T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BİRİNCİ SIRA GEÇİŞ METALLİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİN YAPISAL PARAMETRELERİNİN ELEKTRONİK ŞEKİLLENİMİNE ETKİSİNİN TEORİK İNCELENMESİ

ÖZGE ŞENER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK

Tez Danışmanı: DOÇ.DR.FİKRET İŞIK

EDİRNE-2018

ÖZGE ŞENER'in hazırladığı **"BAZI BİRİNCİ SIRA GEÇİŞ METALLİ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİN YAPISAL PARAMETRELERİNİN ELEKTRONİK ŞEKİLLENİMİNE ETKİSİNİN TEORİK İNCELENMESİ "** başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından FİZİK Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri : İmza

Prof.Dr. Selim KARA .....

Doç.Dr. Özlem AYTEKİN .....

Doç.Dr. Fikret İŞIK .....

Tez Savunma Tarihi: 23/02/2018

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Doç.Dr. Fikret İŞIK .....

Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....

Prof. Dr. Murat YURTCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

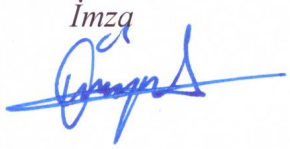
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

23 / 02 /2018

Özge ŞENER

İmza



Tezimi rahmetli babam CANER ŞENER'e ithaf ediyorum.

Yüksek Lisans Tezi

Bazı Birinci Sıra Geçiş Metalli Ftalosiyanin Bileşiklerin Yapısal Parametrelerinin Elektronik Şekillenimine Etkisinin Teorik İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

FİZİK ANABİLİM DALI

ÖZET

Bu tezde, birinci sıra geçiş metallerinden Fe, Co ve Mn içeren ftalosiyanin moleküllerinin geometrik özelliklerinin bileşiğin elektronik yapısına etkisi incelenmiştir. Metalli fitalosiyaninler özellikle gaz sensörlerinde organik yarıiletkenler, görüntüleme aygıtlarında optik pigmentler, kimya endüstrisinde renklendiriciler, güneş enerjisi dönüşümünde fotovoltaik hücreler, fotodinamik kanser tedavisinde fotoduyarlılık gibi oldukça geniş alanda uygulaması olan moleküllerdir. Bu nedenle Fe, Co ve Mn içeren fitalosiyanin moleküllerinin iki farklı eksenel ligand Siyanid (CN^-)ve Pridin (Py) içeren bileşiklerinin stabilizasyonunu, optimizasyon ve IR titreşim frekans hesaplarını DFT yöntemiyle Gaussian-09 yazılım programı kullanarak teorik olarak hesapladık. Bu bileşiklerin geometriye bağlı özelliklerinin elektronik yapısına etkisini incelemek için TD-DFT yöntemiyle UV-vis elektronik uyarılma geçişlerini teorik olarak hesapladık. Bulduğumuz sonuçları literatürde ele aldığımız bileşiklerin deneysel sonuçları ile karşılaştırdık ve neden uyumlu olup olmadıklarını yorumladık.

Yıl : 2018

Sayfa Sayısı : 111

Anahtar Kelimeler : Metalli Ftalosiyanin, DFT, UV-vis Elektronik Geçişler, IR frekans

MSc. Thesis

Theoretical Investigation of The Effect of Structural Parameters On Electronic Configuration For Phthalocyanine Complexes with Some First Transition Metals

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis, It was investigated the effect on the electronic structure of geometric properties of Fe, Co and Mn- containing phthalocyanine molecules in the first row transition metals. Metallophthalocyanines are used particularly as organic semiconductors for gas sensor, visual pigments in the display devices, colorants in the chemical industry, fotovoltaic cells in the solar energy conversion ve photosensitizers for photodynamic cancer therapy. Thus, we calculated theoretically stabilisation, optimisation and IR-frequencies of the Fe, Co and Mn- containing phthalocyanine molecules with the DFT method using Gaussian-09 software program. We also calculated Uv-vis electronic excitation transition of the compounds in order to study the effect on the electronic structure of the geometric properties. The results that are obtained were compared with experimental results and we interpreted whether the results are compatible.

Year : 2018

Number of Pages : 111

Keywords : Metallophthalocyanines, DFT, UV-vis Electronic Transitions, IR-frequency

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca karşılaştığım zorlukların çözümlenmesinde, akademik alanda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de fikirlerini paylaşarak bana her konuda yardımcı olan, beni yönlendiren ve desteklerini benden esirgemeyen danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Fikret İŞIK ‘ a,

Karşılaştığım her türlü zorluğun üstesinden geleceğime inanan ve beni de buna inandıran, engin bilgilerinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. M. Akif SABANER ‘ e,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen kardeşlerim Taner’e ve Simge’ye ve özellikle bana olan inancını hiç kaybetmeyen ANNEM’ e

Sonsuz teşekkürü bir borç bilirim…

İÇİNDEKİLER

ÖZET v

ABSTRACT vii

TEŞEKKÜR vii

İÇİNDEKİLER viii

SİMGELER DİZİNİ xi

KISALTMALAR xvii

ŞEKİLLER DİZİNİ xi

ÇİZELGELER DİZİNİ xiiii

BÖLÜM 1 1

1. FTALOSİYANİNLER 1

1.1. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri 2

1.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri 3

1.3. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri 6

1.4. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri 8

1.5. Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri 9

BÖLÜM 2 16

2.TEORİK YÖNTEMLER 16

2.1.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT) 16

2.1.1. Kohn-Sham Denklemleri 21

2.1.2. Kohn-Sham Denklemlerinde Atomik Orbitallerin Lineer Birleşimi Yaklaşımı 23

2.1.3. Değiş-Tokuş-Korelasyon Fonksiyoneli 27

2.1.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) 28
2.1.5. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA) 29
2.2. ZAMANA BAĞLI YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (TDDFT) 30
2.2.1. Runge-Gross Teoremi 30
2.2.2. Zamana Bağlı Kohn-Sham Denklemleri 34
2.2.3.TDDFT de Yaklaşık Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri 35
2.2.3.1. Yerel ve Yarı Yerel Fonksiyoneller 36
2.2.3.2. Hibrit Fonksiyoneller 37
2.2.3.3. Asimptotik Düzeltme 37
2.2.3.4. Optimize Edilmiş Etkin Potansiyel (OEP) Temelli Fonksiyoneller 37
2.2.3.5. Akıma Bağlı Potansiyeller 37
2.2.4.TDDFT nin Üstünlükleri 38
BÖLÜM 3 39
3.HESAPLAMALAR 39
3.1. Mn(Pc) Bileşikleri 39
3.1.1. $MnPc(py)_2$ Bileşiği 40
3.1.2. $TPP[Mn(III)(Pc)(CN)_2]$.DCM Bileşiği 47
3.2. Fe(Pc) Bileşikleri 56
3.2.1. $FePc(py)_2$ Bileşiği 56
3.2.2.$[Fe(Pc)(CN)_2]$Bileşiği 68
3.2.3. FePc Bileşiği 75
3.3. Co(Pc) Bileşikleri 83
3.3.1. $CoPc(py)_2$ Bileşiği 83
3.3.2. $Co(III)(Pc)(CN)_2$ Bileşiği 94
BÖLÜM 4 101
4.SONUÇ 101

KAYNAKLAR 105
ÖZGEÇMİŞ 111

SİMGELER DİZİNİ

$\hat{H}$: Hamilton Operatörü

ψ: Dalga Fonksiyonu

$\hbar$: Planck Sabiti

∇^2: Laplasyen

$\vec{R}$: Konum Operatörü

$\vec{r}$: Konum Operatörü

$n(\vec{r})$: Taban Durum Elektron Yoğunluğu

μ: Lagrange Çarpanı

$\emptyset$: Baz Fonksiyonu

$\hat{P}$: Yoğunluk Matrisi

Φ: Dalga Fonksiyonu

ν: Pertürbasyon

χ: Lineer Yoğunluk Tepki Fonksiyonu

f_i, f_j: Fermi Doldurma Sayıları

ε: Elektrik Alan

$\vec{\alpha}$: Dipol Moment

ω: Elektrik Alan Frekansı

λ: Dalga Boyu

KISALTMALAR

Pc : Ftalosiyanin

NPc : Naftaftalosiyanin

SubPc : Subftalosiyanin

UV : Morötesi

HOMO : En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital

LUMO : En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital

FT- IR : Fourier Transform İnfrared Spectroscopy

H- NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans

DFT : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

TDDFT : Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

B3LYP: Becke, Three-Parameter, Lee-Yang-Parr

MPc : Metal Ftalosiyanin

MO: Moleküler Orbital

FM: Ferromanyetizma

AFM: Antiferromanyetizma

ESR: Elektron Spin Rezonansı

LDA: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

GGA: Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı

EXX: Tam Değiş Tokuş Potansiyeli

HF: Hatree Fock

LSDA: Yerel Spin Yoğunluğu Yakla

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1-1:Ftalosiyanin moleküllerinin genel adlandırma şeması 2
Şekil 1-2:Ana grup ftalosiyaninlerin ters polarizasyonlu HOMO-LUMO enerji düzeylerinin iyon yarıçapı/değerlik elektron sayılarına göre değişimi ve bazı geçiş metal iyonlarının redoks potansiyelleri 4
Şekil 1-3:: MPc'lerin enerji seviyeleri ve olası elektron transfer türleri 5
Şekil 1-4:Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları (Q ve B bandları) 6
Şekil 1-5: Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler 7
Şekil 1-6:Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi 8
Şekil 1-7:Metallo Ftalosiyaninlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi 9
Şekil 1-8:Metal Ftalosiyaninlerin Katı Hali 10
Şekil 1-9: (a) Pc molekülü eksenine göre metal-d orbitalleri (D_{4h} simetri gösterimindeki indirgenemez gösterim notasyonu olarak) (b) Bileşiğin merkezine farklı metal koyulması durumları 11
Şekil 1-10:D_{4h} nokta grubu indirgenemez gösterimle belirlenen M ve p-durumu ligandların çiftlenmesiyle meydana gelenmoleküler orbital durumlarınelektron olasılık yoğunluğu 12
Şekil 2-1:Kendinden tutarlı Khon-Sham alan prosedürünün akış şeması 26
Şekil 2-2:J.P. Perdew tarafından önerilen Jacob'un Eşitlik-Karşılıklı İşlevlerin Merdiveni şematik diyagramı. 27
Şekil 2-3:(a) DFT de temel durum enerjisi E_0 temel durum yoğunluğu n_0 a karşı gelir. Toplam enerji fonksiyonelinin bir minimumu vardır, (b) Zamana bağlı Scrödinger denkleminde ($\Phi(t=0)=\Phi_0$) başlangıç koşulu Hamiltonyen aksiyonun kararlı noktasına karşı gelir 33
Şekil 3-1:Dipridlenmiş ftalosiyaninato (2-) manganez (II) kompleksinin moleküler yapısı ... 40
Şekil 3-2:$MnPc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı 41
Şekil 3-3: $MnPc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan elektronik geçişleri 43
Şekil 3-4:(a) $MnPc(py)_2$ bileşiği 182a orbitali (b) $MnPc(py)_2$ bileşiği 184a orbitali 43
Şekil 3-5:Gaz fazında hesaplanan $MnPc(py)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu 45
Şekil 3-6:Piridin çözeltisindeki başlangıç $MnPc(py)_2$ bileşiğinin oksidasyon süresine bağlı olarak elektronik absorbsiyon spektrumu 46

Şekil 3-7:TPP[Mn(III)(Pc)$(CN)_2$].DCM bileşiğinin deneysel yapısı 47
Şekil 3-8:Mn(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı 48
Şekil 3-9: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ molekülünün hesaplanan elektronik geçişleri 51
Şekil 3-10: (a) $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 151b moleküler orbitali ,
(b) $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$bileşiğinin 153b moleküler orbitali 51
Şekil 3-11: Gaz fazında hesaplanan $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu 54
Şekil 3-12: TPP[Mn(III)(Pc)$(CN)_2$] molekülü için deneysel UV-Vis absorbsiyon spektrumu 55
Şekil 3-13: $FePc(py)_2$ bileşiğinin deneysel moleküler yapısı 57
Şekil 3-14: $FePc(py)_2$ molekülünün hesaplanan geometrik yapısı 58
Şekil 3-15:$FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan elektronik geçişler 59
Şekil 3-16: (a) $FePc(py)_2$ bileşiğnin 182 moleküler orbitali ,
(b) $FePc(py)_2$ bileşiğnin 184 moleküler orbitali 60
Şekil 3-17: Gaz fazında hesaplanan $FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan elektronik absorbsiyon spektrumu 62
Şekil 3-18: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait deneysel elektronik absorbsiyon spektrumu 63
Şekil 3-19: $FePc(py)_2$ kompleksinin IR spektrumu 65
Şekil 3-20: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait gaz fazındaki IR spektrumu 67
Şekil 3-21: $(PTMA)_x$[FeIII(Pc)$(CN)_2$].y(MeCN) bileşiğindeki birim Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ molekülün deneysel yapısı 68
Şekil 3-22: Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı 69
Şekil 3-23:Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait hesaplanan elektronik geçişler 71
Şekil 3-24: (a) Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin 154a moleküler orbitali (b) Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin 155a moleküler orbitali 72
Şekil 3-25: Gaz fazında hesaplanan Fe(III)Pc$(CN)_2$ bileşiğine ait absorbsiyon spektrumu 74
Şekil 3-26: FePc bileşiğinin deneysel yapısı 75
Şekil 3-27: FePc bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı 76
Şekil 3-28: FePc bileşiğine ait elektronik absorbsiyon spektrumu 78
Şekil 3-29: FePc bileşiğine ait elektronik geçişler 79
Şekil 3-30: (a)FePc bileşiğinin 140 moleküler orbitali (b) FePC bileşiğinin 143 moleküler orbitali 80
Şekil 3-31: Gaz fazında hesaplanan FePc bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu 82
Şekil 3-32: $CoPc(py)_2$ bileşiğinin deneysel geometrik yapısı 83

Şekil 3-33: $CoPc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik şekli 84
Şekil 3-34: $CoPc(py)_2$ bileşiğine ait elektronik geçişler 86
Şekil 3-35: (a) $CoPc(py)_2$ bileşiğinin 183a moleküler orbitali (b) $CoPc(py)_2$ bileşiğinin 184a moleküler orbitali 87
Şekil 3-36: Gaz fazında hesaplanan $CoPc(py)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu 89
Şekil 3-37: $CoPc(py)_2$ bileşiğine ait elektronik absorbsiyon spektrumu 90
Şekil 3-38: $CoPc(py)_2$ bileşiğinin deneysel IR spektrumu 91
Şekil 3-39: $CoPc(py)_2$ bileşiğine ait gaz fazındaki IR spektrumu 93
Şekil 3-40: $Co(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin deneysel yapısı 94
Şekil 3-41 $Co(III)Pc(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı 95
Şekil 3-42: $Co(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait elektronik geçişler 97
Şekil 3-43: $Co(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 154 moleküler orbitali (b) $Co(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 155 moleküler orbitali 98
Şekil 3-44: Gaz fazında hesaplanan $Co(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu 100

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1-1: Ftalosiyanin Türleri 13
Çizelge 1-2 : Ftalosiyaninin Uygulama Alanları 14
Çizelge 3-1: $MnPc(py)_2$ bileşiğine ait kristal veriler 41
Çizelge 3-2: $MnPc(py)_2$ Bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri 42
Çizelge 3-3: $MnPc(py)_2$ Bileşiğine ait bağ açı değerleri 42
Çizelge 3-4: $MnPc(py)_2$ Bileşiğinde 182a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 44
Çizelge 3-5: $MnPc(py)_2$ bileşiğinde 184a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 44
Çizelge 3-6: $MnPc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar 45
Çizelge 3-7: $TPP[Mn(III)(Pc)(CN)_2]$.DCM bileşiğine ait bazı kristal veriler 48
Çizelge 3-8: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ molekülün hesaplanan bağ uzunluk değerleri 49
Çizelge 3-9: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ molekülün hesaplanan bağ açısı değerleri 49
Çizelge 3-10: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 151b moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 52
Çizelge 3-11: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 153b moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 52
Çizelge 3-12: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar 53
Çizelge 3-13: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait bazı kristal veriler 57
Çizelge 3-14: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan bağ uzunluk değerleri 58
Çizelge 3-15: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan bağ açısı değerleri 59
Çizelge 3-16: $FePc(py)_2$ bileşiğinin orbital 182. moleküler orbitaline atomik orbital katkıları 60
Çizelge 3-17: $FePc(py)_2$ bileşiğinin orbital 184. moleküler orbitaline atomik orbital katkıları 61
Çizelge 3-18: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar 61
Çizelge 3-19: $FePc(py)_2$ bileşiği için orta frekans bölgesinde IR titreşim modları 65
Çizelge 3-20: $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait kristal veriler 69
Çizelge 3-21: $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri 70
Çizelge 3-22: $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait bağ açısı değerleri 70
Çizelge 3-23:$Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 154a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 72

Çizelge 3-24: Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin 155a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 73
Çizelge 3-25: Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar 73
Çizelge 3-26: FePc bileşiğine ait kristal veriler 76
Çizelge 3-27: FePc bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri 77
Çizelge 3-28: FePc bileşiğine ait bağ açısı değerleri 77
Çizelge 3-29: FePc bileşiğinde 140 moleküler orbitaline ait atomik orbitallerin katkıları 80
Çizelge 3-30: FePc bileşiğinde 143 moleküler orbitaline ait atomik orbitallerin katkıları 81
Çizelge 3-31: FePc bileşiğine ait uyarılmış durumlar 81
Çizelge 3-32: CoPc$(py)_2$ bileşiğine ait kristal veriler 84
Çizelge 3-33: CoPc$(py)_2$ bileiğine ait bağ uzunluk değerleri 85
Çizelge 3-34: CoPc$(py)_2$ bileşiğine ait bağ açısı değerleri 85
Çizelge 3-35: CoPc$(py)_2$ bileşiğinde 183a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 87
Çizelge 3-36: CoPc$(py)_2$ bileşiğinde 184a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 88
Çizelge 3-37: CoPc$(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar 88
Çizelge 3-38: CoPc$(py)_2$ bileşiğine ait titreşim modları 92
Çizelge 3-39: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait kristal veriler 95
Çizelge 3-40: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri 96
Çizelge 3-41: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait bağ açısı değerleri 96
Çizelge 3-42:Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin 154 moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 98
Çizelge 3-43: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin 155 moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları 99
Çizelge 3-44: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar 99
Çizelge 4-1: FePc$(py)_2$, CoPc$(py)_2$ ve MnPc$(py)_2$ bileşiklerinin merkez metal iyonunun koordinasyon sonuçları 101
Çizelge 4-2: FePc$(py)_2$, CoPc$(py)_2$ ve MnPc$(py)_2$bileşiklerinin HOMO-LUMO enerjileri 102
Çizelge 4-3: FePc$(CN)_2$, CoPc$(CN)_2$ ve MnPc$(CN)_2$ bileşiklerinin merkez metal iyonunun koordinasyon sonuçları 103
Çizelge 4-4: FePc$(CN)_2$, CoPc$(CN)_2$ ve MnPc$(CN)_2$ bileşiklerinin HOMO-LUMO enerjileri 103

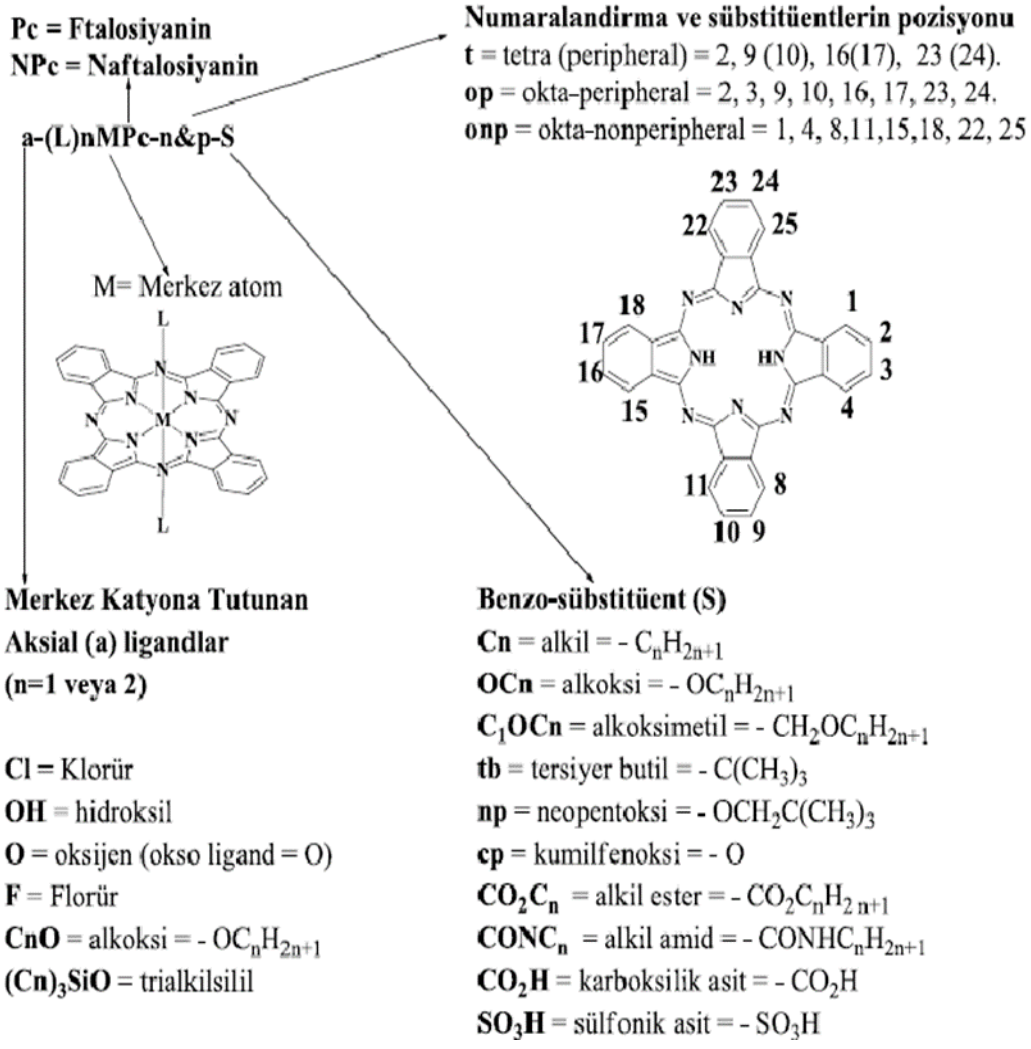
BÖLÜM 1

FTALOSİYANİNLER

'Phthalocyanine', Yunanca naphtha (kaya yağı) ve cyanine (koyu mavi) sözcüklerinden türetilmiştir (Bekaroğlu.Ö., 1972). Ftalosiyanin molekülü ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından keşfedilmiştir (Thomas, 1990). Daha sonra metalli ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilmiş, 1929 yılında Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları ile Robertson'un X-ışını kırınım analizleri sonucu metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapıları aydınlatılmıştır (Braun,A. , Tcherniac. J. , 1907).

Ftalosiyaninler 18 π-eletron sistemine sahiptirler. π-eletronları tek ve çift konjüge bağlar sisteminde yer alan hareketli elektronlardır. Yalnız tek bir atom ya da bağla değil bir bütün olarak konjüge sistemle birlikte bulunurlar. Klasik adlandırmalarda, ftalosiyaninin merkezinde bulunan metal katyondan sonra, organik iskeletteki mevcut sübstitüentin adı eklenerek adlandırılır. Ftalosiyaninler için geliştirilen adlandırma yöntemi ile pek çok ftalosiyanin türevlerine adlandırma yapmak mümkündür. Ftalosiyanin türevleri için gerekli kısaltma işlemleri yapılarak ftalosiyaninin moleküler yapısı hakkında da bilgi verilir. Makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek 16 yer mevcuttur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferal (dışa ait, çevresel) yerler şeklinde adlandırılır. 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları ise non-periferal (periferal olmayan=np) yerler şeklinde adlandırılır (George.R. , Snow.A.W., 1995) . t simgesi ile ifade edilen kısaltma, dört farklı izomerden oluşan periferal dört sübstitüentli ftalosiyaninlerin gösterimidir. Ftalosiyanine makrosiklik bir grubun bağlanması durumunda ftalosiyaninden sonra

grubun kısaltması yapılabilir (McKeown, N.B. , 1998). Adlandırma şeması Şekil-1.1' de verilmiştir.



Şekil 1.1:Ftalosiyanin moleküllerinin genel adlandırma şeması (Thomas, A.L., *1990)*

1.1. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

- Ftalosiyaninler hem termik hem de kimyasal olarak kararlıdır. Hava ortamında 400–500 ºC'ye kadar büyük bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda ise metal bileşiklerinin çoğunluğu 900 ºC'den önce bozunmaya uğramaz.

- Kuvvetli bazlara ve asitlere karşı dirençlidirler. Yanlızca kuvvetli oksidantların etkisiyle makrosiklik yapı açılarak ftalimid ve ftalik aside dönüşür.
- Ftalosiyanin molekülünün periferal konumlarına çeşitli sübstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesi mümkündür. Bu sayede molekülün fiziksel özellikleri ve çözünürlükleri değiştirilebilir.
- Ftalosiyaninler hemen hemen bilinen bütün metallerle kararlı yapıda metal bileşikler oluşturabilir. Merkezde yer alan metal atomunun ftalosiyaninlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde ciddi bir etkisi vardır. Aynı etki farklı konumlarda bağlanabilecek yan gruplarda da görülebilir.
- Süblimleştirme ve kristallendirme özellikleri iyidir. Bu sayede yüksek saflıkta ürünler elde etmek mümkündür.
- Makrosiklik halkadaki (4n+2) kuralına uyan 18 π elektron sisteminin varlığı sayesinde morötesi (UV) spektrumda 400–700 nm aralığında şiddetli bir absorpsiyon gözlenmektedir.
- Yüksek kararlılığa sahip olması, suda çözünürlüğünün az olması ve ayrıcaeklenen metale göre yeşil ve mavi arasında değişik tonlarda görülmesi sayesinde ftalosiyaninin aynı zamanda iyi bir boya pigmentidir (Emirik, Ö.F. ,2011).

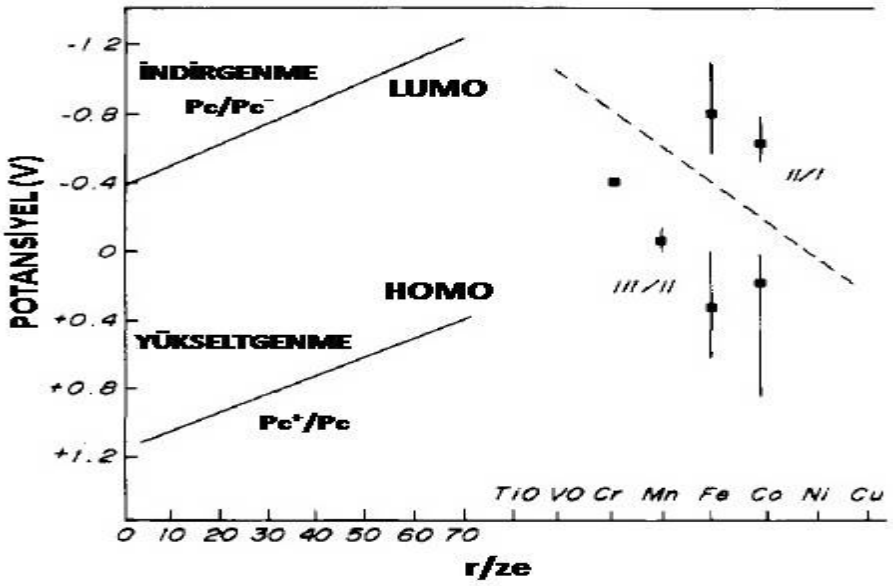
1.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerde periferal veya nonperiferal durumdaki gruplar ve ftalosiyaninin çekirdeğinde yer alan merkez atom, sonuç molekülünün kimyasal özelliklerinde ciddi rol oynar.

Metal iyonun çapı ftalosiyanin merkezinde yer alan boşluğa uygun ise kararlı yapıya sahip bileşikler oluşur. Metal iyonun çapı merkezdeki boşluktan büyük ise metal,

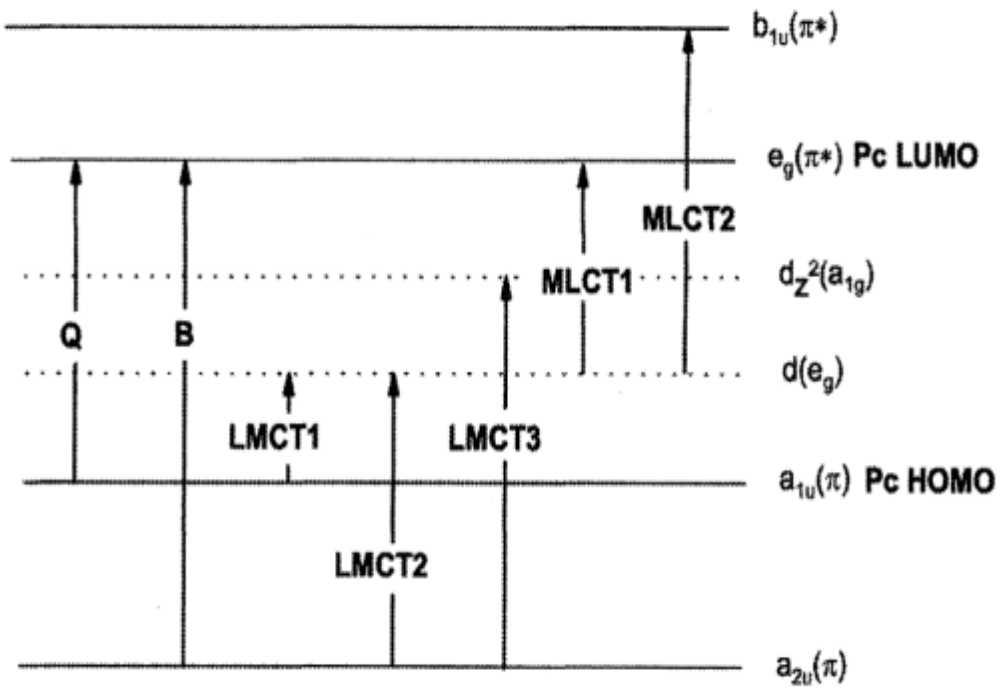
halkaya giremez, boşluktan küçük ise halkaya tutunamaz. Bu durumda merkez atom kolaylıkla ayrılabilir. Boşluk çapının büyüklüğü 1.3Å'dur.

Metalli ftalosiyaninler yükseltgenme tepkimelerinde katalizör görevi görmektedirler. Örneğin; kobalt ftalosiyanin, sülfit atıklarının sülfatlara yükseltgenmesi reaksiyonunda katalizleme işleminde kullanılır. Demir, kobalt, vanadyum ftalosiyaninler ise benzin içinde bulunan kükürt içeren bileşiklerin giderilmesi işleminde sülfürün oksitlenmesini sağlayarak kolayca uzaklaştırırlar (Charlesworth P., 1994). Temel halde iki negatif yük taşıyan ftalosiyanin halkası ardışık tek elektron transferli yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri ile anyon ve katyon radikallere dönerler (Isago H., 2003). Redoks aktif metal merkezi içermeyen ftalosiyaninler için ilk yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki fark HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki farka eşittir ve temel haldeki ftalosiyaninler için yaklaşık olarak 1,5 V değerindedir (Lever, A.B.P. , Minor, P.C., 1981).



Şekil 1.2:Ana grup ftalosiyaninlerin ters polarizasyonlu HOMO-LUMO enerji düzeylerinin iyon yarıçapı/değerlik elektron sayılarına göre değişimi ve bazı geçiş metal iyonlarının redoks potansiyelleri (Lever A.B.P. , Minor P.C., 1981)

Merkezdeki boşluğa yerleştirilen redoks aktif metallerle beraber ftalosiyanin halkasının yanı sıra metal indirgenme ve yükseltgenmede meydana gelir. Ftalosiyanin halkasının indirgenme ve yükseltgenme potansiyel aralığında bir veya daha fazla metal redoks tepkimeleri meydana gelirse, merkez metallerin d seviyelerinin ftalosiyaninlerin π-HOMO ile π^*-LUMO enerji düzeyleri arasında olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 1.2'deki grafik ve redoks potansiyelleri incelendiğinde hangi metallerin d seviyelerinin ftalosiyaninlerin HOMO-LUMO düzeyleri arasına girebileceği hesaplanabilir. Böyle durumlarda metalden liganda ve liganttan metale yük transferleri gözlemlenebilir (Lever, A.B.P., 1981).

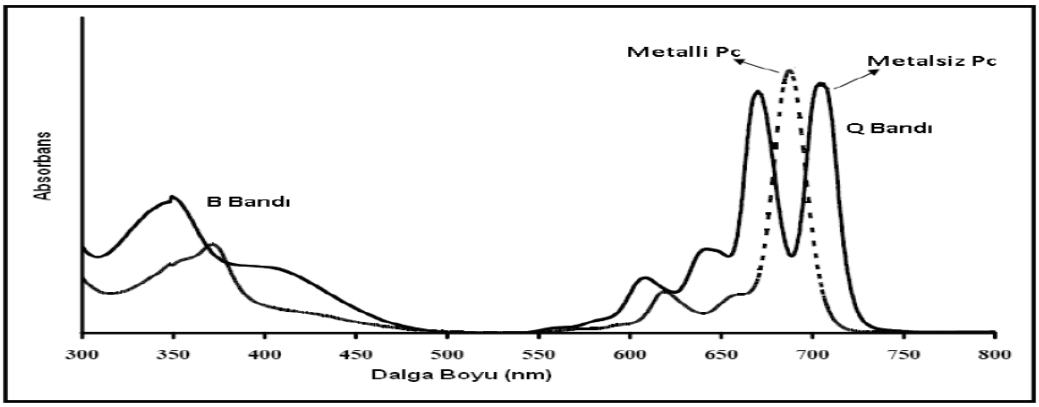


Şekil 1.3:MPC'lerin enerji seviyeleri ve olası elektron transfer türleri (Dini, D., Hanack, M., 2003)

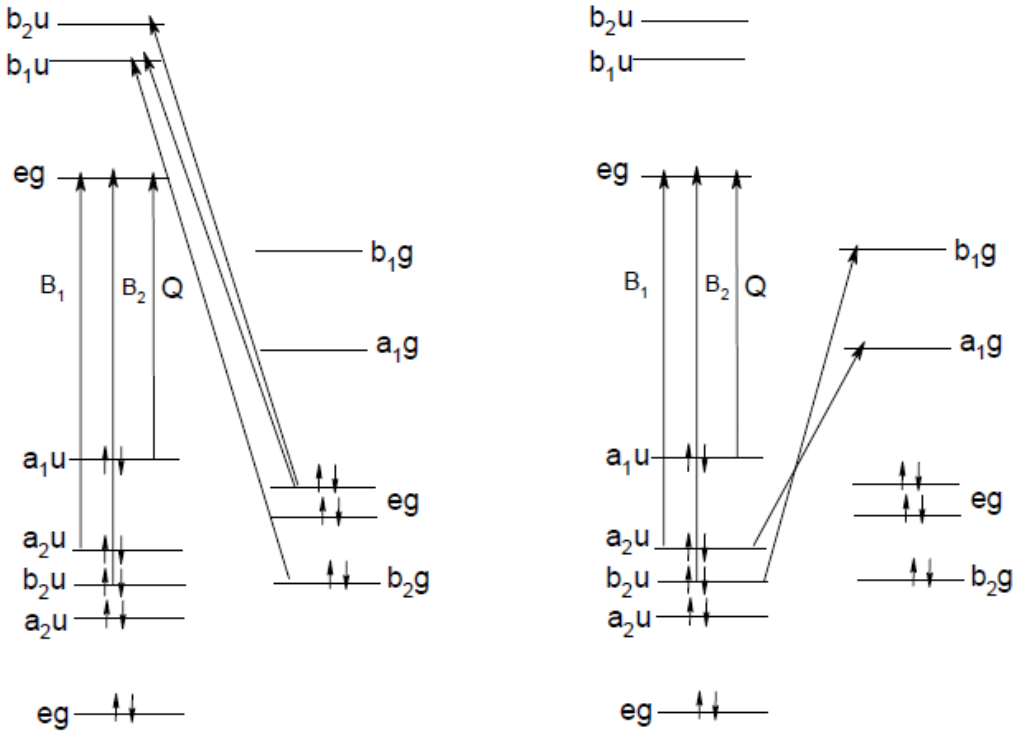
Şekil 1.3'de ftalosiyaninlerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile metal d enerji düzeyleri arasındaki metalden liganda ve ligandtan metale olası yük transferleri gösterilmiştir (Dini, D., Hanack, M., 2003).

1.3. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Zengin π-elektronlarına sahip olan ftalosiyanin moleküllerinin UV/Vis. spektrumlarında birden fazla absorpsiyon piki gözlenebilmektedir. Q bantları π→π* geçişlerine aittir ve 670–720 nm aralığında gözlenmektedir. Q bantları ftalosiyanin moleküllerinin metalli ya da metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyaninler ftalosiyanin halkası üzerinde iki tane NH atomunun bulunmasından dolayı D_{2h} simetrisine sahipken, metal içeren ftalosiyaninler ftalosiyanin halkasındaki dört azot atomunun eşdeğer olmasından dolayı D_{4h} simetrisine sahiptir. Bundan dolayı D_{2h} simetrisine sahip metalsiz ftalosiyaninlerde HOMO-LUMO geçişlerinde LUMO yörüngesinde Q bandı ikiye ayrılır ve Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur. D_{4h} simetrisine sahip metalli ftalosiyaninlerde HOMO-LUMO geçişinde tek ve daha şiddetli bir Q bandı gözlenir. Bu şekilde metalsiz ve metalli ftalosiyaninler 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. Q bandı; çözelti konsantrasyonuna, sübstitüentin elektron alıcı veya çekici özelliklerine, metal iyonun büyüklüğüne, kullanılan çözücünün cinsine ve elektronik konfigürasyona göre farklılıklar gösterir. Ftalosiyanin molekülünün diğer karakteristik absorpsiyon bantlarından biride Soret (B Bandı) bandı'dır. Soret bandı 300-350 nm dolaylarında gözlenir ve π→π* geçişlerine karşılık gelir. Q bantlarına göre ftalosiyanin molekülünün kimyasal özelliklerinden daha az etkilenir (Bayar. M., 2014). Şekil 1.4'te metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumundaki Q ve B bantlarının karşılaştırılması ve Şekil 1.5' te ise ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler gösterilmiştir.



