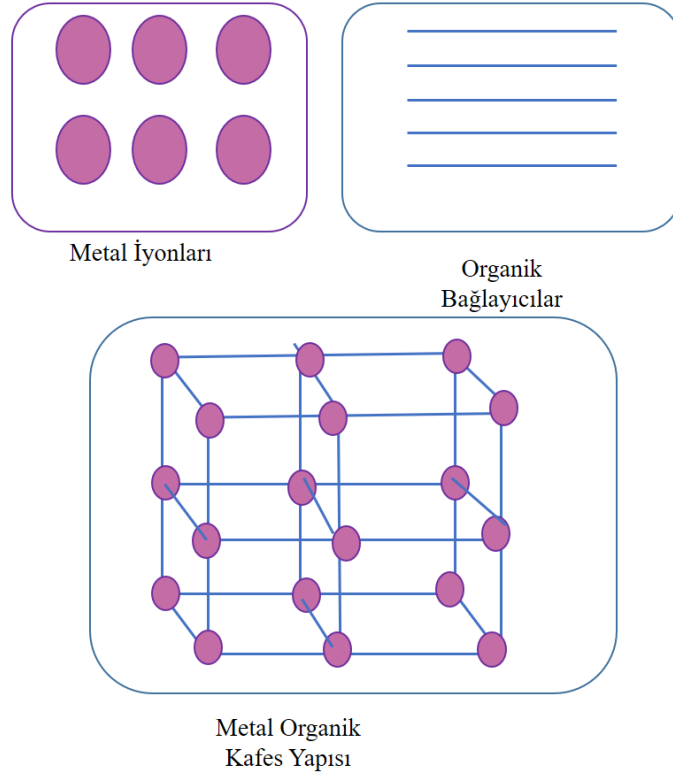
uygun malzemelerdir. İnce film halinde yüzeye kaplanan ftalosiyanin üzerine gönderilen noktasal bazdaki lazer ile malzeme noktasal bazda süblimleşerek orada bir boşluk bırakır. Bu geride kalan boşlukta optik olarak fark edilme özelliğine sahiptir ve okunup yazılma sağlanmış olur [66]. Bu alanda en çok kullanılan ftalosiyanin bileşiği nikel ftalosiyaninlerdir [68].

Sıvı Kristal Olarak Kullanımı

Metal atomları ile kararlı kompleksler yapabilme özelliğine sahip olan ftalosiyaninler sekiz dodesiloksimetil ile süstitüe edildiklerinde çok geniş bir sıcaklık aralığında mezofaz özellik gösterirler [69],[70]. Ftalosiyaninlere 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 kullanılabilirler [61].

3. METAL ORGANİK KAFESLER

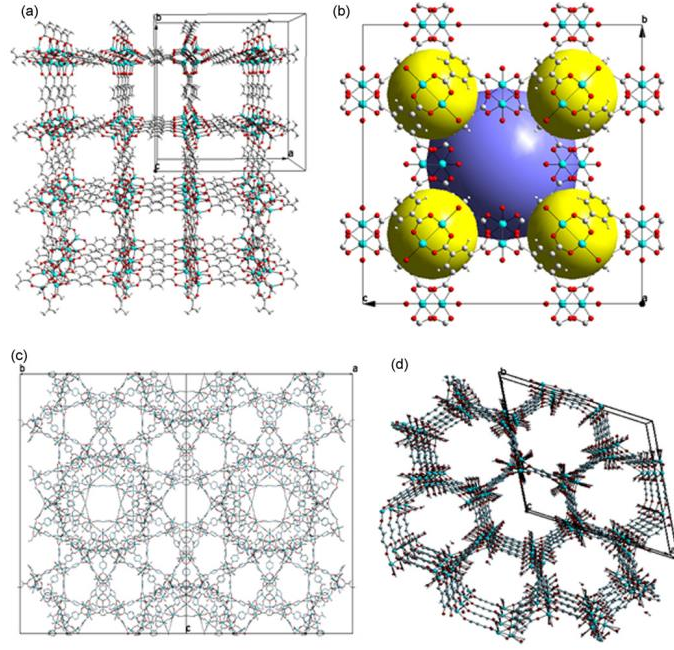
Metal Organik Kafesler (MOF'lar), Omar Yaghi'nin öncülüğü ile 1995 yılında elde edilmiş, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu ve gözenekli koordinasyon polimeri, kimya alanında ve malzeme bilimi alanında önem ile ilgi görmektedir [71]. MOF'lar anlamsal olarak aynı olduğu 'koordinasyon polimeri' ya da 'metal-organik koordinasyon ağı' gibi terimleri sıklıkla kullanılmasına karşın terimlerin anlamları farklıdır. IUPAC [72] koordinasyon polimerleri kristal yapı ya da gözenekli yapı olması zorunlu olmayan, tekrarlı bir gruba bağlı olarak koordinasyon polimerlerinin de dahil olduğu büyük bir gruptur. MOF lar özel bir yapı olarak koordinasyon polimerlerinin grubu olarak nitelendirilmektedir [73]. MOF'lar metal kümelerin veya iyonların, polifonksiyonel organik moleküllere bağlanarak ağ yapısı oluşturmasıyla meydana gelen kristal yapıda koordinasyon polimerleridir. MOF'lar, inorganik ikincil yapı birimi ve organik bağlayıcı olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. İnorganik ikincil yapı birimleri genellikle geçiş metali iyonları veya küçük metal kümelerinden oluşurken, organik bağlayıcılar dikarboksilatlar gibi çok çeşitli molekülleri içerir. İki değerli veya üç değerlikli aromatik karboksilik asitler veya azot içeren aromatikler çinko, bakır, krom, alüminyum, zirkonyum ve diğer elementlerle kafes oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [74]. MOF'lar aynı zamanda, farklı reaksiyon koşullarında metal iyonlarının ve organik ligandların/bağlayıcıların kendiliğinden birleşmesiyle oluşturulan koordinasyon polimerleri olarak da adlandırılır **Şekil 3.1.** Büyük yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, kapsülleme için büyük gözenek hacmi, termal ve kimyasal kararlılık gibi belirgin özellikleri, metal organik kafeslerin gaz depolama, ayırma, katalizör, sensör, ilaç depolama ve salımı gibi bir çok endüstriyel uygulamalarda kullanılmasında olanak sağlamaktadır [75]. **3.4.** bölümde detaylı bir şekilde anlatılmıştır.



Şekil 3.1: Metal Organik Kafes yapısı.

MOF'ların kimyasal yapısı açısından, kimyagerlerin nihai amaçlarından biri, periyodik tablodaki herhangi bir metal elementten MOF'ları kontrollü bir şekilde sentezleyebilmektir. Bu tür çabalar, şimdiye kadar bildirilen binlerce MOF'un, çoğunlukla 3p metal iyonlarının, 3d geçiş metallerinin ve lantanitlerinin iki veya üç değerlikli iyonlarından oluşturulduğunu belirlemişken, yüksek değerli metal iyonlarına dayanan MOF'ların gelişmesi sorun olmaya devam etmektedir. Öte yandan, metal iyonlarının yükünün artırılması, metal-ligand bağlarını önemli ölçüde güçlendiren ve dolayısıyla MOF'ların kimyasal stabilitesini geliştiren daha güçlü polarizasyon gücünü sağlar. Oldukça gözenekli ve konvansiyonel olanları içeren divalent metal iyonlarından oluşan MOF'ların çoğu, metal uygulamalarıyla organik ligandlar arasındaki zayıf etkileşime bağlı olarak zayıf su dengesinden muzdariptir ve geniş uygulamalarını sınırlandırır [76].

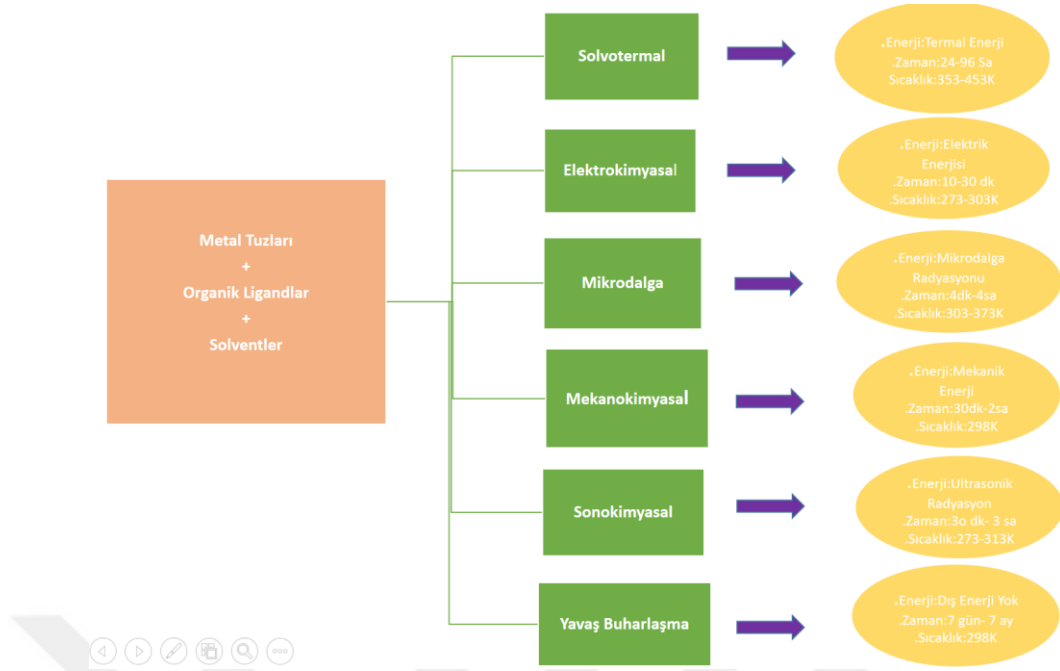
1999 yılında Yagi ve çalışma arkadaşları kalıcı poroziteyi destekleyen sağlam açık çerçeve yapısı ve gözenek büyüklüğü kontrolü için basit tasarımı nedeniyle MOF-5'in gaz depolama ve heterojen katalizör gibi MOF uygulamalarına yönelik çalışmaları dikkat çekmiştir [77].



Şekil 3.2: MOF'ların yapı şekilleri (a)MOF-5, (b)HKUST-1, (c)MIL-101, (d)MOF-74 [77].

3.1. MOF Sentez Yöntemleri

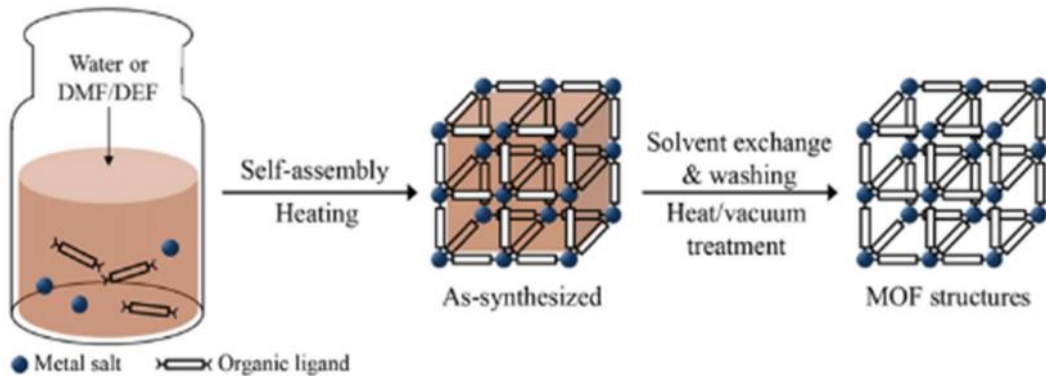
MOF'lar, metal iyonları ile organik ligandların reaksiyonu sonucu oluşan yapılardır. Genelde dimetil formamit, etanol, aseton, metanol vb. çözücüler kullanılır. Çözücüler MOF'ların yapılarını, büyük ölçüde etkiledikleri için MOF'ların tercih edilen özelliklerine göre uygun çözücü seçilmesi gerekir. Sentez yöntemleri, metal iyonları ile organik ligandların özelliklerinde sentezlenmek istenen MOF'un gözenek boyutu ve parçacık boyutuna göre seçilir. **Şekil 3.3** 'de MOF'ların Sentez Yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 3.3: MOF'ların sentez yöntemleri.

3.1.1. Solvotermal/Hidrotermal Yöntem

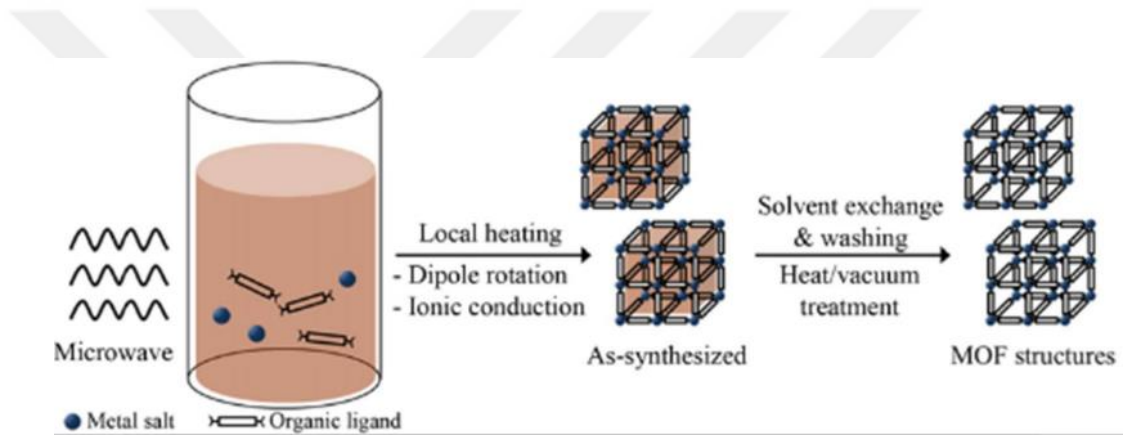
Solvotermal ya da hidrotermal sentez yöntemleri MOF sentezlerinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Yöntemler, çözücü ortamındaki metal tuzları ile organik ligandlar arasındaki reaksiyona dayanır. Şekil 3.4. Sentez süresi 8 saatten 6 güne değişir. Reaksiyon daha düşük sıcaklıklarda meydana gelirse, kapalı cam şişeler kullanılabilir veya reaksiyon 130 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelirse, Teflon astarlı otoklavlar kullanılabilir. Solvotermal sentezde, dimetil formamid, dietil formamid, asetonitril, aseton, etanol veya metanol gibi yüksek çözünürlüklü organik çözücüler kullanılır. Hidrotermal sentezde, organik çözücüler yerine su kullanılır [78]-[80].



Şekil 3.4: Solvotermal/Hidrotermal sentez yöntemi [81].

3.1.2. Mikrodalga Yöntemi

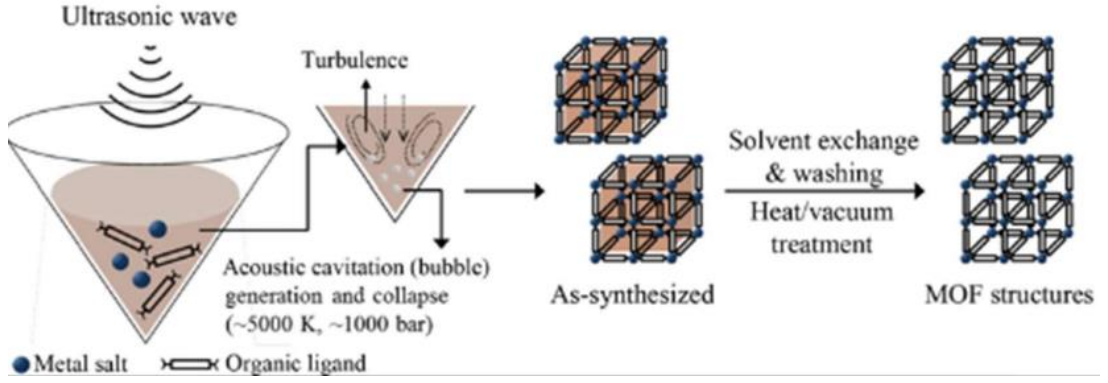
Mikrodalga yöntemi MOF'ların sentezinde hızlı, etkili ve yaygın bir yöntem olarak kullanılır. Bu yöntemde, metal iyonları ve organik ligandlar, mikrodalga fırının içerisinde mikrodalga enerjisi ile istenen sıcaklığa kadar ısıtılır. Çözelti, kısa bir süre bu sıcaklıkta tutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutularak kristaller elde edilir. Mikrodalga enerjisi, reaksiyonun daha hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Mikrodalga sentezi, düşük reaksiyon süresine sahiptir. Oldukça gözenekli kristal yapıya sahip MOF'lar üretir. Bu sayede mikrodalga sentezleme yöntemi MOF'ların şeklini ve boyutunu hassas bir şekilde kontrol etmeyi mümkün kılan bir yöntemdir [82].



Şekil 3.5: Mikrodalga yöntemi [81].

3.1.3. Sonokimyasal Yöntem

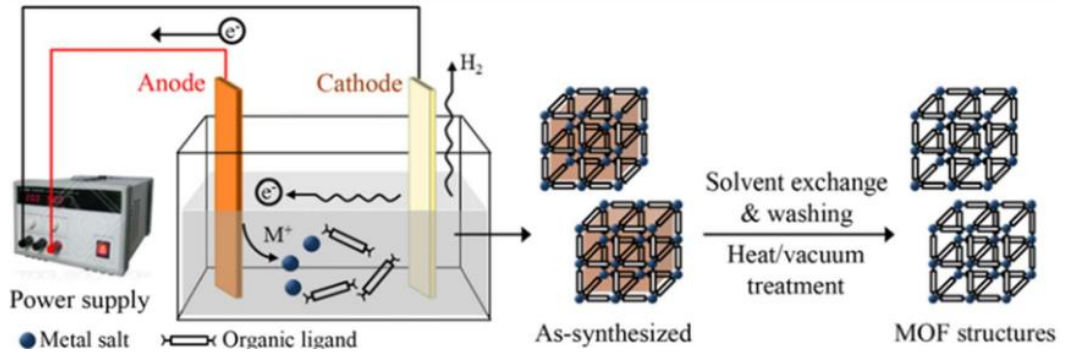
Sono-kimyasal yöntemde sentez çözeltisi, karıştırma işlemi yerine ultrasonik dalgalar kullanarak MOF'ların sentezlenmesine yönelik bir yöntemdir. Ultrasonik dalgalar, sıvıda küçük, geçici boşlukların oluşmasına neden olur. Bu boşluklar, sıvı basıncının aniden düşmesine yol açar ve bu da sıvı içinde yüksek sıcaklıkların ve basınçların görülmesine neden olur. Bu kabarcıkların çökmesi, yüksek sıcaklık ve basınçta kısa ömürlü yerel sıcak noktalar oluşturur ve bu da istenen nitelikte çekirdeklenmeyle sonuçlanır [83].



Şekil 3.6: Sonokimyasal yöntem [81].

3.1.4. Elektrokimyasal Yöntem

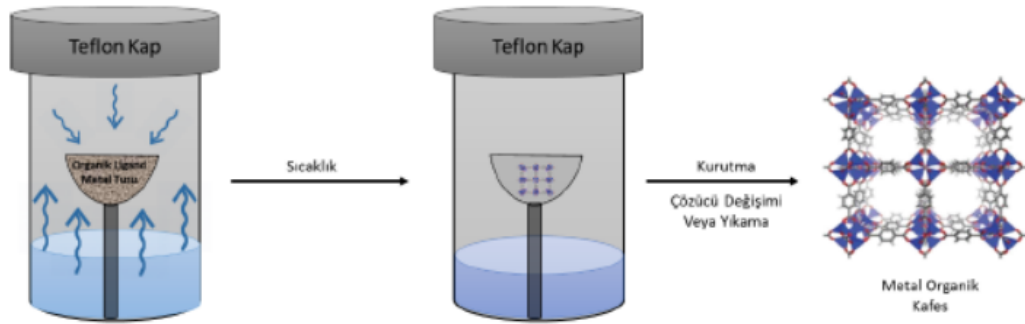
Elektrokimyasal MOF sentezi yöntemi, metal iyonlarının elektrokimyasal bir proses sonucunda oluşması üzerine kuruludur. Bu yöntemde, metal iyonları, anodun çözelti içinde çözünmesi yoluyla sağlanmaktadır. Elektrokimyasal yöntem sürekli olarak devam eden bir prosesin başlatılmasını ve nispeten çok ve iyi bir MOF verimi elde edilmesini sağlar [84].



Şekil 3.7: Elektrokimyasal sentez yöntemi [81].

3.1.5. Yavaş Buharlaştırma

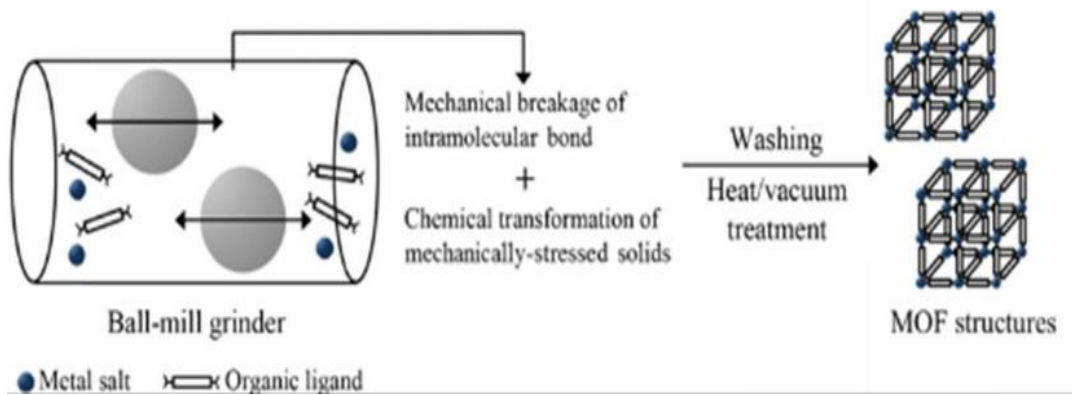
Yavaş buharlaştırma yöntemi, MOF'ların çözücü içinde veya çözücü karışımında inert ortamda yavaşça buharlaştırılması ile üretilmesidir. Bu yöntem, dışarıdan enerji vermeden gerçekleşmesi dolayısıyla, 7 gün ile 7 ay arasında sürmektedir. Çözücü karışımı kullanmak, çözünürlüğü artırarak kristal oluşumunu kolaylaştırır. Bu teknik, MOF'ların dışarıdan enerji vermeden sentezlenebilmesi nedeniyle caziptir; ancak zaman isteyen bir yöntemdir [85].



Şekil 3.8: Yavaş buharlaşma [81].

3.1.6. Mekanokimyasal Yöntem

Mekanokimyasal sentez, kimyasalların bir öğütücü içinde karıştırılmasıyla gerçekleşen bir işlemdir. Bu işlem, çözücüsüz veya çözücülü olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Çözücüsüz mekanokimyasal sentezde, kimyasallar bir öğütücü içinde istenilen hız ve süreyle öğütülür. Bu işlem, malzemeler arasındaki mekanik çalkalama ve etki nedeniyle oluşan kimyasal bir reaksiyona neden olur. Solvent kullanılmadığından ısıtmaya gerek kalmaz, dolayısıyla enerji tasarrufu sağlanır. Çözücülü mekanokimyasal sentezde, sentez kimyasallarına ek olarak çözücü de reaksiyon ortamına girer. Bu çözücü, reaksiyonun daha hızlı ve verimli gerçekleşmesini sağlar. Öğütme sonrasında kristaller elde edilir [86].



Şekil 3.9: Mekanokimyasal yöntem [81].

3.2. MOF’ların Karakterizasyon Yöntemleri

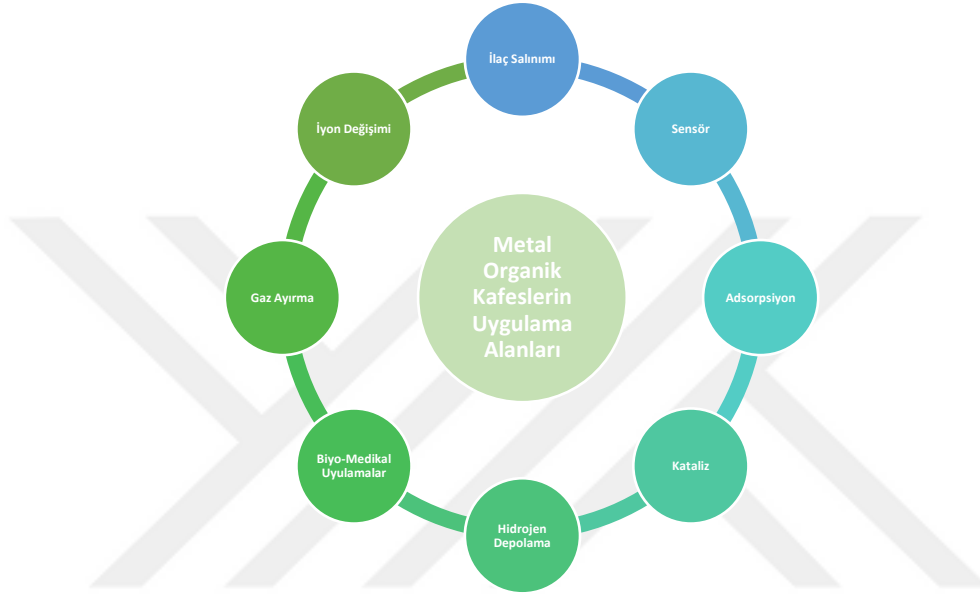
Çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenen MOF’ların yapılarını belirlemek amacı ile farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılar karakterize edilmelidir. MOF karakterizasyon çalışmalarında kullanılan teknikler ve bu teknikler ile yapıda belirlenen özellikler **Tablo 1**’de verilmiştir.

Tablo 1. MOF’ların karakterizasyon yöntemleri [87].

Karakterizasyon Yöntemi	Amaç
Tek Kristal X-ışını kırınım difraktometresi (PXRD)	Tek kristal ölçümleriyle kristalin birim hücre parametreleri, atomların birbirine karşı konumları yani bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenebilir.
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)	Kızılötesi absorpsiyon ve emisyon spektrumları MOF’ların yüzeyindeki fonksiyonel grupları tespit etmek için kullanılmaktadır.
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	MOF’ların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan mikroskopik bir tekniktir.
Elektron dağılımlı X ışını spektrometresi (EDX)	MOF’ların elementel kompozisyonunun tespiti için kullanılmaktadır.
Elemental Analiz (EA)	MOF’ların yapısındaki karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt’ün (S) miktar tayininde kullanılmaktadır.
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	MOF’ların yapısında bulunan çözücülerin hangi sıcaklıkta ortamdaki ayrıldığı, malzeme yapısında bulunan grupların belirlenmesinde ve bozunma sıcaklığı gibi bilgiler için kullanılmaktadır.
Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi(BET)	MOF’ların yüzey alanlarını ve gözenek boyutlarını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir.

3.3. MOF’ların Uygulama Alanları

MOF’lar, gaz depolama-ayırma, reseptör, adsorpsiyon, sensör, ilaç salınımı, iyon değişimi, kataliz, saflaştırma gibi birçok uygulama alanlarında rol üstlenir **Şekil 3.10**. MOF lar sensör ve adsorpsiyon uygulama alanlarında daha yaygın olarak kullanılmaktadır.



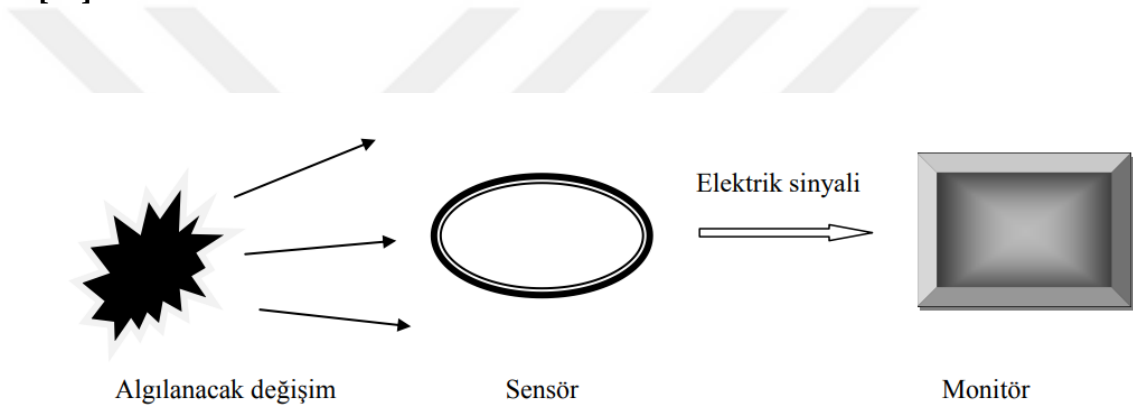
Şekil 3.10: MOF ların uygulama alanları.

3.3.1. Metal Organik Kafeslerin Sensör Uygulamaları

Son yıllarda sanayinin gelişmesiyle birlikte artan çevre kirliliği insan sağlığı için ciddi bir sorun haline gelmiştir. Özellikle çevre kirliliğinin izlenmesi ve kontrolünde artan taleple birlikte klasik yöntemlerin yanı sıra, yüksek performans, hassasiyet, seçicilik ve güvenilirliğe sahip yeni algılama tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. MOF’ların ultra yüksek gözeneklilik, eşsiz fizikokimyasal özellik, ayarlanabilir bileşim ve fonksiyonelleştirilmesi kolay yüzey gibi önemli özelliklere sahip olmaları sensör uygulamalarında sıklıkla tercih edilmelerine olanak sağlamıştır [88],[89].

4. 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 [90]. İlk defa sensör olarak adlandırılabilen 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 [91].



Şekil 4.1: Kimyasal sensör mekanizması.

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 **Şekil 4.1**. Pasif sensörler ise uyarıyı direkt olarak elektrik sinyaline dönüştüremezler bunun için dışarıdan ayrı bir kaynağa ihtiyaç duyarlar.

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 [90].

4.1. 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 sensörlere kimyasal sensörler adı verilmektedir.

4.1.1. Gaz Sensörleri

Bir ortamda bulunan gazları algılamaya yarayan ve onların konsantrasyonları hakkında bilgi veren sensörlere ise —gaz sensörleri adı verilir. Algılanacak gazın algılayıcı yüzeye tutunarak burada meydana getireceği fiziksel büyüklüklerdeki (elektiriksel, titreşimsel, hacimsel) değişimleri tespit etme prensibiyle çalışırlar [92].

İlk defa gaz sensörleri LPG gazı kaçağlarının algılanması amacıyla 1960'lı yılların başında Seiyama ve Taguchi tarafından geliştirilmişlerdir [93]. 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 [90].

Tablo 2. Sensör türleri ve çalışma prensipleri.

Sensör Türü	Çalışma Prensibi
Yarıiletken Gaz Sensörleri	Elektiriksel iletkenlik/direnç
Katalitik Gaz Sensörleri	Isı/Sıcaklık
Elektrokimyasal Gaz Sensörleri	Elektromotor kuvveti/ Elektrik akımı
Alan Etkili Gaz Sensörleri	İş fonksiyonu (elektrik polarizasyonu)
Piezoelektrik Gaz Sensörleri	Kütle

4.1.2. Gaz Sensör Parametreleri

Bir gaz algılama tabakası ve dönüştürücü kısmın bir araya gelerek oluşturduğu gaz sensörlerinin farklı uygulama amaçları için kullanılabilirliğini denetlemek ve gaz algılama özelliklerinde geliştirmeler yapabilmek için hassasiyet, seçicilik, dayanıklılık, tepki ve temizlenme süresi gibi bazı parametreler tanımlanmıştır [94] - [97]. Araştırmacılar bu parametreler üzerinde geliştirmeler yaparak farklı uygulama alanları için kullanılabilir en uygun sensörün üretilmesini amaçlamaktadır.

Dayanıklılık ve Tekrarlanabilirlik

Gaz sensörlerinden hedef gazı algılayabilme konusunda sağladığı güvenilirlikle birlikte farklı uygulama alanlarında kullanım gereksinimlerinden dolayı çalıştığı ortamın koşullarına da dayanabilmesi ve bu bağlamda uzun ömürlü bir kullanım imkânı sunması beklenir. Kullanıldığı alana göre gaz sensörlerinin sıcaklık, basınç, nem gibi farklı fiziksel ve kimyasal şartlar altında yüksek performansta çalışması beklenir. Algılayıcı tabaka olarak düşünüldüğünde metal oksit malzemeler sıcaklıktan etkilenmemesine bağlı olarak gaz sensörü uygulamalarında tercih edilebilir malzeme gruplarından olmaktadır. Tekrarlanabilirlik gaz sensörünün performansı incelenirken önem kazanan parametrelerden bir diğeridir. Bir gaz sensöründen belirli bir hedef gaze karşı yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin daha sonra yapılacak olan ölçümlerde de elde edilmesi beklenilmektedir. Bu parametre gaz sensörlerinin kullanım ömrü ile de doğrudan ilişkilidir [98].

Hassasiyet

Hassasiyet gaz sensörünün bulunduğu ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmeye başladığı an elde edilen sinyal ile etkileşimi tamamladığı an elde edilen sinyal arasındaki farkın kullanılan gaz konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanmaktadır. İletkenlik değişimini esas alan çalışma prensibine sahip gaz sensörlerinde; sensörün başlangıçta sahip olduğu iletkenlik değeri ile gaz ile etkileşime girdiği durumda ulaştığı en yüksek iletkenlik değeri arasındaki orandır.

Tepki ve Temizlenme Süreleri

Tepki süresi ölçümü yapılmak istenilen hedef gazın sensör ile reaksiyona girmeye başladıktan sonra sensör sinyalindeki değişimin doyuma ulaştığı ana kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır. Gaz molekülleri sensörün yüzeyi ile reaksiyona girmeye

başladığı andan itibaren sensör sinyali değişmeye başlar ve belirli bir süre sonra doyuma ulaşır. Doyum süresi esnasında zaman kaybını önlemek adına sensör sinyalindeki değişimin %90'lık değerine ulaşması için geçen süre tepki süresi olarak kullanılır ve t90% değeri olarak da tanımlanır. Temizlenme süresi ise sensörün bulunduğu ortamdan ölçüm yapılan hedef gaz çekilerek ortama başlangıçtaki gibi normal atmosfer ortamı dolmaya başladığı durumda sensör sinyalinin tekrar başlangıç değerini almasına kadar geçen süre olarak tanımlanır [99].

Sensör tepkisi (R), direnç (veya iletkenlik) değişiminin temel direnç (veya iletkenlik) değişimine oranı olarak tanımlanır.

$$R \text{ (direnç değişimi)} = (R_{\text{gaz}} - R_0)/R_0 = \Delta R/R_0 \quad (4.1.2.1)$$

$$R \text{ (iletkenlik değişimi)} = (G_{\text{gaz}} - G_0)/G_0 = \Delta G/G_0 \quad (4.1.2.2)$$

Bu denklemlerde R_0 veya G_0 temel direnç ya da iletkenliktir. R_{gaz} veya G_{gaz} hedef analitlere maruz kaldığı zaman sensörün direncini veya iletkenliğini gösterir. Ek olarak, sensörlerin direnç değişiminin (dy) gaz moleküllerinin konsantrasyon değişimine (dx) göre eğimi olarak tanımlanan hassasiyet (S), gaz algılama yeteneğini değerlendirmek için bir parametre olarak kullanılabilir.

$$S = dy/dx \quad (4.1.2.3)$$

Kemirezistörlerin tepkisi büyük ölçüde hedef gazın sensörler üzerindeki yüzey reaksiyonuna veya adsorpsiyonuna dayandır. Daha yüksek bir tepki elde etmek için büyük yüzey alanları ve hedef gaza karşı yüksek reaktivite gerekir. Yüksek tepki düşük bir tespit sınırına da yol açabilir, çünkü tespit sınırı (LOD), tepkinin temel direncin (R_0) standart sapmasından (gürültü) 3 kat daha yüksek olduğu en düşük konsantrasyon olarak belirlenir.

$$\text{LOD} = 3 \times \text{rms}_{\text{standart sapma}} / S \quad (4.1.2.4)$$

Denklem (4) de rms gürültüsü sensörlerin standart sapması ve S değeri ise hassasiyettir (dy/dx) [100].

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Ftalosiyanın molekülleri ve MOF yapıları ile ilgili günümüze kadar birçok alanda çeşitli çalışmalar yapılmış ve uygulamaya geçmiştir. Literatürde henüz araştırılması ve geliştirilmesi beklenen kompozit yapılarının IDT sensör üzerine uygulanan çalışması nadir olmak ile birlikte benzer türlerin farklı sensör tiplerinde uygulanmış örneklerine bu kısımda yer verilmiştir.

2021 yılında Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ftalosiyanın bazı $\text{Ni}_2[\text{MPc}(\text{NH})_8]$ 2D c- MOF filmler oluşturularak bu filmlerin polarite seçiciliklerine bağlı olarak suya ve uçucu organik bileşiklere (metanol, etanol, diklorometan, aseton) karşı kemiresistif sensör özellikleri belirlenmiştir [101]. Bir diğer çalışmada da yine 2D NiPc-MOF 'ler ile enzimatik olmayan nitrit tayini için elektrokimyasal biyosensörler olarak geliştirilmiştir [102].

Son yıllarda yapılan bir diğer çalışmada da, yüksek iletkenliğe ve yüksek fotoelektrokimyasal özelliğe sahip 2D NiPc-Cu MOF sentezlenerek, sitotoksik zehirlenmeden hücreleri koruyan bir antioksidan görevi gören ve çok sayıda terapötik uygulamaya sahip bir tiyol bileşiği olan N-asetil-L-sistein (NAC) direkt olarak tayininde kullanılmıştır [103].

Tran ve diğerleri, Cu-BTC , UiO-66 ve ZIF-8 den oluşan üç MOF yapısı ile saf grafeni (pG) birleştirdirler. MOF yapıları ile hazırlanan sensörlerin çeşitli uçucu organik bileşikler (VOC) için algılama performansı test edildi. Herbir gaz sensörünün de oda sıcaklığında ppm seviyesinde kloroform buharına seçici olarak davrandığı bulunmuştur [104].

Zhang ve grubu son yıllarda yapmış olduğu çalışmaların birinde, biyolojik amaçlı olarak kobalt ftalosiyanın ile krom bazlı MOFlardan elde ettiği kompozit hibritleri kolorektal kanser hücrelerinin (CT26) impedimetrik olarak tespiti ve hücrelerin görüntülenmesinde kullanmıştır [105]. Grup diğer çalışmasında ise Fe bazlı MOF olan $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 'yi CoPc nanoparçaçıklar ile doplayarak bir seri $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)@CoPc}$ nanokompozitler sentezleyerek, bunları sağlık ve gıda güvenliği açısından bilinen zehirli bir mikotosin olan okratosinin dedeksiyonunda kullanmıştır [106]. Kompozit Pc-bazlı MOF yapılarla ilgili diğer bir çalışmada ise trikoloro asetik asidin elektrokimyasal tespitinde kullanılmak üzere Fe(II) ftalosiyanın ve Zn -temelli

ZIF-8 MOF yapısı kullanılarak yeni kompozit yapılar üretilerek ve LOD nM lar seviyesinde ve oldukça seçici sensörler elde edilmiştir **[107]**.

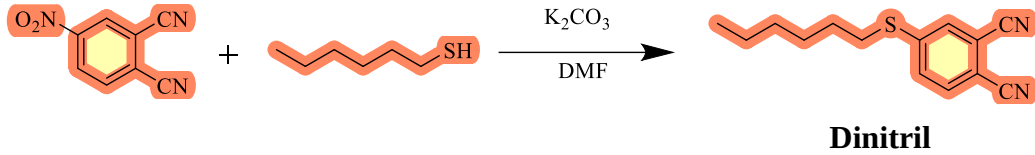
2019 yılında Meng ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bir dizi izoretiküler nikel ftalosiyanın- ve nikel kullanarak naftalosiyanın Ni metalleri içeren bimetalik iletken iki boyutlu (2D) aktif malzemeler olarak MOF'la dizayn edilerek bu nanoyapıların H_2S , NH_3 ve NO gibi gazların algılama özellikleri belirlenmiştir. Bu yapılar kullanılarak geliştirilen gaz ölçüm sistemlerinde ppb mertesinde gazları tespiti mümkün olabilmektedir **[108]**. Yine 2019 yılın yapılan bir diğer çalışmada gözenekli demir ftalosiyanın bazlı MOF ile vanilin tespiti elektrokimyasal temelli bir sensor geliştirilmiştir **[109]**.



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve BULGULAR

6.1. Ftalosiyanın Sentezi

6.1.1. 4-hegziltiyolfitalonitril sentezi

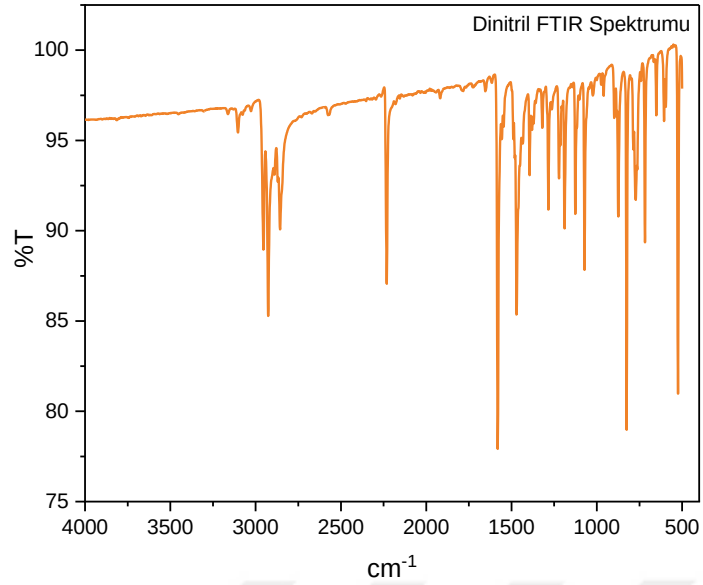


Şekil 6.1: 4-Hegziltiyo-ftalonitril sentez yöntemi.

Bu bileşik lietartüedeki sentez yöntemine göre elde edilmiştir [110]. 1.744 gr (0.01mol) 4-nitroftalonitril tartıldı. 10 mL kuru DMF çözücüsü ile argon gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon 60°C'de gerçekleştirildi (Şekil 6.1 ve 6.2). 1.6 ml (0.106 mol) hekzan-1-tiyol eklendi. 4.24 gr K₂CO₃ yavaş yavaş eklendi .1 saat boyunca karıştı ve 1 saat sonunda kırmızı renk oluştu. Reaksiyon süresince oluşan ftalonitrilin rengi açılmaya devam etti. Reaksiyon yaklaşık olarak 3 gün sonunda reaksiyon sonlandırıldı.Ftalonitril soğuduktan sonra çeşme suyu ile buz banyosuna atıldı ve tamamen çözündü.Etanolde çözülüp kristallendirilerek saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisinde silika jel kart ile 1: 1/ diklorometan: *n*-hegzan yürütücü sisteminde yürütülerek saflığı kontrol edilidi. Verim: 2.35 g (%96)

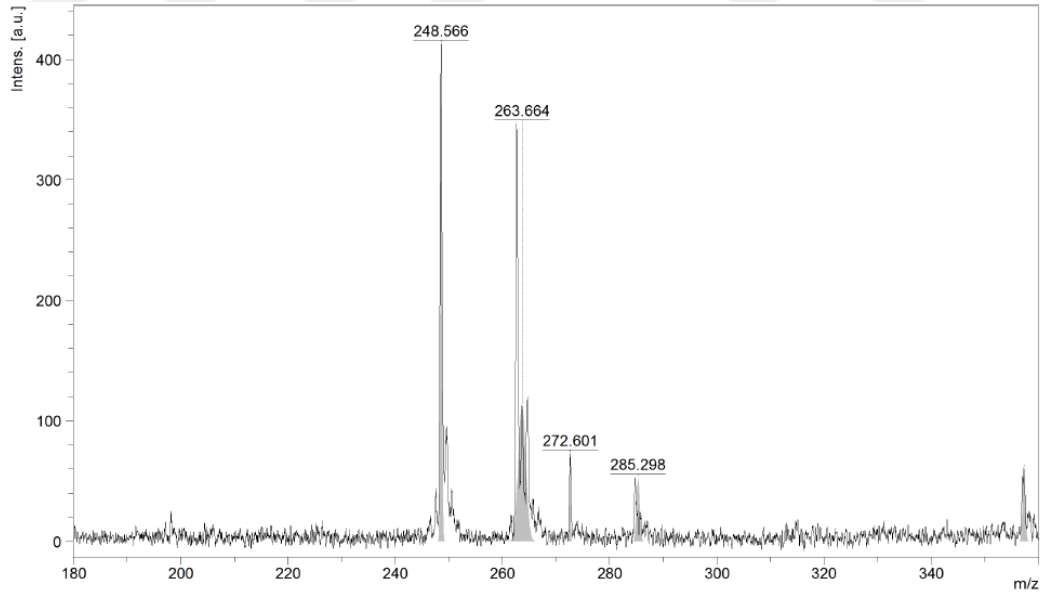


Şekil 6.2: 4-Hegziltiyo-ftalonitril sentez düzeneği.



Şekil 6.3: 4-Hegziltiyo-ftalonitrile ait FTIR spektrumu.

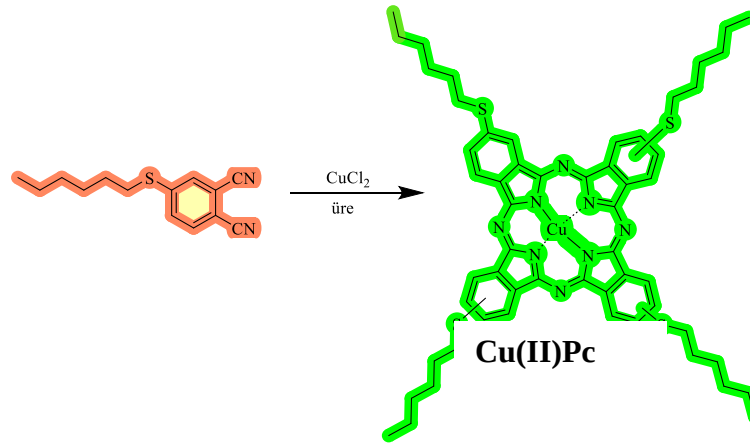
2231'de yer alan keskin pik $C\equiv N$ 2927 de yer alan gerilme C-H alkil gruplarının varlığını, 1189 da bulunan gerilme C-N-C, 3104 de bulunan gerilme aromatik grupların bulunduğunu göstermektedir (**Şekil 6.3**).



Şekil 6.4: 4-Hegziltiyo-ftalonitril kütle spektrumu.

$C_{14}H_{16}N_2S$ molekülünü 244.35 g/mol moleküler ağırlığındadır. Kütle spektrumundada 248.566 $[M+4H]^+$ moleküler iyon piki sentezlenen dinitril türevinin yapısını desteklemektedir (**Şekil 6.4**).

6.1.2. Tetrakis- heksiltiyo-ftalosiyaninato- bakır (II) Sentezi



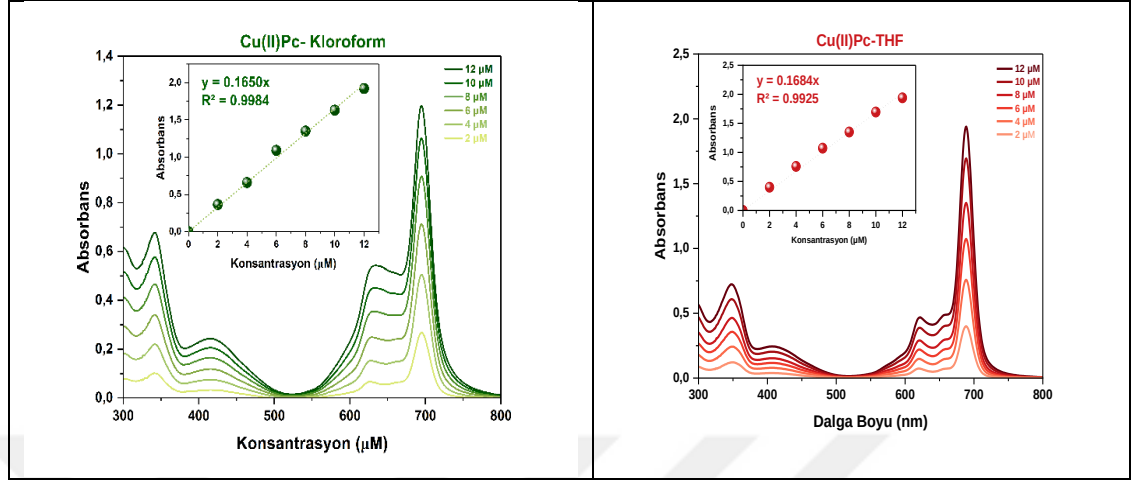
Şekil 6.5: Cu(II)Pc türevinin sentez yöntemi.



Şekil 6.6: Cu(II)Pc sentez düzeneği.

0.76 g. (3.11 mmol) 4-Hegziltiyo- ftalonitril, 0.076 g. CuCl₂ ve 0.078g. üre 190° C de manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak karıştırıldı (Şekil 6.5 ve 6.6). İlk olarak kahverengi olan reaksiyon koyu maviden koyu yeşil rengine kadar değişim gösterdi. 24 saat süren reaksiyon sonlandırıldı. Saflaştırma işlemi için oluşan **Cu(II)Pc** EtOH ile kaynatılarak süzüldü. Daha sonra diklorometan da çözülüp, filtreden süzildükten sonra etanol ile çöktürülerek saflaştırıldı. 600mg **Cu(II)Pc** elde edildi. Verim:%74.

Sentezlenmiş olan **Cu(II)Pc** yapısı literatürde bulunmamaktadır yani orijinal bir bileşiktir. Kapalı formülü $C_{56}H_{64}N_8S_4Cu$ moleküler ağırlığı 1040.95 g/moldür [111].

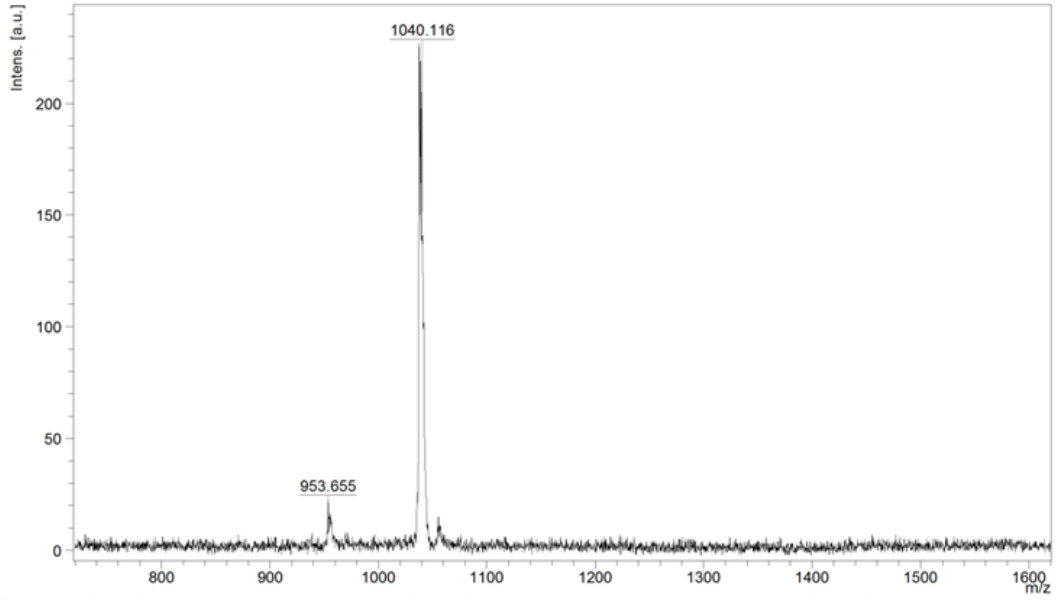


Şekil 6.7: **Cu(II)Pc** ye ait kloroform ve THF içinde farklı konsantrasyon aralıklarında alınmış UV-Vis spektrumları.

Tablo 3.1: **Cu(II)Pc** nin farklı çözülerdeki Q ve B banları.

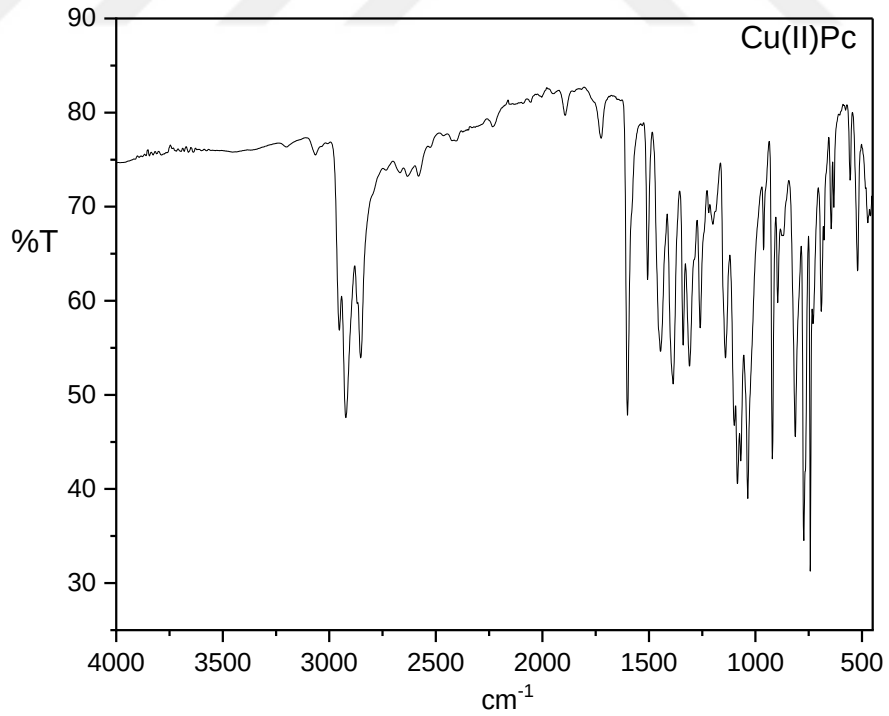
Çözücü	Q bandı (max) nm	B bandı (max) nm	Q logε
THF	689 nm	347 nm	5.22
Kloroform	696 nm	343 nm	5.21

Ftalosiyaninler, UV-Vis bölgede gösterdikleri elektronik geçişler etkisi iki farklı çözücüde incelenmiştir. UV-Vis ftalosiyaninlerin yapı aydınlatmasında etkili bir yöntem olarak bilinir. Ftalosiyaninler genel anlamda 300-400 nm dalga boyu aralığında B bandında etkileşim gösterirken 600-700 nm dalga boyunda Q bandında etkileşim göstermektedir. **Cu(II)Pc** türevi çözücü olarak, THF ve kloroform içinde farklı konsantrasyon oranlarında çözülerek UV-Vis spektrumları alınmıştır (**Şekil 6.7**) Karakteristik pik olan Q bandı sırası kullanılan kloroform ve THF içinde sırasıyla, 689 nm ve 696 nm de, B bandı ise 347 ve 343 nm dalga boyu da gözlenmiştir [112],[113].



Şekil 6.8: Cu(II)Pc nin kütle spektrumu.

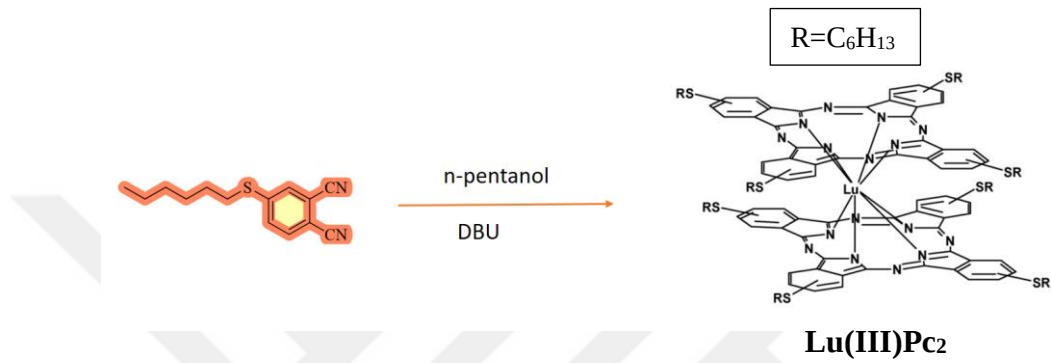
Sentezlenmiş olan **Cu(II)Pc** $C_{56}H_{64}N_8S_4Cu$ moleküler ağırlığı 1040.95 g/mol'dür. Kütle spektrumunda da görülen moleküler iyon piki elde edilen **Cu(II)Pc** bileşiğinin yapısını desteklemektedir Şekil 6.8.



Şekil 6.9: Cu(II)Pc nin FTIR spektrumu.

1603 cm^{-1} de yer alan pik benzen halkasında bulunan C=C gerilmesini, 3040 cm^{-1} deki düşük şiddetteki pik benzen halkasındaki C-H gerilmesini, 2929-2880 cm^{-1} deki pikler de alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 919 cm^{-1} de yer alan gerilme ise Cu-N gerilmesine ait pik olarak belirlenmiştir **Şekil 6.9**.