Şekil 1.4:Metalsiz ve Metalli Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları (Q ve B bandları) (Gürek, A.G., 1996).



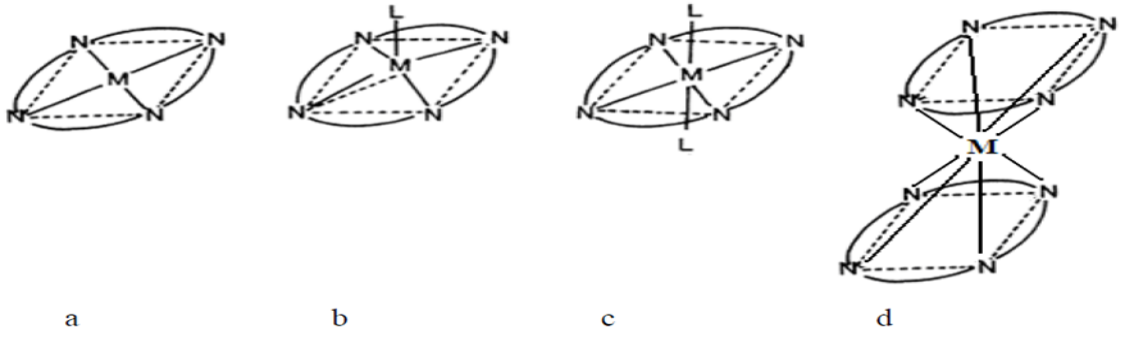
Şekil 1.5: Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler (Herrman. G.F., 1998)

Ftalosiyanin moleküllerinin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin oldukça büyük olmasından dolayı tüm bant yapılarının açıklanması zorlaşmaktadır. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Ancak önemli bir fark metalsiz ftalosiyaninlerin iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Hamuryudan E., 2003). Metalsiz ftalosiyaninlerde metalli ftalosiyaninlerden farklı olarak 3290 cm^{-1} civarında NH gerilmesi görülür. Genellikle metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları birbirine benzemektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumunda aromatik halkanın etkisiyle C-H gerilme bandı 3000-3050 cm^{-1} , C-C gerilme bandı 1450-1600 cm^{-1} civarında ve C-H eğilme bandı 750-800 cm^{-1} arasında görülür (Kroenke.W.J., 1964). Metalsiz ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumundaki en önemli özellik 18 π elektron sisteminin etkisiyle düzlemsel yapıdaki ftalosiyanin çekirdeğindeki N-H protonlarının TMS'den (TMS=Tetrametilsilan) daha kuvvetli alana kaymasıdır (Atacı. E., 2012).

1.4. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

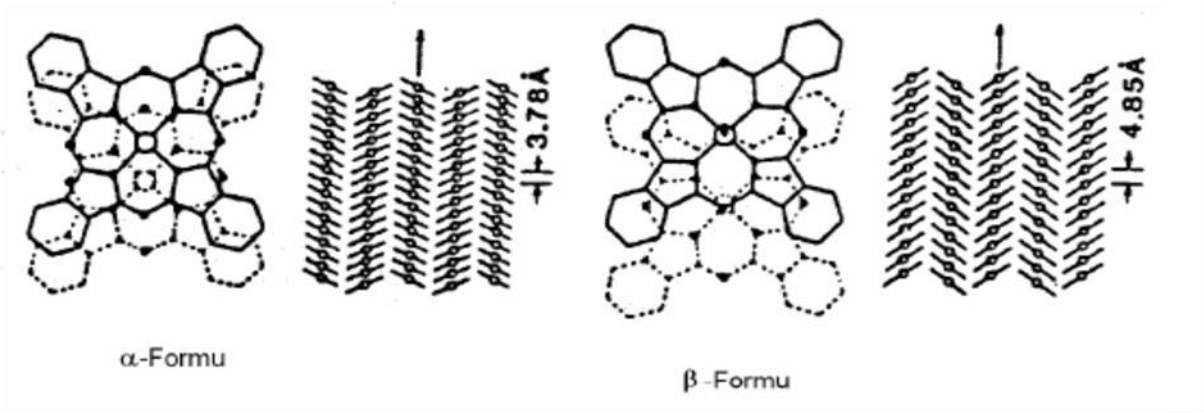
Ftalosiyaninlerde renk ve kararlılık fiziksel açıdan iki önemli özellik olarak tanımlanır. Birçok ftalosiyaninin rengi mavi ve yeşil renklerde çeşitlilik gösterir. Merkezde yer alan atomlar ftalosiyaninin renginin değişmesine neden olmaktadır. Örneğin; Mangan(III) ftalosiyaninde renginin kırmızı-kahve renkte olduğu belirtilmiştir (Akkurt. B., 2009).

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma miktarı 0,3 Å dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı ortalama 3,4 Å civarındadır. Ftalosiyanin molekülünün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Ftalosiyaninler genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem bileşikler oluşturmaktadırlar. Koordinasyon sayısı yüksek metallerin tercih edilmesi sonucunda oluşacak kombinasyonlar, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıda olurlar. Ftalosiyanin molekülleri genellikle 0,7 Å ve 0,8 Å luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli birinci sıra geçiş metalleri ile kare düzlem bileşikler oluştururlar. Bunun sebebi ise ftalosiyanin bileşiğinin merkezinde 4 adet pirol azotundan kaynaklanan boşluğa yerleşebilecek çapa sahip olmalarıdır. Diğer metallerin iyon çapları büyük olduğu için boşluğa tam olarak yerleşemez. Bu durumda kare piramid veya oktahedral bileşikler oluştururlar. Koordinasyonu tamamlamak için eksenel ligand olarak su, klor, brom veya pridin koordine olmaktadır (Leznoff C.C., 1989). Bu geometrik yapılar Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, c) Oktahedral, altı koordinasyonlu, d) Sekiz koordinasyonlu (Bilgiçli, A.T., 2011)

Ftalosiyanin iki tip kristal yapısı vardır; α-yapısı ve ß-yapısı. Bu iki yapı arasında termodinamik, çözünürlük, renk ve kararlılık farkı vardır. ß-yapısı, α-yapısına göre daha kararlıdır. Bu yapılar x-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayırt edilebilir ve metalli ftalosiyaninlerin α-yapısı ve ß-yapısı Şekil 1.7'de gösterilmiştir (Sharp, J. H., 1968).



Şekil 1.7: Metallo Ftalosiyaninlerin Kristal Yapılarının Şematik Olarak Gösterimi (Sharp, J.H. , Lardon, M.,1968)

1.5. Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri

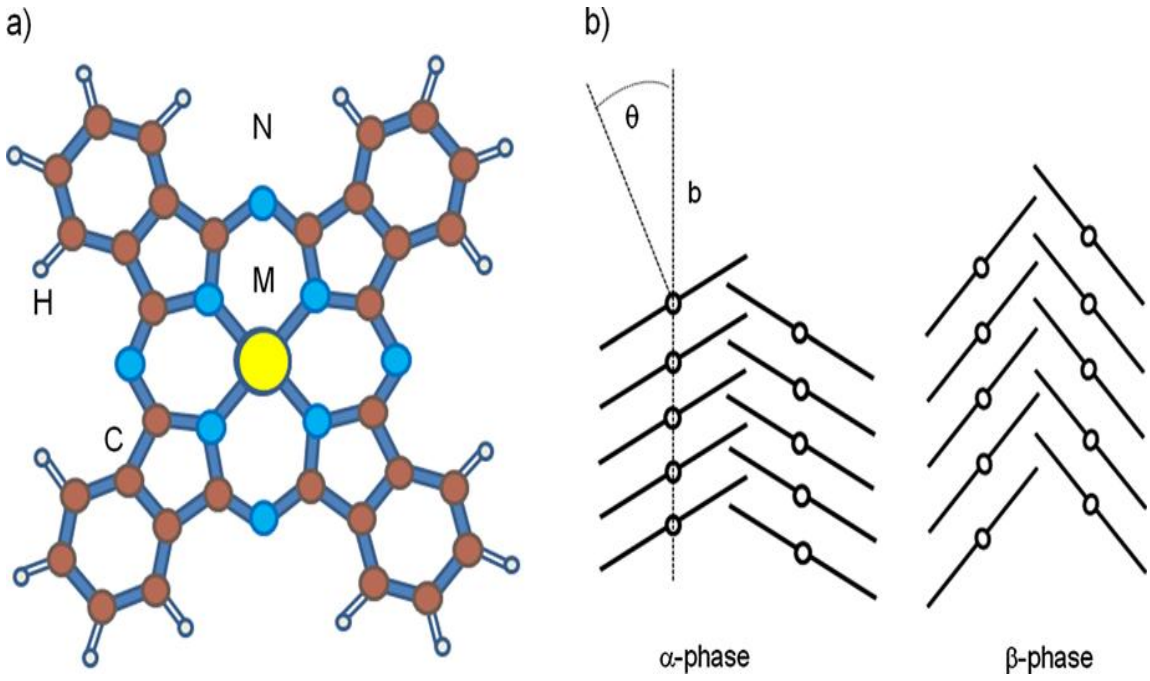
Ftalosiyaninler, keşfedilmeleri ve daha sonra moleküler yapılarının sistematik incelenmesinden sonra boyalar, katalizörler ve kaplamalar gibi geniş alana uygulamalarından dolayı araştırılmışlardır. Son zamanlarda, nanodinevler ve spintroniklerdeki muhtemel uygulamalar için en çok çalışılan organik maddelerden biridir. Bu kesimde çeşitli maddelerde (substratlarda) katı hal fazlarında, ince filmlerde ve izole moleküllerde metal ftalosiyaninlerin manyetik özellikleri açıklanmaktadır.

MPc, merkezi bir metal atomunun (M) dört içe doğru çıkıntı yapan azot merkezleri vasıtasıyla organik yapıya bağlandığı bir makrosiklik (15 veya daha çok atom içeren halkalı) düzlemsel aromatik molekül (PC) 'dür.

Bu moleküllerde, özel fiziksel ve kimyasal özellikleri doğuran çok sayıda metali yerine koymanın mümkün olması ilginçtir. Moleküler manyetizma alanında en uygun

MPcs oldukları için sadece M = Mn, Fe, Co, Ni ve Cu bileşiklerinin geçiş metali yerine koymaları söz konusudur.

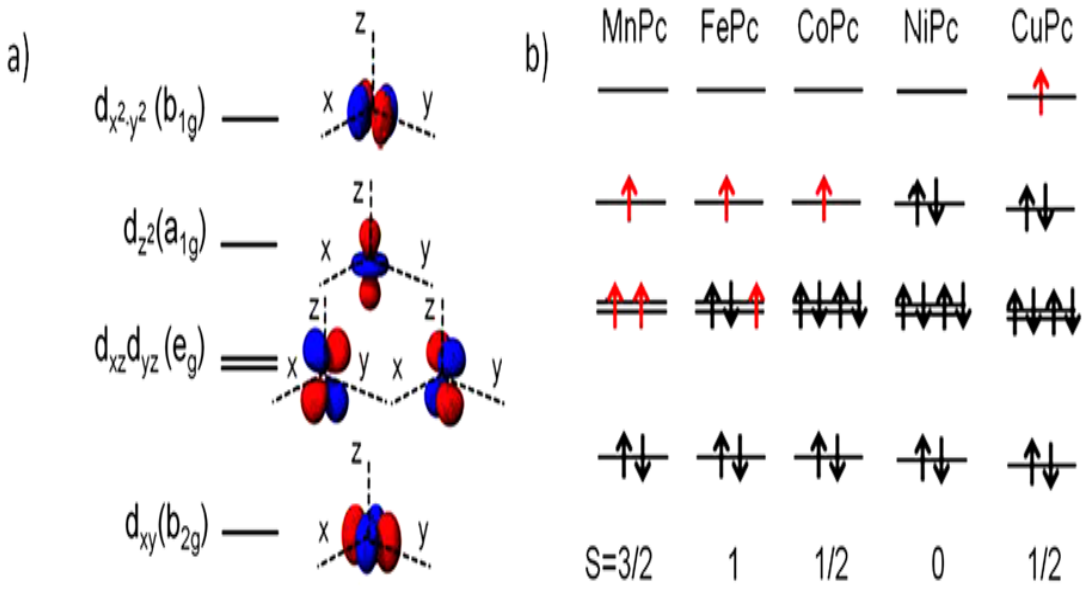
Dökme MPcs kristalleri, güçlü anizotropik moleküler yapıların bir sonucu olarak yüksek en-boy oranlı iğne şekillerinde büyür. Bu anizotropi, plaka benzeri moleküller yan yana değil, yüz yüze olduğunda en büyük olan vander-Waals molekül-molekül etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Böyle bir çekim, merkezi metal atomlarının bir boyutlu (1D) zincir oluşturduğu molekül yığılmasına neden olur. Şekil 1.8(b)'de yığılma ekseni, b eksenini tanımlayan bu zincirlerin yönü ile tanımlanır. b-ekseni ve molekül düzlemin normali arasındaki θ açısı, moleküller arası uzaklıkla birlikte, farklı polimorflara yol açar, en baskın olan α ve β fazlarıdır. Bazı MPcs'lerde, metal atomları arasında kuvvetli zincir içi ve zayıf zincirler arası bağlar mevcuttur ve bu bağlar yeni anizotropik, optik, elektriksel ve manyetik özellikler ortaya çıkarır.



Şekil 1.8:Metal Ftalosiyaninlerin Katı Hali (a: M.K. Engel,2003),b: J.L. Atwood , 2004)

MPc'nin manyetik özellikleri, temel olarak, en yakın komşu koordinasyonu ve MPc polimorfizmi tarafından belirlenen metal yerine koyma elektronik temel durumuna

bağlıdır. MPc'nin molekül simetrisi, basit bir yaklaşımla metal d-orbitallerinin kare-düzlemsel bir ligand alanına göre sınıflandırılabileceğini gösteren D_{4h} nokta grubuna çok yakındır. Şekil 1.9 (a)'da monoelektronik d-durumları, her ikisinin de D_{4h} simetrisinde (ve Kartezyen koordinatlar gösteriminde) dönüşüm sağladığı indirgenemez gösterimle gösterilir ve bu gösterimle, beş metal d-orbitali, a_{1g} (d_z^2), b1g (d_x^2-$_y^2$), e_g (d_{zx}, d_{yz}) ve b_{2g} (d_{xy}) olarak dönüşür. Şekil 1.9 (b)'de bileşiğin merkezine farklı metal koyulması, bu durumları ardışık olarak dolduran elektronlarla beslediğini gösterir.



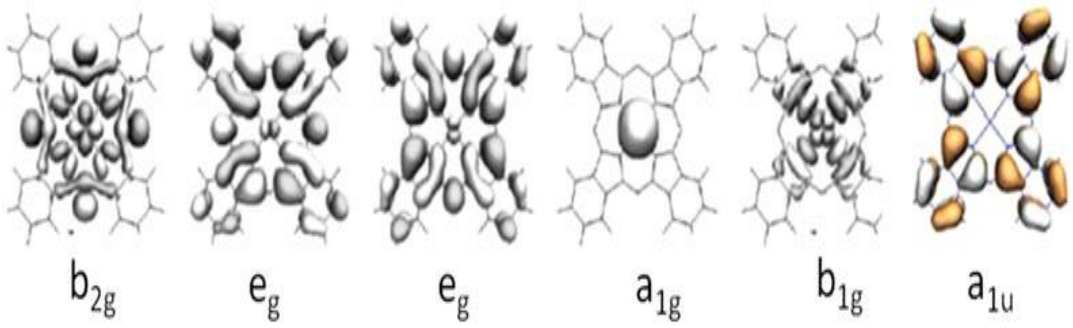
Şekil 1.9: (a) Pc molekülü eksenine göre metal-d orbitalleri (D_{4h} simetri gösterimindeki indirgenemez gösterim notasyonu olarak) . (b) Bileşiğin merkezine farklı metal koyulması durumları (Bartolomé. J. , 2014)

Metal atomu elektronik durumları, toplam molekül orbitalleri (MO) üreten ftalosiyanin moleküler orbitalleri ile hibridize edilir ve metalden ortaya çıkan baskın 3d elektron karakteri ile toplam moleküler orbital üretir. Metallerden Mn, Fe, Co, Ni ve Cu için gaz fazı moleküler orbitaller bir dizi çalışmada Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar π ve σ karakterli hibrid durumları içerir.

Manyetik özelliklere en çok uyan MO durumları, Şekil 1.10'da görüldüğü gibi d-orbitalleri ile hibridleşebilen $3e_g$, a_{1u}, a_{2u} ve $4e_g$ * π anti-bağlanma durumlarıdır. $3e_g$

MO durumları, Fe (d_{xz}, d_{yz}) ve azot (N) $-p_z$ durumlarının delokalize π sistemleri arasındaki etkileşmesinin sonucudur. a_{1g} MO durumu, Fe d_z^2 ile N-s ve N-p_{xy} durumlarının metal merkeze doğru yönelen (yani, alt tabakaya paralel) etkileşmesinin sonucudur. B_{2g} MO durumu, metal merkeze dikey olarak Fe d_{xy} durumları ve N-p_{xy} durumlarının etkileşiminden kaynaklanmaktadır (N. Marom , 2009).

Aynı şekilde, b_{1g} MO durumu, Fe d_x^2-$_y^2$ durumlarının metal merkeze yönelen N-p_{xy} durumları ile kombinasyonudur. Metal ve organik durumlar arasındaki örtüşme bu MO durumlarının göreli enerji sıralamasını belirler. Ayrıca, örneğin, CuPc'de a_{1u} MO durumu en yüksek işgal edilen (dolu) moleküler orbital (HOMO), $2e_g$ (π) orbital en düşük boş molekül orbitalidir (LUMO). Bu MO durumlarının tamamen makrosikliklerde yerelleşmiş olan dalga fonksiyonları vardır. Geçiş metali yerine koymaları için MO durumlarının enerji seviyesi konfigürasyonu, kapalı kabuklu MPc'lerde 3d elektronlarının daha çok yerelleşmiş olduğu gösterilerek HOMO ve LUMO seviyelerinin kestirildiği M = Fe, Co, Ni ve Zn için hesaplanmıştır. Bu, 3d elektronların kapalı kabuklarla MPc'de daha yerelleşmiş olduğunu göstermiştir (Liao M.S. ,2001).



Şekil 1.10:D_{4h} nokta grubu indirgenemez gösterimle belirlenen M ve p-durumu ligandların çiftlenmesiyle meydana gelen moleküler orbital durumların elektron olasılık yoğunluğu (Betti M.G. vd., 2012)

MPc moleküllerinin manyetik özelliklerinin tanımı, en iyi şekilde M atomundaki yerelleşmiş momentlere bağlı yapılır. Katı fazda, M atomunda iki farklı kristalografik

bölge vardır. Bu nedenle, kristal bulk (yığın) fazında, MPc moleküllerini tanımlayan spin Hamiltoniyen:

$$H = -2\sum_{ij} J\hat{S}i.\hat{S}j - 2\sum_{ij} J'\hat{S}i.\hat{S}j + \sum_{j} D\left(\hat{S}_j^x\right)^2 + \sum_{k} D\left(\hat{S}_j^y\right)^2 \qquad (1.1)$$

ile verilir. Bu denklem, iki farklı kristalografik bölgede, zinciriçi (J) ve zincirler arası (J') değiş tokuş etkileşmelerini (birinci ve ikinci terim) ve tek iyonlu kristal alan (D) anizotropi terimlerini içerir (üçüncü ve dördüncü terim).

Genel olarak, katı haldeki katı MPcs'lerin çoğu, molekül-molekül etkileşimi, uzun menzilli düzeni sürdürmek için çok zayıf olduğundan, erişilebilir en düşük sıcaklığa kadar paramanyetik kalır. Ancak NiPc, β-MnPc ve α-FePc istisnadır. NiPc'nin her iki polimorfu da tamamen doldurulmuş orbitaller nedeniyle diamanyetiktir. Aksine, β-MnPc ve α-FePc polimorfları, zayıf zincirler arası etkileşimlerin neden olduğu sıralama sıcaklığının (Tc) altında uzun menzili ferromanyetizma sergiler . MPc bileşiklerinin özellikleri Tablo 1.1' de ve uygulama alanları Tablo 1.2' de açıklanmıştır.

Çizelge 1.1: Ftalosiyanin Türleri

Metalsiz Ftalosiyaninler	Alkali ve Toprak Alkali metaller kullanılmaktadır. (Kalkan, A. , Bayır, Z.A., 2008)	Alkali ve Toprak Alkali metalleri içeren ftalosiyaninler asitlere karşı hassastırlar. Asitlerle tepkimeye girmeleri sonucu metal iyonu kopar.
Metaloftalosiyaninler	Periyodik tabloda yer alan metallerin büyük çoğunluğu kullanılmaktadır.	Metalsiz ftalosiyaninlere göre daha kolay sentezlenirler. Metal olarak geçiş metali kullanıldığında metal, asit ile molekülden uzaklaştırılamaz. (Lever A ,1965)
Naftaftalosiyaninler	İzoindol birimine benzen halkası eklenmesiyle oluşur. (Bilgiçli, A.T., 2011)	Çözeltileri 740-780 nm de Q bandında şiddetli pik verir. Genelde fotoelektrik malzeme olarak kullanılırlar.

Subftalosiyaninler	Merkezinde Bor atomu bulunur, üç izoindol biriminden meydana gelir. Bor atomu molekül yapısının koni biçiminde olmasını sağlar.	Optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Işık çalışan cihazların yapımında kullanılırlar. (Cao. W. vd..,2002)
Süperftalosiyaninler	Uranyum iyonu içerirler ve genellikle biprimidal yapıya sahiptirler. Uranyum atomuyla azot atomlarının koordine olmasıyla meydana gelir.	914 nm de yoğun, 810 nm de omuz ve 420 nm de yeniden yoğun bant gözlenir. Soret ve Q bantları ile benzerdir. (Kobayashi. N., 2001)
Kiral Ftalosiyaninler	Heliksel bir yapıya sahip olacak şekilde kendiliğinden istiflenir.	Sirküler dikroizm oluşumlarını analiz etmede kullanılır. (Kobayashi. N., 1999)
Asimetrik Ftalosiyaninler	Yapısında farklı sübstitüe grupları barındırır.	Polimer sentezinde, Langmuir-Blodgettfilm üretiminde, fotodinamik kanser tedavisinde kullanılır. (Kobayashi. N., 1996)
Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler	Birden fazla ftalosiyanin yapısı içerir.	Bu tarz ftalosiyaninler elektrokatalitik olarak kullanılırlar. (Bilgiçli, A.T., 2011)

Çizelge 1.2: Ftalosiyanin Uygulama Alanları

Boyama	❖ Renk verici pigmentler ve başlıca boyalar olmak üzere iki başlıkta incelenirler. (Gregory, P., 2000) ❖ İlk olarak 1935'te Bakır Ftalosiyanin Manastır Mavisi ticari adıyla üretilmeye başlanmıştır. (Matyjaszewski, K., 2002) ❖ Tekstil endüstrisinde, dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. ❖ Hoş berrak renge sahip olmaları, kimyasal olarak kararlı olmaları ve ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarından dolayı ticari açıdan önemlidir. (Bekaroğlu, Ö., 1996)
Reaksiyon Katalizleme	❖ Homojen ve heterojen olmak üzere iki çeşittir. ❖ Metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. ❖ Metalli ftalosiyaninler suyun faydalı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissedici olarak kullanılırlar. (Parton R.F. 1994)
Analiz	❖ Ftalosiyanin boyalarının kanser yapma özelliğine sahip hidrokarbonları adsorpladığı gözlenmiştir. Bu özellik sayesinde su kirliliği analizlerinde kullanılır. (Bilgiçli, A.T., 2011)
Kromotografik Ayırma	❖ Adsorplanan ftalosiyaninlerin ayrılma işleminde kullanılır. (Bağdır, B.,2006)

Nükleer Kimya	❖ Ftalosiyaninlerin nükleer kimyada pek çok kullanım alanı mevcuttur.
Fotodinamik Terapi	❖ Tümör kontrolü ve rehabilitasyonunda kullanılır. ❖ Fotohissedici madde yalnızca belirli dalga boylarında aktif hale gelip sentezlenerek, ışık etkisiyle toksik etki gösterirler. (Ron R. ve Allison, C.H.S.,2010) ❖ Fotohissedici madde tümörlü doku üzerine yerleşip oksijen ile birleşip lazer ışınlarıyla aktif hale gelerek tümörlü dokuyu yok eder. ❖ Fotohissedici maddenin bütün vücuda yayılmasını engellemek için izotiyosiyanat sentezlenmiştir.
Elektronik Görüntüleme	❖ Akıllı malzeme yapımında ve görüntülü panolarda kullanılır. ❖ En iyi bilinen türü lantanit bisftalosiyaninleridir. (Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., 1988)
Optik Veri Depolama	❖ Ftalosiyaninlerin iyi derecede kimyasal kararlılığa sahip olmalarından dolayı yarı iletken diod lazerleri için yapılarını oldukça uygun kılmıştır. ❖ Bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli veri depolanmasında önemli malzemeler olmuşlardır. (Komatsu. T., Ohta. K., Fujimoto. T. ve Yamamoto. I.,1994)
Kimyasal Sensör Yapımı	❖ İletkenlik özellikleri değişebilen kimyasallara ve ısıya karşı direnç gösterdiklerinden dolayı ftalosiyanin molekülleri en çok çalışan sensörlerdir. (Xingfa Ma. vd.. ,2005)
Diğer Alanlar	❖ Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler kullanılarak görünür ışığı tutan kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. (Bilgiçli, A.T., 2011)
Gelecekteki Alanlar	❖ Karmaşık molekül modelleme programları geliştikçe ftalosiyanin türevleride artacaktır. Özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır. ❖ Ftalosiyaninlerin nano boyutlarda metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç optoelektronik etkiler verir. (Blower, M. A., Bryce, M. R. ve Devonport, W. , 1996)

BÖLÜM 2

TEORİK YÖNTEMLER

2.1.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT), maddenin elektronik yapısını hesaplayan ve kuantum mekaniğinin temel yasalarıyla maddenin özelliklerinin anlaşılmasını sağlayan başarılı bir teoridir. Teorinin uygulama alanı atomlar, moleküller ve katılardan çekirdeğe, klasik ve kuantum akışkanlara kadar uzanır. DFT, asıl formülasyonunda, sistemin taban durum özelliklerini sağlar ve moleküllerin moleküler yapıları, titreşim frekansları, atomizasyon enerjileri, iyonazisyon enerjileri, elektrik ve manyetik özellikleri gibi büyük çeşitlilikteki özelliklerini öngörür.

Yoğunluk fonksiyonel teori dalga fonksiyonuna bağlı yöntemlerden, dalga fonksiyonu yerine moleküler özellikleri ve enerjiyi belirlemek için asıl büyüklük olarak fiziksel gözlenebilir elektron yoğunluğunu kullanarak ayrılır. Dalga fonksiyonuna göre elektron yoğunluğu kullanılmasının önemli bir avantajı, problemin boyutunu önemli ölçüde azaltmasıdır. Elektron yoğunluğu, sistemdeki elektron sayısının ne kadar olduğuna bakılmaksızın daima üç boyutludur. Bu durum DFT' nin yüzlerce ve hatta binlerce atomdan oluşan biyomoleküller ve polimerik bileşikler gibi çok daha büyük sistemlere uygulanmasını sağlar. Kısmen bu nedenden dolayı DFT yoğun madde fiziğinde en yaygın kullanılan elektronik yapı yöntemi haline gelmiştir.

Atomik ve moleküler sistemler hakkında bilgi elde etmek için dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılan ilk girişimler, Thomas ve Fermi' nin(1927)

elektronların kuantum istatistiksel modeline dayalı olan ilk çalışmalarına kadar gider (Gupta. V.P.,2015).

Thomas ve Fermi, sabit elektron yoğunluklu n(r) hayali bir model sistem olan üniform elektron gazı temelli olarak bir atomun enerjisi için ünlü Thomas-Fermi ifadesini,

$$E_{TF}[n(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int n^{5/3}(r)dr - Z\int\left(\frac{n(r)}{r}\right)dr + \frac{1}{2}\iint\left(\frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{12}}\right)dr_1 dr_2 \quad (2.1.1)$$

vermiştir. Bu ifadenin önemi enerjinin tamamen elektron yoğunluğu cinsinden verilmiş olmasıdır.

DFT' nin temel önermesi, taban durumunu üç önermeyle özetleyen Hohenberg-Kohn teoremidir. Dış potansiyel V(r) altında etkileşen elektronlardan oluşan bağlı bir sistemin taban durum yoğunluğu n(r), bu dış potansiyeli tek şekilde belirler. Diğer bir ifadeyle, dış potansiyel $V_{dış}(r)$ ve elektron yoğunluğu n(r) arasında bire-bir karşılık vardır. Bu ilk önerme I.Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinir.

Elektron yoğunluğu, tüm elektronların spin koordinatları ve uzaysal koordinatların biri hariç diğer tümü üzerinden integrali şeklinde

$$n(r) = N\int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.1.2)$$

tanımlanır. Burada $\{x_i\}$ hem uzaysal hem de spin koordinatlarını gösterir. n(r), dr hacim elemanı içinde N elektrondan birisinin bulunma olasılığını belirler.

$$\int n(r)dr = N \quad (2.1.3)$$

II.Önerme: Verilen bir dış potansiyel için enerji fonksiyoneli

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int V_{dış}(r)n(r)dr \qquad (2.1.4)$$

şeklinde yazılabilen bir $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli vardır. Elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak enerjinin beklenen değeri,

$$\begin{aligned} E[n] &= \left(\Psi[n]\middle|\hat{H}\middle|\Psi[n]\right) \\ &= (\Psi[n]|T|\Psi[n]) + (\Psi[n]|V_{ee}|\Psi[n]) + (\Psi[n]|V_{ne}|\Psi[n]) \\ &= T[n] + E_{ee}[n] + V_{ne}[n] = F_{HK}[n] + V_{ne}[n] \end{aligned} \qquad (2.1.5)$$

şeklindedir. Burada

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \qquad (2.1.6)$$

dir.

$F_{HK}[n]$ fonksiyoneli herhangi bir dış potansiyelden bağımsızdır ve verilen parçacık-parçacık etkileşmesi için evrenseldir. Herhangi sayıdaki parçacık için geçerlidir. $F_{HK}[n]$ sadece elektron sayısına bağlıdır ve dış potansiyelin bir fonksiyonu olmadığından farklı moleküller için aynıdır. Denklem (2.1.6) dan $F_{HK}[n]$, kinetik enerji fonksiyoneli ve elektron itme fonksiyoneli şeklinde iki terimin toplamıdır. Bu terimlerden ikincisi, sırasıyla klasik elektron itme fonksiyoneli (Coulomb etkileşmesi) ve klasik olmayan değiş-tokuş fonksiyonelinin toplamıdır.

$$E_{ee}[n] = \frac{1}{2}\iint \left(\frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{12}}\right) dr_1 dr_2 + E_{XC}[n]$$

$$= J[n] + E_{XC}[n] \qquad (2.1.7)$$

Burada E_{XC} değiş-tokuş-korelasyon enerji olarak bilinir. Böylece (2.1.5), (2.1.6) ve (2.1.7) denklemlerinden,

$$F_{HK}[n] = T[n] + J[n] + E_{XC}[n] \qquad (2.1.8)$$

ve

$$E[n] = T[n] + J[n] + V_{ne}[n] + E_{XC}[n] \qquad (2.1.9)$$

elde edilir. Burada $V_{ne}[n]$,

$$V_{ne}[n] = \int V_{dış}(r) n(r) dr \qquad (2.1.10)$$

bağıntısıyla elektron yoğunluğu kullanılarak ifade edilir.

III.Önerme: Bir $V_0(r)$ dış potansiyel ile karakterize edilen sistemin taban durum yoğunluğu $n_0(r)$ ve taban durum enerjisi E_0, sadece yoğunluğu içeren varyasyon ilkesinden elde edilebilir. Bu nedenle taban durum enerjisi $E_0[n]$ elektron yoğunluğu fonksiyoneli olarak yazılabilir. HK teoreminin bu önermesine göre, $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli ancak ve ancak giriş yoğunluk fonksiyonu n(r) gerçek taban durum yoğunluğu $n_0(r)$' ye eşit olursa E_0 en düşük taban durum enerjisini verir.

Başka bir ifadeyle, herhangi diğer bir deneme n(r) yoğunluk fonksiyonu için $F_{HK}[n]$ fonksiyonelinden elde edilen enerji gerçek taban durum enerjisi E_0 dan daha üstteki bağlı durumu temsil eder. T[n] ve $E_{ee}[n]$ fonksiyonellerinin açık yapısı DFT'nin uğraştığı başlıca problemlerdir. Bu nedenle taban durum enerjisi elektron yoğunluğu sabit tutulduğu için üzerine elektron yoğunluğu sınırlaması konulan varyasyon teoremi kullanılarak elde edilir. Enerjiyi minimum yapmak için bu sınırlama bir (-μ) Lagrange çarpanı getirir.

$$\frac{\delta}{\delta n(r)}\left[E[n(r)] - \mu \int n(r)dr\right] = 0 \qquad (2.1.11)$$

Buradan

$$\left(\frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)}\right)_{V_{dış}} = -\mu \qquad (2.1.12)$$

burada $V_{dış}$ alt indisi bu işlemin sabit dış potansiyel altında olduğunu gösterir.

Lagrange çarpanı μ, elektronegatif ile ilgili olan çekirdeğin etrafındaki bir elektron bulutunun kimyasal potansiyeli olarak özdeşleştrilebilir.

$$\chi = -\mu\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V_{ext}} \qquad (2.1.13)$$

Eğer $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli bilinseydi $\frac{\delta F_{HK}[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{dış}(r) = -\mu$ ifadesi tam olarak çözülebilirdi ve aynı elektron sayısına sahip olan bir sisteme uygulanabileceği için çözüm kullanışlı olurdu. Fakat $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli etkileşen elektron sisitemleri için tam olarak bilinemez.

2.1.1. Kohn-Sham Denklemleri

Denklem (2.1.12)'nin doğrudan çözümü etkileşen elektron sistemleri için mümkün olmadığından, Kohn-Sham etkileşen elektron sisteminin n(r) yoğunluğu yerine aynı elektron yoğunluğuna sahip olan etkileşmeyen elektron sisteminin $n_s(r)$ yoğunluğunu aldılar.

$$T_s = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(\Psi_i|\nabla^2|\Psi_i)$$

$$n_s(r) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{\sigma}|\Psi_0(r,\sigma)|^2 = n(r) \qquad (2.1.14)$$

burada Ψ_i' ler Kohn-Sham(KS) orbitalleri olarak adlandırılan etkileşmeyen sistemin spin orbitalleridir. T_s , sitemin gerçek kinetik enerjisi değildir. İki kinetik enerji arasındaki fark,

$$T_c = T_s[n] - T[n] \qquad (2.1.15)$$

şeklindedir. Böylece değiş-tokuş-korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}[n] = (T_s[n] - T[n]) + (E_{ee}[n] - J[n]) \qquad (2.1.16)$$

olarak tanımlanır. E_{XC} bilinmeyen herşeyi içeren fonksiyoneldir. Diğer problem etkileşmeyen sistemin V_s potansiyelini tanımlamaktır. Bu problem (2.1.9) denklemine benzer bir yapıda etkileşen sistemlerin enerjisi yazılarak çözülebilir.

$$E[n] = T_s[n] + J[n] + E_{XC}[n] + V_{ne}[n] \qquad (2.1.17)$$

veya

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2}\iint \left(\frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{12}}\right) dr_1 dr_2 + E_{XC}[n] + V_{ne} \qquad (2.1.18)$$

şeklinde yazılabilir. Gerçek $E_0[n]$ enerjisinden daha büyük olan $E[n]$ enerjisinin bu ifadesinde açık yapısı olmayan tek terim $E_{XC}[n]$ dir. Enerjiyi minimize etmek için $(\psi_i|\psi_j)$ koşullu varyasyon ilkesi kullanılır. Bu işlem

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_s(r_1)\right)\Psi_1^{KS} = \varepsilon_i \Psi_i^{KS} \qquad (2.1.18)$$

şeklinde verilen ve Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen tek-elektron denklemler takımı ile sonuçlanır. Burada $V_s(r_1)$,

$$V_s(r_1) = \int \frac{n(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}}$$

$$= \sum_{j}^{N} \frac{\left|\Psi_j(r_2)\right|^2}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_{\alpha}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \qquad (2.1.19)$$

şeklindedir. V_{xc} değiş-tokuş- korelasyon potansiyeli olarak bilinir ve E_{XC} fonksiyonelin yoğunluğa göre türevi olarak tanımlanır.