6.1.3.Bis (tetrakis- heksiltiyo)ftalosiyeninato Lutesyum (III) Sentezi



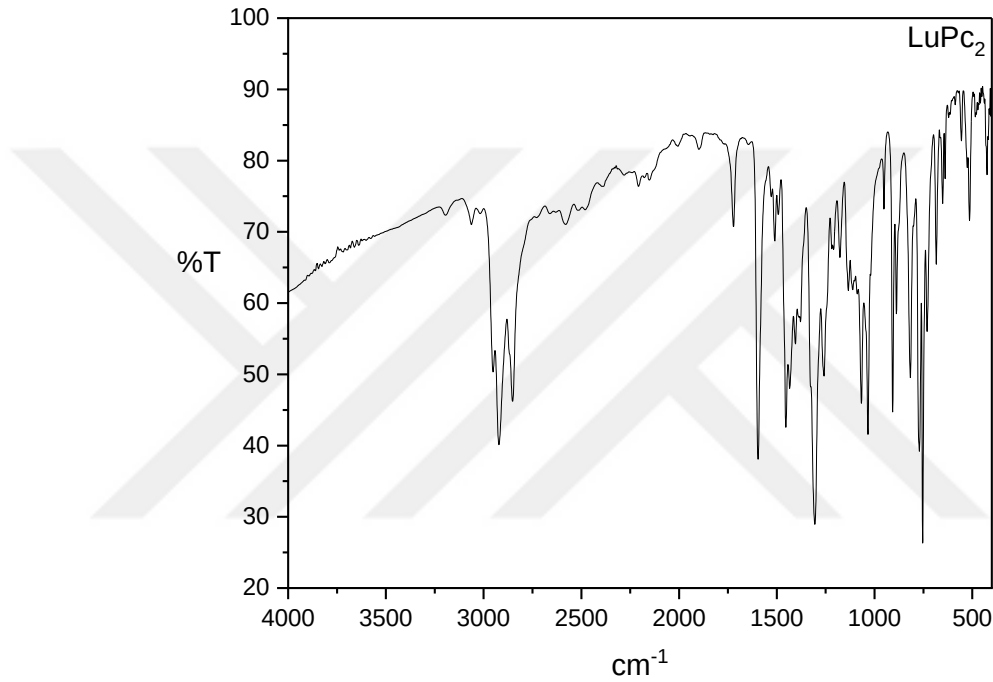
Şekil 6.10: Lutesyum(III)Pc₂ türevinin sentez yöntemi.



Şekil 6.11: Lutesyum(III)Pc₂ sentezi düzeneği.

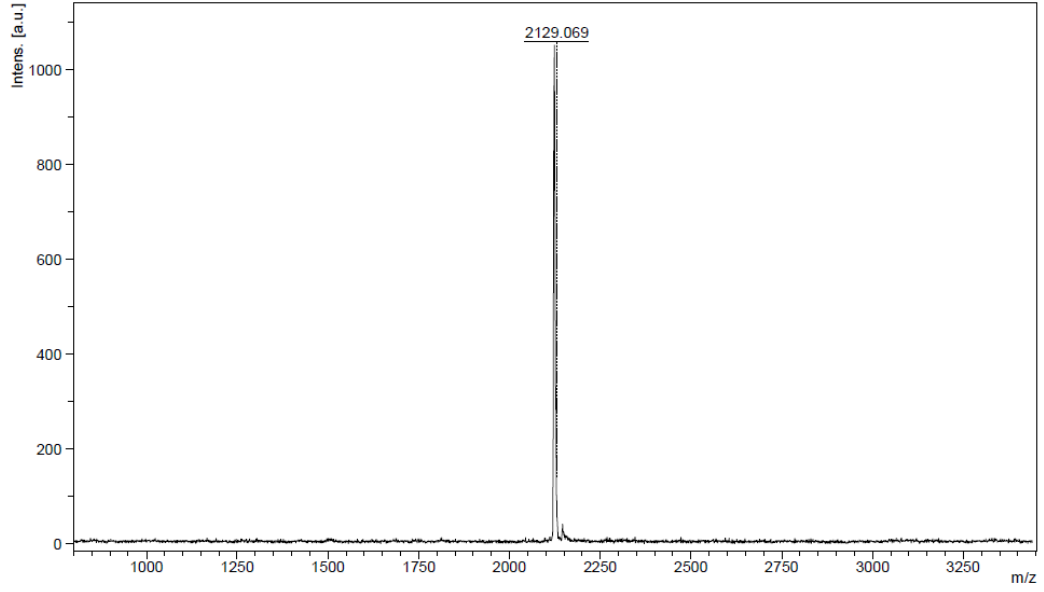
10 mL lik bir balona argon gazı altında konulan 4-hegziltiyo-ftalonitril (1.82 g, 7.43 mmol), (Lu(OAc)₃) (0.40g, 1.14mmol), 14 ml *n*-pentanol ve 1,8-

diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (600 μ L, 4 mmol) geri soğutucu takılı bir sistemde 72 saat kaynatıldı **Şekil 6.10 ve Şekil 6.11**. Bu süre sonunda çözücü distilasyon köprüsü takılarak düşük vakumda distillendi. Oluşan yeşil renkli ham ürün etanol eklenerek (50 ml) çöktürüldü ve kaynatılarak süzüldü. Ham ürün preperatif ince tabaka kromatografisi tekniğiyle silika jel plaklar ve yürütücü faz olarak CH_2Cl_2 kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 50 mg (% 3). $\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{N}_{16}\text{S}_8$, $M_w = 2129,77$ g/mol [114].



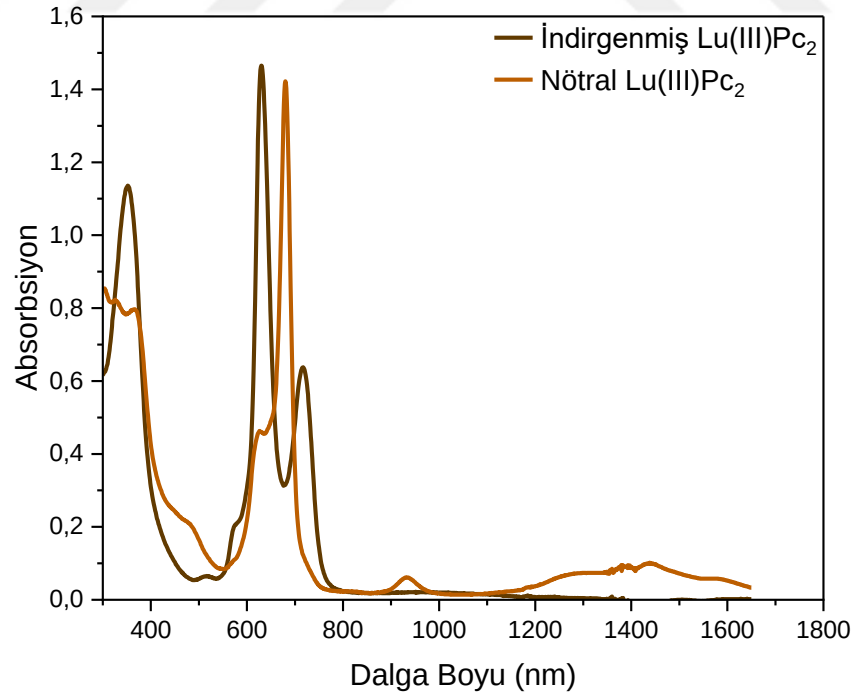
Şekil 6.12: Lu(III)Pc₂ türevinin FTIR spektrumu.

Lu(III)bis ftalosiyanine için FTIR spektrumunda (**Şekil 6.12**) 2952- 2849 cm^{-1} deki gerilmeler CH_2 ve CH_3 gruplarına ait alifatik CH gerilmelerini, 1594 cm^{-1} deki gerilme $\text{C}=\text{N}$ bağlarını 908, 753 ve 683 cm^{-1} deki gerilmeler Lu-N etkileşimlerini göstermektedir.



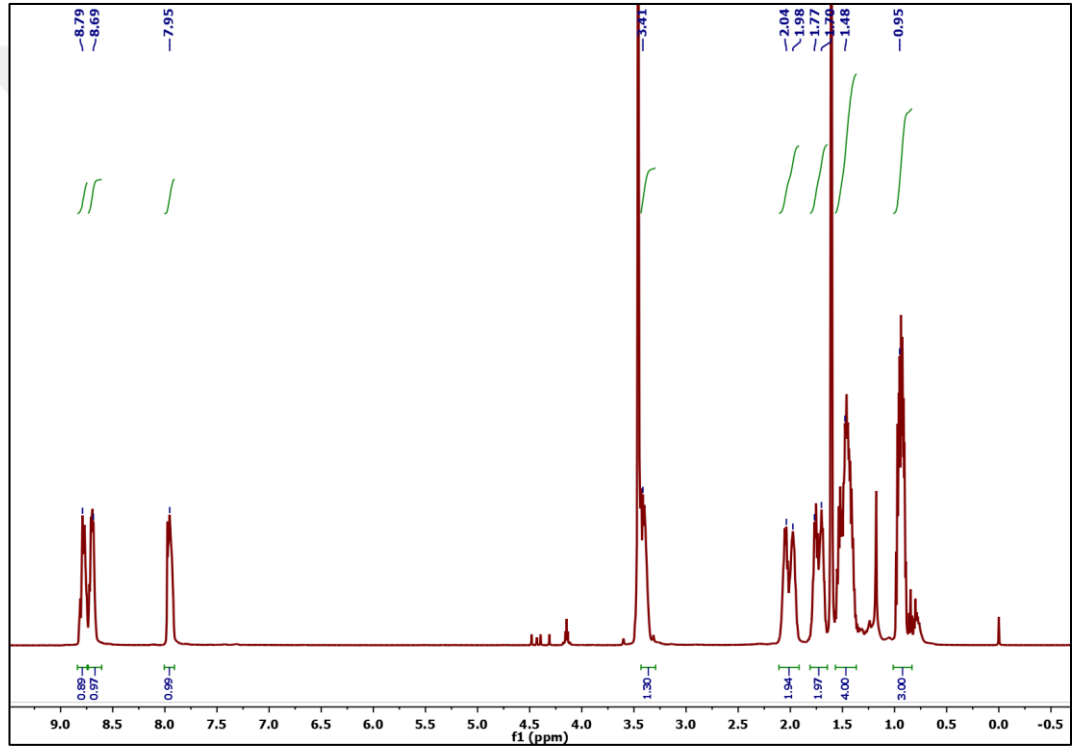
Şekil 6.13: Lu(III)Pc₂ türevinin kütle spektrumu.

Sentezlenmiş olan bis-lutesyum ftalosiyanınin bileşiğinin kapalı formülü C₁₁₂H₁₂₈N₁₆S₈Lu olup moleküler ağırlığı 2129,77 g/mol'dür. Kütle spektrumunda gözlenen 2129.059 [M]⁺ piki yapıyı desteklemektedir.



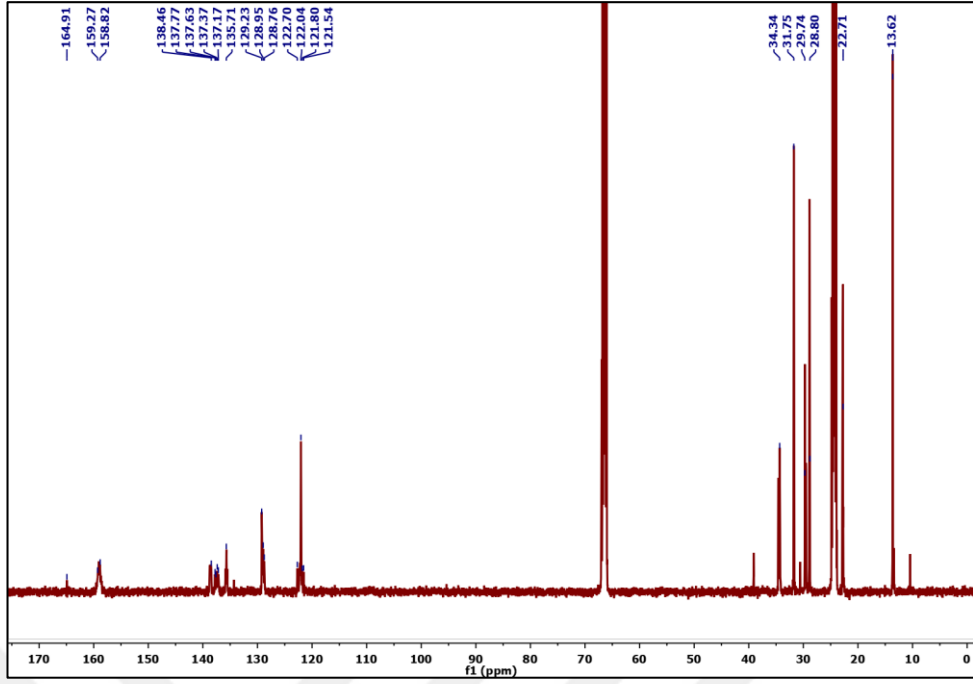
Şekil 6.14: Lu(III)Pc₂ türevinin UV-Vis-NIR spektrumu (İndirgenmiş form: NaBH₄+THF, Nötral form THF).

THF çözücüsü ile nötral ve indirgenmiş formda bulunan **Lu(III)Pc₂**' ye ait UV-Vis-NIR spektrumu **Şekil 6.14** de verilmiştir. **Lu(III)Pc₂** türevinin nötral formunda karakteristik Q bandı 679 nm de 625 nm de ise omuz olarak görülmüştür. Ayrıca nötral formda iki halka arasında yer alan ortaklanmamış elektronlara ait BV (blue valence) bandı 450 nm de ve diğer inter –valens bandı da 1450 nm ortaya çıkmıştır. İndirgenmiş formda ise radikalik forma ait bu pikler ortadan kalkar ve Q bandına ait pikler ikiye yarılmış olarak 721 nm ve 629 nm de olduğu görülmektedir. Bu form değişimine bağlı olarak çözeltilerin renginde bir değişim gözlenir. Nötral yapıdan indirgenmiş forma geçişte renk yeşilden maviye döner.



Şekil 6.15: **Lu(III)Pc₂** türevinin ¹H-NMR spektrumu (çözücü d₈-THF).

¹H-NMR (500 MHz, d₈-THF+ NaBD₄, ppm): δ 8.71-8.79 (m, 16H), 7.98 (s, 8H), 3.40–3.43 (m, 16H), 1.75-2.04 (m, 16H), 1.50-1.75(m, 16H), 1.41-1.46 (m, 32H), 0.90-0.97(m, 24H) **Şekil 6.15.**



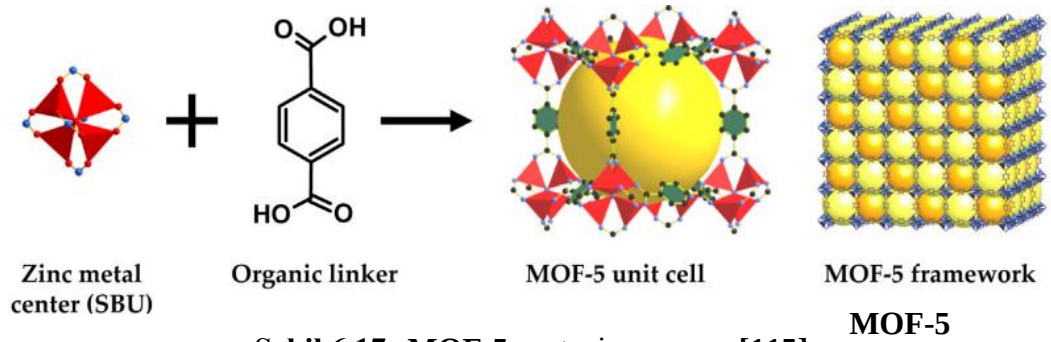
Şekil 6.16: Lu(III)Pc₂ türevinin ¹³C NMR spektrumu (çözücü d₈-THF).

¹³C-NMR (125 MHz, , d₈-THF+ NaBD₄, ppm) : δ 164.91, 159.0, 138.6, 135.7, 129.2, 128.9, 128.7, 122.0, 66.7, 66.5, 66.2, 66.0, 31.7, 28.8, 24.8, 24.6, 24.5, 24.1, 24.0, 22.9, 22.8, 22.7, 22.6, 13.6 Şekil 2.16.

¹H ve ¹³C-NMR spktrumlarında gözlenen kimyasal kaymalar yapıyı desteklemektedir.

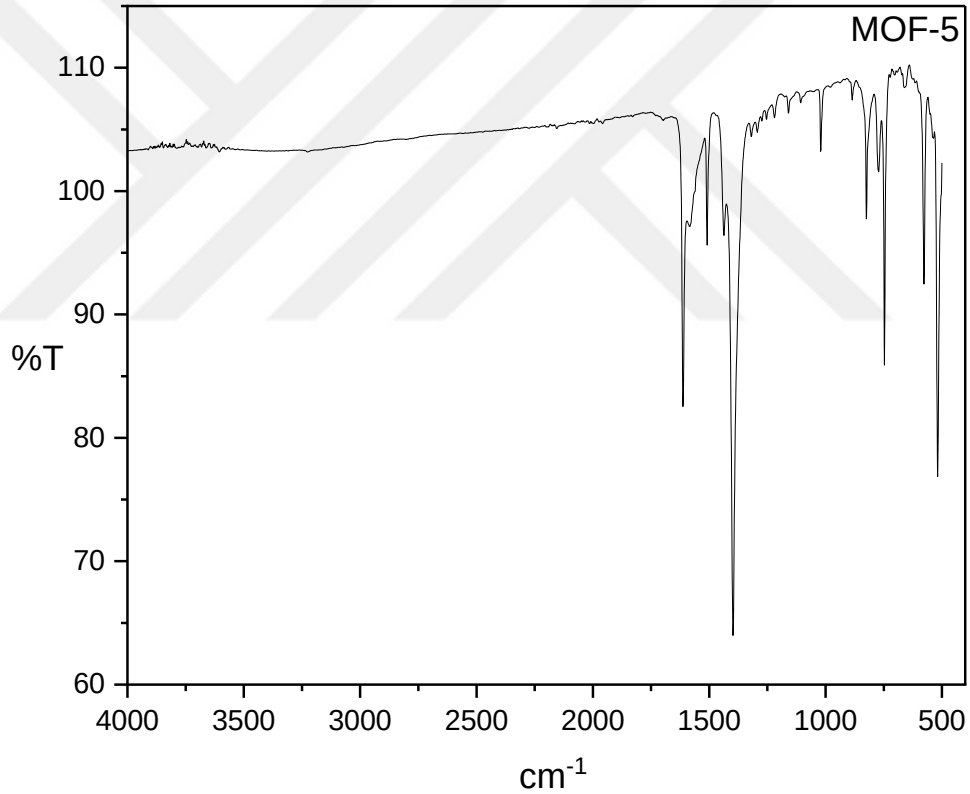
6.2. MOF Sentezi

6.2.1. MOF-5 Sentezi



Şekil 6.17: MOF-5 sentezi ve yapısı [115].

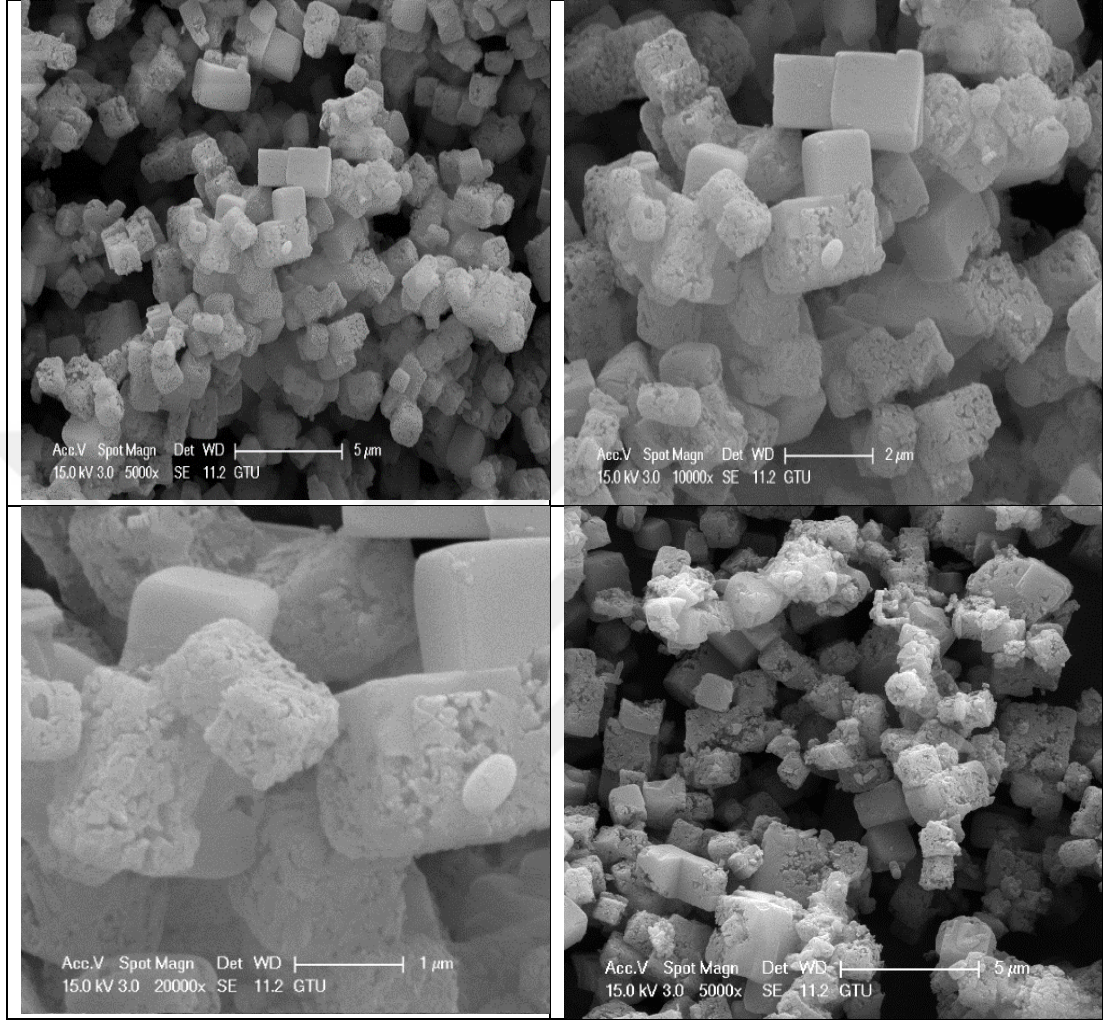
0.5g teraftalik asit bir balon jojeye alındı. 850 μ L trietilamin oval bir manyetik karıştırıcı ile 500rpm de karıştırıldı.40 ml DMF eklendi. Farkı bir karıştırıcıda 1.699gr çinko asetat 50 ml DMF ile çözüldü. Çözünen bu karışım yavaş yavaş damlatma hunisi ile eklenerek karıştırıldı. Reaksiyon 3 saat süre ile gerçekleşti. Oluşan MOF-5 dekante edildi. 25ml DMF eklendi ve 24 saat çözücü içerisinde bekletildi. Santrifüj yaparak dekante edilen MOF-5 48 saatte bir 7 gün boyunca 3 er kez ile kloroform ile yıkandı. En son DMf ile yıkandı ve 24 saat 120⁰C de vakum etüvde kurutuldu. Toplam 500mg MOF-5 elde edildi [116]. Sentezlenmiş olan **MOF-5** yapısını karakterize edebilmek ve yapısı hakkında bilgi edinebilmek için SEM, FTIR, XRD, BET analizleri yapılmış olup reaksiyon hedeflenilen yapı ve özelliklerde elde edilmiştir.



Şekil 6.18. MOF-5 yapısının FTIR spektrumu.

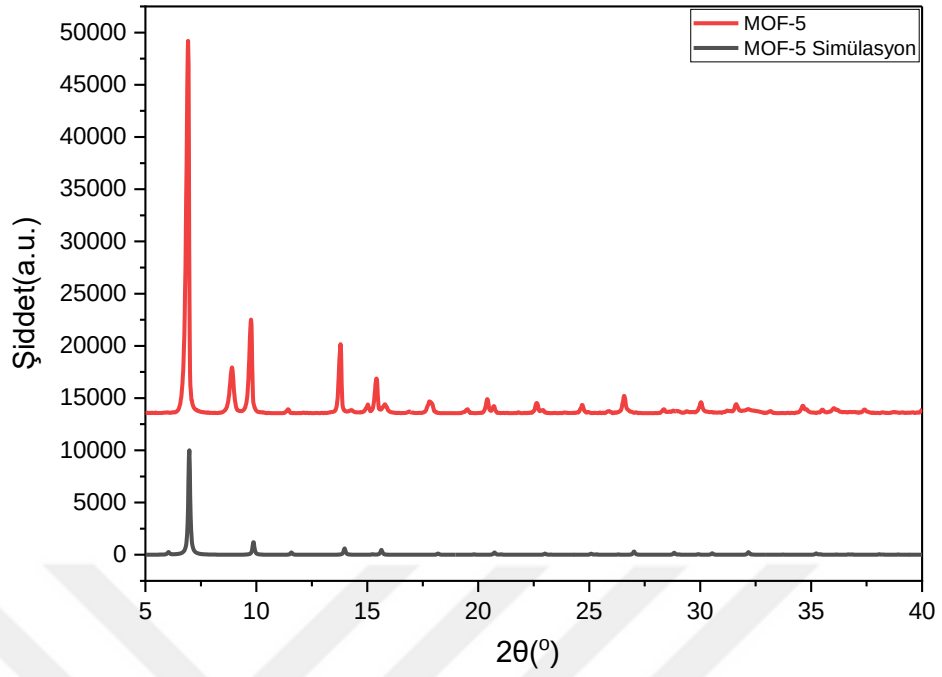
Şekil 6.18 de **MOF-5** yapısının FTIR spektrumunu verilmektedir. Burada , 519-576 daki pikler ZnO etkileşimini , 1612-1397 deki gerilmeler karboksilik asitteki COO gruplarının gerilmelerini, 747 deki gerilme teraftalat bileşiklerinin parmak izlerini gösterir. 1020 de ki gerilme BDC bağlayıcısının benzen halkasında bulunan C-H

grubunu, 3200-3400 cm^{-1} deki yayvan gerilme metal koordinasyon bağlarındaki su gerilmesini vermektedir.



Şekil 6.19: MOF-5 SEM analizi.

MOF-5 yapısına ait SEM görselleri incelendiğinde kübik yapılardan oluşan bu MOF yapısı literatür ile uyumludur. 15 kV’da alınan bu görselde yapının kristalliği oluşan düzgün kenarlı kübik yapılardan anlaşılmaktadır.



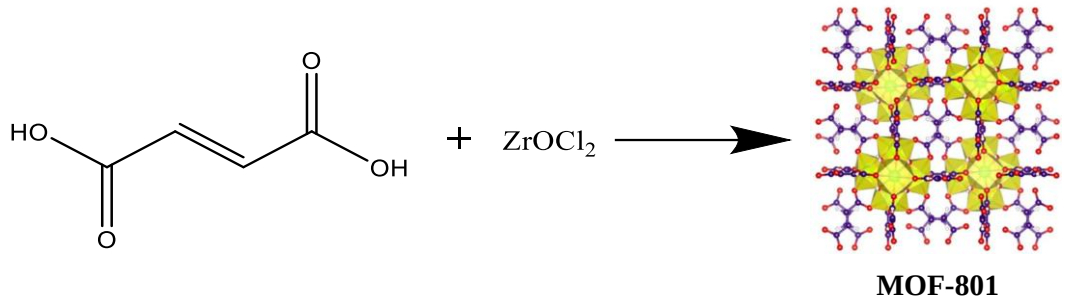
Şekil 6.20: MOF-5 XRD.

MOF-5 kristal düzlemine karşılık gelen $2\theta = 7.04$ da görülen tepe pik noktası MOF-5 parçalarının yapısının solvotermal olarak sentezlendiğini açıklamaktadır.

Tablo 4. MOF-5 BET analizi.

BET Yüzey Alanı(kg/m ²)	Gözenek Hacmi(cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (Å)
3127,2704 kg/m ²	1.124782 (cm ³ /g)	10,464 Å

6.2.2. MOF801 Sentezi



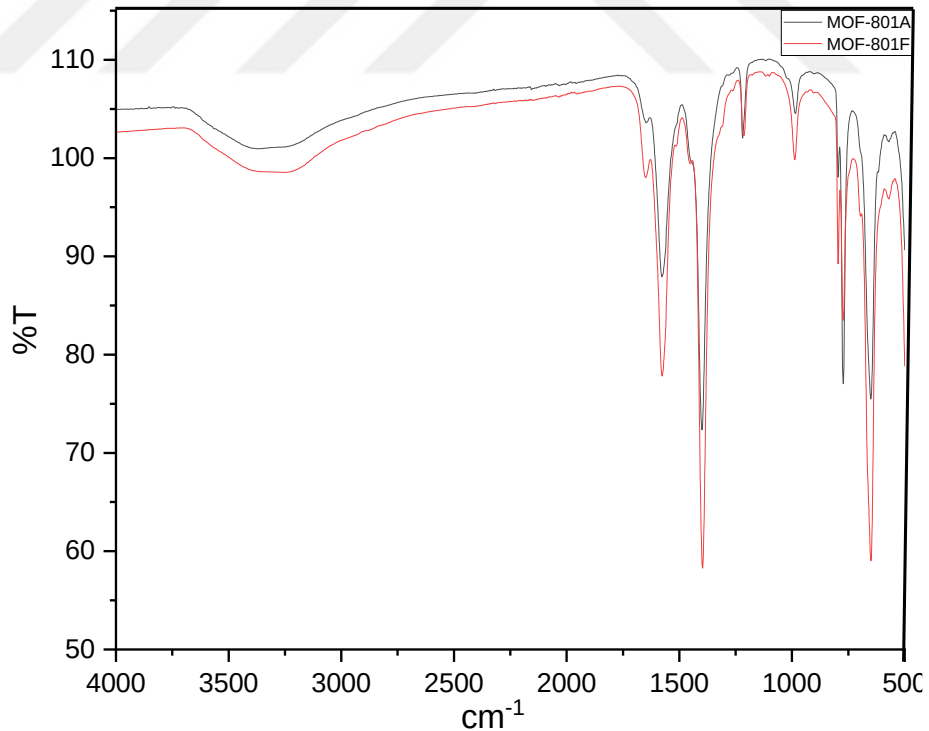
Şekil 6.21: MOF-801 sentezi ve kimyasal yapısı [117].

MOF sentezi iki farklı modölatör türü ile sentezlendi.

0.080 g fumarik asit ile 0.23 g $ZrOCl_2$ silindirik 100ml lik şişeye alındı. 2,65mL formik asit ve 15 mL DMF eklendi.100°C de etüvde 24 saat reaksiyon gerçekleşti. DMF, metanol ve aseton ile yıkama işlemi yapıldı. Yıkama işleminden sonra aktivasyon işlemi için 100°C de aktive edildi.0.1021gr MOF elde edildi.

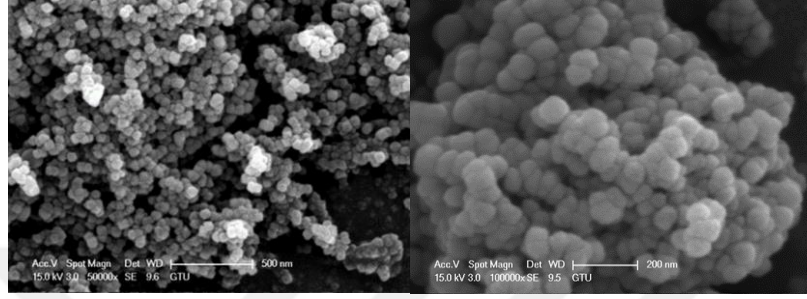
0.080 g fumarik asit ile 0,23 g $ZrOCl_2$ silindirik 100 ml lik şişeye alındı. 2.65 mL asetik asit ve 15 mL DMF eklendi Reaksiyon 100°C ye ısıtılmış etüvde 24 saat sürdürüldü. Oluşan beya renkli katılar bu süre sonunda sırasıyla DMF, metanol ve aseton ile yıkama yapılarak santrifüle ayrıldı. Yıkama işleminden sonra katı, 100°C de 12 saat tutularak aktive edildi. Sonunda 0.2040 g **MOF-801** elde edildi [118].

MOF-801 için modölatör değişikliği yaparak iki sentez yapılmış olu, çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapı aydınlatması yapılmıştır. Oluşan MOF-801 yapısının kristal yapısını, yüzey morfolojisini, yüzey alanını kıyaslayarak kompozit malzeme hazırlığında kullanılmıştır.



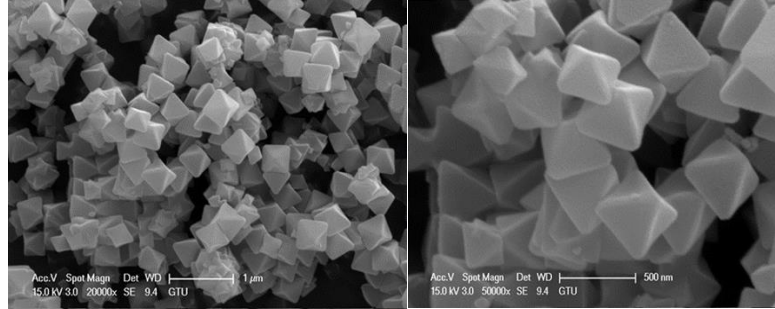
Şekil 6.22: MOF-801(A) ve MOF-801(F) yapılarına ait FTIR spektrumu.

MOF-801(A) ve **MOF-801-F** yapısının FTIR spektrumu birbiriyle aynı olduğu görülmüştür. 3339 cm^{-1} de yaygın gerilme OH grubunu, 1578 de şiddetli pik O-C-O ve DMF in yapıda olduğunu, 1395 , 1210 , 991 cm^{-1} de simetrik gerilmeler C-N, 771 ve 649 cm^{-1} deki keskin pikler Zr-(OC) grubunun asimetrik gerilmesini göstermektedir **Şekil 6.22**.



Şekil 6.23: MOF-801(A) SEM görüntüleri.

MOF-801(a) yapısına ait SEM görselleri incelendiğinde homojen yapılardan oluşan bu MOF bileşiğinin yapısı literatür ile uyumludur. 15 kV 'da alınan bu görselde yapının kristallliği oluşan düzgün yapılardan anlaşılmaktadır. MOF parçacıklarının ortalama boyutu 200 nm olduğu görülebilmektedir **Şekil 6.23**.

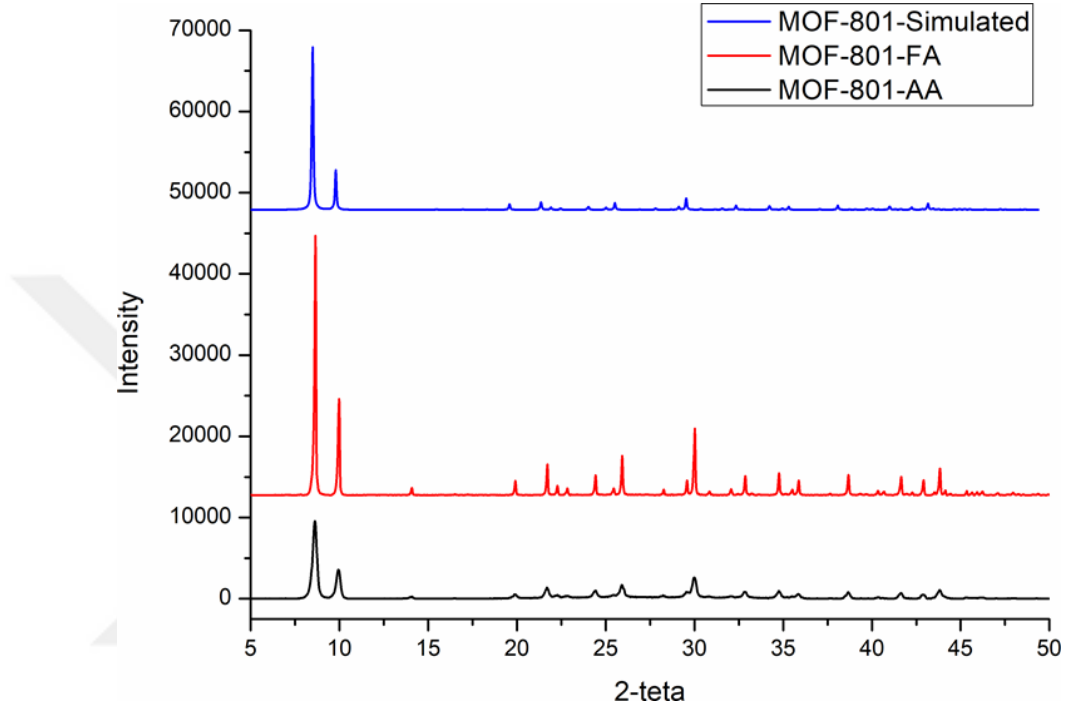


Şekil 6.24: MOF-801(F) SEM görüntüleri.

MOF-801(F) yapısına ait SEM görselleri incelendiğinde oktahedral yapılardan oluşan MOFun yapısının literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. 15 kV 'da alınan bu görselde yapının kristallliği oluşan düzgün yapılardan anlaşılmaktadır. MOF parçacıklarının ortalama boyutu 500 nm olduğu görülebilmektedir.

Tablo 5.MOF yapılarına ait BET analizi.

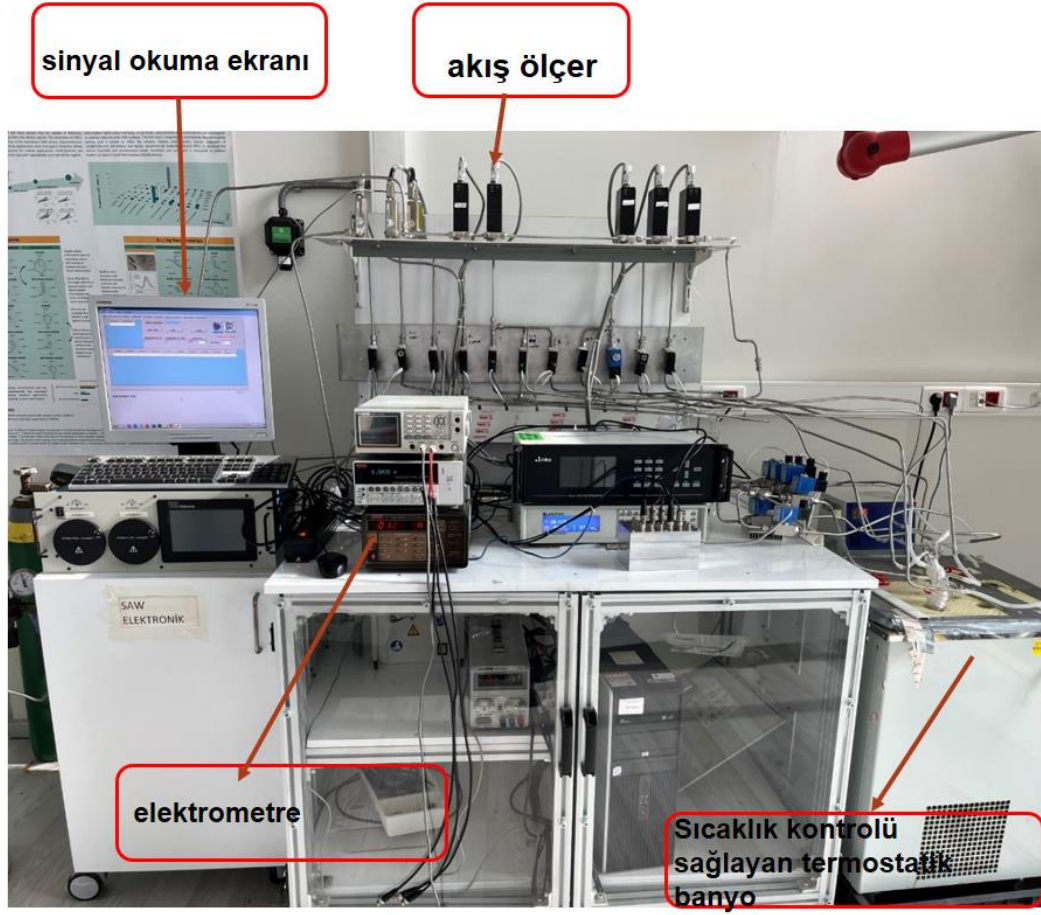
MOF İSİM	BET YÜZEY ALANI (m ² /g)	PORE VOLUME (cm ³ /g)	MEDIAN PORE WIDTH
MOF-801-A	834.23 m ² /g	0.332 cm ³ /g	7.62 Å
MOF-801-F	678 m ² /g	0.270 cm ³ /g	7.44 Å



Şekil 6.25: MOF-801(A) ve MOF-801(F) yapılarına ait XRD grafiği.

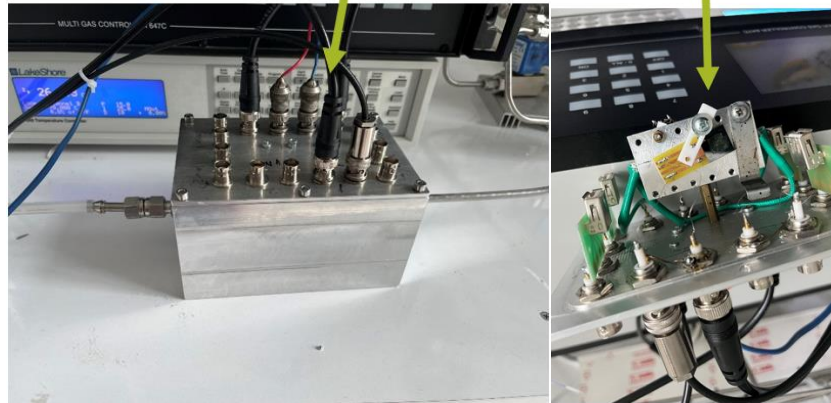
MOF-801 yapısına ait XRD grafiği şekilde gösterilmiştir. Tek kristal **MOF-801** yapısının **MOF-801(A)** ve **MOF-801(F)** grafiklerinin pik noktaları aynı olduğu görülmektedir. Modülatörü formik asit olan **MOF-801**'in partikül boyutu daha büyüktür.

6.3. Gaz Sensör Sistemi



IDT Sensörün Bağlandığı Hücra

Pc Kaplı IDT Sensör



Şekil 6.26: Gaz ölçüm sistemi.

Test moleküllerinin algılanmasındaki yanıtlar aseton, etanol, nem, kloroform ve NO_2 ye karşı analiz edilir. Sensör test sisteminde, çeşitli gaz konsantrasyonlarını aynı anda

birden fazla sensör kullanarak analiz yapabilmek için tasarlanmıştır. Sistemin iki ana bileşeni bulunmaktadır. (i)Gaz üreten ve (ii) Sensör veri ölçümü. Parçalar dört bölümden oluşur. Sıcaklık kontrolü yapılan termostatik banyo, akış ölçerler, sensör elektroniği ve sinyal okuma ekranı. **Şekil 6.26** da ölçüm sisteminde yer alan bileşenler gösterilmiştir. Gaz karışımları, ölçüm için sensör cihazlarına gönderilmeden önce kurum içi bir test sisteminde hazırlanır. Hedef test gazları oda sıcaklığında buhar fazında bulunduğundan, çeşitli konsantrasyonlar elde etmek için iki faz (gaz ve çözelti fazları) arasında bir denge oluşturmak için soğutulmaları gerekir. Soğutulacak sıcaklık, 1 atm basınç altında sabit bir sıcaklıkta tutulan sıvı bir maddenin buhar basıncını tanımlayan Antoine denklemine göre tanımlanır. Soğutulmuş kabarcıklardaki test gazı, Şekil 6.26 da görüldüğü gibi bir soğutma banyosuna daldırılır ve sıcaklığı, Antoine denklemi ile belirlenen istenen buhar basıncını elde etmek için -12 °C'de sabit tutulur. Akışölçerlerin yardımıyla ppm seviyesinde bir gaz karışımı hazırlanır. Çekilen akım daha sonra maruziyet için sentetik hava ile sensör cihazlarına taşınır. Buhar yoğunlukla VOC'den oluştuğu için analit ile doyurulur. İstenen gaz konsantrasyonunu ayarlamak için, gaz akımını seyreltmek üzere saf sentetik hava gönderilir. Bilgisayar kontrollü kütle akış kontrolörleri (MKS Instruments Inc., ABD) 300 ml/dakika sabit akış hızında kullanılır. Bu buhar kuru hava ile süpürülebilir ve konsantrasyon, akış ölçerler aracılığıyla kuru havanın akış hızını değiştirerek bu gaz karışımını seyrelterek kontrol edilebilir. Sistemin tasarımı TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü tarafından sağlanmıştır. Gazların bulunduğu termal kontrollü banyo bulunmakta. Sistemde bulunan gazlar ve organik uçucu bileşikler:

Etanol: %0-30-50-70 bağıl nem

Aseton: %0-30-50-70 bağıl nem

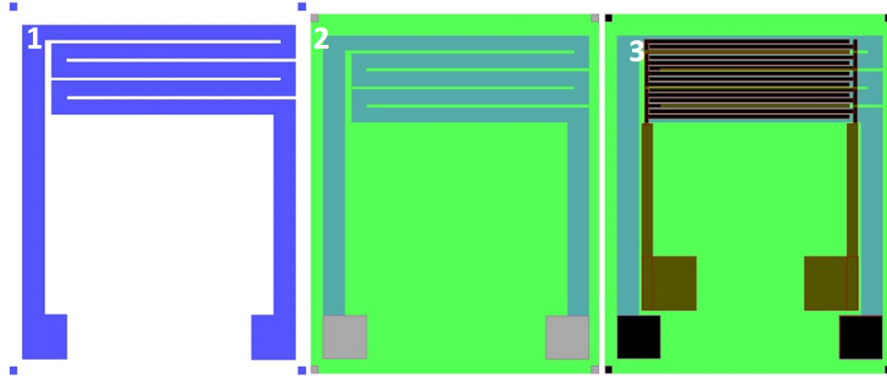
Kloroform: %0-30-50-70 bağıl nem

NO_x: %0-30-50-70 bağıl nem

Nem

6.3.1. IDT Sensör Katmanları

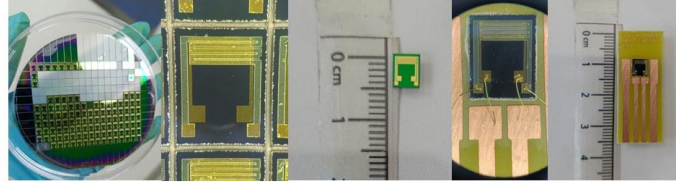
IDT Sensör



1)Platin mikro-ısıtıcı pasivasyon katmanı

2)Platin mikro-ısıtıcı üstüne silikon nitrat
3)Yapının en üstünde titanyum-altın IDT

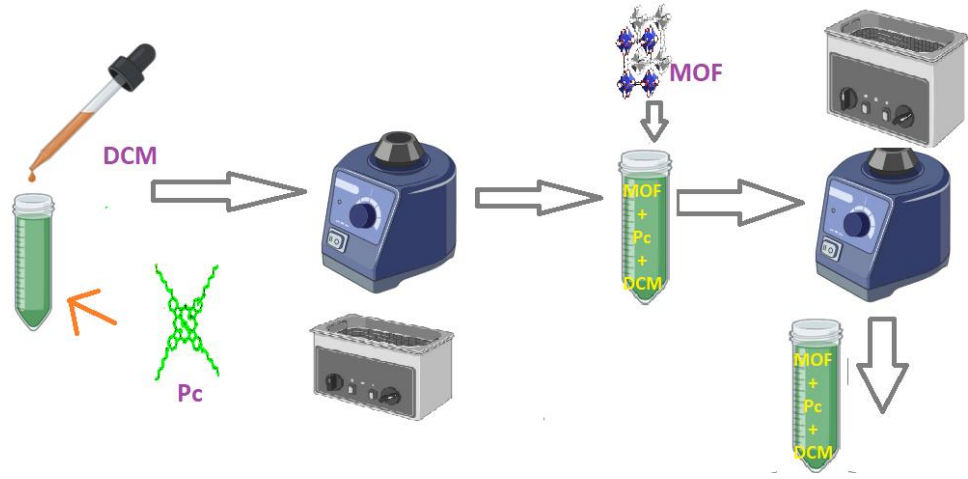
Şekil 6.27: IDT sensör.



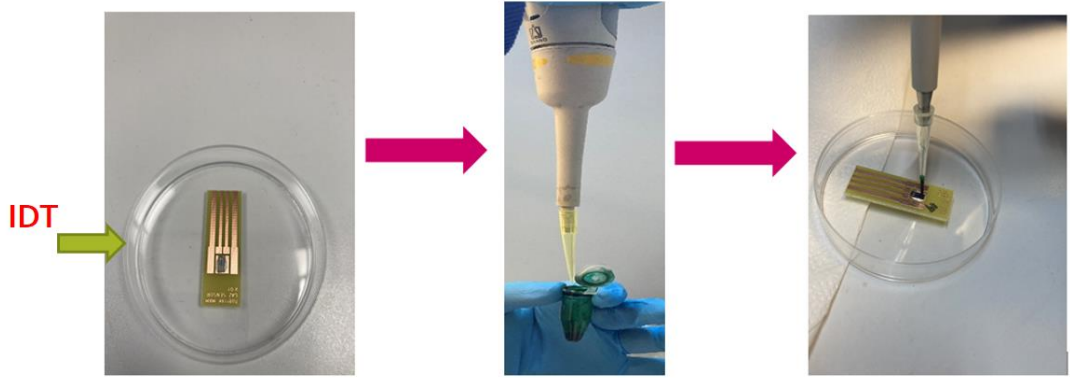
Şekil 6.28: IDT sensör boyutu.

6.4.Ftalosiyenin Bazlı MOF Kompozitlerinin Hazırlanması-Karakterizasyonu ve Sensör Ölçümleri

Cu(II)Pc ve **Lu(III)Pc₂** olmak üzere iki ftalosiyenin ile **MOF-5** ve **MOF-801** türlerinin kompozitlerinin çeşitli oranlarda hazırlandı.14 farklı türe ait sensör kullanılarak her bir ftalosiyenin grubunun herbir MOF ile kompozitleri oluşturuldu .1 mg ftalosiyenin 100 μ L DCM ile vorteks yardımı ile çözülerek 1 mg MOF eklendi. Hazırlanan kompozit karışımı 10 dakika ultrasonk banyoda homojenize edildi ve sensör yüzeyine damlatma yoluyla kaplanması için hazır hale getirildi.



Şekil 6.29: Kompozitlerin hazırlanma aşamaları.

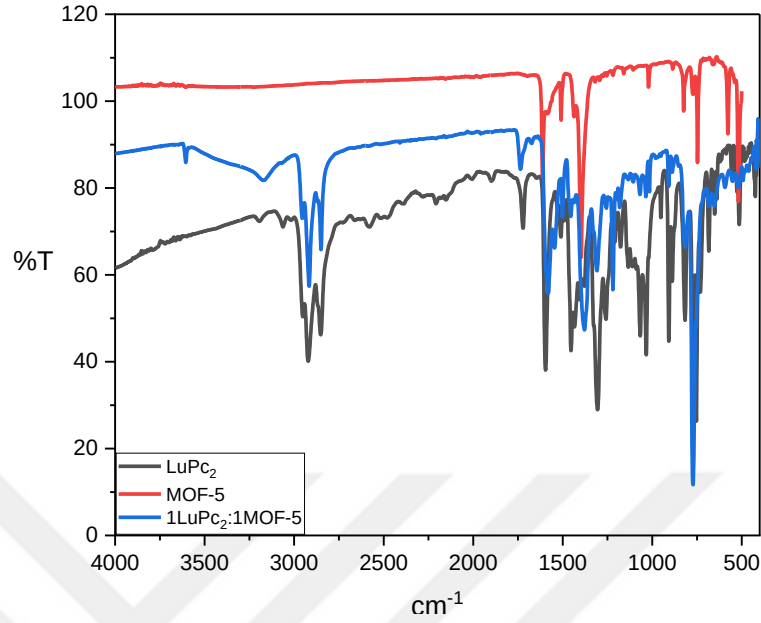


Şekil 6.30: Pc ve MOF kompozitlerinin IDT sensöre kaplanması.

Ağırlıkça 1:1, 1:5, 5:1 oranlarında kompozit karışımlar IDT sensör yüzeyine damlatma yolu ile kaplandı. Kaplama işlemi bittikten sonra 45°C vakum etüvde 1 saat bekletildive gaz ölçüm sisteminde uçucu organik bileşiklere karşı iletkenlik değerleri gözlendi. Gaz ölçümü 25°C de ve 60°C koşullarında gerçekleşti.

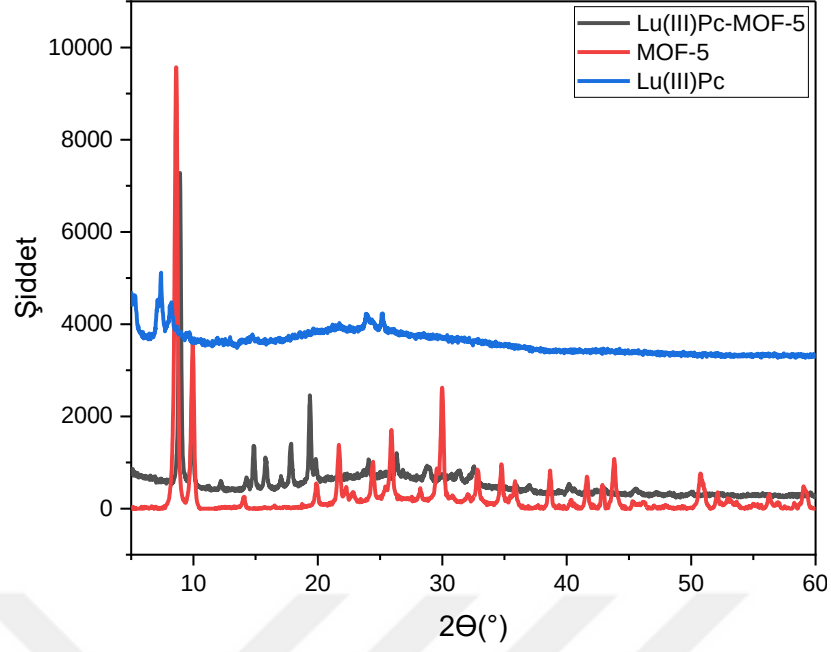
6.4.1.Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

(i) *LuPc-MOF5*



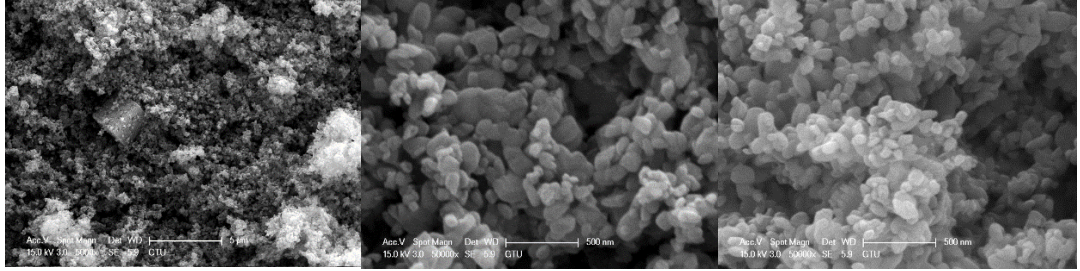
Şekil 6.31: Lu(III)Pc₂ ve MOF-5 kompozit yapısının FTIR spektrumu.

Kompozit yapısının FTIR spektrumundaki gerilmelerde 3200 de yer alan şiddetli gerilme **MOF-5** yapısındaki OH gerilmesinden, 2952-2923 deki gerilme lutesyum ftalosiyaninde bulunan CH₂-CH₃ gerilmelerini, ftalosiyanın yapısında bulunan lutesyum metalinin 753-908 de Lu-N gerilmesi gösterirken kompozit yapıda da karşılacaktır. **MOF-5** yapısında 519-576 daki gerilme ZnO metal kompleksi kompozit yapıyı desteklemektedir.



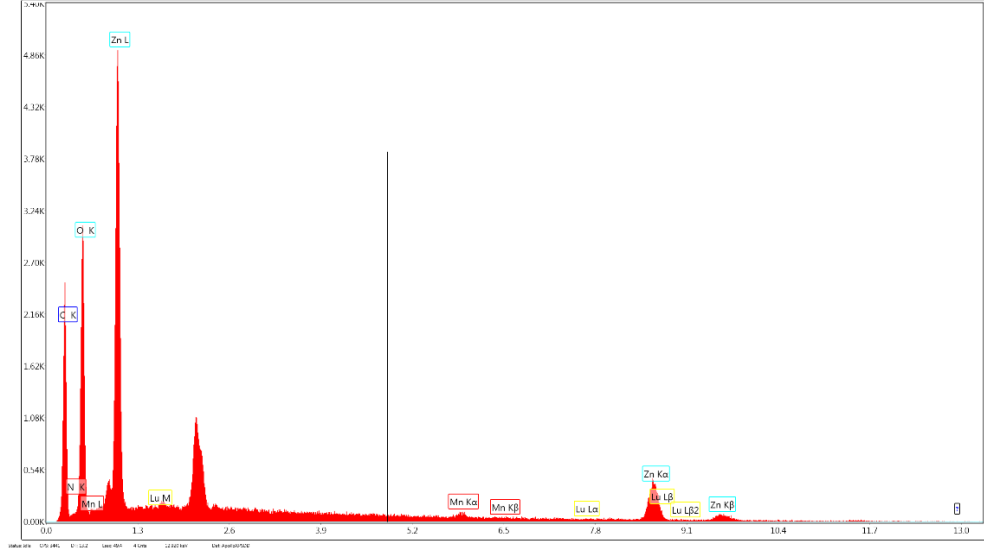
Şekil 6.32: Lu(III)Pc₂ ve MOF-5 kompozit yapısının XRD grafiği.