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \qquad (2.1.20)$$

2.1.2. Kohn-Sham Denklemlerinde Atomik Orbitallerin Lineer Birleşimi Yaklaşımı

Kimyadaki çoğu uygulamalarda Kohn Sham orbitallerinin atomik orbitallerin lineer birleşimi açılımından yararlanılır. Bu yaklaşımda tıpkı Moleküler Orbital yaklaşımındaki gibi KS orbitallerini kurmak için l adet $\{\emptyset_\mu\}$ baz fonksiyon seti kullanılır.

$$\Psi^{KS} = \sum_{\mu=1}^{l} c_{\mu i}\emptyset_\mu \tag{2.1.21}$$

MO teoriyle benzerlik kurarak tek elektron KS denklemi kısa gösterimde,

$$\hat{f}^{KS}\Psi_i^{KS} = \varepsilon_i\Psi_i^{KS} \tag{2.1.22}$$

şeklinde yazılabilir. (2.1.21) denklemi burada yerine yazılırsa

$$\hat{f}^{KS}(r_1)\sum_{\nu=1}^{l} c_{\nu i}\emptyset_\nu\,(r_1) = \varepsilon_i\sum_{\nu=1}^{l} c_{\nu i}\emptyset_\nu\,(r_1) \tag{2.1.23}$$

elde edilir. Bu denklem soldan keyfi bir $\emptyset_\mu$ fonksiyonu ile çarpılır ve tüm uzay üzerinden integre edilirse,

$$\sum_{\nu=1}^{l} c_{\nu i}\int \emptyset_\mu(r_1)f^{KS}(r_1)\,\emptyset_\nu(r_1)dr_1 = \varepsilon_i\sum_{\nu=1}^{l} c_{\nu i}\int \emptyset_\mu(r_1)\emptyset_\nu(r_1)dr_1 \qquad 1 \le i \le l \tag{2.1.24}$$

elde edilir. Bu denklemler aynı zamanda,

$$\sum_{\nu=1}^{l} c_{\nu i} F_{\mu\nu}^{KS} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{l} c_{\nu i} S_{\mu\nu}^{KS} \tag{2.1.25}$$

olarak da yazılabilir. Burada,

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \emptyset_\mu(r_1) f^{KS}(r_1) \emptyset_\mu(r_1)\, dr_1 \tag{2.1.26}$$

ve

$$S_{\mu\nu}^{KS} = \int \emptyset_\mu(r_1) \emptyset_\nu(r_1)\, dr_1 \tag{2.1.27}$$

denklemleri sırasıyla Kohn-Sham (KS) matrisi denilen F^{KS} matrisinin elemanları ve örtme matrisi denilen S matrisinin elemanlarıdır. Denklem (2.1.24)

$$F^{KS} C = SCE \tag{2.1.28}$$

şeklinde kısa gösterimde yazılabilir. Bu denklem Hartree-Fock-Roothan denklemine eşdeğer yapıdadır.

(2.1.26) ve (2.1.27) denklemlerini kullanarak $F_{\mu\nu}^{KS}$ matris elemanı,

$$F^{KS} = \int \emptyset_\mu(r_1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \int \frac{n(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right] \emptyset_\nu(r_1) dr_1 \tag{2.1.29}$$

şeklinde açılabilir. Bu denklemdeki ilk iki terim kinetik enerji ve elektron-çekirdek çekici etkileşmesidir. Bu terimler,

$$h_{\mu\nu} = \int \emptyset_{\mu}(r_1)\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha}^{M}\frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}\right)\emptyset_{\nu}(r_1)dr_1 \qquad (2.1.30)$$

tek elektron integrali olarak birleştirilir. Denklem (2.1.29) daki üçüncü terim elektron yoğunluğunu içeren $J_{\mu\nu}$,

$$J_{\mu\nu} = \int \frac{\emptyset_{\mu}(r_1)n(r_2)\emptyset_{\nu}(r_1)}{r_{12}}dr_1dr_2 \qquad (2.1.31)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N}|\Psi_i(r)|^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{\mu}^{l}\sum_{\nu}^{l}C_{\mu i}C_{\nu i}\,\emptyset_{\mu}(r)\emptyset_{\nu}(r) \qquad (2.1.32)$$

Coulomb itme terimidir. Önceden yapıldığı gibi elemanları,

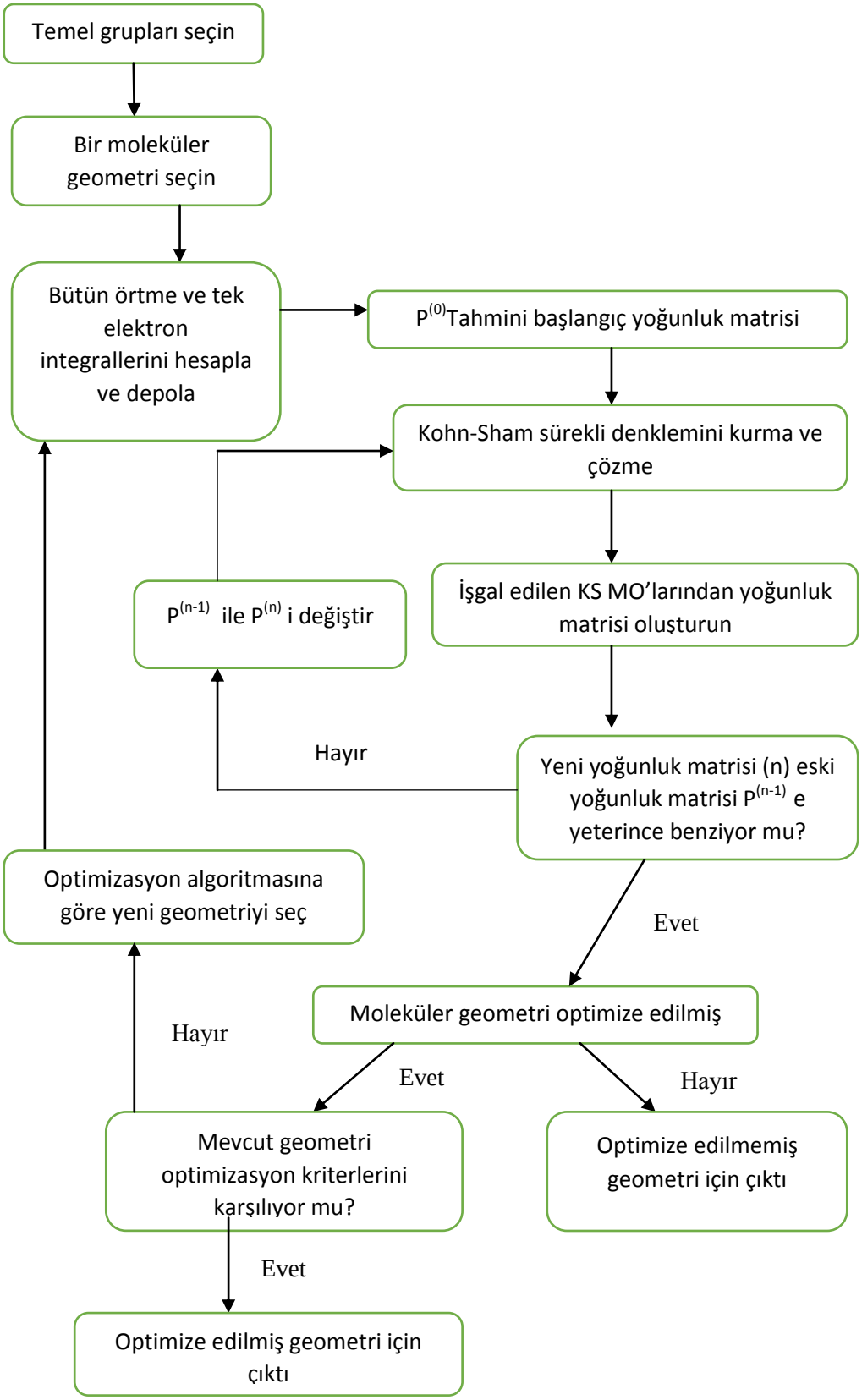
$$\hat{P}_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{N}C_{\mu i}C_{\nu i} \qquad (2.1.33)$$

olan $\hat{P}$ yoğunluk matrisi içinde açılım katsayıları toplanabilir. (2.1.31) denkleminde (2.1.32) ve (2.1.33) denklemleri yerine konulduğunda,

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^{l}\sum_{\sigma=1}^{l}P_{\lambda\sigma}\iint \emptyset_{\mu}(r_1)\emptyset_{\nu}(r_1)\frac{1}{r_{12}}\emptyset_{\lambda}(r_2)\emptyset_{\sigma}(r_2)dr_1dr_2 \qquad (2.1.34)$$

şeklinde yeniden yazılabilir.

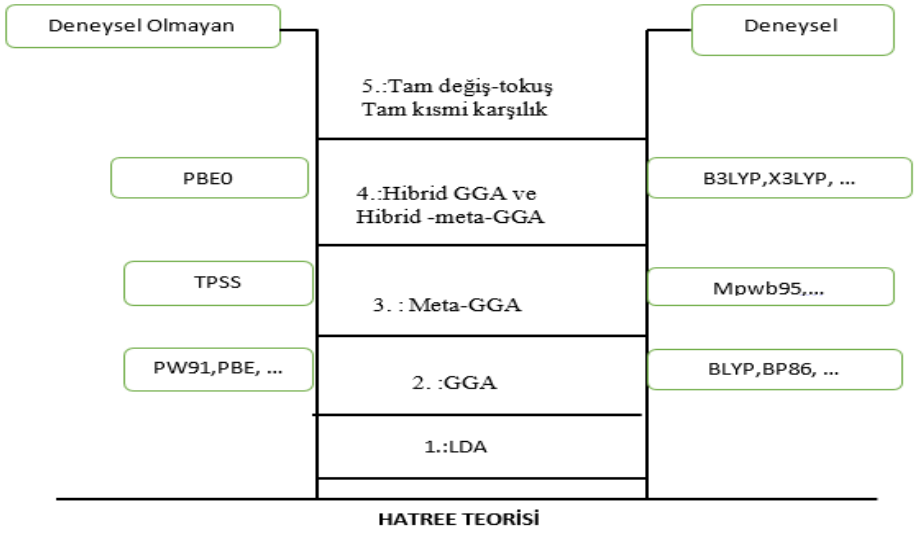
KS denklemlerini çözmek için öz uyumlu alan yaklaşımı uygulanır. Alçak baz setli HF hesaplamaları veya yarı deneysel sonuçlardan elde edilen tahmini bir başlangıç yoğunluğu (2.1.26) denklemine girilir ve bir orbital takımı oluşturulur. Bu orbitaller yoğunluk için ikinci iterasyonda kullanılacak iyileştirilmiş bir değer sağlar. Bu işlem yakınsama gerçekleşinceye kadar tekrarlanır. Süreçteki adımlar Şekil 2.1 deki akış diagramında özetlenmiştir (Gupta. V.P.,2015).



Şekil 2.1:Kendinden tutarlı Khon-Sham alan prosedürünün akış şeması (Gupta. V.P.,2015)

2.1.3. Değiş-Tokuş-Korelasyon Fonksiyoneli

Değiş-tokuş-korelasyon enerji E_{XC} , gerçek molekül ve etkileşmeyen elektronlar referans sisteminin kinetik enerjileri arasındaki fark olan T_C kinetik korelasyon enerjisi, self etkileşme düzeltmesi, değiş-tokuş enerjisi ve Coulomb korelasyon enerjisi gibi çeşitli faktörlerden gelen katkılara sahiptir. Bu nedenle E_{XC} enerjisi, sadece klasik ve kuantum mekaniksel elektron-elektron itmesi arasındaki farktan oluşmaz aynı zamanda model etkileşmeyen sistem ve gerçek sistem arasındaki kinetik enerjiyi de içerir. T_C katkısı, etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisi gerçek sistemin kinetik enerjisine yakın olacağı için çok küçüktür. Bununla birlikte E_{XC} enerjisine T_C 'nin katkısı ihmal edilmez. Çoğu modern fonksiyoneller T_C' yi açık şekilde hesaplamaya kalkışmaz. Bunun yerine ya terimi ihmal edilir veya içinde etkileşen ve etkileşmeyen sistemler arasında referans kinetik enerjiyi bulunduran bir fonksiyonel kullanılır. Çoğu fonksiyonellerde, bazı kinetik enerji düzeltmesi için gerekli olan deneysel parametreler görülür. E_{XC} değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonelinin tam yapısı bilinmediği için bazı tür yaklaşık fonksiyoneller DFT' nin ortaya çıkışından beri kullanılmıştır. Çeşitli zorluk seviyesinde sonsuz yaklaşık fonksiyoneller listesi vardır. Şekil-2.2'de çok çeşitli olan E_{xc} fonksiyonellerini sınıflandırmanın kullanışlı bir yöntemi Perdew tarafından önerilen ve "Jacob Basamağı" olarak bilinen şemada verilmiştir.



Şekil 2-2: J.P. Perdew tarafından önerilen Jacob'un Eşitlik-Karşılıklı İşlevlerin Merdiveni şematik diyagramı

2.1.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi $\mathrm{E_{XC}}[n(\vec{r})]$'nin hesaplanması zorluklar içerir ve DFT' nin geliştirilmesinde hala temel rol oynar.

$\mathrm{E_{XC}}[n(\vec{r})]$ değiş-tokuş korelasyonu, Kohn-Sham denklemleri $T_0[n(\vec{r})]$ kinetik enerjiyi doğru bir şekilde içine alsa bile hala belirsizdir. Değiş-tokuş korelasyon terimini belirlemek için DFT' de en yaygın yerel yoğunluk yaklaşmı kullanılır. LDA' homojen elektron gazı bağıntılarından yararlanılır. Bu yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon enerjisi, $n(\vec{r})$ yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi Denk. 2.1.35' teki gibi ifade edilir.

$$\mathrm{E_{XC}}[n(\vec{r})] \approx E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \varepsilon_{\mathrm{XC}}[n(\vec{r})]\mathrm{n}(\vec{r})d\vec{r} \qquad (2.1.35)$$

Burada $\mathrm{E_{XC}}[n(\vec{r})]$, elektron başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak ifade edilmektedir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, $V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta\{E_{XC}[\rho(\vec{r})]\}}{\delta\rho(\vec{r})}$ denklemi kullanılarak aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{\mathrm{XC}}[n(\vec{r})] + \mathrm{n}(\vec{r})\frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{XC}}[n(\vec{r})]}{\partial\mathrm{n}(\vec{r})} \qquad (2.1.36)$$

LDA için Kohn-Sham denklemleri,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + \int\frac{\mathrm{n}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V_{XC}^{LDA}(\vec{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \qquad (2.1.37)$$

yapısına dönüşür. $\mathrm{E_{XC}}[n(\vec{r})]$fonksiyonu,

$$\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] = \varepsilon_X[n(\vec{r})] + \varepsilon_C[n(\vec{r})] \quad (2.1.38)$$

Denk. 2.1.38'deki gibi değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere iki kısma ayrılır. İlk kısım Değiş-tokuş fonksiyoneli, tamamen Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel

$$\varepsilon_X[n(\vec{r})] = -C_x n^{1/3}(\vec{r}) \quad (2.1.39)$$

$$C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (2.1.40)$$

şeklindedir. İkinci kısım Korelasyon $\varepsilon_C[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli için tam değerler mevcuttur ve nümerik olarak Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarından elde edilmiştir.

Bant hesaplamalarında Yerel Yoğunluk Yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılır. Bu yaklaşım ile temel durum özellikleri iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini en yalın halde LDA' yı kullanarak elde edebiliriz.

2.1.5. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA)'da, homojen olmayan elektron gazı göz önüne alınmaktadır. Bundan dolayı $n(\vec{r})$ yoğunluğu her yerde aynı olmayacağından E_{XC} fonksiyoneli, $n(\vec{r})$ ve onun gradyantına bağlı olarak dikkate alınır.

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int F_{XC}(\, n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (2.1.41)$$

Bu ifadede yoğunluğun değişim hızı, yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınarak yavaşlatılmış oldu. Bu şekilde homojensizlik iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Denk. 2.1.41'deki F_{XC} fonksiyoneli, $n(\vec{r})$ yoğunluğuna ve onun gradyantine bağlı olarak belirlenir.

2.2. ZAMANA BAĞLI YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (TDDFT)

Uyarılma enerjileri hesaplamasına bir başka tamamen farklı ama çok gelecek vaat eden yaklaşım zamana bağlı DFT (TDDFT) ye dayanır. TDDFT, DFT'nin benzer kavramsal ve hesaplama temelleri olan genelleştirmesidir. TDDFT yaklaşımı temel seviyenin özelliklerini kısaca bilinen KS orbitallerinin özelliklerini ve bunların sıradan temel seviye hesaplarında elde edilen karşı gelen orbital enerjilerini, kullanır. TDDFT yaklaşımı sadece uyarılma enerjisi öngörüsünden aynı indirgenemez gösterime ait durumların kesişmesinin engellenmesini içeren uyarılmış durum yüzeylerinin hesaplanması işlemine bile genişletilmiştir.

Giderek artan ölçüde kimya, biyoloji ve malzeme bilimindeki çok çeşitli sistemlerde kullanılır. Spektroskopi alanında uyarılma enerjileri, frekansa bağlı tepki özellikleri ve atom, molekül ve katıların fotoabsorbsiyonu gibi özellikler hakkında bilgi almak için kullanılır. Uyarılma enerjileri TDDTF ile 0.1 eV duyarlıkta hesaplanabilir gerçek değer belirgin şekilde sisteme ve göz önüne alınan uyarılma tipine bağlıdır.

2.2.1. Runge-Gross Teoremi

Modern TDDFT nin temeli, zamana bağlı Schrödinger denklemi için HK benzeri bir teorem türeten, Runge ve Gross tarafından atılmıştır (Runge E. ve Gross E.K.U, 1984). Bu TDDFT nin temel teoremidir ve birçok yönden temel seviye DFT deki HK teoreme eşdeğerdir. Zamana bağlı dış potansiyel $V_{dış}(r,t)$ ile Φ^0 sabit başlangıç durumundaki çok cisim sistemlerinin $n(r,t)$ elektron yoğunlukları arasında bire bir karşılıklılık olduğunu gösterir. Dolayısıyla, HK teoreminde çok elektronlu sistemin herhangi bir fiziksel gözlenebilir büyüklüğünün temel seviye beklenen değeri $n(r)$ elektron yoğunluğunun bir tek fonksiyoneli iken, Runge-Gross teoreminde zamana bağlı elektron yoğunluğu $n(r,t)$ nin ve $t=0$ zamanına karşı gelen Φ^0 başlangıç durumu

$\Phi^0 = \Phi(t=0)$ ın bir tek fonksiyonelidir. Bu nedenle, $\hat{O}$ operatörü Φ^0 başlangıç durumundaki fiziksel gözlenebilir' i gösterirse HK teoremine göre

$$< \Phi^0 \left| \hat{O} \right| \Phi^0 >= O[n] \qquad (2.2.1)$$

Buna karşılık Runge-Gross teoremine göre

$$< \Phi(t) \left| \hat{O}(t) \right| \Phi(t) >= O[n, \Phi^0](t) \qquad (2.2.2)$$

$n(r,t)$ yoğunluğu her hangi bir σ spinli elektronun r konumunda (parçacık sayısı N' e normalize edilmiş olasılığıdır;

$$n(r,t) = N \sum_{\sigma,\sigma_2 \ldots \sigma_n} \int d^3 r_2 \ldots \int d^3 r_N \, | \, \Phi(r\sigma, r_2\sigma_2 \ldots . r_N\sigma_N, t)|^{\,2} \qquad (2.2.3)$$

Zamana bağlı Schrödinger denklemi zamana göre birinci mertebeden diferansiyel denklem olduğundan, kuantum mekaniğinde zamana bağlı bir problem matematiksel olarak başlangıç değer problemi ile tanımlanır. Bu nedenle dalga fonksiyonu (veya yoğunluk), Runge-Gross teoreminin yalnız sabit başlangıç durumu için geçerli olduğunu ve korelasyon değiş tokuş potansiyelinin de (XC) duruma bağlı olduğunu ifade eden, başlangıç durumuna bağlıdır

$$H(t)\Phi(r_1, \ldots . , r_N; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r_1, \ldots . , r_N; t) \qquad (2.2.4)$$

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{dış}\,(\mathrm{t}) \tag{2.2.5}$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \;\; ; \;\; \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{|r_i - r_j|} \tag{2.2.6}$$

$$\hat{V}_{dış}(t) = \sum_{i=1}^{N} v_{dış}(r_i, t) \tag{2.2.7}$$

Örneğin $V_{dış}(r,t)$, elektronların çekirdekle Coulomb etkileşmesini veya bir lazer demeti ile aydınlatılmış sistemde dış alanla etkileşmeyi gösterebilir.

Daha önce bahsedildiği gibi, DFT zamana bağlı ikinci mertebe

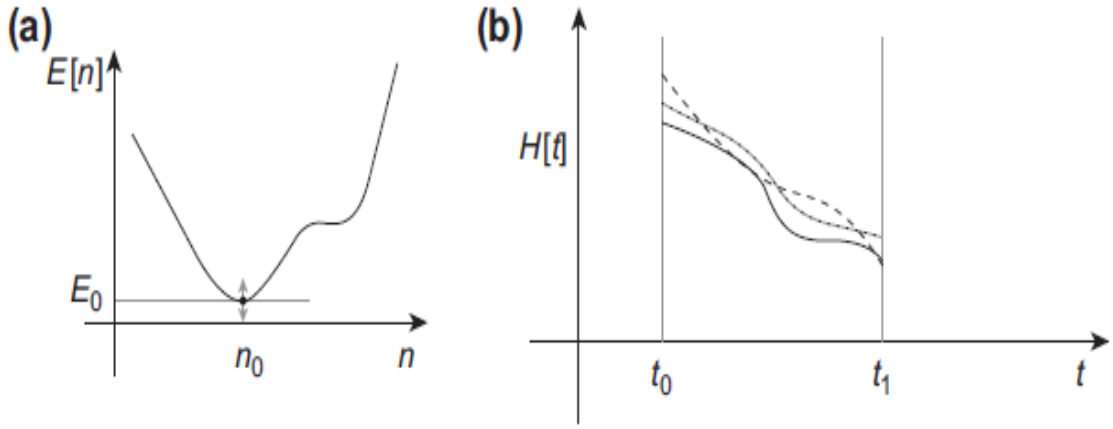
$$\mathrm{H}\,\Phi(r_1, \ldots., r_N) = \mathrm{E}\,\Phi(r_1, \ldots., r_N) \tag{2.2.8}$$

diferansiyel denklemi çözer bu nedenle sınır değer problemi ile uğraşır. Bu, başlangıç değer problemini çözen TDDFT de ki gibi, birinci mertebe diferansiyel denkleme terstir. Her iki durumda da etkileşen parçacıkların yoğunluğu etkileşmeyen parçacıklar yardımcı durumunun yoğunluğu ile hesaplanabilir.

Runge-Gross teoreminin ayrıntılı ispatına girmeyecek olmamıza karşın, teoremi ispat ederken karşılaşabileceğimiz birkaç zorluktan bahsedebiliriz. Zamana bağlı kuantum mekaniği ile statik kuantum mekaniği arasında Runge-Gross teoremini ispatlarken aklımızda tutacağımız birkaç farklılık vardır, bunların en önemlisi, zamana bağlı olmayan sistemlerden farklı olarak, zamana bağlı sistemlerde toplam enerji korunmadığından, toplam enerji için varyasyon ilkesi yoktur. Buna karşın, kuantum mekaniksel aksiyon denilen enerjinin karşılığı bir büyüklük vardır.

$$A[\Phi] = \int_{t_2}^{t_1} dt < \Phi(t) \left| i\frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \Phi(t) > \tag{2.2.9}$$

burada Φ uygun uzayda tanımlanmış N cisim fonksiyonudur. $A[\Phi]$ nin $\Phi(t)$ ye göre türevini sıfıra eşitleyerek Schrödinger denklemini elde ederiz. Bu nedenle zamana bağlı denklem $A[\Phi]$ fonksiyonelinin kararlı noktası hesaplanarak çözülebilir. $A[\Phi]$ yi karalı yapan $\Psi(t)$ Schrödinger denkleminin çözümü olacaktır. Bu nedenle zamana bağlı durumda yalnız "kararlılık ilkemiz" olacak ve enerjinin "minimumu ilkesi" olmayacaktır. Aksiyon çözüm noktasında her zaman sıfırdır, yani $A[\Phi] = 0$. Bu Şekil 2.3 (b) de gösterilmektedir.



Şekil 2.3:(a) DFT de temel durum enerjisi E_0 temel durum yoğunluğu n_0 a karşı gelir. Toplam enerji fonksiyonelinin bir minimumu vardır, (b) Zamana bağlı Scrödinger denkleminde ($\Phi(t=0)=\Phi_0$) başlangıç koşulu Hamiltonyen aksiyonun kararlı noktasına karşı gelir (Gupta. V.P.,2015)

Runge-Gross teoreminin çok fazla üstünlüğü vardır. Sistemin yalnız, verilen bir başlangıç durumundan başlayan, zamana bağlı yoğunluğunu bilirsek bu yoğunluğun meydana getirdiği dış potansiyeli belirlemek mümkündür. Denk. (2.2.5) deki diğer terimler gibi Hamiltonyeni tamamen tanımlayan dış potansiyel kolayca belirlenir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi, prensipte, çözülebilir ve sistemin tüm özellikleri elde edilebilir. Bu nedenle, verilen bir başlangıç durumu için, sadece üç uzay ve zamanın fonksiyonu olan, elektron yoğunluğu etkileşen çok elektronlu sistemin diğer tüm özelliklerini belirler.

2.2.2. Zamana Bağlı Kohn-Sham Denklemleri

DFT gibi etkileşme Schrödinger denklemini çözmek yerine, dış yerel potansiyel V_{KS} etkisi altındaki etkileşmeyen parçacıkları kullanan Kohn ve Sham yaklaşımı da TDDFT ye uyarlanmıştır. Etkileşmeyen sistemin bu $V_{KS}(n,t)$ tektir ve etkileşmeyen elektron yoğunluğu orijinal etkileşen sistemin $n(r,t)$ yoğunluğu ile aynı olacak şekilde seçilir. Zamana bağlı durumda bu KS elektronları

$$i\frac{\partial}{\partial}\Phi_i(r,t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(r,t)\right]\Phi_i(r,t) \tag{2.2.10}$$

zamana bağlı Schrödinger denklemine uyar. Etkileşen sistemin yoğunluğu

$$n(r,t) = \sum_{i}^{occ} |\Phi_i(r,t)|^2 \tag{2.2.11}$$

zamana bağlı KS orbitallerinden elde edilir.

Tek parçacık denklemi biçiminde olan Denklem (2.2.10) un sayısal çözümü oldukça kolaydır. V_{KS}, KS potansiyelini tam olarak bilirsek, Denk. (2.2.11) den tam KS orbitallerini ve bunlardan sistemin doğru yoğunluğunu elde edebiliriz.

KS potansiyeli geleneksel olarak

$$V_{KS}(r,t) = V_{dış}(r,t) + V_H(r,t) + V_{XC}(r,t) \tag{2.2.12}$$

şeklinde ayrılır.

Burada, ilk terim dış potansiyel ve ikinci terim V_H elektronlar arasındaki klasik elektrostatik etkileşmeye karşı gelen

$$V_H(r,t) = \int dr' \frac{n(r,t)}{|r-r'|} \tag{2.2.13}$$

Hartree potansiyelidir.

Denk. (2.2.12) deki son terim, değiş tokuş korelasyon (XC) potansiyeli, tüm sıfırdan farklı çok cisim etkilerini içerir. DFT de V_{XC} normalde değiş tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi olarak yazılmasına karşın, problemin nedenselliği ile ilişkili olarak bu formülasyon doğrudan zamana bağlı hale genişletilemez. Zaman bağlı XC potansiyeli Leeuven tarafından verilen yeni bir A aksiyonunun fonksiyonel türevi olarak yazılabilir (Leeuwen R., 1998).

$$V_{XC}([n],r,\tau) = \frac{\delta \tilde{A}_{XC}[n]}{\delta n(r,\tau)} \mid_{n(r,\tau)} \tag{2.2.14}$$

burada τ Keldish sanki zamanıdır.

Reel hesaplamalarda, dış potansiyel problemle verildiğinden, $V_{dış}$ nin (Denk. (2.2.12) nin sağ tarafındaki ilk terim) fonksiyonel bağımlılığı önemli değildir. Uygulamada yalnız XC potansiyelinin yoğunluk fonksiyoneli olarak, gerçek başlangıç durumu ve gerçek KS başlangıç durumuna yaklaştırılır. Denk. (2.2.14) ile verilen fonksiyonel çok karmaşıktır, ama bu fonksiyoneli bilirsek zamana bağlı Coulomb etkileşme problemlerinin tümünü çözebiliriz.

2.2.3.TDDFT de Yaklaşık Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Hem deneysel hem deneysel olmayan yaklaşık değiş tokuş korelasyon fonksiyonelleri inşa edilebilir. Bu ikisi arasındaki fark deneysel fonksiyoneller bir referansa fit edilmiş çok sayıda kesin deneysel veya hesaplanmış veri içerirken deneysel

olmayan fonksiyonel birkaç veya fit edilmemiş veri içerir ve bilinen bağları sağlayacak şekilde düzenlenir. Deneysel fonksiyoneller çalışma setindeki sistemler ve özellikler için de kesin olmalıdır, ama diğer sistemler için çalışmayabilir. Öte yandan deneysel olmayan fonksiyoneller genellikle daha düzgün kesinlik gösterir. Yaklaşık değiş tokuş korelasyon fonksiyonelinin kesinliği biçimine bağlıdır, yani yerel, yarı yerel, vb. fonksiyoneller için beklenebilecek belli bir en büyük kesinlik vardır.

2.2.3.1. Yerel ve Yarı Yerel Fonksiyoneller

LSDA (local spin density approximation =yerel spin yoğunluğu yaklaşımı), GGA (generalized gradient approximation =yerel granyent yaklaşımı) ve meta-GGA temel seviye DFT bağlamında tanımlanmıştı. Yarı yerel fonksiyoneller

$$E^{XC} = \int drf(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r), \dots\dots) \qquad (2.2.15)$$

biçimindedir LSDA da f yalnız **r** de spin yoğunluğuna bağlıdır. GGA da f spin yoğunluğunun gradyentine de bağlıdır. Meta-GGA fonksiyonelinde f kinetik enerji fonksiyoneli veya yoğunluğun Laplasyeni gibi ek yerel bilgilşere bağlıdır. (Imamura Y., Nakai H., 2006).

Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli BmLBLYP, TDDFT hesaplamalarında hem çekirdek hem de valans uyarılmış durumları tanımlamak için İmamura ve Nakai tarafından önerilmiş ve değerlendirilmiştir. BmLBLYP fonksiyoneli LYP korelasyon fonksiyoneli ile birleştirilmiş Yeniden düzenlenmiş van Leeuwen-Baerendes (mLB) ve Becke 88 (B88) değiş tokuş fonksiyonellerini uyarlamak için tasarlanmıştır. BmLBLYP nin birleştirilmesi LB94 fonksiyoneli çekirdek uyarılmalarında B88 fonksiyonelinden daha iyi davranmasına karşın, valans uyarılmalarında tersinin doğru olması analizine dayanır. Sayısal değerler BmLBLYP fonksiyonelinin yüksek kesinliğini ve geniş uygulanabilirliğini doğrular.

2.2.3.2 Hibrit Fonksiyoneller

Hibrid fonksiyoneller HF teorisi ve yarı yerel fonksiyoneller arasında ara değerdir ve HF değiş tokuş kesri değiş tokuş karıştırma parametresi ile kontrol edilir. Bu ara değer birçok özellikle dengelenen bir hata verir.

2.2.3.3 Asimptotik Düzeltme

Yarı yerel fonksiyonellerin değiş tokuş düzeltme potansiyelleri molekülün dışındaki asimptotik bölgede çok hızlı bozulur. Çoğu durumda bozulma, doru olan $-1/r$ bozulması yerine, üsteldir. Sonuç olarak, yayılan uyarılmış durumlar sık sık çok düşük enerjili olarak kestirilir ve yüksek Rydberg uyarılmaları bağ spektrumundan çıkartılabilir. Bu problemi çözmek için çeşitli düzeltme şemaları önerilmiştir.

2.2.3.4. Optimize Edilmiş Etkin Potansiyel (OEP) Temelli Fonksiyoneller

Van Faasen ve Boeij (van Faassen M. ve de Boeij P.L, 2004) tarafından önerilen bir topluluktaki orbital fonksiyoneller Tam Değiş Tokuş potansiyelinin hesaplanmasını içerir. Katılarda frekansa bağlı değiş tokuş kernelinin tam OEP hesaplamaları bildirilmiştir (Kim Y.H ve Görling A., 2002). TDDFT uygulamalarının çoğunda KS orbitalleri ve OEP hesaplamalarından elde edilen orbital enerjileri adyabatik LSDA veya GGA değiş tokuş korelasyon kerneli ile birleştirilir (Grabo T., Kreibich T., Kurth S. ve Gross E.K.U, 2000).

2.2.3.5. Akıma Bağlı Potansiyeller

Yarı yerel fonksiyonellerin bazı eksiklikleri yoğunluk yerine j akım yoğunluğu kullanılarak iyileştirilebilir. Vignale ve Kohn zayıf biçimde homojen olmayan sistemlerin zamana bağlı değiş tokuş korelasyon vektör potansiyelinin j nin fonksiyoneli

olarak gradyent açılımı olduğunu ama ρ nun fonksiyoneli olarak gradyent açılımının bulunmadığını göstermişlerdir. Akıma bağlı fonksiyoneller yoğunluğu ultra yerel olmayan katılarda makroskopik kutuplanma etkileri açıklayabilir (Vignale G. ve Kohn W., 1996) , (Vignale G., Ullrich C.A.ve Conti S., 1997).

2.2.4.TDDFT nin Üstünlükleri

TDDFT nin bazı üstünlükleri şunlardır

1. Biçimsel olarak tamdır ve XC fonksiyonellerinin geliştirilmesi halen mümkündür. Öte yandan, dalga fonksiyonu temelli yöntemlerin geliştirilmesi yalnız çok uzun hesaplama zamanıyla yapılabilir.
2. Hala sayısal olarak daha verimlidir ve ölçekler/oranlar ab intio yöntemlerden daha iyidir.
3. Büyük sistemler için kullanılabilir (1000 atoma kadar)
4. İncelenebilen atom sayısı birkaç yüz ile sınırlı olmasına rağmen MD ile kolayca birleştirilebilir.

BÖLÜM 3

HESAPLAMALAR

Bu tezde birinci sıra geçiş metallerinden Mn, Fe ve Co içeren ftalosiyanin bileşiklerinin geometrik yapısı, IR titreşim frekansları ve UV-vis spektrumu ile elektronik geçişleri DFT ve TD-DFT yöntemleriyle Gaussian-09 paket programı kullanılarak teorik hesaplandı. Hesaplamalarda B3LYP ve B3PW91 yöntemi ile LanL2DZ baz seti kullanıldı. Bileşiklerin yük ve spin durumları hesaplamalarda ayrıca belirtilmiştir. Yapılan tüm hesaplamalar gaz fazındadır.

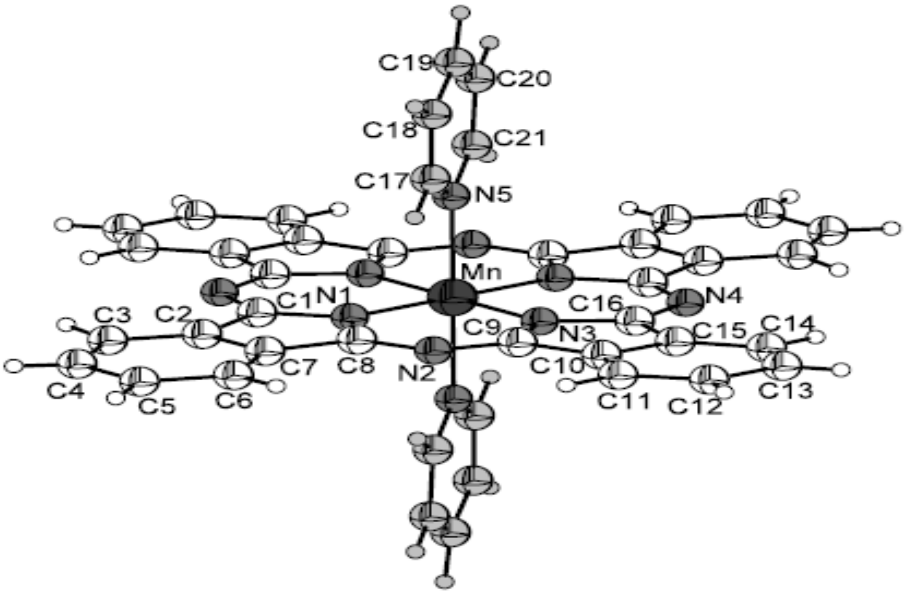
3.1. Mn(Pc) Bileşikleri

Manganezin ftalosiyaninato bileşiklerileri; biyolojik oksidatif süreçlerde yer almaları, koordinasyon kimyası ve katalizör alanında önemli olmaları ve sensör olarak kullanım imkanları ortaya koydukları için özel ilgi görmektedirler. Bunun dışında organometalik manyetik malzemeler olarak da kullanılmaktadırlar (Jan Janczak , 2003).

Bu tezde $MnPc(py)_2$ ve $MnPc(CN)_2$ bileşikleri ele alınacaktır.

3.1.1. $MnPc(py)_2$ Bileşiği

Manganez ftalosiyanin ile ilgili inceleme yapılan ilk örnek 2003 yılında Jan Janczak, Ryszard Kubiak, Malgorzata Sledz, Horst Borrmann, Yuri Grin tarafından yapılan $MnPc(py)_2$ bileşiğinin deneysel çalışmasıdır. Dipridlenmiş ftalosiyaninato (2-) manganez (II) bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 3.1'deki gibidir.