Kompozit malzemenin XRD grafiğinde **MOF-5** yapısında bulunan 6.8 ve 13 de yer alan karakteristik pikler kompozit yapıda da belirginken, **Lu(III)Pc₂** de bulunan geniş pikler ftalosiyanın halkasının amorf olarak bulunduğunu ve kompozit yapının içerisinde **MOF-5**'i kristal halde koruduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.33: Lu(III)Pc₂ ve MOF-5 kompozit yapısının SEM analizi.

Lu(III)Pc₂ + MOF-5 yapısına ait SEM görsellerinde **MOF-5**'in kümelenmiş kristal yapısını koruduğunu ve ftalosiyanın halkası ile etkileşimde olduğunu 15 kV'da 5000x ve 50000x de alınan bu görselde **MOF-5**'in yüksek porozite özelliği sayesinde ftalosiyanın halkasının kompozit oluşumunda kompaktlaştığı anlaşılmaktadır.



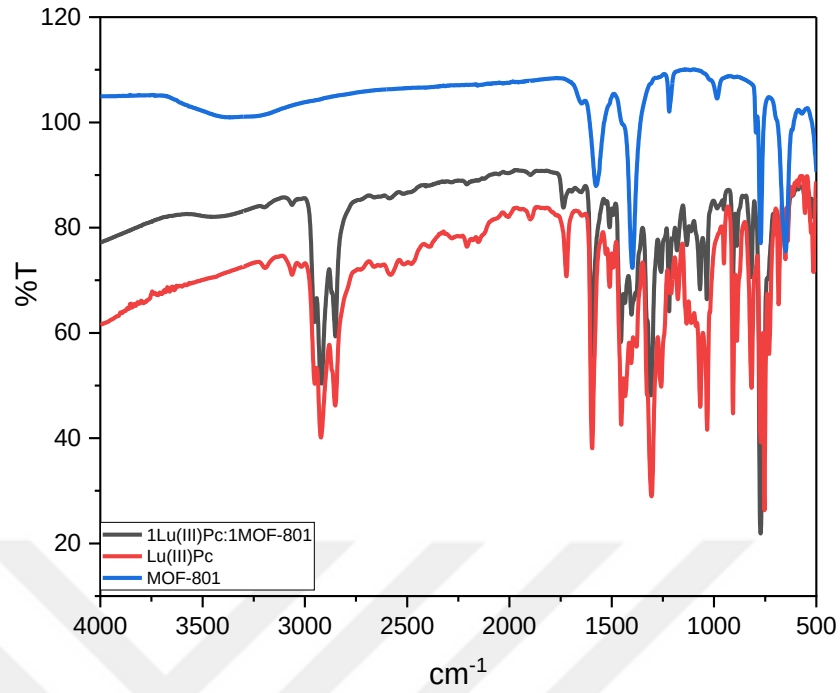
Şekil 6.34: Lu(III)Pc₂ ve MOF-5 kompozit yapısının EDX analizi.

Tablo 6 : Lu(III)Pc₂ ve MOF-5 kompozit yapısının EDX analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atom	Net Yoğunluk	Hata
C K	35.77	57.14	262.67	0.01
N K	1.19	1.62	4.34	0.21
O K	25.22	30.25	356.63	0.01
Lu L	0.97	0.11	2.72	0.53
Zn K	35.75	10.49	125.84	0.02

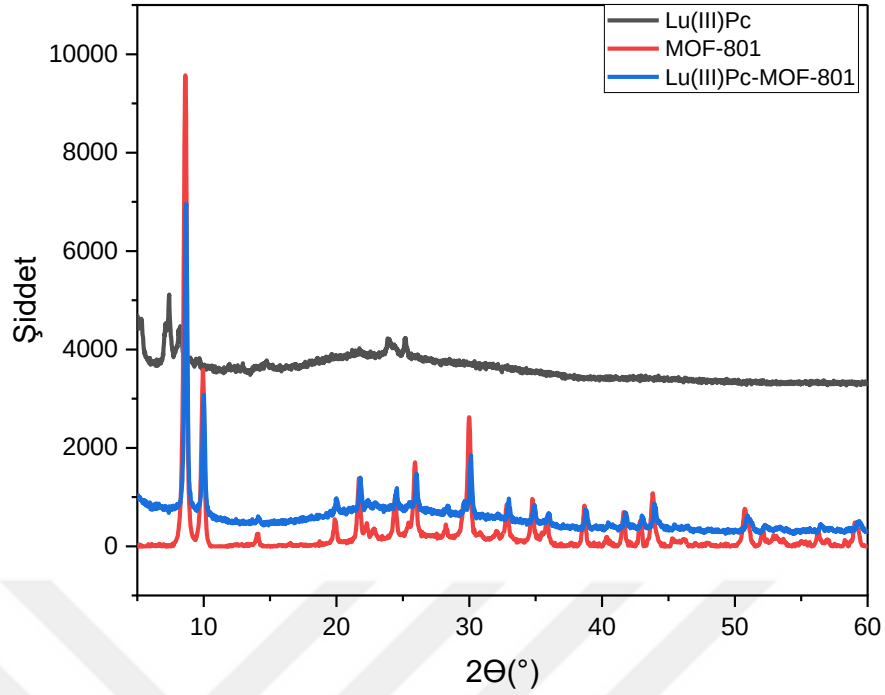
Lu(III)Pc₂ ve MOF-5 kompozit yapısının elementel analizinde ftalosiyanın halkasında bulunan lütesyum metali, ftalosiyanın halkasında bulunan N yapıda ftalosiyanınin molekülünün varlığını gösterirken MOF-5 yapısında yer alan Zn metali de kütlece %35.75 olarak bulunması ile yapıdaki etkileşimi göstermektedir.

ii) Lu(III)Pc₂ ve MOF-801



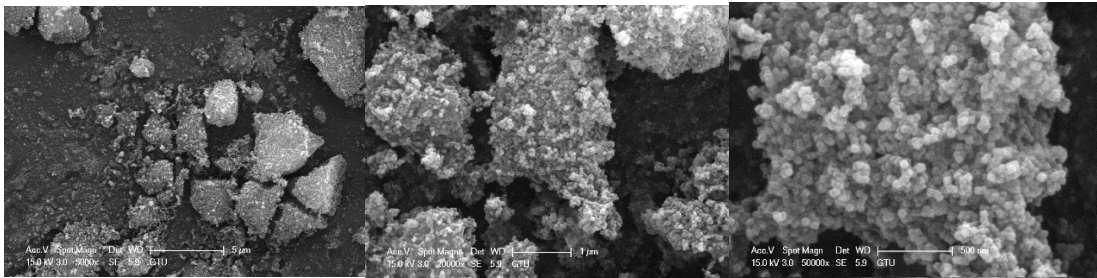
Şekil 6.35: Lu(III)Pc₂ ve MOF-801 kompozit yapısının FTIR spektrumu.

Lu(III)Pc₂ + MOF-801 kompozit yapısının oluşturduğu FTIR spektrumunda **MOF-801** de 3339 da yer alan OH piki kompozit spektrumunda da bulunurken, ftalosiyanin molekülündeki 2952, 2848 cm⁻¹ de yer alan alifatik CH₂ ve CH₃ ler kompozit yapıda bulunduğunu göstermektedir. **MOF-801**'in karakteristik Zr-O titreşimleri 649-771 cm⁻¹ aralığında 1550-1650 cm⁻¹ karboksilat gruplarının titreşimleri de kompozit yapıda görülmektedir. Kompozit spektrumda hem **MOF-801** hem de **Lu(III)Pc₂**'nin karakteristikleri görülebiliyor; bu etkileşim olduğunu açıklayabilir.



Şekil 6.36: Lu(III)Pc₂ ve MOF-801 kompozit yapısının XRD grafiği.

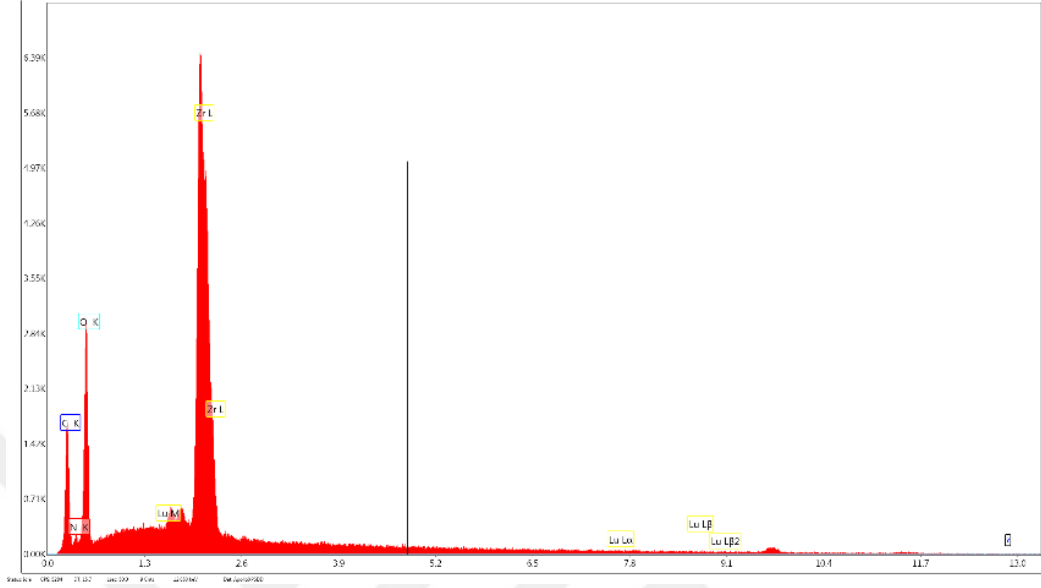
Lu(III)Pc₂ ve MOF-801 kompozit yapısında MOF-801 için 7.4 kristal yapısının olduğunu 8.5 da yer alan pik ise Zr-O ligandını 12 de bulunan keskin pik ise yüksek derecede kristal yapının oluştuğunu ftalosiyanin halkasının da amorf yapıda bulunduğunun geniş piklerden anlaşılabilmektedir. Oluşan kompozit yapının değerlerinde MOF-801 yapısı ile ftalosiyanin molekülünün etkileşimi gözlemlenmektedir.



Şekil 6.37: Lu(III)Pc₂ ve MOF-801 kompozit yapısının SEM görüntüsü.

Lu(III)Pc₂ + MOF-801 yapısına ait SEM görsellerinde MOF-801'in kümelenmiş kristal yapısını koruduğunu ve ftalosiyanin halkası ile etkileşimde olduğunu 15 kV'da 5000x , 20000x ve 50000x de alınan bu görselde MOF-801' in yüksek porozite

özelliği sayesinde ftalosiyanin halkasının kompozit oluşumunda kompaktlaştığı anlaşılmaktadır.



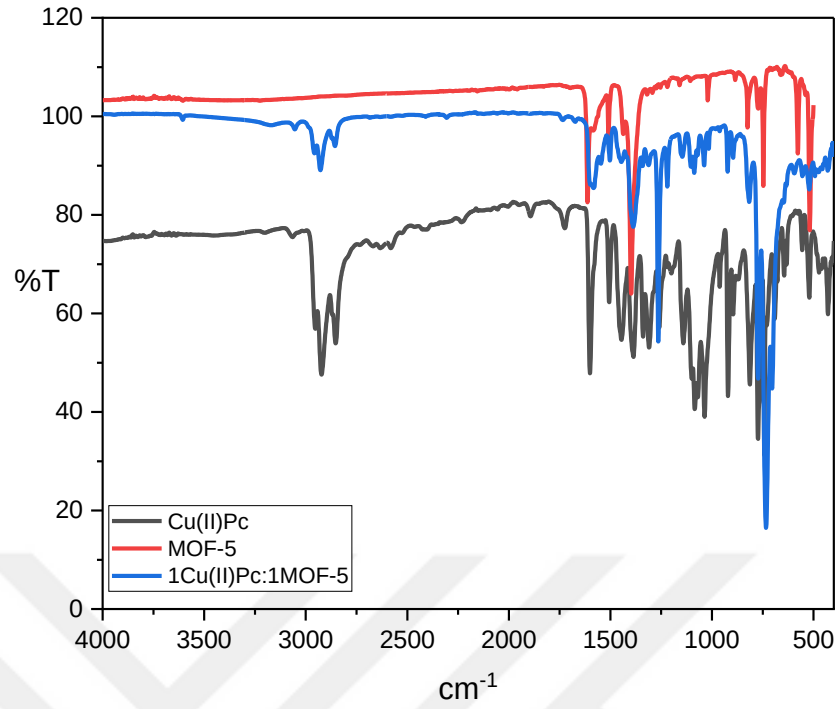
Şekil 6.38: Lu(III)Pc₂ ve MOF-801 kompozit yapısının edx görüntüsü.

Tablo 7: Lu(III)Pc₂ ve MOF-801 kompozit yapısının edx analizi.

Element	% Ağırlık	% Atom	Net Yoğunluk	Hata
C K	27.6	46.62	179.96	0.02
N K	4.7	6.81	16.97	0.1
O K	30.2	38.3	355.25	0.01
Zr L	36.92	8.21	1147.64	0.01
Lu L	0.59	0.07	1.78	0.54

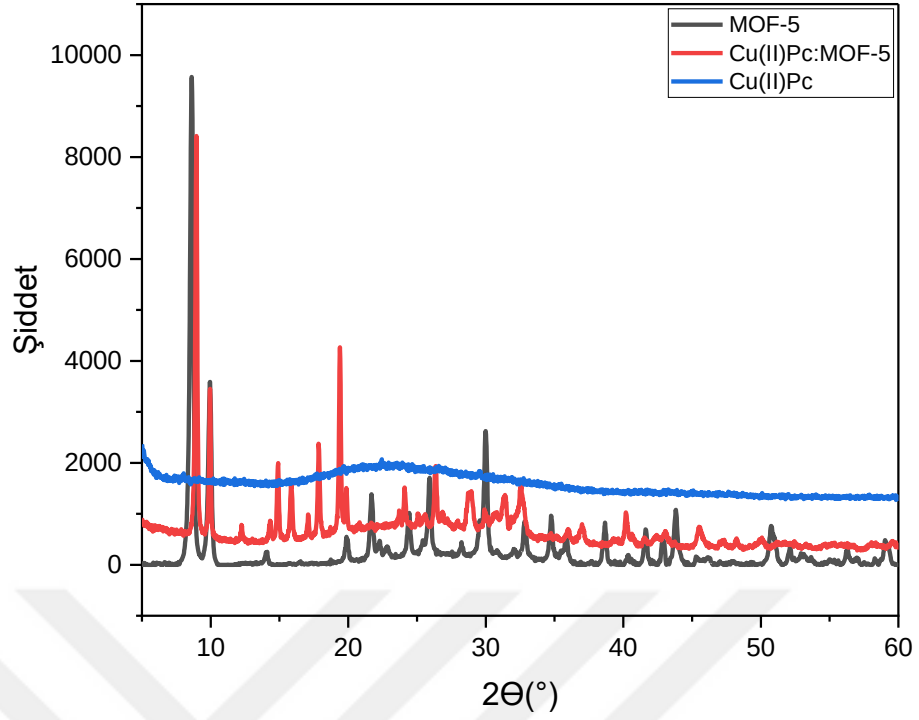
Lu(III)Pc₂ ve MOF-801 kompozit yapısının elementel analizinde ftalosiyanin halkasında bulunan lütesyum metali, ftalosiyanin halkasında bulunan N yapıda ftalosiyaninin molekülünün varlığını gösterirken MOF-801 yapısında yer alan Zr metali de kütlece % 36.92 olarak bulunması yapıyı desteklemektedir.

iii) *Cu(II)Pc* ve *MOF-5*



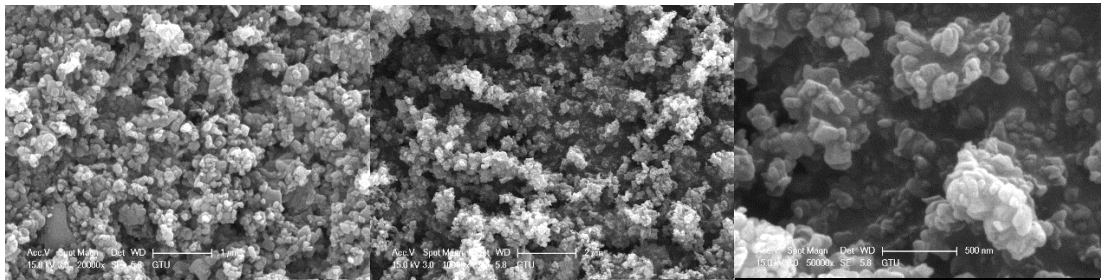
Şekil 6.39: *Cu(II)Pc* ve *MOF-5* kompozit yapısının FTIR spektrumu.

Cu(II)Pc ve **MOF-5** kompozit yapısının FTIR spektrumunda **MOF-5** için , 1612-1397 cm^{-1} de C=O gerilmeleri , 576-519 cm^{-1} arasında Zn–O–C ve Zn–O titreşimlerine ait karakteristik **MOF-5** piklerinin varlığını , 3400 cm^{-1} civarında O–H gerilmeler görülmüştür. Ftalosiyanın molekülü için ; 1603 cm^{-1} C=C aromatik halka pikleri, 1035 cm^{-1} arasında C–N bağlarının gerilmeleri 742 ve 2929 cm^{-1} C–H pikleri yer almaktadır. Kompozit yapıda ise **MOF-5**’ in karakteristik pikleri korunmuş **Cu(II)Pc**’ye ait aromatik C=N ve C=C titreşimleri de kompozitte gözlemlenmiştir. Piklerde çok hafif kaymalar gözlenmiştir. Bu, **Cu(II)Pc**’nin **MOF-5** yüzeyine veya gözeneklerine etkileşimli şekilde tutunduğunu gösterir. 3400 cm^{-1} bölgesindeki O–H gerilmesi hafif azalmış bu da yüzey modifikasyonuna işaret edebilir.



Şekil 6.40: Cu(II)Pc ve MOF-5 kompozit yapısının XRD analizi.

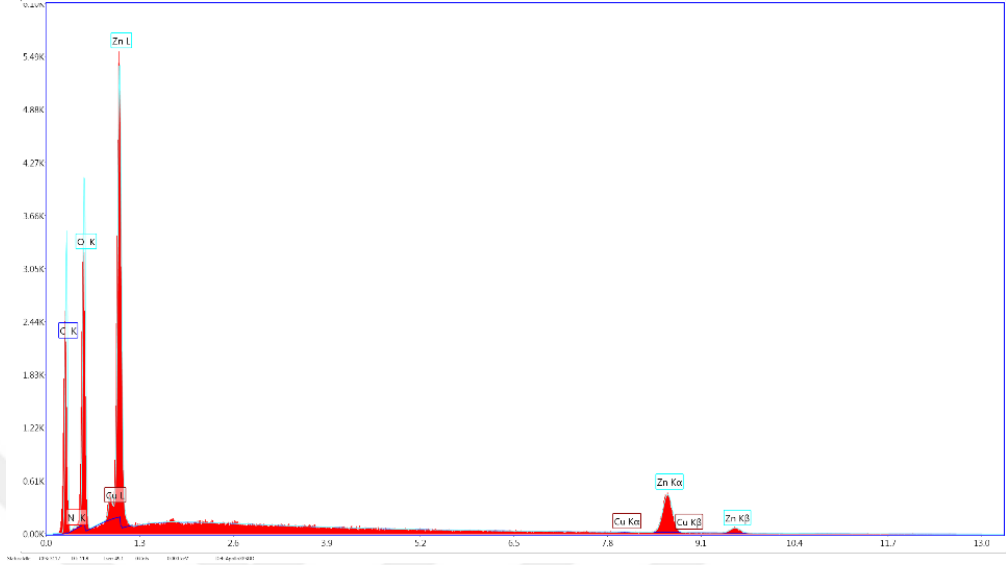
Cu(II)Pc ve **MOF-5** kompozit yapısında **MOF-5** için 6.8 kristal yapısının olduğunu 9.6 ve 13 de yer alan pik ise Zn-O ligandının yüksek porozitede 15 ve 18 deki pikler de yüksek derecede kristal yapının olduğunu ftalosiyanin halkasının da amorf yapıda bulunduğunun geniş piklerden anlaşılabilmektedir. Oluşan kompozit yapının değerlerinde **MOF-5** yapısı ile ftalosiyanin molekülünün homojen etkileşimi gözlemlenmektedir.



Şekil 6.41: Cu(II)Pc ve MOF-5 kompozit yapısının SEM görüntüsü.

Cu(II)Pc + MOF-5 yapısına ait SEM görsellerinde **MOF-5**'in kümelenmiş kristal yapısını koruduğunu ve ftalosiyanin halkası ile etkileşimde olduğunu 15 kV'da 1000x,

20000x ve 50000x de alınan bu görselde **MOF-5**'in yüksek porozite özelliği sayesinde ftalosiyanin halkasının kompozit oluşumunda kompaktlaştığı anlaşılmaktadır.



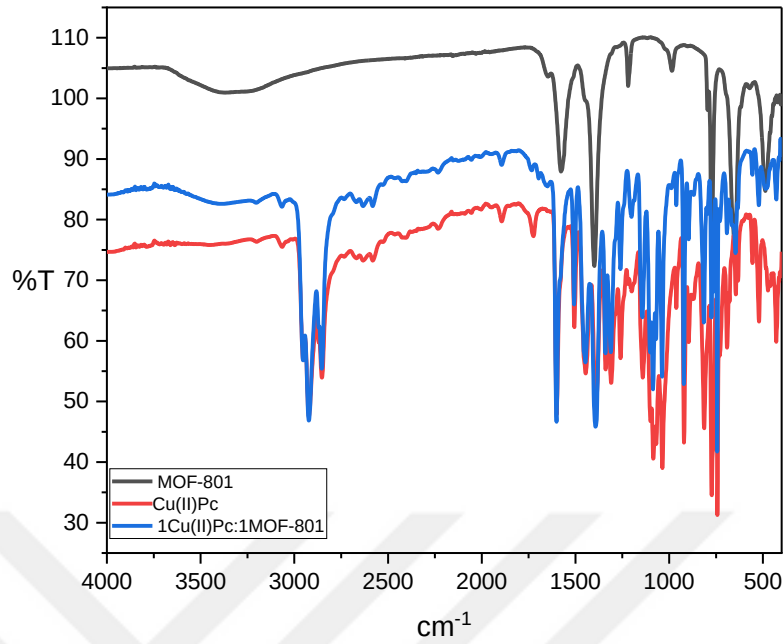
Şekil 6.42: Cu(II)Pc ve MOF-5 kompozit yapısının EDX görüntüsü.

Tablo 8: Cu(II)Pc ve MOF-5 kompozit yapısının edx analizi.

Element	% Ağırlık	% Atom	Net Yoğunluk	Hata
C K	35.45	56.53	275.78	0.01
N K	1.04	1.42	4.1	0.18
O K	25.94	31.05	398.85	0.01
Cu K	0.22	0.07	1.26	0.62
Zn K	37.35	10.94	141.94	0.02

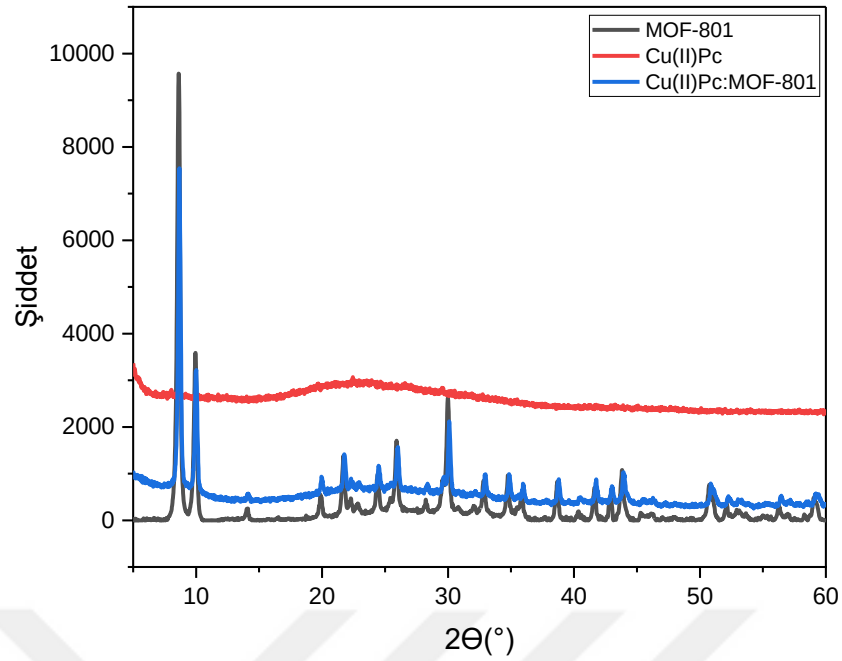
Karbon ve oksijen oranlarının yüksek olması, **MOF-5**'in organik bağlayıcıları ve tereftalik asit türevleri gibi ile uyumlu olduğunu, azot miktarının düşük ama belirgin olması, ftalosiyanin halkasının kompozite başarıyla entegre olduğunu gösteriyor çünkü ftalosiyanin yapısında bolca azot halkaları bulunuyor. Çinko ağırlıkça 37.35%, bu da **MOF-5**'in metal merkezinin Zn olduğunun göstergesidir. Yani MOF-5 yapısının korunduğunu gösteriyor. Bakır oranı 0.22%, **MOF-5** metali ile etkileşimdedir. **Cu(II)Pc**'nin **MOF-5** yapısı ile etkileşim sağlayarak, **MOF-5**'in kristal yapısının bozulmadığını ve kompozit yapı oluşumunun başarılı olduğunu desteklemektedir.

iv) Cu(II)Pc + MOF-801



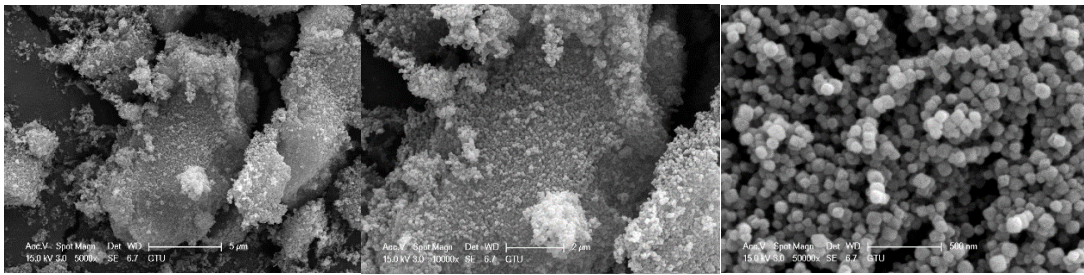
Şekil 6.43: Cu(II)Pc ve MOF-801 kompozit yapısının FTIR spektrumu.

Cu(II)Pc ve **MOF-801** kompozit yapısının FTIR spektrumunda **MOF-801** için, 3339 cm^{-1} da yer alan OH piki kompozitte de bulunurken, ftalosiyanın molekülündeki, 1603 cm^{-1} C=C aromatik halka pikleri, 1035 cm^{-1} arasında C–N bağlarının gerilmeleri 742 ve 2929 cm^{-1} C–H pikleri yer almaktadır. **MOF-801**'in karakteristik Zr–O titreşimleri $649\text{--}771\text{ cm}^{-1}$ aralığında $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ karboksilat gruplarının titreşimleri de kompozit yapıda görülmektedir. Kompozit spektrumda hem **MOF-801** hem de **Cu(II)Pc**'nin karakteristik pikleri görülebiliyor; bu da etkileşimin olduğunu açıklayabilmektedir.



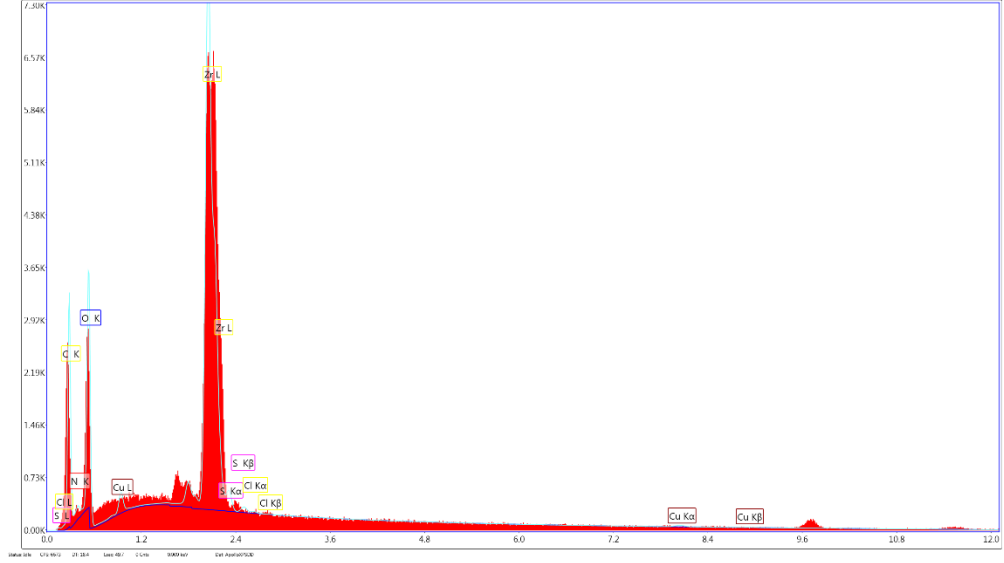
Şekil 6.44: Cu(II)Pc ve MOF-801 kompozit yapısının XRD grafiği.

Cu(II)Pc ve MOF-801 kompozit yapısında MOF-801 yapısına uygun olarak 7.4° , 8.5° , 12° gibi keskin pikler içeriyor. Bu keskinlik ve düzenlilik, kristalin yapının iyi oluştuğunu gösteriyor. 7.4° deki pik karakteristik özelliğini belirtirken 8.5° de Zr-O ligandının oluşumunu gösterir. Ftalosiyanın molekülü için gözlemlenen geniş pik amorf yapıda bulunduğunun ve MOF yapısı ile de kompozit piklerinde etkileşimde olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.45: Cu(II)Pc ve MOF-801 kompozit yapısının SEM görüntüsü.

Cu(II)Pc + MOF-801 yapısına ait SEM görsellerinde MOF-801'in kümelenmiş kristal yapısını koruduğunu ve ftalosiyanın halkası ile etkileşimde olduğunu 15 kV'da 5000x, 10000x ve 50000x de alınan bu görselde MOF-801'in yüksek porozite özelliği sayesinde ftalosiyanın halkasının kompozit oluşumunda kompaktlaştığı anlaşılmaktadır.



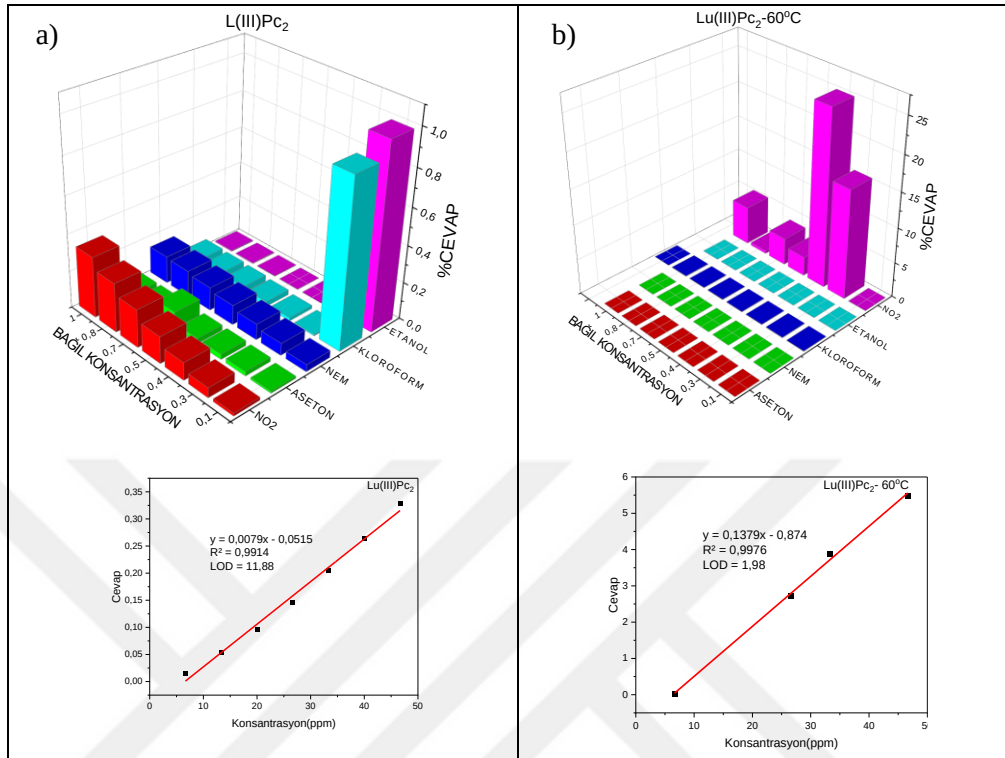
Şekil 6.46: Cu(II)Pc ve MOF-801 kompozit yapısının EDX görüntüsü.

Tablo 9: Cu(II)Pc ve MOF-801 kompozit yapısının EDX analizi.

Element	% Ağırlık	% Atom	Net Yoğunluk	Hata
C K	30.73	49.4	247.46	0.01
N K	7.22	9.95	30.27	0.06
O K	27.25	32.89	361.71	0.01
ZrL	33.06	7	1220.41	0
S K	0.65	0.39	35.4	0.13
ClK	0.17	0.09	8.55	0.39
CuK	0.92	0.28	6.16	0.55

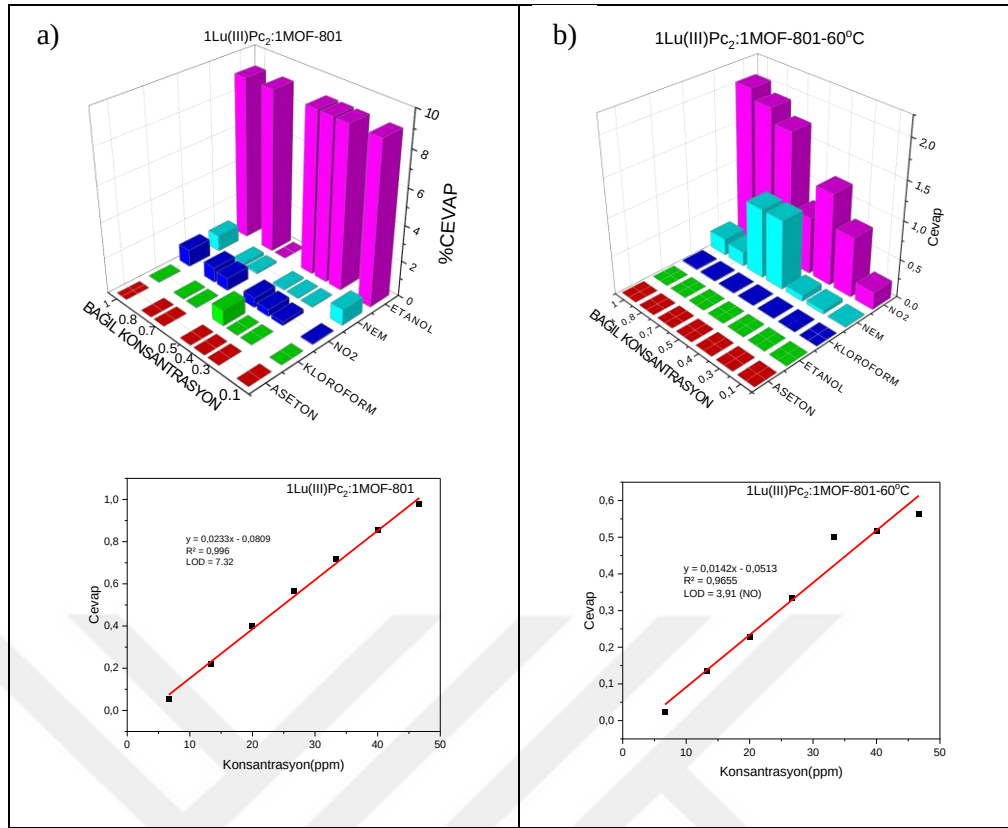
Karbon ve Oksijen oranları 30.73 ve 27.25 oldukça yüksek. Bu sonuç **MOF-801**'in (organik linker + metal merkez) yapısına ve ftalosiyanın halkasının varlığına uygundur. Azot oranı %7.22 ftalosiyanın molekülü bol miktarda azot içerdiği için kompozite dahil olduğunu gösteriyor. Zirkonyum oranı %33 gibi yüksek bir değerde, bu da **MOF-801**'in ana metal merkezi olan Zr atomlarının yoğunluğunu gösterir. Bakır oranı düşük çıkmış (%0.92 ağırlık), ancak varlığı kompozit oluşumunu doğruluyor. **Cu(II)Pc** yapısının yüzeyde ya da içine hapsedilmiş bulunduğunu gösterebilir ki genik bakır pikleri görüntüde bu şekilde doğrulanır. **Cu(II)Pc** ve **MOF-801** kompozit yapısı oluşmuştur.

6.4.2.Kompozit Malzemelerin Sensörde Verdiği Yanıtlar



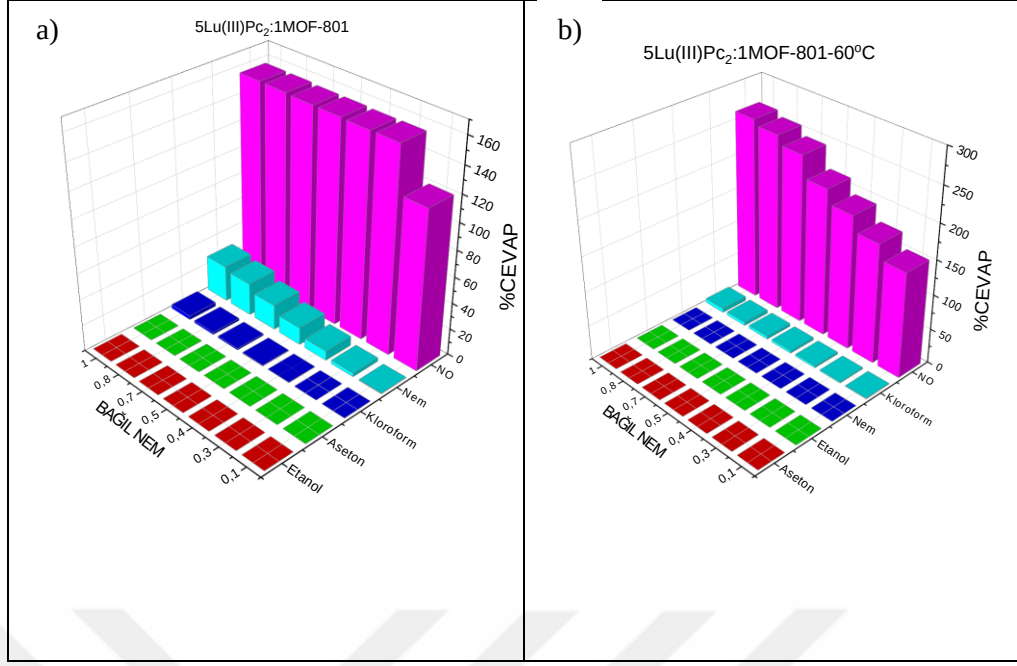
Şekil 6.47: Lu(III)Pc₂ sensör yanıtları ve LOD değerleri, a) oda sıcaklığı b) 60°C.

Şekil 6.47 a 'da verilmiş olan Lu(III)Pc₂'nin artan konsantrasyonlarda uçucu organik bileşiklere karşı yanıtları verilmiştir. Sensör yanıtlarında, Lu(III)Pc₂ yapısının aseton, etanol, kloroform, nem ve NO gazlarına karşı artan konsantrasyonlarda ki yanıtlarına bağlı kalarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup, LOD değerleri hesaplanmış ve 11.88 ppm olarak bulunmuştur. Şekil 6.47 b'de ise Lu(III)Pc₂-60°C de sıcaklık uygulanarak uçucu organik bileşiklere karşı vermiş olduğu yanıtlardan seçici olarak NO gazına duyarlı davrandığı saptanarak LOD değeri 1.98 ppm olarak bulunmuştur.



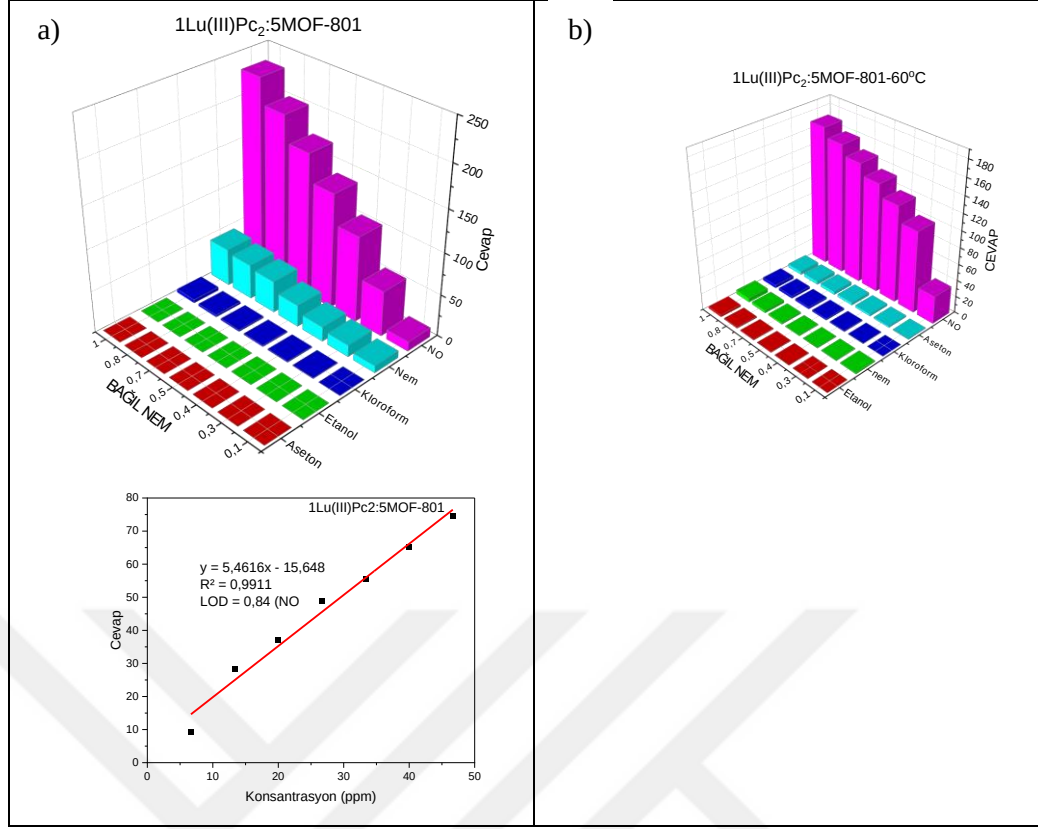
Şekil 6.48: 1Lu(III)Pc₂-1MOF-801 ve 1Lu(III)Pc₂-1MOF-801-60°C kompozitlerinin sensör yanıtları ve LOD değeri a) oda sıcaklığı b) 60°C.

Şekil 6.48 a’da 1:1 oranında hazırlanmış **1Lu(III)Pc₂-1MOF-801** kompozitinin artan konsantrasyonlardaki sensör yanıtlarından; kloroform, nem, etanol ve NO ya karşı yanıt verirken uçucu organik bileşiklerden olan asetona karşı cevap vermemiştir. Sensör yanıtlarından elde edilen verilere göre bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup NO gazına karşı LOD değeri 7,32 ppm olarak bulunmuştur. Şekil 6.48 b’de **1Lu(III)Pc₂-1MOF-801-60°C** de ısıtılarak artan konsantrasyonlara bağlı olarak sensör yanıtlarına bakıldığı zaman nem, kloroform ve NO gazına karşı yanıt vermiş olup, aseton ile etanole karşı iletkenlik göstermemiştir ve NO gazına karşı LOD değeri 3,91 ppm olarak bulunmuştur.



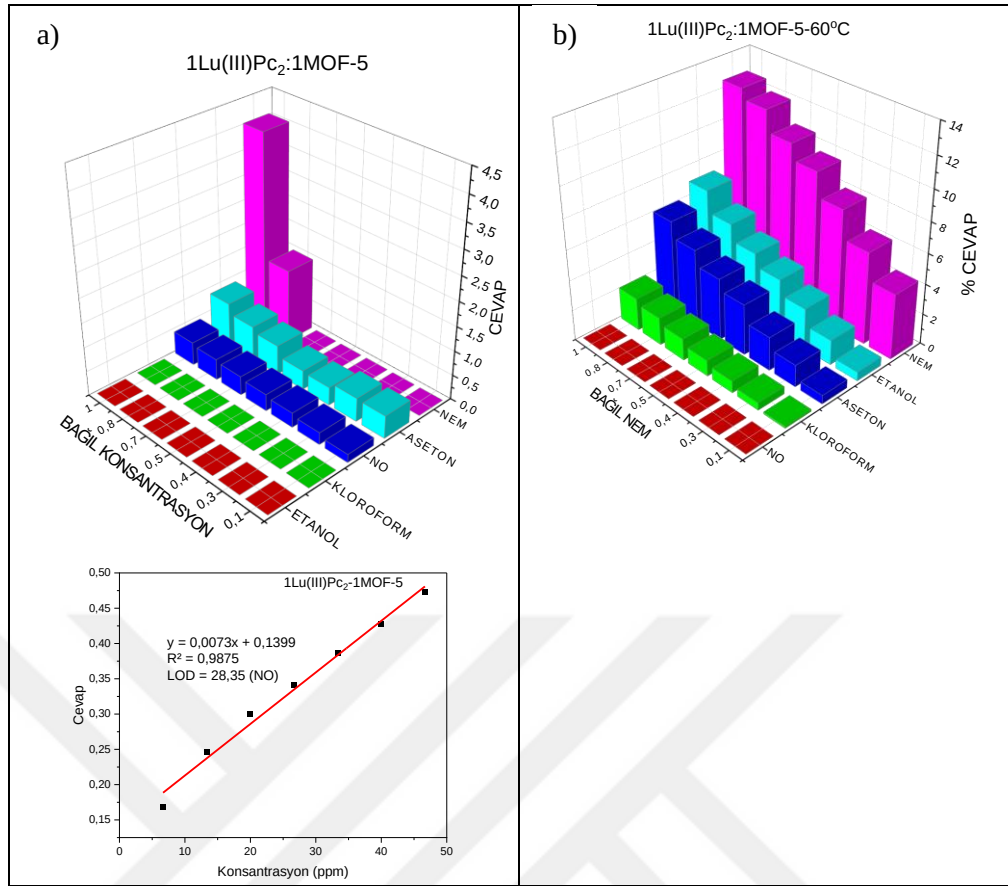
Şekil 6.49: 5Lu(III)Pc₂:1MOF-801 ve 5Lu(III)Pc₂:1MOF-801-60°C kompozitlerinin sensör yanıtları a) oda sıcaklığı b) 60°C.

Şekil 6.49 a'da 5Lu(III)Pc₂:1MOF-801 kompozit maddesinin artan konsantrasyonlardaki sensör yanıtları verilmiştir. 5:1 orandaki kompozit maddesinin iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında, bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, belirtilmiş olup kloroform, nem ve NO ya karşı iletkenlik göstermiştir Şekil 6.49 b 'de 5Lu(III)Pc₂:1MOF-801-60°C kompozitinin sıcaklık uygulanarak uçucu organik bileşiklere karşı yanıtlarından kloroform ve NO gazına karşı yanıt verirken; aseton, etanol, neme karşı yanıt vermediği görülmüştür.



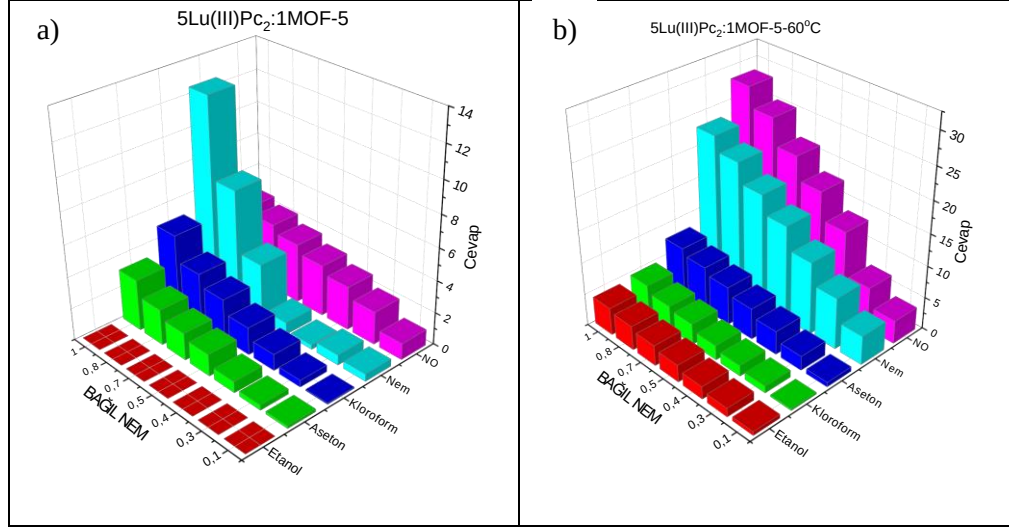
Şekil 6.50: a) 1Lu(III)Pc₂-5MOF-801 kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri, b) 1Lu(III)Pc₂-5MOF-801-60°C de kompozitinin sensör yanıtları.

Şekil 6.50 a da verilen artan konsantrasyona bağlı olarak 1Lu(III)Pc₂-5MOF-801 kompozitinin sensör yanıtlarında kloroform, nem, NO gazına karşı yanıt verirken aseton ve etanole karşı yanıt vermemektedir. İletkenlik değerlerinden bağlı kalarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup NO gazına karşı LOD hesaplanmıştır ve 0.84 ppm olarak bulunmuştur. Şekil 6.50 b ise 1:5 kompozit oranında etanol, nem, aseton ve kloroforma karşı gaz ölçümü alınmıştır ve bütün organik uçucu bileşiklere karşı iletkenlik göstermiştir.



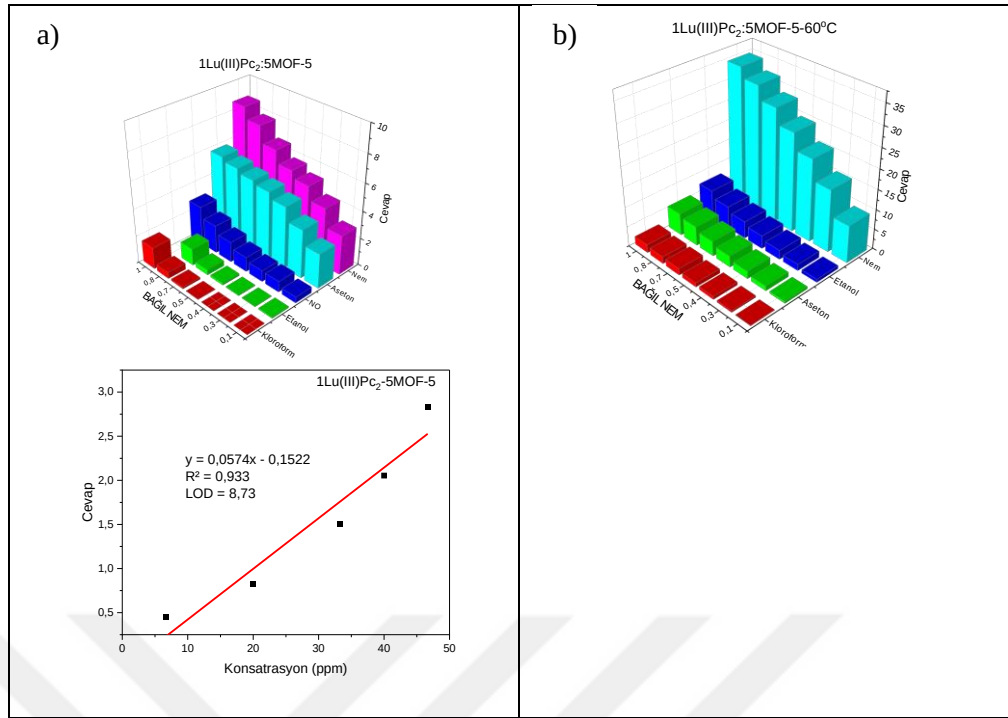
Şekil 6.51 : a) 1Lu(III)Pc₂-1MOF-5 kompozitinin sensör yanıtları, b) 1Lu(III)Pc₂-1MOF-5-60°C de kompozitinin sensör yanıtları.

Şekil 6.51 a' da 1Lu(III)Pc₂-1MOF-5 kompozitinin artan konsantrasyonlara karşı sensör yanıtları verilmiştir. Bu kompozitde uçucu organik bileşiklere karşı iletkenlik değerlerine bağlı kalarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup aseton, nem ve NO ya karşı duyarlı olup, diğer gazlara karşı yanıt vermemektedir. NO için hesaplanan LOD değeri 28.35 ppm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.51 b de ise 60°C de ısıtarak uçucu organik bileşiklere karşı alınan sensör yanıtlarına göre kloroform, etanol, aseton, neme karşı iletkenlik değerleri bulunmuştur.



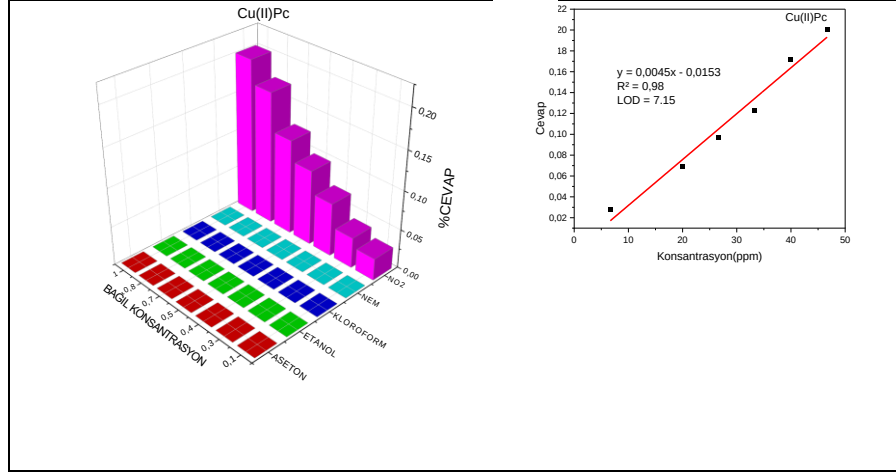
Şekil 6.52 : a) 5Lu(III)Pc₂-1MOF-5 kompozitinin sensör yanıtları, b) 5Lu(III)Pc₂-1MOF-5-60°C de kompozitinin sensör yanıtları.

Şekil 6.52 a da 5Lu(III)Pc₂-1MOF-5 kompozitinin artan konsantrasyonlara bağlı aseton, etanol, kloroform, nem ve NO gazına karşı iletkenlik değerleri için gaz ölçümü verilmiştir ve bu değerlere bağlı kalarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, belirtilmiş olup Aseton, kloroform nem ve NO ya karşı duyarlı davranıp etanole yanıt vermemiştir. Aynı kompozit değerinin Şekil 6.52 b de 60°C de sensörü ısıtarak uçucu organik bileşiklere ve NO ya karşı iletkenlik değerleri incelenmiş ve bütün gazlara karşı duyarlı olduğu görüşmüştür.



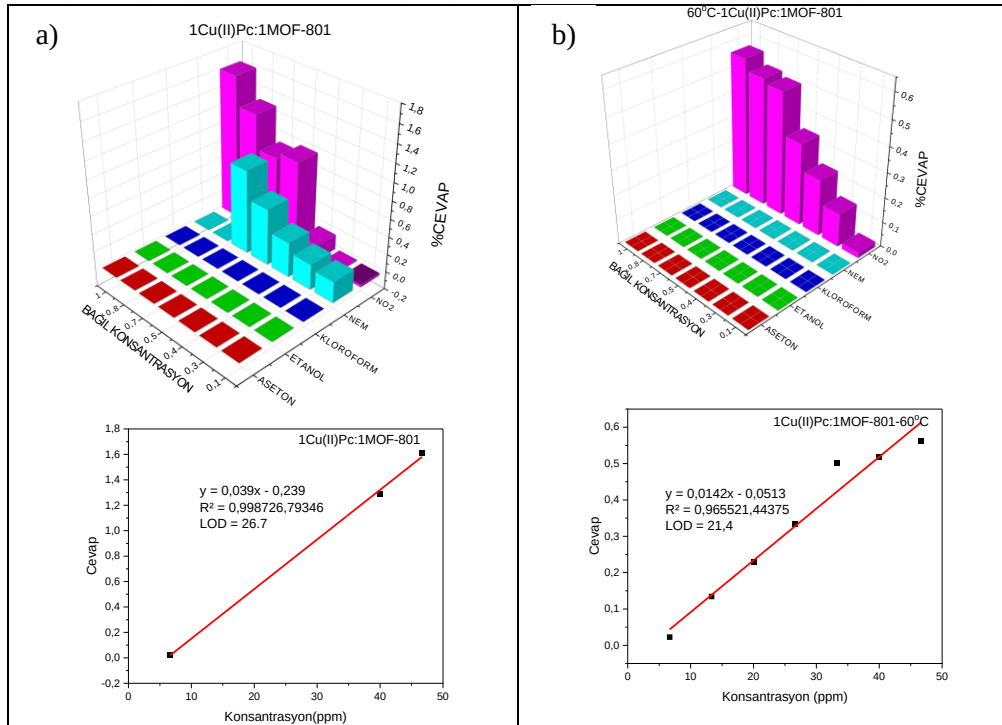
Şekil 6.53 : a) 1Lu(III)Pc₂-5MOF-5 kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri, b) 1Lu(III)Pc₂-5MOF-5-60°C de kompozitinin sensör yanıtları.