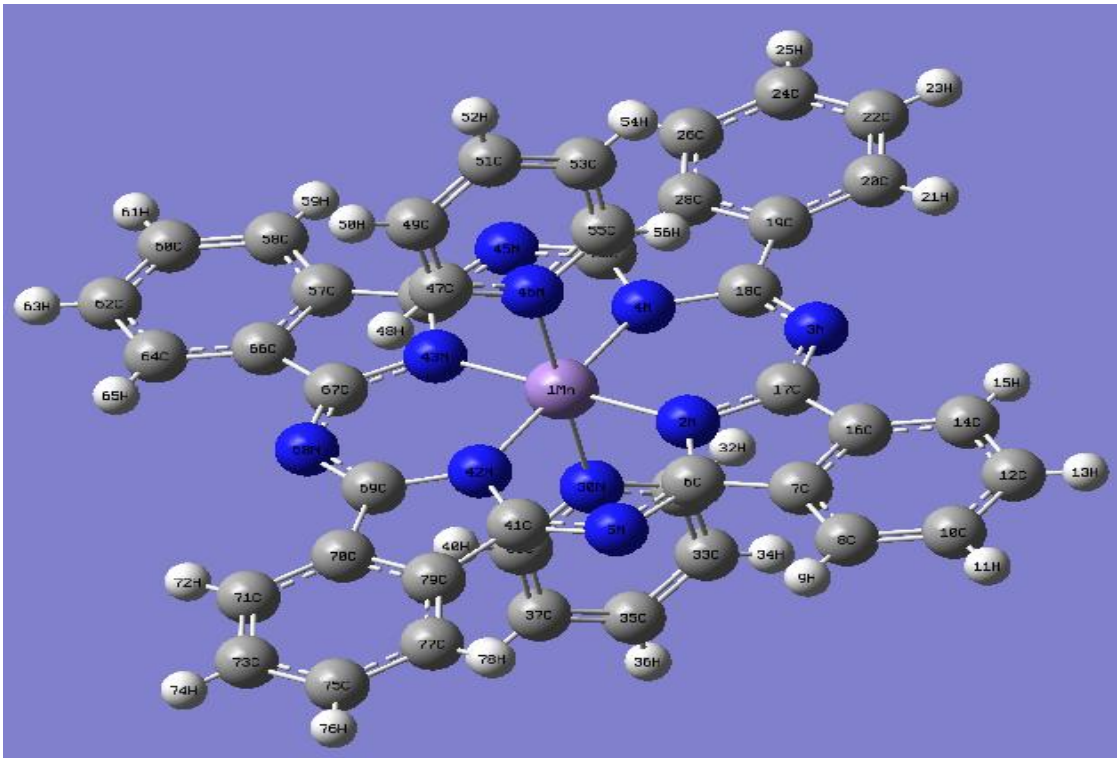
Şekil 3.1: Dipridlenmiş ftalosiyaninato (2-) manganez (II) kompleksinin moleküler yapısı ((Jan Janczak vd.,2003)

Manganez katyonu inversiyon merkezinde bulunur, dolayısıyla $MnPc(py)_2$ molekülü simetri merkezlidir. Bileşik merkez metal iyonu (Mn^{2+}) ve ftalosiyaninato(2-) makrohalkasının dört izoindol azot atomunun bir düzlem üzerinde uzanması ile oluşur. Piridin molekülleri eksenel konumlarda merkez Mn atomuna azot atomlarının yalnız elektron çiftleri ile koordine olmuştur. $MnPc(py)_2$ bileşiğine ait kristal veriler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1: $MnPc(py)_2$ bileşiğine ait kristal veriler (Jan Janczak vd.,2003)

Kapalı Formülü	$C_{42}H_{26}N_{10}Mn$
Uzay Grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Birim Hücre Boyutları	a(Å) = 9.650(2), b(Å) = 19.958(4), c(Å) = 9.171(2), β(°) = 111.66(6)
Hacmi	$V(Å^3)$=1641.6(6)
Atom Numarası	Z=2
Dalgaboyu	0.71073 (Å)

$MnPc(py)_2$ bileşiğinin geometrik yapısı Şekil 3.2'de çizilmiştir. Bileşiğin nötr yük durumu ve Doublet spin durumu için stabilizasyonu yapıldıktan sonra optimizasyon hesabı yapılmıştır. $MnPc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3' te verilmektedir.



Şekil 3.2:$MnPc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı.

Çizelge 3.2: $MnPc(py)_2$ Bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri (Jan Janczak vd.,2003)

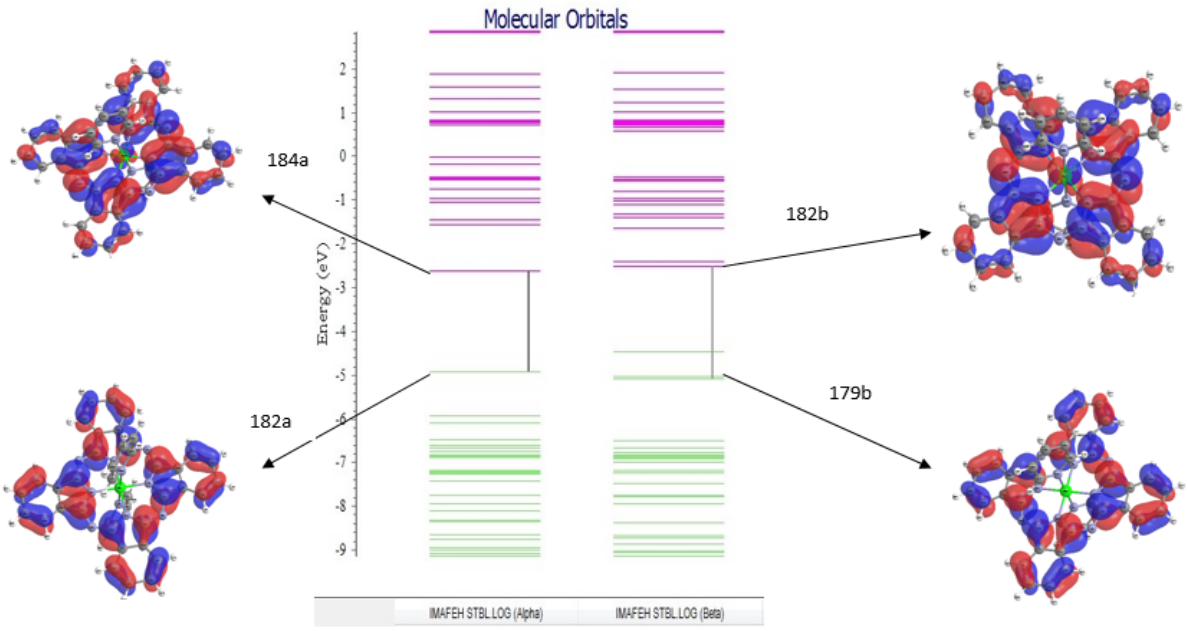
Bağ Uzunluğu(Å)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel Jan Janczak vd.,(2003)	Teorik (DFT)
Mn-N1	1.953	1.953	1.930
Mn-N3	1.954	1.955	1.931
Mn-N5	2.114	2.115	1.960
C1-N1	1.381	1.382	1.397
C8-N1	1.380	1.381	1.400
C9-N3	1.382	1.382	1.399
C16-N3	1.383	1.383	1.397
C8-N2	1.336	1.336	1.327
C9-N2	1.329	1.329	1.377
C16-N4	1.327	1.327	1.322
C1'-N4	1.327	1.327	1.322

Çizelge 3.3: $MnPc(py)_2$ Bileşiğine ait bağ açı değerleri (Jan Janczak vd.,2003)

Bağ Açısı (°)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel Jan Janczak vd.,(2003)	Teorik (DFT)
N1-Mn-N3	90.07	90.08	89.83
N1'-Mn-N3	89.92	89.92	90.16
N1-Mn-N5	90.67	90.67	89.98
N3-Mn-N5	89.72	89.72	89.97

Literatürde Jan Janczak ve arkadaşlarının yapmış oldukları deneysel çalışmalarda, $MnPc(py)_2$ bileşiğinin M-N(py) eksenel bağ uzunluğunun güçlü şekilde metal atomunun elektronik konfigrasyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir. $MnPc(py)_2$ bileşiğinin geometrik yapısı, $FePc(py)_2$ ve $CoPc(py)_2$ bileşiklerinin yapısı ile karşılaştırılmıştır.

$MnPc(py)_2$ bileşiğinin uyarılmış elektronik geçişleri TD-DFT yöntemiyle hesaplandı ve bileşiğin molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimleri Şekil 3.3' da verilmiştir.



Şekil 3.3:$MnPc(py)_2$ Bileşiğinin hesaplanan elektronik geçişleri

$MnPc(py)_2$ bileşiği %64 alfa, %34 beta şekillenimine sahiptir. En yüksek pik, 1.425 eV enerji değerine ve 0.006 osilatör gücüne sahiptir, 869.886 nm civarında gözlenmektedir. Elektronik geçişler 182a orbitalinden 184a orbitaline doğrudur. Şekil 3.4 incelendiğinde yük yoğunluğunun metale doğru kaydığı gözlenmektedir.



Şekil 3.4:(a) $MnPc(py)_2$ Bileşiği 182a orbitali , (b) $MnPc(py)_2$ Bileşiği 184a orbitali

Elektronik geçişlerdeki orbital katkıları Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5' te verilmiştir.

Çizelge 3.4:MnPc(py)$_2$ Bileşiğinde 182a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları

C69	$1p_x$(-0.17) $1p_y$(0.16) $2p_x$(-0.09) $2p_y$(0.09)	C18	$1p_x$(-0.17) $1p_y$(0.16) $2p_x$(-0.09) $2p_y$(0.09)	C77	$1p_x$(-0.09) $1p_y$(0.08)	C26	$1p_x$(-0.09) $1p_y$(0.08)
C17	$1p_x$(0.17) $1p_y$(-0.16) $2p_x$(0.09) $2p_y$(-0.09)	C67	$1p_x$(0.17) $1p_y$(-0.16) $2p_x$(0.09) $2p_y$(-0.09)	C8	$1p_x$(0.09) $1p_y$(-0.08)	C58	$1p_x$(0.09) $1p_y$(-0.08)
C29	$1p_x$(0.17) $1p_y$(-0.16) $2p_x$(0.08) $2p_y$(-0.08)	C41	$1p_x$(0.17) $1p_y$(-0.16) $2p_x$(0.08) $2p_y$(-0.08)	C75	$1p_x$(-0.07) $1p_y$(0.07)	C24	$1p_x$(-0.07) $1p_y$(0.07)
C44	$1p_x$(-0.17) $1p_y$(0.16) $2p_x$(-0.08) $2p_y$(0.08)	C6	$1p_x$(-0.17) $1p_y$(0.16) $2p_x$(-0.08) $2p_y$(0.08)	C10	$1p_x$(0.07) $1p_y$(-0.07)	C60	$1p_x$(0.07) $1p_y$(-0.07)
C20	$1p_x$(0.09) $1p_y$(-0.08)	C71	$1p_x$(0.09) $1p_y$(-0.08)	C22	$1p_x$(0.06) $1p_y$(-0.06)	C73	$1p_x$(0.06) $1p_y$(-0.06)
C64	$1p_x$(-0.09) $1p_y$(0.08)	C14	$1p_x$(-0.09) $1p_y$(0.08)	C12	$1p_x$(-0.06) $1p_y$(0.06)	C62	$1p_x$(-0.06) $1p_y$(0.06)

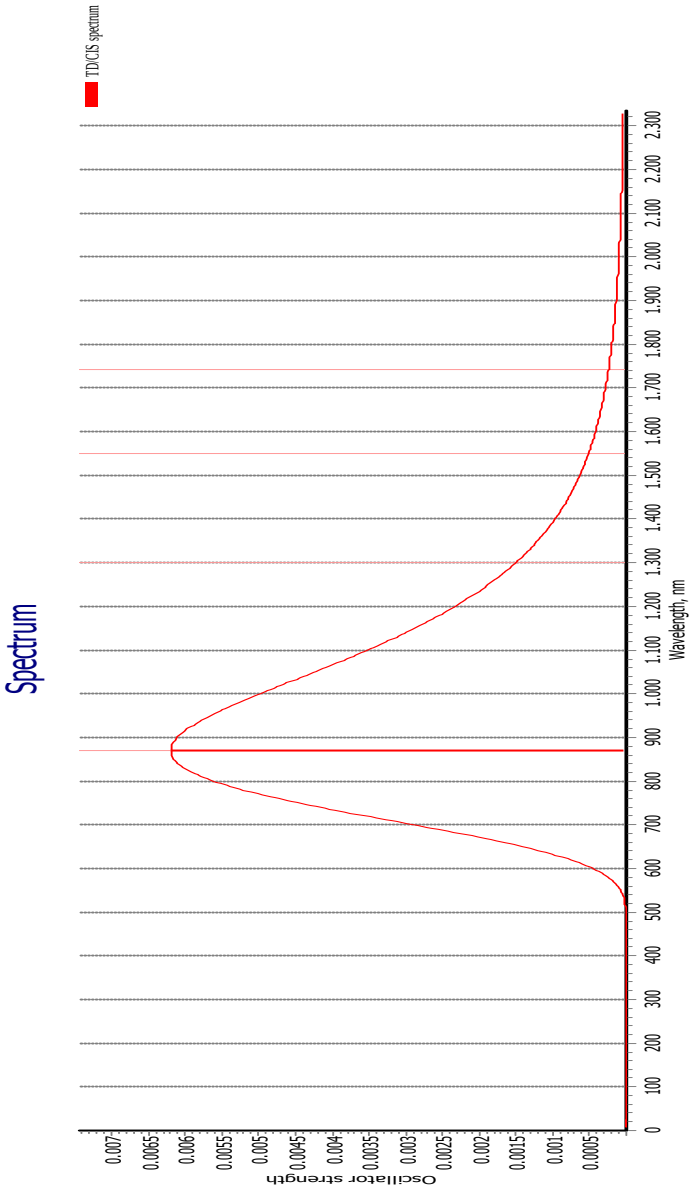
Çizelge 3.5: MnPc(py)$_2$ Bileşiğinde 184a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları

Mn1	$1d_{x^2-y^2}$(-0.19)	N3	$1p_x$(-0.18) $1p_y$(0.17) $2p_x$(-0.13) $2p_y$(0.12)	C16	$1p_x$(0.09) $1p_y$(-0.09)
N68	$1p_x$(0.18) $1p_y$(-0.17) $2p_x$(0.13) $2p_y$(-0.12)	C44	$1p_x$(0.17) $1p_y$(-0.17) $2p_x$(0.11) $2p_y$(-0.10)	C70	$1p_x$(-0.09) $1p_y$(0.09)
C6	$1p_x$(-0.17) $1p_y$(0.17) $2p_x$(-0.11) $2p_y$(0.10)	C41	$1p_x$(0.17) $1p_y$(-0.17) $2p_x$(0.10) $2p_y$(-0.10)	C19	$1p_x$(0.09) $1p_y$(-0.09)
C29	$1p_x$(-0.17) $1p_y$(0.17) $2p_x$(-0.10) $2p_y$(0.10)	N4	$1p_x$(0.10) $1p_y$(-0.10) $2p_x$(0.09) $2p_y$(-0.08)	C62	$1p_x$(0.08)
N42	$1p_x$(-0.10) $1p_y$(0.10) $2p_x$(-0.09) $2p_y$(0.08)	N2	$1p_x$(0.10) $1p_y$(-0.10) $2p_x$(0.08) $2p_y$(-0.08)	C12	$1p_x$(-0.08) $1p_y$(0.08)
N43	$1p_x$(-0.10) $1p_y$(0.10) $2p_x$(-0.08) $2p_y$(0.08)	C66	$1p_x$(-0.09) $1p_y$(0.09)	C73	$1p_x$(0.08)
C22	1px(-0.08)	C17	1px(0.08)	C67	1px(-0.08)

$MnPc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar Çizelge 3.6'da ve UV-vis elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.5'de verilmiştir.

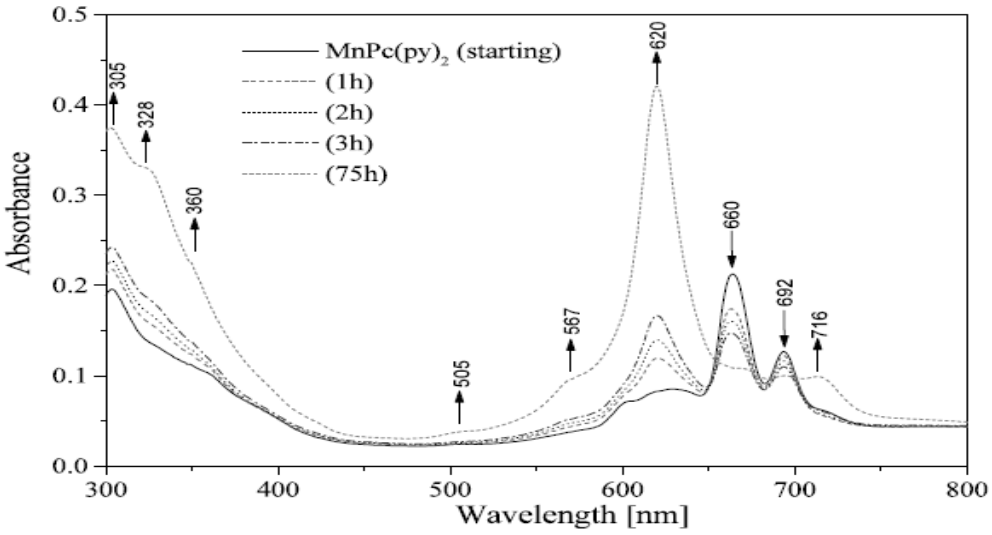
Çizelge 3.6: $MnPc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar

Uyarılmış Durum	Enerji Değeri (eV)	Osilatör Gücü	Orbital Geçişleri		λmax (nm)
6	1.425	0.006	182a→184a	0.80	869.886
			179b→182b	-0.58	



Şekil 3.5:Gaz fazında hesaplanan $MnPc(py)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu

$MnPc(py)_2$ bileşiğinin incelendiği deneysel çalışmada, bileşiğin oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının tahmini için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Piridin çözeltisinde başlangıç $MnPc(py)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.6'da düz çizgi olarak verilmiştir.



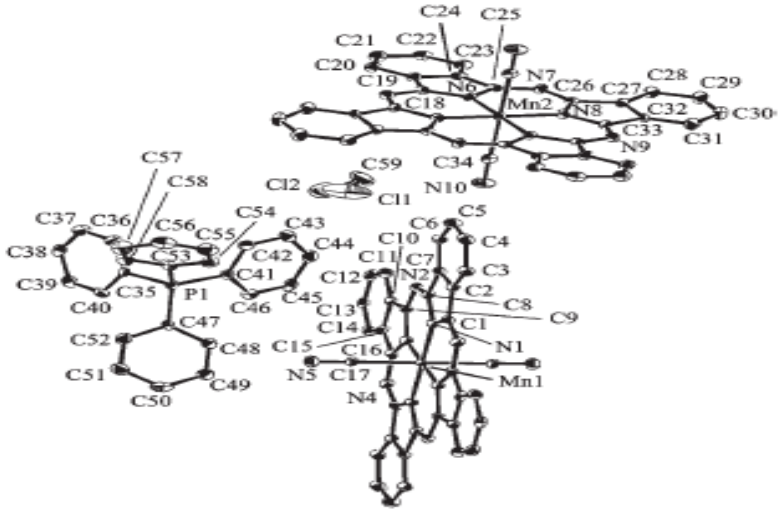
Şekil 3.6: Piridin çözeltisindeki başlangıç $MnPc(py)_2$ bileşiğinin oksidasyon süresine bağlı olarak elektronik absorbsiyon spektrumu ((Jan Janczak vd.,2003)

Başlangıç $MnPc(py)_2$ bileşiğinin oksidasyon süresine bağlı olarak elektronik absorbsiyon spektrumunda Q bandı 660 nm'de, B bandı yaklaşık olarak 360 nm de gözlemlenir, Q bandı, HOMO (a_u) ve LUMO (e_g) orbitalleri arasındaki uyarılmaya karşılık gelir. D_{4h} simetrili metalloftalosiyanin ve metalloporpyrin bileşikleri için çeşitli teorik hesaplamalar 200-800 nm'lik spektral bölgede beş farklı bandı (Q, B, N, L ve C) öngörür. $MnPc(py)_2$ spektrumunda Q bandı, 660 ve 692 nm de ikiye yarılır. Q bandının yarılması çoğu metaloftalosiyaninato bileşikleri için karakteristik ve ortak özelliktir.

$MnPc(py)_2$ bileşiği için teorik hesaplanan UV-vis spektrumunda en yüksek pik 869 nm civarında çıkmıştır. Deneysel sonuçla hesaplanan sonuç arasındaki farkın en olası nedenlerinden biri hesaplamaların gaz fazında yapılmış olmasıdır.

3.1.2. TPP[Mn^{III}(Pc)$(CN)_2$].DCM Bileşiği

Manganezin ftalosiyaninato bileşikleri ile ilgili ele aldığımız ikinci çalışma 2005 yılında Masaki Matsuda, Jun-Ichi Yamaura, Hiroyuki Tajima, Tomotsu Inabe tarafından yeni sentezlenen TPP[Mn^{III}(Pc)$(CN)_2$].DCM bileşiğinin deneysel çalışmasıdır. Bu çalışmada TPP[Mn(III)(Pc)$(CN)_2$].DCM bileşiğinin (TPP= tetrafenilfosfonyum, DCM=diklorometan) ilk yapısal karekterizasyonu ve manyetik incelenmesi yapılmıştır. Düşük spinli Manganez(III) Ftalosiyanin Disiyanid bileşiğinin deneysel yapısı Şekil 3.7'de verilmiştir.



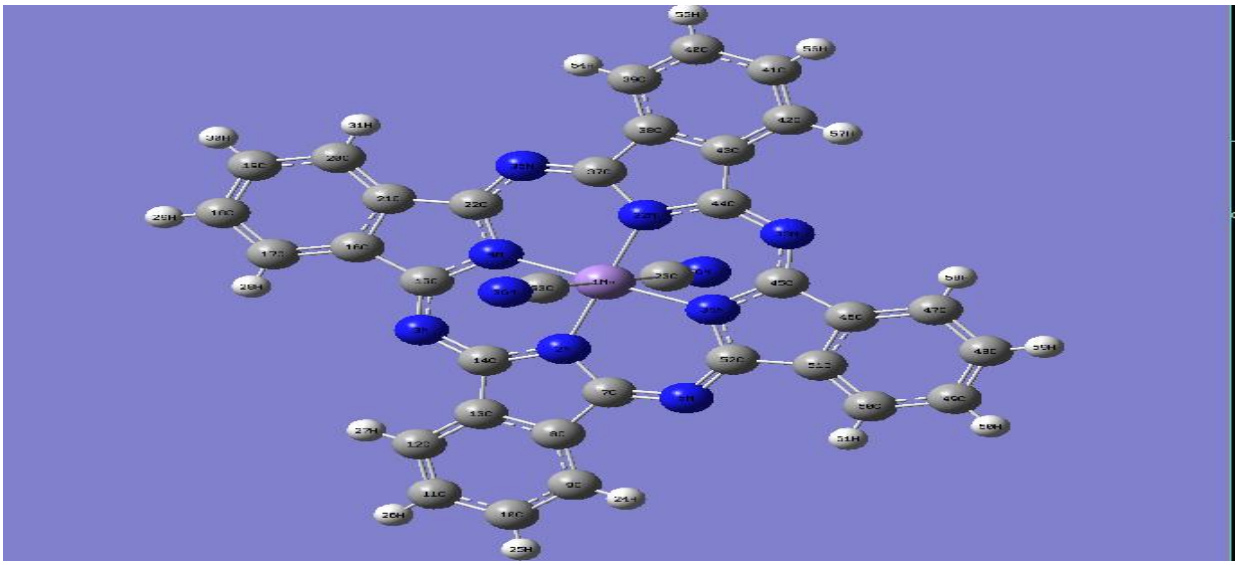
Şekil 3.7: TPP[Mn(III)(Pc)$(CN)_2$].DCM bileşiğinin deneysel yapısı (Masaki M., 2005)

M.Matsuda ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bağımsız olarak iki kristalografik [Mn(III)(Pc)$(CN)_2$] birimi vardır. Her birim merkezinde Mn iyonu yer alır. Ftalosiyaninato çekirdeğinin bağ uzunlukları ve açıları Mn(Pc) molekülünün bağ uzunlukları ve açılarından çok farklı değildir. CN ve Pc'nin ligand alanları güçlü olduğundan, Mn iyonunun düşük spin durumlu bir d-elektron konfigürasyonu $(d_{xy})^2(d_{yz})^1(d_{zx})^1$ benimsediği kabul edilmektedir. Bileşiğin kristal yapısına ait bazı veriler Çizelge 3.7'da verilmiştir.

Çizelge 3.7: TPP[Mn(III)(Pc)(CN)$_2$].DCM bileşiğine ait bazı kristal veriler (Masaki M., 2005)

Kapalı Formülü	$C_{59}H_{38}Cl_2N_{10}MnP$
Uzay Grubu	Triklinik, $P\bar{1}$
Birim Hücre Boyutları	a(Å) = 13.0468(9), b(Å) = 22.393(2), c(Å) = 8.9859(6), α(°)=101.034(2), β(°) = 111.66(6), γ(°)=74.430
Hacmi	V(Å^3)=2479.7(3)
Atom Numarası	Z=2
Hesaplanmış Yoğunluk	1.3989 g/cm^3

Tezin bu kısmında TPP[Mn^{III}(Pc)(CN)$_2$].DCM bileşiğinin, tek Mn^{III}(Pc)(CN)$_2$ birimi spin durumu Singlet ve yük (-1) alınarak önce stabilizasyonu ve ardından geometrik optimizasyonu yapılmıştır. Mn^{III}(Pc)(CN)$_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı Şekil 3.8' de çizilmiştir. Bileşiğin hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri sırasıyla Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9' de verilmektedir.



Şekil 3-8:Mn(III)(Pc)(CN)$_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı

Çizelge 3.8: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ molekülün hesaplanan bağ uzunluk değerleri (Masaki M., 2005)

Bağ Uzunluğu(Å)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel	Teorik (DFT)
Mn-N2	1.953	1.938	1.966
Mn-N4	1.962	1.937	1.966
N1-C1	1.319	1.317	1.328
N1-C16	1.327	1.337	1.328
N2-C1	1.366	1.372	1.386
N2-C8	1.386	1.401	1.386
N3-C8	1.320	1.317	1.328
N3-C9	1.323	1.322	1.328
N4-C9	1.374	1.397	1.386
N4-C16	1.370	1.383	1.386
C1-C2	1.450	1.461	1.460
C2-C3	1.385	1.396	1.399
C2-C7	1.404	1.383	1.410
C3-C4	1.357	1.383	1.404
C4-C5	1.416	1.389	1.415
C5-C6	1.386	1.380	1.404
C6-C7	1.388	1.404	1.399
C7-C8	1.456	1.446	1.460
C9-C10	1.460	1.448	1.460
C10-C11	1.370	1.396	1.399
C10-C15	1.409	1.400	1.410
C11-C12	1.390	1.374	1.404
C12-C13	1.379	1.393	1.415
C13-C14	1.371	1.381	1.404
C14-C15	1.385	1.388	1.399
C15-C16	1.452	1.443	1.460

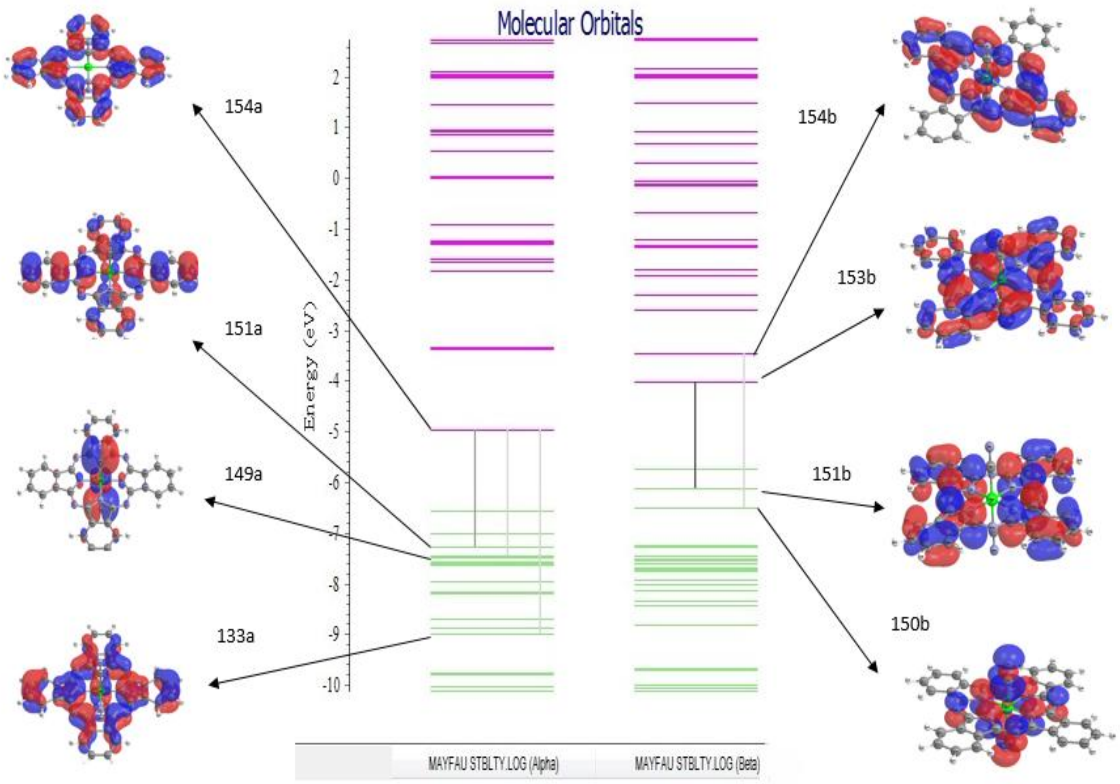
Çizelge 3.9: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ molekülün hesaplanan bağ açısı değerleri (Masaki M., 2005)

Bağ Açısı (°)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel	Teorik (DFT)
N1-Mn-N4	90.55	89.20	89.99
N1-Mn-N4’	89.44	90.80	90.00
C1-N1-C16	122.22	122.00	123.73
Mn-N2-C1	126.09	125.20	125.91
Mn-N2-C8	124.91	126.90	125.91

C1-N2-C8	108.98	107.90	108.17
C8-N3-C9	121.79	122.20	123.72
Mn-N4-C9	124.79	127.00	125.91
Mn-N4-C16	125.94	125.70	125.91
C9-N4-C16	109.16	107.30	108.17
N1-C1-N2	128.32	128.90	127.22
N1-C1-C2	122.55	121.90	123.48
N2-C1-C2	109.12	109.20	109.28
C1-C2-C3	132.55	131.30	132.06
C1-C2-C7	106.73	106.70	106.62
C3-C2-C7	120.71	121.90	121.30
C2-C3-C4	119.04	117.00	117.65
C3-C4-C5	120.41	121.30	121.04
C4-C5-C6	121.48	122.00	121.04
C5-C6-C7	117.26	117.10	117.65
C2-C7-C6	121.05	120.70	121.29
C2-C7-C8	106.79	107.60	106.62
C6-C7-C8	132.12	131.60	132.07
N2-C8-N3	128.77	127.30	127.21
N2-C8-C7	108.28	108.50	109.28
N3-C8-C7	122.93	124.20	123.49
N3-C9-N4	129.15	127.30	127.22
N3-C9-C10	122.13	123.60	123.48
C9-C10-C11	132.84	132.90	132.06
C9-C10-C15	106.43	106.90	106.62
C11-C10-C15	120.71	120.10	121.30
C10-C11-C12	118.35	117.90	117.65
C11-C12-C13	120.67	122.00	121.04
C12-C13-C14	121.64	120.80	121.04
C13-C14-C15	118.25	117.80	117.65
C10-C15-C14	120.30	121.60	121.29
C10-C15-C16	106.56	106.80	106.62
C14-C15-C16	133.12	131.60	132.07
N4-C16-N1’	127.78	127.30	127.21
N4-C16-C15	109.11	109.80	109.28
N1-C16-C15	123.05	122.80	123.49

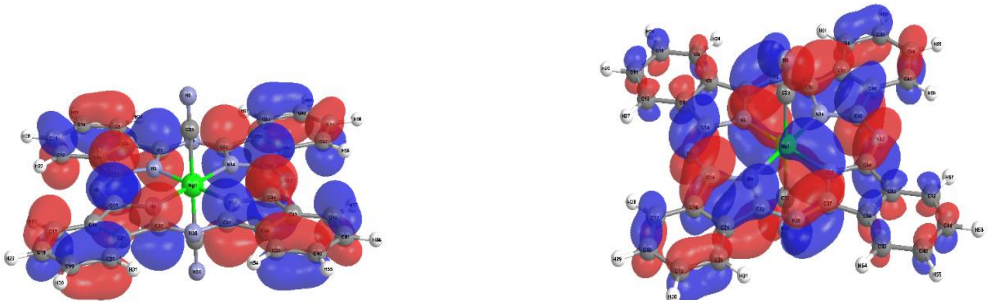
Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9’dan görüldüğü gibi $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin geometrik yapısı bileşiğin deneysel yapısıyla oldukça yakındır.

$Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin uyarılmış elektronik geçişleri TD-DFT yöntemiyle hesaplanmış ve bileşiğin molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimleri Şekil 3.9’ da verilmiştir.



Şekil 3.9: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ molekülünün hesaplanan elektronik geçişleri

$Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiği %66 beta, %30 alfa şekillenimine sahiptir. Bileşiğin en yüksek pikinin enerji değeri 1.404 eV ve 0.024 osilatör gücüne sahiptir ve 883.146 nm dedir. Hesaplanan elektronik geçişlere ait moleküler orbitaller Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3-10: (a) $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 151b moleküler orbitali , (b) $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$bileşiğinin 153b moleküler orbitali

Moleküler orbital şekillenimlerine bakıldığında yük yoğunluğunun metale ve düzlem ligandlara doğru kaydığı görülmektedir. $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğin 151b ve 153b moleküler orbitallerine atomik orbitallerin katkısı sırasıyla Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11' de verilmiştir.

Çizelge 3-10: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 151b moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

Mn1	$1d_{yz}$(0.35) $2d_{yz}$(0.10)	N2	$1p_z$(-0.31) $2p_z$(-0.17)	N32	$1p_z$(0.31) $2p_z$(0.17)	C52	$1p_z$(0.07)
C13	$1p_z$(0.18) $2p_z$(0.07)	C43	$1p_z$(-0.18) $2p_z$(-0.07)	C8	$1p_z$(0.18) $2p_z$(0.07)	C22	$1p_z$(-0.07)
C38	$1p_z$(-0.18) $2p_z$(-0.07)	C10	$1p_z$(-0.14) $2p_z$(-0.06)	C40	$1p_z$(0.14) $2p_z$(0.06)	C15	$1p_z$(0.07)
C11	$1p_z$(-0.14) $2p_z$(-0.06)	C41	$1p_z$(0.14) $2p_z$(0.06)	C50	$1p_z$(-0.09)	C45	$1p_z$(-0.07)
C20	$1p_z$(0.09)	C17	$1p_z$(-0.09)	C47	$1p_z$(0.09)	C23	$1p_y$(0.06)
N3	$1p_z$(0.08)	N33	$1p_z$(-0.08)	N35	$1p_z$(-0.08)	C53	$1p_y$(-0.06)
N5	$1p_z$(0.08)	N36	$1p_y$(-0.07)	N6	$1p_y$(0.07)	C44	$1p_z$(0.06)
C37	$1p_z$(0.06)	C7	$1p_z$(-0.06)	C14	$1p_z$(-0.06)		

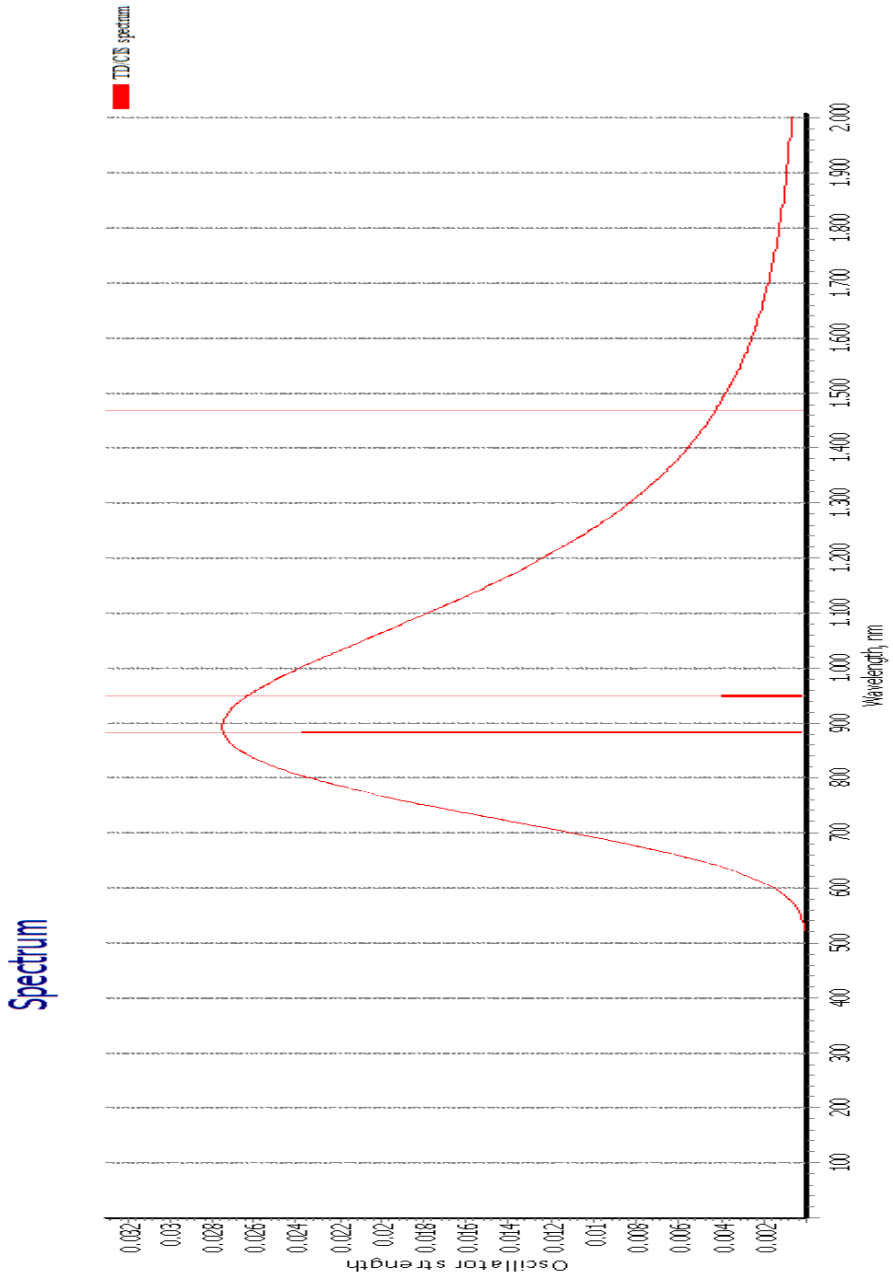
Çizelge 3.11: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 153b moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

C52	$1p_z$(-0.24) $2p_z$(-0.11)	C22	$1p_z$(-0.24) $2p_z$(-0.11)	C15	$1p_z$(0.24) $2p_z$(0.11)	C8	1pz(0.06)
C45	$1p_z$(0.24) $2p_z$(0.11)	C37	$1p_z$(0.24) $2p_z$(0.11)	C7	$1p_z$(0.24) $2p_z$(0.11)	C38	1pz(0.06)
C44	$1p_z$(-0.24) $2p_z$(-0.11)	C14	$1p_z$(-0.24) $2p_z$(-0.11)	C20	$1p_z$(0.12) $2p_z$(0.06)	C13	1pz(-0.06)
C50	$1p_z$(0.12) $2p_z$(0.06)	C17	$1p_z$(-0.12) $2p_z$(-0.06)	C47	$1p_z$(-0.12) $2p_z$(-0.06)	C43	1pz(-0.06)
C39	$1p_z$(-0.12) $2p_z$(-0.06)	C9	$1p_z$(-0.12) $2p_z$(-0.06)	C12	$1p_z$(0.12) $2p_z$(0.06)	C51	1pz(-0.06)
C42	$1p_z$(0.12) $2p_z$(0.06)	C10	$1p_z$(-0.09) $2p_z$(-0.06)	C11	$1p_z$(0.09) $2p_z$(0.06)	C21	1pz(-0.06)
C41	$1p_z$(0.09) $2p_z$(0.06)	C40	$1p_z$(-0.09) $2p_z$(-0.06)	C49	$1p_z$(0.09) $2p_z$(0.06)	C16	1pz(0.06)
C18	$1p_z$(-0.09) $2p_z$(-0.06)	C48	$1p_z$(-0.09) $2p_z$(-0.06)	C19	$1p_z$(0.09) $2p_z$(0.06)	C46	1pz(0.06)

$Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar Çizelge 3.12'de ve UV-vis elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.11'de verilmiştir.

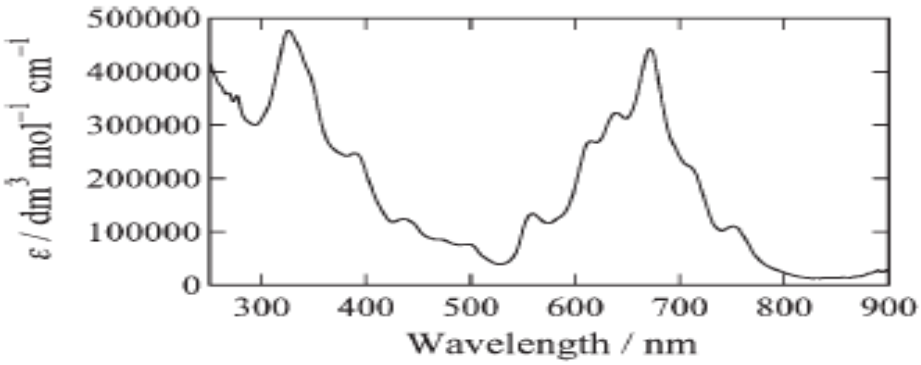
Çizelge 3.12: $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar

Uyarılmış Durum	Enerji (eV)	Osilatör Gücü	Orbital Geçişleri		λmax(nm)
4	1.306	0.004	152a→154a	0.98	949.639
			150a→154a	-0.11	
			151b→154b	0.13	
6	1.404	0.024	151a→154a	-0.52	883.146
			149a→154a	-0.11	
			133a→154a	-0.10	
			151b→153b	0.81	
			150b→154b	0.11	



Şekil 3-11: Gaz fazında hesaplanan $Mn^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu

Masaki Matsuda ve arkadaşları, DCM (diklorometen) çözeltisinde TPP[Mn(III)(Pc)$(CN)_2$] bileşiğinin deneysel UV-Vis absorbsiyon spektrumu sonucunu Şekil 3.12'de verdiler.



Şekil 3-12:TPP[Mn(III)(Pc)$(CN)_2$] molekülü için deneysel UV-Vis absorbsiyon spektrumu (Masaki M., 2005)

Bu spektrumda HOMO ve LUMO arasındaki geçişe karşılık gelen Q bandı 671 nm civarında ve B bandı 325 nm' de gözlenmiştir. 614 mn' deki piki, metal ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunluğu için karakteristik olan titreşim çiftlenimi nedeniyle Q bandının yarılması olarak açıkladılar. 380-560 nm bölgesindeki piklerin nedeninin de liganttan metale yük geçişi(LMCT) ve/veya metalden ligantta yük geçişi (MLCT) olabileceğini açıkladılar.

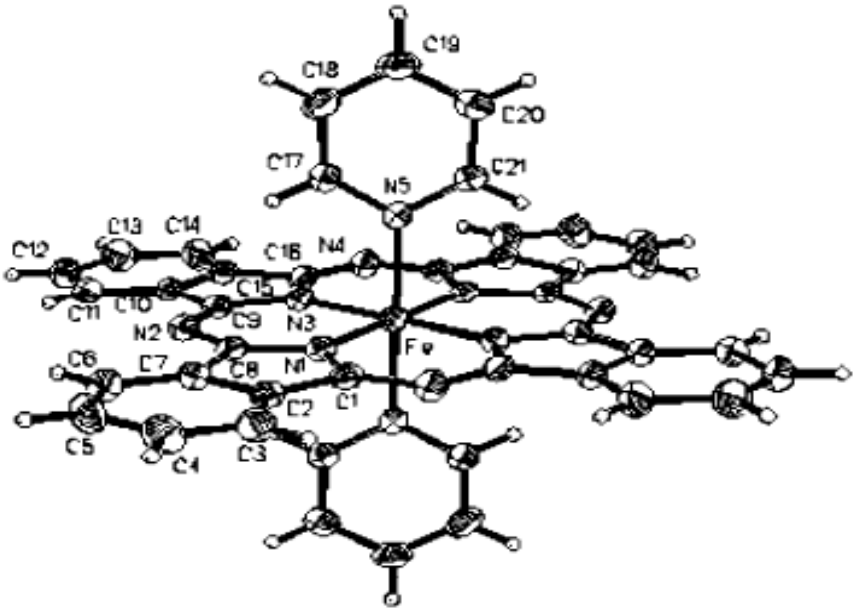
3.2. Fe(Pc) Bileşikleri

Demir ftalosiyaninato bileşikleri onları farklı alanlarda önemli ve kullanışlı kılan birçok eşsiz özelliğe sahiptir. Özellikle kimya sanayinde renklendiriciler, organik yarı-iletkenler, güneş enerjisi dönüşümünde fotokimyasal redoks ajanları ve fotodinamik kanser terapisi için foto hissedici olarak kullanılmaktadırlar. Bu tezde $FePc(py)_2$, $FePc(CN)_2$ ve FePc bileşikleri ele alınacaktır.

3.2.1. $FePc(py)_2$ Bileşiği

$FePc(py)_2$ bileşiği $CoPc(py)_2$ bileşiği ile aynı yapıya sahiptir. Metal katyon olan demir inversiyon merkezinde yer alır. Bu nedenle molekül, simetri merkezlidir. $FePc(py)_2$ bileşiğinde ftalosiyaninato (2-) makrosiklik yapısının merkezinde Fe^{2+} katyonu, dört N-izoindolin atomuyla ve eksenel olarak piridin molekülünün iki azot atomuyla teragonal bipiramidal yapıda koordine olmuştur. (Jan J. , Ryszard K.,,2003))

$FePc(py)_2$ bileşiğiyle ilgili ele alınan çalışma Jan Janczak, Ryszard Kubiak tarafından 2003 yılında yapılan $FePc(py)_2$ (Pc = $C_{32}H_{16}N_8$, py= C_5H_5N) bileşiğinin deneysel çalışmasıdır. Dipiridlenmiş ftalosiyaninato (2-) demir (II) bileşiğinin deneysel moleküler yapısı Şekil 3.13 de ve bileşiğe ait bazı kristal veriler Çizelge 3.13 de verilmiştir.

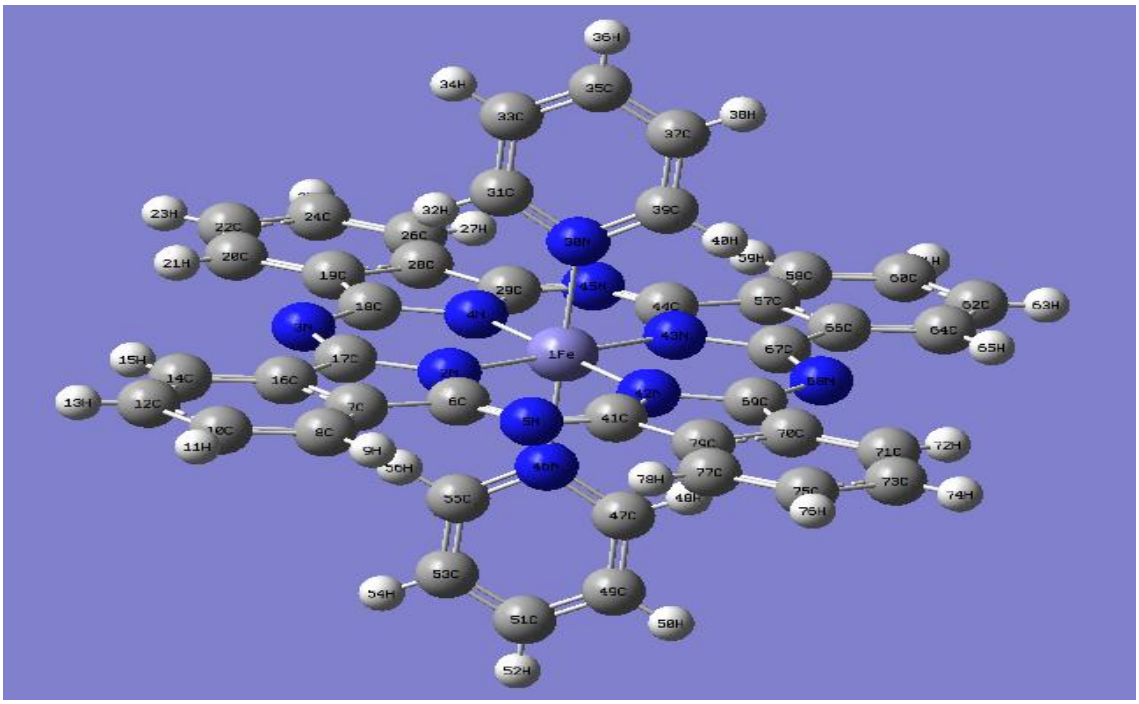


Şekil 3-13:$FePc(py)_2$ bileşiğinin deneysel moleküler yapısı (Jan J. , vd., 2002)

Çizelge 3.13: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait bazı kristal veriler (Jan J. , vd., 2002)

Kapalı Formülü	$C_{32}H_{16}N_8Fe(C_5H_5N)_2$
Uzay Grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Birim Hücre Boyutları	a(Å) = 9.576(2), b(Å) = 19.929(4), c(Å) = 9.179(2), β(°) = 111.68(3)
Hacmi	$V(Å^3)$=1627.8(6)
Atom Numarası	Z=2
Hesaplanmış Yoğunluk	1.482 g/cm^3

$FePc(py)_2$ bileşiğinin spin durumu singlet ve yük (-1) alınarak stabilizasyonu ve optimizasyonu hesaplanmıştır. Bileşiğin hesaplanan geometrik yapısı Şekil 3.14' de çizilmiştir. $FePc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmalı olarak sırasıyla Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15' de verilmektedir.



Şekil 3-14:FePc(py)$_2$ molekülünün hesaplanan geometrik yapısı

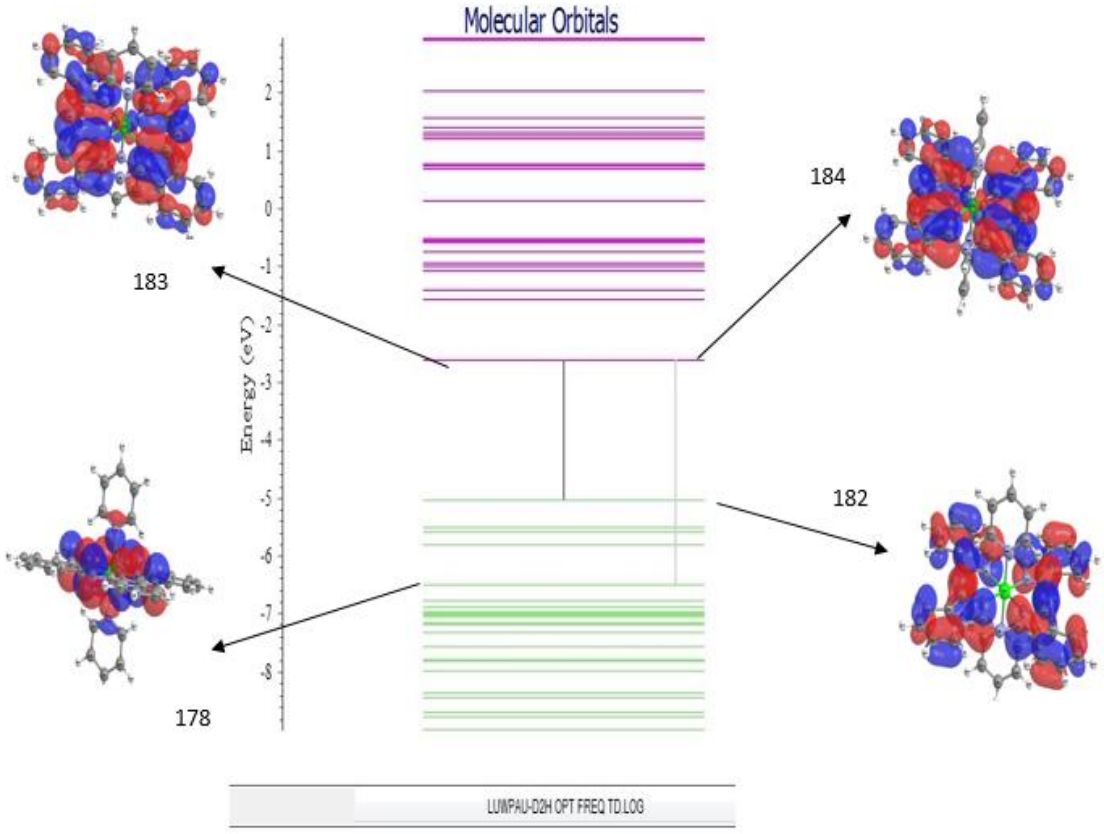
Çizelge 3.14: FePc(py)$_2$ bileşiğine ait hesaplanan bağ uzunluk değerleri (Jan J. , vd., 2002)

Bağ Uzunluğu(Å)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel *Jan J. , vd.,(2002)*	Teorik (DFT)
M-N1	1.938	1.938	1.961
M-N3	1.938	1.939	1.961
M-N5	2.037	2.039	2.032
N1-C1	1.381	1.366	1.386
N1-C8	1.364	1.382	1.390
N2-C8	1.182	1.333	1.337
N2-C9	1.182	1.330	1.337
N3-C9	1.364	1.381	1.390
N3-C16	1.381	1.378	1.386
N4-C1’	1.479	1.335	1.332
N4-C16	1.479	1.335	1.332

Çizelge 3.15: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan bağ açısı değerleri (Jan J. , vd., 2002)

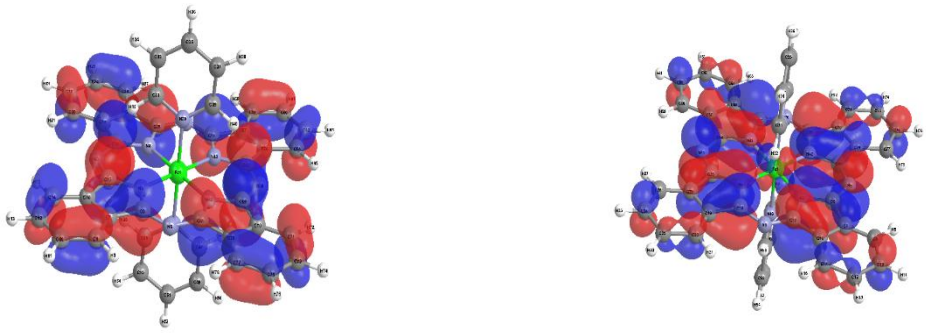
Bağ Açısı (°)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel *Jan J. , vd.,(2002)*	Teorik (DFT)
N1-M-N3	84.02	90.19	89.63
N1-M-N3’	95.97	89.81	90.36
N1-M-N5	90.00	90.47	90.00
N1-M-N5’	90.00	89.53	90.00
N3-M-N5	90.00	90.00	90.00
N3-M-N5’	90.00	90.00	90.00

$FePc(py)_2$ bileşiğinin uyarılmış elektronik geçişleri TD-DFT yöntemiyle hesaplanmış ve bileşiğin molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimleri Şekil 3.15’ de verilmiştir.



Şekil 3-15:$FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan elektronik geçişler

$FePc(py)_2$ bileşiği %58 alfa, %47 beta şekillenimine sahiptir. En yüksek pik, 2.195 eV enerji değeri ve 0.313 osilatör gücüne sahiptir ve dalga boyu 564.800 nm dedir. Elektronik geçişler 182. Moleküler orbitalden 184. moleküler orbitaline doğrudur. Şekil 3.16' daki moleküler orbital şekillenimlerine bakıldığında elektron yoğunluğu metale doğru kaymaktadır.



Şekil 3-16: (a) FePc(py)2 bileşiğnin 182.moleküleri orbitali , (b) FePc(py)2 bileşiğnin 184.moleküleri orbitali

Çizelge 3.16 ve Çizelge 3.17'de sırasıyla 182. ve 184. moleküler orbitallere atomik orbitallerin katkısı verilmiştir.

Çizelge 3.16: $FePc(py)_2$ bileşiğinin orbital 182. moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

C17	$1p_z(-0.24)\ 2p_z(-0.13)$	C18	$1p_z(0.24)\ 2p_z(0.13)$	C69	$1p_z(0.24)\ 2p_z(0.13)$
C67	$1p_z(-0.24)\ 2p_z(-0.13)$	C44	$1p_z(0.24)$	C41	$1p_z(-0.24)\ 2p_z(0.11)$
C29	$1p_z(-0.24)\ 2p_z(-0.11)$	C6	$1p_z(0.24)\ 2p_z(0.11)$	C71	$1p_z(-0.12)\ 2p_z(-0.06)$
C14	$1p_z(0.12)\ 2p_z(0.06)$	C64	$1p_z(0.12)\ 2p_z(0.06)$	C20	$1p_z(-0.12)\ 2p_z(-0.06)$
C77	$1p_z(0.12)\ 2p_z(0.06)$	C8	$1p_z(-0.12)\ 2p_z(-0.06)$	C58	$1p_z(-0.12)\ 2p_z(-0.06)$
C26	$1p_z(0.12)\ 2p_z(0.06)$	C75	$1p_z(0.09)\ 2p_z(0.06)$	C24	$1p_z(0.09)\ 2p_z(0.06)$
C60	$1p_z(-0.09)\ 2p_z(-0.06)$	C10	$1p_z(-0.09)\ 2p_z(-0.06)$	C22	$1p_z(-0.09)\ 2p_z(-0.05)$
C12	$1p_z(-0.09)\ 2p_z(-0.05)$	C73	$1p_z(-0.09)\ 2p_z(-0.05)$	C62	$1p_z(0.09)\ 2p_z(0.05)$

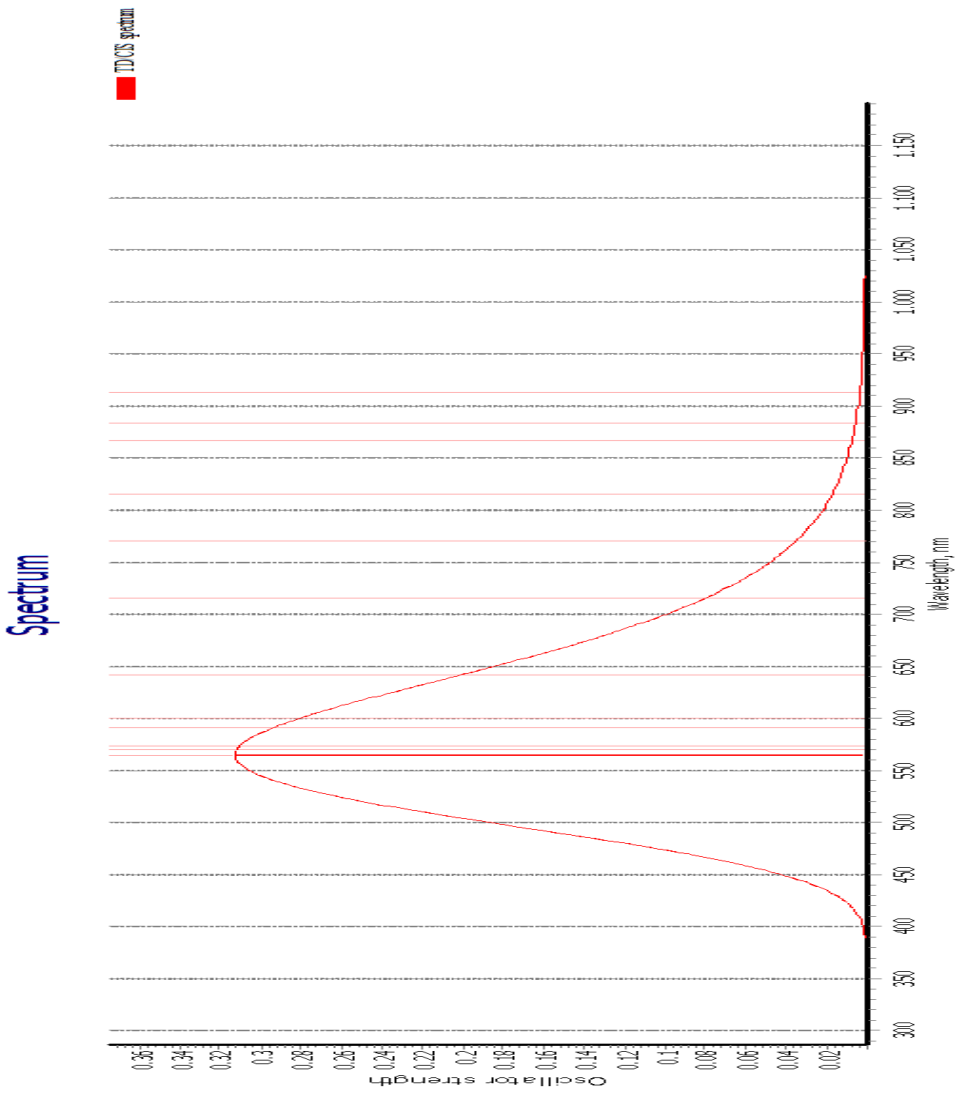
Çizelge 3.17: $FePc(py)_2$ bileşiğinin orbital 184. moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

N45	$1p_z(0.26)$ $2p_z(0.18)$	N5	$1p_z(-0.26)$ $2p_z(-0.18)$	Fe1	$1d_{yz}(-0.25)$ $2d_{yz}(-0.09)$	C44	$1p_z(-0.09)$	C19	$1p_z(0.08)$
C18	$1p_z(0.23)$ $2p_z(0.16)$	C69	$1p_z(-0.23)$ $2p_z(-0.16)$	C67	$1p_z(0.23)$ $2p_z(0.16)$	C6	$1p_z(0.09)$	C70	$1p_z(-0.08)$
C17	$1p_z(-0.23)$ $2p_z(-0.16)$	N43	$1p_z(-0.15)$ $2p_z(-0.13)$	N4	$1p_z(-0.15)$ $2p_z(-0.13)$	C71	$1p_z(0.08)$	C66	$1p_z(0.08)$
N2	$1p_z(0.15)$ $2p_z(0.13)$	N42	$1p_z(0.15)$ $2p_z(0.13)$	C57	$1p_z(-0.12)$ $2p_z(-0.10)$	C64	$1p_z(-0.08)$	C62	$1p_z(-0.05)$
C79	$1p_z(0.12)$ $2p_z(0.10)$	C28	$1p_z(-0.12)$ $2p_z(-0.10)$	C7	$1p_z(0.12)$ $2p_z(0.10)$	C20	$1p_z(-0.08)$	C73	$1p_z(0.05)$
C75	$1p_z(-0.11)$ $2p_z(-0.08)$	C24	$1p_z(0.11)$ $2p_z(0.08)$	C60	$1p_z(0.11)$ $2p_z(0.08)$	C14	$1p_z(0.08)$	C12	$1p_z(0.05)$
C10	$1p_z(-0.11)$ $2p_z(-0.08)$	C29	$1p_z(-0.09)$	C41	$1p_z(0.09)$	C16	$1p_z(-0.08)$	C22	$1p_z(-0.05)$

$FePc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durum Çizelge 3.18'de ve UV-vis elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.17'de verilmiştir.

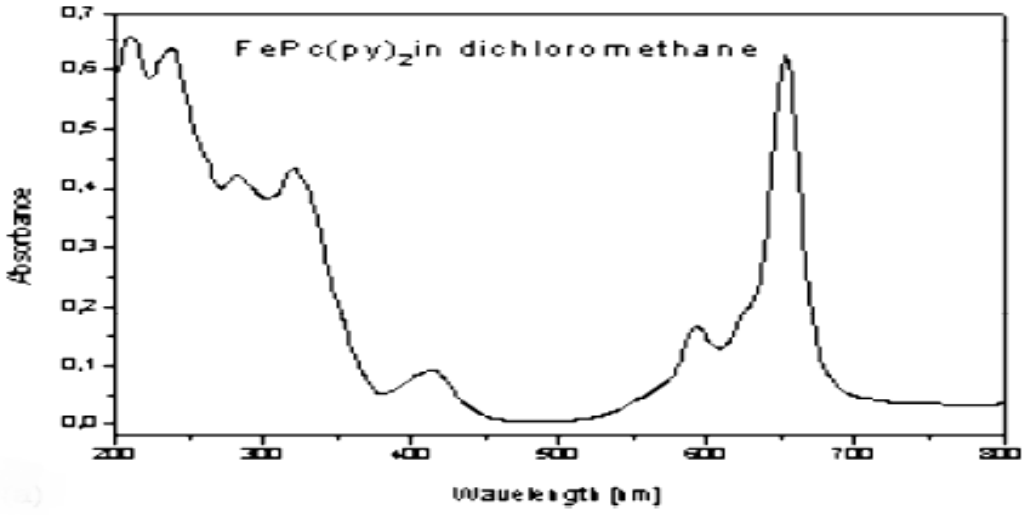
Çizelge 3.18: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar

Uyarılmış Durum	Enerji (eV)	Osilatör Gücü	Orbital Geçişleri		λmax(nm)
12	2.195	0.313	182→184	0.96	564.800
			178→183	0.25	



Şekil 3-17: Gaz fazında hesaplanan $FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan elektronik absorbsiyon spektrumu

Literatürde Jan Janczak ve arkadaşları tarfından yapılan çalışmada, $FePc(py)_2$ bileşiğinin oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının kestirimi için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Diklorometan çözeltisinde $FePc(py)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3-18:$FePc(py)_2$ bileşiğine ait deneysel elektronik absorbsiyon spektrumu (Jan J. , vd., 2002)

Metaloftalosiyanin moleküllerinin D_{4h} simetrisi için çeşitli teorik hesaplamaları 200 ila 800 nm arasındaki spektral bölgede beş farklı bandın (Q, B, N, L ve C) varlığını öngürür. Q bandı HOMO-LUMO arasındaki uyarıma karşılık gelir. Hem Q hem de B bantları ftalosiyaninato ligandı için karakteristiktir. Komplekste 415 nm'de ilave bir bant gözlenmektedir. Bu bandın varlığı daha derin bir seviyeden yarı yarıya dolu olan HOMO seviyesine elektronik geçişle yorumlanır. Bu durum oksitlenmiş serbest radikal ftalosiyaninato (1-) halkasının varlığının kanıtıdır *(Jan J. , vd., 2002).*

$FePc(py)_2$ bileşiği için ele alınan deneysel çalışmada yakın ve orta frekans bölgesinde IR titreşim modlarının değerleri ve grafikleri olduğu için bileşiğin teorik IR titreşim modlarını hesapladık.

IR titreşim modlarının açıklanabilmesi için molekül titreşim türleri hakkında kısa bilgi aşağıda verilmiştir (Akar, İ., 2011).

Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır;

1. **Gerilme Titreşimi (stretching):** Bağ ekseni boyunca bulunan atom, molekül veya molekül guruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir.

Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bağ gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.

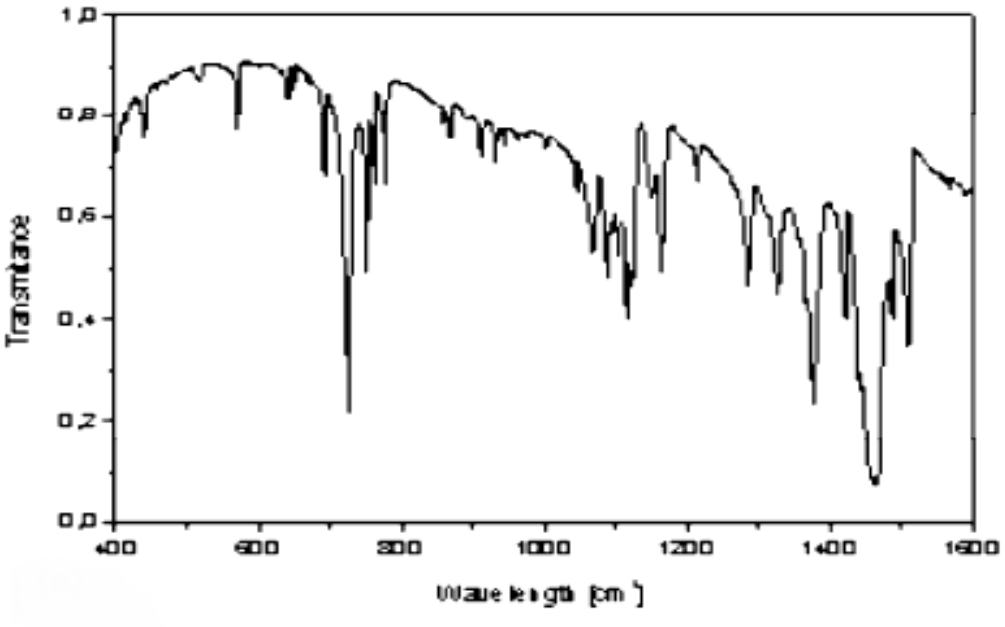
2. **Açı Bükülme Titreşimleri :** İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir ve ve δ ile gösterilir. Açı bükülmenin özel şekilleri ise:

   - *Makaslama:* İki bağ arasında yer alan açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak meydana gelen değişim hareketidir ve δ_s ile gösterilir.
   - *Sallanma:* Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir ve ρ_r ile gösterilir.
   - *Dalgalanma:* Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. ω ile gösterilir.
   - *Kıvırma:* Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir ve t ile gösterilir.
   - *Burulma:* İki düzlem arasında yer alan açının bir bağ veya açıyı deforme ederek, periyodik olarak gösterdiği değişim hareketidir ve τ ile gösterilir

3. **Düzlem dışı açı bükülme:** Atomların hareketi sonucunda bir düzlemin (bu düzlem genellikle bir simetri düzlemi olmaktadır) yok edilmesi hareketidir ve ɣ ile gösterilir.

Özellikle düşük frekanslı spektroskopik bölgedeki titreşim özellikleri, metal oksidasyon durumundaki yansıma değişiklikleri ve merkezi metali çevreleyen simetri hakkında bilgi sağlayabildikleri ve doğrudan bilgi verdikleri için, M-N koordinasyon bağ kuvvetinde stereokimyasal özelliklerle kolayca ilişkilendirilebilirler. Bundan dolayı bu metod piridinlenmiş demirin karekterizasyonu için kullanılabilir.

Orta frekans bölgesinde (400-1600 cm^{-1}) , $FePc(py)_2$ bileşiğinin deneysel IR spektrumu Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



Şekil 3-19: $FePc(py)_2$ kompleksinin IR spektrumu (Jan J. , vd., 2002)

Dipiridlenmiş komplekslerde sadece bir germe titreşim bandı gözlenir. ν(Fe-N(pc)) gerilme titreşim frekansı, $FePc(py)_2$ bileşiğindeki eksenel koordinatlı piridin moleküllerinden kuvvetle etkilenmektedirler.

Bu tezde DFT B3PW91 Restricted metodu, LanL2DZ baz seti, spin durumu Singlet ve yük durumu sıfır alınarak, $FePc(py)_2$ bileşiği için titreşimsel özellikler (IR spektrometresi) hesaplanmıştır. Bazı titreşim modları Çizelge 3.19'da verilmiştir.

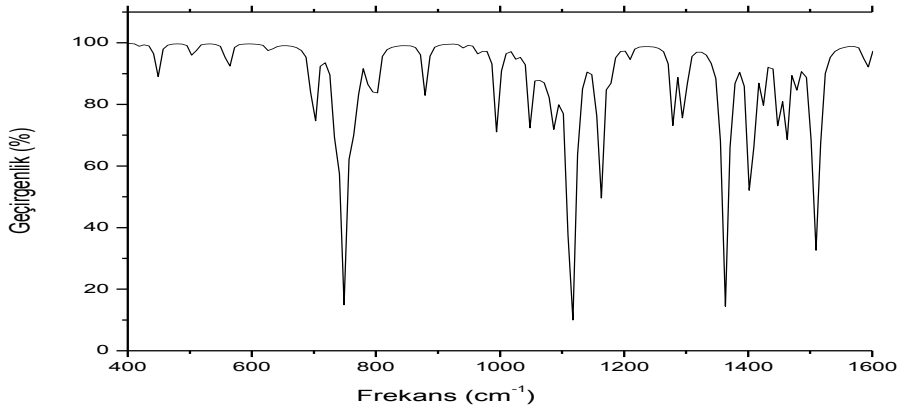
Çizelge 3.19: $FePc(py)_2$ bileşiği için orta frekans bölgesinde IR titreşim modları (Jan J. , vd., 2002)

Deneysel	Teorik	Titreşim Türleri
1509(w)	1.494	ν(C-C) (pirol)
1482(s)	1483.72	ν(C-C) (piridin)
1465(vs)	1481.79	ν(C-C) (piridin)
1445(m)	1398.44	ν(C-C) (piridin)
1421(m)	1420.20	ν(C-C) (izoindol)

1377(vs)	1337.55	ν(C-C) (piridin)
1327(m)	1342.58	ν(C-C) (izoindol)
1286(m)	1225.36	ν(C-N) (izoindol)
1216(w)	1202.18	ν(C-N) (piridin)
1165(m)	1163.69	ν(C-C) (düzlem)
1160(m)	1111.92	β (C-H) (piridin içinde bükülme)
1117(s)	1123.59	β (C-H) (düzlem içinde bükülme)
1096(m)	1094.89	ν(C-N) (piridin)
1089(m)	1092.31	ν(C-N) (pirol içinde gerilme)
1069(m)	1037.55	β (C-H) (düzlem içinde bükülme)
1040(w)	1020.86	β (C-H) (piridin içinde bükülme)
915(w)	927.93	γ (C-H) (düzlem dışı burkulma)
869(w)	833.44	γ (C-H) (düzlem dışı sallanma)
779(w)	766.87	ν(C-N)
752(m)	734.31	γ (C-H) (düzlem dışı burkulma)
736(m)	729.04	γ (C-H) (piridin)
727(vs)	761.63	γ (C-H) (düzlem dışı burkulma)
641(w)	644.52	ϕ (C-C) (Makrosiklik halka deformasyonu)
571(m)	571.01	ϕ (C-C) (Makrosiklik halka deformasyonu)

w: zayıf, , m: orta , s:güçlü , vs:çok güçlü (titreşim şiddetleri)

Tablo 3.19 incelendiğinde hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında farklılıklar oluştuğu görülmektedir. Bunun muhtemel nedenlerinden biri, referans alınan çalışmada deneysel sonuçlar diklorometan çözeltisi içerisinde bulunmuşken, yapılan hesaplamaların gaz fazında olmasıdır. $FePc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan IR-spektrum grafiği Şekil 3.20'de verilmiştir.

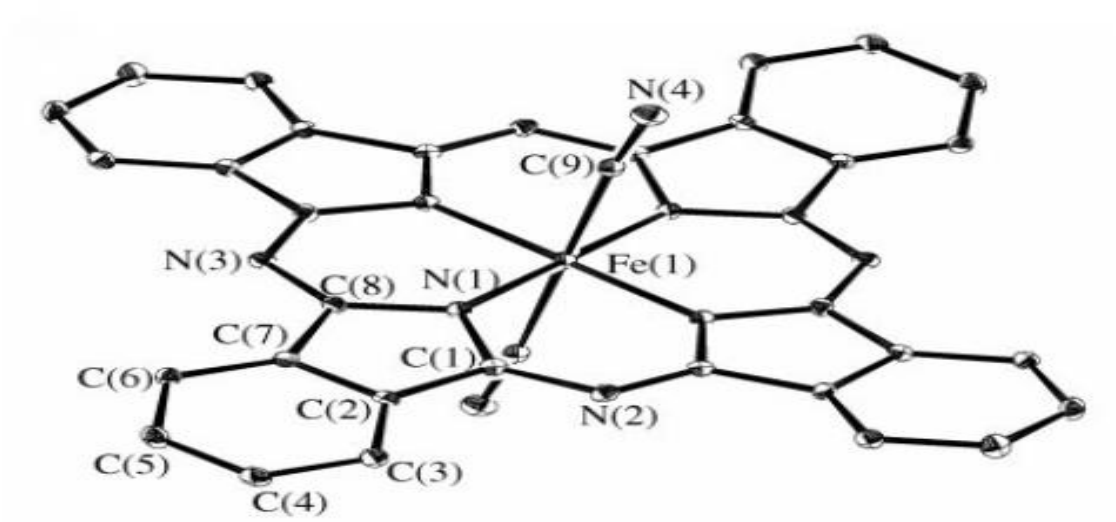


Şekil 3-20: $FePc(py)_2$ bileşiğine ait gaz fazındaki IR spektrumu

Aromatik C-H gerilme titreşimleri $3200 - 3310\ cm^{-1}$ bölgesinde görülmüştür. C-H düzlem içi bükülme ve düzlem dışı bükülme titreşimleri sırasıyla $1200 - 1100\ cm^{-1}\ ve\ 700 - 950\ cm^{-1}$ aralığındadır. Sallanma ve büküm tipi titreşimler ise $700 - 1250\ cm^{-1}$ aralığında görülmüştür. C≡N germe modları için $766\ cm^{-1}$,$1094\ cm^{-1}, 1163\ cm^{-1}, 1202\ cm^{-1} ve\ 1225\ cm^{-1}$ değerlerinde bir band görülmektedir.