Şekil 6.53 a da 1Lu(III)Pc₂-5MOF-5 kompozitinin artan konsantrasyonlara bağlı olarak alınmış uçucu organik bileşiklere ve NO gazına karşı sensör ölçümleri verilmiştir ve bu değerlerden elde edilen sonuçlara bağlı kalarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup Kompozit madde bütün gazlara yanıt vermiş olup, NO ya karşı daha yüksek iletkenlik göstermiştir ve LOD değeri 8.73 ppm olarak hesaplanmıştır. Kompozit oranını Şekil 6.53 b de 60°C de ısıtarak aseton, etanol, kloroform ve neme karşı sensör tepkilerine bakılmıştır ve etanole karşı daha duyarlı olmuştur.



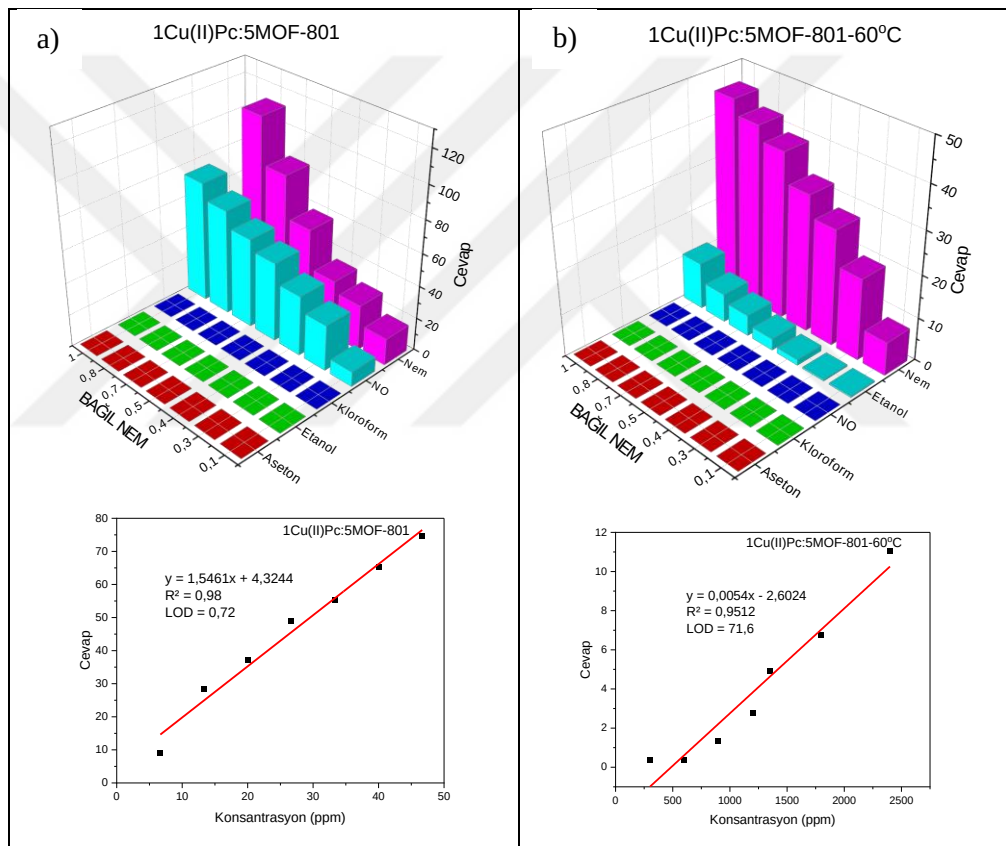
Şekil 6.54: Cu(II)Pc için sensör yanıtları ve LOD değeri.

Şekil 6.54 te Cu(II)Pc ‘nin artan konsantrasyonlara bağlı olarak uçucu organik bileşiklere ve NO gazına karşı sensör yanıtları incelenmiş ve bu değerlere bağlı kalarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup yalnızca NO gazına seçici davranmıştır ve NO gazına karşılık LOD değeri 7.15 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.55: a) 1Cu(II)Pc-1MOF-801 kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri, b) 1Cu(II)Pc-1MOF-801-60°C de kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri.

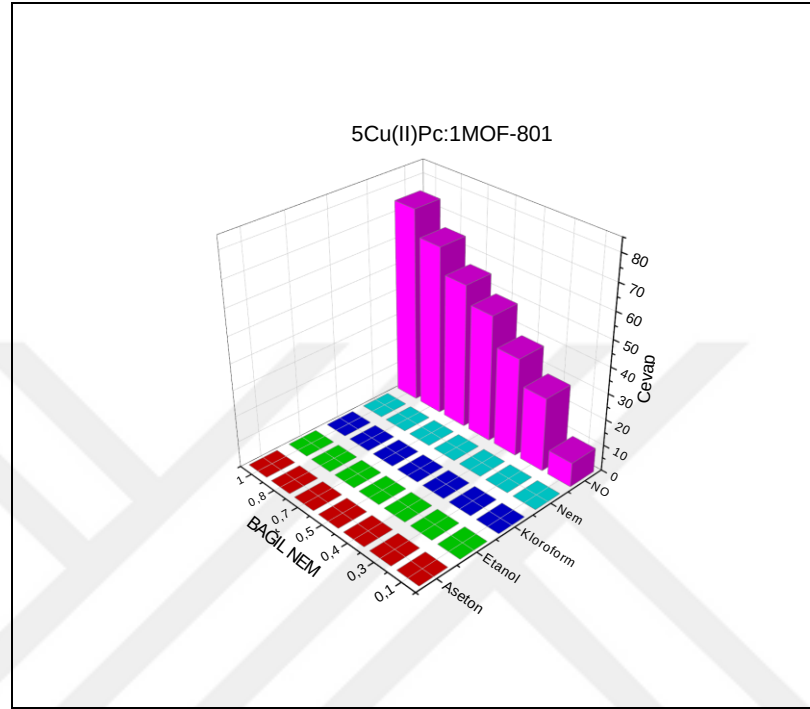
Şekil 6.55 a da $1\text{Cu(II)Pc-1MOF-801}$ kompozitinin IDT sensörde yanıtları verilmiştir ve bu yanıtlara bağlı olarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup aseton, etanol, kloroforma karşı yanıt vermezken, nem ve NO gazına karşı duyarlı davranmış olup NO gazına bağlı LOD değeri 7.32 ppm olarak bulunmuştur. Aynı kompozit oranının Şekil 6.55 b de 60°C de sensörü ısıtarak iletkenlik değeri incelendiğinde yalnızca NO gazına duyarlı olduğu görülüp LOD değeri 3.91 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.56: a) $1\text{Cu(II)Pc-5MOF-801}$ kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri, b) $1\text{Cu(II)Pc-5MOF-801-60}^\circ\text{C}$ de kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri.

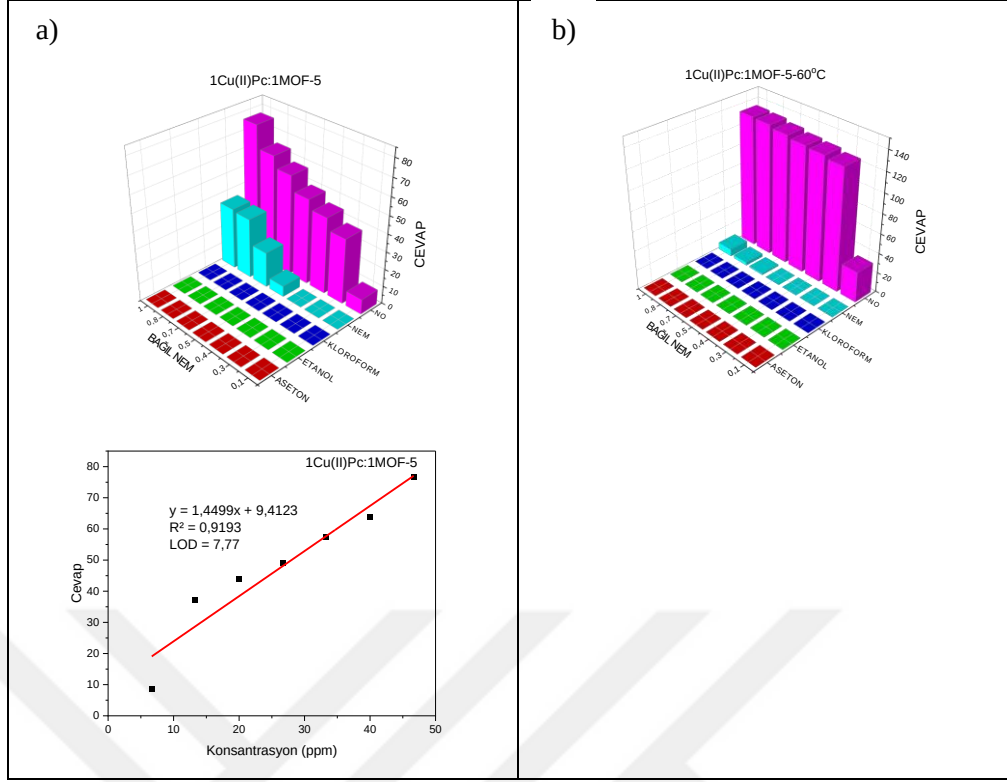
Şekil 6.56 a da $1\text{Cu(II)Pc-5MOF-801}$ kompozitinin artan konsantrasyonlar IDT sensörde gaz ölçümünden alınan verilere bakılarak nem ve NO gazına duyarlı aseton, etanol, kloroforma karşı seçici davranmış olup NO gazına karşı göstermiş olduğu yanıtı bağli olarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum

tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup LOD değeri 0.72 ppm olarak bulunmuştur ve aynı kompozit oranını **Şekil 6.56 b** de sensörü 60°C de ısıtarak etanole ve neme karşı duyarlılık göstermiştir. Etanole karşı göstermiş olduğu yüksek hassasiyet verilerinden LOD değeri 71.6 ppm olarak hesaplanmıştır.



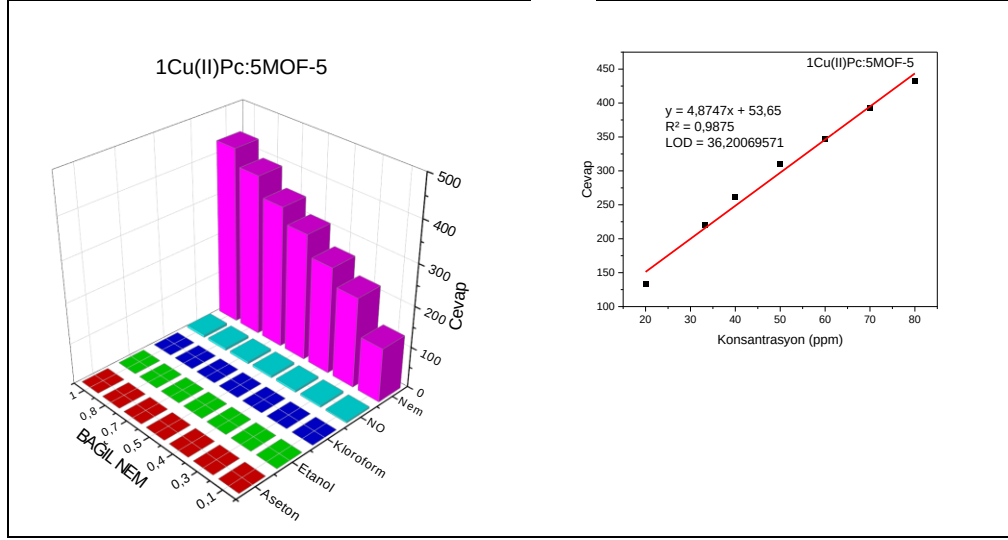
Şekil 6.57: 5Cu(II)Pc-1MOF-801 kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri.

Şekil 6.57 de 5Cu(II)Pc-1MOF-801 kompozitinin göstermiş olduğu sensör yanıtı görülmektedir. Bu kompozit yapısının verilerinden elde edilen bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtlarından, hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup yalnızca NO gazına karşı duyarlı olduğu uçucu organik bileşiklere seçici davrandığı görülmüştür.



Şekil 6.58: a) **1Cu(II)Pc-1MOF-5** kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri, b) **1Cu(II)Pc-1MOF-5-60°C** de kompozitinin sensör yanıtları.

Şekil 6.58 a da a) **1Cu(II)Pc-1MOF-5** kompozitinin artan konsantrasyonlarda uçucu organik bileşiklere karşı değerlerine bağlı kalarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup seçici davrandığı, nem ve NO gazına karşı duyarlı olduğu görülmüş buna bağlı olarak hesaplanan NO gazına karşı LOD değeri 7.77 ppm bulunmuştur. Aynı kompozit yapısının Şekil 6.58 b de sensörü 60°C de ısıtarak ölçülmüş olan gaz ölçümü sonuçlarında neme NO ya karşı duyarlılık göstermiştir.



Şekil 6.59: 1Cu(II)Pc-5MOF-5 kompozitinin sensör yanıtları ve LOD değeri.

Şekil 6.59 da 1Cu(II)Pc-5MOF-5 kompozitinin artan konsantrasyonlara bağlı olarak bölüm 4.2.1 de belirtilmiş olan **denklem 1 ve 2** ye göre sensörlerin çeşitli gazlara (UOB) karşı göstermiş olduğu yanıtları, **denklem 3** te ise minimum tespit limit değerlerinin hesaplanma yöntemi belirtilmiş olup göstermiş olduğu sensör yanıtları ve LOD değeri hesaplanmıştır. Kompozit madde yalnızca neme duyarlı davranıp hesaplanan LOD değeri 36.2 ppm olarak bulunmuştur.

7. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Tez çalışması kapsamında ilk aşamada iki farklı metal içeren hegziltiyö süstitüe ftalosiyanın türevi, mono **Cu(II)Pc** ve bis **Lu(III)Pc₂** türevleri elde edilmiştir. Ftalonitril türevinden çıkılarak $\text{Lu}(\text{OAc})_3$ metal tuzu ile alkil-tiya süstitüe **Lu(III)Pc₂** ve aynı **dinitril** türevi ile CuCl_2 ve üre varlığında tetra-periperal hegziltiyöl substitüe **Cu(II)**ftalosiyanın bileşiğı sentezlenmiştir. Bu iki ftalosiyanın türevinin yapısı çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Tezin amacına uygun olarak iki farklı metal içeren **MOF-5** ve **MOF-801** MOF bileşikleri sentenlenmiş ve yapıları FTIR, SEM, BET, XRD teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

Ftalosiyanın moleküllerinin yüksek porozite ve yüzey alanlarına sahip **MOF-5** ve **MOF-801** farklı oranlarda (1:1, 1:5, 5:1) ile kompozit yapıları oluşturarak, bunların organik uçucu bileşiklere (aseton, etanol, kloroform, nem ve NO gazı) karşı ilekenliğe dayalı sensör özellikleri IDT sensörler kullanılarak incelenmiştir. Ftalosiyanın ve MOF karışımları sensör yüzeyine damlatma yöntemi kullanılarak filmleri oluşturulup gaz ölçüm sisteminde bunların iletkenlik değelerinin değışimi ölçülmüştür.

Lu(III)Pc₂ içeren sensörlerin yanıtlarında, aseton, etanol, kloroform, nem ve NO gazlarına karşı duyarlı olduğı görülmüştür ve NO gazına karşı LOD değeri 3.4620 ppm olarak hesaplanmıştır. **Lu(III)Pc₂**-60°C'nin sıcaklık uygulanarak yalnızca NO gazına seçici davrandığı saptanarak LOD değeri 3.35 ppm olarak bulunmuştur. Kompozit metalik malzemelerin sensörler ısıtılırken daha iyi yanıt verdiğı yapılan çalışmalarda saptanmıştır. **Lu(III)Pc₂** 40 °C nin üzerinde sıvı kristal özelliğe sahip olduğı için sensör çalışmalarda yapılan optimizasyon çalışmalarda en optimum değeri 60°C' de verdiğı bulunmuştur. **MOF-801** ile yapılan kompozitlere bakıldığı zaman yalnızca **Lu(III)Pc₂** yanıtlarına kıyasla **1Lu(III)Pc₂:5MOF-801**-60 °C'de bütün gazlara karşı duyarlı davrandığı iletkenlik değelerindeki artışa bağılı olarak gözlemlenmiştir. **MOF-801** iletkenlik değeri için artışa sebep olduğı açıklanmıştır.

Lu(III)Pc₂ ile **MOF-5** kompozit yapıların IDT sensör yanıtlarına bakıldığı zaman MOF-5 kompozitlerinde 60 °C de yapılan ölçümlerde bütün gazlara karşı daha duyarlı davrandığı görülmektedir (**Tablo 10**), (**Tablo 11**).

Tablo 10. Lu(III)Pc₂ ve MOF kompozitlerinin oda sıcaklığında ppm değerleri.

Sensörler	Seçici UOB ve Gaz (ppm)
	NO
Lu(III)Pc ₂	11,88
1Lu(III)Pc ₂ :1MOF-801	7,32
1Lu(II)Pc ₂ :5MOF-801	0,84
1Lu(III)Pc ₂ :1MOF-5	28,35
1Lu(III)Pc ₂ :5MOF-5	8,73

Tablo 11. Lu(III)Pc₂ ve MOF kompozitlerinin 60°C de ppm değerleri.

Sensörler (60°C)	SEÇİCİ UOB ve Gaz (ppm)
	NO
Lu(III)Pc ₂	1,98
1Lu(III)Pc ₂ :1MOF-801	3,91

Cu(II)Pc ile de **MOF-5** ve **MOF-801** in farklı oranlardaki kompozitleri hazırlanarak farklı gazlara karşı sensör davranımları incelenmiştir. **Cu(II)Pc** tek başına NO gazına seçici olup diğer UOBlere karşı sensör cevabı vermemektedir. **MOF-801** ile oluşturulan kompozitlerine bakıldığı zaman **1Cu(II)PC:5MOF-801** kompozit yapısının hem etanole ve NO gazına karşı duyarlılığı olduğu ve buna bağlı olarak sensör evabı oluşturduğu saptanmıştır. MOF-5 durumun da ise oluşturan kompozit yapılarında özellikle **1Cu(II)Pc: 5MOF-5** yapısında MOF katkısıyla neme karşı duyarlılığın ortaya çıktığı görülmektedir. Elde edilen sensör sonuçlarından MOF-5 yapısının **Cu(II)Pc** yi neme karşı duyarlı kılmak ve neme karşı seçicilik kazandırdığı görülmektedir (**Tablo 12**),(**Tablo 13**).

Tablo 12. Cu(II)Pc ve MOF kompozitlerinin oda sıcaklığında ppm değerleri.

Sensörler	Seçici UOB ve Gaz (ppm)	
	Nem	NO
Cu(II)Pc	-	5,45
1Cu(II)Pc:1MOF-801	-	17,6
1Cu(II)Pc:5MOF-801	-	0,79
5Cu(II)Pc:1MOF-801	-	0,86
1Cu(II)Pc:1MOF-5	-	5,21
1Cu(II)Pc:5MOF-5	35	-

Tablo 13. Cu(II)Pc ve MOF kompozitlerinin 60°C de ppm değerleri.

Sensörler (60°)	Seçici UOB ve Gaz (ppm)	
	Etanol	NO
Cu(II)Pc	-	-
1Cu(II)Pc:1MOF-801	-	0,29
1Cu(II)Pc:5MOF-801	459	
5Cu(II)Pc:1MOF-801	-	-
1Cu(II)Pc:1MOF-5	-	2,16
1Cu(II)Pc:5MOF-5	-	-

Özetle , MOF yapılarının morfolojik yapıları ve gözenek boyutlarının NO gibi küçük gazlar için daha uygun olduğu ve bu gazların gözenekler içine girerek iletkenliği arttırıcı yönde katkı sağladığı düşünülmektedir. Öne sürülen bu hipotezin daha sonra yapılacak olan teorik hesaplamalarla mekanizması anlaşılmaya çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Braun A. V., Tcherniac., J., (1907), “Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid”, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2), 2709-2714.
- [2] Durmuş M., (2004), “Yeni Tip Periferal ve Non-Periferal Alkoksi Süstitüe Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [3] De Diesbach H., Von der Weid E., (1927), “Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine”, *Helvetica Chimica Acta*, 10(1), 886-888.
- [4] Linstead R. P., (1934), “Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 212, 1016-1017.
- [5] Robertson J. M., (1935), “An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 136, 615-621.
- [6] Turek P., Petit P., Andre J. J., Simon J., Even R., Boudjema B., Maitrot M., (1987), “A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals”, *Journal of the American Chemical Society*, 109(17), 5119-5122.
- [7] İpsiz Ö., (2014), “Simetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniveristesi.
- [8] Kantar C., (2009), “Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyaninlerin m-Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniveristesi.
- [9] Robertson J. M., Woodward I., (1937), “An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes”, *J. Chem. Soc*, 219-230.
- [10] McKeown N. B., (1998), “Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function”, Cambridge University Press.
- [11] Melson G., (Ed.), (2012), “Coordination chemistry of macrocyclic compounds”, Springer Science & Business Media.
- [12] Hamuryudan E., Merey S., Bayir Z. A., (2003), “Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups”, *Dyes and Pigments*, 59(3), 263-268.
- [13] Stuzhin P. A., Ol'ga G. K., (1996), “Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation”, *Coordination chemistry reviews*, 147, 41-86.

- [14] Lever A. B. P., Leznoff C. C., (1996), "*Phthalocyanines: properties and applications*", New York: VCH, 1989-c1996..
- [15] Gürek A G., Bekaroğlu Ö., (1997), "Tetrathia macrocycle-bridged dimeric with hexakis (alkylthio) substituents and network polymer phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(03), 227-237.
- [16] Hanack M., Lang M., (1994), "Conducting stacked metallophthalocyanines and related compounds", *Advanced Materials*, 6(11), 819-833.
- [17] Templeton D. H., Fischer M. S., Zalkin A., Calvin M., (1971), "Structure and chemistry of the porphyrins. Crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex", *Journal of the American Chemical Society*, 93(11), 2622-2628.
- [18] Lee H. K., Song K., Seo H. R., Choi Y. K., Jeon S., (2004), "Lead (II)-selective electrodes based on tetrakis (2-hydroxy-1-naphthyl) porphyrins: the effect of atropisomers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99(2-3), 323-329.
- [19] Inokuma Y., Yoon Z. S., Kim D., Osuka A., (2007), "meso-Aryl-substituted subporphyrins: synthesis, structures, and large substituent effects on their electronic properties", *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4747-4761.
- [20] Esenpınar A. A., Durmuş M., Bulut M., (2010), "Tetra-3-[(2-diethylamino) ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties", *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 213(2-3), 171-179.
- [21] Kabalcılar E., (2007), "Bazı Azo Bileşiklerinin Metal Şelatlarının Potansiyometrik, Spektroskopik ve Termal Çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [22] Derkacheva V. M., Luk'yanets E. A., (1980), "Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and (Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines", *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 50, 1874-1878.
- [23] Taşci C., (2013), "Bazı Aza Grubu İçeren Polimerik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- [24] Kulaç D., (2006), "4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez ve Özelliklerinin Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [25] Sarki G., (2014), "Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyaninin Benzil Alkol Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- [26] Altun S., (2011), "Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi.

- [27] Muranaka A., Okuda M., Kobayashi N., Somers K., Ceulemans A., (2004), "Recognition of Chiral Catechols Using Oxo– Titanium Phthalocyanine", *Journal of the American Chemical Society*, 126(14), 4596-4604.
- [28] Isago H., (2003), "Spectral properties of a novel antimony (III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media", *Chemical communications*, (15), 1864-1865.
- [29] Thomas A. L., (2024)., "Phthalocyanine research and applications", CRC Press.
- [30] Yiru P., Fenghua H., Zhipeng L., Naisheng C., Jinling H., (2004), "Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt", *Inorganic Chemistry Communications*, 7(8), 967-970.
- [31] Kobayashi N., Lever A. B. P., (1987), "Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines", *Journal of the American Chemical Society*, 109(24), 7433-7441.
- [32] Reddy D., Chandrashekar T. K., (1993), "Optical and ESR studies on dimerization of metallotetra-crowned phthalocyanines. *Polyhedron*", 12(6), 627-633.
- [33] Şen P., (2005), "Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması ", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [34] Sielcken O E., Van Tilborg., M. M., Roks M. F., Hendriks R., Drenth W., Nolte R. J., (1987), "Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits", *Journal of the American Chemical Society*, 109(14), 4261-4265.
- [35] Dodsworth E S., Lever A. B. P., Seymour P., Leznoff C. C., (1985), "Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines", *The Journal of Physical Chemistry*, 89(26), 5698-5705.
- [36] Van der Pol., J. F., Neeleman E., Van Miltenburg J. C., Zwikker J. W., Nolte R. J. M., Drenth W., (1990), "A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanines", *Macromolecules*, 23(1), 155-162.
- [37] Leznoff C. C., Lever ABP., (1989), "Phthalocyanines, P. Applications", Vols. 1–3.
- [38] Stillman M. J., Thomson A. J., (1974), "Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the S= 1 state of iron (II) phthalocyanine in solution", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 70, 790-804.
- [39] Kobayashi N., Sasaki N., Higashi Y., Osa T., (1995), "Regiospecific and nonlinear substituent effects on the electronic and fluorescence spectra of phthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 34(7), 1636-1637.

- [40] Huang T. H., Rieckhoff K. E., Voigt E. M., (1982), “Shpol’skii effect and vibronic spectra of the phthalocyanines”, *The Journal of Chemical Physics*, 77(7), 3424-3441.
- [41] Gouterman M., (1978), “The porphyrins, vol. III. Physical Chemistry Part A., D. Dolphin”, Academic Press, New York.
- [42] Toupance T., Ahsen V., Simon J., (1994), “Ionoelectronics. Cation-induced nonlinear complexation: crown ether-and poly (ethylene oxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines”, *Journal of the American Chemical Society*, 116(12), 5352-5361.
- [43] Orti E., Bredas J. L., Clarisse C., (1990), “Electronic structure of phthalocyanines: theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals”, *The Journal of chemical physics*, 92(2), 1228-1235.
- [44] Özçeşmeci İ., (2010), “Tetrakis (hidroksietiltia) Ftalosiyanin’den Yeni Bileşiklerin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [45] Kobayashi N., Fukuda T., (2006), “Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization”, *Functional dyes*, 1-45.
- [46] Ceyhan T., (1997), “Substitüe Yeni Ni (II) ve Zn (II) Ftalosiyaninlerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [47] Van Nostrum C. F., Nolte R. J., (1996), “Functional supramolecular materials: self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines”, *Chemical Communications*, (21), 2385-2392.
- [48] Zorlu M., B., (2013), “Farklı Sübstitüe Ftalonitril Ve Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [49] Terekhov D. S., Nolan K. J., McArthur C. R., Leznoff C. C. (1996), “Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H NMR spectra”, *The Journal of organic chemistry*, 61(9), 3034-3040.
- [50] Garcia J., Gonzalez A., Gouloumis A., Maya E. M., Perez M. D., Rey B. D., Torres T., (1998), “Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials”, *Turkish Journal of Chemistry*, 22(1), 23-32.
- [51] Bilen C., (2016), “3, 4, 5-trimetoksifenoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Sübstitüe Metalli ve Metallsiz Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [52] Barrett P. A., Dent C. E., Linstead R. P., (1936)., “Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 382, 1719-1736.
- [53] Pawlowski G., Hanack M., (1980), “A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines”, *Synthesis*, 1980(04), 287-289.