3.2.2. $[Fe(Pc)(CN)_2]^-$ Bileşiği

Demir ftalosiyaninato kompleksleri ile ilgili incelenen ikinci çalışma 2001 yılında Masaki Matsuda, Toshio Naito, Tamotsu Inabe, Noriaki Hanasaki, Hiroyuki Tajima tarafından yapılan $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin deneysel çalışmasıdır. İncelenen makale demir(III) ftalosiyanin bileşiği olan $(PTMA)_x[Fe(III)(Pc)(CN)_2].y(solvent)$ molekülünün (PTMA= feniltrimetilamonyum) yapısal çalışmasıdır. $[Fe(Pc)(CN)_2]^-$ bileşiğinin deneysel geometrik yapısı Şekil 3.21'de verilmiştir.



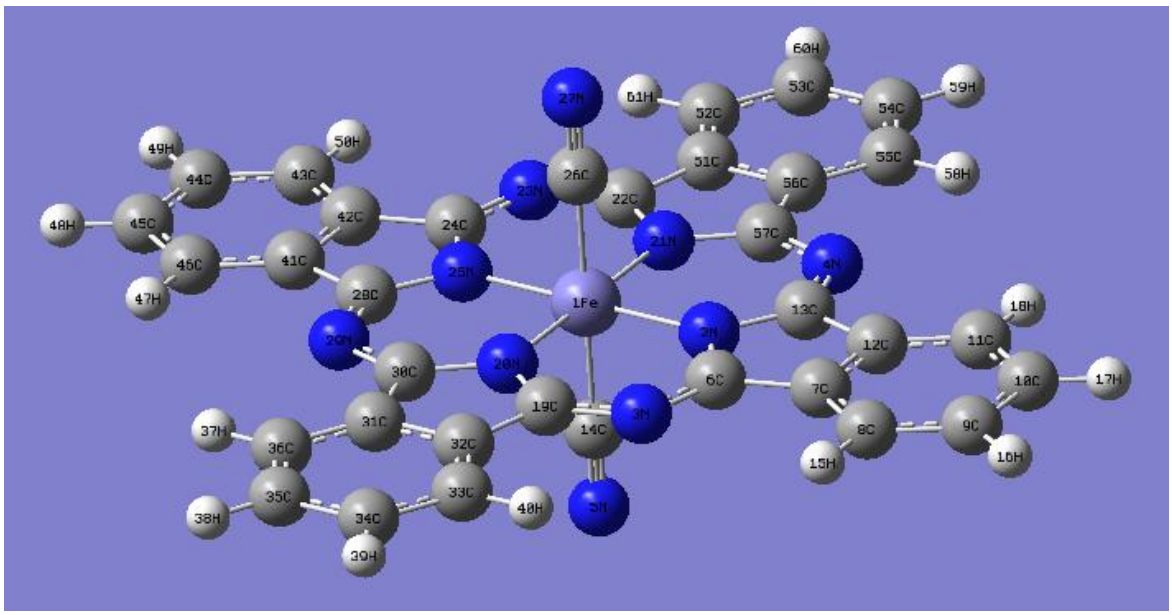
Şekil 3-21: $(PTMA)_x[FeIII(Pc)(CN)_2].y(MeCN)$ *bileşiğindeki birim* $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ *molekülün deneysel yapısı* (Masaki vd.., 2001)

$[Fe(Pc)(CN)_2]^-$ bileşiğine ait bazı kristal veriler Çizelge 3.20'de verilmiştir.

Çizelge3.20: Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait kristal veriler (Masaki vd.., 2001)

Kapalı Formülü	$C_{40.5}H_{26}N_{11.5}Fe$
Uzay Grubu	Ortorombik, Pnnm
Birim Hücre Boyutları	a(Å) = 13.900(1), b(Å) = 7.332(1), c(Å) = 16.317(1)
Hacmi	V($Å^3$)=1662.9(1)
Atom Numarası	Z=2

Tezin bu bölümünde $FePc(CN)_2$ bileşiğinin spin durumu Doublet ve yük (-1) alınarak önce stabilizasyonu yapılmıştır ve daha sonra geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. $FePc(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı Şekil 3.22'de, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri sırasıyla Çizelge 3.21 ve Çizelge 3.22'de verilmektedir.



Şekil 3-22:Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı

Çizelge 3.21: Fe(III)(Pc)(CN)$_2$ bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri (Masaki vd.., 2001)

Bağ Uzunluğu(Å)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel (Masaki vd..,(2001))	Teorik (DFT)
Fe-N1	1.927	1.927	1.964
Fe-N1	1.927	1.927	1.964
Fe-N1	1.927	1.927	1.964
Fe-N1	1.927	1.927	1.964
Fe-C9	1.997	1.997	1.959
Fe-C9	1.997	1.997	1.959
N1-C1	1.370	1.372	1.382
N1-C8	1.378	1.378	1.382
N2-C1	1.326	1.327	1.330
N2-C1	1.326	1.327	1.330
N3-C8	1.317	1.318	1.330
N3-C8	1.317	1.318	1.330
N4-C9	1.133	1.134	1.190

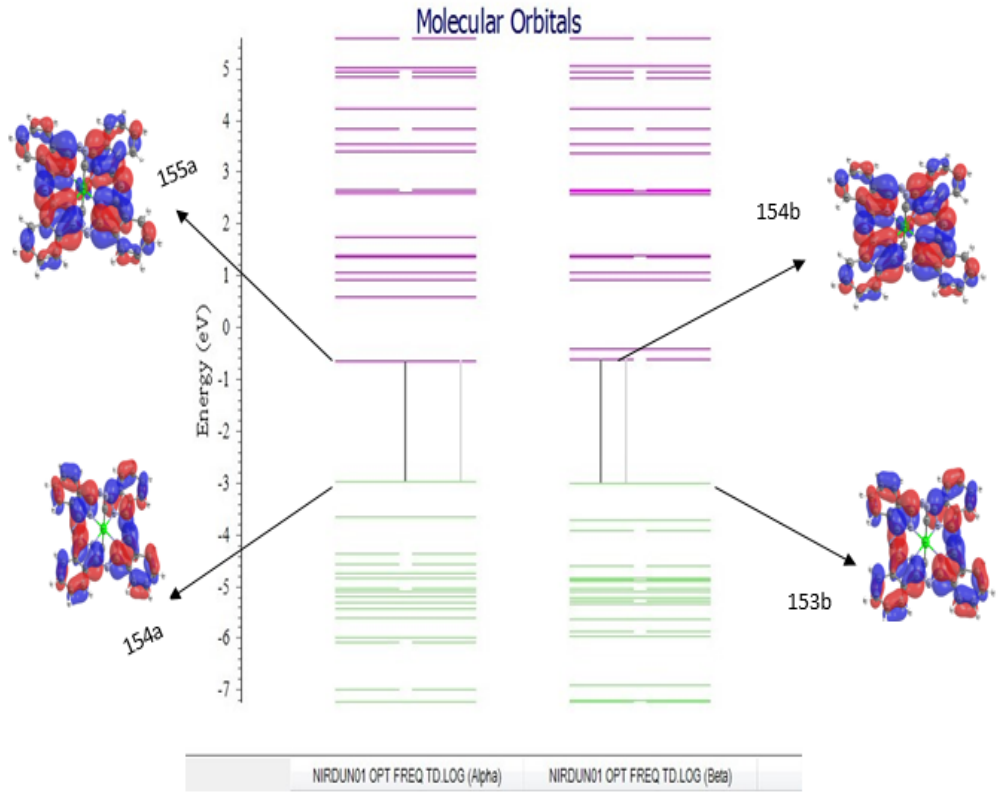
Çizelge 3.22: Fe(III)(Pc)(CN)$_2$ bileşiğine ait bağ açısı değerleri (Masaki vd.., 2001)

Bağ Açısı (°)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel (Masaki vd..,(2001))	Teorik (DFT)
N1-Fe-N1	89.67	89.60	89.99
N1-Fe-N1	90.32	90.40	90.00
N1-Fe-N1	180.00	180.00	180.00
N1-Fe-C9	93.26	93.30	89.99
N1-Fe-C9	86.73	86.70	90.00
N1-Fe-N1	180.00	180.00	180.00
N1-Fe-N1	90.32	90.40	90.00
N1-Fe-C9	93.26	93.30	89.99
N1-Fe-C9	86.73	86.70	90.00
N1-Fe-N1	89.67	89.60	89.99
N1-Fe-C9	86.73	86.70	90.00
N1-Fe-C9	93.26	93.30	89.99
N1-Fe-C9	86.73	86.70	90.00
N1-Fe-C9	93.26	93.30	89.99
C9-Fe-C9	180.00	180.00	180.00
Fe-N1-C1	125.86	125.80	125.83
Fe-N1-C8	126.13	126.30	125.83
C1-N1-C8	107.29	107.20	108.32
C1-N2-C1	121.22	121.20	122.98

C8-N3-C8	121.66	121.70	122.97
N1-C1-N2	128.11	128.10	127.67
N1-C1-C2	109.87	109.80	109.32
N2-C1-C2	122.00	122.00	123.00
C1-C2-C3	131.00	131.00	132.16
C1-C2-C7	106.35	106.40	106.51
N1-C8-N3	127.88	127.80	127.67
N1-C8-C7	109.65	109.70	109.32
N3-C8-C7	122.38	122.40	123.00
Fe-C9-N4	173.96	173.90	179.99

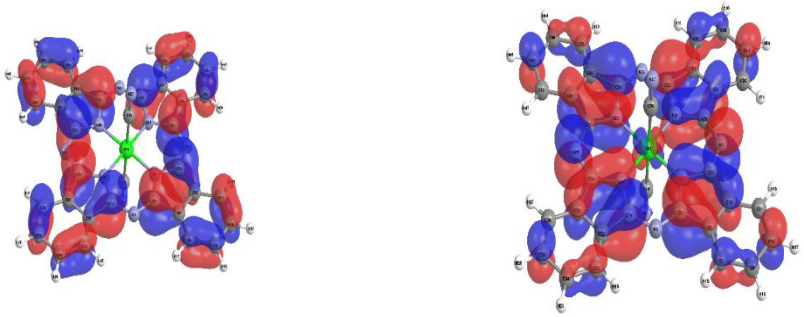
Çizelge 3.21 ve Çizelge 3.22'den görüldüğü gibi $FePc(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı deneysel yapısıyla oldukça yakındır.

$Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin uyarılmış elektronik geçişleri TD-DFT yöntemiyle hesaplanmış ve bileşiğin molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimleri Şekil 3.23'te verilmiştir.



Şekil 3-23:$Fe(III)(Pc)(CN)_2$ molekülünün elektronik geçişleri

$Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiği %47 beta, %51 alfa şekillenimine sahiptir. Bileşiğin en yüksek pikinin enerji değeri 1.323 eV , osilatör gücü 0.0006 ve dalga boyu 937.079 nm dir. Hesaplanan geçişlere ait moleküler orbitaller Şekil 3.24'de gösterilmiştir



Şekil 3-24: (a) $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 154a moleküler orbitali , (b) $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 155a moleküler orbitali

Moleküler orbital şekillenimlerine bakıldığında yük yoğunluğunun metale doğru kaydığı gözlenmektedir. $FePc(CN)_2$ bileşiğinin 154a ve 155a moleküler orbitallerine atomik orbitallerin katkısı sırasıyla Çizelge 3.23 ve Çizelge 3.24'te verilmiştir.

Çizelge 3.23: $Fe(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 154a moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

C6	$1p_y(-0.24)$ $2p_y(-0.11)$	C55	$1p_y(0.11)$ $2p_y(0.06)$	C9	$1p_y(0.09)$ $2p_y(0.06)$	C51	$1p_y(0.06)$
C22	$1p_y(0.24)$ $2p_y(0.11)$	C36	$1p_y(0.11)$ $2p_y(0.06)$	C10	$1p_y(-0.09)$ $2p_y(-0.06)$	C41	$1p_y(0.06)$
C24	$1p_y(-0.24)$ $2p_y(-0.11)$	C46	$1p_y(-0.11)$ $2p_y(-0.06)$	C45	$1p_y(-0.09)$ $2p_y(-0.06)$	C31	$1p_y(-0.06)$
C19	$1p_y(0.24)$ $2p_y(0.11)$	C52	$1p_y(-0.11)$ $2p_y(-0.06)$	C44	$1p_y(0.09)$ $2p_y(0.06)$	C42	$1p_y(-0.06)$
C57	$1p_y(-0.24)$ $2p_y(-0.11)$	C8	$1p_y(0.11)$ $2p_y(0.06)$	C53	$1p_y(-0.09)$ $2p_y(-0.06)$	C7	$1p_y(-0.06)$
C13	$1p_y(0.24)$ $2p_y(0.11)$	C11	$1p_y(-0.11)$ $2p_y(-0.06)$	C35	$1p_y(0.09)$ $2p_y(0.06)$	C32	$1p_y(0.06)$
C30	$1p_y(-0.24)$ $2p_y(-0.11)$	C43	$1p_y(0.11)$ $2p_y(0.06)$	C34	$1p_y(-0.09)$ $2p_y(-0.06)$	C12	$1p_y(0.06)$
C28	$1p_y(0.24)$ $2p_y(0.11)$	C33	$1p_y(-0.11)$ $2p_y(-0.06)$	C54	$1p_y(0.09)$ $2p_y(0.06)$	C56	$1p_y(-0.06)$

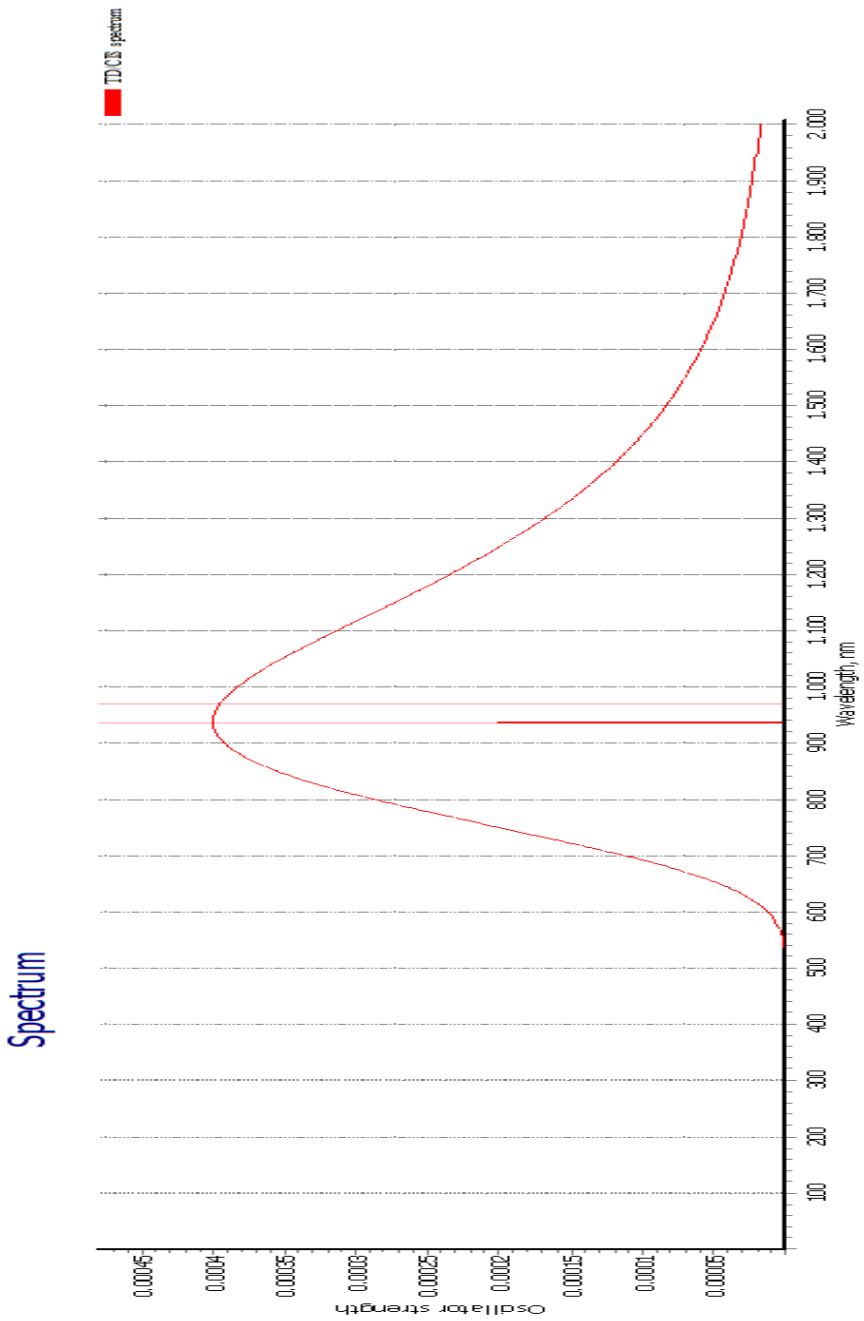
Çizelge3.24: Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin 155a moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

N4	$1p_y$(-0.25) $2p_y$(-0.17)	N25	$1p_y$(-0.15) $2p_y$(-0.12)	C35	$1p_y$(0.11) $2p_y$(0.09)	C10	$1p_y$(-0.11) $2p_y$(-0.09)
N29	$1p_y$(0.25) $2p_y$(0.17)	N21	$1p_y$(0.15) $2p_y$(0.12)	C54	$1p_y$(-0.11) $2p_y$(-0.09)	C13	$1p_y$(0.09)
C6	$1p_y$(-0.25) $2p_y$(-0.14)	N20	$1p_y$(-0.15) $2p_y$(-0.12)	C30	$1p_y$(-0.09)	C28	$1p_y$(-0.09)
C19	$1p_y$(0.25) $2p_y$(0.14)	C41	$1p_y$(-0.13) $2p_y$(-0.10)	C57	$1p_y$(0.09)	C52	$1p_y$(0.09) $2p_y$(0.06)
C22	$1p_y$(-0.25) $2p_y$(-0.14)	C12	$1p_y$(0.13) $2p_y$(0.10)	C33	$1p_y$(-0.09) $2p_y$(-0.06)	C8	$1p_y$(0.09)
C24	$1p_y$(0.25) $2p_y$(0.14)	C31	$1p_y$(-0.13) $2p_y$(-0.10)	C43	$1p_y$(-0.09) $2p_y$(-0.06)	C7	$1p_y$(-0.08) $2p_y$(-0.06)
Fe1	$1d_{xy}$(-0.15)	C56	$1p_y$(0.13) $2p_y$(0.10)	C51	$1p_y$(-0.08) $2p_y$(-0.06)	C32	$1p_y$(0.08) $2p_y$(0.06)
N2	$1p_y$(0.15) $2p_y$(0.12)	C45	$1p_y$(0.11) $2p_y$(0.09)	C42	$1p_y$(0.08) $2p_y$(0.06)		

Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durum ve orbital geçişleri Çizelge 3.25'te ve UV-vis elektonik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.25'de verilmiştir.

Çizelge 3.25:Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar

Uyarılmış Durum	Enerji (eV)	Osilatör Gücü	Orbital Geçişleri		λmax(nm)
5	1.323	0.0006	154a→155a	0.72	937.079
			155a→154a	0.10	
			153b→154b	-0.69	
			154b→153b	-0.10	

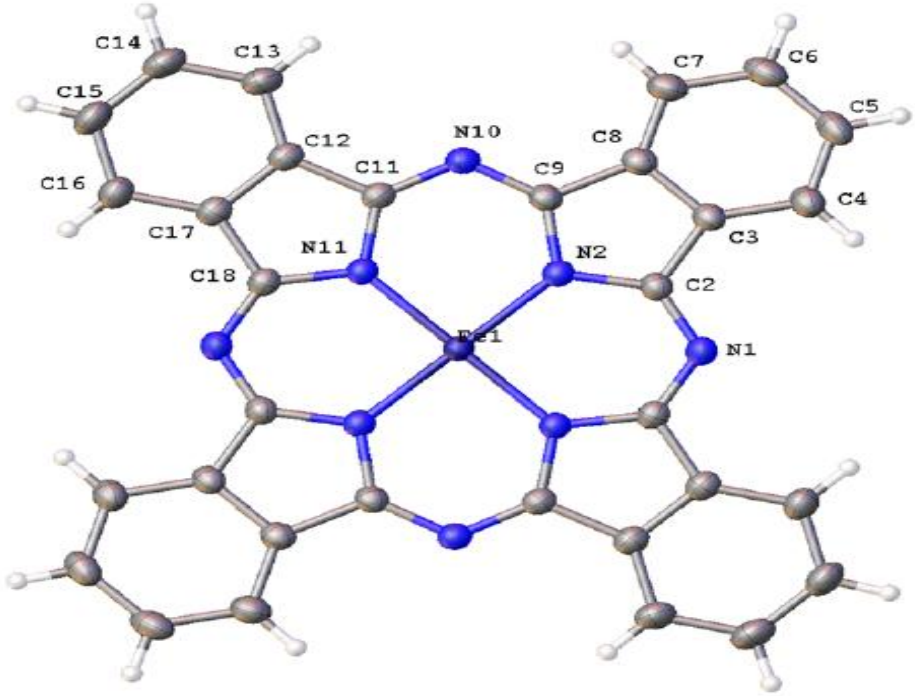


Şekil 3-25: Gaz fazında hesaplanan Fe(III)Pc(CN)$_2$ bileşiğine ait absorbsiyon spektrumu

PTMA[M^{III}(Pc)$(CN)_2$] bileşiği için yapılan deneysel çalışmada, metal Co(III) alındığında bileşik oktahedral alandan dolayı manyetik olmayan düşük-spin d^6 konfigrasyonunda iken metal Fe(III) alındığında ise S= ½ manyetik momentli düşük-spin d^5 konfigrasyonunda bulunmaktadır. Fe(III) metalli bileşiğin manyetik momente sahip olması bileşiğin fiziksel özellikleri üzerinde büyük etkilere neden olur (Masaki vd.., 2001).

3.2.3. FePc Bileşiği

Tez çalışmasında ele aldığımız demir içeren bileşiklerle ilgili son çalışma 2014 yılında L.A.Rochford, D.S.Keeble, O.J.Holmes, G.J.Clarkson, T.S.Jones tarafından yapılan FePc bileşiğinin film kaplama ile ilgili deneysel çalışmasıdır. FePc bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 3.26'da verilmiştir.



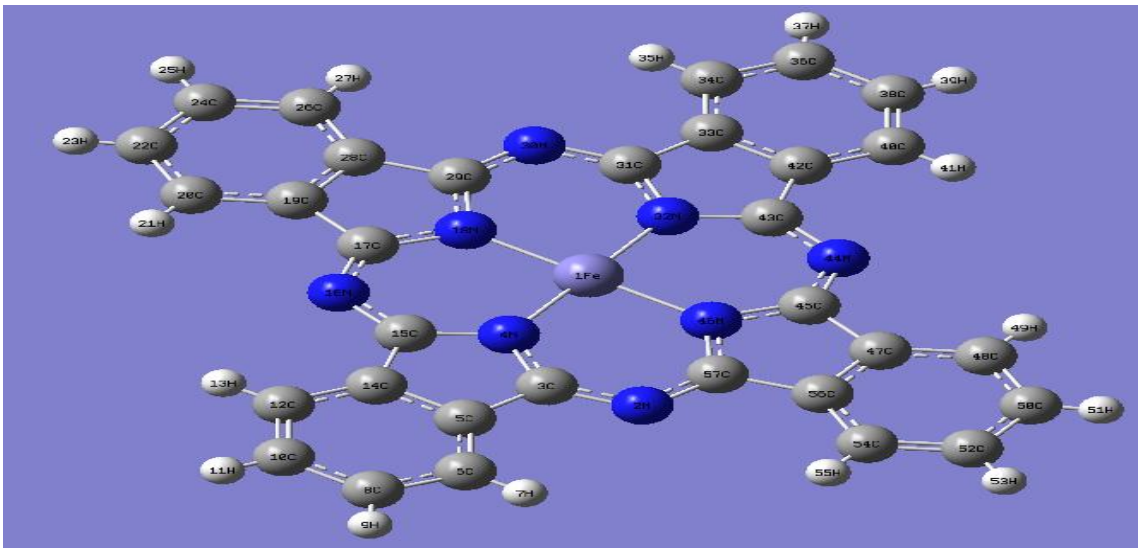
Şekil 3-26:FePc bileşiğinin deneysel yapısı (Rochford vd., 2014)

Pc halkası mükemmel düz değildir. FePc bileşiğine ait kristal veriler Çizelge 3.26' te verilmiştir.

Çizelge 3.26: FePc bileşiğine ait kristal veriler (Rochford vd., 2014)

Kapalı Formülü	$C_{32}H_{16}N_8Fe$
Uzay Grubu	Monoklinik, $P2_1/n$
Birim Hücre Boyutları	a(Å) = 14.6133(4), b(Å) = 4.78734(11), c(Å) = 17.2977(4), β(°) = 105.582(3)
Hacmi	$V(Å^3)$=1665.65(6)
Atom Numarası	Z=2
Hesaplanmış Yoğunluk	$1.619 g/cm^3$

FePc bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı Şekil 3.27'de verilmiştir. Bileşiğin nötr yük durumu ve Singlet spin durumu için stabilizasyonu yapılduktan sonra optimizasyon hesabı yapılmıştır. FePc bileşiğinin hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri sırasıyla Çizelge 3.27 ve Çizelge 3.28'de verilmektedir.



Şekil 3-27: FePc bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı

Çizelge 3.27: FePc bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri (Rochford vd., 2014)

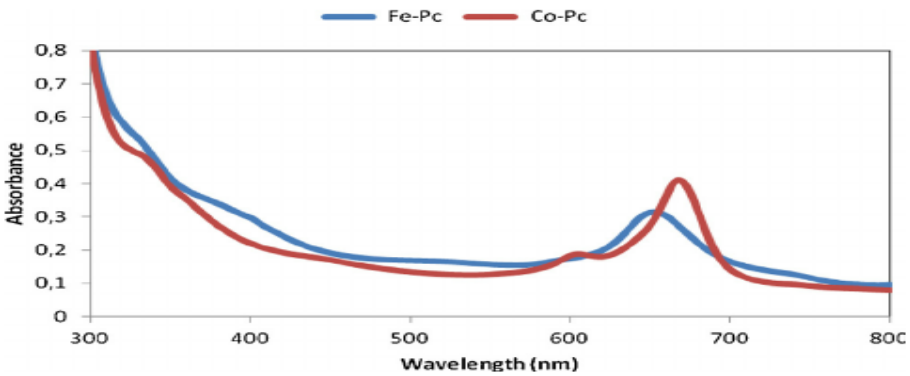
Bağ Uzunluğu(Å)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel	Teorik (DFT)
Fe- N2’	1.925	1.925	1.953
Fe- N2	1.925	1.925	1.953
Fe- N11	1.927	1.927	1.953
Fe- N11’	1.927	1.927	1.953
N1-C2	1.324	1.323	1.331
N1-C18’	1.324	1.323	1.331
C2-N2	1.382	1.374	1.393
C2-C3	1.452	1.452	1.458
N2-C9	1.374	1.382	1.393
C9-N10	1.323	1.324	1.331
N10-C11	1.323	1.325	1.331
C11-N11	1.372	1.381	1.393
C11-C12	1.449	1.453	1.458
N11-C18	1.381	1.372	1.393
C18-N1’	1.324	1.323	1.331

Çizelge 3.28: FePc bileşiğine ait bağ açısı değerleri (Rochford vd., 2014)

Bağ Açısı (°)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel	Teorik (DFT)
N2’-Fe-N2	180.00	180.00	180.00
N2’-Fe-N11’	90.87	89.12	89.96
N2-Fe-N11’	89.12	90.88	90.03
N2’-Fe-N11	89.12	90.88	90.03
N2-Fe-N11	90.87	89.12	89.96
N11’-Fe-N11	180.00	180.00	180.00
C18’-N1-C2	121.18	121.96	123.15
N1-C2-N2	127.62	128.07	127.11
N1-C2-C3	122.63	122.02	123.18
N2-C2-C3	109.73	109.90	109.70
C2-N2-Fe	127.19	125.49	126.28
C2-N2-C9	107.32	107.32	107.36
C9-N2-Fe	125.47	127.19	126.34
N2-C9-C8	109.89	109.72	109.69
N10-C9-N2	128.08	127.64	127.09
N10-C9-C8	122.00	122.64	123.20
C9-N10-C11	121.93	121.19	123.13
N10-C11-N11	127.97	127.59	127.09
N10-C11-C12	121.87	122.78	123.20

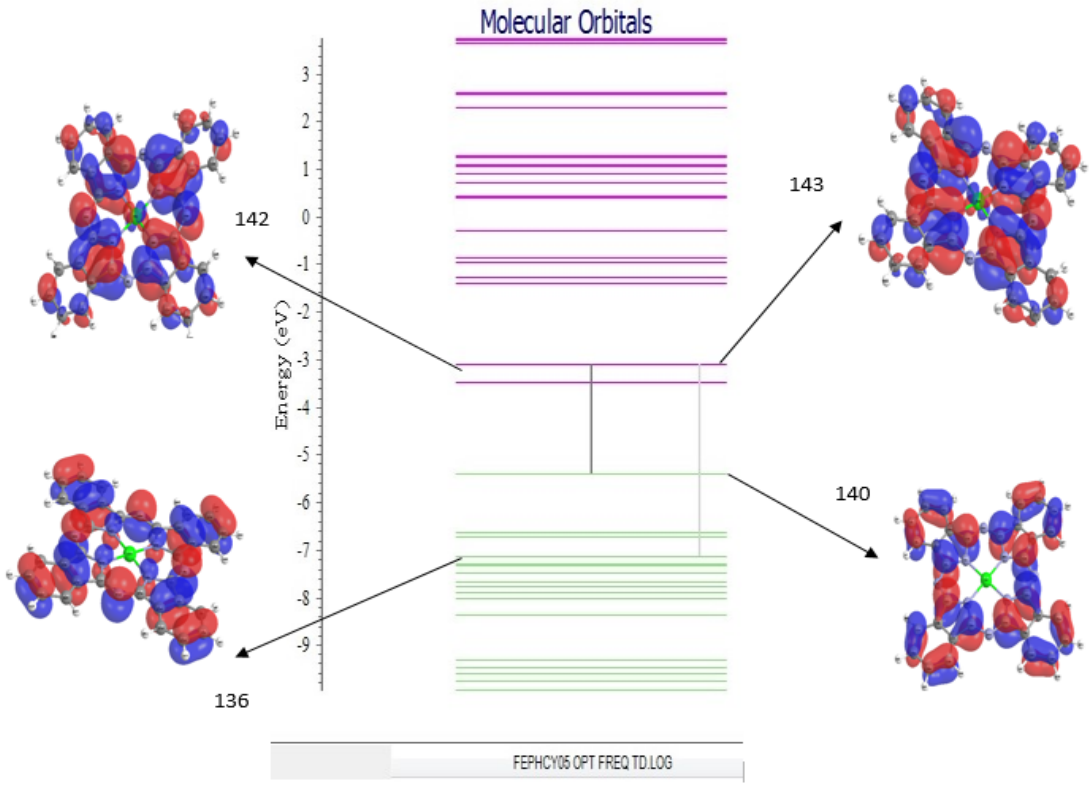
N1'-C18-N11	127.59	127.97	127.12
N1'-C18-C17	122.76	121.88	123.17
N11-C18-C17	109.67	110.14	109.70
Fe-N2-C9-C8	-178.07	-178.10	-179.93
Fe-N2-C9-N10	0.86	2.40	0.03
Fe-N11-C18-N1'	2.51	-0.90	0.18
Fe-N11-C18-C17	-177.90	177.94	-179.77
N1-C2-N2-Fe	-2.37	-0.90	-0.11
N1-C2-N2-C9	178.37	179.89	-179.99
N1-C2-C3-C4	2.02	0.60	0.03
N1-C2-C3-C8	-178.88	179.78	-179.97
C2-N2-C9-C8	1.18	1.14	-0.04
C2-N2-C9-N10	-179.86	-178.36	179.91
N2-C2-C3-C4	-178.42	-178.43	-179.99
C7-C8-C9-N10	-0.57	-2.0	0.06
N10-C11-C12-C13	0.17	-1.8	0.09
N10-C11-C12-C17	179.70	178.79	179.97
C11-N11-C18-N1'	-178.28	179.88	179.96
N11-C11-C12-C13	-178.76	178.61	-179.87
N11-C11-C12-C17	0.75	-0.83	0.005
C12-C11-N11-Fe	177.94	-177.90	179.77
C18'-N1-C2-N2	1.16	2.00	0.04
C18'-N1-C2-C3	-179.37	-176.79	-179.98

Metaloftalosiyaninlerin UV bölgesi yaklaşık 300-350 nm (B bandı) diğeri de 600-700 nm (Q bandı) görünür bölgede bulunan iki güçlü absorbsiyon bölgesine sahip tipik elektronik spektrumları göstermektedir. Oda sıcaklığında Demir ftalosiyaninin elektronik absorbsiyon spektrumu Kobalt ftalosiyanin bileşiği ile birlikte Şekil 3.28'de verilmiştir.



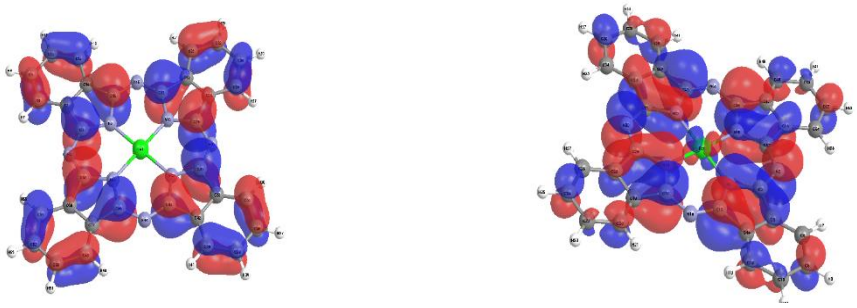
Şekil 3-28:FePc bileşiğine ait elektronik absorbsiyon spektrumu (Rochford vd., 2014)

Demir ftalosiyaninin bileşiğinin uyarılmış elektronik geçişleri TD-DFT yöntemiyle hesaplandı ve bileşiğin molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimleri Şekil 3.29'da verilmiştir..



Şekil 3-29: FePc bileşiğine ait elektronik geçişler

FePc bileşiği %95 alfa, %5 beta şekillenimine sahiptir. En yüksek pik değeri 2.159 eV enerji değeri ve 0.398 osilatör gücüne sahiptir, dalga boyu 574.616 nm dedir. Elektronik geçişler 140 atomik orbitalinden, 143 atomik orbitaline doğrudur. Şekil 3.30 incelendiğinde yük yoğunluğunun metale doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 3-30: (a)FePc bileşiğinin 140 moleküler orbitali (b) FePC bileşiğinin 143 moleküler orbitali

Elektronik geçişlerdeki 140 ve 143. Moleküler orbitallere atomik orbitallerin katkıları sırasıyla Çizelge 3.29 ve Çizelge 3.30'da verilmiştir.

Çizelge 3.29:FePc bileşiğinde 140 moleküler orbitaline ait atomik orbitallerin katkıları

C57	1py(-0.17) 1px(-0.13) $1p_z$(-0.11) $2p_y$(-0.08) $2p_x$(-0.06) $2p_z$(-0.05)
C29	1py(-0.17) 1px(-0.13) $1p_z$(-0.11) $2p_y$(-0.08) $2p_x$(-0.06) $2p_z$(-0.05)
C3	1py(0.17) 1px(0.13) $1p_z$(0.11) $2p_y$(0.08) $2p_x$(0.06) $2p_z$(0.05)
C31	1py(0.17) 1px(0.13) $1p_z$(0.11) $2p_y$(0.08) $2p_x$(0.06) $2p_z$(0.05)
C45	1py(0.17) 1px(0.13) $1p_z$(0.11) $2p_y$(0.08) $2p_x$(0.06) $2p_z$(0.05)
C17	1py(0.17) 1px(0.13) $1p_z$(0.11) $2p_y$(0.08) $2p_x$(0.06) $2p_z$(0.05)
C43	$1p_y$(-0.17) $1p_x$(-0.13) $1p_z$(-0.11) $2p_y$(-0.08) $2p_x$(-0.06) $2p_z$(-0.05)
C15	$1p_y$(-0.17) $1p_x$(-0.13) $1p_z$(-0.11) $2p_y$(-0.08) $2p_x$(-0.06) $2p_z$(-0.05)
C54	$1p_y$(0.09) $1p_x$(0.07) $1p_z$(0.06)
C26	$1p_y$(0.09) $1p_x$(0.07) $1p_z$(0.06)
C48	$1p_y$(-0.09) $1p_x$(-0.07) $1p_z$(0.06)
C20	$1p_y$(-0.09) $1p_x$(-0.07) $1p_z$(0.06)
C34	$1p_y$(-0.09) $1p_x$(-0.07) $1p_z$(0.06)
C6	$1p_y$(-0.09) $1p_x$(-0.07) 1pz(0.06)
C12	$1p_y$(0.09) $1p_x$(0.07) $1p_z$(0.06)
C40	$1p_y$(0.09) $1p_x$(0.07) $1p_z$(0.06)
C22	$1p_y$(-0.07) $1p_x$(-0.05)
C50	$1p_y$(-0.07) $1p_x$(-0.05)
C52	$1p_y$(0.07) $1p_x$(0.05)
C24	$1p_y$(0.07) $1p_x$(0.05)
C10	$1p_y$(0.07) $1p_x$(0.05)
C38	$1p_y$(0.07) $1p_x$(0.05)
C8	$1p_y$(-0.07) $1p_x$(-0.05)
C36	$1p_y$(-0.07) $1p_x$(-0.05)

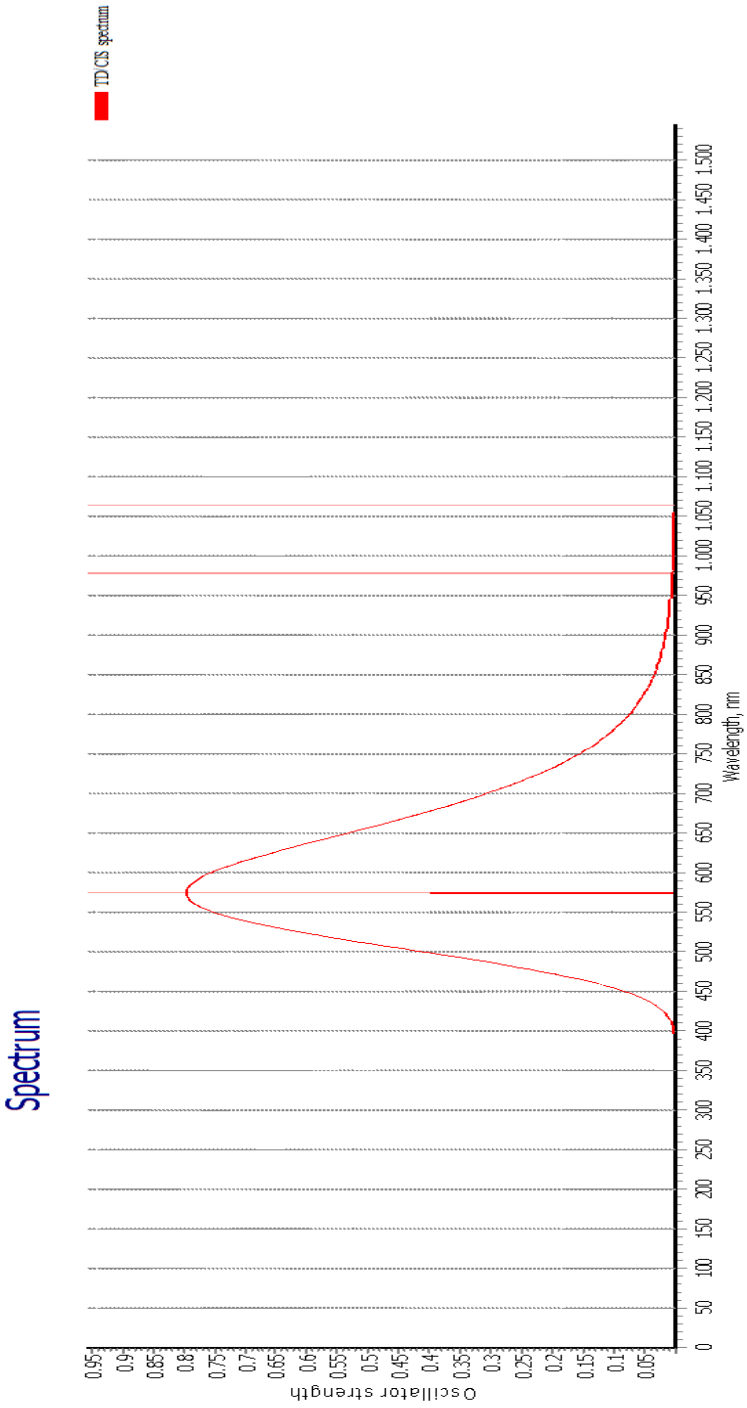
Çizelge 3.30: FePc bileşiğinde 143 moleküler orbitaline ait atomik orbitallerin katkıları

C43	$1p_y(0.18)$ $1p_x(0.14)$ $1p_z(0.12)$ $2p_y(0.11)$ $2p_x(0.08)$ $2p_z(0.07)$
C15	$1p_y(-0.18)$ $1p_x(-0.14)$ $1p_z(-0.12)$ $2p_y(-0.11)$ $2p_x(-0.08)$ $2p_z(-0.07)$
C17	$1p_y(0.18)$ $1p_x(0.14)$ $1p_z(0.12)$ $2p_y(0.11)$ $2p_x(0.08)$ $2p_z(0.07)$
C45	$1p_y(-0.18)$ $1p_x(-0.14)$ $1p_z(-0.12)$ $2p_y(-0.11)$ $2p_x(-0.08)$ $2p_z(-0.07)$
N30	$1p_y(0.18)$ $1p_x(0.14)$ $1p_z(0.12)$ $2p_y(0.12)$ $2p_x(0.10)$ $2p_z(0.08)$
N2	$1p_y(-0.18)$ $1p_x(-0.14)$ $1p_z(-0.12)$ $2p_y(-0.12)$ $2p_x(-0.10)$ $2p_z(-0.08)$
Fe1	$1d_{x^2-y^2}(-0.14)$ $1d_{xz}(-0.08)$ $1d_{3z^2-r^2}(-0.06)$
N46	$1p_y(0.10)$ $2p_y(0.09)$ $1p_x(0.08)$ $2p_x(0.07)$ $1p_z(0.07)$ $2p_z(0.06)$
N18	$1p_y(-0.10)$ $2p_y(-0.09)$ $1p_x(-0.08)$ $2p_x(-0.07)$ $1p_z(-0.07)$ $2p_z(-0.06)$
N32	$1p_y(-0.10)$ $2p_y(-0.09)$ $1p_x(-0.08)$ $2p_x(-0.07)$ $1p_z(-0.07)$ $2p_z(-0.06)$
N4	$1p_y(0.10)$ $2p_y(0.09)$ $1p_x(0.08)$ $2p_x(0.07)$ $1p_z(0.07)$ $2p_z(0.06)$
C33	$1p_y(-0.09)$ $1p_x(-0.07)$ $2p_y(-0.07)$ $1p_z(-0.06)$ $2p_x(-0.05)$
C5	$1p_y(0.09)$ $1p_x(0.07)$ $2p_y(0.07)$ $1p_z(0.06)$ $2p_x(0.05)$
C28	$1p_y(-0.09)$ $1p_x(-0.07)$ $2p_y(-0.06)$ $1p_z(-0.06)$ $2p_x(-0.05)$
C56	$1p_y(0.09)$ $1p_x(0.07)$ $2p_y(0.06)$ $1p_z(0.06)$ $2p_x(0.05)$
C36	$1p_y(0.08)$ $1p_x(0.06)$ $2p_y(0.05)$ $1p_z(0.05)$
C8	$1p_y(-0.08)$ $1p_x(-0.06)$ $2p_y(-0.05)$ $1p_z(0.05)$
C52	$1p_y(-0.08)$ $1p_x(-0.06)$ $2p_y(-0.05)$ $1p_z(-0.05)$
C24	$1p_y(0.08)$ $1p_x(0.06)$ $2p_y(0.05)$ $1p_z(0.05)$
C31	$1p_y(-0.06)$ $1p_x(-0.05)$
C3	$1p_y(0.06)$ $1p_x(0.05)$
C40	$1p_y(-0.06)$ $1p_x(-0.05)$
C12	$1p_y(0.06)$ $1p_x(0.05)$
C48	$1p_y(0.06)$
C20	$1p_y(-0.06)$
C29	$1p_y(-0.06)$
C57	$1p_y(0.06)$

FePc bileşiğine ait uyarılmış durumlar Çizelge 3.31'de ve UV-vis elektonik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3.31: FePc bileşiğine ait uyarılmış durum ve orbital geçişleri

Uyarılmış Durum	Enerji (eV)	Osilatör Gücü	Orbital Geçişleri		λmax(nm)
12	2.159	0.398	140→143	0.97	574.350
			136→142	-0.23	



Şekil 3-31: Gaz fazında hesaplanan FePc bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu

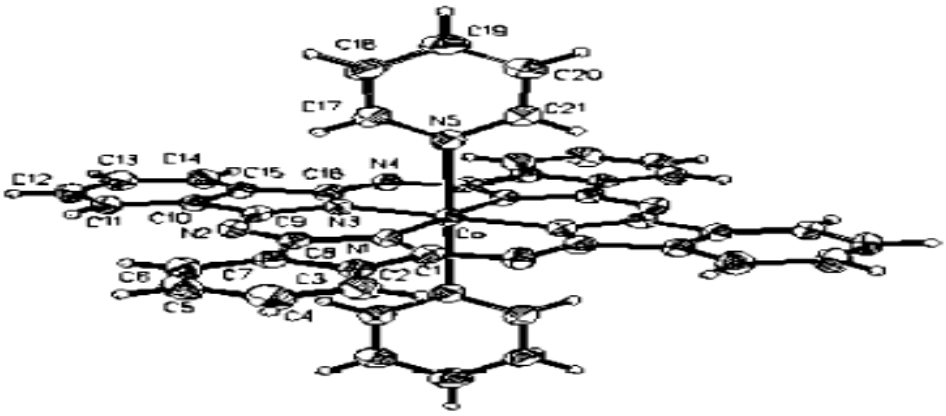
3.3. Co(Pc) Bileşikleri

Kobalt ftalosiyaninato bileşikleri görüntüleme cihazlarında görsel pigmentler, gaz sensörleri için organik yarı iletkenler ve diğer ftalosiyanin komplekslerinde olduğu gibi fotodinamik kanser terapisi için fotosensör olarak kullanılmalarından dolayı oldukça dikkat çekicidirler. Bu tezde $CoPc(py)_2$ ve $CoPc(CN)_2$ bileşikleri ele alınacaktır.

3.3.1. $CoPc(py)_2$ Bileşiği

$CoPc(py)_2$ bileşiği, $FePc(py)_2$ bileşiği ile aynı yapıdadır. Metal katyon görevini üstlenen kobalt inversiyon merkezinde yer almaktadır, bu da molekülü simetrik merkezli bir yapıya getirmektedir. $CoPc(py)_2$ bileşiğinde ftalosiyaninato (2-) makrosiklik yapısının merkezinde metal iyonu ve dört koordinasyonlu izoindol azot atomu bir düzlem üzerinde uzanmaktadır.

$CoPc(py)_2$ ile ilgili ele alınan çalışma Jan Janczak, Ryszard Kubiak tarafından 2003 yılında yapılan $CoPc(py)_2$ bileşiğinin deneysel çalışmasıdır. Dipiridlenmiş ftalosiyaninato (2-) kobalt (II) bileşiğinin deneysel yapısı Şekil 3.32'de verilmiştir.



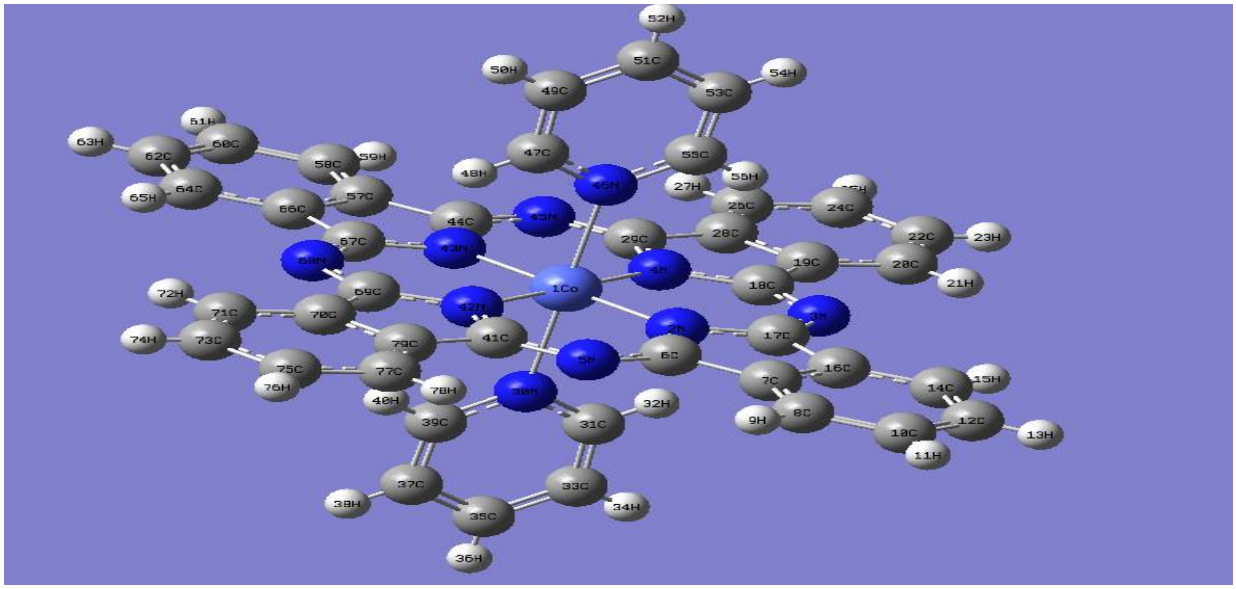
Şekil 3-32:$CoPc(py)_2$ bileşiğinin deneysel geometrik yapısı (Jan J. , vd., 2002)

$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait bazı kristal veriler Çizelge 3.32'de verilmiştir.

Çizelge 3.32:$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait kristal veriler (Jan J. , vd., 2002)

Kapalı Formülü	$C_{32}H_{16}N_8Co(C_5H_5N)_2$
Uzay Grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Birim Hücre Boyutları	a(Å) = 9.865(2), b(Å) = 19.904(4), c(Å) = 9.142(2), β(°) = 112.10(3)
Hacmi	$V(Å^3)$=1663.8(6)
Atom Numarası	Z=2
Hesaplanmış Yoğunluk	1.457 g/cm^3

$CoPc(py)_2$ bileşiğinin geometrik yapısı Şekil 3.33'de gösterilmiştir. Bileşiğin nötr yük durumu ve Doublet spin durumu için stabilizasyonu yapıldıktan sonra optimizasyon hesabı yapılmıştır. $CoPc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri sırasıyla Çizelge 3.33 ve Çizelge 3.34'te verilmektedir.



Şekil 3-33: $CoPc(py)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik şekli

Çizelge 3.32: $CoPc(py)_2$ bileiğine ait bağ uzunluk değerleri (Jan J. , vd., 2002)

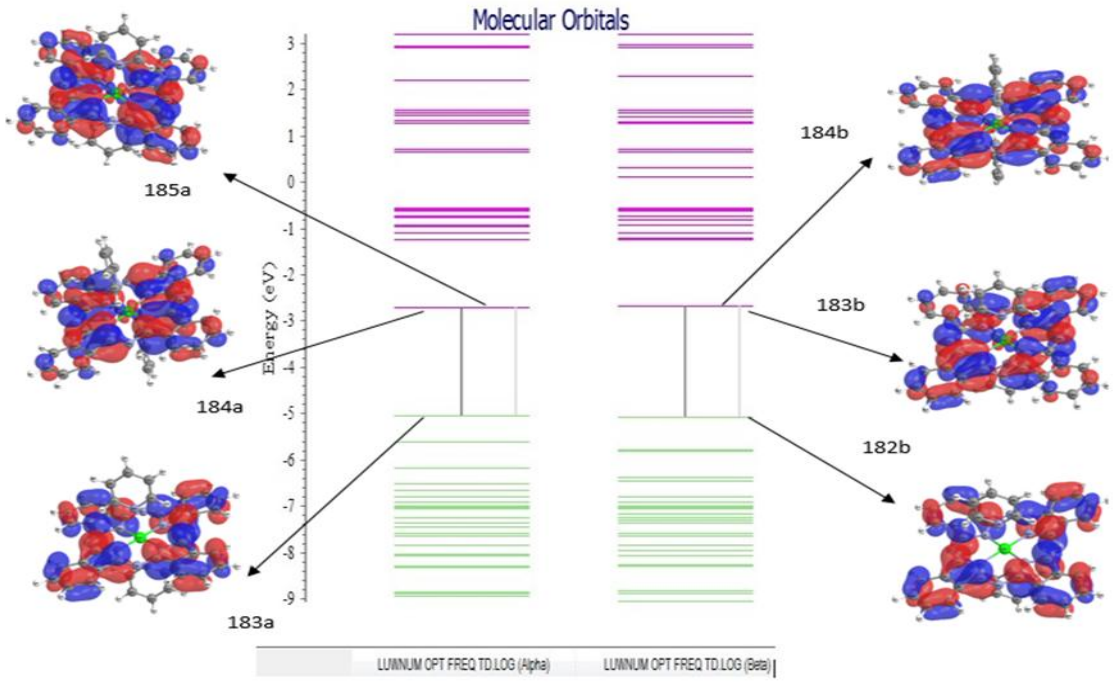
Bağ Uzunluğu(Å)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel (Jan vd..,(2002))	Teorik (DFT)
Co-N1	1.930	1.930	1.955
Co-N3	1.929	1.931	1.955
Co-N5	2.340	2.340	2.349
N1-C1	1.375	1.376	1.386
N1-C8	1.377	1.376	1.387
N2-C8	1.326	1.333	1.334
N2-C9	1.327	1.329	1.334
N3-C9	1.375	1.376	1.387
N3-C16	1.376	1.377	1.386
N4-C1’	1.329	1.327	1.331
N4-C16	1.333	1.327	1.331

Çizelge 3.34:$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait bağ açısı değerleri (Jan J. , vd., 2002)

Bağ Açısı (°)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel (Jan vd..,(2002))	Teorik (DFT)
N1-Co-N3	89.98	90.01	89.62
N1-M-N3’	90.01	89.99	90.37
N1-M-N5	90.67	91.28	89.96
N1-M-N5’	89.32	88.72	90.03
N3-M-N5	91.28	89.33	90.10
N3-M-N5’	88.71	90.67	89.89

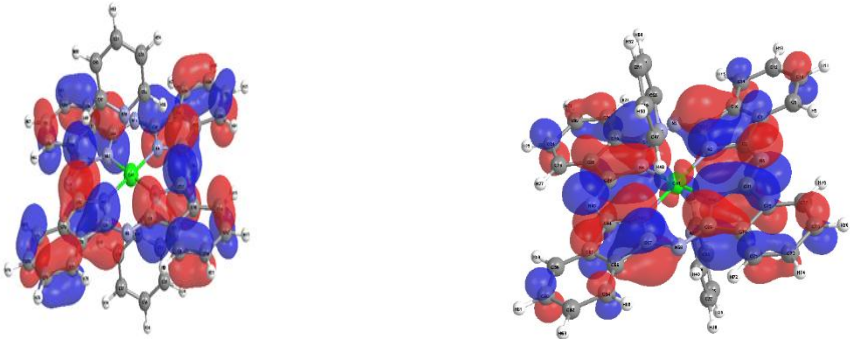
$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan geometrik yapı parametreleri sonuçları, $FePc(py)_2$ ve $MnPc(py)_2$ bileşikleriyle tezin tartışma ve sonuç kısmında ayrıntılı şekilde karşılaştırlmıştır.

$CoPc(py)_2$ bileşiğinin uyarılmış elektronik geçişleri TD-DFT yöntemiyle hesaplandı ve bileşiğin molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimleri Şekil 3.34'te verilmiştir.



Şekil 3-34: $CoPc(py)_2$ bileşiğine ait elektronik geçişler

$CoPc(py)_2$ bileşiği %58 alfa, %46 beta şekillenimine sahiptir. En yüksek pik değeri 1.351 eV enerji değeri ve 0.0003 osilatör gücüne sahiptir, dalga boyu 917.659 nm dedir. Elektronik geçişler 183a moleküler orbitalinden 184a moleküler orbitaline doğrudur. Şekil 3.35 incelendiğinde yük yoğunluğunun metale doğru kaydığı gözlenmektedir.



Şekil 3-35: (a) $CoPc(py)_2$ bileşiğinin 183a moleküler orbitali (b) $CoPc(py)_2$ bileşiğinin 184a moleküler orbitali

Elektronik geçişlerdeki 183a ve 184a moleküler orbitallerine atomik orbital katkıları sırasıyla Çizelge 3.35 ve Çizelge 3.36'te verilmiştir.

Çizelge 3.35: $CoPc(py)_2$ bileşiğinde 183a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları

C67	$1p_x(-0.17)\ 1p_y(0.17)\ 2p_x(-0.09)\ 2p_y(0.08)$	C8	$1p_x(-0.09)\ 1p_y(0.08)$
C17	$1p_x(-0.17)\ 1p_y(0.17)\ 2p_x(-0.09)\ 2p_y(0.08)$	C58	$1p_x(-0.09)\ 1p_y(0.08)$
C44	$1p_x(0.17)\ 1p_y(-0.17)\ 2p_x(0.08)\ 2p_y(-0.08)$	C26	$1p_x(0.08)\ 1p_y(-0.08)$
C6	$1p_x(0.17)\ 1p_y(-0.17)\ 2p_x(0.08)\ 2p_y(-0.08)$	C77	$1p_x(0.08)\ 1p_y(-0.08)$
C29	$1p_x(-0.17)\ 1p_y(0.17)\ 2p_x(-0.08)\ 2p_y(0.08)$	C60	$1p_x(-0.07)\ 1p_y(0.06)$
C41	$1p_x(-0.17)\ 1p_y(0.17)\ 2p_x(-0.08)\ 2p_y(0.08)$	C10	$1p_x(-0.07)\ 1p_y(0.06)$
C69	$1p_x(0.17)\ 1p_y(-0.17)\ 2p_x(0.09)\ 2p_y(-0.08)$	C24	$1p_x(0.07)\ 1p_y(-0.07)$
C18	$1p_x(0.17)\ 1p_y(-0.17)\ 2p_x(0.09)\ 2p_y(-0.08)$	C75	$1p_x(0.07)\ 1p_y(-0.07)$
C14	$1p_x(0.09)\ 1p_y(-0.08)$	C62	$1p_x(0.06)\ 1p_y(-0.06)$
C64	$1p_x(0.09)\ 1p_y(-0.08)$	C12	$1p_x(0.06)\ 1p_y(-0.06)$
C71	$1p_x(-0.09)\ 1p_y(0.08)$	C73	$1p_x(-0.06)\ 1p_y(0.06)$
C20	$1p_x(-0.09)\ 1p_y(0.08)$	C22	$1p_x(-0.06)\ 1p_y(0.06)$

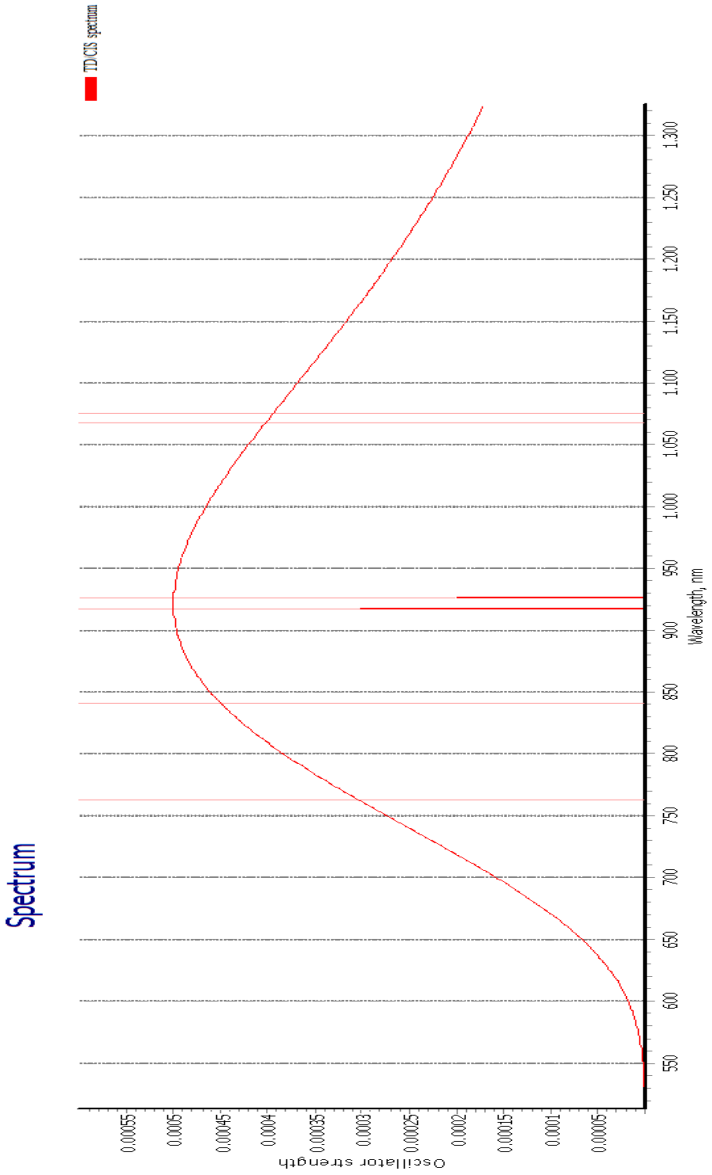
Çizelge 3.36: $CoPc(py)_2$ bileşiğinde 184a moleküler orbitaline atomik orbitallerin katkıları

N45	$1p_x(-0.18)$ $1p_y(0.18)$ $2p_x(-0.12)$ $2p_y(0.12)$	N4	$1p_x(0.11)$ $1p_y(-0.11)$ $2p_y(-0.09)$
N5	$1p_x(0.18)$ $1p_y(-0.18)$ $2p_x(0.12)$ $2p_y(-0.12)$	N42	$1p_x(-0.11)$ $1p_y(0.11)$ $2p_y(0.09)$
C67	$1p_x(-0.17)$ $1p_y(0.17)$ $2p_x(-0.11)$ $2p_y(0.11)$	N43	$1p_x(0.10)$ $1p_y(-0.10)$ $2p_x(0.09)$ $2p_y(-0.09)$
C17	$1p_x(0.17)$ $1p_y(-0.17)$ $2p_x(0.11)$ $2p_y(-0.11)$	N2	$1p_x(-0.10)$ $1p_y(0.10)$ $2p_x(-0.09)$ $2p_y(0.09)$
C69	$1p_x(0.17)$ $1p_y(-0.17)$ $2p_x(0.11)$ $2p_y(-0.11)$	C57	$1p_x(0.09)$
C18	$1p_x(-0.17)$ $1p_y(0.17)$ $2p_x(-0.11)$ $2p_y(0.11)$	C7	$1p_x(-0.09)$
Co1	$1d_{xz}(0.12)$ $1d_{yz}(-0.12)$	C79	$1p_y(0.09)$
C28	$1p_y(-0.09)$	C60	$1p_x(0.08)$ $1p_y(0.08)$
C24	$1p_x(-0.08)$	C75	$1p_x(0.08)$
C10	$1p_y(-0.08)$		

$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durum ve orbital geçişleri Çizelge 3.37'da ve UV-vis elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.36'da verilmiştir.

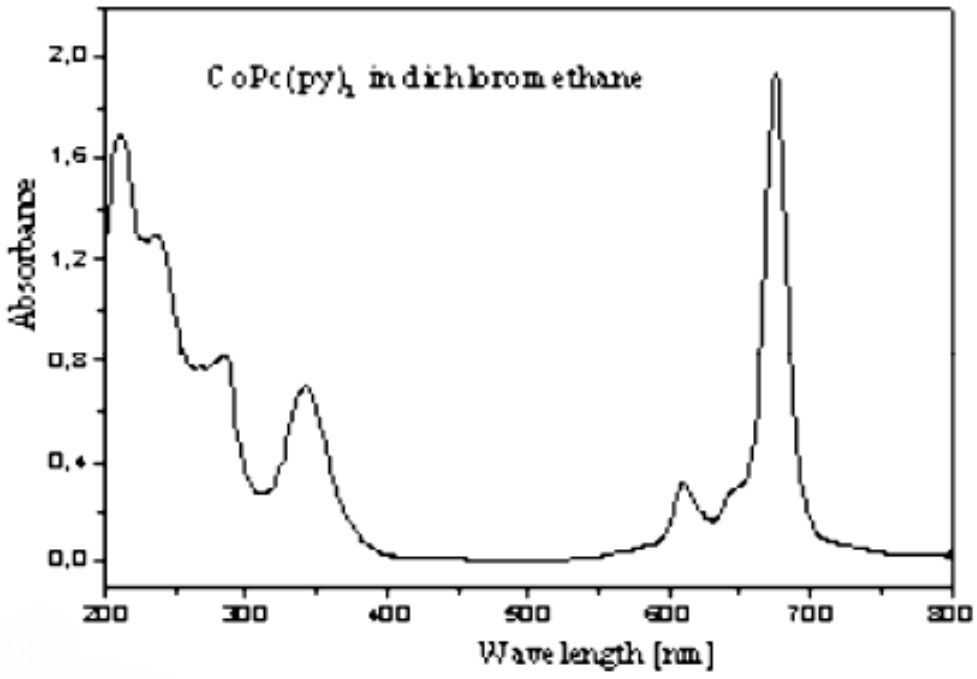
Çizelge 3.37: $CoPc(py)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durumlar

Uyarılmış Durum	Enerji (eV)	Osilatör Gücü	Orbital Geçişleri		λmax(nm)
4	1.351	0.0003	183a→184a	0.72	917.659
			183a→185a	0.11	
			182b→184b	0.67	
			182b→183b	0.16	



Şekil 3-36: Gaz fazında hesaplanan $CoPc(py)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu

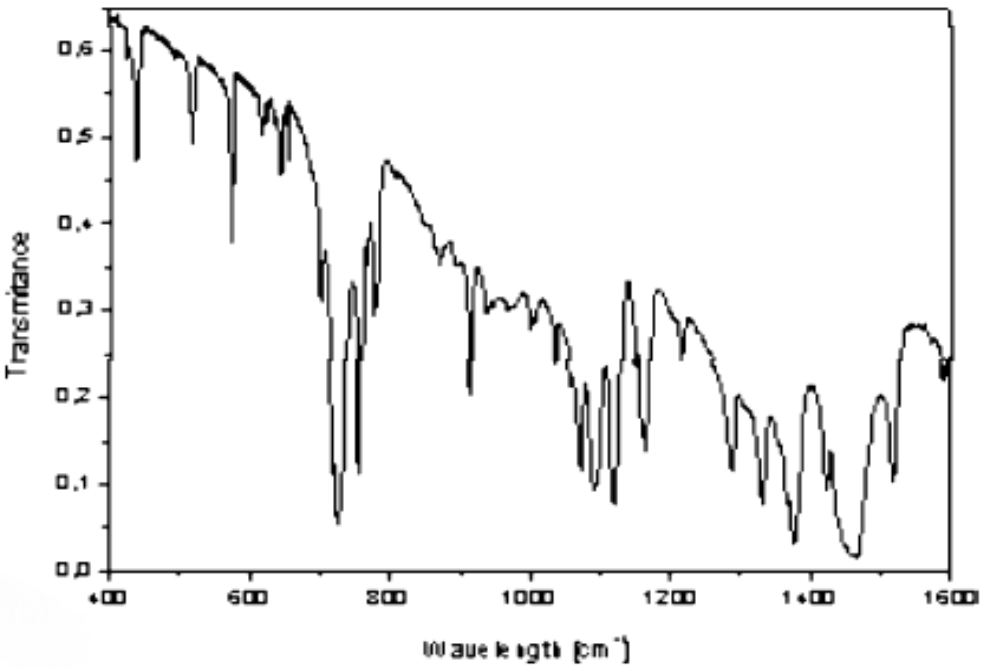
$CoPc(py)_2$ bileşiğinin incelendiği deneysel çalışmada, bileşiğin oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının tahmini için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Diklorometan çözeltisinde $CoPc(py)_2$ bileşiğinin elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.37'de verilmiştir.



Şekil 3-37:$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait elektronik absorbsiyon spektrumu (Jan J. , vd., 2002)

$FePc(py)_2$ bileşiğinde olduğu gibi D_{4h} simetrisine sahip teorik hesaplamalar 200-800 nm aralığındaki spektral bölgede beş farklı bantta (Q, B, N, L ve C) gözlemlenir. Q bandı HOMO ile LUMO arasındaki uyarıma karşılık gelir. Q bandı ftalosiyaninato ligandı için karakteristiktir. Şekil 3.38 de görüldüğü gibi $CoPc(py)_2$ spektrumundaki Q bandı ikiye ayrılmıştır. Aynı durum $FePc(py)_2$ bileşiği için de geçerlidir. Q bandının ayrılma değeri yaklaşık olarak 60 nm ye eşittir ve muhtemelen uyarılmış haldeki titreşim çiftlenimi nedeniyledir *(Jan J. , vd., 2002).*

Özellikle düşük frekanslı spektroskobik bölgedeki titreşim özellikleri, metal oksidasyon durumundaki yansıma değişiklikleri ve merkezi metali çevreleyen simetri hakkında bilgi sağlayabildikleri için M-N koordinasyon bağ kuvvetinde stereokimyasal özelliklerle ilişkilendirilebilirler. Bu nedenle bu yöntem demir ftalosiyaninato ve kobalt ftalosiyaninato kompekslerinin karakterizasyonu için kullanılmıştır.Orta frekans bölgesi 1600-400 cm^{-1} aralığında $CoPc(py)_2$ bileşiğinin deneysel IR-spektrumu Şekil 3.38'te verilmiştir.



Şekil 3-38:$CoPc(py)_2$ bileşiğinin deneysel IR spektrumu (Jan J. , vd., 2002).

ν(Fe- N(pc)) gerilme titreşim frekansı eksenel koordine olmuş piridin molekülünden güçlü şekilde etkilenirken, β-CoPc de ν(Co- N(pc)) gerilme titreşim frekansı CoPc(py)2 deki gibi neredeyse aynıdır. Bu durum ligandlı ($FePc(py)_2$) bileşiğindeki taban durum konfigrasyonunun ligandlı olmayan β-FePc demir fitalosiyaninde olana göre değişmiş olmasındandır. $CoPc(py)_2$ ve $FePc(py)_2$ bileşikleri arasında taban durum konfigrasyon farkı aynı zananda bu bileşikler arasındaki M-N(pc) enerjisindeki farkı da açıklar (Jan vd., 2002) .

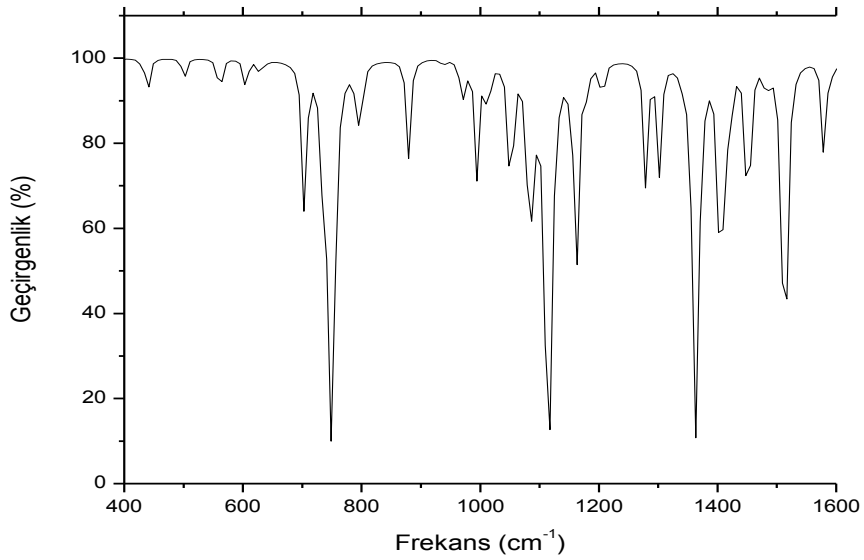
$CoPc(py)_2$ bileşiğinin optimize edilmiş yapsı DFT metoduyla aynı spin ve yük durumu için IR frekans hesabı yapılmıştır. Bileşiğe ait titreşim modları deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak Çizelge 3.38 de verilmiştir.

Çizelge 3.38:$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait titreşim modları (Jan J. , vd., 2002)

Deneysel	Teorik	Titreşim Türleri
1519(m)	1543.90	ν(C-C) (pirol)
1480(m)	1479.20	ν(C-C) (piridin)
1463(vs)	1479	ν(C-C) (piridin)
1421(m)	1420.33	ν(C-C) (izoindol)
1378(vs)	1330.70	ν(C-C) (piridin)
1328(m)	1345.63	ν(C-C) (izoindol)
1286(m)	1228.68	ν(C-N) (izoindol)
1216(w)	1252.50	ν(C-N) (piridin)
1165(m)	1160.57	ν(C-N) (düzlem)
1158(m)	1199.63	β (C-H) (piridin içinde bükülme)
1120(s)	1135.05	β (C-H) (düzlem içinde bükülme)
1097(m)	1095.49	ν(C-N) (piridin)
1091(s)	1061.39	ν(C-N) (pirol içinde gerilme)
1072(m)	1036.05	β (C-H) (düzlem içinde bükülme)
1034(w)	1020.87	β (C-H) (piridin içinde bükülme)
935(w)	1013.78	ν(C-N) (piridin)
913(w)	926.95	γ (C-H) (düzlem dışı burkulma)
868(w)	830.98	γ (C-H) (düzlem dışı sallanma)
775(m)	767.08	ν(C-N)
754(m)	761.54	γ (C-H) (düzlem dışı burkulma)

737(m)	733.47	γ (C-H) (piridin)
727(vs)	729.53	γ (C-H) (düzlem dışı burkulma)
641(w)	634.65	ϕ (C-C) (Makrosiklik halka deformasyonu)
572(m)	567.34	ϕ (C-C) (Makrosiklik halka deformasyonu)

$CoPc(py)_2$ bileşiğine ait hesaplanan IR-spektrum grafiği Şekil 3.39'da gösterilmiştir.