- [54] Leznoff C. C., Svirskaya P. I., Khouw B., Cerny R. L., Seymour P., Lever A. B. P. (1991), "Syntheses of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods", *The Journal of Organic Chemistry*, 56(1), 82-90.
- [55] Leznoff C. C., Hall T. W., (1982), "The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support", *Tetrahedron Letters*, 23(30), 3023-3026.
- [56] Thompson J. A., Murata K., Miller D. C., Stanton J. L., Broderick W. E., Hoffman B. M., Ibers J. A. (1993), "Synthesis of high-purity phthalocyanines (pc): high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂ (pc) I and Ni (pc) I.", *Inorganic chemistry*, 32(16), 3546-3553.
- [57] Ahsen V., Yilmazer E., Ertas M., Bekâroğlu Ö. (1988), "Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown-ether-containing phthalocyanine", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2), 401-406.
- [58] Hanack M., Renz G., Straehle J., Schmid S., (1991), "Synthesis and characterization of substituted (1, 2-naphthalocyaninato) iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes", *The Journal of Organic Chemistry*, 56(11), 3501-3509.
- [59] Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., (1993), "A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 1993(02), 194-196.
- [60] Kara M., (2015), "Yüksek Çözünürlük Gösteren 4-(tiyofen-3-il)-fenoksi Türevli Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Ffotofiziksel Çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [61] Lever A. B. P., Minor P. C., Wilshire J. P., (1981), "Electrochemistry of manganese phthalocyanine in nonaqueous media", *Inorganic Chemistry*, 20(8), 2550-2553.
- [62] Zhou R., Josse F., Göpel W., Öztürk Z. Z., Bekaroğlu, Ö., (1996), "Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors", *Applied organometallic chemistry*, 10(8), 557-577.
- [63] Kalkan A., (2007), "Bifenil Sübstitüentler İçeren Ftalosiyaninler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [64] Kadish K., Smith K. M., Guillard R., (2000), "The Porphyrin Handbook: Multiporphyrins, Multiphthalocyanines and Arrays", (Vol. 18), Academic Press.
- [65] Camur M., Ahsen V., Durmuş M., (2011), "The first comparison of photophysical and photochemical properties of non-ionic, ionic and zwitterionic gallium (III) and indium (III) phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219(2-3), 217-227.

- [66] Prasad P. N., (2004), "Introduction to biophotonics", John Wiley & Sons.
- [67] Huang Z., (2005), "A review of progress in clinical photodynamic therapy", *Technology in cancer research & treatment*, 4(3), 283-293.
- [68] Bonnett R., (1995), "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", *Chemical Society Reviews*, 24(1), 19-33.
- [69] Moussavi M., De Cian A., Fischer J., Weiss R., (1988), "Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 27(7), 1287-1291.
- [70] Emmelius M., Pawlowski G., Vollmann H W., (1989), "Materials for optical data storage", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(11), 1445-1471.
- [71] Majumdar H. S., Bandyopadhyay A., Pal, A. J. (2003), "Data-storage devices based on layer-by-layer self-assembled films of a phthalocyanine derivative", *Organic Electronics*, 4(1), 39-44.
- [72] Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P., (1982), "Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors", *Journal of the American Chemical Society*, 104(19), 5245-5247.
- [73] Guillon D., Weber P., Skoulios A., Piechocki C., Simon J., (1985), "Columnar mesophases from metal and metal-free derivatives of phthalocyanine", *Molecular crystals and liquid crystals*, 130(3-4), 223-229.
- [74] Razavi S. A. A., Morsali A., (2019), "Linker functionalized metal-organic frameworks", *Coordination chemistry reviews*, 399, 213023.
- [75] Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., (2013), "Garcia- Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, O'Keeffe M, Suh MP, Reedijk J.", *Pure Appl. Chem*, 85(8), 1715.
- [76] Dybtsev D. N., Bryliakov K. P., (2021), "Asymmetric catalysis using metal-organic frameworks", *Coordination Chemistry Reviews*, 437, 213845.
- [77] Shin J., Kim M., Cirera J., Chen S., Halder G. J., Yersak T. A., Meng Y. S., (2015), "MIL-101 (Fe) as a lithium-ion battery electrode material: a relaxation and intercalation mechanism during lithium insertion", *Journal of Materials Chemistry A*, 3(8), 4738-4744.
- [78] Gupta V., Paul A. K., Tyagi S., (2015), "Synthesis & characterization of iron-carboxylate nanoscale metal organic frameworks for drug delivery", *International Symposium on Physics and Technology of Sensors (ISPTS)* (pp. 260-263).

- [79] Zhu J., Li P. Z., Guo W., Zhao Y., Zou R., (2018), "Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications", *Coordination Chemistry Reviews*, 359, 80-101.
- [80] Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P., Orpen A. G., Williams I. D. (1999), "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]", *n. Science*, 283(5405), 1148-1150.
- [81] Maina J. W., Gonzalo C. P., Merenda A., Kong L., Schütz J. A., Dumée L. F. (2018), "The growth of high density network of MOF nano-crystals across macroporous metal substrates–Solvothermal synthesis versus rapid thermal deposition", *Applied Surface Science*, 427, 401-408.
- [82] Farha O. K., Hupp J. T. (2010), "Rational design, synthesis, purification, and activation of metal– organic framework materials", *Accounts of chemical research*, 43(8), 1166-1175.
- [83] Liu C., Wang J., Wan J., Yu C., (2021), "MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications", *Coordination Chemistry Reviews*, 432, 213743.
- [84] Lee Y. R., Kim J., Ahn W. S., (2013), "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 1667-1680.
- [85] Choi J. Y., Kim J., Jung S. H., Kim H. K., Chang J. S., Chae H. K., (2006), "Microwave synthesis of a porous metal-organic framework, zinc terephthalate MOF-5", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(10), 1523-1524.
- [86] Tahmasian A., Morsali A., (2012), "Ultrasonic synthesis of a 3D Ni (II) Metal–organic framework at ambient temperature and pressure: New precursor for synthesis of nickel (II) oxide nano-particles", *Inorganica Chimica Acta*, 387, 327-331.
- [87] Stock N., Biswas S., (2012), "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites", *Chemical reviews*, 112(2), 933-969.
- [88] Cui J., Gao N., Wang C., Zhu W., Li J., Wang H., Li G., (2014), "Photonic metal–organic framework composite spheres: A new kind of optical material with self-reporting molecular recognition", *Nanoscale*, 6(20), 11995-12001.
- [89] Yang H., Orefuwa S., Goudy A., (2011), "Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal–organic framework Cu₃ (BTC) 2 for hydrogen storage", *Microporous and mesoporous materials*, 143(1), 37-45.
- [90] Xiong J., Yang L., Gao L. X., Zhu P. P., Chen. Q., Tan K. J. (2019), "A highly fluorescent lanthanide metal-organic framework as dual-mode visual sensor for berberine hydrochloride and tetracycline", *Analytical and bioanalytical chemistry*, 411, 5963-5973.
- [91] Chen X. L., Shang L., Liu L., Yang H., Cui H. L., Wang J. J. (2021), A highly sensitive and multi-responsive Tb-MOF fluorescent sensor for the detection of Pb²⁺,

Cr₂O₇²⁻, B₄O₇²⁻, aniline, nitrobenzene and cefixime”, *Dyes and Pigments*, 196, 109809.

[92] Cheng W., Tang X., Zhang Y., Wu D., Yang W., (2021), “Applications of metal-organic framework (MOF)-based sensors for food safety: Enhancing mechanisms and recent advances”, *Trends in Food Science & Technology*, 112, 268-282.

[93] Fraden J. A. C. O. B., (2004), *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*.

[94] Schroder D. K., (2015), “Semiconductor material and device characterization”, John Wiley & Sons.

[95] Boll R., Overshott K. J., Göpel W., Hesse, J., Zemel J. N. (2008), “*Sensors, Magnetic Sensors*”, (Vol. 5), John Wiley & Sons..

[96] Dülger İ., (2011), “Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Ftalosiyanin Moleküllerinin Uçucu Organik Bileşiklerle (UOB) Etkileşiminin Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[97] Barsan N., Koziej D., Weimar U., (2007), “Metal oxide-based gas sensor research: How to?”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1), 18-35.

[98] Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R., (2010), “Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors” *Sensors*, 10(3), 2088-2106.

[99] Arafat M. M., Dinan B., Akbar S. A., Haseeb A. S. M. A., (2012), “Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review”, *Sensors*, 12(6), 7207-7258.

[100] Koo WT., Jang JS., Kim ID., (2019), “Kimyasal dirençli sensörler için metal-organik çerçeveler”, *Chem*, 5 (8), 1938-1963.

[101] Simon I., Bârsan N., Bauer M., Weimar U., (2001), “Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 73(1), 1-26.

[102] Şennik E., (2015), “Katkılı-Katkısız TiO₂ Nanoyapıların Üretimi, Fiziksel ve Gaz Algılama Yöntemlerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[103] Bochenkov V. E., Sergeev G. B., (2010), “Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures”, *Metal oxide nanostructures and their applications*, 3, 31-52.

[104] Wang M., Zhang Z., Zhong H., Huang X., Li W., Hambsch M., Dong R., (2021), “Polarite Seçici Kemirezistif Algılama için Yüzey Değiştirilmiş Ftalosiyanin Bazlı İki Boyutlu Konjuge Metal-Organik Çerçeve Filmleri”, *Angewandte Chemie*, 133 (34), 18814-18820.

- [105] Lu S., Jia H., Hummel M., Wu Y., Wang K., Qi X., Gu Z., (2021), “Two-dimensional conductive phthalocyanine-based metal–organic frameworks for electrochemical nitrite sensing”, *RSC advances*, 11(8), 4472-4477.
- [106] Zhuge W., Liu Y., Huang W., Zhang C., Wei L., Peng J., (2022), “Conductive 2D phthalocyanine-based metal-organic framework as a photoelectrochemical sensor for N-acetyl-L-cysteine detection”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 367, 132028.
- [107] Tran Thanh T., Manh Trung T., Feller J.-F., Castro M., Truc Van N., Hassan K., Nine MJ., Losic D., (2020), “Uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) biyobelirteçlerinin tespiti için ayarlanabilir kemorezistif sensörler için grafen ve metal organik çerçeveler (MOF'ler) hibridizasyonu”, 159 , 333–344.
- [108] Duan F., Hu M., Guo C., Song Y., Wang M., He L., Zhou L., (2020), “Kolon kanseri (CT26) hücrelerinin hassas impedimetrik sitosensasyonu ve hücre görüntülemesi için kobalt ftalosiyanın ile gömülü krom bazlı metal-organik çerçeve”, *Kimya Mühendisliği Dergisi* , 398 , 125452.
- [109] Song Y., He L., Zhang S., Liu X., Chen K., Jia Q., Du M., (2021), “Kobalt ftalosiyanın nanopartikülleriyle katkılanmış NH₂-MIL-101 (Fe) metal-organik iskeletine dayalı okratoksin A'yı tespit etmek için yeni impedimetrik algılama stratejisi”, *Gıda Kimyası* , 351 , 129248.
- [110] Gürol İ., Ahsena V., Bekaroğlu Ö. (1994)., “Tetraalkiltiyo-ikameli ftalosiyanınların sentezi ve Ag I ve Pd II ile kompleksleşmeleri”, *Kimya Derneği Dergisi, Dalton İşlemleri* , (4), 497-500.
- [111] Suda Y., Shigehara K., Yamada A., Matsuda H., Okada S., Masaki A., Nakanishi H., (1991), “Reversible phase transition and third-order nonlinearity of phthalocyanine derivatives”, In *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV* (Vol. 1560, pp. 75-83).
- [112] Akkurt B., Hamuryudan E., (2008), “Enhancement of solubility via esterification: synthesis and characterization of octakis (ester)-substituted phthalocyanines”, *Dyes and Pigments*, 79(2), 153-158.
- [113] Günsel A., Bilgiçli A. T., Kandaz M., Orman E. B., Özkaya A. R., (2014), “Ag (I) and Pd (II) sensing, H-or J-aggregation and redox properties of metal-free, manganese (III) and gallium (III) phthalocyanines”, *Dyes and Pigments*, 102, 169-179.
- [114] Kılınç N., Öztürk S., Atilla D., Gürek A. G., Ahsen V., Öztürk Z. Z., (2012), “Electrical and NO₂ sensing properties of liquid crystalline phthalocyanine thin films”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 203-210.
- [115] Perez E. V., Karunaweera C., Musselman I. H., Balkus Jr K. J., Ferraris J. P., (2016) “Origins and evolution of inorganic-based and MOF-based mixed-matrix membranes for gas separations”, *Processes*, 4(3), 32.

[116] Tranchemontagne D. J., Hunt J. R., Yaghi O. M., (2008), “Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0”, *Tetrahedron*, 64(36), 8553-8557.

[117] Jahan I., Rupam T. H., Palash M. L., Rocky K. A., Saha B. B., (2022), “Energy efficient green synthesized MOF-801 for adsorption cooling applications”, *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117760.

[118] Butova V. V., Pankin I. A., Burachevskaya O. A., Vetlitsyna-Novikova K. S., Soldatov A. V., (2021), “New fast synthesis of MOF-801 for water and hydrogen storage: Modulator effect and recycling options”, *Inorganica Chimica Acta*, 514, 120025.



ÖZGEÇMİŞ

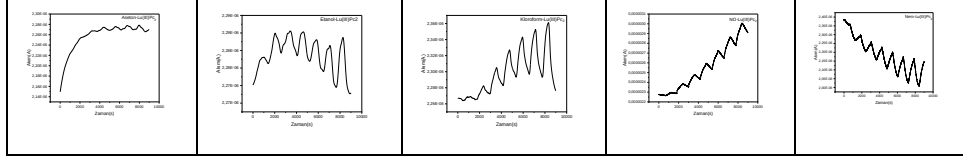
Cumhuriyet Üniversitesi –Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2020 yılında mezun oldu. 2022’ de Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü İnorganik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Eş zamanlı olarak TÜBİTAK MAM Kimyasal Teknolojiler Enstitüsü’nde projeye yardımcı araştırmacı olarak görev aldı. Hala devam eden ve tez çalışmalarını sürdürdüğü TÜBİTAK MAM 3B Mükemmeliyet Merkezi’nde proje yardımcı araştırmacısı olarak görev almakta.



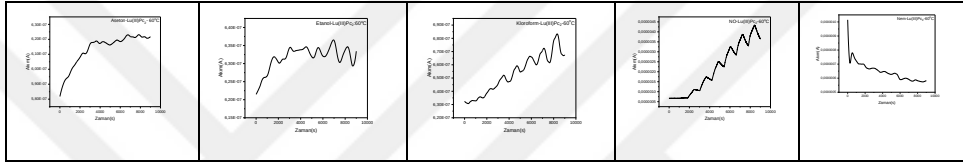
EKLER

Ek-A: Gaz Ölçümü Zaman-Akım Grafikleri

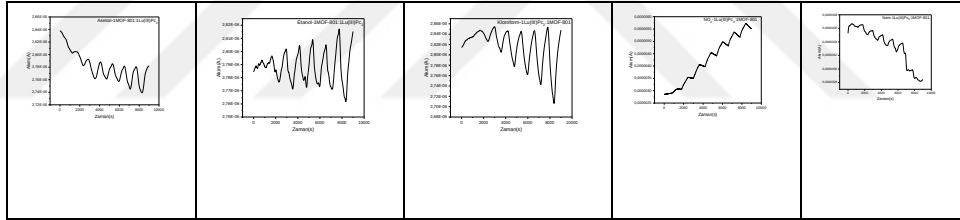
$Lu(III)Pc_2$



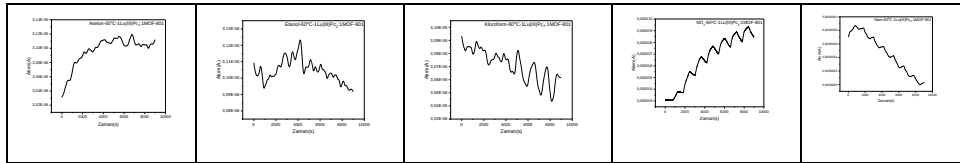
$Lu(III)Pc_2 - 60^\circ C$



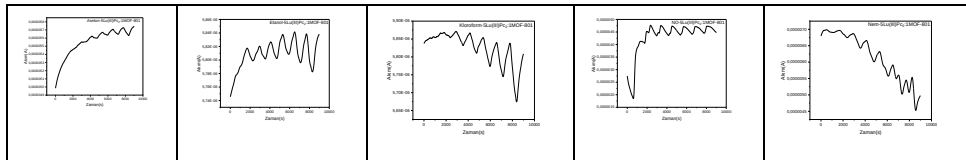
1 $Lu(III)Pc_2$: 1MOF-801



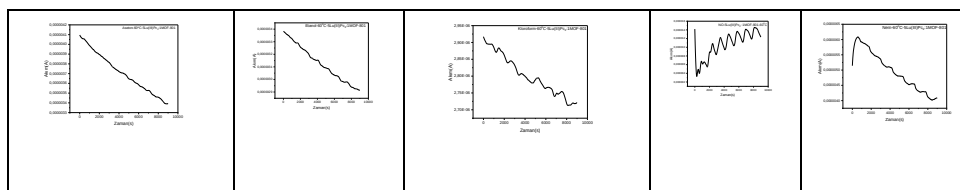
1 $Lu(III)Pc_2$: 1MOF-801- 60°



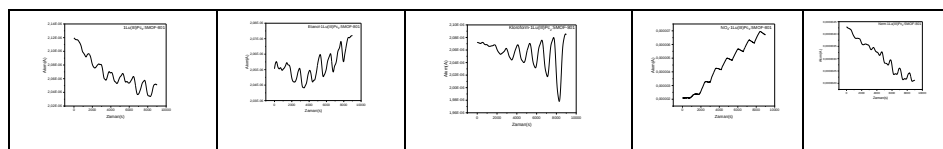
5 $Lu(III)Pc_2$: 1MOF-801



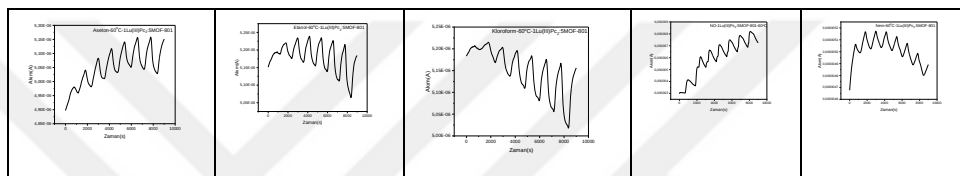
5 Lu(III)PC₂ : 1MOF-801-60°C



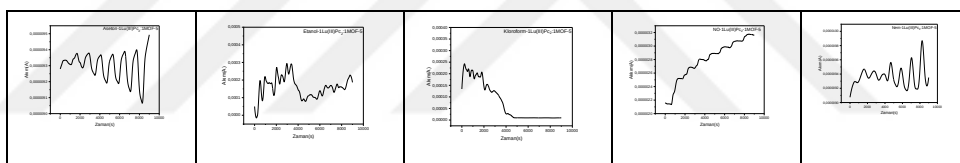
1 Lu(III)PC₂ : 5MOF-801



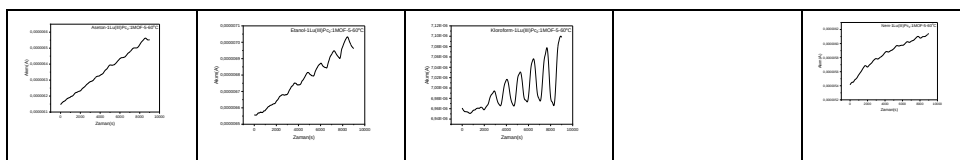
1 Lu(III)PC₂ : 5MOF-801-60°C



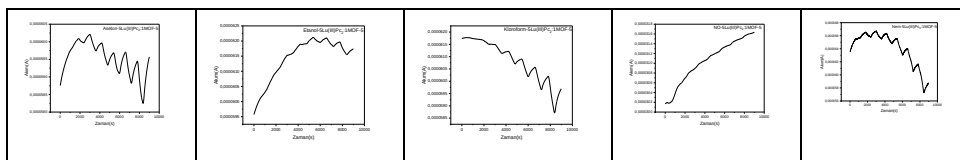
1 Lu(III)PC₂ : 1MOF-5



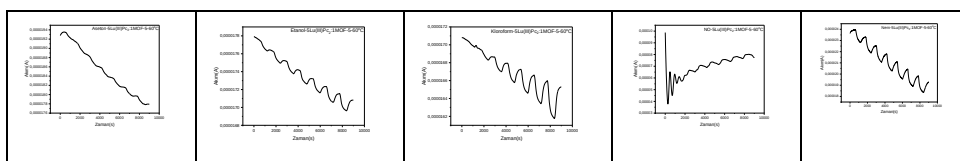
1 Lu(III)PC₂ : 1MOF-5-60°C



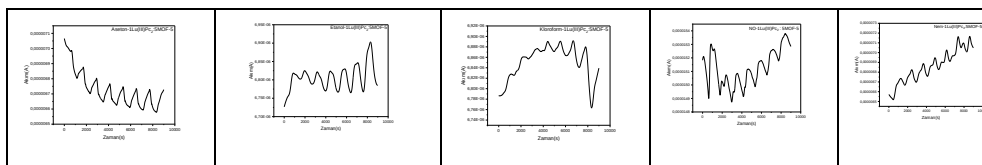
5 Lu(III)PC₂ : 1MOF-5



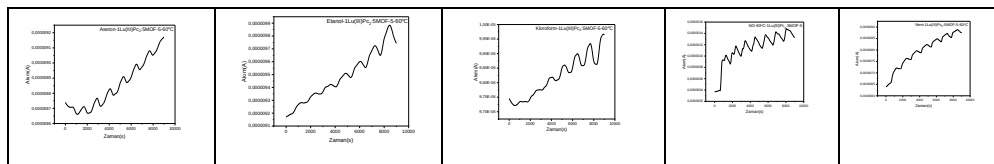
5 Lu(III)PC₂ : 1MOF-5-60°C



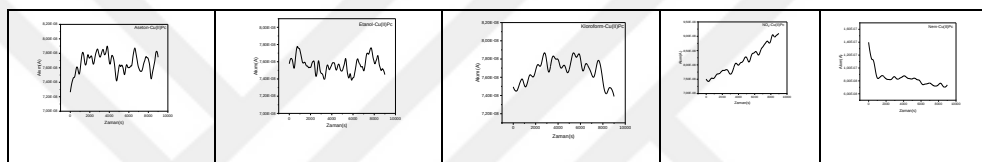
1 Lu(III)Pc₂ : 5MOF-5



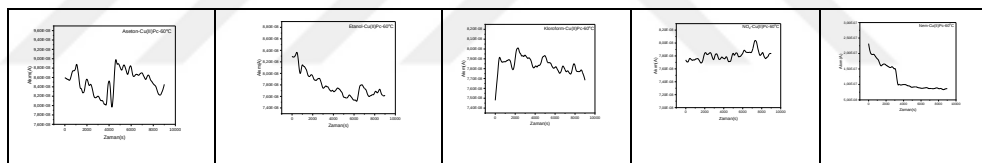
1 Lu(III)Pc₂ : 5MOF-5-60°C



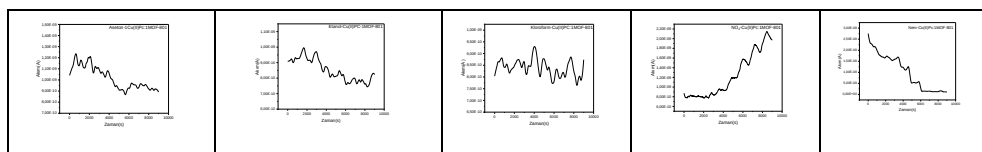
Cu(II)Pc



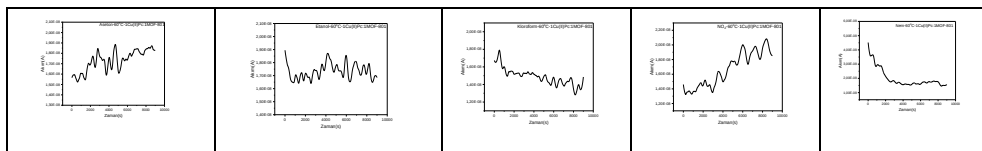
Cu(II)Pc-60°C



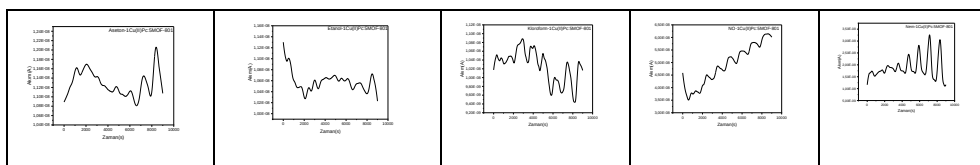
1 Cu(II)Pc : 1MOF-801



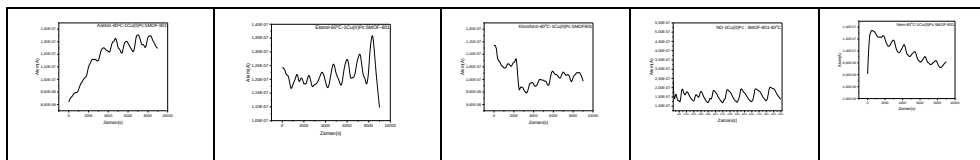
1 Cu(II)Pc : 1MOF-801-60°C



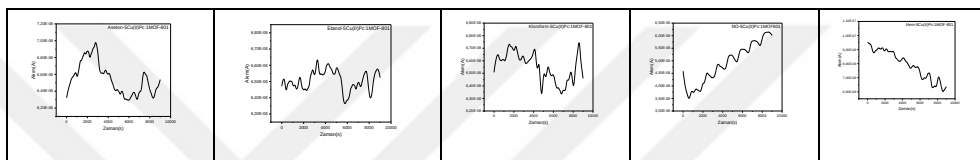
1 Cu(II)Pc : 5MOF-801



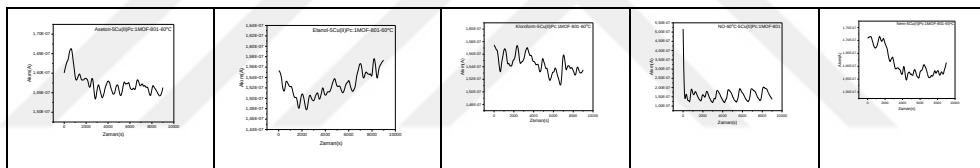
1 Cu(II)Pc : 5MOF-801-60°C



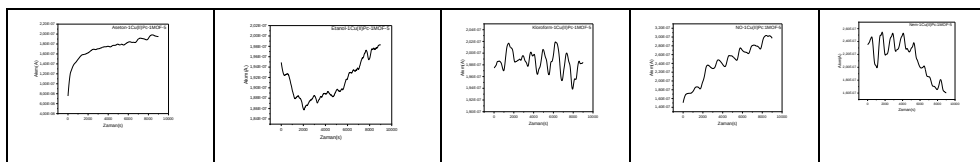
5Cu(II)Pc : 1MOF-801



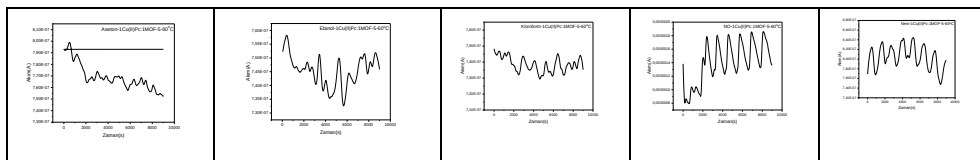
5Cu(II)Pc : 1MOF-801-60°C



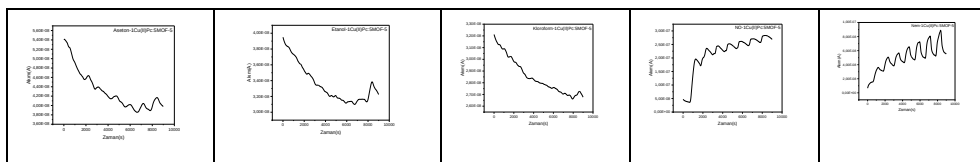
1Cu(II)Pc : 1MOF-5



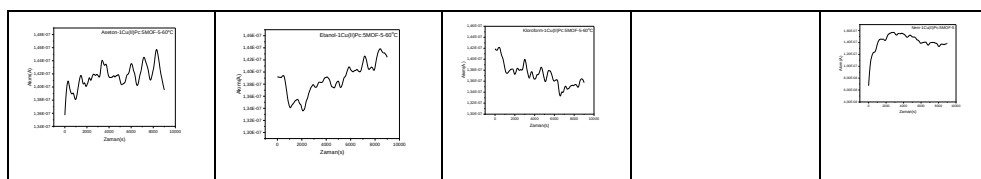
1Cu(II)Pc : 1MOF-5-60°C



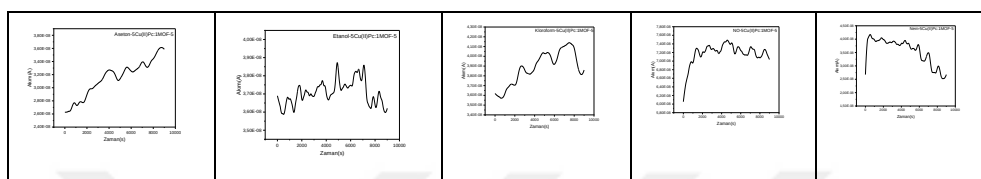
1Cu(II)Pc : 5MOF-5



1Cu(II)Pc : 5MOF-5-60°C



5Cu(II)Pc : 1MOF-5



5Cu(II)Pc : 1MOF-5-60°C