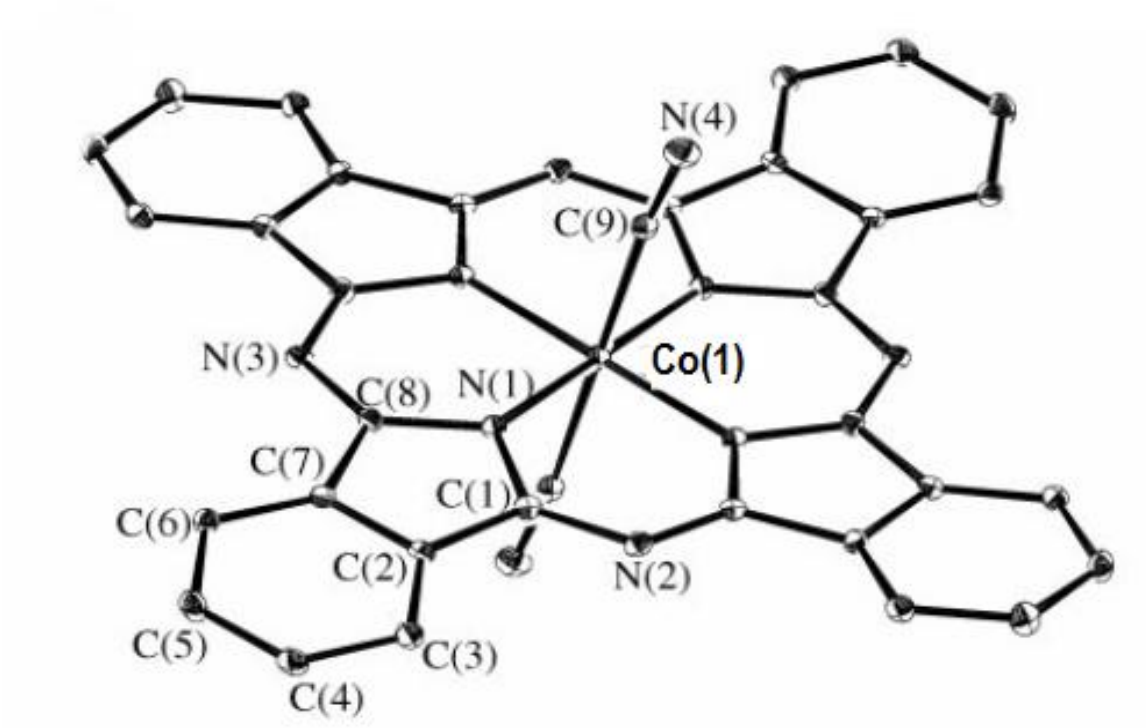
Şekil 3-39: $CoPc(py)_2$ bileşiğine ait gaz fazındaki IR spektrumu

Aromatik C-H gerilme titreşimleri $3200 - 3270\ cm^{-1}$ bölgesinde görülmüştür. C-H düzlem içi bükülme ve düzlem dışı bükülme titreşimleri sırasıyla $1200 - 1135\ cm^{-1}\ ve\ 700 - 1050\ cm^{-1}$ aralığındadır. Sallanma ve büküm tipi

titreşimler ise $700 - 1250\ cm^{-1}$ aralığında görülmüştür. C≡N germe modları için $767\ cm^{-1}$,$1095\ cm^{-1}, 1160\ cm^{-1}, 1228\ cm^{-1} ve\ 1252\ cm^{-1}$ değerlerinde bir band görülmektedir.

3.3.2. CoIII(Pc)$(CN)_2$ Bileşiği

Kobalt ftalosiyaninato kompleksleri ile ilgili incelenen ikinci çalışma 2001 yılında Masaki Matsuda ve arkadaşları tarafından yapılan Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin deneysel çalışmasıdır. İncelenen makale kobalt(III) ftalosiyanin kompleksi olan $(PTMA)_x$[Co(III)(Pc)$(CN)_2$].y(solvent) (PTMA= feniltrimetilamonyum) bileşiğinin $[Co^{III}(Pc)(CN)_2]$. yapısal çalışmasıdır. Bileşiğin deneysel yapısı Şekil 3.40'da verilmiştir.



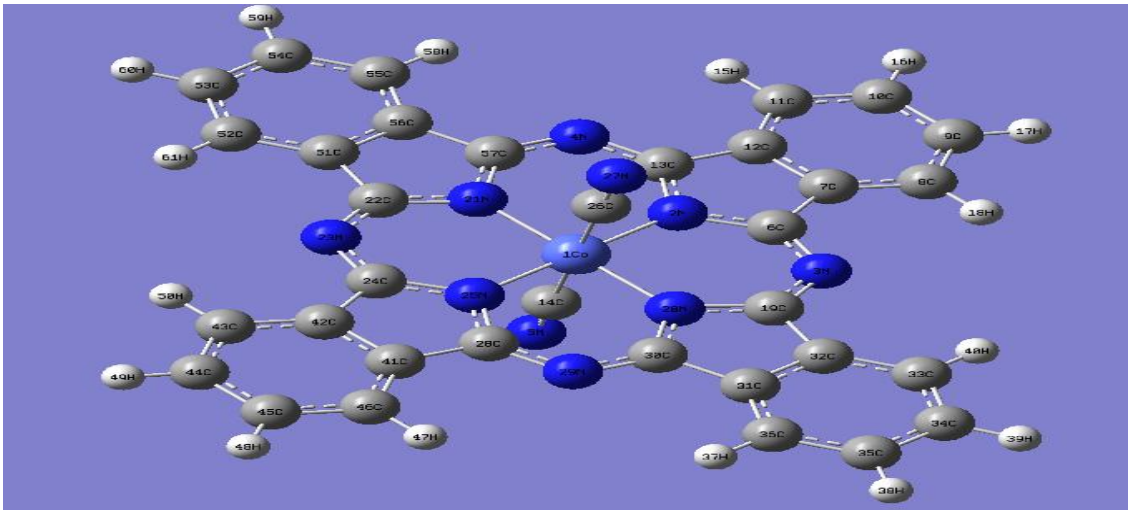
Şekil 3-40: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin deneysel yapısı (Masaki vd., 2001)

Önceden incelediğimiz Fe(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin aksine metal kobalt(III) olduğunda oktehedral ligand alanı düşük spinli d^6 konfigürasyonunu gösterir ve manyetik değildir. $Co^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğe ait bazı kristal veriler Çizelge 3.39'de verilmiştir.

Çizelge 3.39: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait kristal veriler (Masaki vd., 2001)

Kapalı Formülü	$C_{40.5}H_{26}N_{11.5}Co$
Uzay Grubu	Ortorombik, Pnnm
Birim Hücre Boyutları	a(Å) = 13.871(1), b(Å) = 7.350(1), c(Å) = 16.296(1)
Hacmi	V($Å^3$)=1661.3(1)
Atom Numarası	Z=2

Tezin bu kısmında Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin spin durumu Singlet ve yük (-1) alınarak önce stabilizasyonu ve ardından geometrik optimizasyonu yapılmıştır. $Co^{III}(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı Şekil 3.41'da gösterilmiştir. Bileşiğin hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri sırasıyla Çizelge 3.40 ve Çizelge 3.41' de verilmektedir.



Şekil 3-41: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin hesaplanan geometrik yapısı

Çizelge 3-40: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait bağ uzunluk değerleri (Masaki vd., 2001)

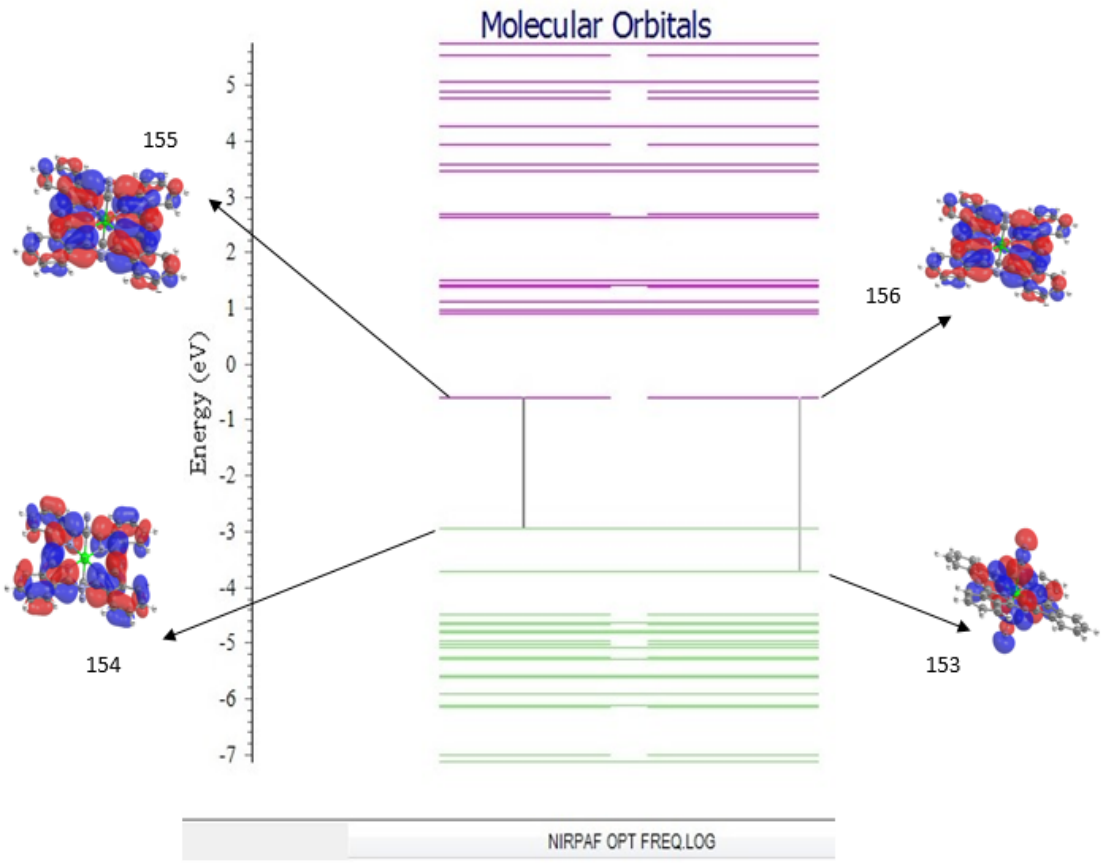
Bağ Uzunluğu(Å)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel *(Masaki vd..,,(2001))*	Teorik (DFT)
Co-N1	1.932	1.922	1.955
Co-C9	1.945	1.943	1.928
Co-C9	1.945	1.943	1.928
N1-C1	1.370	1.368	1.381
N1-C8	1.373	1.370	1.381
N2-C1	1.327	1.324	1.330
N2-C1	1.327	1.324	1.330
N3-C8	1.324	1.318	1.330
N3-C8	1.324	1.318	1.330
N4-C9	1.148	1.147	1.189

Çizelge 3.41: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait bağ açısı değerleri (Masaki vd., 2001)

Bağ Açısı (°)	Teorik (TD-DFT)	Deneysel *(Masaki vd..,,(2001))*	Teorik (DFT)
N1-Co-N1’	90.00	89.40	89.99
N1-Co-N1’	89.99	90.60	90.00
N1-Co-N1	180.00	180.00	180.00
N1-Co-C9	93.26	93.00	90.00
N1’-Co-C9	86.73	87.00	89.99
N1-Co-N1	180.00	180.00	180.00
N1’-Co-N1	89.99	90.60	90.00
N1-Co-C9	93.26	93.00	90.00
N1’-Co-C9	86.73	87.00	89.99
N1-Co-N1	90.00	89.4	89.99
C9-Co-C9	180.00	180.0	180.00
Fe-N1-C1	126.13	125.6	125.98
Fe-N1-C8	126.01	126.5	125.98
C1-N1-C8	107.37	107.4	108.03
C1-N2-C1	121.23	121.0	122.44
C8-N3-C8	121.81	121.1	122.44
N1-C1-N2	128.10	128.4	127.79
N1-C1-C2	109.91	109.6	109.57
N2-C1-C2	121.95	121.9	122.63
N1-C8-N3	127.86	128.1	127.79
N1-C8-C7	109.55	109.9	109.57
N3-C8-C7	122.51	122.0	122.63
Fe-C9-N4	174.27	174.1	179.99

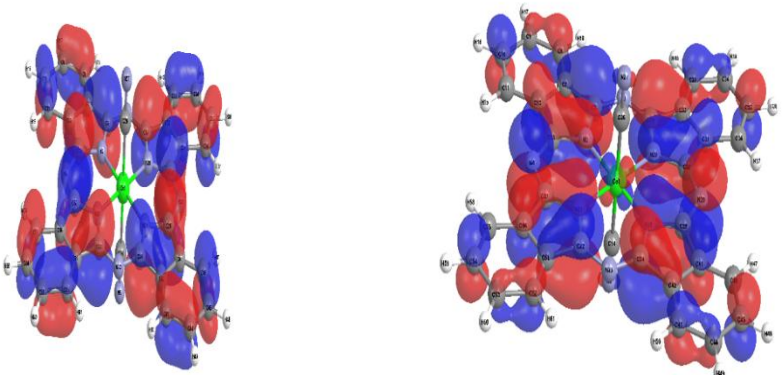
Çizelge 3.40 ve Çizelge 3.41'den görüldüğü gibi Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin geometrik yapısı bileşiğin deneysel yapısıyla oldukça yakındır.

Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğinin uyarılmış elektronik geçişleri TD-DFT yöntemiyle hesaplanmış ve bileşiğin molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimleri Şekil 3.42'de verilmiştir.



Şekil 3-42: Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiğine ait elektronik geçişler

Co(III)(Pc)$(CN)_2$ bileşiği %78 alfa, %21 alfa şekillenimine sahiptir. En yüksek pik değeri 2.114 eV enerji değeri ve 0.266 osilatör gücüne sahiptir ve dalga boyu 586.383 nm dedir. Bileşiğin hesaplanan elektronik geçişlere ait 154 ve 155. moleküler orbitalleri Şekil 3.43'de gösterilmiştir.



Şekil 3-43: (a) Co(III)(Pc)(CN)$_2$ bileşiğinin 154 moleküler orbitali (b) Co(III)(Pc)(CN)$_2$ bileşiğinin 155 moleküler orbitali

Moleküler orbital şekillenimlerine bakıldığında elektron yoğunluğunun metale ve ligandlara doğru kaydığı gözlenmektedir. Co(III)(Pc)(CN)$_2$ bileşiğinin 154 ve 155 moleküler orbitallerine atomik orbitallerin katkısı sırasıyla Çizelge 3.42 ve Çizelge 3.43'de verilmiştir.

Çizelge 3.42: Co(III)(Pc)(CN)$_2$ bileşiğinin 154 moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

C24	$1p_x$(-0.24) $2p_x$(-0.11)	C33	$1p_x$(-0.11) $2p_x$(-0.06)	C8	$1p_x$(0.11) $2p_x$(0.06)	C46	$1p_x$(-0.11) $2p_x$(-0.06)
C22	$1p_x$(0.24) $2p_x$(0.11)	C36	$1p_x$(0.11) $2p_x$(0.06)	C43	$1p_x$(0.11) $2p_x$(0.06)	C52	$1p_x$(-0.11) $2p_x$(-0.06)
C6	$1p_x$(-0.24) $2p_x$(-0.11)	C11	$1p_x$(-0.11) $2p_x$(-0.06)	C55	$1p_x$(0.11) $2p_x$(0.06)	C45	$1p_x$(-0.09) $2p_x$(-0.06)
C30	$1p_x$(-0.24) $2p_x$(-0.11)	C35	$1p_x$(0.09) $2p_x$(0.06)	C10	$1p_x$(-0.09) $2p_x$(-0.06)	C54	$1p_x$(0.09) $2p_x$(0.06)
C28	$1p_x$(0.24) $2p_x$(0.11)	C44	$1p_x$(0.09) $2p_x$(0.06)	C53	$1p_x$(-0.09) $2p_x$(-0.06)	C9	$1p_x$(0.09) $2p_x$(0.06)
C57	$1p_x$(-0.24) $2p_x$(-0.11)	C34	$1p_x$(-0.09) $2p_x$(-0.06)	C31	$1p_x$(-0.06)	C12	$1p_x$(0.06)
C19	$1p_x$(0.24) $2p_x$(0.11)	C51	$1p_x$(0.06)	C42	$1p_x$(-0.06)	C32	$1p_x$(0.06)
C13	$1p_x$(0.24) $2p_x$(0.11)	C41	$1p_x$(0.06)	C7	$1p_x$(-0.06)	C56	$1p_x$(-0.06)

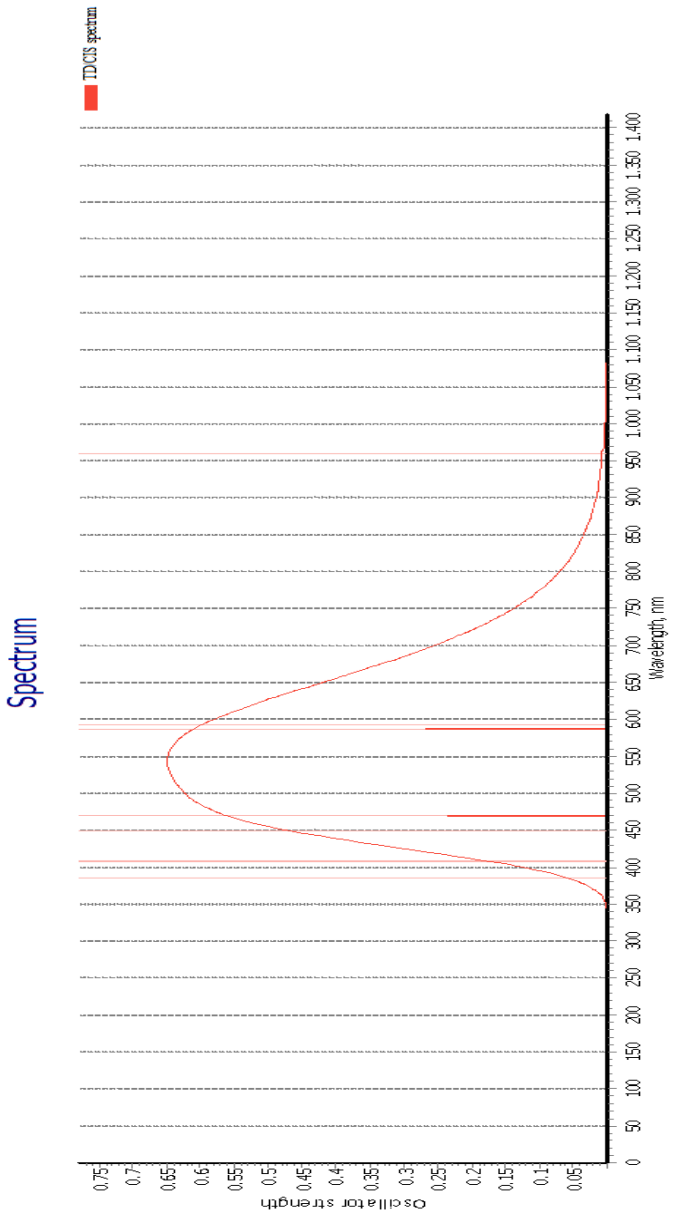
Çizelge 3.43: $Co(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğinin 155 moleküler orbitaline atomik orbital katkıları

N29	$1p_x(0.25)$ $2p_x(0.17)$	Co1	$1d_{xy}(-0.13)$	C56	$1p_x(0.13)$ $2p_x(0.10)$	C12	$1p_x(0.13)$ $2p_x(0.10)$
N4	$1p_x(-0.25)$ $2p_x(-0.17)$	C31	$1p_x(-0.13)$ $2p_x(-0.10)$	C41	$1p_x(-0.13)$ $2p_x(-0.10)$	C54	$1p_x(-0.11)$ $2p_x(-0.09)$
C6	$1p_x(-0.25)$ $2p_x(-0.14)$	C10	$1p_x(-0.11)$ $2p_x(-0.09)$	C35	$1p_x(0.11)$ $2p_x(0.09)$	C45	$1p_x(0.11)$ $2p_x(0.09)$
C24	$1p_x(0.25)$ $2p_x(0.14)$	C28	$1p_x(-0.09)$	C57	$1p_x(0.09)$	C30	$1p_x(-0.09)$
C22	$1p_x(-0.25)$ $2p_x(-0.14)$	C43	$1p_x(-0.09)$ $2p_x(-0.06)$	C13	$1p_x(0.09)$	C52	$1p_x(0.09)$ $2p_x(0.06)$
C19	$1p_x(0.25)$ $2p_x(0.14)$	C33	$1p_x(-0.09)$ $2p_x(-0.06)$	C8	$1p_x(0.09)$ $2p_x(0.06)$	C7	$1p_x(-0.08)$ $2p_x(-0.06)$
N21	$1p_x(0.15)$ $2p_x(0.12)$	C42	$1p_x(0.08)$ $2p_x(0.06)$	C51	$1p_x(-0.08)$ $2p_x(-0.06)$	C32	$1p_x(0.08)$ $2p_x(0.06)$
N20	$1p_x(-0.15)$ $2p_x(-0.12)$	C44	$1p_x(-0.05)$	C9	$1p_x(0.05)$	C34	$1p_x(-0.05)$
N2	$1p_x(0.15)$ $2p_x(0.12)$	N25	$1p_x(-0.15)$ $2p_x(-0.12)$	C53	$1p_x(0.05)$		

Çizelgeler karşılaştırıldığında yük yoğunluğunun Co iyonunun d^5 konfigrasyonunda d_{xy} orbitaline doğru kısmen kaydığı görülmektedir. $Co(III)(Pc)(CN)_2$ bileşiğine ait uyarılmış durum ve orbital geçişleri Çizelge 3.44'te ve UV-vis elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.44'te verilmiştir.

Çizelge 3.44: $Co(III)(Pc)(CN)_2$ molekülünün uyarılmış durumu ve orbital geçişleri

Uyarılmış Durum	Enerji (eV)	Osilatör Gücü	Orbital Geçişleri		λmax(nm)
5	2.114	0.266	154→155	0.88	586.383
			153→156	0.46	



Şekil 3-44: Gaz fazında hesaplanan Co(III)Pc(CN)$_2$ bileşine ait elektronik absorbsiyon spektrumu

BÖLÜM 4

SONUÇ

Bu çalışmada birinci sıra Mn, Fe, ve Co geçiş metali içeren fitalosiyanin bileşiklerini, eksenel olarak piridin ve siyanid ligandları ile koordine olmuş yapılarıyla ele aldık. Bu bileşiklerin geometrik yapılarını, IR titreşim frekanslarını ve UV-vis elektronik absorbsiyon spektrumlarını teorik olarak DFT yöntemiyle hesapladık. Bulduğumuz sonuçları literatürdeki deneysel sonuçlarla karşılaştırdık. Bu kısımda karşılaştırma sonuçlarını yorumlayıp tartışacağız. Dipridinlenmiş $FePc(py)_2$, $CoPc(py)_2$ ve $MnPc(py)_2$ bileşiklerinin merkez metal iyonunun koordinasyon sonuçları Çizelge 4.1 de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.1: $FePc(py)_2$, $CoPc(py)_2$ ve $MnPc(py)_2$ bileşiklerinin merkez metal iyonunun koordinasyon sonuçları (FePc:Kirner J.F., Dow W. ve Scheidt W.R., 1976 , $FePc(py)_2$, $CoPc(py)_2$ ve $MnPc(py)_2$: Janczak J. vd.,2003)

Bileşik	FePc		$FePc(py)_2$		$CoPc(py)_2$		$MnPc(py)_2$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
M- $N_{(iso)}$ (A°)	1.926(2)	1.925	1.938(2)	1.938	1.930(2)	1.930	1.954(2)	1.954
M- $N_{(py)(}$A°)	-----	-----	2.039(2)	2.037	2.340(2)	2.340	2.114(2)	2.114
C- $N_{(iso)}$ (A°)	1.378(3)	1.974	1.377(5)	1.381	1.376(2)	1.375	1.382(2)	1.382
C- N_{aza} (A°)	1.323(3)	1.323	1.328(4)	1.307	1.329(2)	1.328	1.330(2)	1.340

Çizelge 4.1 incelendiğinde $FePc(py)_2$ deki M- $N_{(py)}$bağ uzunluğu değeri 2.039 A° ve $CoPc(py)_2$ deki M- $N_{(py)}$ bağ uzunluğu değeri 2.340 A dür. Benzer farklılık teorik hesaplamalarda da görülmektedir. Fe-N(py) eksenel koordinasyon bağı Co-N(py) bağından daha kısa olduğundan $FePc(py)_2$ bileşiği daha kararlıdır. Çizelge 4.2 deki Uv-vis elektronik absorbsiyon spektrometresi sonuçlarına bakıldığında HOMO-LUMO geçişine karşı gelen Q bandı enerji değerinin de bu sonucu doğruladığı görülmektedir.

Çizelge 4.2: $FePc(py)_2$, $CoPc(py)_2$ ve $MnPc(py)_2$bileşiklerinin HOMO-LUMO enerjileri

Bileşik	$FePc(py)_2$	$CoPc(py)_2$	$MnPc(py)_2$
HOMO-LUMO Enerjisi (eV)	2.195	1.351	1.425

Çizelge 4.2 deki UV absorbsiyon spektrumdan hesaplanan HOMO-LUMO enerji değerleri- FePc(py)2 bileşiğinin CoPc(py)2 bileşiğinden daha kararlı olduğunu göstermektedir. MnPc(py)2 bileşiğinin kararlılığı iki bileşik arasındadır.

$FePc(CN)_2$, $CoPc(CN)_2$ ve $MnPc(CN)_2$ bileşiklerinin merkez metal iyonunun koordinasyon sonuçları Çizelge 4.3 te karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.3: $FePc(CN)_2$, $CoPc(CN)_2$ ve $MnPc(CN)_2$ bileşiklerinin merkez metal iyonunun koordinasyon sonuçları (Janczak J.vd.,2003)

Bileşik	$FePc(CN)_2$		$CoPc(CN)_2$		$MnPc(CN)_2$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
M- $N_{(iso)}$ (A°)	1.938(2)	1.927	1.930(2)	1.932	1.954(2)	1.953
M- $C_{(CN)}$(A°)	1.997 (2)	1.997	1.943(2)	1.945	2.114(2)	2.016
C- $N_{(iso)}$ (A°)	1.377(5)	1.370	1.376(2)	1.370	1.382(2)	1.370
C- N_{aza} (A°)	1.328(4)	1.133	1.329(2)	1.148	1.330(2)	1.136

Çizelge 4.3 incelendiğinde $FePc(CN)_2$ ve $CoPc(CN)_2$ deki hesapalanan M- $N_{(CN)}$ bağ uzunluğu değeri sırasıyla 1.997 A° ve 1.945 A° dür. $CoPc(CN)_2$ deki M- $N_{(CN)}$ bağ uzunluğu $FePc(CN)_2$ dekinden daha kısa olduğu için $CoPc(CN)_2$ bileşiği daha kararlıdır. $MnPc(CN)_2$ bileşiğinin M- $N_{(CN)}$ bağ uzunluğu $FePc(CN)_2$ ve $CoPc(CN)_2$ bileşiklerinden daha uzundur. Bunun nedeni Mn(III)'ün iyon yarıçapının Fe(III) ve Co(III) iyon yarıçaplarından büyük olmasıdır (Matsuda M.,2005). Çizelge 4.4'teki $FePc(CN)_2$ ve $CoPc(CN)_2$ bileşiklerinin HOMO-LUMO enerj değerleri de bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 4.4: $FePc(CN)_2$, $CoPc(CN)_2$ ve $MnPc(CN)_2$ bileşiklerinin HOMO-LUMO enerjileri

Bileşik	$FePc(CN)_2$	$CoPc(CN)_2$	$MnPc(CN)_2$
HOMO-LUMO Enerjisi (eV)	1.323	2.114	1.404

Sonuç olarak, metal ftalosiyanin bileşiği sentezlemeden önce bileşiğin model yapısıyla, geometrik parametreleri ve taban durum elektronik konfigrasyonu arasındaki ilişki teorik olarak hesaplanarak, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerde metal fitelosiyanin bileşiği için zaman, iş gücü ve malzeme tasarrufu sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Atacı. E., (2012), *Azo Grubu ve Suda Çözünebilen Bazı Ftalosiyaninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi,* Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize

Akkurt.B., Koca. A., , Hamuryudan,E.,(2009), Synthesis in situ spectroelectrochemistry and in situ electrocolorimetry of electrochromic octakis(chloroethylsulfanyl) phthalocyaninatomanganese(III) chloride, *New Journual of Chemistry.* ,33, 2248 – 2254

AtwoodJ.L., Steed J., Evangelisti M., (2004), *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, New York:Dekker ,p. 1069

Akar, İ., (2011), *Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5- Kloro-8-Hidroksikinolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi,* Kilis 7 Aralık Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis

Bekaroğlu.Ö, (1972),*Koordinasyon Kimyası,* İstanbul: İstanbul Üniversitesi

Bekaroğlu. Ö.,(1996), Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622

Braun,A. , Tcherniac.J. ,((1907) , Uber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* ,40, 2709-2714

Bayar. M., (2014), *Yeni Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması,* GYTE/Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze

Bartolomé. J., Monton. C., Schuller.I., (2014) , *Molecular Magnets*, Berlin:Spring

Betti M.G. vd., (2012), *Journual Physcial Chemistry C 116, 8657*

Bilgiçli, A.T., (2011), *Seçici Metal Duyarlı Ftalosiyaninlerin Hazırlanması ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi,* Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

Bağdır B., (2006), *Yeni Ftalosiyanin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Blower M.A., Bryce M. R. ve Devonport W. , (1996), "Synthesis and Aggregation of A Phthalocyanine Symmetrically Functionalized With 8 Tetrathiafulvalene Units", *Advanced Materials,* 8: 63-64.

Clarkson, G.J., McKeown, N.B., Treacher, K.E., (1995), Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains - Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *Journal of the Chemical Society: Perkin Trans. 1*, 14, 1817-1823

Charlesworth P., Trusscott T. G., Brooks R. C., Wilson B. C., (1994), "The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanine", *Journual Photochemistry Photobiol*, 3, 277-277

Cao, W., Tu, H., Wang, J., Tian, H., Wang,Y., Gu D., Gan, F., (2002), Synthesis and optical properties of axial bromosubstituted subphthalocyanines, *Dyes and Pigments,* 54:213-219

De Diesbach. H. , Von der Weid, E. , (1927) ,Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, *Helvetica Chimica Acta,* 10,886–887

Dini, D., Hanack, M., (2003), Physical Properties of 107 Phthalocyanine-based Materials. *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: properties and materials,* 17, 1

Emirik, Ö.F. , (2011), *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile Bazı Ftalosiyanin Türevlerinin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi ve Uçucu Organik Bileşiklerle (UOB) Etkileşiminin Aydınlatılması,* GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Engel M.K.,(2003), *The Porphyrin Handbook*, New York:Academic Press, p. 1

George.R. , Snow.A.W., (1995), Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-α-substituted phthalocyanines, *Journal of the Heterocyclic Chemistry*, 32,495-498.

Gürek, A. G., (1996), *Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler,* İstanbul Teknik Üniversitesi

Gregory, P., (2000), "Industrial Applications of Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4: 432-437.

Gupta. V.P.,(2015), *Principles and Applications of Quantum Chemistry.* ABD: Academic Press

Grabo T., Kreibich T., Kurth S., Gross E.K.U., (2000), in: V.I. Anisimov (Ed.), *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations: Beyond the Local Density Approximation,* Tokyo:Gordon and Breach, , p. 203

Herrman. G.F., Shortt. F. , Sturdy. L. , Thornton. S. R. , Willams. A. L. ,(1998), *Methods of Organic Chemistry*, New York,717-833

Hamuryudan. E. , Merey.S. ,Bayır. Z. A. , (2003), Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkilthio Groups, *Dyes and Pigments,* 59:263-268

Isago H., (2003). Spectral properties of a novel antimony(III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media, *Chemical Commuications*,15, 1864–1865

Imamura Y., Nakai H., (2006), *Chemical. Phyica. Letters.* 419 297.

Jan Janczak , Ryszard Kubiak , Mal gorzata S´ ledz´ , Horst Borrmann , Yuri Grin , (2003), Synthesis, structural investigations and magnetic properties of dipyridinated manganese phthalocyanine, $MnPc(py)_2$, *Polyhedron 22* , 2689-2697

Jan J. , Ryszard K.,(2002), Stereochemistry and properties of the M(II)/N(py) coordination bond in the low-spin dipyridinated iron(II) and cobalt(II) phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta* 342 , 64-76

Kroenke.W.J., Kenney, M.E., (1964). The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 3(5), 696-698)

Kalkan, A. , Bayır, Z.A., (2008), BifenilSübstitüentler İçeren Ftalosiyaninler, *İTÜDergisi/c Fen Bilimleri*, 6(1): 86-97

Kobayashi. N., (2001), Optically Active Phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews*, 219(221):99-123

Kobayashi. N., (1999), Phthalocyanines, *Current Opinion in Solid State and Materials Science;* 4:345–353

Kobayashi. N., (1996), Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voids and Their Cation-Induceed Supermolecules, *Journal American Chemical Society*;118:1073-1085

Komatsu. T., Ohta. K., Fujimoto. T., Yamamoto. I., (1994) Chromic materials. Part 1.- Liquid-crystalline behaviour and electrochromism in bis(octakis-nalkylphthalocyaninato)lutetium(III) complexes, *Journal of Materials Chemistry*, 4533-537

Kirner J.F., Dow W., Scheidt W.R., (1976) , Molecular stereochemistry of two intermediate-spin complexes. Iron(II) phthalocyanine and manganese(II) phthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, *15* (7), 1685–1690

Kim Y.H., Görling A., (2002), Avalanche Dynamics in Wet Granular Materials, *Physical Review Letters*, 89, 096402

Lever, A.B.P., Minor, P.C., (1981). Electrochemistry of main-group phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 20(11), 4015-4017

Lever A.B.P., Pickens S.R., Minor P.C., Licoccia S., Ramaswamy B.S., Magnell K., (1981). Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials, *Journal of the American Chemical Society*, 103, 6800-6806

Leznoff, C.C. , Lever, A.B.P. , (1989). Phthalocyanines Properties and Applications, *Advanced Materials*, Vol 1, VCH, Weinheim

Liao M.S., Scheiner S., (2001), Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines ,Metal=Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Mg, *The Journal of Chemical Physics* ,114, 9780-9791

Lever A.B.P. ,(1965*),* Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, *Advances in Inorganic Chemistry Radiochem,* 7

Leeuwen R., (1998) , Causality and Symmetry in Time-Dependent Density-Functional Theory, *Physical Review Letters* 80 ,1280

McKeown, N.B. (1998) , *Phthalocyanine Materials, Synthesis, Structure and Function,* Cambridge UK: Cambridge University Pres, 193p.

Marom N., Kronik L.,(2009), Describing both dispersion interactions and electronic structure using density functional theory: The case of Metal− Phthalocyanine dimers**,** *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 95, 159 -165

Matyjaszewski, K., (2002), From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization, *Current Organic Chemistry,* 6, 67–82

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), 1287-1291

Masaki M., Jun-Ichi Y., Hiroyuki T., Tamotsu I.,(2005), Structure and Magnetic Properties of a Low-spin Manganese(III) Phthalocyanine Dicyanide Complex , *Chemistry Letters* Vol.34, No.11

Masaki M.Toshio N., Tamotsu I. Noriaki H., Hiroyuki T. (2001), Structure and electrical and magnetic properties of (PTMA)x[M(Pc)(CN)2]*y(solvent) (PTMA phenyltrimethylammonium and [M(Pc)(CN)2] dicyano(phthalocyaninato)M(III) with (M=Co and Fe). Partial oxidation by partial solvent occupation of the cationic site, *Journal Material Chemistry***,** 11, 2493-2497

Parton R.F. , (1994), An efficient mimic of cytochrome-p450 from a zeolite iron complex in a polymer membrane, *Nature*, 370, 541-544

Ron R., Allison, C.H.S.,(2010), Oncologic photodynamic therapy photosensitizers: A clinical review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* , 7: p. 61-75

Runge E., Gross E.K.U., (1984), Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,*Physical Review Lett*ers 52 (12) 997

Rochford L.A., Keeble D. S., Holmes O. J., Clarkson G. J., Jones T. S., (2014), Controlling templating effects at the organic/ inorganic interface using (111) oriented copper iodide, *Journal of Material Chemistry C, ,* 2, 6056

Sharp, J. H. , Lardon, M.: (1968)" Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine", *Journual Phyical Chemistry*, 72(9) ,3230

Thomas.A.L. (1990),*Phthalocyanine Research and Applications,* Florida :CRC Press

Tunalı, N. K., Özkar, S.,(1999), *Anorganik Kimya*, Ankara:Gazi Kitabevi Yayını

Vignale G., Kohn W., (1996) , Current-Dependent Exchange-Correlation Potential for Dynamical Linear Response Theory, *Physical Review Letters* ,77 ,2037

Vignale G., Ullrich C.A., Conti S., (1997) **,** Time-Dependent Density Functional Theory Beyond the Adiabatic Local Density Approximation, *Physical Review Letters* 79 4878

van Faassen M., de Boeij P.L., (2004), Excitation energies for a benchmark set of molecules obtained within time-dependent current-density functional theory using the Vignale–Kohn functional, *Journual of Chemical Phyics* 120 8353

Xingfa Ma, Hongzheng Chen, Minmin Shi, Gang Wu, Mang Wang, Ji Huang., (2005), High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature. *Thin Solid Films, 489, 257* – 261.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul da tamamladım. 2008 yılında Dicle Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandım. 2009-2010 Bahar Yarı Yılında Trakya Üniversitesi Fizik Bölümüne yatay geçiş yaptım, 2013 yılında Trakya Üniversitesi Fizik Bölümünden birincilikle mezun oldum. Lisans öğrenimimden sonra Yıldız Teknik Üniversitesinde Pedagojik Formasyon eğitimi aldım

2013 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım.