METALLOPORFİRİN KOMPLEKSLERİNİN H_2O İLE ETKİLEŞİM MEKANİZMALARININ NEM ALGILAMA PERFORMANSINA ETKİSİNİN KAPSAMLI İNCELENMESİ

Batuhan Özdemir

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALLOPORFİRİN KOMPLEKSLERİNİN H_2O İLE ETKİLEŞİM MEKANİZMALARININ NEM ALGILAMA PERFORMANSINA ETKİSİNİN KAPSAMLI İNCELENMESİ

Batuhan ÖZDEMİR
0009-0003-7243-1678

Doç. Dr. Şekip Esat HAYBER
(Danışman)

Doç. Dr. Mustafa KURBAN
(İkinci Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELEKTRONİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METALLOPORFİRİN KOMPLEKSLERİNİN H_2O İLE ETKİLEŞİM MEKANİZMALARININ NEM ALGILAMA PERFORMANSINA ETKİSİNİN KAPSAMLI İNCELENMESİ

Batuhan ÖZDEMİR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Şekip Esat HAYBER
İkinci Danışman: Doç. Dr. Mustafa KURBAN (Ankara Üniversitesi)

Metalloporfirin kompleksleri, günümüz araştırmalarında görüldüğü üzere algılayıcı uygulamalarında yüksek hassasiyet ve seçicilik göstermektedir. Bu çalışma, benzer bir algılayıcı uygulaması olarak, nem algılama performanslarını değerlendirmek için çalışmaya konu olan metalloporfirin kompleksleri ile su (H_2O) molekülleri arasındaki etkileşimlerin teorik bir incelemesini sunmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları kullanılarak, bu etkileşimleri hassas bir şekilde modellenmiş ve geometrik yapıları, enerji profilleri ve elektronik özellikleri incelenilerek nem algılama yetenekleri analiz edilmek amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, literatür bulgularına dayanarak metalloporfirin komplekslerine farklı metal atomları katkılanarak her kompleksin nem algılama duyarlılığını değerlendirmek için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu komplekslerin (Co- TDCPP ,Fe-TDCPP, Mn-TDCPP, Ni- TDCPP, Zn- TDCPP) adsorpsiyon enerjileri, 2,5 Å mesafeye bir ve birden fazla olacak şekilde su molekülü yerleştirilerek hesaplanmıştır. Böylelikle merkezi metalin bağlanma kuvetini ve elektronik yapıyı nasıl etkilediğini değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Ek olarak, iletken gibi polarize olan süreklilik modeli (CPCM) kullanılarak bu etkileşimler üzerindeki çözücü etkilerini araştırılmış ve solvent olarak su, klorobenzen, asetonitril, metanol ve kloroform dahil olmak üzere çeşitli çözücülerde DFT hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Bu detaylı analiz, metaloporfirin komplekslerinin nem algılama yeteneklerine katkıda bulunan bağlanma etkileşimleri ve elektronik özellikleri hakkındaki anlayışımızı derinleştirmek için birden fazla yöntemi bir araya getirmektedir. Çalışmanın bulguları, nem algılama uygulamalarında gelişmiş performansa yönelik deneysel çalışmalar için kritik bilgiler sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Metalloporfirin, Density Functional Theory, Nem Algılayıcı
2025, xvi + 86 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

COMPREHENSIVE INVESTIGATION OF THE IMPACT OF H_2O INTERACTION MECHANISMS ON THE HUMIDITY SENSING PERFORMANCE OF METALLOPORPHYRIN COMPLEXES

Batuhan ÖZDEMİR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Electronics Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Şekip Esat HAYBER
Second Danışman: Doç. Dr. Mustafa KURBAN (Ankara University)

Metalloporphyrin complexes show high sensitivity and selectivity in sensor applications as seen in today's research. This study presents a theoretical investigation of the interactions between metalloporphyrin complexes and water (H_2O) molecules, which are the subjects of the study, in order to evaluate their humidity sensing performance as a similar sensor application. Using density functional theory (DFT) calculations, these interactions were precisely modeled and their geometric structures, energy profiles and electronic properties were examined to analyze their humidity sensing capabilities.

In this study, an optimization study was carried out to evaluate the humidity sensing sensitivity of each complex by doping different metal atoms into metalloporphyrin complexes based on literature findings. The adsorption energies of these complexes (Co-TDCPP, Fe-TDCPP, Mn-TDCPP, Ni-TDCPP, Zn-TDCPP) were calculated by placing one and more water molecules at a distance of 2.5 Å. Thus, it was possible to evaluate how the central metal affects the binding strength and electronic structure. Additionally, solvent effects on these interactions were investigated using the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) and DFT calculations were performed in a variety of solvents including water, chlorobenzene, acetonitrile, methanol, and chloroform.

This detailed analysis combines multiple methods to deepen our understanding of the bonding interactions and electronic properties of metalloporphyrin complexes that contribute to their humidity-sensing capabilities. The findings of the study provide critical information for experimental studies towards improved performance in humidity-sensing applications.

Key words: Metalloporphyrin, Density Functional Theory, Humidity Sensors
2025, xvi + 86 pages.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yürütülmesinde süreç boyunca bana destek olan, rehberlik eden saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Şekip Esat Hayber'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca bana değerli katkılarda bulunan, kıymetli bilgi ve beraberinde deneyimlerini paylaşan , yol gösteren ikinci danışman hocam Doç. Dr. Mustafa Kurban'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu uzun ve zorlu süreçte desteğini eksik etmeyen canım annem Füsun Özdemir ve canım babam Turgay Özdemir'e teşekkürlerimi sunarım.

Batuhan ÖZDEMİR
20/01/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ix
TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1 Nem Algılayıcılar ve Nem Algılama Teknikler 4
2.1.1. Nem ile İlgili Önemli Parametreler 4
2.1.2. Nem Algılayıcılar 6
2.1.3. Nem Algılayıcılarda Kullanılan Materyal Teknolojileri 9
2.1.4. Nem Algılayıcıların Kullanım Alanları 12
2.2. Metalloporfirinler ve Kullanım Alanları 14
2.2.1. Metalloporfirinler 14
2.2.2. Metalloporfirin Temelli Algılayıcılar 16
3. MATERYAL ve YÖNTEM 20
3.1. DFT Teorisi 20
3.2. Bilgisayar Destekli Hesaplamalı Kimya Adımları 23
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 35
4.1. Farklı Metal Atomlarının Katkılanmasının Etkisi 35
4.2. Çözücülerin Nem Algılama Kabiliyetine etkisi 40
4.3. Adsorpsiyon Enerjilerinin Kıyaslaması ve Solvent Etkisi 46
4.4. Su ile İnteraksyion ve Solventlerin Elektronik/Kimyasal Parametrelere Etkisi 51
5. SONUÇ 74
KAYNAKLAR 76
EKLER 81
ÖZGEÇMİŞ 86

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
eV	Elektron Volt
Pa	Pascal
F	Farad
η	Kimyasal Sertlik
μ	Kimyasal Potansiyel
S	Kimyasal Yumaşaklık
ω	Elektrofilisite İndeksi

Kısaltmalar	Açıklama
ACN	Asetonitril
Ag	Gümüş
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
Au	Altın
BTB	Bromotimol Mavisi
CNT	Karbon Nanotüpler
Co	Kobalt
Co-TDCPP	Cobalt 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2 propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide
CPCM	İletken Gibi Polarize Olan Süreklilik Modeli
Cu	Bakır
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
Fe	Demir
Fe-TDCPP	Iron 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2 propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide
HOMO	En Yüksek Enerji Seviyesindeki Dolu Orbital
LiCl	Lityum Klorür
LUMO	En Düşük Enerji Seviyesindeki Boş Orbital
$MgCl_2$	Magnezyum Klorür
Mn	Manganez
Mn-TDCPP	Manganese 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2 propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide
Ni	Nikel
Ni-TDCPP	Nickel 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2 propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide
PVA	Polivinil Alkol
PEG	Polietilen Glikol
PMMA	Polimetil Metakrilat
PZT	Zirkonat Titanat
SiO_2	Silika

SPR	Yüzey Plazmon Rezonansı
TiO_2	Titanyum Dioksit
QCM	Kuartz Kristal Mikrobalans
UV	Mor ötesi
Zn	Çinko
Zn-TDCPP	Zinc 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2 propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Kapasitif nem algılayıcıların yapısı.	6
Şekil 2.2.	Rezisitif nem algılayıcıların yapısı.	7
Şekil 2.3.	Optik temelli nem algılayıcıların yapısı.	8
Şekil 2.4.	Polimer bazlı dielekrik malzemeli bir nem algılayıcı yapısı.	10
Şekil 2.5.	Polipirol ve polianilin iletken polimerler.	11
Şekil 2.6.	Nem ile birlikte renk değiştiren boyalar.	11
Şekil 2.7.	Nem algılayıcıların kullanım alanları.	14
Şekil 2.8.	Doğal porfirin türevleri klorofil ve hemoglobin.	15
Şekil 2.9.	Metalloporfirin temelli bir gaz algılayıcı.	17
Şekil 2.10.	Metalloporfirin temelli bir elektronik burun.	17
Şekil 2.11.	TDTBPPNi Metalloporfirin tabanlı bir nem algılayıcı.	19
Şekil 3.1.	5,10,15,20-Tetrakis(3,5-ditert-butylphenyl)-21,22-dihydroporphyrin	23
Şekil 3.2.	Zinc 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2-propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide	25
Şekil 3.3.	Baz porfirin yapısının modeli	26
Şekil 3.4.	Baz porfirin yapısına metal katkılanması model gösterimi	28
Şekil 3.5.	Çalışma konusu metalloporfirinlerin eldesi ve modelleri	29
Şekil 3.6.	Çalışmadan kullanılan H_2O molekülü	29
Şekil 3.7.	Metalloporfirin komplekslerine H_2O moleküllerinin yaklaştırılması	30
Şekil 3.8.	Metalloporfirin komplekslerinin HOMO ve LUMO görsel haritası	31
Şekil 3.9.	Metalloporfirin komplekslerin farklı solventlere eklenmesi	33
Şekil 3.10.	n=1,2 ve 3 için H_2O ile etkileşimin modellenmesi	34
Şekil 4.1.	Kimyasal sertlik ve yumuşaklık karşılaştırma Grafiği (eV)	37
Şekil 4.2.	Elektrofilisite indeksi karşılaştırma grafiği (eV)	38
Şekil 4.3.	Yük kabul etme kapasitesi karşılaştırma grafiği (eV)	39
Şekil 4.4.	Maksimum elektronik yük indeksi karşılaştırma grafiği (eV)	40
Şekil 4.5.	Polar çözücüler içerisinde kimyasal sertlik ve yumuşaklık grafiği (eV)	42
Şekil 4.6.	Apolar çözücüler içerisinde kimyasal sertlik ve yumuşaklık grafiği (eV)	42
Şekil 4.7.	Polar çözücüler içerisinde elektrofilisite indeksi grafiği (eV)	43
Şekil 4.8.	Apolar çözücüler içerisinde elektrofilisite grafiği (eV)	43
Şekil 4.9.	Polar çözücüler içerisinde yük kabul etme kapasitesi grafiği (eV)	44
Şekil 4.10.	Apolar çözücüler içerisinde yük kabul etme kapasitesi grafiği (eV)	44
Şekil 4.11.	Polar çözücüler içerisinde maksimum elektronik yük indeksi karşılaştırma grafiği (eV)	45
Şekil 4.12.	Apolar çözücüler içerisinde maksimum elektronik yük indeksi karşılaştırma grafiği (eV)	45
Şekil 4.13.	Kobalt katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi	48

Şekil 4.14.	Demir katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi	48
Şekil 4.15.	Manganez katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi	49
Şekil 4.16.	Nikel katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşim	49
Şekil 4.17.	Çinko katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi	50
Şekil 4.18.	Su içerisinde metaloporfirinlerin interaksiyonu	51
Şekil 4.19.	Co-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması	54
Şekil 4.20.	Co-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması	54
Şekil 4.21.	Co-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması	55
Şekil 4.22.	Co-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması	55
Şekil 4.23.	Fe-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması	58
Şekil 4.24.	Fe-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması	59
Şekil 4.25.	Fe-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması	59
Şekil 4.26.	Fe-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması	60
Şekil 4.27.	Mn-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması	63
Şekil 4.28.	Mn-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması	64
Şekil 4.29.	Mn-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması	64
Şekil 4.30.	Mn-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması	65
Şekil 4.31.	Ni-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması	67
Şekil 4.32.	Ni-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması	67
Şekil 4.33.	Ni-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması	68
Şekil 4.34.	Ni-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması	68
Şekil 4.35.	Zn-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması	71
Şekil 4.36.	Zn-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması	72
Şekil 4.37.	Zn-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması	72
Şekil 4.38.	Zn-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

			Sayfa
Çizelge	4.1.	Metalloporfirinlerin farklı metal katkılanması ile elde edilen kimyasal ve elektronik parametrelerin kıyas tablosu.	36
Çizelge	4.2.	Metalloporfirinlerin farklı solventler içerisinde elde edilen kimyasal ve elektronik parametrelerin kıyas tablosu.	41
Çizelge	4.3.	n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyon tablosu.	47
Çizelge	4.4.	n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Co-TDCPP parametrelerine etkisi.	52
Çizelge	4.5.	n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Fe-TDCPP parametrelerine etkisi.	56
Çizelge	4.6.	n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Mn-TDCPP parametrelerine etkisi	61
Çizelge	4.7.	n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Ni-TDCPP parametrelerine etkisi.	66
Çizelge	4.8.	n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Zn-TDCPP parametrelerinin kıyas tablosu.	69

1. GİRİŞ

Ortam koşullarından etkilenen hassas ürünlerin kalitesini, uzun ömürlülüğünü korumak, güvenli depolama koşullarını sağlamakla birlikte, kontrollü ortamlarda insan konforunu desteklemek için doğru ortam koşullarının sağlanması ve izlenmesi çok önemlidir. Bu noktada nem bu ortam koşulları parametreleri arasında büyük rol oynamaktadır. Benzer şekilde endüstriyel ortamlarda, yüksek nem seviyeleri ekipman korozyonuna neden olabilmekte ve ürün bütünlüğünü tehlikeye atabilmektedir, bu nedenle tarım, imalat, çevresel değerlendirme ve günlük uygulamalar gibi endüstrideki çeşitli alanlarda nemin izlenmesi önem arz etmektedir (Wernecke, 2013).Ayrıca tıp alanında, insan sağlığı göz önünde bulundurulduğunda, ilaçların ve biyolojik numunelerin uygun şekilde depolanması ve işlenmesi için nem çok önemlidir (Bott, 2007).

Nemin ölçülebilmesi için, genellikle bir higrometre içindeki bir algılayıcı, su molekülleriyle seçici bir şekilde etkileşime girmeli ve bu moleküllerin konsantrasyonuna yanıt olarak bu algılayıcının belirli iç özellikleri (direnç, kapasitans vb. gibi) değişmelidir. Başka bir deyişle, sensör su buhar basıncını elektrik sinyaline dönüştüren bir mekanizma içermelidir (Bell, 1996). Optik, termal, piezo algılama gibi su buharını elektriksel sinyale dönüştürme ve algılamanın farklı yöntemleri olmasıyla birlikte, en popüler dönüştürücüler neme göre değişen kapasitans ve dirence dayanmaktadır (Fraden, 1999). İster emilen su buharının konsantrasyonundan etkilenen dielektrik özelliklere sahip ince bir polimer veya oksit dielektrik malzeme tabakasının iki metal elektrot arasına yerleştirildiği kapasitif bir sensör, ister elektrik direnci emilen su molekülü miktarına göre değişen nem emici bir malzeme içeren dirençli bir sensör olsun, tüm bu yaygın sensörler bir algılama katmanı yani neme duyarlı bir materyal kullanır (Farahani, 2014). Bu algılama katmanları için genellikle seramik, polimerik, metaller, metaloksitler veya kompozit malzemeler kullanır (Chen, 2005).

Ancak nem sensörlerinde yüksek hassasiyet ve seçiciliğe ulaşmak hâlâ beraberinde zorluklar getirmektedir çünkü geleneksel sensörler genellikle sıcaklık gibi diğer çevresel faktörlerden etkilenmekte ve bu da algılayıcıların algılama kabiliyetlerini negatif yönde etkilenmektedir (Chethan B. P., 2019).

Metaloporfirin kompleksleri bu bağlamda umut vadeden algılayıcı adayları olarak ortaya çıkmıştır. Bu kompleksler, konjuge π-sistemiyle kararlı bir yapı oluşturan merkezi bir metal atomuna koordine edilmiş bir porfirin ligandından oluşur. Bu yapılandırma, metaloporfirinlerin çeşitli moleküllerle etkileşime girmesine ve elektronik, optik veya yapısal özelliklerinde değişikliklere yol açmaktadır (Biesaga, 2000). Bu çok yönlülük, onları yüksek hassasiyet ve seçicilik içeren sensör uygulamaları için uygun hale getirir (D'Amico, 2000). Özellikle, metaloporfirinlerin özellikleri, merkezi metal atomu değiştirilerek istenilen özelliklerde ayarlanabilir ve bu da belirli uygulamalar için benzersiz özellikler ve özelleştirme sağlanabilmektedir (Zhao, 2009).

Metaloporfirinler benzer şekilde nem algılama uygulamarında da avantaj sağlamaktadır . Su moleküllerini adsorbe etme yetenekleri, algılama mekanizmalarının temelini oluşturan elektronik yapıda ,ölçülebilir değişikliklere neden olmaktadır (Papkovsky, 1993). Merkezi metal atomu, adsorpsiyonun doğasını ve gücünü önemli ölçüde etkiler. Örneğin, demir, kobalt ve manganez gibi geçiş metalleri, genel algılama performansını etkileyen farklı moleküller için değişen afiniteler sergiler (Fu, 2016). Çalışmamızla beraber seçtiğimiz farklı merkez atomlarıyla yapmış olduğumuz hesaplamalarla birlikte, su ve metaloporfirin kompleksleri arasındaki temel etkileşimlerin kapsamlı araştırılması bugün hala devam etmektedir.

Teorik çalışmalar, özellikle Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), bu etkileşimler hakkında değerli içgörüler sağlamaktadır. DFT, moleküler etkileşimlerin hassas bir şekilde modellenmesini sağlayarak araştırmacıların bağlanma enerjileri, geometrik yapılandırmalar ve elektronik özellikler gibi faktörleri incelemelerine olanak tanır (Cho, 2014), (Muz, 2021). İletken benzeri polarize edilebilir süreklilik modeli (CPCM) gibi modeller aracılığıyla çözücü etkilerinin dahil edilmesi, bu komplekslerin pratik ortamlarda nasıl davrandığına dair daha gerçekçi bir anlayış sunar (Ordon, 2005).

Bu çalışmada, nem algılama yeteneklerinin anlaşılmasını geliştirmek için metaloporfirin kompleksleri ile su molekülleri arasındaki etkileşimleri araştırılmıştır. Araştırma, DFT

hesaplamalarını kullanılarak farklı merkezi metal atomlarının bu komplekslerin adsorpsiyon gücünü, geometrik yapılarını ve elektronik özelliklerini nasıl etkilediğini incelemektedir.

Özetle, bu araştırma teorik araştırmalar ile deneysel bulgular arasındaki boşluğu kapatmayı ve metaloporfirin komplekslerinin nem sensörleri olarak tasarımı ve optimizasyonu için bilgi sağlamayı amaçlamaktadır. Çalışmamız, metaloporfirin komplekslerinin nem algılama uygulamaları için iyileştirilmiş hassasiyet, seçicilik ve kararlılık elde etmesi için içgörüler sağlayarak merkezi metal atomunun, çözücülerin ve elektronik etkileşimlerini ortaya koymaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Nem Algılayıcılar ve Nem Algılama Teknikler

2.1.1. Nem ile İlgili Önemli Parametreler

Nem, bir ortamda mevcut su buharı miktarını ifade eden kritik bir parametredir ve çeşitli şekillerde tanımlanabilir. Bunlardan ilki, bağıl nem (Relative Humidity, RH, φ) olup, havadaki su buharı miktarının, aynı sıcaklıkta havanın taşıyabileceği maksimum su buharı miktarına oranıdır (Green, 2009). Bağıl nem genellikle yüzde olarak ifade edilir ve şu şekilde hesaplanır:

$$\varphi\ (\%) = \frac{P_s}{P_{ss}} \cdot\ 100 \tag{2.1}$$

Bu formülde P_s, havadaki mevcut su buharı basıncı (Pa), P_{ss} ise aynı sıcaklıktaki doygun su buharı basıncıdır (Pa). Bağıl nem, genellikle iklimlendirme, iç mekan hava kalitesi ve tarım uygulamalarında kullanılır. Ancak, bağıl nem sıcaklığa bağlı bir parametre olduğundan tek başına yeterli bir gösterge olmayabilir.

Nem ölçümünde bir diğer önemli parametre, mutlak nemdir (Absolute Humidity, AH, ρ_v) (Kimura, 1996). Mutlak nem, birim hacimdeki su buharı kütlesini ifade eder ve şu şekilde de hesaplanabilir:

$$\rho_v = \frac{m_v}{V} = \frac{1}{V_v} \tag{2.2}$$

Burada m_v, su buharı kütlesi (g), V ise havanın hacmidir (m^3). Mutlak nem, sıcaklık bağımsız bir parametre olup özellikle endüstriyel nem kontrolü ve meteorolojik analizlerde tercih edilir. Genellikle birim kütlede hesaplandığında V_v birim kütledeki su buharının hacmini temsil etmektedir.

Nem algılamada sıklıkla kullanılan başka bir parametre de çiğ noktası sıcaklığıdır (Dew Point Temperature, T_d). Çiğ noktası, havadaki su buharının yoğunlaşmaya başlayacağı sıcaklığı ifade eder (Nie, 2024). Bu parametre, hava basıncı ve su buharı basıncı ile ilişkilidir ve doğrudan hesaplanması genellikle şu denklemle gerçekleştirilir:

$$T_d = \frac{b \cdot \ln\left(\frac{e}{a}\right)}{c - \ln\left(\frac{e}{a}\right)} \tag{2.3}$$

Bu denklemde *a, b,* ve *c* sabitleri sırasıyla 6.112, 17.62 ve 243.12 değerlerindedir. Çiğ noktası sıcaklığı, hassas iklimlendirme sistemlerinde, gıda saklama koşullarının optimizasyonunda ve otomotiv sektöründe sıkça kullanılır. e burada su buharı kısmi basıncını (Pa) cinsinden ifade etmektedir ve aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$e = RH \cdot e_s(T)/100 \tag{2.4}$$

Burada $e_s(T)$, doygun su buharı basıncıdır ve sıcaklığa (T) bağlıdır. Doygun su buharı basıncı şu ampirik denklemle bulunabilir:

$$e_s(T) = a \cdot e^{\frac{b \cdot T}{c+T}} \tag{2.5}$$

Karışım oranı, nemin bir başka ifadesi olarak, havadaki kuru hava kütlesine karşılık gelen su buharı kütlesini ifade eder (Herschy, 2016). Bu parametre, aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$r = \frac{0{,}622 \cdot e}{P - e} \tag{2.6}$$

Burada r, karışım oranını (kg su buharı / kg kuru hava), e su buharı kısmi basıncını (Pa), Pise toplam atmosferik basıncı (Pa) ifade eder. Karışım oranı, atmosferik süreçlerin termodinamik analizinde sıklıkla kullanılmaktadır.

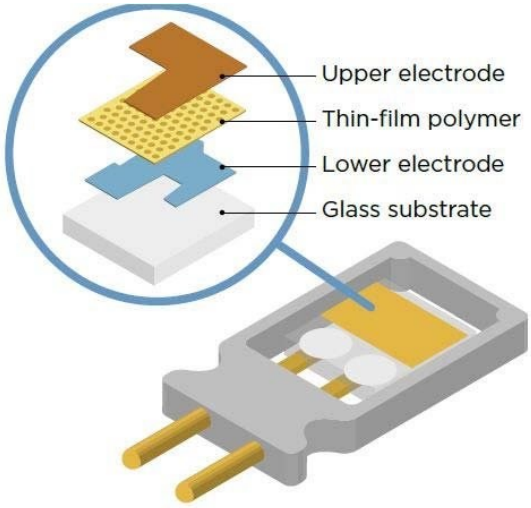
Tüm bu parametreler, nem algılama teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanması için temel teşkil eder. Her bir parametre, farklı uygulamalarda, sistem performansını artırmak ve süreçleri optimize etmek için kritik bilgiler sağlamaktadır.

2.1.2. Nem Algılayıcılar

Nem algılama teknolojileri, havadaki su buharının varlığını ve miktarını algılamak için çeşitli fiziksel ve kimyasal prensipler üzerine kuruludur. Bu teknolojilerden biri, kapasitif algılama yöntemidir. Kapasitif sensörler, bir dielektrik malzeme ile kaplanmış iki elektrot arasında bir kapasitans değişikliğini ölçerek nemi algılamaktadır. Havadaki nem oranı arttığında, dielektrik malzeme su moleküllerini emer ve bu durum kapasitansın artmasına neden olur (Boudaden, 2018). Kapasitans değişimi, aşağıdaki formülle ifade edilebilir:

$$C = \epsilon \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \tag{2.7}$$

Bu denklemde C, kapasitans (F), ϵ dielektrik sabiti, ϵ_r boşluk permittivitesi (F/m), A, elektrot yüzey alanı (m^2) ve d, elektrotlar arası mesafedir (m). Kapasitif sensörler geniş bir nem aralığında çalışabilir ve yüksek doğruluk sağlar, bu nedenle çevresel izleme ve endüstriyel süreçlerde yaygın olarak tercih edilir.

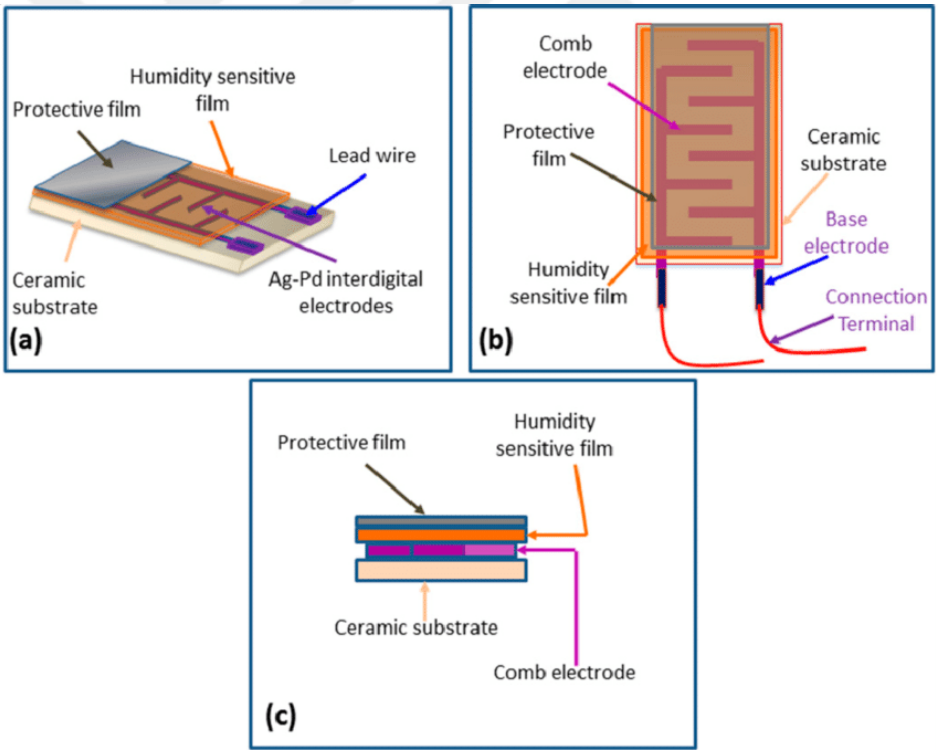


Şekil 2.1. Kapasitif nem algılayıcıların yapısı.

Direnç tabanlı nem algılama teknolojisi, elektriksel dirençteki değişiklikleri ölçerek nemi algılar. Higroskopik bir malzeme, havadaki su buharını emdiğinde malzemenin elektriksel direnci azalır (Lim, 2013). Bu yöntem, nemin varlığı ile direnç arasındaki ters ilişkiyi kullanır ve ölçümler şu şekilde hesaplanabilir:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \tag{2.8}$$

Bu denklemde R, elektriksel direnç (Ω), ρ malzemenin özgül direnci (Ω·m), L akımın geçtiği yolun uzunluğu (m) ve A, kesit alanıdır (m²). Direnç tabanlı sensörler düşük maliyetli olmaları nedeniyle uygun bir alternatif sunar ancak doğruluk ve stabilite açısından kapasitif sensörlere göre daha sınırlıdır (Chowdhury, 2022).



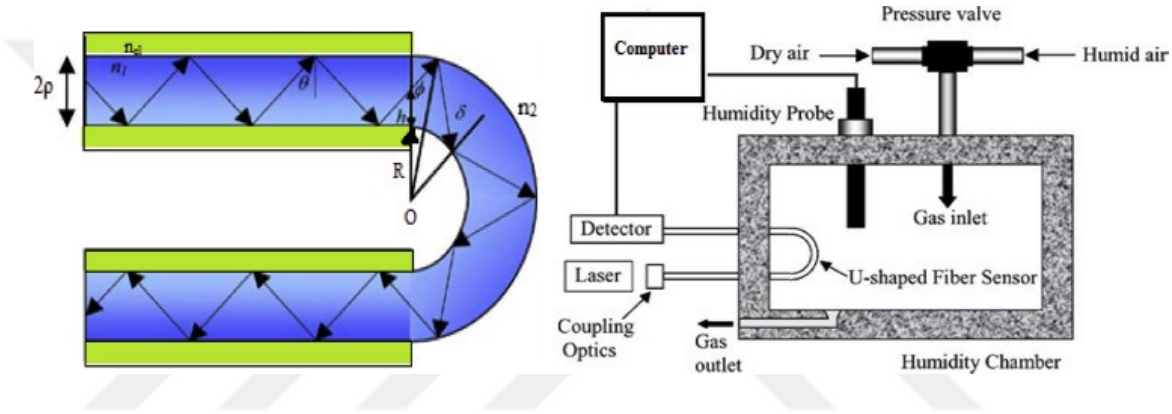
Şekil 2.2. Rezisitif nem algılayıcıların yapısı.

Optik tabanlı nem algılama, ışığın özelliklerindeki değişiklikleri kullanarak nemi ölçer. Su buharı, ışığın kırılması, yansıması ya da absorpsiyonunda belirgin değişikliklere neden

olabilir (Sikarwar, 2015). Bu yöntem, genellikle fiber optik sensörlerde kullanılır ve aşağıdaki ifade ile analiz edilebilir:

$$n = n_0 + \Delta n \tag{2.9}$$

Burada n ortamın kırılma indisi, n_0 temel kırılma indisi ve Δn nemin varlığıyla değişen bileşendir. Optik sensörler, yüksek hassasiyet gerektiren uygulamalar için uygun olup çevresel dayanıklılıkları ile öne çıkar.



Şekil 2.3. Optik temelli nem algılayıcıların yapısı.

Gravimetrik yöntem, nemi algılamak için bir malzemenin ağırlığındaki değişiklikleri kullanır (Korotcenkov, 2019). Bu yöntem, yüksek doğruluk sağlasa da sürekli ölçüm uygulamaları için pratik değildir. Nem emilimi sırasında malzemenin ağırlığı şu şekilde değişir:

$$\Delta m = m_w - m_d \tag{2.10}$$

Bu denklemde Δm ağırlık değişimi (g), m_w nemli malzeme ağırlığı (g) ve $m_d$kuru malzeme ağırlığıdır (g).

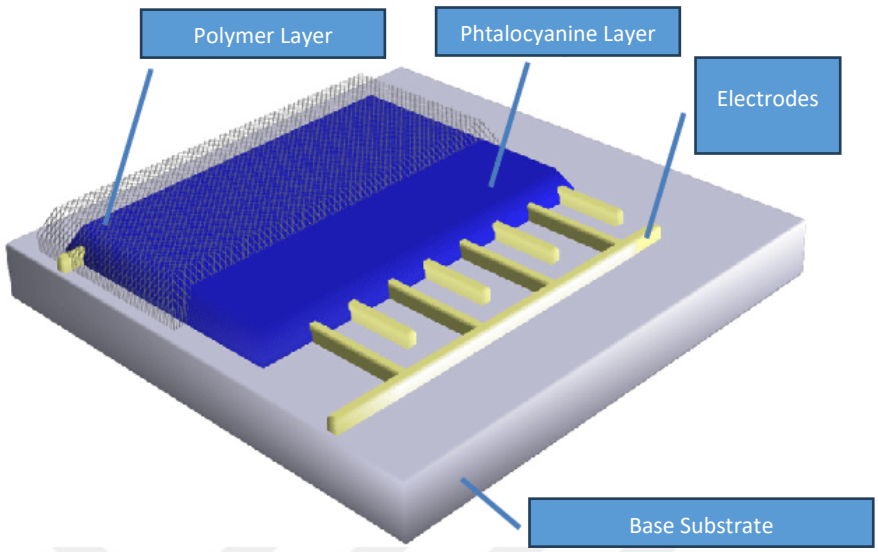
Son olarak, piezoelektrik tabanlı sensörler ve termal iletkenlik yöntemleri, nemin ortamın mekanik ya da termal özelliklerini nasıl değiştirdiğini ölçerek çalışır (Sun, 2018) (Okcan, 2004). Piezoelektrik sensörler, bir kristalin yüzeyinde oluşan mekanik gerilmeleri elektrik

sinyallerine dönüştürürken, termal iletkenlik yöntemleri, nemin ısı iletimine olan etkisini inceler. Bu yöntemler özel uygulamalarda kullanılır ve hassasiyetleri yüksek olmasına rağmen maliyetleri nedeniyle yaygın değildir.

Tüm bu yöntemler, nem algılamada farklı avantajlar ve dezavantajlar sunar. Kullanım alanına ve gereksinimlere bağlı olarak, doğru sensör teknolojisinin seçimi, hassasiyet, maliyet ve dayanıklılık açısından kritik bir öneme sahiptir.

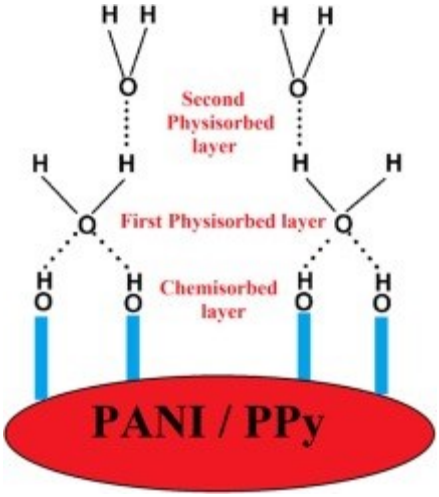
2.1.3. Nem Algılayıcılarda Kullanılan Materyal Teknolojileri

Nem algılama sensörlerinde kullanılan malzemeler, sensörün çalışma prensibine ve hedef uygulamalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kapasitif nem sensörlerinde, genellikle polimer bazlı dielektrik malzemeler tercih edilir. Bu polimerler, su moleküllerini kolayca absorbe etme yetenekleri ve yüksek dielektrik sabitleri sayesinde kapasitans değişimini hassas bir şekilde algılar. Yaygın olarak kullanılan polimerler arasında polivinil alkol (PVA), polietilen glikol (PEG) ve polimetil metakrilat (PMMA) bulunmaktadır (Sakai, 1996) (Adhikari, 2004). Bunun yanı sıra, seramik malzemeler de dayanıklılıkları ve sıcaklığa karşı dirençleri nedeniyle tercih edilmektedir. Özellikle titanyum dioksit (TiO_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi seramikler, yüksek sıcaklık koşullarında güvenilir performans sağlar (Wang Z. S., 2011) (Shamala, 2007).



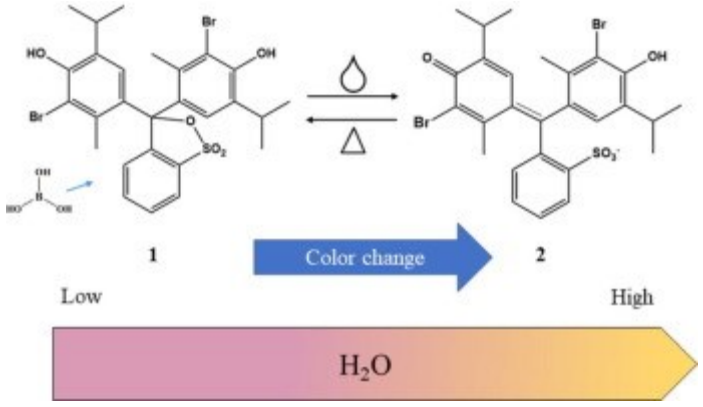
Şekil 2.4. Polimer bazlı dielekrik malzemeli bir nem algılayıcı yapısı.

Direnç tabanlı nem sensörlerinde, higroskopik (su çekici) özellik gösteren malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler arasında lityum klorür (LiCl) ve magnezyum klorür ($MgCl_2$) gibi tuzlar (Jiang, 2016) (Harnsoongnoen, 2021) ile karbon nanotüpler (CNT) ve grafen oksit (GO) gibi ileri nanomalzemeler bulunmaktadır (Zhu, 2019). Karbon nanotüpler ve grafen oksit, yüksek yüzey alanları ve mükemmel elektriksel iletkenlik özellikleri sayesinde direnç değişikliklerini hassas bir şekilde algılar. Ayrıca, polimer-nanomalzeme kompozitleri de bu tür sensörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, polipirol (PPy) ve polianilin (PANI) gibi iletken polimerler, su buharını emdiğinde elektriksel dirençlerinde belirgin değişiklikler göstermektedir (Chethan B. P., 2019) (Zeng, 2010).



Şekil 2.5. Polipirol ve polianilin iletken polimerler.

Optik tabanlı nem sensörleri, ışığın optik özelliklerini etkileyen malzemelere dayanır. Fiber optik sensörlerde, fiber malzemesi olarak genellikle silika (SiO_2) kullanılmaktadır (Pevec, 2015) .Bunun yanı sıra, su molekülleri ile güçlü etkileşim gösteren organik boyalar ve kaplamalar da optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin, bromotimol mavisi (BTB) gibi pH duyarlı boyalar, nem seviyesindeki değişikliklere bağlı olarak optik özelliklerini değiştirebilmektedir (Wang Z. Z., 2019). Ayrıca, yüzey plazmon rezonansı (SPR) tekniklerinde altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi metalik malzemeler kullanılmaktadır. Bu metallerin yüzeyinde oluşan plazmon dalgaları, nem değişikliklerini tespit etmek için oldukça hassastır (Tong, 2022).



Şekil 2.6. Nem ile birlikte renk değiştiren boyalar.

Gravimetrik sensörlerde kullanılan malzemeler, genellikle su buharını emebilen ve bu emilimi ağırlık değişikliği olarak algılayabilen yapılar içerir. Silika jeller, higroskopik

kristaller ve özel polimerik filmler, bu tür sensörlerde kullanılan yaygın materyallerdir (Thijs, 2007). Bu malzemeler, nemin varlığına bağlı olarak kütlelerinde küçük ancak hassas değişiklikler göstermektedir.

Piezoelektrik nem sensörleri, piezoelektrik özellik gösteren kristaller ve seramikler kullanır. Kuartz (SiO_2) kristali, piezoelektrik sensörlerde yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Bunun yanı sıra, piezoelektrik seramikler arasında kurşun zirkonat titanat (PZT) gibi malzemeler öne çıkmaktadır. Bu malzemeler, mekanik gerilmeler altında elektriksel yük üretme yetenekleri ile nem değişikliklerini algılamak için idealdir (Su, 2023).

Termal iletkenlik tabanlı sensörlerde ise, yüksek termal iletkenlik gösteren metaller ve alaşımlar kullanılmaktadır. Alüminyum (Al), bakır (Cu) ve gümüş (Ag), termal iletkenlik algılama mekanizmalarında sıkça tercih edilen malzemelerdir (Wang J. &., 2022). Bunun yanı sıra, su buharının ısı iletkenliğini değiştirme yeteneğini ölçmek için mikroısıtıcılar ve termal algılama filmleri kullanılmaktadır.

Bu malzemeler, nem algılama teknolojilerinin hassasiyetini, doğruluğunu ve dayanıklılığını artırmak amacıyla sürekli olarak geliştirilmektedir. Her malzeme türü, belirli bir uygulamanın gereksinimlerini karşılayacak şekilde optimize edilmektedir ve bu, sensör performansının iyileştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır.

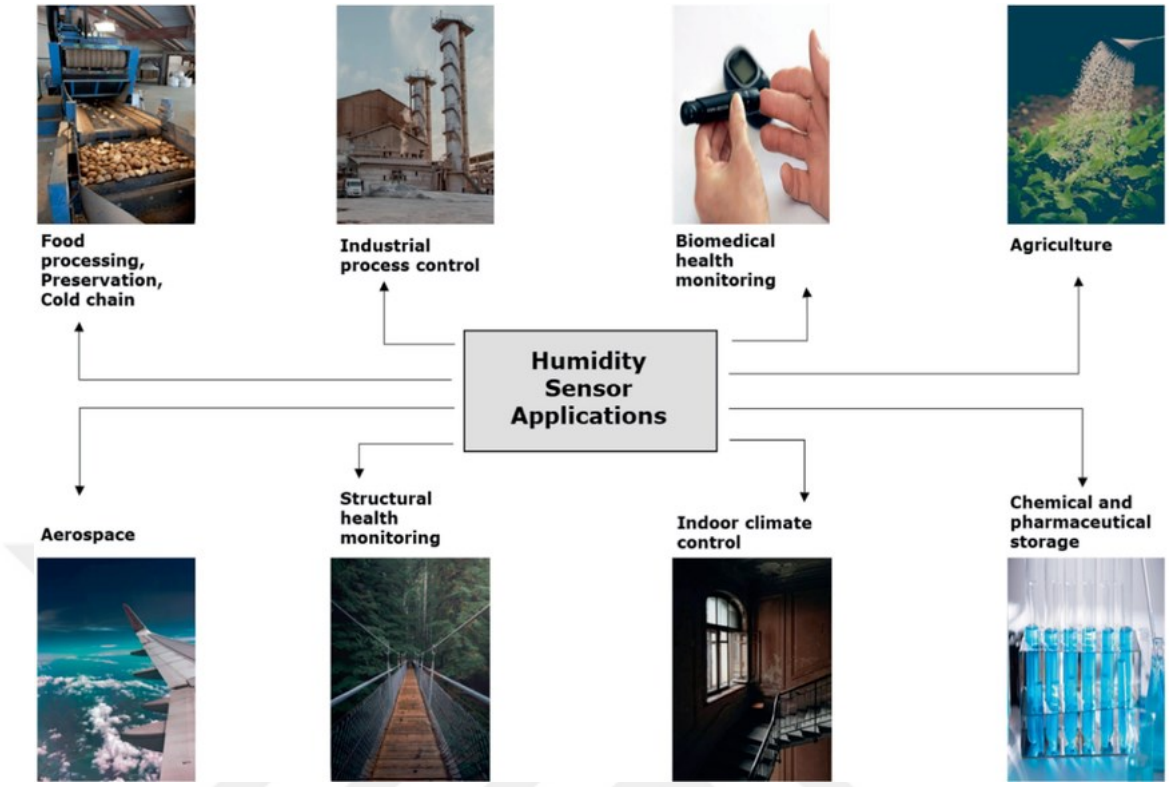
2.1.4. Nem Algılayıcıların Kullanım Alanları

Nem algılama sensörleri, günümüzde birçok sektörde kritik bir rol oynayan gelişmiş teknolojik araçlardır. Nem, hem çevresel koşullarda hem de endüstriyel süreçlerde kontrol edilmesi gereken temel bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Havadaki ya da malzemedeki nem miktarının doğru bir şekilde algılanması, kalite kontrol süreçlerinden enerji verimliliğine kadar geniş bir yelpazede etki yaratmaktadır. Bu bağlamda, nem algılama sensörlerinin kullanım alanları her geçen gün artmakta ve gelişen teknolojilerle birlikte daha hassas, hızlı ve dayanıklı çözümler sunulmaktadır.

Nem algılama sensörlerinin önemini artıran başlıca faktörlerden biri, iklim değişikliği ve çevresel sürdürülebilirlik konularıdır (Ku, 2023). Özellikle tarım sektörü, bitki büyümesini optimize etmek ve su kaynaklarını etkin bir şekilde yönetmek için hassas nem ölçüm teknolojilerine ihtiyaç duymaktadır. Akıllı tarım uygulamalarında nem sensörleri, toprağın nem seviyesini ölçerek sulama süreçlerini otomatik hale getirmekte ve gereksiz su kullanımını engelleyerek çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamaktadır (Tekcin, 2023). Bunun yanı sıra, nem kontrolü gıda sektöründe de hayati bir öneme sahiptir; ürünlerin raf ömrünü uzatmak ve hijyen standartlarını korumak amacıyla depolama koşullarındaki nem seviyesi sürekli izlenmektedir (Kim, 2015).

Endüstriyel alanda, nem algılama sensörlerinin enerji üretimi ve elektronik cihazların üretiminde kullanımı oldukça yaygındır. Özellikle enerji santralleri ve kimyasal üretim tesisleri gibi yüksek hassasiyet gerektiren ortamlarda, nem kontrolü verimliliği artırmak ve ekipmanların ömrünü uzatmak için kritik bir öneme sahiptir (Hashemian, 2010). Elektronik sektöründe ise, üretim hattında nem seviyesinin kontrol edilmesi, devre kartlarının ve diğer bileşenlerin bozulmasını önleyerek kaliteyi garanti altına alır.

Ayrıca, sağlık sektörü de nem algılama sensörlerinden büyük ölçüde faydalanmaktadır. Tıbbi cihazların sterilizasyon süreçleri, laboratuvar koşullarının yönetimi ve hasta bakımında kullanılan cihazların güvenilirliği için nem ölçümleri vazgeçilmezdir (Kumar, 2024). Özellikle ilaç üretim süreçlerinde, doğru nem kontrolü hem hasta sağlığı hem de ürün güvenliği açısından kritik öneme sahiptir (Barba, 2023).



Şekil 2.7. Nem algılayıcıların kullanım alanları.

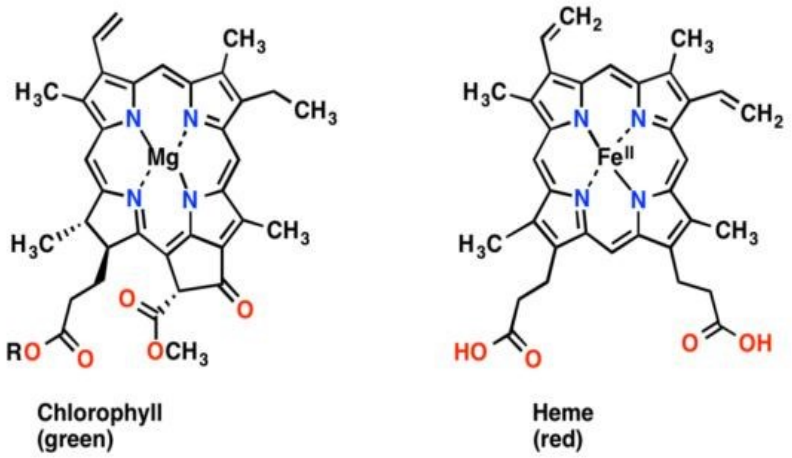
Sonuç olarak, nem algılama sensörleri, tarımdan sanayiye, sağlıktan çevre korumaya kadar birçok sektörde, verimlilik, güvenlik ve sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmada temel bir araç haline gelmiştir. Gelişen malzeme bilimi ve sensör teknolojileri, bu cihazların daha hassas ve güvenilir ölçümler yapmasını sağlarken, gelecekte daha yenilikçi uygulamaların önünü açmaktadır. Bu çalışma, nem algılama sensörlerinin teknolojik gelişimlerini, performans kriterlerini ve uygulama alanlarındaki etkilerini daha derinlemesine incelemeyi hedeflemektedir.

2.2. Metalloporfirinler ve Kullanım Alanları

2.2.1. Metalloporfirinler

Porfirinler, dört pirol halkasının metin köprüleriyle bağlanarak oluşturduğu geniş ve konjuge bir makrosiklik yapıya sahip organik bileşiklerdir. Bu sistem, aromatik yapısının sağladığı yüksek kararlılık ve elektronik özelliklerle dikkat çekmektedir. Porfirin halkası,

metal iyonlarına karşı yüksek bir afinite gösterir ve bu özellik, onların biyolojik ve kimyasal sistemlerdeki işlevselliğini artırır (Misra, 2008). Doğal olarak meydana gelen porfirin türevleri arasında klorofil, hem ve B12 vitamini gibi biyolojik açıdan kritik öneme sahip moleküller yer almaktadır (Fan, 2019). Porfirinler, elektron ve proton transferi, ışık absorpsiyonu ve katalitik reaksiyonlar gibi birçok süreçte temel bir rol oynamaktadır.



Şekil 2.8. Doğal porfirin türevleri klorofil ve hemoglobin.

Metalloporfirinler, porfirin halkasının merkezinde bir metal iyonunun koordinasyon yoluyla bağlanmasıyla oluşan türevlerdir. Bu moleküller, geniş bir uygulama alanına sahip olmalarının yanı sıra, biyomimetik sistemlerin tasarımında da ilham kaynağıdır (Li Z. Z., 2022). Metal iyonu, porfirin halkasının elektronik yapısını ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkileyerek, molekülün reaktivitesini, katalitik kapasitesini ve optik davranışlarını modifiye eder . Bu bağlamda metalloporfirinlerin özellikleri, metal iyonunun doğasına, oksidasyon durumuna ve ligand çevresine bağlı olarak büyük çeşitlilik gösterebilir (Haber, 1989) .

Metalloporfirinler, özellikle UV spektrumundaki geniş absorpsiyon özellikleriyle tanınır (Zheng, 2008). Soret bandı olarak bilinen karakteristik bir absorpsiyon bandı, bu moleküllerin optik olarak tespit edilebilir olmasını sağlar ve onları sensör teknolojisi ile optoelektronik uygulamalar için uygun hale getirir (Tripathy, 2008). Ayrıca, metalloporfirinler güçlü katalitik özelliklere sahiptir. Metal iyonlarının redoks aktiviteleri, oksidasyon reaksiyonlarından çevresel katalize kadar geniş bir yelpazede

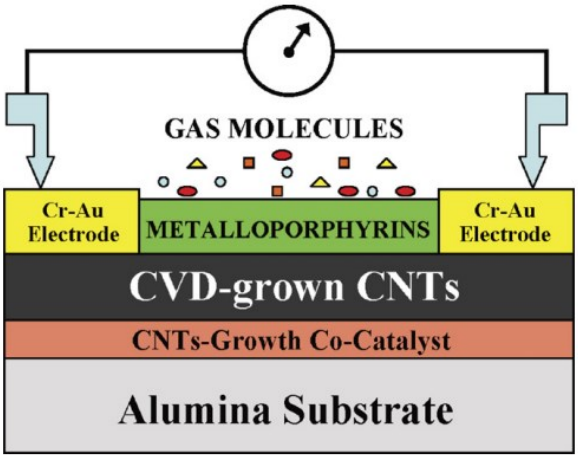
kimyasal süreçlerde kullanılmalarını sağlar (Pereira, 2018). Bu özellik, metalloporfirinleri özellikle çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesi için ideal bir platform haline getirmektedir.

Bunun yanı sıra, metalloporfirinler biyomimetik sistemlerin tasarımında önemli bir rol oynar. Doğal enzimlerin işlevlerini taklit etme yetenekleri sayesinde, çeşitli biyolojik süreçlerin modellenmesinde ve anlaşılmasında kullanılmaktadırlar. Özellikle, hem içeren enzimlerin oksijen taşıma ve elektron transfer mekanizmalarını incelemek için yaygın olarak çalışılmışlardır (Li F. L., 2023). Ayrıca, fotodinamik terapi gibi biyomedikal uygulamalarda ışıkla aktive edilebilen özellikleri nedeniyle kanser tedavisinde umut vaat eden moleküller arasında yer alırlar.

2.2.2. Metalloporfirin Temelli Algılayıcılar

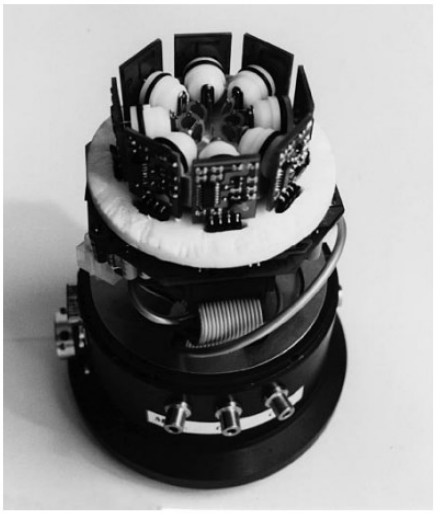
Metalloporfirinler, sensör teknolojisinde benzersiz bir konuma sahiptir. Bu moleküllerin sensör olarak seçilmelerinin temel nedenleri arasında, kimyasal yapıların modifiye edilebilirliği, yüksek hassasiyet, seçicilik ve geniş bir kimyasal ortamda kararlılıkları bulunmaktadır. Porfirin halkasının geniş aromatik yapısı, metal iyonları ile kombinasyonunda yüksek bir reaktivite ve elektronik iletkenlik sunar. Bu özellikler, metalloporfirinlerin gaz sensörlerinden biyosensörlere kadar geniş bir yelpazede kullanılmasına olanak tanır.

Metalloporfirinlerin sensör teknolojisinde bu kadar tercih edilmesinin başlıca sebeplerinden biri, kimyasal tanıma yetenekleridir. Porfirin halkası, merkezinde yer alan metal iyonunun ligandlarla olan etkileşimlerini değiştirerek, hedef molekül ile spesifik bir bağ oluşturabilir. Örneğin, metalloporfirinler oksijen, karbon monoksit, amonyak ve nitrojen oksit gibi gazların tespiti için kullanılır (Seufert, 2010). Bu gazların porfirinle etkileşimi, UV-vis spektrumunda kolayca tespit edilebilen karakteristik değişiklikler yaratır. Bu sayede, metalloporfirin tabanlı sensörler, düşük maliyetli ve hızlı bir şekilde gaz konsantrasyonlarını ölçebilir.



Şekil 2.9. Metalloporfirin temelli bir gaz algılayıcı.

Bir diğer önemli özellik, metalloporfirinlerin moleküler seçiciliğidir. Porfirin halkasında kullanılan metal iyonunun türü ve oksidasyon durumu, sensörün hangi moleküle daha yüksek afinite göstereceğini belirler. Örneğin, kobalt içeren metalloporfirinler oksijen bağlama eğilimindeyken, demir içeren metalloporfirinler karbon monoksit için yüksek bir seçicilik gösterir. Bu durum, sensörlerin belirli gazların tespiti için optimize edilmesini sağlar. Ayrıca, porfirin halkasına eklenen fonksiyonel gruplar, sensörün hedef molekülle etkileşimini daha da özelleştirebilir.



Şekil 2.10. Metalloporfirin temelli bir elektronik burun.

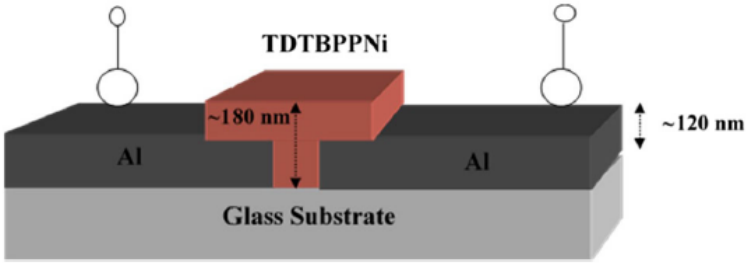
Metalloporfirinlerin bir diğer avantajı, farklı algılama mekanizmalarına uygun olmalarıdır. Bu moleküller, genellikle optik, elektrokimyasal ve kuartz kristal

mikrobalans (QCM) gibi çeşitli tekniklerle algılama yapılmasına olanak tanır. Optik sensörler, UV-vis spektrumundaki değişikliklere dayalı olarak çalışır ve bu özellik, porfirinlerin ışıkla güçlü bir şekilde etkileşime giren yapıları sayesinde elde edilir (Salleh, 2002). Elektrokimyasal sensörlerde, metalloporfirinlerin redoks özellikleri kullanılarak hedef molekülün konsantrasyonu ölçülür. QCM sensörler ise porfirinlerin yüzeye bağlanan gazların kütlesindeki değişimi algılamasıyla çalışır (Alyousef, 2021). Bu çeşitlilik, metalloporfirinlerin birçok uygulama alanında kullanılabilirliğini artırır.

Metalloporfirin tabanlı sensörlerin diğer materyallerden farkı, onların moleküler düzeyde özelleştirilebilir olmalarıdır. Çoğu sensör malzemesi sınırlı bir seçiciliğe sahipken, metalloporfirinler kimyasal yapılarının kolayca değiştirilmesiyle belirli hedef moleküller için optimize edilebilir. Ayrıca, yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları, metalloporfirinleri zorlu çevresel koşullarda dahi güvenilir bir sensör malzemesi yapar. Bunun yanında, metalloporfirinler, geleneksel organik sensör materyallerine kıyasla daha geniş bir algılama aralığına sahiptir. Bu, onları sadece laboratuvar ortamlarında değil, aynı zamanda endüstriyel ve çevresel uygulamalarda da ideal hale getirir.

Metalloporfirin tabanlı sensörlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Gaz sensörleri, hava kalitesinin izlenmesinde ve tehlikeli gazların tespitinde büyük önem taşır. Ayrıca, biyomedikal sensörlerde de metalloporfirinler dikkat çeker. Örneğin, glikoz sensörlerinde veya oksijen seviyelerinin izlenmesinde kullanılabilirler (Zhang L. P., 2015).

Bunun yanında, metalloporfirinler nem sensörlerinde de yaygın olarak çalışılmıştır. Porfirin halkasının su molekülleriyle olan etkileşimleri, nem oranının hızlı ve hassas bir şekilde tespit edilmesine olanak tanır (Farooq, 2021).



Şekil 2.11. TDTBPPNi Metalloporfirin tabanlı bir nem algılayıcı.

Sonuç olarak, metalloporfirinler kimyasal yapıların özelleştirilebilirliği, geniş algılama mekanizmaları ve üstün seçicilik özellikleri nedeniyle sensör teknolojisinde büyük bir öneme sahiptir. Geleneksel sensör malzemelerine kıyasla daha fazla esneklik sunan bu moleküller, çevresel, biyomedikal ve endüstriyel alanlarda yaygın uygulama potansiyeline sahiptir. Metalloporfirinlerin sensör teknolojisindeki bu benzersiz rolü, gelecekteki yenilikçi uygulamalar için geniş bir araştırma ve geliştirme alanı sunmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Metalloporfirin komplekslerinin su molekülleri ile etkileşimi, spesifik bağlanma enerjileri ve yük transfer mekanizmaları ile karakterize edilebilir, bu da nem algılama kapasitesinde önemli bir faktördür.

Su molekülleri ile etkileşim, metalloporfirin komplekslerinin elektronik yapılarında ve enerji profillerinde önemli değişikliklere yol açar, bu da nem algılama işleminin temelini oluşturur.

DFT hesaplamaları, bu etkileşimlerin detaylı bir şekilde anlaşılmasını sağlar ve metalloporfirin komplekslerinin nem algılama yeteneğinin artırılması için kritik bilgiler sunar.

Metalloporfirin komplekslerinin geometrik ve elektronik yapılarındaki değişiklikler, nem algılama performansının iyileştirilmesi için potansiyel yollar sunar.

3.1. DFT Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), moleküler sistemlerin elektronik yapısını çözmek için kullanılan hesaplamalı kimyanın en yaygın yöntemlerinden biridir. DFT, bir molekülün toplam enerjisini ve diğer elektronik özelliklerini, sistemin elektron yoğunluğu üzerinden hesaplamaktadır (Orio, 2009). Bu yaklaşım, hem yüksek doğruluk hem de hesaplama maliyeti açısından avantajlıdır.

DFT, porfirin komplekslerinin bağ yapıları, bağlanma enerjileri, ve elektronik yoğunluk dağılımını anlamak için bu çalışmamızda kullanılmıştır. Özellikle, su molekülleriyle etkileşimlerin doğasını anlamak için bu hesaplamalara başvurulmuştur.

Porfirin komplekslerinin reaktivitesi ve optik özellikleri HOMO-LUMO enerji farkı üzerinden değerlendirilmiştir. DFT, bu seviyeleri güvenilir bir şekilde hesaplamada benzer şekilde kritik bir araçtır (Zhang G. &., 2007).

Porfirin komplekslerinde çinko gibi geçiş metallerinin merkez pozisyonunda yer alması, metal-ligand etkileşimlerini analiz etmeyi gerektirir. DFT, bu tür koordinasyon bağlarının doğasını anlamada detaylı bilgiler sağlar (Atanasov, 2005).

DFT hesaplamaları, molekülün en düşük enerji durumunu ve kararlı geometrisini bulmak için temel bir adımdır. Porfirin kompleksleri için bu adım, su molekülü gibi ligandların bağlanma etkilerinin doğru modellenmesini sağlamaktadır.

DFT, temelde Schrödinger denklemini çözmek için elektron yoğunluğunu ρ(r) birincil değişken olarak kullanır (Bartolotti, 1996). Elektronik enerji, yoğunluk üzerinden (3.1)'e göre hesaplanır:

$$H\Psi = E\Psi \tag{3.1}$$

Ancak, bu denklem birçok elektronlu sistemlerde doğrudan çözülemez. DFT, bu sorunu çözmek için Hohenberg-Kohn teoremlerine dayanır.

Hohenberg-Kohn teoremleri, elektron yoğunluğunu temel değişken olarak tanımlar, iki teorem ile ifade edilir (Görling, 1999).
İlki sistemin toplam enerjisidir, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur ve aşağıdaki gibi ifade edilier.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{3.2}$$

Burada, $T[\rho]$ Kinetik enerji, $V_{ext}[\rho]$ Dış potansiyel enerjisi (çekirdeklerin elektronlarla etkileşimi), $J[\rho]$ Elektron-elektron Coulomb itiş enerjisi, $E_{xc}[\rho]$ Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir.

Enerjiyi minimize eden yoğunluk, sistemin gerçek yoğunluğudur. Bu, optimizasyon hesaplamalarında kullanılır.

Kohn-Sham (KS) yaklaşımı, elektron yoğunluğunu bağımsız tek elektron orbitallerine ayırmaktadır (Bickelhaupt, 2000).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\phi_i = \epsilon_i\phi_i \tag{3.3}$$

Bu denklemde $V_{eff}(r)$ efektif potansiyeldir ve aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|}dr' + V_{xc}(r) \tag{3.4}$$

Bu denklemler, elektron yoğunluğunu iteratif bir süreçle optimize eder. Çalışmamızda kullandığımız B3LYP fonksiyonu, bu bağlamda $E_{xc}[\rho]$ daha doğru bir şekilde hesaplamak için geliştirilmiştir.

B3LYP gibi hibrit fonksiyoneller, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini hesaplamak için hem deneysel hem de teorik katkıları birleştirir (Becke, 1992). B3LYP fonksiyonu şu şekilde ifade edilir;

$$E_{xc} = E_x^{HF} + (1 - a)E_x^{DFT} + aE_c^{DFT} \tag{3.5}$$

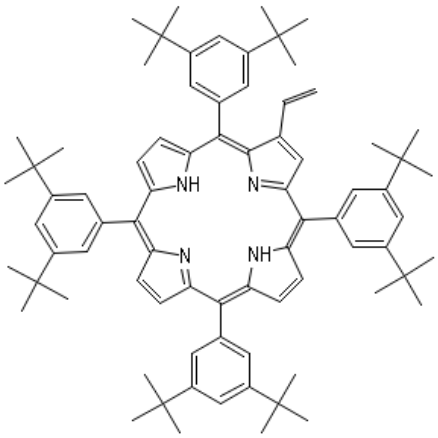
Burada, E_x^{HF} Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi, E_x^{DFT} DFT değiş-tokuş enerjisi (çekirdeklerin elektronlarla etkileşimi), E_c^{DFT} DFT korelasyon enerjisi ve a hibrit fonksiyonelin ağırlık faktörüdür (örneğin, B3LYP için a=20'dir) (Talebian, 2014)

3.2. Bilgisayar Destekli Hesaplamalı Kimya Adımları

Bu tez çalışmasında 5,10,15,20-Tetrakis(3,5-ditert-butylphenyl)-21,22-dihydroporphyrin (TDCPP) (CID 366365, 2025) isimli kompleks baz alınmıştır. Yapı porfirin türevleri arasında yer alan ve yapısal modifikasyonlarla farklı uygulamalara yönelik özellikler sergileyen bir moleküldür. Bu tür porfirinlerin genel yapısı, bir makrosiklik tetrapirol halkası içeren aromatik bir düzlemden oluşur. İncelenen molekül, merkezdeki porfirin çekirdeğine bağlı dört adet 3,5-di-tert-bütilfenil grubu ile işlevsel olarak zenginleştirilmiştir.

Porfirin çekirdeği, elektronların delokalizasyonuna olanak tanıyan düzlemsel bir yapıdadır. Bu özellik, yapıya güçlü optik ve elektronik özellikler kazandırır. Porfirin halkası, güçlü ışık emme kapasitesine sahiptir ve bu nedenle fotokimyasal ve optoelektronik uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır (Seth, 1994).

3,5-di-tert-bütilfenil grupları, sterik koruma sağlayarak molekülün kimyasal kararlılığını artırır ve çevre ile olan etkileşimlerini düzenler (Nishide, 1988). 3,5-di-tert-bütil grupları aynı zamanda hem yapısal hem de elektronik özellikleri önemli ölçüde etkiler. Üzerinde yapılabilecek modifikasyonlar, molekülün fiziksel ve kimyasal kararlılığını artırarak algılayıcı tasarımlarında kullanılabilmektedir.



Şekil 3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(3,5-ditert-butylphenyl)-21,22-dihydroporphyrin.

Porfirin yapısına merkez metal katılması, metalloporfirin adı verilen bileşikleri oluşturur. Bu işlem, genellikle bir koordinasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilir .Metalloporfirin elde etmek için porfirin çekirdeğine uygun bir metal iyonu seçilir. Genellikle, bu metaller d-blok (geçiş metalleri) veya p-blok elementlerinden olur (Gomes, 2021). Örneğin Fe, Co, Ni, Cu, Zn gibi geçiş metalleri sıkça kullanılır. Mg, klorofil gibi biyolojik sistemlerde yaygındır (Rebeiz, 1975). Metal seçimi, hedeflenen uygulamaya bağlıdır; bazı metalloporfirinler katalizör olarak kullanılırken, diğerleri sensör veya fotodinamik terapi ajanı olarak tercih edilir. Porfirin molekülü genellikle çözücü ortamında çözülür (kloroform, metanol, dimetil sülfoksit (DMSO) gibi) (Zhou, 2007).

Metalasyon işlemi, metal iyonunun porfirin çekirdeğindeki dört azot atomu ile koordinasyon bağı oluşturmasını içerir. Süreç şu şekilde ilerler (McEwan, 2003) ;

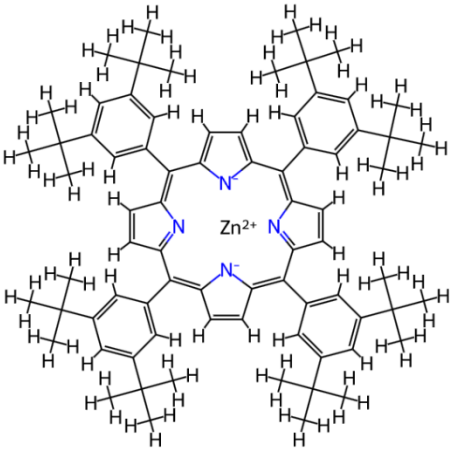
- Çözeltideki porfirin molekülü, metal iyonları ile bir araya getirilir.
- İdeal pH ve sıcaklık koşulları sağlanır.
- Bu koşullar metal ve porfirin türüne göre değişirç
- Genellikle ılık bir ortamda (örneğin, 50-100°C) metalasyon hızlanır.
- Metal iyonu, porfirin çekirdeğindeki azot atomlarının lone pair elektronları ile bağlanarak merkezi pozisyonda stabilize olur.

Reaksiyon tamamlandığında, metal iyonu porfirin çekirdeğine bağlanarak metalloporfirin oluşturur.Elde edilen metalloporfirin genellikle çözücülerle yıkanarak saflaştırılır. Kromatografi veya kristallendirme gibi yöntemler kullanılarak daha yüksek saflık sağlanır (Karayannis, 1968).

Bahsi geçen aşamalara uygun literatürde merkezinde Çinko(Zn) metal atomu bulunan Zinc 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2-propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide (Zn-TDCPP) metalloporfirin yapısı çalışmamıza ilham olmuştur (Trabolsi, 2008).

Zn-TDCPP, merkezinde çinko (Zn) bulunan ve etrafında dört adet 3,5-bis(2-methyl-2-propanyl)phenyl grubu içeren bir metalloporfirin türevidir. Bu yapı aromatik bir tetrapirol halkasından oluşur (Vesselli, 2020). Bu porfirin halkası, metal iyonu ile güçlü

koordinasyon bağları kurarak kararlı bir yapı oluşturur. Halkadaki azot atomları, çinko iyonunu dört koordinasyonlu bir şekilde bağlar. Her bir pozisyonda yer alan 3,5-bis(2-methyl-2-propanyl)phenyl grupları, molekülün çevresinde büyük sterik engeller oluşturur. Bu, molekülün çevresel etkilerden korunmasını sağlar. Bu gruplar aynı zamanda molekülün çözünürlüğünü ve kimyasal kararlılığını artırır. Çinko (Zn^{2+}), porfirin halkasının merkezine koordinasyonla bağlanmıştır. Çinko, katalitik uygulamalarda veya sensör görevlerinde önemli bir rol oynar (Beer, 2004). Çinko, oksidasyona karşı dirençli olduğu için molekül uzun süreli uygulamalarda stabil kalır.



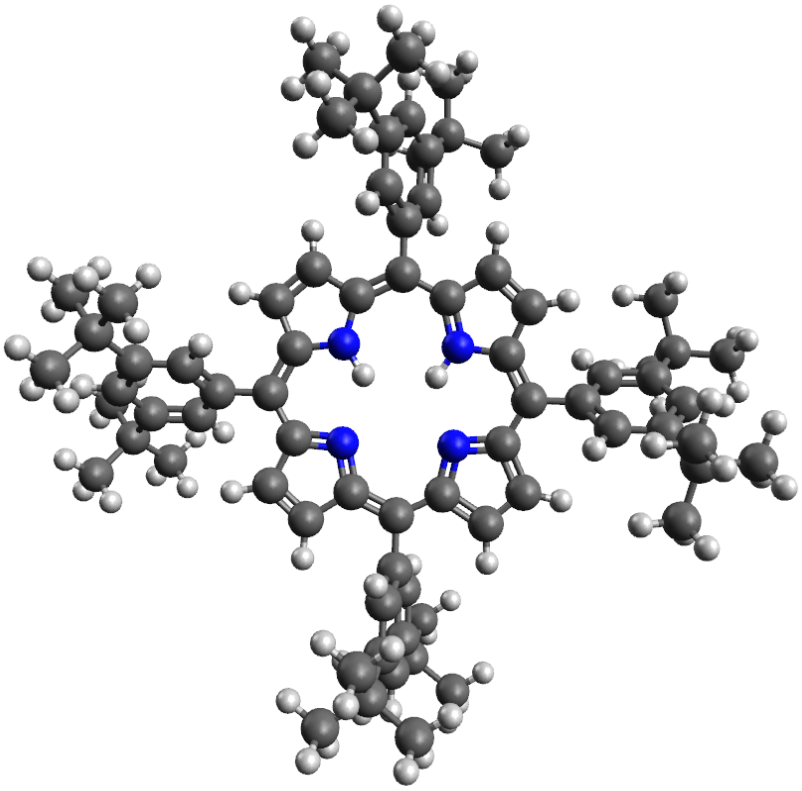
Şekil 3.2. Zinc 5,10,15,20-tetrakis[3,5-bis(2-methyl-2-propanyl)phenyl]porphine-21,23-diide.

Hesaplamalı kimyada bir molekülün yapısal optimizasyonu, molekülün enerjisini minimize ederek en kararlı geometrik yapıyı bulmayı amaçlar. Bu işlem, sistemin gerçek hayatta sergileyebileceği en düşük enerjili durumu, yani denge yapısını temsil eder. Denge geometrisi, molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini (örneğin bağ uzunlukları, bağ açıları, dipol momenti) doğru bir şekilde tanımlayabilmek için temel bir gerekliliktir (Lewars, 2011).

Optimizasyon yapılmadan hesaplanan enerji veya elektronik özellikler, gerçekçi olmayan sonuçlar verebilir çünkü molekül potansiyel enerji yüzeyinin yüksek enerjili bir bölgesinde kalabilir. Bu nedenle optimizasyon, hesaplamalı kimyanın en kritik

adımlarından biridir ve molekülün ileri düzey analizleri için güvenilir bir temel sağlar (Schlick, 1992).

Hesaplamalı kimya ile yapılarımızın çalışmak için öncelikle yapının modeli oluşturulmuştur. Bu model Avogadro yazılımı sayesinde oluşturulmuştur (Hanwell, 2012). Model oluşturulurken teze konu olan 5,10,15,20-Tetrakis(3,5-ditert-butylphenyl)-21,22-dihydroporphyrin yapısını chemspider websitesinde yer alan reçetesinden yararlanılmıştır (Chemspider). Reçeteye uygun şekilde avogadro yazılımının yardımı ile Şekil 3.3'te gösterildiği üzere kompleks bilgisayar ortamında oluşturulmuştur.



Şekil 3.3. Baz porfirin yapısının modeli.

Oluşturulan yapı grounds-state seviyesinde olabilmesi için öncelikle optimizasyonunun yapılması gerekmektedir. Bunun için TÜBİTAK ULAKBİM'in sağlamış olduğu hesaplama kümelerinden yararlanılmıştır.

Bu araştırmada yer alan tüm/kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Gaussian16 programı yardımı ile optimize edilecek moleküle ait .slurm ve input dosyaları oluşturulmuştur. Input dosyasında TRUBA platformunda kullanılacak olan bilgisayarın işlemci ve hafıza kaynak bilgisiyle birlikte, "B3LYP" genel amaçlı fonksiyonu , G3DPJ'ye spesifik deneysel dispersiyon düzeltme şeması, 6-31g(d,p) temel kümeleri kullanılarak porfirin kompleksleri "opt" operandı ile optimize edilmiştir (Frisch, 2016).

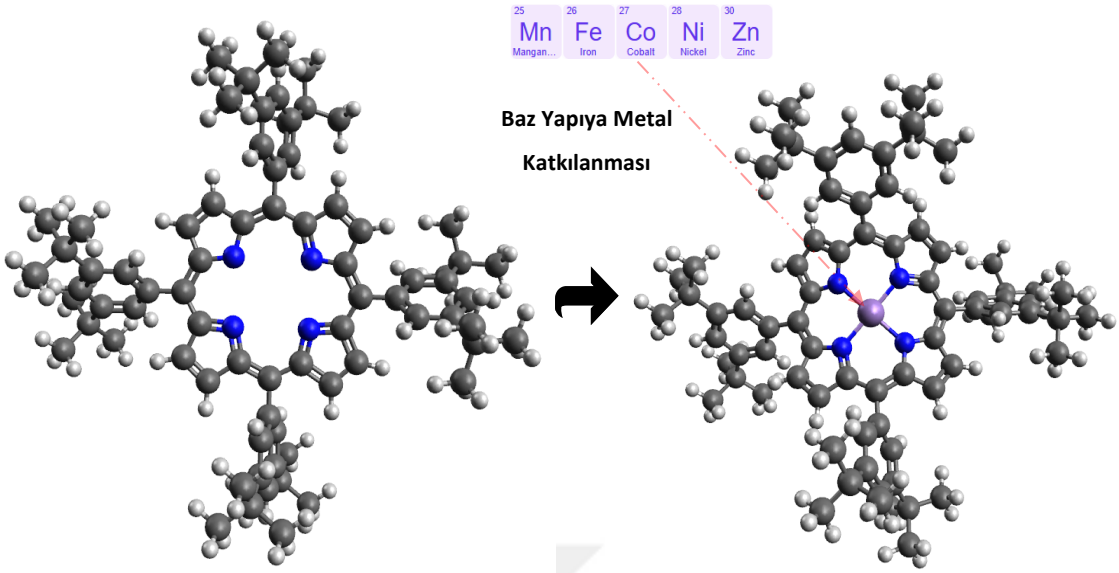
Devamında elde edilen yapının metal atom katkılanması yapılabilmesi için merkezi tutan H atomları silinmiş ki aslında yapı gerçek sentezlenmek istediğinde Porfirin (H_2P) ile metal iyonu (M^{2+}) arasındaki genel reaksiyonla benzerdir (Buchler, 1978). Aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$H_2P + M^{2+} \rightarrow MP + 2H^+ \qquad (3.6)$$

Burada:

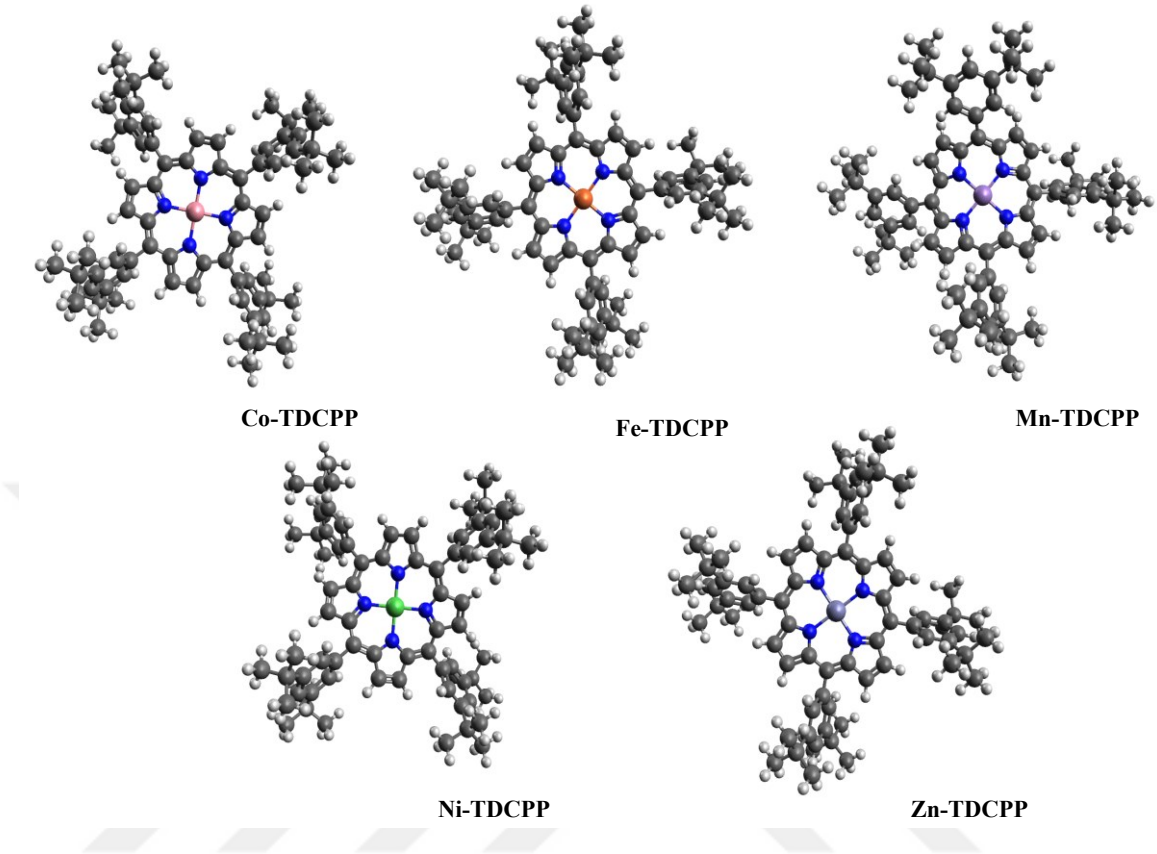
- H_2P, protonlanmış porfirini temsil eder.
- MP, metalloporfirindir.
- Reaksiyon sırasında salınan H protonlar, içerisinde bulunan çözeltiye geçmektedir.

Silinen H atomları ile beraber yapının merkezin kartezyen koordinatları Avogadro yazılımı yardımı ile hesaplanmış ve litetürde incelenen Zn-TDCPP benzer şekilde beraber Co, Fe, Ni ve Mn katkılanmış metalloporfirin kompleksleri modellenmiştir .



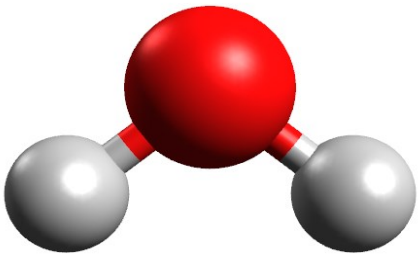
Şekil 3.4. Baz porfirin yapısına metal katkılanması model gösterimi.

Yapılan bu işlem adımlarıyla beraber yapmış olduğumuz çalışmaya konu olan metalloporfirin kompleksleri sırasıyla elde edilmiştir ;Co-TDCPP, Fe-TDCPP, Ni-TDCPP, Mn-TDCPP ve Zn-TDCPP. Benzer şekilde bu kompleksler Gaussian16 yardımı ile optimize edilmiş ve bir sonraki işlem adımları için hazır hale getirilmiştir.



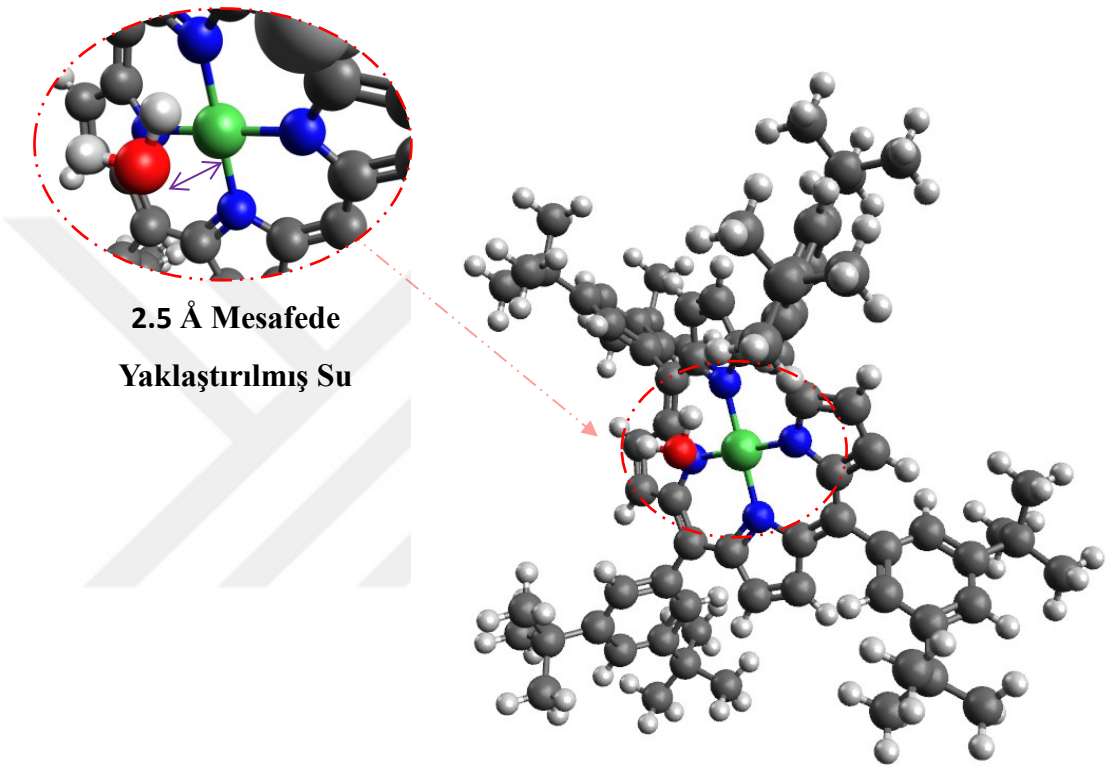
Şekil 3.5. Çalışma konusu metalloporfirinlerin eldesi ve modelleri.

Devamında kompleksler ile H_2O molekülleri arasında interaksiyonun incelenmesi için benzer şekilde H_2O molekülü Avogadro yazılımı yardımıyla oluşturulmuş ve benzer optimizasyon aşamalarından hesaplamaların doğru şekilde ilerleyebilmesi için optimize bir H_2O molekülü elde edilmiştir



Şekil 3.6. Çalışmadan kullanılan H_2O molekülü.

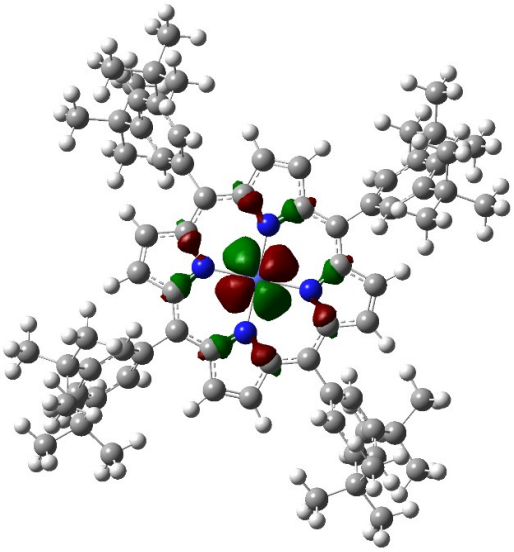
Çalışmanın sonraki aşamasında her bir optimize olmuş metalloporfirin kompleksinin merkezine 2.5 Å mesafede optimize olmuş H_2O molekülü Avogadro yazılımı desteğiyle yaklaştırılmıştır (Gillan, 2016). Bu işlemlerdeki temel motivasyon eklenen bu su molekülü ile yapının elektriksel ve kimyasal özelliklerinde bir değişiklik olup olmadığını tayin edebilmektir.



Şekil 3.7. Metalloporfirin komplekslerine H_2O moleküllerinin yaklaştırılması.

Metalloporfirin komplekslerinin su (H_2O) molekülleri ile etkileşimleri karakterize edebilebilmesi için spesifik bağlanma enerjileri ve yük transfer mekanizmaları ile karakterize edilirken, bu da nem algılama kapasitesinde önemli bir faktördür.

Moleküllerin kuantum mekaniksel özelliklerini açıklayan en yüksek enerji seviyesindeki dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerji seviyesindeki boş orbital (LUMO) anlamına gelir. Bu orbitaller arasındaki enerji farkı (HOMO-LUMO band aralığı), molekülün reaktivitesi, stabilitesi, optik özellikleri ve elektron transfer mekanizmalarını anlamada temel bir parametredir (Nechaev, 2021). Bu parametreler her bir molekül için ayrı olarak çalışmamızda hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Metalloporfirin komplekslerinin HOMO ve LUMO görsel haritası.

Bu özellikleri daha geniş anlamda açmak gerekirse, EHOMO ve ELUMO değerlerinden Koopman teoremi yardımı ile aşağıdaki parametreler hesaplanmıştır (Plakhutin, 2018) .

Bir molekülün temel durumunda bir elektronu uzaklaştırmak için gereken enerji olan İyonizasyon Potansiyeli (IP) ve bir elektron bir moleküle eklendiğinde açığa çıkan (veya gereken) enerji olan Elektron Afinitesi (EA), aşağıda belirtilen şekilde 3.6 ve 3.7 ile hesaplanır.

$$IP = -E_{HOMO} \tag{3.6}$$

$$EA = -E_{LUMO} \tag{3.7}$$

Reaktiviteyi kontrol etmek için, bir molekülün elektronik konfigürasyonundaki değişikliklere karşı direnci, Kimyasal Sertlik (η) ile tanımlanır ve bir molekülün elektron kazanma veya kaybetme eğilimi, yani Kimyasal Potansiyel (μ), 3.8 ve 3.9 yardımıyla hesaplanmaktadır (Pearson, Chemical hardness and density functional theory, 2005) (Itskowitz, 1997). Ayrıca, bir molekülün elektronları ne kadar kolay değiştirebileceğini gösteren kimyasal sertliğin tersi olan Kimyasal Yumuşaklık(S), 3.10 ile hesaplanmaktadır (Singh, 2003).

$$\eta = -1/2\ (E_{HOMO} - E_{LUMO}) \approx 1/2\ (IP - EA) \quad (3.8)$$

$$\mu = 1/2\ (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \approx -1/2\ (IP + EA) \quad (3.9)$$

$$S = 1/\eta \quad (3.10)$$

Ayrıca, bir molekülün elektrofil olarak hareket etme (yani elektron kabul etme) yeteneğinin ölçüsü olan Elektrofilisite İndeksi (ω) ve bir molekülün kararlılığı bozulmadan önce kabul edebileceği maksimum elektron sayısı olan Maksimum Elektronik Yük (ΔN_{tot}), 3.11 ve 3.12 'den hesaplanmaktadır (Chattaraj, 2009) (Zhang G. &., 2007).

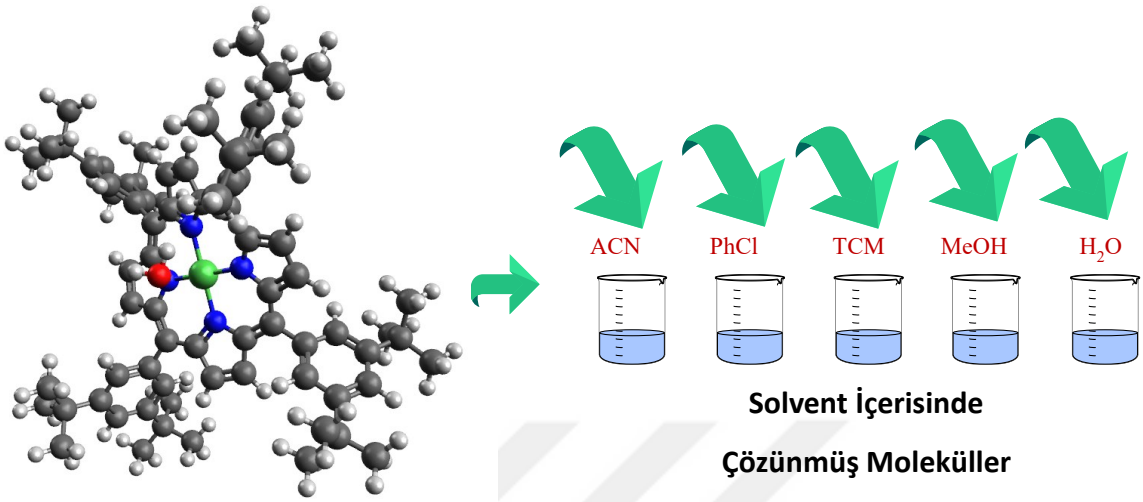
$$\omega = \mu^2/(2\eta) \quad (3.11)$$

$$\Delta Ntot = -\mu/\eta \quad (3.12)$$

Yapılan işlemler şu ana kadar gaz fazında ele alınmıştır, gaz fazı molekülün çevresinde herhangi bir solvent ya da dış etkenin bulunmadığı, sadece molekülün kendisiyle ve iç dinamikleriyle ilgilenilen bir durum olduğunu ifade eder. Bu, molekülün izole bir ortamda, başka bir molekül veya ortamın etkisi olmadan optimize edildiği anlamına gelir. Eğer molekül solvent olmadan optimize edilirse , molekül gaz fazında izole bir sistem olarak kabul edilir. Sonuçlar, molekülün çözeltideki ya da katı hal ortamındaki davranışını tam olarak temsil etmeyebilir. Ancak bu yaklaşım, molekülün temel yapısal ve elektronik özelliklerini anlamak için önemli bir ilk adımdır (Guthrie, 2001).

Çalışmanın ek bir adımı olarak polar ve apolar solventlerin etkisini anlamak üzere iletken gibi polarize olan süreklilik modeli (CPCM) modeli kullanılmıştır. CPCM , bir molekülün çözeltideki davranışını simüle etmek için kullanılan bir hesaplamalı kimya yöntemidir (Cossi, 2003). Bu model, solventin molekül üzerindeki etkisini hesaba katarak daha gerçekçi sonuçlar elde edilmesini sağlar. Çözeltideki solvent moleküllerinin etkisini, molekülü çevreleyen bir dielektrik ortam olarak modeller ve bu ortam, molekülün elektronik yapısına ve geometrisine bağlı olarak polarize olur, etkileşimlerini etkiler. Bu

adımda seçilen solventler su (H_2O) , asetonitril (ACN) , klorobenzen (PhCl) , kloroform (TCM) ve methanoldur (MeOH) (Tang, 2020), (Sieffert, 9(1)) , (Nitu, 2023).



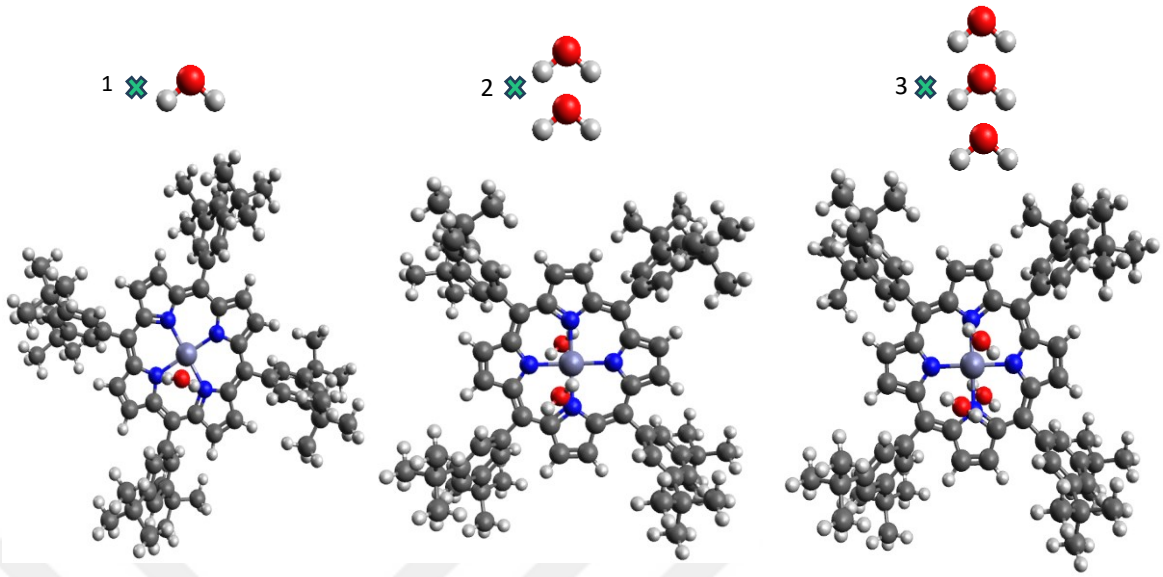
Şekil 3.9. Metalloporfirin komplekslerin farklı solventlere eklenmesi.

Elde edilen bu hesaplama kümesi ile solventlerin etkisinin hem moleküllerin kendisiyle hem de su ile olan interaksiyonlarda olumlu veya olumsuz yönlerini teyit etmek amacıyla kullanılmıştır.

Beraberinde H_2O ile interaksiyon, n=1, 2 ve 3 molekül için interaksiyon modellenmiştir. Her bir ek molekül benzer şekilde 2.5Å merkez atoma eş mesafede yerleştirilmiştir. Bu nokta interaksiyonun şiddetini anlamak için adsorpsiyon enerjisi hesaplamaları kullanılmıştır.

Adsorpsiyon enerjisi E_{ads}, sırasıyla $E_{surface}$'in metaloporfirin toplam enerjisini ve E_{H2O}'nun H_2O moleküllerinin toplam enerjisini ima ettiği 3.13' den elde edilir (Gao, 2017) (Wellendorff, 2015).

$$E_{ads} = E_{total} - (E_{surface} + n*E_{H2O}) \quad (3.13)$$



Şekil 3.10. n=1,2 ve 3 için H_2O ile etkileşimin modellenmesi.

Adsorpsiyon enerjileri, elektronik yapıları ve etkileşim enerjilerini belirlemedeki doğruluğuyla bilinen bir kuantum mekanik yaklaşımı olan Hartree-Fock (HF) yöntemi kullanılarak hesaplandı (Gill, 1994). Bu yöntem, su molekülleri ve metaloporfirin kompleksleri arasındaki bağlanma etkileşimlerini analiz etmek için uygulanmıştır ve araştırılan komplekslerin adsorpsiyon gücü ve kararlılığı hakkında fikir vermektedir . (Meng, 2004)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmamızda, metalloporfirin komplekslerinin nem algılama potansiyelini anlamaya yönelik bulgular sunulmaktadır. Su molekülleri ile metalloporfirinlerin etkileşimleri, hesaplamalı kimyanın araçları olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve iletken gibi polarize olan süreklilik modeli (CPCM) analizleri kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, su-molekül bağlanma enerjilerinin ve yük transfer mekanizmalarının bu moleküler sistemlerde nem algılama mekanizmalarını nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır.

4.1. Farklı Metal Atomlarının Katkılanmasının Etkisi

Çalışmanın ilk kısmında, çalışmamızda baz alınan -5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-tert-butylphenyl)-21H,23H-porphyrin (TDCPP) molekülünün merkezine katkılanmış olan sırasıyla Co, Fe , Mn, Ni ve Zn atomlarının nem algılama kabiliyetine etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4.1. farklı merkezi atomlara (Co, Fe, Mn, Ni, Zn) sahip TDCPP metalloforfirin komplekslerinin kritik elektronik ve kimyasal parametrelerini vurgulamaktadır.

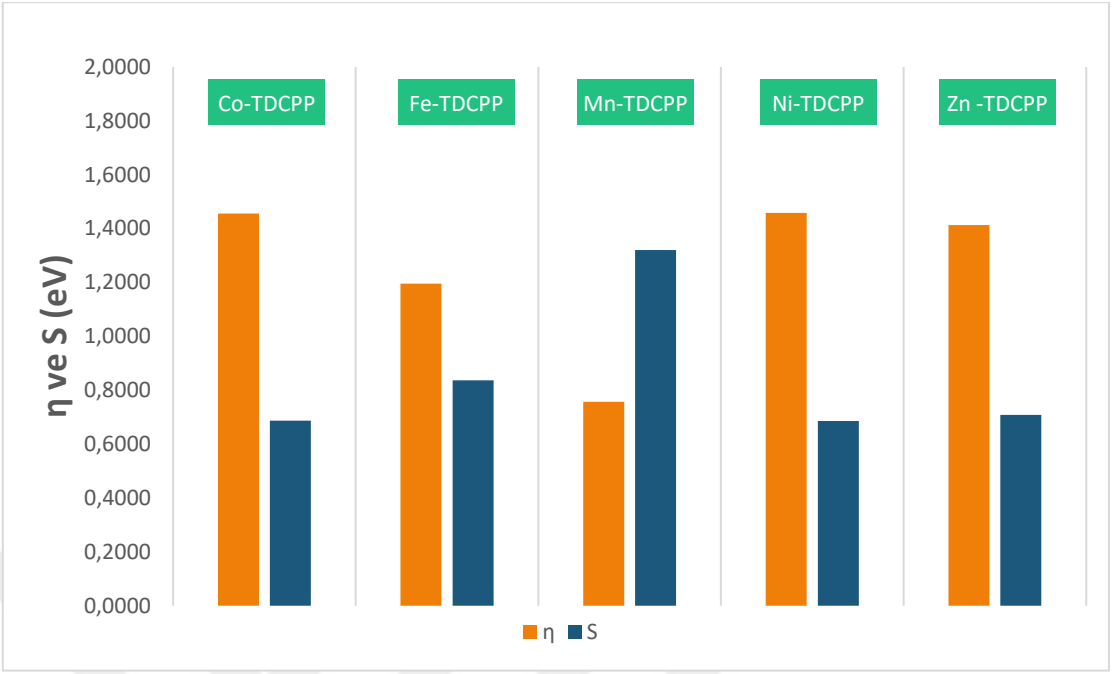
Bu parametreler için öncelikle her bir TDCPP kompleksinin E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerji seviyeleri Gaussian16 yardımı ile hesaplanmıştır. Ardından Koopman teorisi formülleri ile,iyonizasyon potansiyeli (IP), elektron afinitesi (EA), kimyasal sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ), yumuşaklık (S), elektrofilisite indeksi (ω) ve maksimum yük transferi (ΔN_{tot}) ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu parametreler, komplekslerin nem algılama uygulamalarındaki davranışlarını önemli ölçüde etkilemekte ve moleküllerin nem algılama kabiliyetleri konusunda fikir vermektedir.

Çizelge 4.1. Metalloporfirinlerin farklı metal katkılanması ile elde edilen kimyasal ve elektronik parametrelerin kıyas tablosu.

Metalloporphyrin Kompleskleri	**IP (eV)**	**EA (eV)**	**η (eV)**	**μ (eV)**	**S (eV)**	**ω (eV)**	**ΔN_{tot} (eV)**
Co-TDCPP	4,8540	1,9432	1,4554	-3,3986	0,6871	3,9681	2,3351
Fe-TDCPP	4,8091	2,4188	1,1951	-3,6139	0,8367	5,4641	3,0239
Mn-TDCPP	4,9574	3,4433	0,7570	-4,2004	1,3210	11,6529	5,5485
Ni-TDCPP	4,8510	1,9350	1,4580	-3,3930	0,6859	3,9480	2,3272
Zn-TDCPP	4,8200	1,9943	1,4128	-3,4071	0,70785	4,1083	2,4116

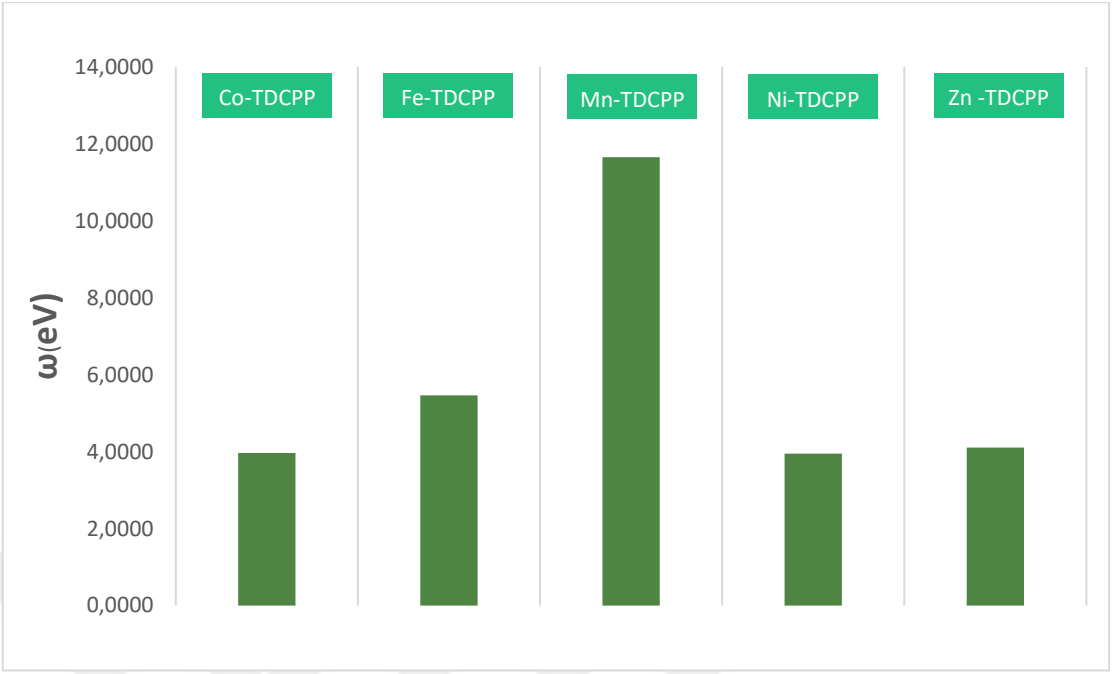
Şekil 4.1. çalışmaya konu olan metalloforfirin komplekslerinin birbirine göre η ve S kıyaslamasını göstermektedir.TDCPP komplekslerindeki merkezi metal atomu, nem sensörleri olarak potansiyellerini gösteren önemli elektronik ve kimyasal parametreleri önemli ölçüde etkiler.

Bu parametreler arasında kimyasal sertlik (η), kompleksin kararlılığını ve reaktifliğini belirlemede kritik bir rol oynamaktadır. Daha düşük bir η, daha yüksek yumuşaklığı (S) ve daha fazla reaktifliği gösterir; bu da su molekülleriyle güçlü etkileşimler için gereklidir. Bu bağlamda, Mn-TDCPP en düşük η'yi (0,7570 eV) ve en yüksek S'yi (1,3210 eV) değerini göstermektedir.Bu da onun çalışmaya konu olan diğer moleküllerin arasında daha reaktif ve hassas kompleks olduğunu gösterir. Ancak, bu artan reaktiflik su molekülüyle ilgili geri dönüşümlülüğünde negatif rol oynayabilir ve Mn-TDCPP'yi tekrarlanabilir sensör uygulamaları için daha az ideal hale getirebileceği ön görülmektedir. Bunun aksine, Zn-TDCPP ve Ni-TDCPP daha yüksek η değerlerine (sırasıyla 1,4128 eV ve 1,4580 eV) sahiptir ve bu da daha az duyarlı ama daha kararlı bir sensör uygulaması için seçilebilir kompleksler olarak görülmektedir.



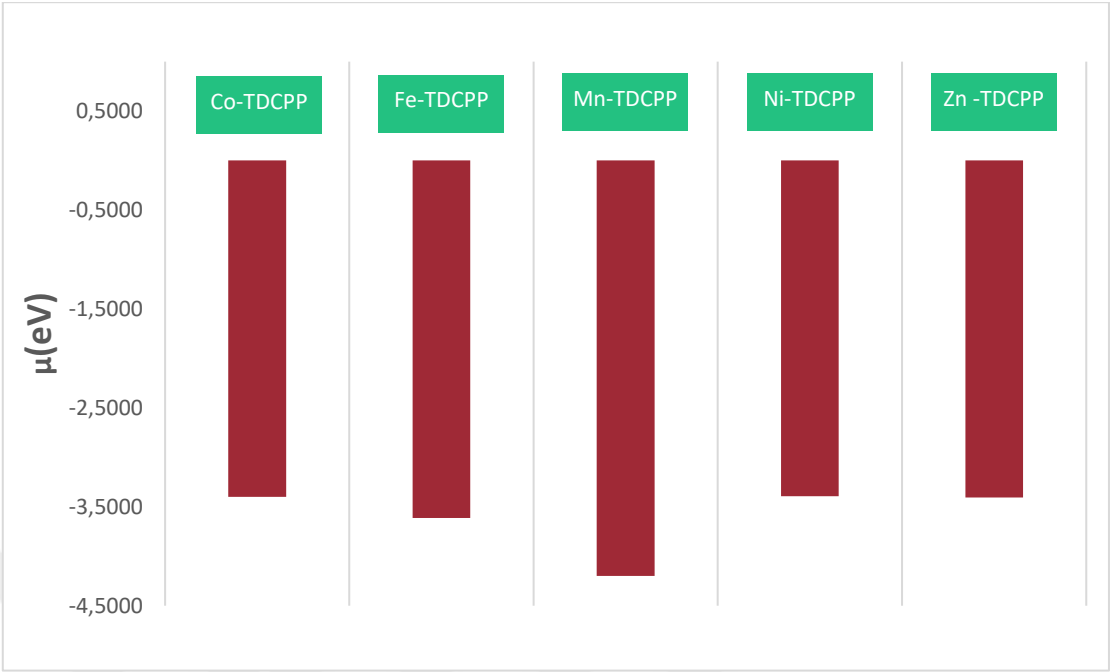
Şekil 4.1. Kimyasal sertlik ve yumuşaklık karşılaştırma Grafiği (eV).

Benzer şekilde Şekil 4.2.'de çalışmaya konu olan metalloforfirin komplekslerinin elektrofilistie indesklerinin birbirine olan kıyası görülmektedir. Elektrofilisite indeksi (ω), molekülün elektronları kabul etme yeteneğini temsil eden bir diğer önemli parametredir. Daha yüksek bir ω, su gibi nükleofilik türlerle daha güçlü etkileşimlerle ilişkilidir. Mn-TDCPP, neme karşı duyarlılığını vurgulayan çalışma konusu komplekslerin içerisinde en yüksek ω (11,6529 eV) değeri ile öne çıkmaktadır. 5,4641 eV'lik orta düzeyde bir ω'ye sahip olan Fe-TDCPP, hassasiyet ve geri dönüşümlülüğü dengeleyerek nem algılama uygulamaları için umut vadetmektedir. Co-TDCPP ve Ni-TDCPP daha düşük ω değerleri (sırasıyla 3,9681 eV ve 3,9480 eV) gösterir ve bu da suyla daha zayıf ancak potansiyel olarak daha geri dönüşümlü etkileşimde olacaklarını gösterir.



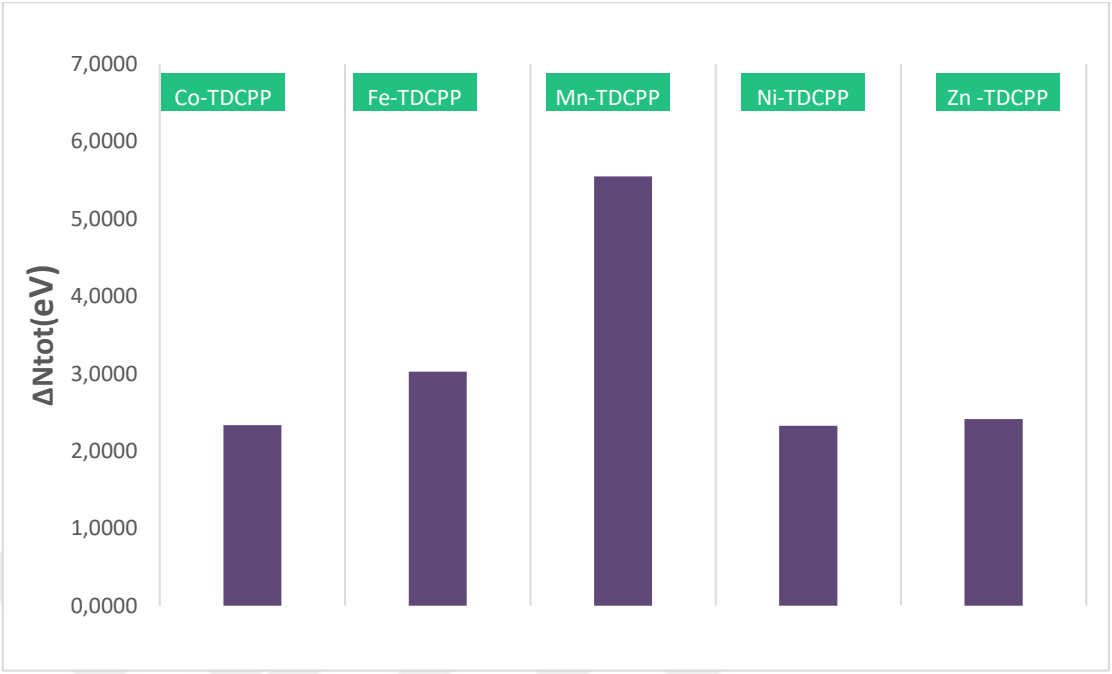
Şekil 4.2. Elektrofilisite indeksi karşılaştırma grafiği (eV).

E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjilerinin ortalaması olarak tanımlanan kimyasal potansiyel (μ), molekülün elektron kazanma veya kaybetme eğilimini yansıtır. Daha negatif bir μ, daha fazla elektron afinitesi ve reaktivite gösterir. Mn-TDCPP, yüksek hassasiyetiyle uyumlu olarak en negatif μ'ye (-4,2004 eV) sahiptir ancak geri döndürülemezlik konusunda benzer şekilde negatif bir sonuç alma olasılığı yüksektir. Orta derecede negatif μ'ye (-3,6139 eV) sahip Fe-TDCPP, reaktivite ve karaklılığı yine dengelerken, Co-TDCPP ve Zn-TDCPP (sırasıyla μ = -3,3986 eV ve -3,4071 eV) daha az reaktiftir ancak daha kararlıdır. Şekil 4.3.'de grafik üzerinden gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Yük kabul etme kapasitesi karşılaştırma grafiği (eV).

Sistemin yük kabul etme kapasitesini ölçen maksimum elektronik yük (ΔN_{tot}) Şekil 4.4'e gösterilmiştir. Maksimum elektronik yük parametresi bir sensörün su molekülleriyle etkileşime girme yeteneğini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir. Mn-TDCPP benzer şekilde çalışma konusu kompleksler arasında ΔN_{tot}'u (5,5485 eV) en yüksek değere sahiptir ve bu da güçlü yük transfer yeteneklerini ve yüksek hassasiyetini daha da doğrular. Fe-TDCPP, ΔN_{tot} = 3,0239 eV onu takip eder ve bu da sağlam ancak daha görece Mn-TDCPP'ye kıyasla daha az hassas bir tepkime gösterecektir. Co-TDCPP, Ni-TDCPP ve Zn-TDCPP daha düşük ΔN_{tot} değerlerine (sırasıyla 2,3351, 2,3272 ve 2,4116 eV) sahiptir.



Şekil 4.4. Maksimum elektronik yük indeksi karşılaştırma grafiği (eV).

4.2. Çözücülerin Nem Algılama Kabiliyetine etkisi

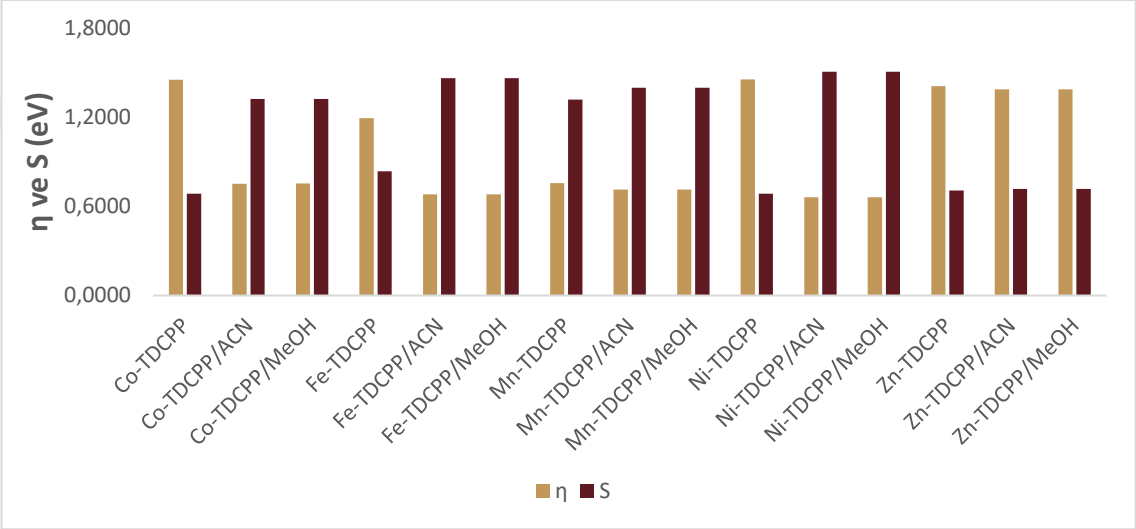
Çalışmanın ikinci kısmında, metal atomları katkılayarak elde ettiğimiz metalloporfirin komplekslerimizi bu sefere CPCM metoduyla Gaussian16 yazılımında kritik elektronik ve kimyasal parametreleri farklı solventler içersindeki değişimleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Çalışma için asetonitril, klorobenzen, kloroform, metanol ve su çözücüleri literatürle paralel olacak şekilde seçilmiş ve CPCM metodu uygulanmıştır.

Çizelge 4.2 , TDCPP komplekslerinin çalışmada bahsi geçen ACN ve MeOH polar solventleri, PhCl ve TCM apolar solventleri ve ayrıca H_2O içerisinde ilgili kritik elektronik ve kimyasal parametrelerindeki değişimini göstermektedir.

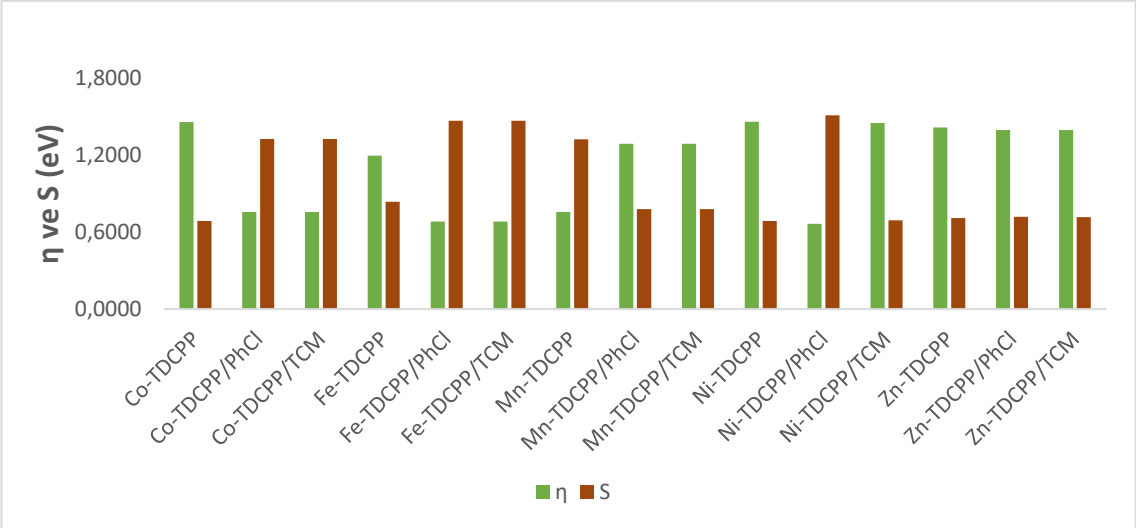
Çizelge 4.2 Metalloporfirinlerin farklı solventler içerisinde elde edilen kimyasal ve elektronik parametrelerin kıyas tablosu.

Metalloporphyrin Kompleskleri	**IP (eV)**	**EA (eV)**	**η (eV)**	**μ (eV)**	**S (eV)**	**ω (eV)**	**ΔN_{tot} (eV)**
Co-TDCPP	4,8540	1,9432	1,4554	-3,3986	0,6871	3,9681	2,3351
Co-TDCPP/ACN	4,1470	2,6381	0,7544	-3,3926	1,3255	7,6280	4,4968
Co-TDCPP/PhCl	4,0937	2,5837	0,7550	-3,3387	1,3245	7,3823	4,4222
Co-TDCPP/TCM	4,0814	2,5709	0,7553	-3,3262	1,3241	7,3244	4,4041
Co-TDCPP/MeOH	4,1462	2,6371	0,7546	-3,3916	1,3253	7,6223	4,4948
Co-TDCPP/H_2O	4,1459	2,6618	0,7421	-3,4039	1,3476	7,8069	4,5871
Fe-TDCPP	4,8091	2,4188	1,1951	-3,6139	0,8367	5,4641	3,0239
Fe-TDCPP/ACN	4,0110	2,6471	0,6819	-3,3290	1,4665	8,1260	4,8819
Fe-TDCPP/PhCl	3,9614	2,5979	0,6818	-3,2797	1,4667	7,8883	4,8104
Fe-TDCPP/TCM	3,9500	2,5864	0,6818	-3,2682	1,4667	7,8334	4,7937
Fe-TDCPP/MeOH	4,0101	2,6463	0,6819	-3,3282	1,4665	8,1220	4,8807
Fe-TDCPP/H_2O	4,0164	2,6526	0,6819	-3,3345	1,4665	8,1526	4,8899
Mn-TDCPP	4,9574	3,4433	0,7570	-4,2004	1,3210	11,6529	5,5485
Mn-TDCPP/ACN	4,0208	2,5922	0,7143	-3,3065	1,4000	7,6527	4,6290
Mn-TDCPP/PhCl	5,4289	2,8577	1,2856	-4,1433	0,7778	6,6768	3,2229
Mn-TDCPP/TCM	5,4213	2,8485	1,2864	-4,1349	0,7774	6,6454	3,2143
Mn-TDCPP/MeOH	4,0199	2,5913	0,7143	-3,3056	1,4000	7,6489	4,6278
Mn-TDCPP/H_2O	4,0257	2,5973	0,7142	-3,3115	1,4002	7,6775	4,6369
Ni-TDCPP	4,8510	1,9350	1,4580	-3,3930	0,6859	3,9480	2,3272
Ni-TDCPP/ACN	4,0072	2,6820	0,6626	-3,3446	1,5092	8,4410	5,0476
Ni-TDCPP/PhCl	3,9535	2,6273	0,6631	-3,2904	1,5080	8,1632	4,9618
Ni-TDCPP/TCM	5,1136	2,2175	1,4481	-3,6655	0,6906	4,6393	2,5313
Ni-TDCPP/MeOH	4,0061	2,6809	0,6626	-3,3435	1,5092	8,4356	5,0460
Ni-TDCPP/H_2O	4,0131	2,6879	0,6626	-3,3505	1,5092	8,4713	5,0567
Zn-TDCPP	4,8200	1,9943	1,4128	-3,4071	0,7078	4,1083	2,4116
Zn-TDCPP/ACN	5,0521	2,2738	1,3891	-3,6629	0,7199	4,8293	2,6368
Zn-TDCPP/PhCl	5,0091	2,2229	1,3931	-3,6160	0,7178	4,6929	2,5957
Zn-TDCPP/TCM	4,9982	2,2082	1,3950	-3,6032	0,7168	4,6534	2,5830
Zn-TDCPP/MeOH	5,0542	2,2743	1,3900	-3,6643	0,7194	4,8300	2,6363
Zn-TDCPP/H_2O	5,0572	2,2819	1,3876	-3,6696	0,7206	4,8521	2,6445

Elektron akışına direnci yansıtan, kimyasal sertlik (η), metaloporfirinler arasında da belirgin bir şekilde farklı değerler almaktadır. Co-TDCPP için, η çözücü yokken 1,4554 eV'den ACN, PhCl ve MeOH'de yaklaşık ~0,754eV'ye keskin bir şekilde düşmektedir ve bu da polar solventlerle uyum sağlayabildiğini gösterir. Tersine, Zn-TDCPP η'de yalnızca hafif bir azalma göstermektedir ve bu da yapısal bütünlüğünün ve reaktiviteye karşı direncinin solventlerden daha az etkilendiğini gösterir. Benzer şekilde, Mn-TDCPP η'de belirgin bir azalma polar solventlerde gözlenirken apolar solventler içersinde η'de bariz şekilde arttığı görülmektedir.

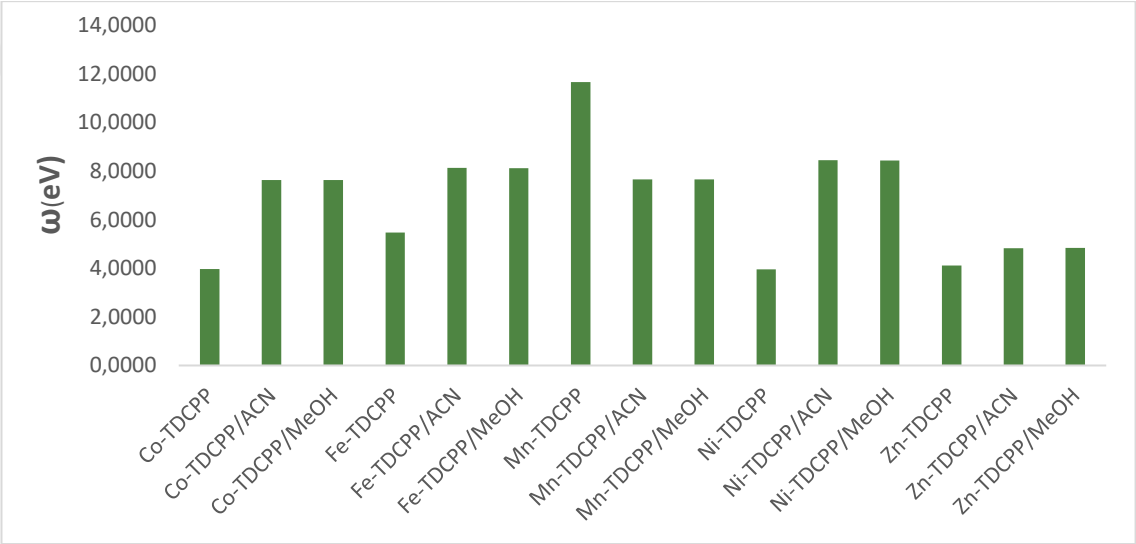


Şekil 4.5. Polar çözücüler içerisinde kimyasal sertlik ve yumuşaklık grafiği (eV).

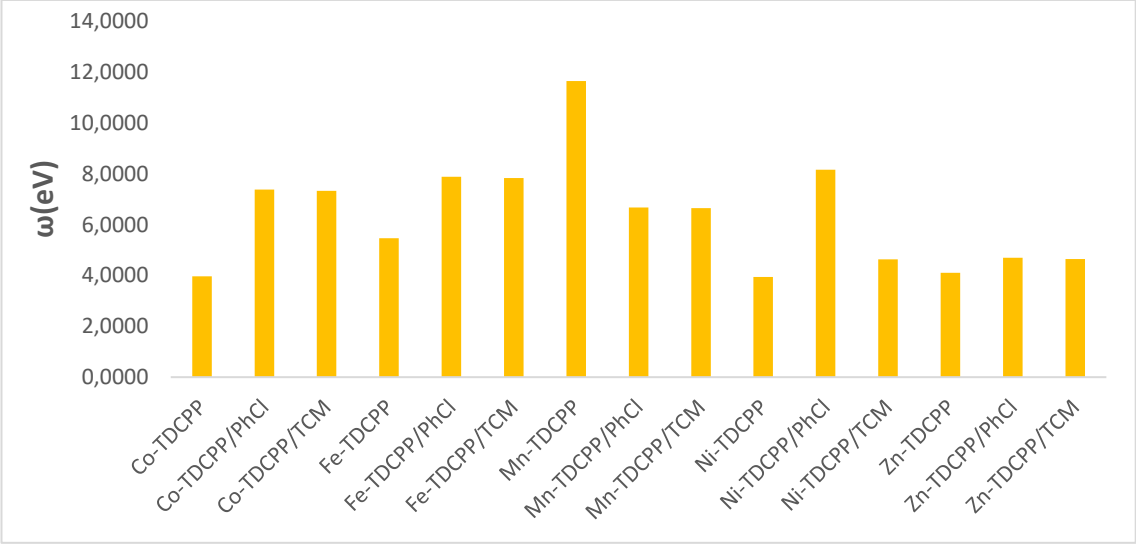


Şekil 4.6. Apolar çözücüler içerisinde kimyasal sertlik ve yumuşaklık grafiği (eV).

Solvent içerisinde değil iken üksek bir elektrofilisite indeksine (ω=11,6529eV) sahip olan Mn-TDCPP için, MeOH veya ACN'deki solvasyon, ω'yi sırasıyla 7,6489eV ve 7,6527eV'ye önemli ölçüde düşürerek, ılımlı reaktivite ve algılama dinamiklerinde potansiyel bir kaymaya işaret etmektedir. Bu desen, ω'nin solven içerisinde değilken 3,9480eV'den ACN ve MeOH'de 8,4eV'nin üzerine çıktığı Ni-TDCPP'de yankılanmakta ve bu polar çözücülerde yük transfer kabiliyetinde çarpıcı bir gelişme göstermektedir. Bunun aksine, Zn-TDCPP, çözücüler arasında ω'de minimum değişim göstermekte ve 4,1~4,8eV civarında tutarlı bir aralığı koruyarak çözücü ortamından bağımsız olarak daha fazla kararlılık göstermektedir.

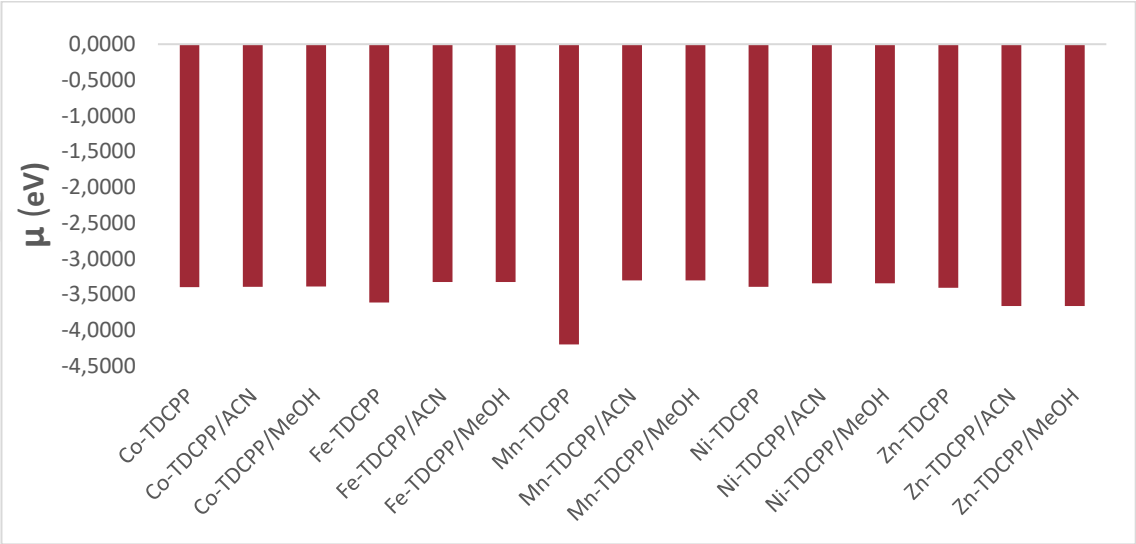


Şekil 4.7. Polar çözücüler içerisinde elektrofilisite indeksi grafiği (eV).

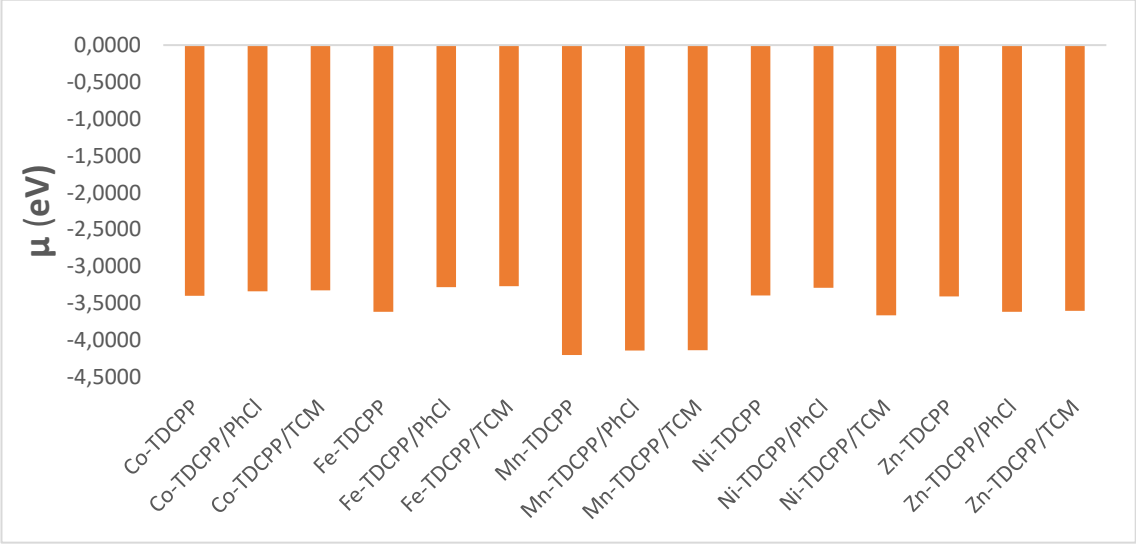


Şekil 4.8. Apolar çözücüler içerisinde elektrofilisite grafiği (eV).

Molekülün elektron afinitesini temsil eden kimyasal potansiyel (μ) de önemli ölçüde değişmektedir. Co-TDCPP'de μ çözücüler arasında büyük ölçüde sabit kalıp ve daha az değişiklik gösterirken, Fe-TDCPP'de μ ACN ve MeOH gibi polar çözücüler içerisinde önemli ölçüde değişirken ve elektron etkileşimlerine yönelik artan afinite özelliği göstermektedir. Zn-TDCPP μ'de daha fazla kararlılık gösterir ve bu da farklı ortamlarda tutarlı elektron davranışını koruduğunu gösterir.

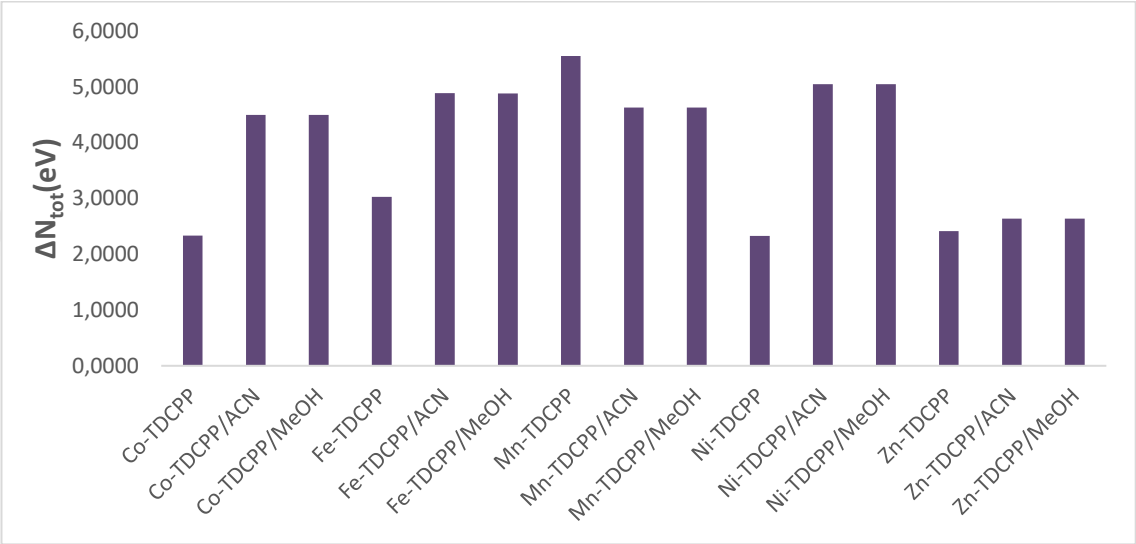


Şekil 4.9. Polar çözücüler içerisinde yük kabul etme kapasitesi grafiği (eV).

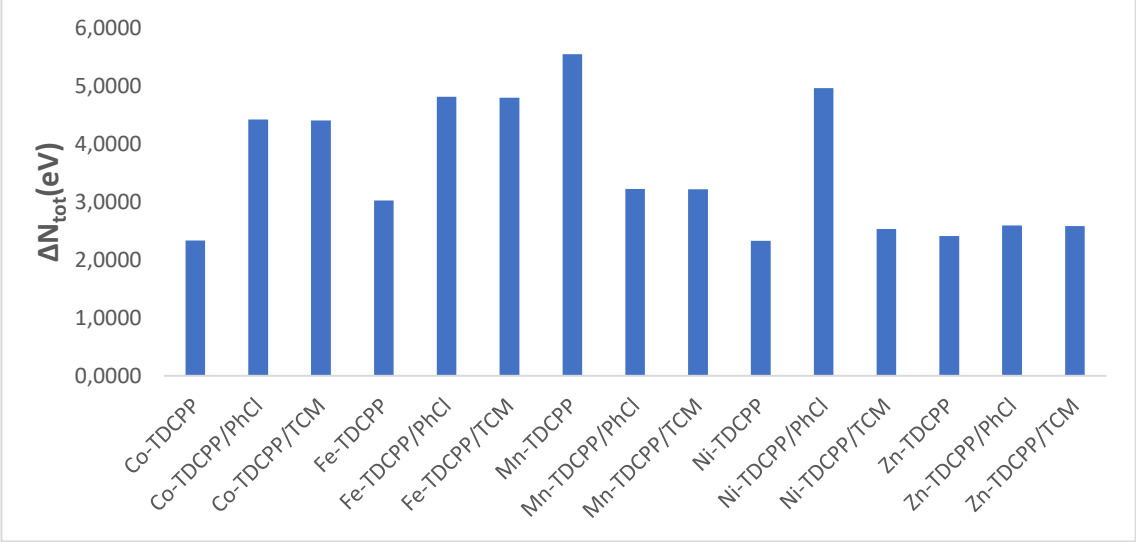


Şekil 4.10. Apolar çözücüler içerisinde yük kabul etme kapasitesi grafiği (eV).

Son olarak, maksimum yük transfer kapasitesi olan ΔN_{tot} ele alındığında Mn-TDCPP için, yalın halde 5,5485eV iken ACN ve MeOH'de yaklaşık 4,6eV'ye düşerek, azalan yük transfer kapasitesini yansıtır. Ancak Ni-TDCPP, ACN gibi polar çözücülerde ΔN_{tot}'da 2,3272eV'den 5eV'nin üzerine bir artış göstermektedir ve bu da polar solventler içinde algılama kapasitesinin arttığına işarettir. Benzer şekilde Fe-TDCPP içinde aynı durum geçerlidir.



Şekil 4.11. Polar çözücüler içerisinde maksimum elektronik yük indeksi karşılaştırma grafiği (eV).



Şekil 4.12. Apolar çözücüler içerisinde maksimum elektronik yük indeksi karşılaştırma grafiği (eV).

4.3. Adsorpsiyon Enerjilerinin Kıyaslaması ve Solvent Etkisi

Çalışmanın bu kısmında ise çalışmaya konu olana TDCPP metallophorphyrin komplekslerine 2.5 Å mesafede optimize olmuş H_2O molekülleri yaklaştırılmış ve sistemin adsorpsiyon enerjisi hesaplanarak ve gözlemelenerek, su molekülleri ile olan etkileşim araştırılmıştır.

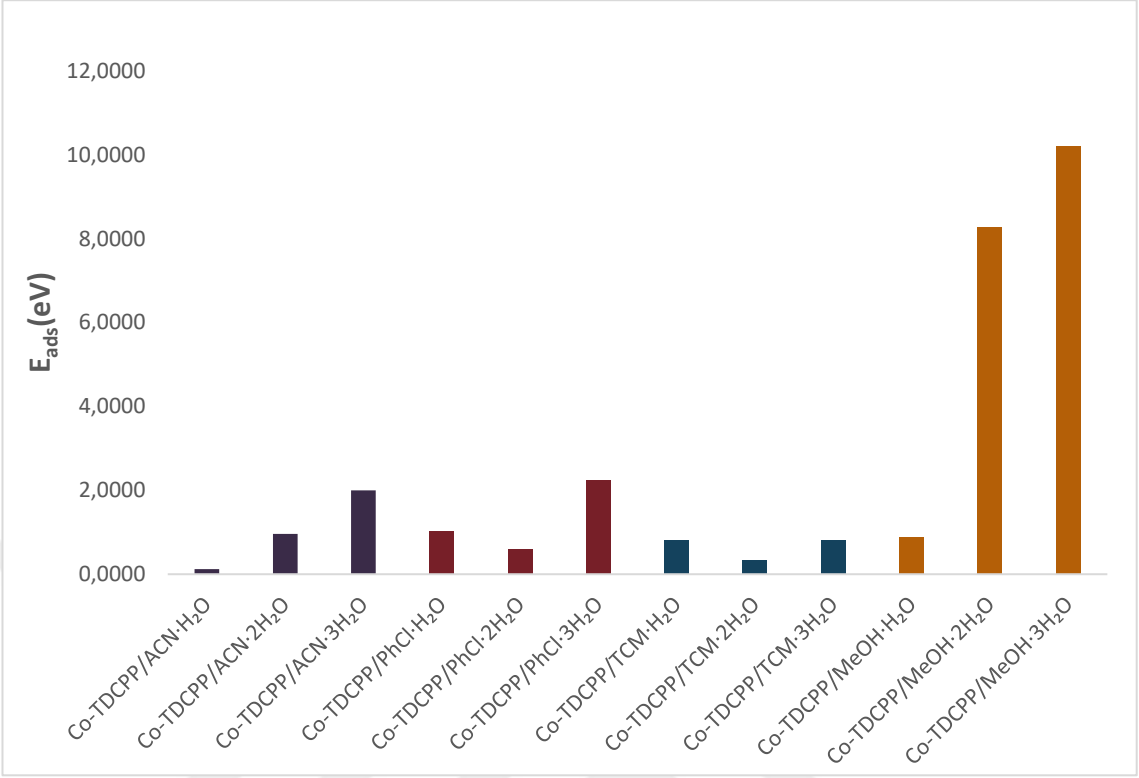
Çizelge 4.3. farklı çözücülerde ve n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinde TDCPP komplekslerinin adsorpsiyon enerjisini göstermektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), metaloporfirin komplekslerinin nem algılama yeteneklerini değerlendirmede önemli bir rol oynamaktadır. Daha negatif bir E_{ads}, kompleks ve su molekülleri arasında daha güçlü bir bağlanma olduğunu gösterir ve bu da neme karşı duyarlılığın fazla olduğunu göstermektedir. Ancak, aşırı yüksek negatif değerler, geri dönüşümlü sensör uygulamaları için istenmeyen geri dönüşümsüz etkileşimleri önerebilir. Solventler, kompleks ve su molekülleri arasındaki etkileşimi değiştirerek ΔE_{ads}'yi önemli ölçüde etkilemekte ve böylece sistemin duyarlılığını ve kararlılığını düzenlemektedir.

Asetonitril (ACN) ve metanol (MeOH) gibi polar çözücüler genellikle ΔE_{ads}'yi artırarak su ve metaloporfirin kompleksleri arasında daha güçlü etkileşimler sağlar. Örneğin, Co-TDCPP durumunda, su moleküllerinin sayısı arttıkça MeOH'de adsorpsiyon enerjisi giderek daha negatif hale gelir ve Co-TDCPP/MeOH·H_2O ve Co-TDCPP/MeOH·$3H_2O$ için ΔE_{ads} = -9,3356 eV'ye ulaşır. Bu, polar ortamlardaki güçlü kooperatif adsorpsiyonu vurgular, ancak son derece negatif değer geri döndürülemezlik konusunda endişelere yol açar. Öte yandan ACN, Fe-TDCPP/ACN·H_2O ve Fe-TDCPP/ACN·$3H_2O$'da (ΔE_{ads} = 1,3876 eV) görüldüğü gibi ΔE_{ads}'nin daha ılımlı bir şekilde artmasını sağlar, bu da hassasiyet ve geri döndürülebilirlik arasında bir denge olduğunu göstermektedir.

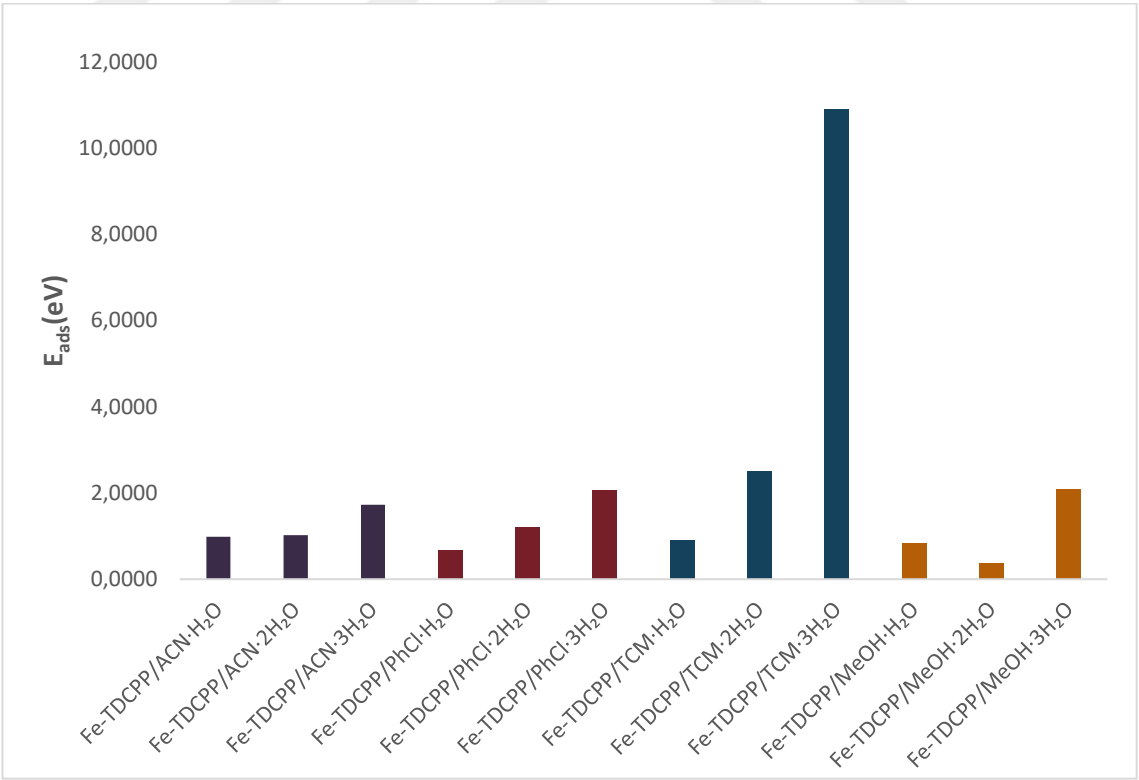
Çizelge 4.3. n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyon tablosu.

	Gaz Formunda	ACN	PhCl	TCM	MeOH	H_2O
Co-TDCPP·H_2O	-0,6795	0,1237	1,0280	0,8148	0,8703	1,1731
Co-TDCPP·$2H_2O$	4,9999	0,9642	0,6041	0,3380	8,2779	0,8825
Co-TDCPP·$3H_2O$	6,2187	2,0003	2,2347	0,8069	10,2059	3,6343
Fe-TDCPP·H_2O	-1,3757	0,9842	0,6666	0,9043	0,8328	1,6869
Fe-TDCPP·$2H_2O$	3,9171	1,0250	1,2139	2,5022	0,3735	4,3012
Fe-TDCPP·$3H_2O$	4,7170	1,7249	2,0542	10,9079	2,0845	4,7602
Mn-TDCPP·H_2O	0,5896	-0,3570	0,6766	0,2668	0,9861	0,2801
Mn-TDCPP·$2H_2O$	4,3720	0,9002	0,2560	7,4108	1,1886	3,8778
Mn-TDCPP·$3H_2O$	6,4316	3,4044	1,7039	12,6345	3,5134	4,7287
Ni-TDCPP·H_2O	-0,5225	0,4532	0,0182	-0,5899	1,3987	1,5945
Ni-TDCPP·$2H_2O$	4,1458	-0,0128	-0,1856	-1,1932	5,9694	2,3431
Ni-TDCPP·$3H_2O$	4,8053	0,5349	2,8346	-1,9392	6,1402	4,5774
Zn-TDCPP·H_2O	-0,7431	-0,6316	-0,7233	-0,7136	-0,6317	-0,6316
Zn-TDCPP·$2H_2O$	1,0074	0,9481	-1,3693	-1,3701	-1,3959	-1,3993
Zn-TDCPP·$3H_2O$	3,1189	3,0655	-2,1353	-2,1008	-2,1644	-2,1689

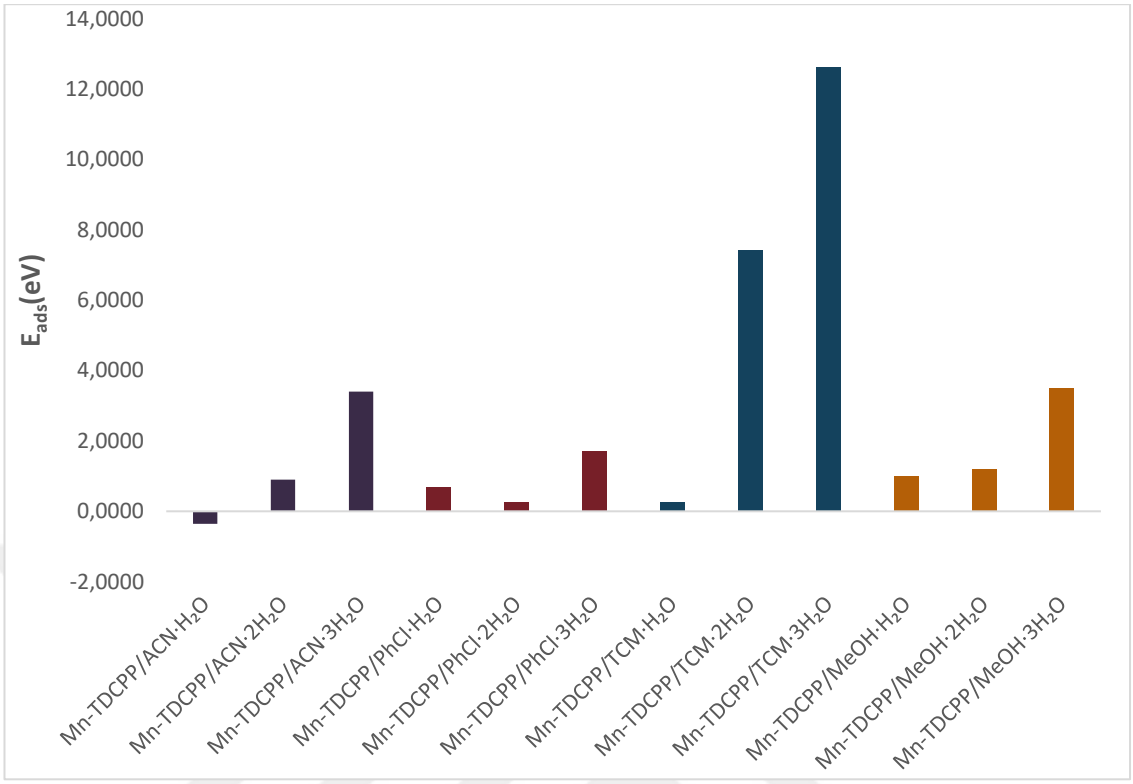
Klorobenzen (PhCl) ve karbon tetraklorür (TCM) gibi polar olmayan çözücüler daha zayıf etkileşimleri stabilize ederek daha az negatif ΔE_{ads} değerlerine yol açar. Örneğin, Zn-TDCPP/PhCl·$3H_2O$ ve Zn, güçlü etkileşimleri yansıtan ΔE_{ads} = -1,412 eV sergiler. Benzer şekilde, TCM'deki Ni-TDCPP zayıf su adsorpsiyonu gösterir (Ni-TDCPP/PhCl·H_2O ve Ni-TDCPP/PhCl·$3H_2O$ için ΔE_{ads} = 2,8164 eV), bu da onu geri dönüşümlü algılama için uygun hale getirir. Buna karşılık, TCM, genel olarak hassasiyeti azaltırken, Mn-TDCPP/TCM·$3H_2O$ (ΔE_{ads} = -12,3677 eV) gibi belirli sistemler için aşırı güçlü etkileşimler sergiler, bu da geri dönüşümsüz bağlanmaya yol açabilir ve döngü performansını engelleyebilir.



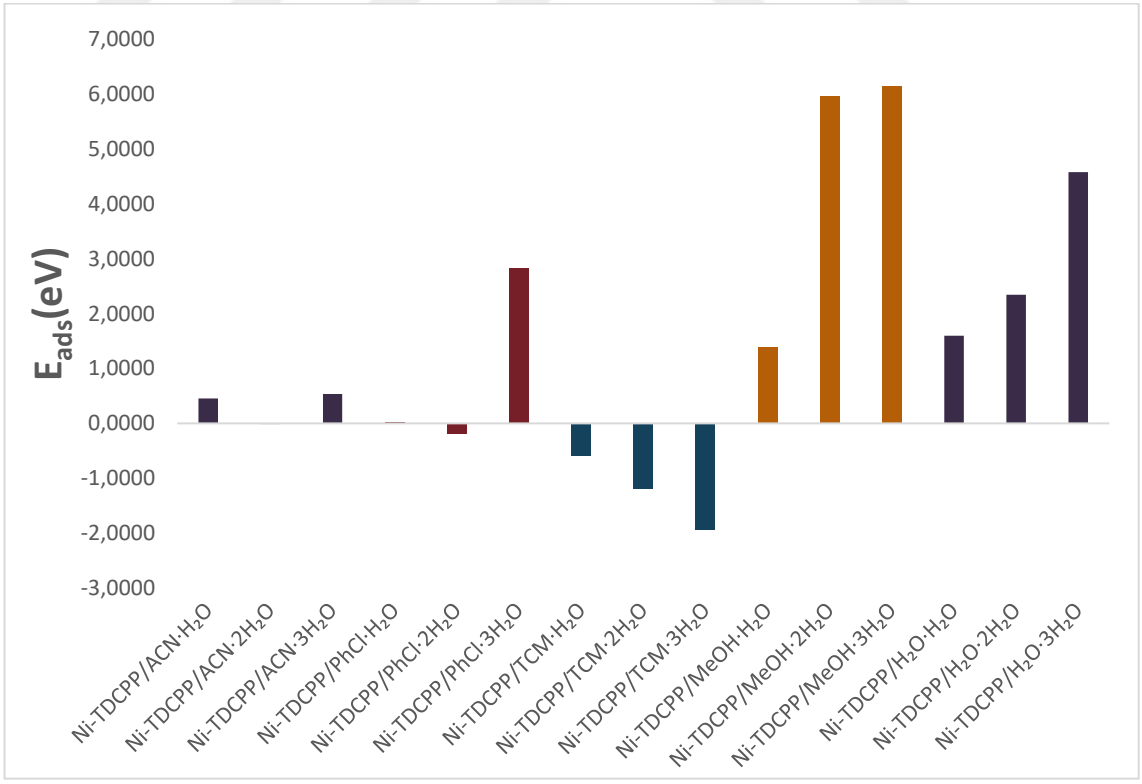
Şekil 4.13. Kobalt katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi**.**



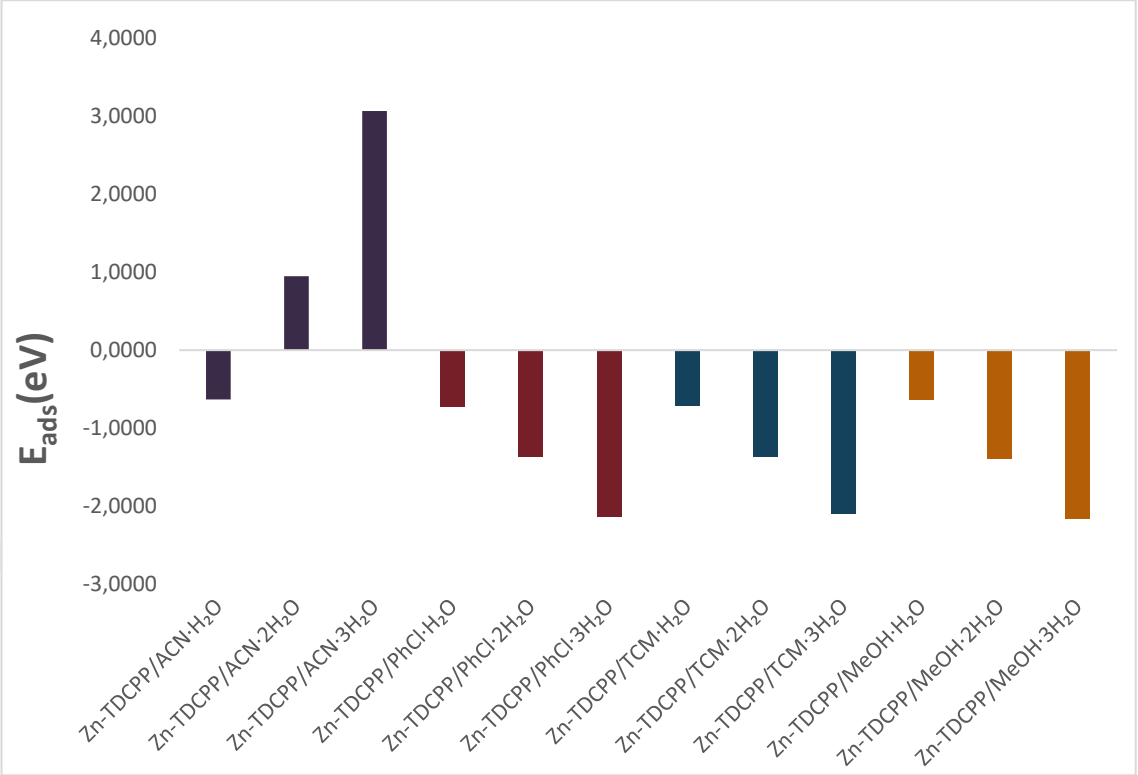
Şekil 4.14. Demir katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi.



Şekil 4.15. Manganez katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi.

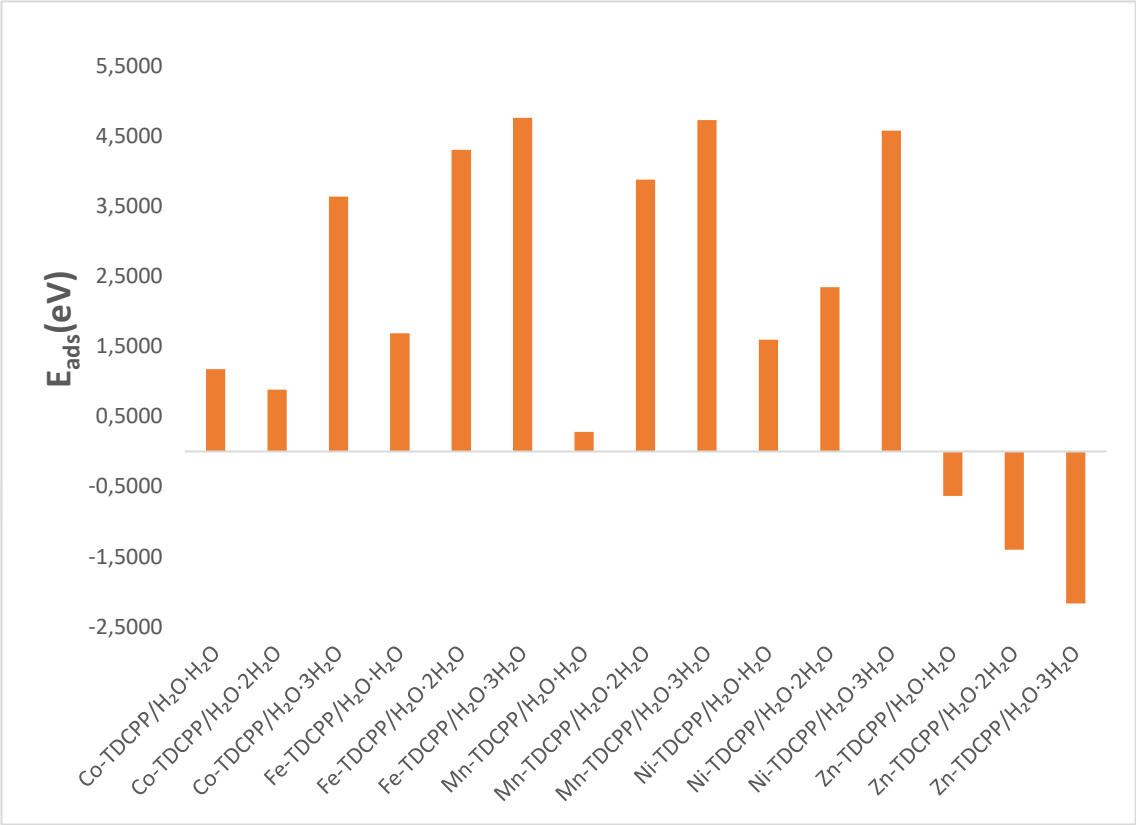


Şekil 4.16. Nikel katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi.



Şekil 4.17. Çinko katkılanmış metalloporfirinin solvent altındaki su etkileşimi.

Metaloporfirin kompleksleri suda çözündüğünde, çözücü oldukça polar ve hidrojen bağı oluşturan bir ortam sunar ve su molekülleriyle adsorpsiyon enerjilerini (ΔE_{ads}) önemli ölçüde etkiler. Çözücü olarak su, kompleksi stabilize etmekle kalmaz, aynı zamanda hidrojen bağı oluşturmak için ek su molekülleriyle rekabet ederek duyarlılık ve geri dönüşümlülük arasında bir denge yaratır. Örneğin, Co-TDCPP/H_2O·H_2O, gaz halindeki forma kıyasla (Co-TDCPP·H_2O, E_{ads} = -0,68 eV) geliştirilmiş bir E_{ads} (1,17 eV) sergiler ve bu da solvatasyonun stabilize edici etkisini yansıtır. Benzer şekilde, sudaki Fe-TDCPP, Fe-TDCPP/H_2O·H_2O'nun E_{ads} = 1,69 eV'ye ulaşmasıyla artan duyarlılık gösterir. Bu tür ortamlarda su moleküllerini araştırmak, solvasyon etkilerinin etkileşim gücünü nasıl değiştirdiğini analiz etmeyi içerir, örneğin Mn-TDCPP'de E_{ads}'nin gaz halinde 0,59 eV'den suda 0,28 eV'ye kaydığı görülür. Bu, çözücü olarak suyun geri dönüşümlülüğü korurken hidrofilik sistemler için hassasiyeti artırdığını ve nem algılama yeteneklerini değerlendirmek için kritik bir parametre haline geldiğini gösterir.



Şekil 4.18. Su içerisinde metaloporfirinlerin interaksiyonu.

4.4. Su ile İnteraksyion ve Solventlerin Elektronik/Kimyasal Parametrelere Etkisi

Bu çalışmanın son kısmında ise çalışmaya konu olana TDCPP metalloporfirin komplekslerine 2.5 Å mesafede optimize olmuş H_2O molekülleri yaklaştırılmış ve sistemler farklı solventler içerisinde ele alınarak elektronik ve kimyasal parametrelerdeki değişim analiz edilmiştir.

Çizelge 4.4. farklı çözücülerde ve n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinde sadece Co-TDCPP kompleksleri özelinde hesaplanmış elektronik ve kimyasal parametrelerdeki değişimi göstermektedir.

Çizelge 4.4. n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Co-TDCPP parametrelerine etkisi.

	η	**μ**	**S**	**ω**	**ΔN_{tot}**
Co-TDCPP/ACN·H_2O	0,7604	-3,5129	1,3151	8,1140	4,6196
Co-TDCPP/ACN·2H_2O	0,7468	-3,3591	1,3390	7,5545	4,4979
Co-TDCPP/ACN·3H_2O	0,7697	-3,4688	1,2993	7,8165	4,5068
Co-TDCPP/PhCl·H_2O	0,7758	-3,4839	1,2890	7,8225	4,4907
Co-TDCPP/PhCl·2H_2O	0,7523	-3,3412	1,3293	7,4198	4,4415
Co-TDCPP/PhCl·3H_2O	0,7690	-3,4980	1,3004	7,9560	4,5488
Co-TDCPP/TCM·H_2O	0,7812	-3,4798	1,2800	7,7498	4,4542
Co-TDCPP/TCM·2H_2O	0,7755	-3,3405	1,2894	7,1943	4,3074
Co-TDCPP/TCM·3H_2O	0,7065	-3,4511	1,4153	8,4283	4,8845
Co-TDCPP/MeOH·H_2O	0,7791	-3,5478	1,2836	8,0783	4,5540
Co-TDCPP/MeOH·2H_2O	0,7553	-3,3697	1,3241	7,5174	4,4617
Co-TDCPP/MeOH·3H_2O	0,7723	-3,5092	1,2949	7,9729	4,5440
Co-TDCPP/H_2O·H_2O	0,7821	-3,5644	1,2787	8,1229	4,5578
Co-TDCPP/H_2O·2H_2O	0,7521	-3,4226	1,3296	7,7876	4,5507
Co-TDCPP/H_2O·3H_2O	0,7615	-3,5773	1,3132	8,4026	4,6977

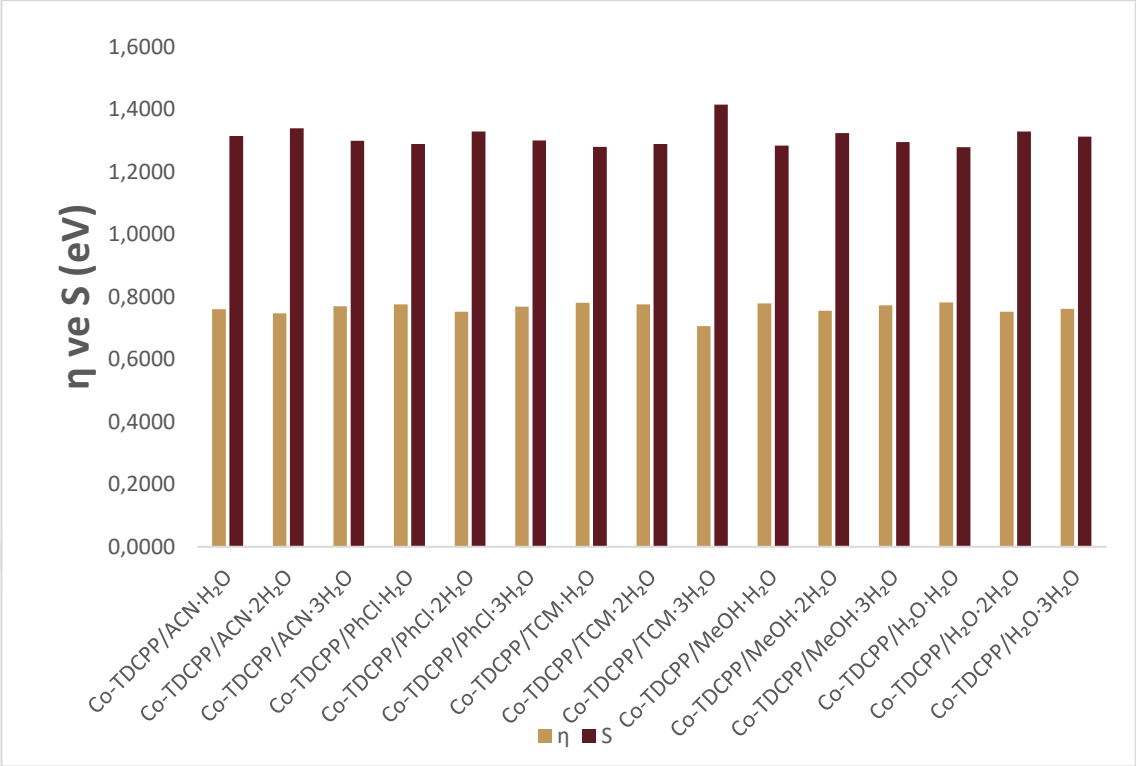
Polar solventler, su molekülleriyle güçlü elektrostatik etkileşimler kurma kapasiteleri nedeniyle nem algılama açısından avantaj sağlamaktadır. Örneğin, Co-TDCPP/ACN·H_2O sisteminde elektron transfer kapasitesi (ΔNtot), 4,6196 eV gibi yüksek bir değer göstererek, ACN'nin nem algılamada etkili bir solvent olduğunu göstermektedir. Kimyasal sertlik (η) değerlerinin polar solventlerde daha düşük olması (örneğin, Co-TDCPP/MeOH·H_2O için η = 0,7791 eV), komplekslerin reaktivitesini artırarak su molekülleriyle daha kolay etkileşime girmesine olanak tanır. Ayrıca, polar solventler genel olarak elektrofilisite indeks (ω) değerlerini yüksek tutar (örneğin, MeOH'da ω = 8,0783 eV), bu da su moleküllerine karşı artan duyarlılığı ifade eder.

μ değerleri genellikle negatif ve -3.3405 ile -3.5773 arasında değişiyor. Bu durum, Co-TDCPP türevlerinin genel olarak elektron çekici karaktere sahip olduğunu

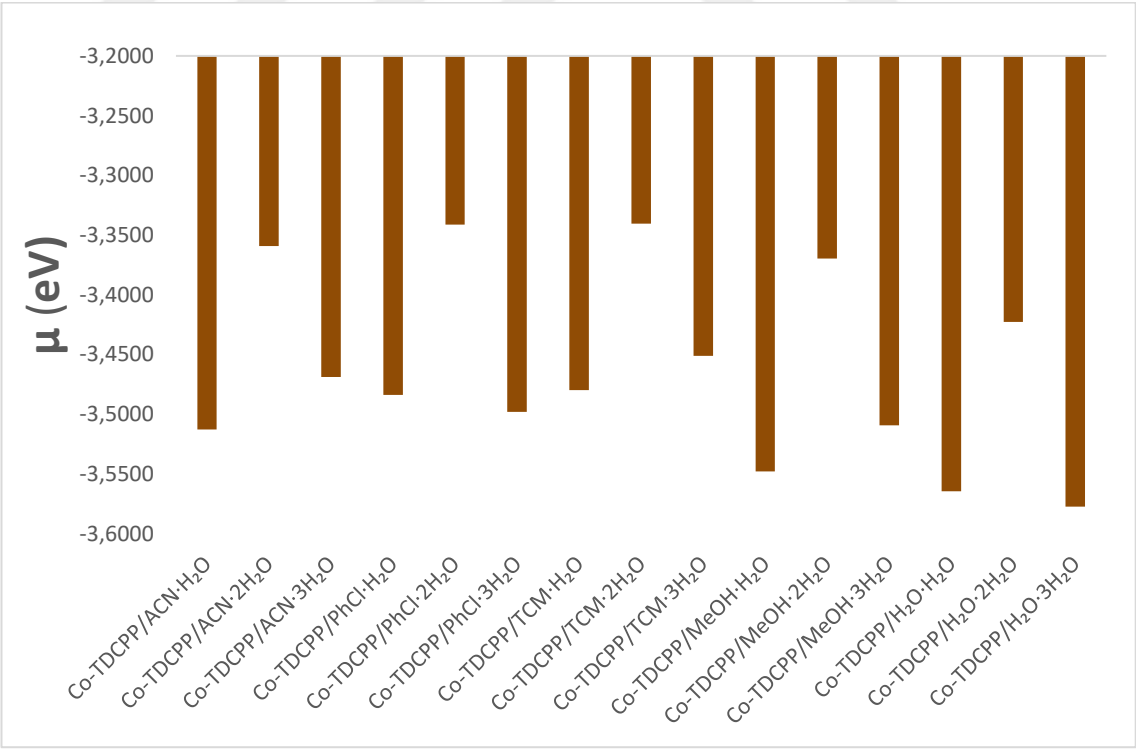
gösterir.Elektron çekme gücünün en yüksek olduğu kompleks Co-TDCPP/H_2O·$3H_2O$ -3,5773 eV iken, en düşük elektron çekici karakter Co-TDCPP/TCM·$2H_2O$ -3,3405 eV kompleksinde gözlemlenmektedir. Nem algılama için kompleksin elektron yoğunluğu ile su molekülleri arasındaki etkileşim gücü önemlidir. Daha negatif μ değeri, su moleküllerinin bağlanmasını kolaylaştırabilir. Dolayısıyla: Co-TDCPP/H_2O·$3H_2O$ gibi düşük μ değerine sahip kompleksler nem algılayıcı olarak daha iyi bir adaydır. TCM veya PhCl solventlerinde μ'nin nispeten düşük olması, bu ortamların su bağlanmasında daha az etkili olduğunu gösterebilir.

Apolar Solventler (PhCl ve TCM): Apolar solventler ise daha düşük dielektrik sabitleri nedeniyle su molekülleriyle daha kontrollü etkileşimlere yol açar. Bu durum, özellikle kimyasal sertlik (η) değerlerinin polar solventlere göre daha yüksek olmasını sağlar ve bu da komplekslerin kararlılığını artırır. Örneğin, Co-TDCPP/PhCl·H_2O için η = 0,7758 eV'dir. Bununla birlikte, TCM'de çözünen sistemler, genelde yüksek global yumuşaklık (S) değerleriyle dikkat çeker (örneğin, Co-TDCPP/TCM·$3H_2O$ için S = 1,4153 eV), bu da apolar solventin nem algılama kapasitesine beklenenden daha fazla katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

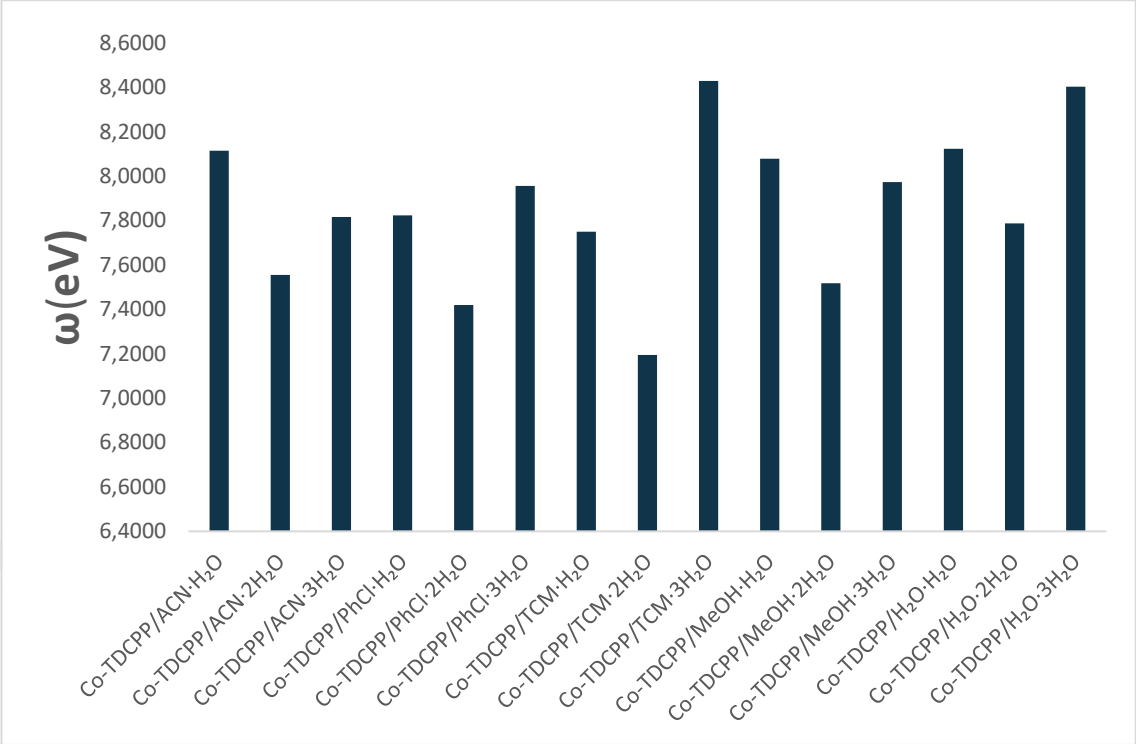
Çizelge 4.4. farklı sayıda su molekülüyle etkileşimde bulunan sistemlerin analizine bakıldığında, su molekülü sayısındaki artışın genellikle elektron transfer kapasitesi (ΔN_{tot}) üzerinde pozitif bir etki yaptığı gözlemlenmiştir. Örneğin, Co-TDCPP/TCM·$3H_2O$ kompleksinde ΔN_{tot} = 4,8845 eV, bu da su molekülü sayısındaki artışın nem algılama kapasitesini artırabileceğini göstermektedir. Ancak, bu artış aşırı olduğunda ve kimyasal sertlik (η) değerleri çok düşerse, sistemin kararlılığı olumsuz etkilenebilir.



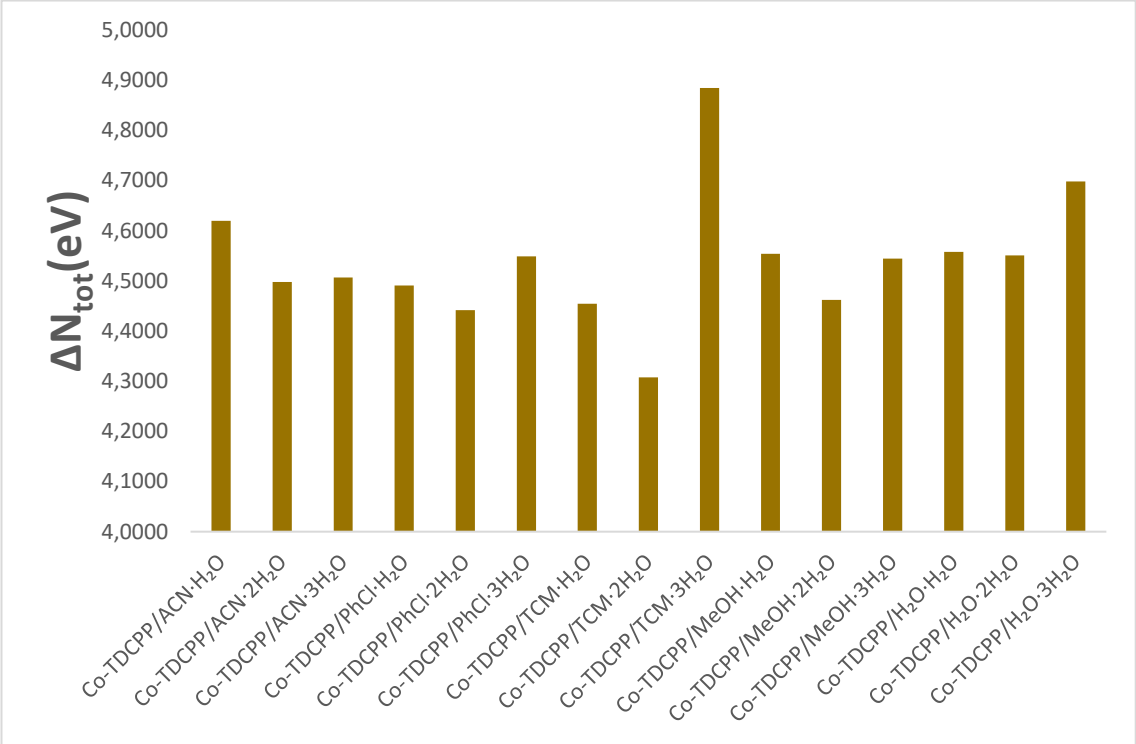
Şekil 4.19. Co-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması.



Şekil 4.20. Co-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması.



Şekil 4.21. Co-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması.



Şekil 4.22. Co-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması.

Çizelge 4.5. farklı çözücülerde ve n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinde sadece Fe-TDCPP kompleksleri özelinde hesaplanmış elektronik ve kimyasal parametrelerdeki değişimi göstermektedir.

Çizelge 4.5. n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Fe-TDCPP parametrelerine etkisi.

	η	**μ**	**S**	**ω**	**ΔN_{tot}**
Fe-TDCPP/ACN·H_2O	0,7089	-3,4831	1,4107	8,5572	4,9136
Fe-TDCPP/ACN·$2H_2O$	0,7172	-3,3205	1,3944	7,6870	4,6301
Fe-TDCPP/ACN·$3H_2O$	0,7083	-3,4512	1,4118	8,4080	4,8725
Fe-TDCPP/PhCl·H_2O	0,6766	-3,3844	1,4780	8,4644	5,0020
Fe-TDCPP/PhCl·$2H_2O$	0,7494	-3,2901	1,3344	7,2224	4,3903
Fe-TDCPP/PhCl·$3H_2O$	0,7559	-3,4085	1,3229	7,6845	4,5090
Fe-TDCPP/TCM·H_2O	0,6682	-3,3806	1,4966	8,5520	5,0595
Fe-TDCPP/TCM·$2H_2O$	0,7070	-3,2542	1,4145	7,4898	4,6032
Fe-TDCPP/TCM·$3H_2O$	0,6621	-3,0324	1,5105	6,9448	4,5804
Fe-TDCPP/MeOH·H_2O	0,7201	-3,4764	1,3886	8,3908	4,8273
Fe-TDCPP/MeOH·$2H_2O$	0,7244	-3,3407	1,3805	7,7037	4,6119
Fe-TDCPP/MeOH·$3H_2O$	0,7045	-3,4727	1,4194	8,5591	4,9293
Fe-TDCPP/H_2O·H_2O	0,6954	-3,4590	1,4380	8,6028	4,9742
Fe-TDCPP/H_2O·$2H_2O$	0,7599	-3,2260	1,3160	6,8481	4,2455
Fe-TDCPP/H_2O·$3H_2O$	0,6584	-3,3773	1,5189	8,6625	5,1298

Fe-TDCPP komplekslerinde kimyasal sertlik değerleri, solvent türüne ve su molekülü sayısına bağlı olarak değiştiği tablo üzerinden görülmektedir. Örneğin, Fe-TDCPP/ACN·H_2O için η = 0,7089 iken, Fe-TDCPP/H_2O·$2H_2O$ için η = 0,7599 olarak hesaplanmıştır. Daha düşük η değerleri, kompleksin su molekülleriyle daha reaktif olduğunu ve nem algılama kapasitesinin arttığını gösterir. Özellikle MeOH çözücüsü, η değerlerini dengeli bir şekilde düşük tutarak (örneğin, Fe-TDCPP/MeOH·H_2O için η = 0,7201), reaktiviteyi artırmaktadır.

Fe-TDCPP/MeOH·H_2O için μ değeri oldukça düşük, bu da MeOH ortamının elektron çekme eğilimini artırdığını gösteriyor. MeOH, hidrojen bağları yoluyla su molekülleriyle daha güçlü bir etkileşim kurabilir, bu da μ'nin negatifliğini artırmaktadır. TCM solventinde ise μ değeri en yüksektir (mutlak olarak en düşüktür). Bu, TCM ortamında kompleksin elektron çekme kapasitesinin diğer solventlere göre daha düşük olduğunu ifade eder. Su molekülü sayısı arttıkça, μ değerlerinde genellikle bir artış (negatiflikte azalma) gözlemlenmektedir. Bu, daha fazla su molekülü bağlandıkça kompleksin elektron yoğunluğunu yeniden düzenlediğini ve elektron çekici özelliğin azaldığını göstermektedir.

Elektrofilisite indeksi, su molekülü sayısı ve solvent türüne bağlı olarak genellikle yüksek değerler göstermektedir. Özellikle polar solventlerde çözünen kompleksler, daha yüksek ω değerleriyle dikkat çeker. Örneğin, Fe-TDCPP/ACN·H_2O için ω = 8,5572, Fe-TDCPP/H_2O·$3H_2O$ için ω = 8,6625'dir. Bu durum, polar solventlerin ve su molekülü etkileşimlerinin nem algılama hassasiyetini artırdığını ifade eder.

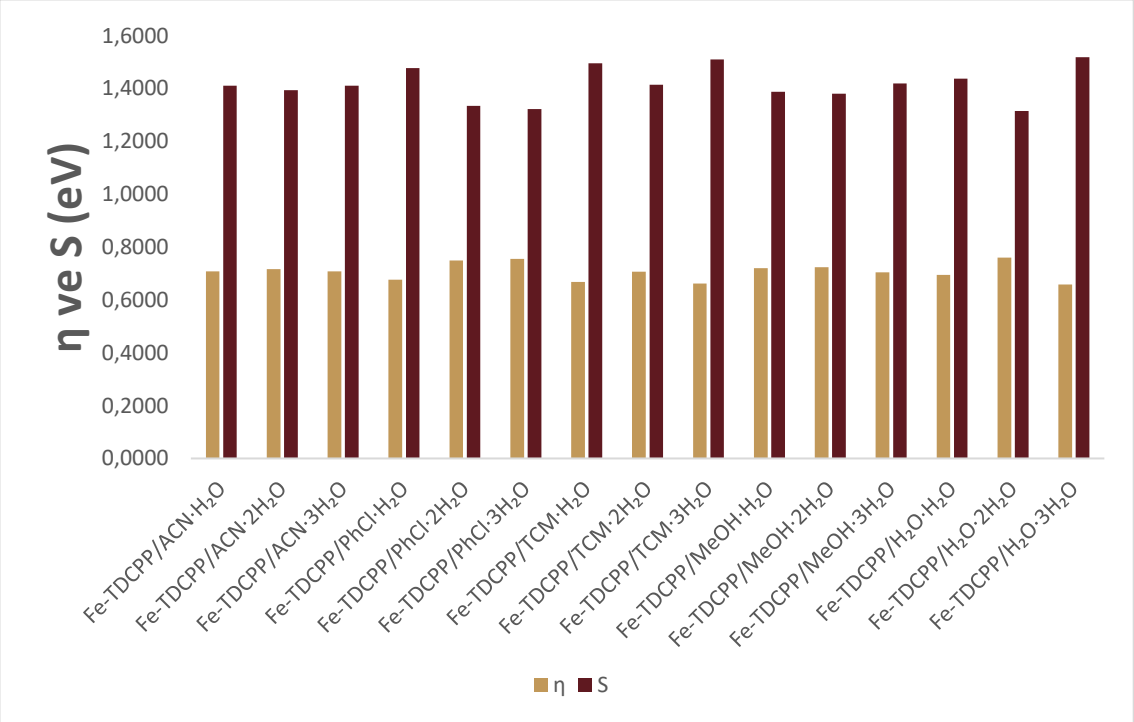
Kimyasal yumuşaklık parametresi, sistemin kararlılığı ile nem algılama kapasitesi arasında bir dengeyi ifade eder. Fe-TDCPP/TCM·H_2O gibi apolar solventlerde çözünen kompleksler, S = 1,4966 gibi daha yüksek değerlere sahipken, Fe-TDCPP/ACN·$2H_2O$ gibi polar solventlerde S = 1,3944 ile daha düşük kararlılık göstermektedir. Yüksek S değerleri, nem algılama kapasitesini artıran bir etken olarak görülmektedir.

Nem algılama kapasitesinin önemli bir göstergesi olan ΔN_{tot}, solvent polaritesine ve su molekülü sayısına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Fe-TDCPP/H_2O·$3H_2O$ sisteminde ΔN_{tot} = 5,1298 gibi yüksek bir değerle, su molekülü sayısındaki artışın nem algılama kapasitesini artırdığı görülmektedir.

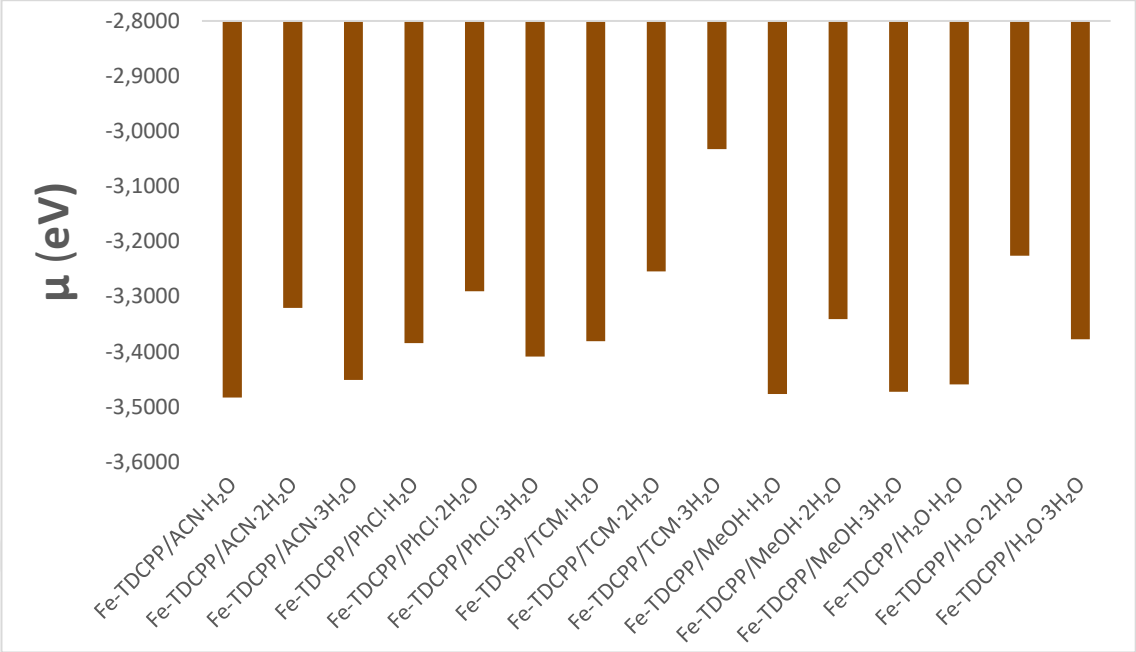
Polar solventlerde(ACN ve MeOH) çözünen sistemler, genelde daha düşük kimyasal sertlik (η) ve daha yüksek elektrofilik indeks (ω) değerleri göstererek nem algılama

kapasitesini artırmaktadır. Örneğin, Fe-TDCPP/MeOH·H_2O için η = 0,7201, ω = 8,3908 iken, Fe-TDCPP/PhCl·H_2O için η = 0,6766 eV, ω = 8,4644 eV'tür.

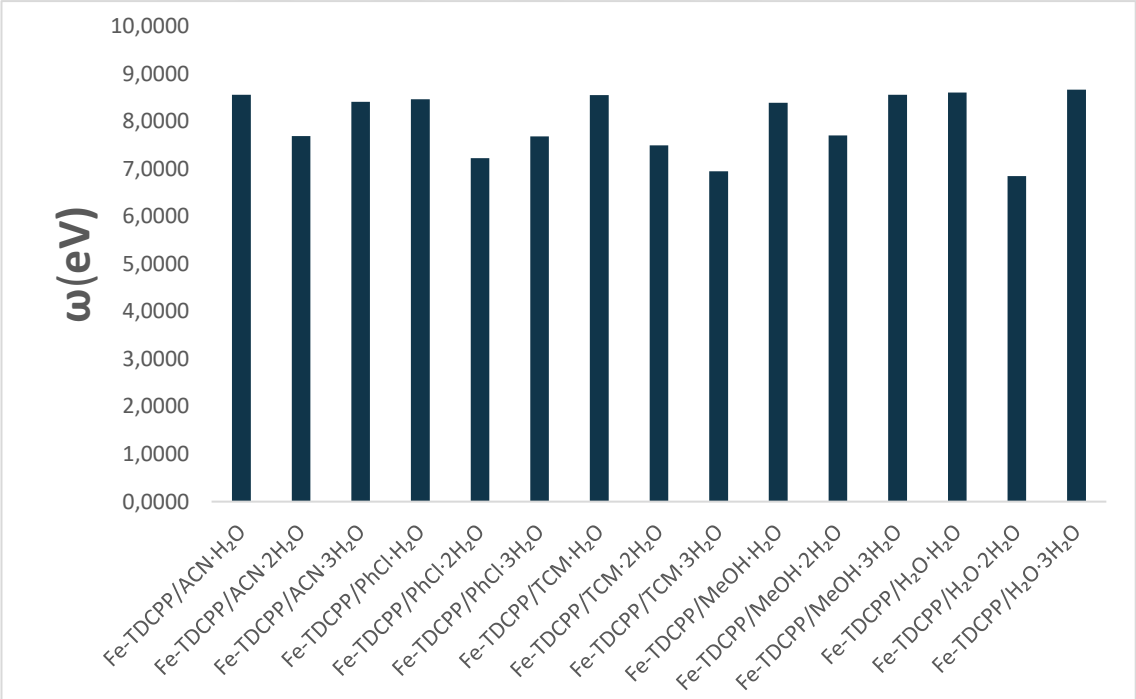
Apolar solventlerde(PhCl ve TCM) ise kompleksler genellikle daha dengeli ΔN_{tot} ve S değerleri sergileyerek, kararlılık avantajı sunmaktadır. Fe-TDCPP/TCM·$3H_2O$ için ΔNtot = 4,5804, S = 1,5105'tir.



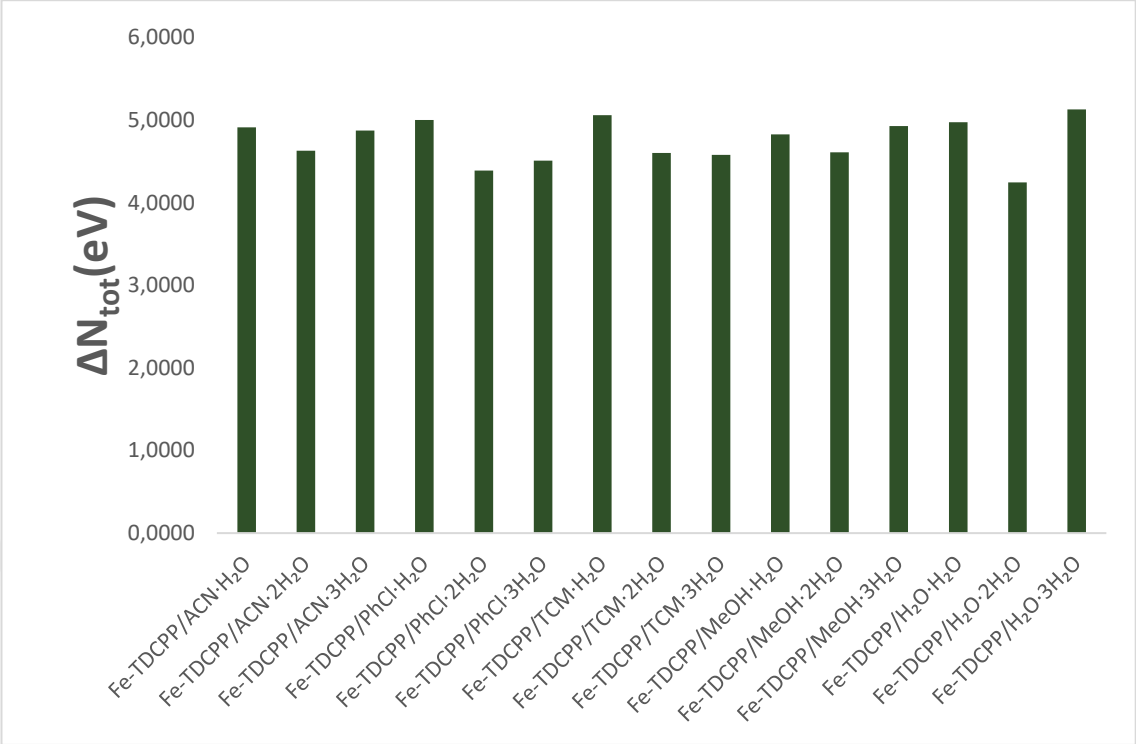
Şekil 4.23. Fe-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması.



Şekil 4.24. Fe-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması



Şekil 4.25. Fe-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması.



Şekil 4.26. Fe-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması.

Çizelge 4.6. farklı çözücülerde ve n=1, 2 ve 3 için H2O moleküllerinde sadece Mn-TDCPP kompleksleri özelinde hesaplanmış elektronik ve kimyasal parametrelerdeki değişimi göstermektedir.

Mn-TDCPP komplekslerinin farklı solventler ve su molekülü sayıları ile etkileşimdeki nem algılama kapasitelerini anlamak için tabloyu analiz ediyoruz. Bu analizde kimyasal sertlik (η), elektrofilik indeks (ω), global yumuşaklık (S) ve elektron transfer kapasitesi (ΔN_{tot}) parametrelerinin solvent türü ve su molekülü sayısına göre değişimleri değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.6. n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Mn-TDCPP parametrelerine etkisi.

	η	**μ**	**S**	**ω**	**ΔN_{tot}**
Mn-TDCPP/ACN·H_2O	1,2787	-4,3334	0,7821	7,3430	3,3890
Mn-TDCPP/ACN·2H_2O	1,2392	-4,1525	0,8070	6,9572	3,3509
Mn-TDCPP/ACN·3H_2O	0,7187	-3,4548	1,3915	8,3040	4,8073
Mn-TDCPP/PhCl·H_2O	1,2764	-4,2838	0,7835	7,1887	3,3563
Mn-TDCPP/PhCl·2H_2O	1,2585	-4,1563	0,7946	6,8630	3,3025
Mn-TDCPP/PhCl·3H_2O	0,7048	-3,4036	1,4189	8,2186	4,8293
Mn-TDCPP/TCM·H_2O	1,2796	-4,2794	0,7815	7,1558	3,3443
Mn-TDCPP/TCM·2H_2O	0,7850	-3,1274	1,2738	6,2293	3,9837
Mn-TDCPP/TCM·3H_2O	0,7070	-3,2439	1,4145	7,4423	4,5885
Mn-TDCPP/MeOH·H_2O	1,2691	-4,3408	0,7879	7,4232	3,4202
Mn-TDCPP/MeOH·2H_2O	1,2618	-4,2172	0,7925	7,0475	3,3422
Mn-TDCPP/MeOH·3H_2O	1,2513	-4,3793	0,7992	7,6631	3,4997
Mn-TDCPP/H_2O·H_2O	1,2734	-4,3368	0,7853	7,3852	3,4058
Mn-TDCPP/H_2O·2H_2O	0,7484	-3,2680	1,3361	7,1344	4,3663
Mn-TDCPP/H_2O·3H_2O	0,7414	-3,4195	1,3488	7,8861	4,6124

Mn-TDCPP komplekslerinde kimyasal sertlik, su molekülü sayısına bağlı olarak genellikle azalmaktadır. Örneğin, Mn-TDCPP/ACN·H_2O için η = 1,2787 iken, Mn-TDCPP/ACN·3H_2O için η = 0,7187'ye düşmektedir.Bu durum, su molekülü sayısının artışıyla komplekslerin reaktivitesinin arttığını ve nem algılama kapasitelerinin iyileştiğini göstermektedir. Ancak apolar çözücü PhCl içinde bu düşüş daha belirgindir: Mn-TDCPP/PhCl·H_2O için η = 1,2764'ten Mn-TDCPP/PhCl·3H_2O için η = 0,7048 şeklinde hesaplanmıştır.

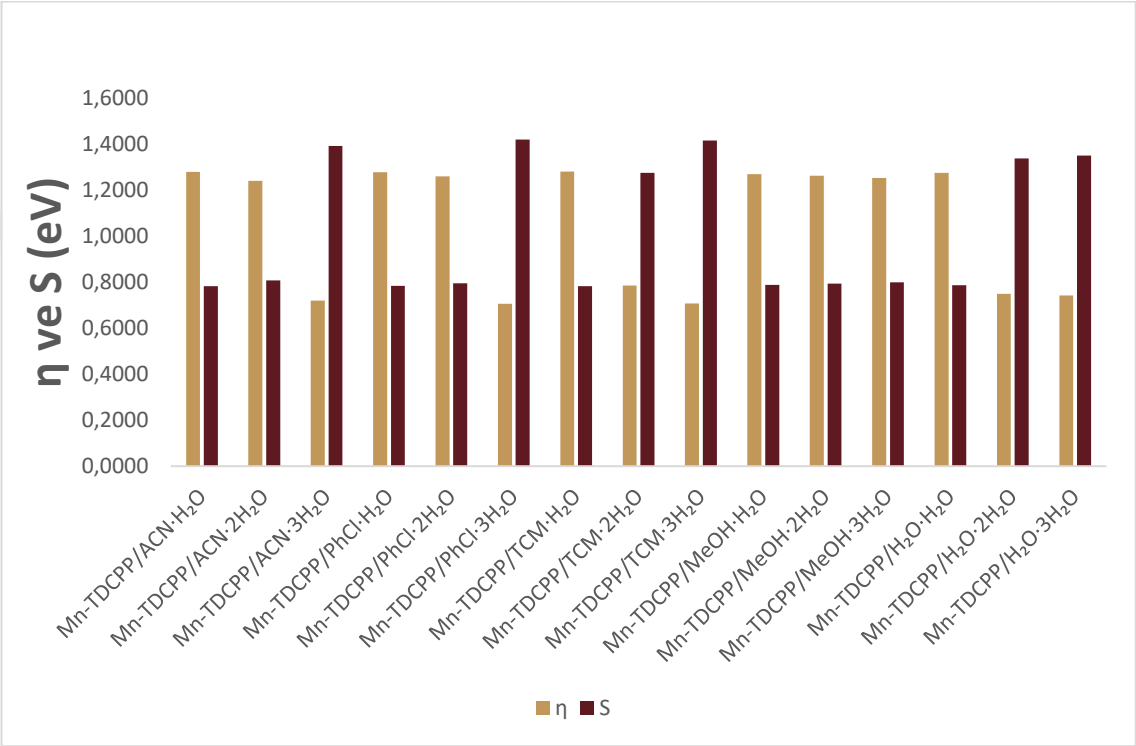
Mn-TDCPP komplekslerinin kimyasal potansiyel (μ) değerleri, solvent türü ve su molekülü sayısına bağlı olarak önemli değişiklikler göstermektedir. Daha negatif μ değerleri, kompleksin elektron çekiciliğinin arttığını ve nem algılamada potansiyel bir

avantaj sağlayabileceğini işaret eder. Örneğin, Mn-TDCPP/MeOH·3H_2O (-4,3793) ve Mn-TDCPP/ACN·H_2O (-4,3334) gibi polar solventlerle hazırlanan kompleksler, yüksek elektron çekicilikleriyle nem algılamada öne çıkmaktadır. Buna karşılık, Mn-TDCPP/TCM·3H_2O (-3,2439) ve Mn-TDCPP/H_2O·2H_2O (-3,2680) gibi yapılar, elektron yoğunluğundaki azalma nedeniyle daha düşük bir sensör potansiyeli göstermektedir. Su molekülü sayısının artışı, genellikle μ değerinde negatiflikte bir azalmaya neden olurken, bu durum elektron yoğunluğunun solvent ve su molekülleriyle yeniden dağılımını ifade eder.

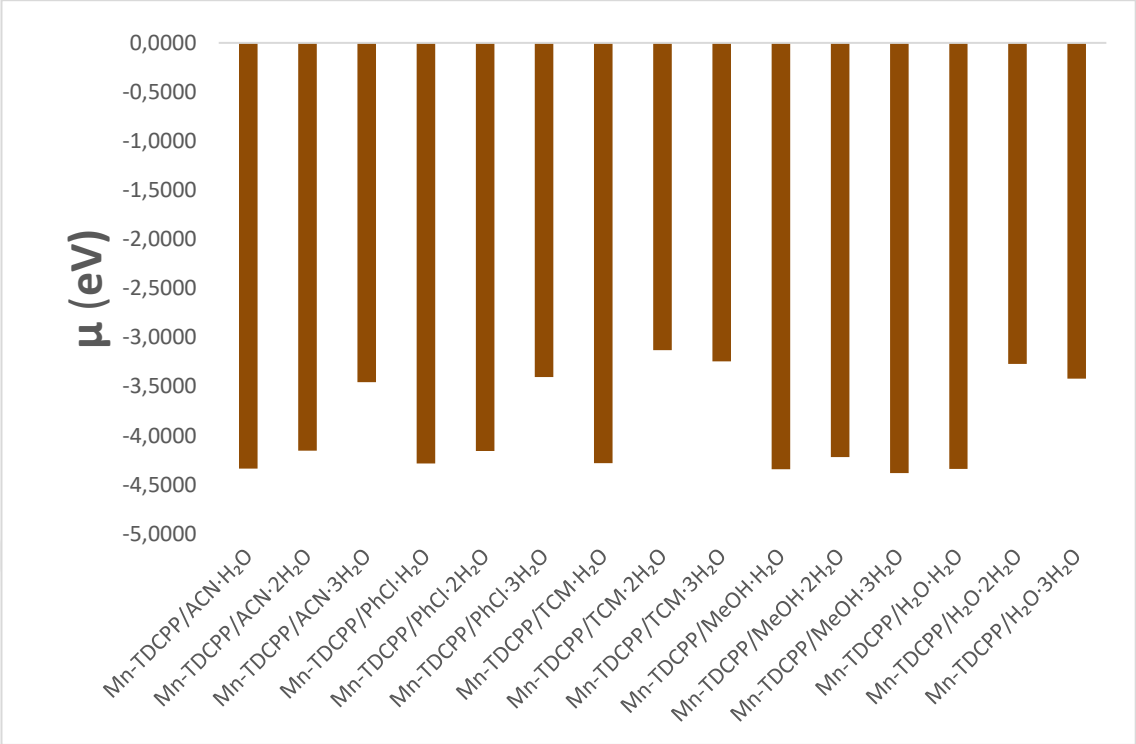
Elektrofilik indeks (ω), nem algılama kapasitesinin hassasiyeti açısından önemlidir. Yüksek ω değerleri, polar çözücülerde su molekülleriyle daha iyi bir etkileşim olduğunu gösterir Mn-TDCPP/ACN·3H_2O için ω = 8,3040, iken Mn-TDCPP/PhCl·3H_2O için ω = 8,2186'dir Su molekülü sayısının artışı, apolar çözücülerde elektrofilik indeksin artmasına katkıda bulunur. Bu, su moleküllerinin kompleksin nem algılama potansiyelini artırmada önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.

Global yumuşaklık (S), komplekslerin kararlılığı ile nem algılama kapasitesi arasındaki dengeyi gösterir. Yüksek S değerleri, komplekslerin nem algılamada daha hassas olmasını sağlamaktadır .Mn-TDCPP/TCM·3H_2O için S = 1,4145, Mn-TDCPP/H_2O·3H_2O için S = 1,3488. Bu durum, özellikle TCM gibi apolar çözücülerde su molekülü sayısındaki artışın nem algılama potansiyelini artırdığını göstermektedir.
Elektron transfer kapasitesi ΔNtot değerleri, su molekülü sayısı arttıkça genellikle artmaktadır: Mn-TDCPP/H_2O·H_2O için ΔNtot = 3,4058 iken, Mn-TDCPP/H_2O·3H_2O için ΔNtot = 4,6124'tür. Polar çözücü ACN'de de benzer bir artış gözlenmektedir: Mn-TDCPP/ACN·H_2O için ΔNtot = 3,3890'dan Mn-TDCPP/ACN·3H_2O için ΔNtot = 4,8073'e yükselmiştir.
Polar solventlerde(ACN ve MeOH) çözünen Mn-TDCPP kompleksleri, daha düşük kimyasal sertlik (η) ve daha yüksek elektrofilik indeks (ω) değerleri gösterir. Örneğin, Mn-TDCPP/MeOH·3H_2O için η = 1,2513 ve ω = 7,6631'dir. Apolar solventlerde çözünen kompleksler (PhCl ve TCM) ise daha dengeli ΔNtot ve S değerleri sunmaktadır. Mn-TDCPP/PhCl·3H_2O için ΔNtot = 4,8293 ve S = 1,4189'dur.

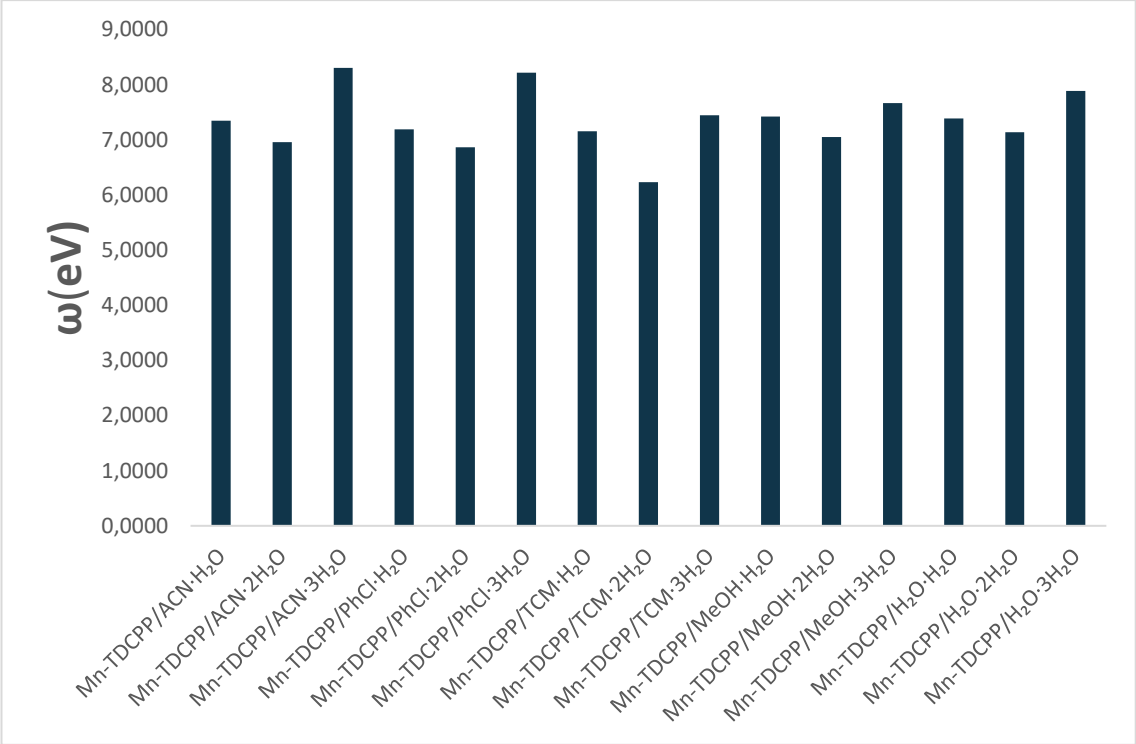
Mn-TDCPP komplekslerinde su molekülü sayısındaki artış, nem algılama kapasitesini artıran bir etki göstermektedir. Polar solventlerde reaktivite artışı ve hassasiyet gözlemlenirken, apolar solventlerde kararlılık avantajı dikkat çekmektedir. Bu analiz, solvent türü ve su molekülü etkileşimlerinin nem algılama performansını optimize etmek için kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir.



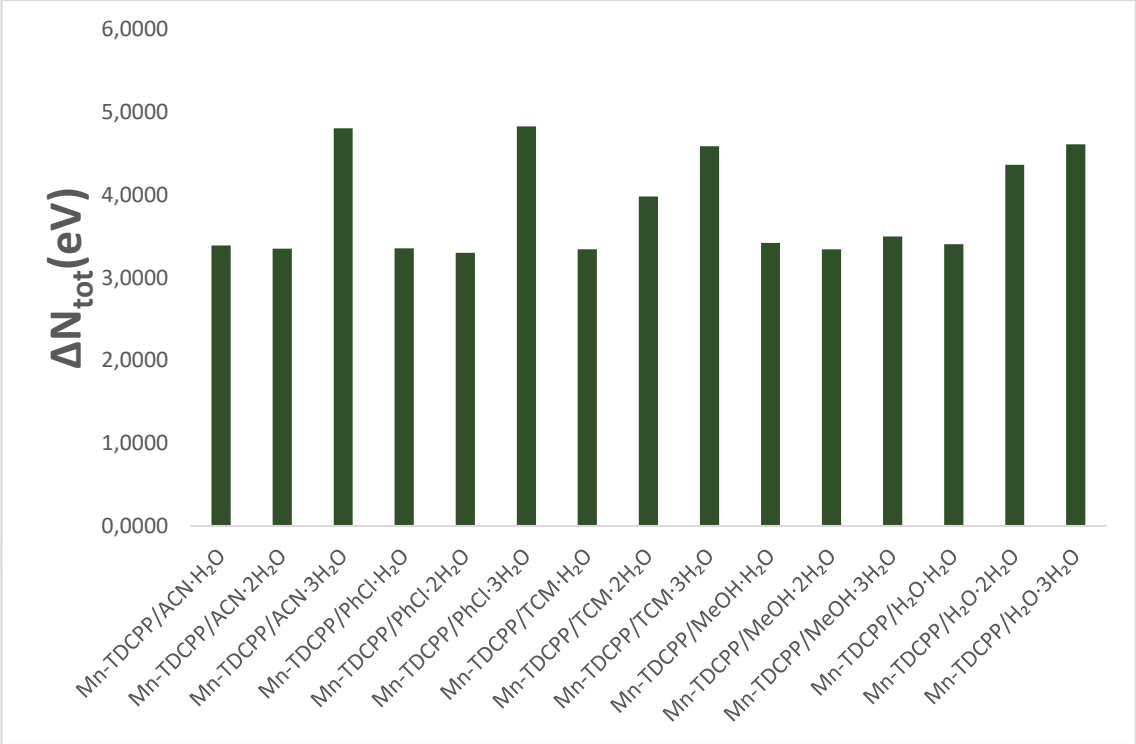
Şekil 4.27. Mn-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması.



Şekil 4.28. Mn-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması.



Şekil 4.29. Mn-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması.



Şekil 4.30. Mn-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması.

Çizelge 4.7. farklı çözücülerde ve n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinde sadece Ni-TDCPP kompleksleri özelinde hesaplanmış elektronik ve kimyasal parametrelerdeki değişimi göstermektedir.

Kimyasal sertlik (η), sistemin reaktiviteye karşı direncini gösterir. Ni-TDCPP komplekslerinde çözücü ve su molekülü sayısı, kimyasal sertlik üzerinde değişken bir etki yaratmaktadır, ACN çözücüsü Ni-TDCPP/ACN·H_2O için η = 0,6606, Ni-TDCPP/ACN·3H_2O için η = 0,6578'dir. Bu, su molekülü sayısındaki artışın sertlikte çok hafif bir düşüş yarattığını ve reaktivitenin arttığını gösterir.Apolar bir çözücü olan TCM'de η değerleri çok daha yüksektir (Ni-TDCPP/TCM·H_2O için η = 1,4451). Bu, apolar çözücülerde reaktivitenin düştüğünü ancak kararlılığın arttığını gösterir. Yumuşaklık (S), komplekslerin kararlılığı ile nem algılama potansiyeli arasındaki dengeyi yansıtır. Polar çözücülerde ve su molekülü sayısındaki artışlarla birlikte global yumuşaklık genellikle artmaktadır.

Çizelge 4.7. n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Ni-TDCPP parametrelerine etkisi.

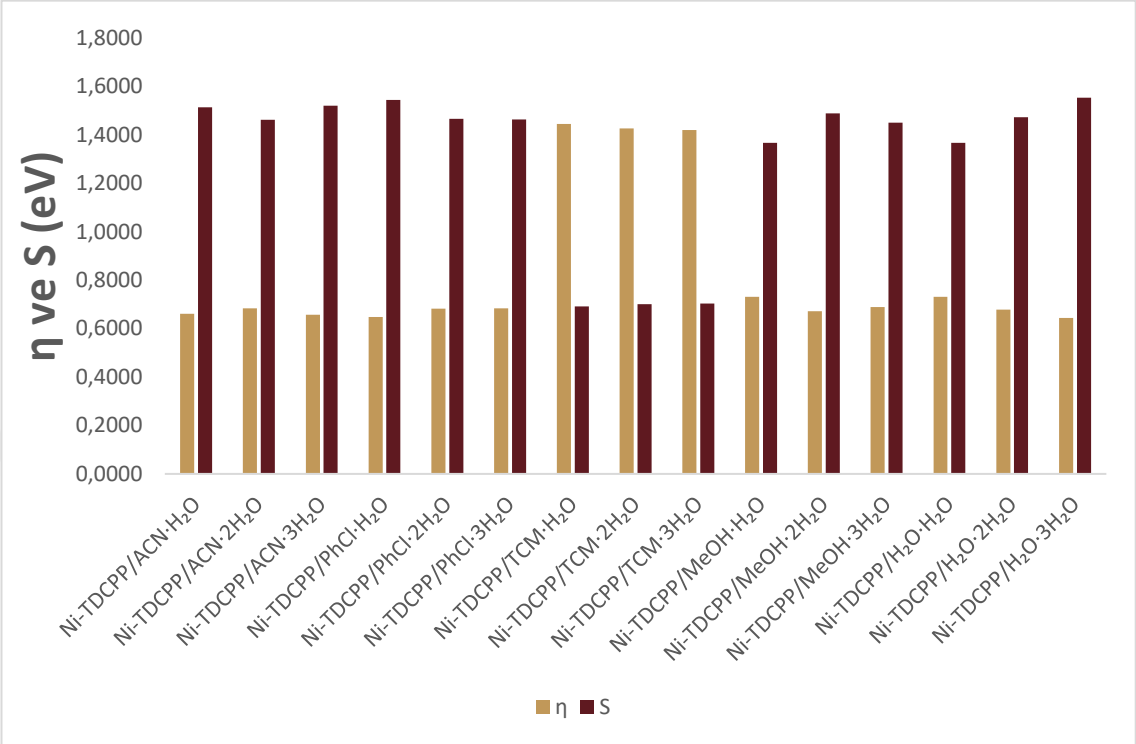
	η	**μ**	**S**	**ω**	**ΔN_{tot}**
Ni-TDCPP/ACN·H_2O	0,6606	-3,4821	1,5139	9,1779	5,2715
Ni-TDCPP/ACN·2H_2O	0,6840	-3,3684	1,4621	8,2943	4,9248
Ni-TDCPP/ACN·3H_2O	0,6578	-3,4835	1,5201	9,2231	5,2953
Ni-TDCPP/PhCl·H_2O	0,6475	-3,4070	1,5444	8,9635	5,2618
Ni-TDCPP/PhCl·2H_2O	0,6821	-3,2846	1,4662	7,9087	4,8157
Ni-TDCPP/PhCl·3H_2O	0,6831	-3,4935	1,4638	8,9328	5,1139
Ni-TDCPP/TCM·H_2O	1,4451	-3,7518	0,6920	4,8703	2,5963
Ni-TDCPP/TCM·2H_2O	1,4270	-3,8227	0,7008	5,1202	2,6789
Ni-TDCPP/TCM·3H_2O	1,4206	-3,8919	0,7039	5,3313	2,7397
Ni-TDCPP/MeOH·H_2O	0,7314	-3,5266	1,3672	8,5016	4,8214
Ni-TDCPP/MeOH·2H_2O	0,6714	-3,3069	1,4893	8,1432	4,9250
Ni-TDCPP/MeOH·3H_2O	0,6894	-3,4277	1,4505	8,5212	4,9720
Ni-TDCPP/H_2O·H_2O	0,7314	-3,5358	1,3672	8,5463	4,8341
Ni-TDCPP/H_2O·2H_2O	0,6788	-3,3335	1,4732	8,1855	4,9110
Ni-TDCPP/H_2O·3H_2O	0,6435	-3,4969	1,5539	9,5009	5,4338

ACN ve MeOH gibi polar çözücülerde ω değerleri yüksektir örneğin Ni-TDCPP/ACN·3H_2O için ω = 9,2231 hesaplanmıştır. Apolar çözücülerde ω değerleri düşerek nem algılama hassasiyetinin azaldığını göstermektedir. Örneğin Ni-TDCPP/TCM·H_2O için ω = 4,8703 hesaplanmıştır.

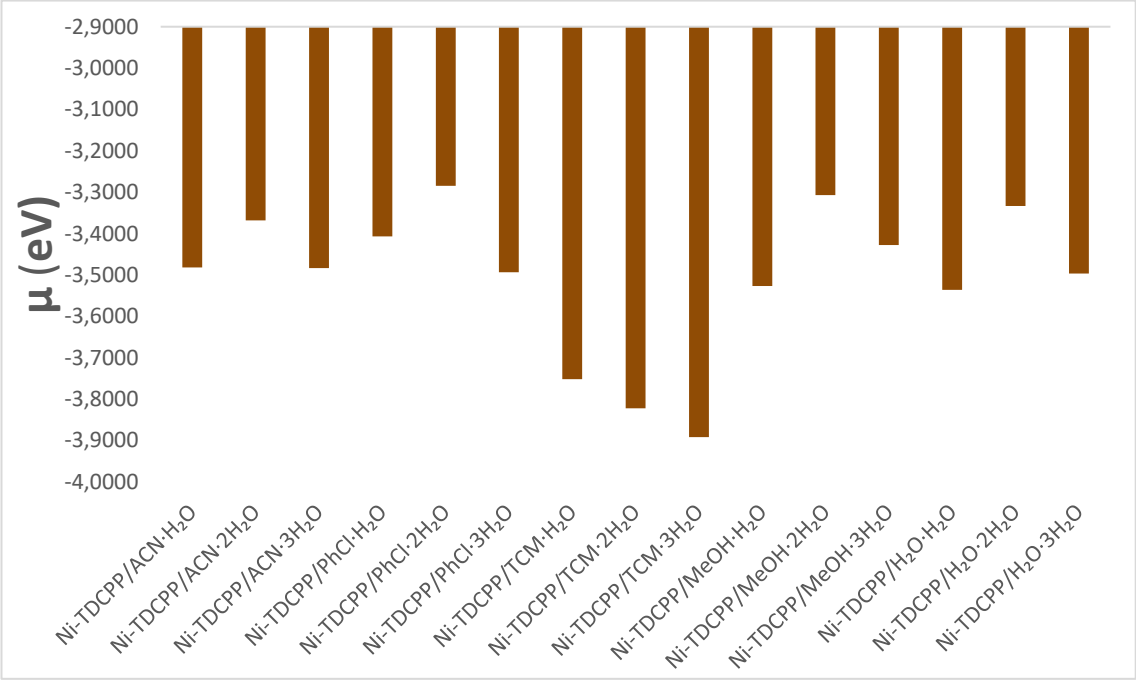
ΔNtot değerleri, su molekülü sayısındaki artışla genellikle artış göstermektedir. Ni-TDCPP/ACN·H_2O için ΔNtot = 5,2715 iken, Ni-TDCPP/ACN·3H_2O için ΔNtot = 5,2953 hesaplanmıştır. Bu artış, özellikle polar çözücülerde su molekülü sayısının nem algılama kapasitesini artırdığını göstermektedir.

Polar çözücülerde η düşük, ω ve ΔNtot değerleri yüksek olup, bu çözücüler nem algılamada daha iyi performans sunar. Apolar çözücülerde η daha yüksek, ω ve S

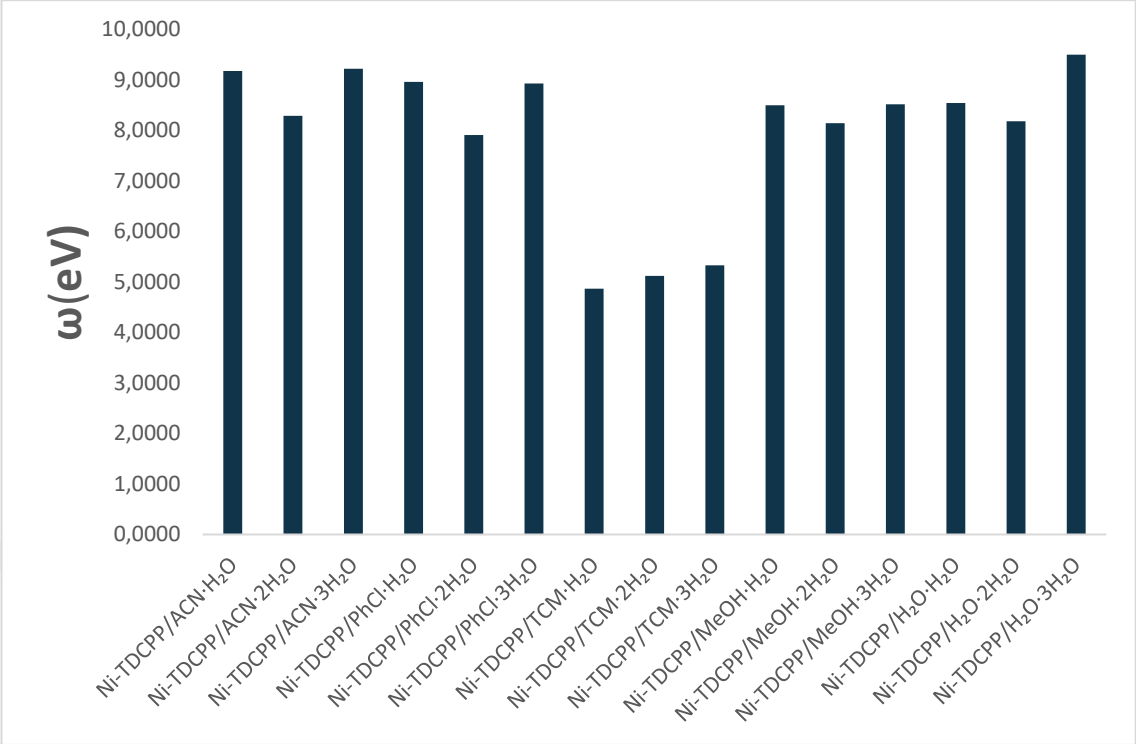
değerleri ise düşüktür. Bu da apolar çözücülerde kararlılık sağlanırken hassasiyetin azaldığını göstermektedir.



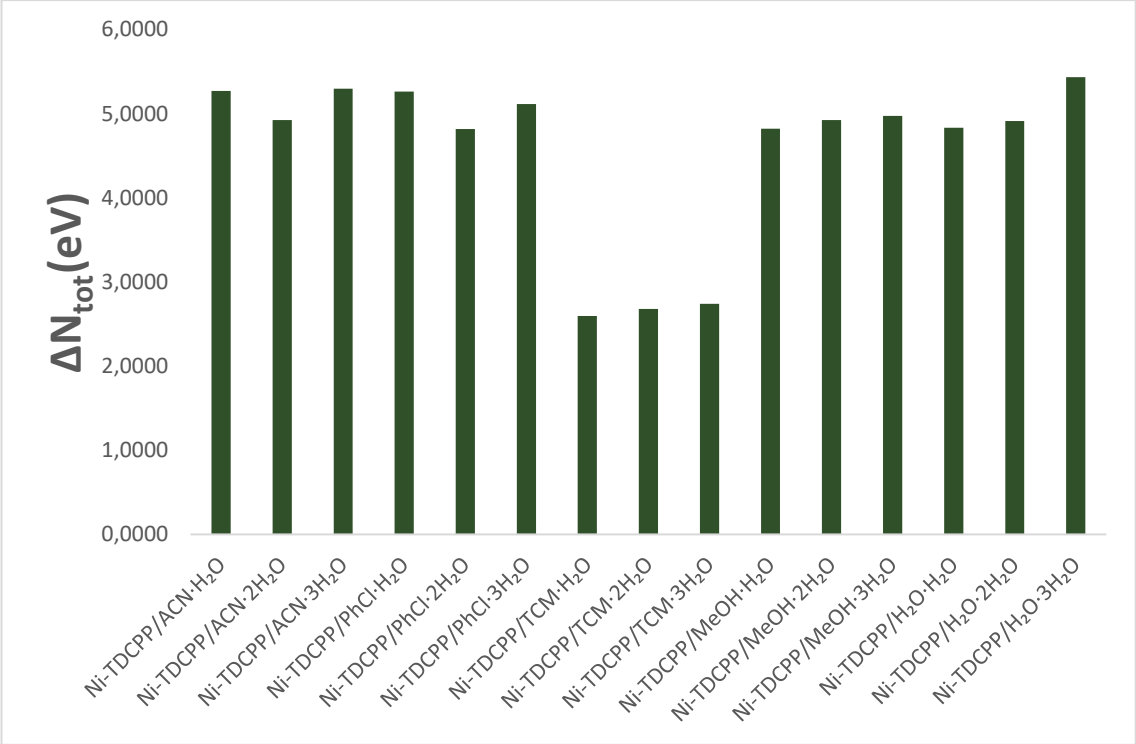
Şekil 4.31. Ni-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması.



Şekil 4.32. Ni-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması.



Şekil 4.33. Ni-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması.



Şekil 4.34. Ni-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması.

Ni-TDCPP komplekslerinde polar çözücüler ve artan su molekülü sayısı, nem algılama kapasitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Özellikle ACN çözücüsünde yüksek elektrofilik indeks (ω) ve elektron transfer kapasitesi (ΔNtot) değerleri, bu çözücünün kompleksin performansını optimize ettiğini göstermektedir. Buna karşılık, TCM gibi apolar çözücüler kararlılık sunarken, nem algılama performansını sınırlayabilir. Bu analiz, polar çözücülerin nem algılama uygulamalarında tercih edilmesi gerektiğini vurgulamaktadır

Çizelge 4.8. farklı çözücülerde ve n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinde sadece Zn-TDCPP kompleksleri özelinde hesaplanmış elektronik ve kimyasal parametrelerdeki değişimi göstermektedir. yumuşaklık (S) ve elektron transfer kapasitesi (ΔNtot) gibi parametrelerin solvent ve su molekülü sayısına bağlı değişimi incelenmiştir.

Çizelge 4.8. n=1, 2 ve 3 için H_2O moleküllerinin interaksiyonun Zn-TDCPP parametrelerinin kıyas tablosu.

	η	**μ**	**S**	**ω**	**ΔN_{tot}**
Zn-TDCPP/ACN·H_2O	1,3814	-3,7512	0,7239	5,0933	2,7156
Zn-TDCPP/ACN·$2H_2O$	1,3219	-3,6224	0,7565	4,9631	2,7402
Zn-TDCPP/ACN·$3H_2O$	1,1472	-3,3086	0,8717	4,7711	2,8840
Zn-TDCPP/PhCl·H_2O	1,3604	-3,5316	0,7351	4,5840	2,5960
Zn-TDCPP/PhCl·$2H_2O$	1,3565	-3,6069	0,7372	4,7953	2,6590
Zn-TDCPP/PhCl·$3H_2O$	1,3321	-3,6603	0,7507	5,0288	2,7477
Zn-TDCPP/TCM·H_2O	1,3619	-3,5258	0,7343	4,5638	2,5888
Zn-TDCPP/TCM·$2H_2O$	1,3561	-3,5986	0,7374	4,7747	2,6537
Zn-TDCPP/TCM·$3H_2O$	1,3568	-3,6656	0,7370	4,9519	2,7018
Zn-TDCPP/MeOH·H_2O	1,3774	-3,7372	0,7260	5,0698	2,7132
Zn-TDCPP/MeOH·$2H_2O$	1,3530	-3,6629	0,7391	4,9584	2,7074
Zn-TDCPP/MeOH·$3H_2O$	1,3520	-3,7167	0,7396	5,1086	2,7490
Zn-TDCPP/H_2O·H_2O	1,3776	-3,7458	0,7259	5,0926	2,7191
Zn-TDCPP/H_2O·$2H_2O$	1,3525	-3,6712	0,7393	4,9824	2,7143
Zn-TDCPP/H_2O·$3H_2O$	1,3512	-3,7237	0,7401	5,1312	2,7559

Zn-TDCPP komplekslerinde çözücü ve su molekülü sayısının sertlik üzerindeki etkisi belirgindir. ACN çözücüsü için, Zn-TDCPP/ACN·H_2O için η = 1,3814 iken Zn-TDCPP/ACN·$3H_2O$ için η = 1,1472 olduğu görülmektedir. Bu, su molekülü sayısındaki artışın sertliği azalttığını, dolayısıyla reaktiviteyi artırdığını göstermektedir.
MeOH çözücüsü için baktığımızda Zn-TDCPP/MeOH·H_2O için η = 1,3774, Zn-TDCPP/MeOH·$3H_2O$ için η = 1,3520. Su molekülü artışıyla sertlikteki düşüş daha az belirgindir, bu da polar çözücülerde daha kararlı bir yapı sağlandığını ifade eder.
Yumuşaklık (S), sistemin kararlılığı ve esnekliğiyle ilişkilidir. Su molekülü sayısındaki artış ve çözücü etkisi şu şekildedir:

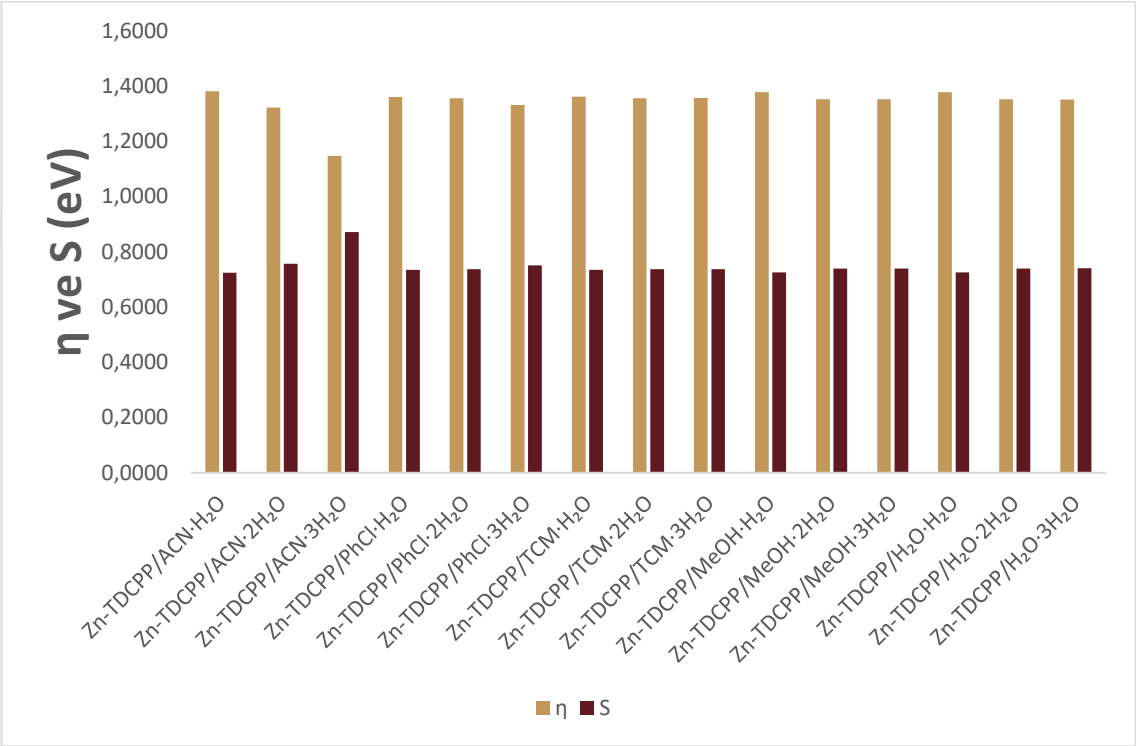
ACN çözücüsü: Zn-TDCPP/ACN·H_2O için S = 0,7239, Zn-TDCPP/ACN·$3H_2O$ için S = 0,8717. Bu artış, su molekülü etkileşimlerinin yumuşaklığı artırdığını ve reaktiviteyi desteklediğini gösterir.
TCM çözücüsü: Zn-TDCPP/TCM·H_2O için S = 0,7343, Zn-TDCPP/TCM·$3H_2O$ için S = 0,7370. Yumuşaklık değerlerinde minimal değişiklik apolar çözücünün etkisinin sınırlı olduğunu ifade eder.

Zn-TDCPP kompleksleri için polar çözücülerde ω değerleri genellikle yüksektir:
H_2O çözücüsü içerisinde Zn-TDCPP/H_2O·$3H_2O$ ω = 5,1312 şeklidne en yükse değeri almıştır. Bu, su molekülü sayısının artışıyla nem algılama hassasiyetinin arttığını göstermektedir. Apolar çözücüler içerisinde baktığımızda Zn-TDCPP/PhCl·H_2O için ω = 4,5840 ve Zn-TDCPP/TCM·H_2O için ω = 4,5638. Apolar çözücülerde elektrofilik indeksin daha düşük olduğu ve bu durumun nem algılama kapasitesini sınırlayabileceği anlaşılmaktadır.

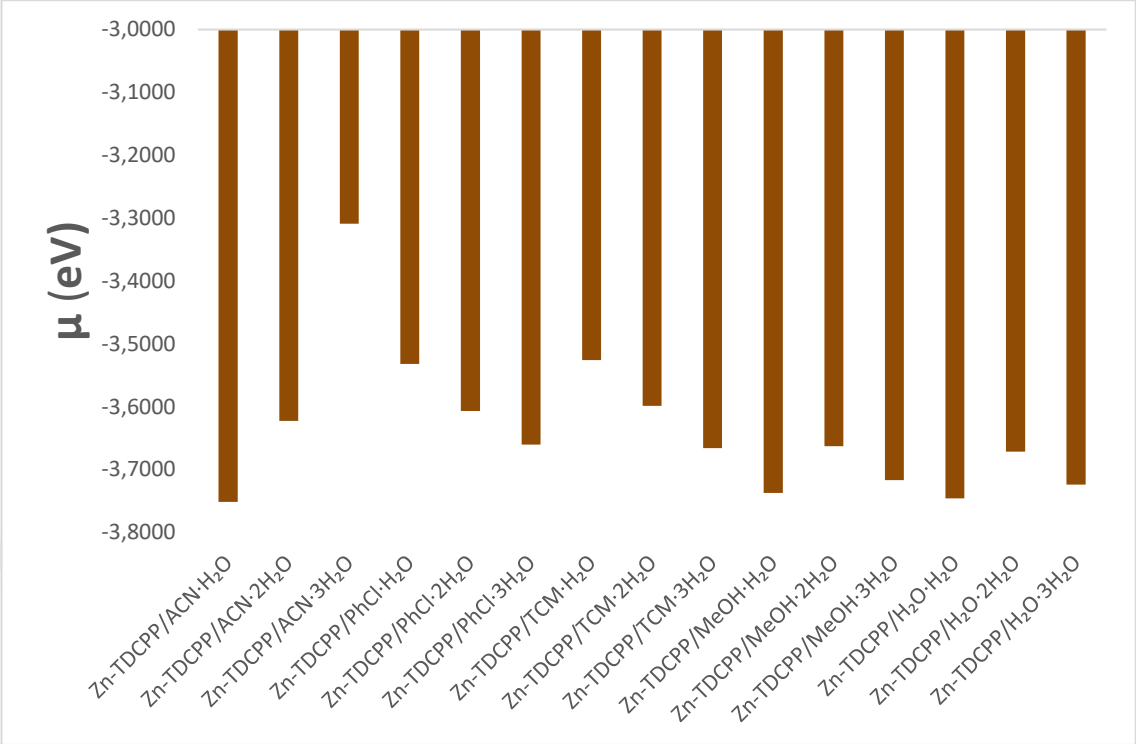
ΔNtot, nem algılama kapasitesini doğrudan etkileyen bir parametredir: Zn-TDCPP/ACN·H_2O için ΔNtot = 2,7156, Zn-TDCPP/ACN·$3H_2O$ için ΔNtot = 2,8840. Polar bir çözücü olan ACN'de su molekülü sayısının artışıyla elektron transfer kapasitesinin arttığı gözlemlenir.
Zn-TDCPP/H_2O·$3H_2O$ için ΔNtot = 2,7559. Su molekülü etkileşimi, su ortamında nem algılama kapasitesini olumlu etkiler.

Polar çözücülerde η değerlerinin düşük olması ve ω ile ΔNtot değerlerinin yüksekliği, nem algılama potansiyelini artırır. Özellikle ACN ve H_2O çözücülerindeki su molekülü sayısındaki artış, duyarlılığı artırır.

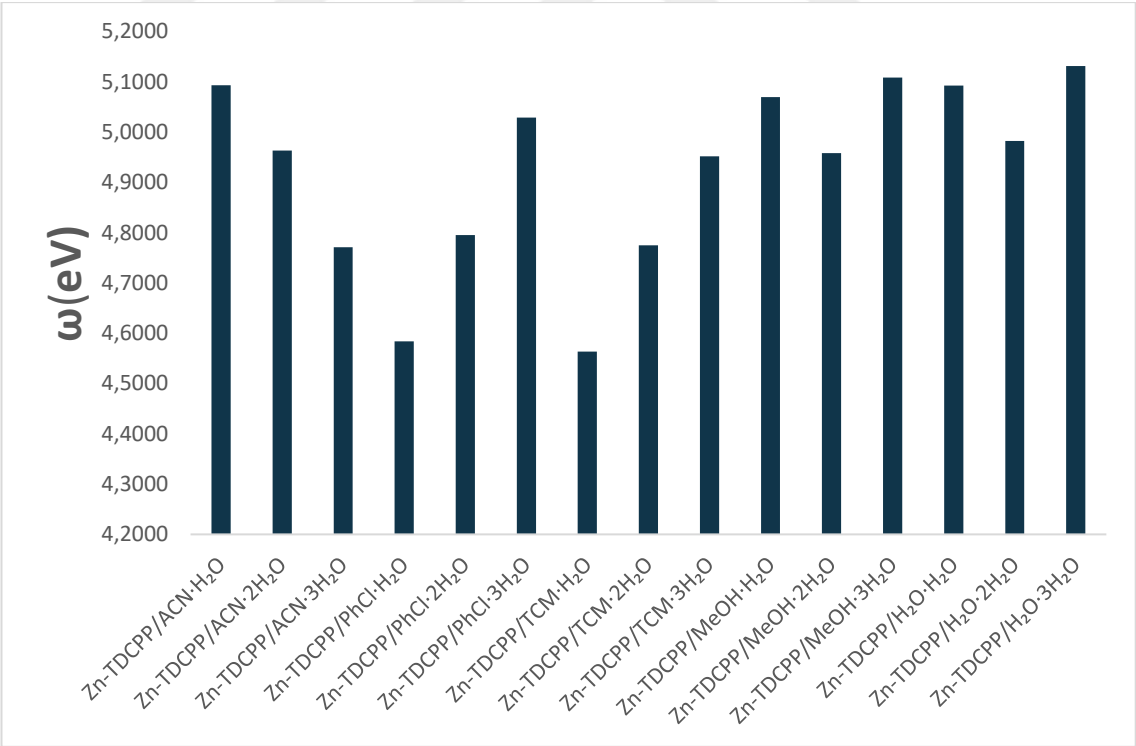
Apolar çözücülerde η yüksek, ω ve S daha düşüktür. Bu da apolar çözücülerin nem algılama performansını sınırlandırdığını gösterir.



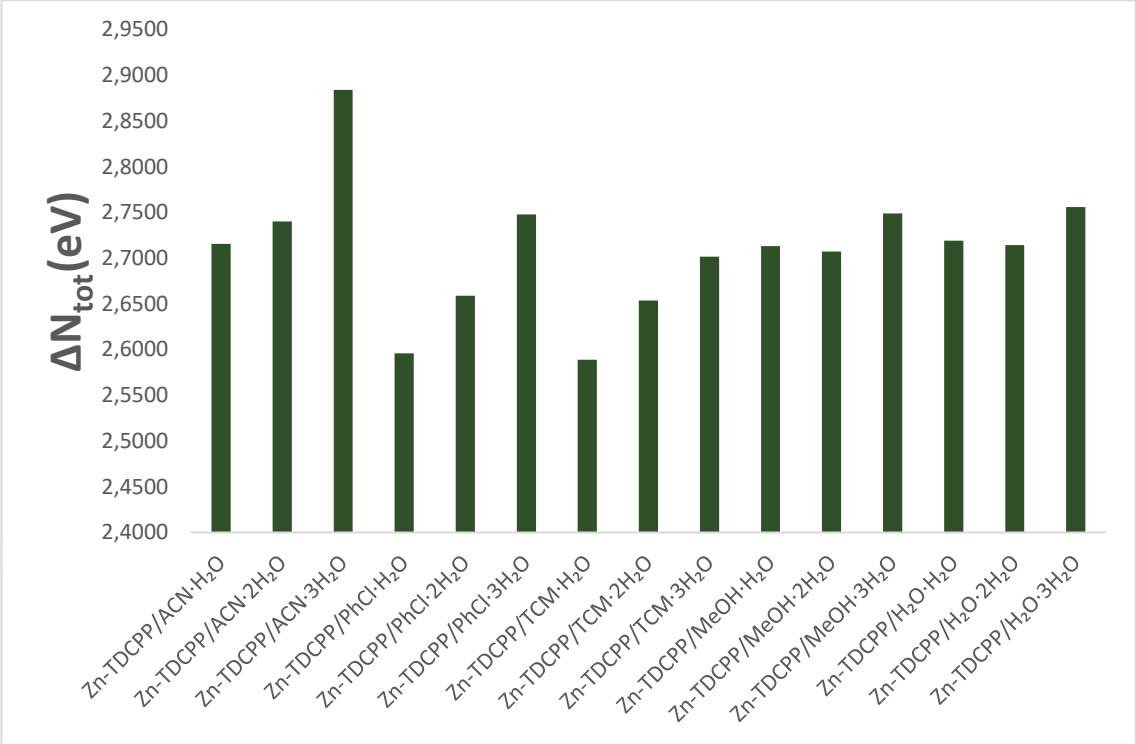
Şekil 4.35. Zn-TDCPP için farklı solventler altında η ve S kıyaslaması.



Şekil 4.36. Zn-TDCPP için farklı solventler altında μ kıyaslaması.



Şekil 4.37. Zn-TDCPP için farklı solventler altında ω kıyaslaması.



Şekil 4.38. Zn-TDCPP için farklı solventler altında ΔN_{tot} kıyaslaması.

Zn-TDCPP komplekslerinin nem algılama performansı, polar çözücülerde ve su molekülü sayısındaki artışla belirgin şekilde artmaktadır. Özellikle ACN ve H_2O gibi çözücülerdeki yüksek elektrofilik indeks (ω) ve elektron transfer kapasitesi (ΔNtot), bu ortamların nem algılama uygulamaları için daha uygun olduğunu ortaya koymaktadır. Apolar çözücülerde ise kararlılık ön plandadır ancak nem algılama hassasiyeti sınırlıdır. Bu durum, Zn-TDCPP komplekslerinin farklı uygulamalar için çözücü ortamına göre optimize edilebileceğini göstermektedir.

5. SONUÇ

Yapılan tüm hesaplamalar göz önünde bulundurulduğunda aşağıda özet olarak paylaşılan tablo baz alınarak çalışmaya konu olan metalloporfirin kompleksleri arasında nem algılama kapasitesi en yüksek olan kompleks analiz edilmeye ve ilerisi için deneysel çalışmalarda bir yol gösterici sonuç üretilmeye çalışılmıştır.

Bu verilerin ışığında, nem algılama potansiyeline sahip en uygun metalloporfirin komplekslerini belirlemek için şu değerlendirme kriterlerine baktığımızda

• Kimyasal Sertlik (η): Daha düşük η değerleri daha yüksek reaktiviteyi ifade eder, bu da nem algılama uygulamaları için önemlidir.
• Yumuşaklık (S): Daha yüksek S değerleri daha kararlı bir reaktiviteye işaret eder.
• Elektrofilik İndeks (ω): Daha yüksek ω değerleri daha iyi nem algılama kapasitesini gösterebilir.
• Kimyasal potansiyel (μ): Daha negatif μ değerleri, nemli ortamlarda yüksek elektron çekim kapasitesini ifade eder ve sensör potansiyeli açısından olumlu olabilir.
• Elektron Transfer Kapasitesi (ΔN_{tot}): Daha yüksek ΔN_{tot}, nemle etkileşimde elektron transferinin arttığını ve bu nedenle daha iyi algılama kapasitesini ifade eder.
• E_{ads} (Adsorpsiyon Enerjisi): Negatif Eads, su moleküllerine olan bağlanma enerjisini temsil eder. Daha negatif bir değer, bağlanmanın güçlü olduğunu ifade eder.

Düşük kimyasal sertlik (η) değerleri, kompleksin reaktivitesinin yüksek olduğunu ve nem molekülleri ile daha kolay etkileşime girdiğini göstermektedir. Bu bağlamda, Ni-TDCPP/ACN (η=0,6626), Ni-TDCPP/MeOH (η=0,6626) ve Ni-TDCPP/H_2O (η=0,6626) kompleksleri en düşük η değerleri ile öne çıkmaktadır. Yüksek yumuşaklık (S) değerleri, sistemin nem moleküllerine karşı daha hassas olduğunu ifade eder ve Ni-TDCPP/ACN (S=1,5092), Ni-TDCPP/MeOH (S=1,5092) ve Ni-TDCPP/H_2O (S=1,5092) kompleksleri bu özelliği taşımaktadır. Elektron seviyesi (ω) açısından değerlendirildiğinde, Ni-TDCPP/H_2O (ω=8,4713) en yüksek kararlılığa sahip olarak dikkat çekmektedir. Daha negatif kimyasal potansiyel (μ) değerleri ise su molekülleri ile bağlanma kapasitesinin yüksekliğini ifade eder ve Ni-TDCPP/ACN (μ=-3,3446) ve Ni-TDCPP/MeOH (μ=-

3,3435) komplekslerinde bu durum gözlemlenmektedir. Yüksek elektron transfer kapasitesi (ΔNtot) değerleri, kompleksin nem algılamada daha etkili olduğunu gösterir ve Ni-TDCPP/H_2O (ΔNtot=5,0567) bu özellik açısından en iyi performansı sunmaktadır. Tüm bu kriterler bir arada değerlendirildiğinde, özellikle Ni-TDCPP/ACN, Ni-TDCPP/MeOH ve Ni-TDCPP/H_2O kompleksleri nem algılama için en güçlü adaylar olarak öne çıkmaktadır.

Adsorpsiyon enerjilerini analiz ettiğimizde, negatif değerlerin genellikle kompleks ile su molekülleri arasında daha güçlü bir bağlanmayı temsil ettiği gözlemlenmektedir. Örneğin, Zn-TDCPP/PhCl·3H_2O (-2,1353 eV) ve Zn-TDCPP/TCM·3H_2O (-2,1008 eV) gibi kompleksler, su molekülleri ile güçlü bir etkileşim göstermektedir. Benzer şekilde, Ni-TDCPP/TCM·3H_2O (-1,9392 eV) ve Zn-TDCPP/H_2O·3H_2O (-2,1689 eV) de dikkat çekici derecede yüksek bağlanma gücü sergilemektedir.

Pozitif adsorpsiyon enerjileri, kompleksin su molekülleri ile bağlanmasının daha az kararlı olduğunu veya enerji açısından tercih edilmediğini gösterir. Örneğin, Co-TDCPP/MeOH·3H_2O (10,2059 eV) ve Fe-TDCPP/TCM·3H_2O (10,9079 eV) gibi kompleksler, su molekülleri ile daha zayıf etkileşimlere sahiptir.

Adsorpsiyon enerjisi değerlerine dayanarak, nem algılama kapasitesi için en uygun kompleksler, su molekülleri ile güçlü etkileşimler gösteren ve negatif adsorpsiyon enerjilerine sahip olanlardır. Bu bağlamda, Zn-TDCPP/PhCl·3H_2O, Zn-TDCPP/H_2O·3H_2O ve Ni-TDCPP/TCM·3H_2O, nem algılayıcı olarak en iyi adaylar olarak öne çıkmaktadır. Özellikle bu komplekslerin daha negatif adsorpsiyon enerjileri, nem algılama süreçlerinde daha kararlı ve etkili bir performans sergileyeceklerini göstermektedir.

Her iki analiz adımında öne çıkan ortak molekülleri kontrol ettiğimizde, Zn-TDCPP/PhCl ve Zn-TDCPP/H_2O dikkat çekmektedir. Bu moleküller hem negatif adsorpsiyon enerjileriyle (su molekülleriyle güçlü bağlanmayı temsil eder) hem de diğer parametreler açısından (η, S, ω, μ ve ΔNtot) dengeli değerlere sahip olmalarıyla öne çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

Adhikari, B. &. (2004). Polymers in sensor applications. *Progress in polymer science, 29(7)*, 699-766.

Alyousef, H. A. (2021). New insights on microscopic properties of metal-porphyrin complexes attached to quartz crystal senso. *Scientific Reports, 11(1)*, 8316.

Atanasov, M. &. (2005). Theoretical studies on the electronic properties and the chemical bonding of transition metal complexes using DFT and ligand field theory. *Chimia, 59(7-8)*, 504-504.

Barba, A. B. (2023). Miniaturized and battery-free temperature and humidity sensor for smart pharmaceutical packaging. *IEEE Journal of Radio Frequency Identification*.

Bartolotti, L. J. (1996). An introduction to density functional theory. *Reviews in computational chemistry*, 187-216.

Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of chemical physics, 96(3)*, 2155-2160.

Beer, P. D. (2004). Zinc metalloporphyrin-functionalised nanoparticle anion sensors. *Chemical communications, 4*, 414-415.

Bell, S. A. (1996). *A Guide to the Measurement of Humidity.*

Bickelhaupt, F. M. (2000). Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry. *Reviews in computational chemistry*, 1-86.

Biesaga, M. P. (2000). Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta, 51(2)*, 209-224.

Bott, R. F. (2007). Storage conditions for stability testing of pharmaceuticals in hot and humid regions. *Drug development and industrial pharmacy, 33(4)*, 393-401.

Boudaden, J. S.-B. (2018). Polyimide-based capacitive humidity sensor. *Polyimide-based capacitive humidity sensor. Sensors, 18(5)*, 1516.

Buchler, J. W. (1978). Synthesis and properties of metalloporphyrins. *The porphyrins, 1(Part A)*, 389-483.

Chattaraj, P. K. (2009). Electrophilicity index within a conceptual DFT framework. *Annual Reports Section" C"(Physical Chemistry), 105*, 13-39.

Chemspider. (tarih yok). CSID:8924083. *https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8924083.html, (accessed 0:49, Oca 24, 2025)*.

Chen, Z. &. (2005). Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor letters, 3(4)*, 274-295.

Chethan, B. P. (2019). Enhancing humidity sensing performance of polyaniline/water soluble graphene oxide composite. *Talanta, 196*, 337-344.

Chethan, B. P. (2019). Polypyyrole based core-shell structured composite based humidity Sensor operable at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical, 296*, 126639.

Cho, Y. C. (2014). Density functional theory based study of molecular interactions, recognition, engineering, and quantum transport in π molecular systems. *Accounts of Chemical Research, 47(11)*, 3321-3330.

Chowdhury, S. S. (2022). Comparative analysis and calibration of low cost resistive and capacitive soil moisture sensor. *arXiv preprint*, 2210.03019.

CID 366365, N. C. (2025). 5,10,15,20-Tetrakis(3,5-ditert-butylphenyl)-21,22-dihydroporphyrin. *PubChem Compound Summary for CID 366365*.

Cossi, M. R. (2003). Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *Journal of computational chemistry, 24(6)*, 669-681.

D'Amico, A. D. (2000). Metalloporphyrins as basic material for volatile sensitive sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical, 65(1-3)*, 209-215.

Fan, T. G. (2019). Porphyrin and heme synthesis. *Advances in botanical research, 91*, 89-131.

Farahani, H. W. (2014). Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors, 14(5)*, 7881-7939.

Farooq, Z. Y. (2021). Investigation of relative humidity-sensing performance of capacitive and resistive type sensor based on TDTBPPNi metalloporphyrin dielectric layer. *Bulletin of Materials Science, 44*, 1-10.

Fraden, J. (1999). *Handbook of modern sensors.*

Frisch, M. J. (2016). Gaussian 16 Revision C. 01. *Gaussian Inc. Wallingford CT, 1*, 572.

Fu, L. L. (2016). Influence of the metal sites of MNC (M= Co, Fe, Mn) catalysts derived from metalloporphyrins in ethylbenzene oxidation. *Chinese Journal of Catalysis, 37(3)*, 398-404.

Gao, Z. D. (2017). DFT study of water adsorption on lignite molecule surface. *Journal of molecular modeling, 23*, 1-19.

Gill, P. M. (1994). Density functional theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the self-consistent field. *J. Chem. Phys, 100*, 5066-5075.

Gillan, M. J. (2016). Perspective: How good is DFT for water? *The Journal of chemical physics, 144(13)*.

Gomes, C. P. (2021). Modern Methods for the Sustainable Synthesis of Metalloporphyrins. *Molecules, 26(21)*, 6652.

Görling, A. (1999). Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem. *Physical Review A, 59(5)*, 3359.

Green, J. &. (2009). Measurement of humidity. *Anaesthesia & Intensive Care Medicine, 10.1*, 45-47.

Guthrie, J. P. (2001). se of DFT methods for the calculation of the entropy of gas phase organic molecules: An examination of the quality of results from a simple approach. *The Journal of Physical Chemistry A, 8495-8499*, 105(37).

Haber, J. T. (1989). Reactivity-structure correlations in oxidation with metalloporphyrins. *Journal of molecular catalysis, 52*, 85-97.

Hanwell, M. D. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics, 4*, 1-17.

Harnsoongnoen, S. &. (2021). A non-contact planar microwave sensor for detection of high-salinity water containing NaCl, KCl, CaCl2, MgCl2 and Na2CO3. *Sensors and Actuators B: Chemical, 331*, 129355.

Hashemian, H. M. (2010). Aging management of instrumentation & control sensors in nuclear power plants. *Nuclear Engineering and Design, 240(11)*, 3781-3790.

Herschy, R. W. (2016). Relative humidity. *Encyclopedia of Hydrology and Water Resources* , 551-552.

Itskowitz, P. &. (1997). Chemical potential equalization principle: direct approach from density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A,, 101(31)*, 5687-5691.

Jiang, K. Z. (2016). Excellent humidity sensor based on LiCl loaded hierarchically porous polymeric microspheres. *ACS applied materials & interfaces, 8(38)*, 25529-25534.

Karayannis, N. M. (1968). Hyperpressure gas chromatography, III: Gas chromatography of porphyrins and metalloporphyrins. *Analytical Biochemistry, 26(1)*, 34-50.

Kim, W. R. (2015). Freshness Gauge based cold storage management: A method for adjusting temperature and humidity levels for food quality. *Food control, 47*, 510-519.

Kimura, M. (1996). A new method to measure the absolute—humidity independently of the ambient temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical, 33(1-3)*, 156-160.

Korotcenkov, G. (2019). *Handbook of humidity measurement, volume 2: Electronic and electrical humidity sensors.* CRC Press.

Ku, C. A. (2023). Advances in humidity nanosensors and their application. *Sensors, 23(4)*, 2328.

Kumar, V. U. (2024). Real-Time Environmental Monitoring and Control for Ensuring Optimal Temperature and Humidity Conditions for Patient Comfort and Medical Equipment Integrity. *3rd International Conference on Sentiment Analysis and Deep Learning (ICSADL), IEEE*, 558-562.

Lewars, E. G. (2011). Computational chemistry. *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, 318.

Li, F. L. (2023). Metalloporphyrin-Based Biomimetic Catalysis: Applications, Modifications and Flexible Microenvironment Influences. *Russian Journal of General Chemistry, 93(1)*, 189-214.

Li, Z. Z. (2022). Polyfluorene-based conjugated polyelectrolyte containing metalloporphyrin for biomimetic memristive devices. *Organic Electronics, 102*, 106447.

Lim, D. I. (2013). Preparation of flexible resistive micro-humidity sensors and their humidity-sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical, 183*, 574-582.

Luo, J. X. (2006). Koopmans' theorem for large molecular systems within density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A,, 110(43)*, 12005-12009.

McEwan, K. L. (2003). Synthesis, characterization, and nonlinear optical study of metalloporphyrins. *Advanced Functional Materials, 13(11)*, 863-867.

Meng, S. W. (2004). Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies. *Physical Review B,, 69(19)*, 195-404.

Misra, R. &. (2008). Structural diversity in expanded porphyrins. *Accounts of chemical research, 41(2)*, 265-279.

Muz, İ. K. (2021). A DFT study on stability and electronic structure of AlN nanotubes. *Materials Today Communications, 26*, 102-118.

Nechaev, M. S. (2021). Tetrylenes: Electronic Structure, Stability, Reactivity, and Ligand Properties—A Comparative DFT Study. *Organometallics, 40(20)*, 3408-3423.

Nie, J. &. (2024). A review of dew point sensors: Recent advances and future development. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136115.

Nishide, H. Y. (1988). Poly [(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) acetylene]: formation of a conjugated stable polyradical. *Macromolecules, 21(10)*, 3119-3120.

Nitu, C. &. (2023). Computational study on the reduction and solvolysis of triplet chlorobenzenes. *Journal of Physical Organic Chemistry, 36(1)*, e4437.

Okcan, B. &. (2004). A thermal conductivity based humidity sensor in a standard CMOS process. *17th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. Maastricht MEMS 2004 Technical Digest*, 552-555.

Ordon, P. &. (2005). Investigation of the role of the C-PCM solvent effect in reactivity indices. *Journal of Chemical Sciences, 117*, 583-589.

Orio, M. P. (2009). Density functional theory. *Photosynthesis research, 102*, 443-453.

Papkovsky, D. B. (1993). Unexpected luminescent and quenching properties of metalloporphyrins in Langmuir-Blodgett structures: application to relative air-humidity sensing. *In Advances in Fluorescence Sensing Technology, 1885*, 251-257.

Pearson, R. G. (1992). The electronic chemical potential and chemical hardness. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 255*, 261-270.

Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences, 117*, 369-377.
Pereira, M. M. (2018). Metalloporphyrins: bioinspired oxidation catalysts. *Acs Catalysis, 8(11)*, 10784-10808.
Pevec, S. &. (2015). Miniature all-silica fiber-optic sensor for simultaneous measurement of relative humidity and temperature. *Optics letters, 40(23)*, 5646-5649.
Plakhutin, B. N. (2018). Koopmans' theorem in the Hartree-Fock method. General formulation. *The Journal of Chemical Physics, 148(9)*.
Rebeiz, C. A. (1975). Chloroplast biogenesis: biosynthesis and accumulation of Mg-protoporphyrin IX monoester and longer wavelength metalloporphyrins by greening cotyledons. *Archives of biochemistry and biophysics, 166(2)*, 446-465.
Sakai, Y. S. (1996). Humidity sensors based on polymer thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical, 35(1-3)*, 85-90.
Salleh, M. M. (2002). Enriching the selectivity of metalloporphyrins chemical sensors by means of optical technique. *Sensors and Actuators B: Chemical, 85(3)*, 191-196.
Schlick, T. (1992). Optimization methods in computational chemistry. *Reviews in computational chemistry, 3*, 1-71.
Seth, J. P. (1994). Investigation of electronic communication in multi-porphyrin light-harvesting arrays. *Journal of the American Chemical Society, 116(23)*, 10578-10592.
Seufert, K. A. (2010). Discriminative response of surface-confined metalloporphyrin molecules to carbon and nitrogen monoxide. *Journal of the American Chemical Society, 132(51)*, 18141-18146.
Shamala, K. S. (2007). Characterization of Al2O3 thin films prepared by spray pyrolysis method for humidity sensor. *Sensors and Actuators A: Physical, 135(2)*, 552-557.
Sieffert, N. B. (9(1)). Liquid methanol from DFT and DFT/MM molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 106-118.
Sikarwar, S. &. (2015). Opto-electronic humidity sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical, 233*, 54-70.
Singh, P. P. (2003). DFT based atomic softness and its application in site selectivity. *QSAR & Combinatorial Science, 22(8)*, 843-851.
Su, Y. L. (2023). Sensing–transducing coupled piezoelectric textiles for self-powered humidity detection and wearable biomonitoring. *Materials horizons, 10(3)*, 842-851.
Sun, C. S. (2018). Development of a highly sensitive humidity sensor based on a piezoelectric micromachined ultrasonic transducer array functionalized with graphene oxide thin film. *Sensors, 18(12)*, 4352.
Talebian, E. &. (2014). A comparative DFT study on the differences between normal modes of polyethylene and polyethylene glycol via B3LYP Hamiltonian and the Hartree–Fock method in multiple bases. *Optik, 125(1)*, 228-231.
Tang, W. Z. (2020). Solvent effects on the symmetric and asymmetric SN2 reactions in the acetonitrile solution: A reaction density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry B, 124(15)*, 3114-3122.
Tekcin, M. H. (2023). Flexible humidity sensor for smart agricultural applications. *Flexible and Printed Electronics, 8(3)*, 035003.
Thijs, H. M.-S. (2007). Water uptake of hydrophilic polymers determined by a thermal gravimetric analyzer with a controlled humidity chamber. *Journal of Materials Chemistry, 17(46)*, 4864-4871.

Tong, R. W. (2022). Surface plasmon resonance optical fiber sensor for relative humidity detection without temperature crosstalk. *Optics & Laser Technology, 107951*, 150.

Trabolsi, A. U.-G. (2008). Large photoactive supramolecular ensembles prepared from C60–pyridine substrates and multi-Zn (II)–porphyrin receptors. *New Journal of Chemistry, 32(1)*, 159-165.

Tripathy, U. K. (2008). Photophysics of Soret-excited tetrapyrroles in solution. I. Metalloporphyrins: MgTPP, ZnTPP, and CdTPP. *The Journal of Physical Chemistry A, 112(26)*, 5824-5833.

Vesselli, E. (2020). Tetrapyrroles at near-ambient pressure: porphyrins and phthalocyanines beyond the pressure gap. *Journal of Physics: Materials, 3(2)*, 022002.

Wang, J. &. (2022). Research Progress on Humidity-Sensing Properties of Cu-Based Humidity Sensors: A Review. *Journal of Sensors, 2022(1)*, 7749890.

Wang, Z. S. (2011). The sol–gel template synthesis of porous TiO2 for a high performance humidity sensor. *Nanotechnology, 22(27)*, 275502.

Wang, Z. Z. (2019). High performance of colorimetric humidity sensors based on minerals. *Chemical Physics Letters, 727*, 90-94.

Wellendorff, J. S.-P. (2015). A benchmark database for adsorption bond energies to transition metal surfaces and comparison to selected DFT functionals. *Surface Science, 640*, 36-44.

Wernecke, R. &. (2013). *Industrial moisture and humidity measurement: a practical guide.* John Wiley & Sons.

Zeng, F. W. (2010). Humidity sensors based on polyaniline nanofibres. *Sensors and Actuators B: Chemical, 143(2)*, 530-534.

Zhan, C. G. (2003). Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies. *The Journal of Physical Chemistry A, 107(20)*, 4184-4195.

Zhang, G. &. (2007). Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations. *The journal of physical chemistry A, 111(8)*, 1554-1561.

Zhang, L. P. (2015). Graphene quantum dots assembled with metalloporphyrins for “turn on” sensing of hydrogen peroxide and glucose. *Chemistry–A European Journal, 21(26)*, 9343-9348.

Zhao, J. X. (2009). Theoretical studies of chemical functionalization of the (8, 0) boron nitride nanotube with various metalloporphyrin MP (M= Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) complexes. *Materials Chemistry and Physics, 116(1)*, 21-27.

Zheng, W. S. (2008). UV–visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. *Dyes and Pigments, 77(1)*, 153-157.

Zhou, Y. R. (2007). Solvent-responsive metalloporphyrins: Binding and catalysis. *Organometallics, 26(2)*, 358-364.

Zhu, P. L. (2019). Flexible and highly sensitive humidity sensor based on cellulose nanofibers and carbon nanotube composite film. *Langmuir, 35(14)*, 4834-4842.

EKLER

EK 1 TRUBA Platformunda Çalışılan Input, Output ve Betik Dosyaları Örnekleri

EK 2 Gaussian16 ve Gaussview6 Yazılımı Üzerinden Yapılmış Olan Hesaplamalar ve Çalışmalar

EK 3 Avogadro Yazılımı Üzerinden Yapılmış Olan Modelleme ve Çalışmalar

EK 1

baozdemir@arf-ui1:~/TDTBPPCo-inchloroform-H2O

```
 GNU nano 5.6.1                                                  TDTBPPCo-inchloroform-H2O.com
%nprocshared=56
%mem=32GB
#p stable=opt b3lyp/6-31g(d,p) scrf=(cpcm,solvent=chloroform) EmpiricalDispersion=GD3BJ SCF=(xqc, MaxCycle=256)

TDTBPPCo - initial assesment in chloroform

0  2
N       -0.5170160000     -2.0265710000     -0.3430370000
N        2.0739820000     -0.4527190000      0.0336610000
N       -2.0651860000      0.4514980000      0.0459510000
N        0.5243760000      2.0178910000     -0.3867330000
C        2.1634460000     -5.3007300000      4.8804020000
C        5.9786770000     -5.0856260000      1.4822730000
C       -7.7399150000     -2.3096150000     -2.1136090000
C       -4.2601290000     -5.6937730000     -3.5891670000
C        7.7211410000      2.2085700000     -2.1376930000
C        4.1800330000      5.6140240000     -3.7023790000
C        2.6884310000     -4.8276680000      3.5175800000
C        4.5451020000     -4.7437290000      1.9126610000
C       -2.0841590000      5.4300430000      4.7756790000
C       -5.9623390000      5.1523230000      1.5184590000
C       -6.2687800000     -2.7481750000     -2.1281530000
C       -4.5791580000     -4.3896140000     -2.8453390000
C        6.2713600000      2.7094340000     -2.2133400000
C        4.5834670000      4.3318910000     -2.9601120000
C        2.4282680000     -3.6342710000      1.4024400000
C       -2.6319000000      4.9167420000      3.4364440000
C       -4.5127880000      4.7793300000      1.8594780000
C        3.9943080000     -5.1688480000      3.1235920000
C        1.6030090000     -2.8019120000      0.5114910000
C       -3.9252390000     -2.4454270000     -1.5277120000
C        3.9270580000      2.4119430000     -1.6047730000
C        1.9219030000     -4.0552670000      2.6500540000
C        3.7473880000     -3.9657730000      1.0663070000
C       -5.9002270000     -3.9218930000     -2.7991670000
C        5.9071240000      3.8713510000     -2.9077120000
C       -2.8697560000     -1.6706830000     -0.8576950000
```

```
#!/bin/bash
#SBATCH -p orfoz
#SBATCH -A baozdemir
#SBATCH -J TDTBPPNi
#SBATCH -N 1
#SBATCH -n 1
#SBATCH -c 112 # orfoz sunucularinda 56 ve katlari olacak sekilde cekirdek taklep >
#SBATCH --time=3-00:00:00 # maksimum is calistirma suresi 3 gundur
#SBATCH --output=P3HT.out
#SBATCH --error=slurm-%j.err

echo "SLURM_NODELIST $SLURM_NODELIST"
echo "NUMBER OF TASKS $SLURM_NTASKS"
echo "NUMBER OF CORES=$SLURM_CPUS_PER_TASK"

module purge

module load apps/gaussian/g16-avx2

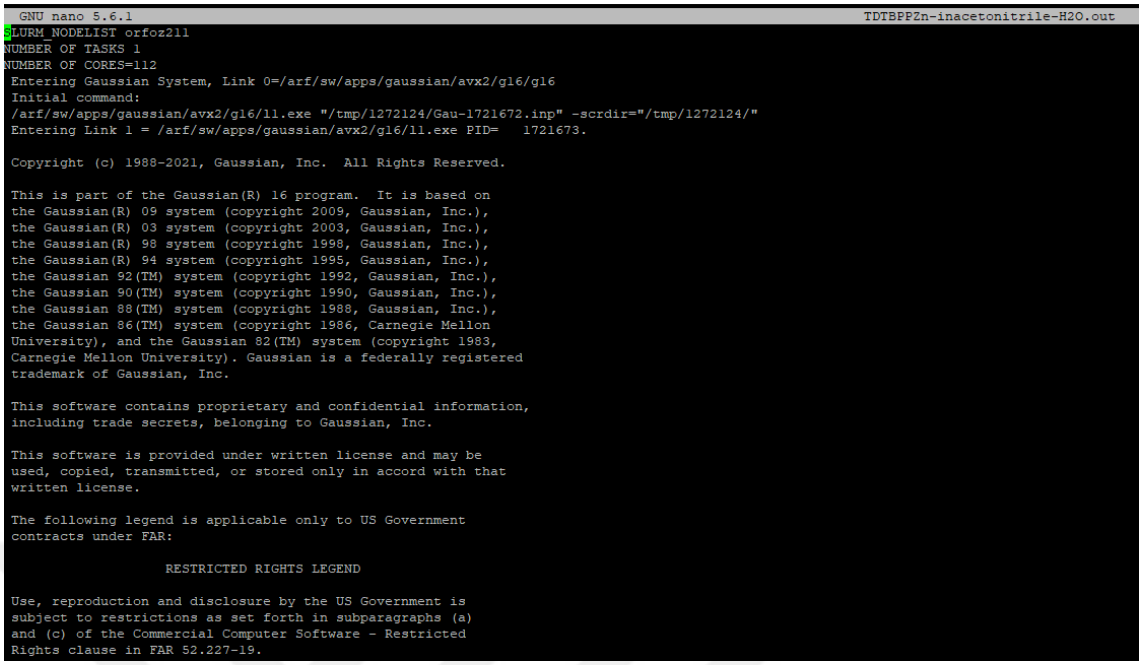
export GAUSS_SCRDIR=/tmp/$SLURM_JOB_ID
source $g16root/g16/bsd/g16.profile

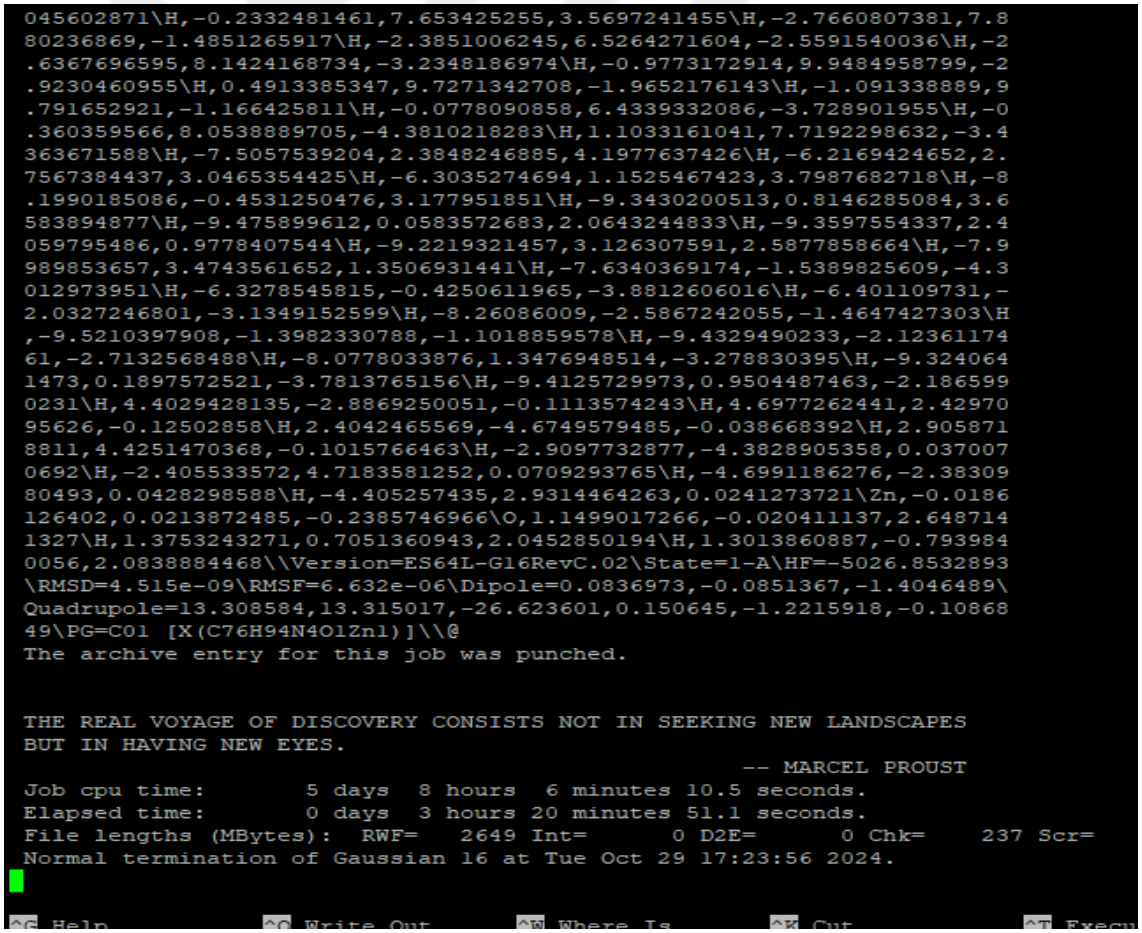
if [ -d "$GAUSS_SCRDIR" ]
then
rm -rf $GAUSS_SCRDIR
else
mkdir -p $GAUSS_SCRDIR
fi

$g16root/g16/g16 < TDTBPPNi.com

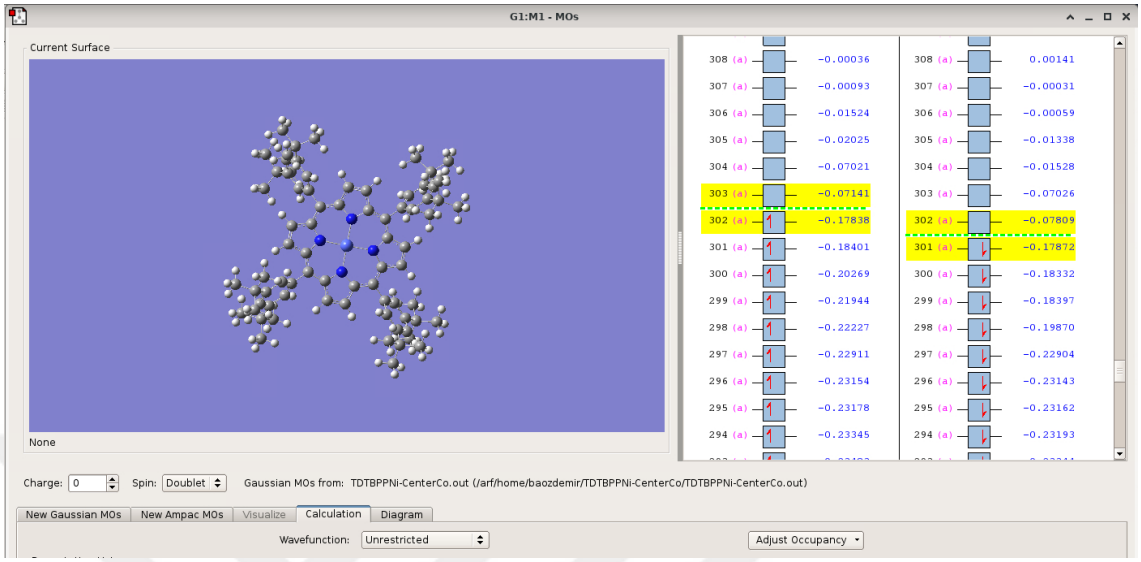
rm -rf $GAUSS_SCRDIR

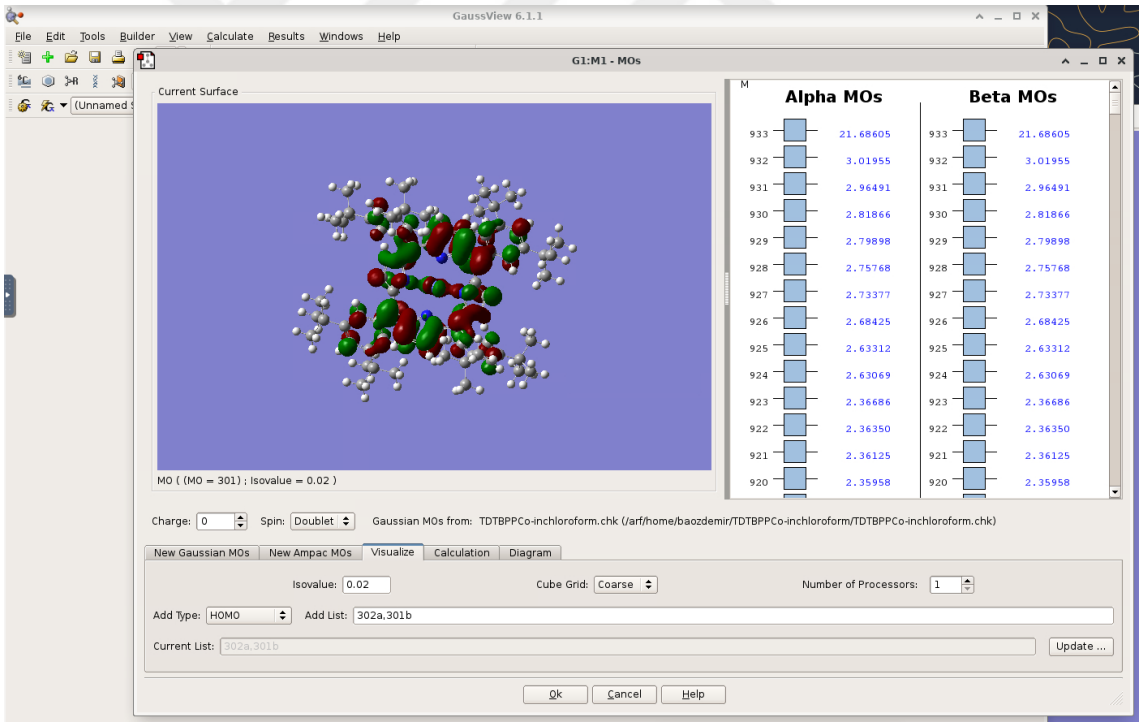
exit
```


GNU nano 5.6.1
TDTBPPZn-inacetonitrile-H2O.out
SLURM_NODELIST orfoz211
NUMBER OF TASKS 1
NUMBER OF CORES=112
Entering Gaussian System, Link 0=/arf/sw/apps/gaussian/avx2/g16/g16
Initial command:
/arf/sw/apps/gaussian/avx2/g16/l1.exe "/tmp/1272124/Gau-1721672.inp" -scrdir="/tmp/1272124/"
Entering Link 1 = /arf/sw/apps/gaussian/avx2/g16/l1.exe PID= 1721673.
Copyright (c) 1988-2021, Gaussian, Inc. All Rights Reserved.
This is part of the Gaussian(R) 16 program. It is based on
the Gaussian(R) 09 system (copyright 2009, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon
University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983,
Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered
trademark of Gaussian, Inc.
This software contains proprietary and confidential information,
including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.
This software is provided under written license and may be
used, copied, transmitted, or stored only in accord with that
written license.
The following legend is applicable only to US Government
contracts under FAR:
RESTRICTED RIGHTS LEGEND
Use, reproduction and disclosure by the US Government is
subject to restrictions as set forth in subparagraphs (a)
and (c) of the Commercial Computer Software - Restricted
Rights clause in FAR 52.227-19.

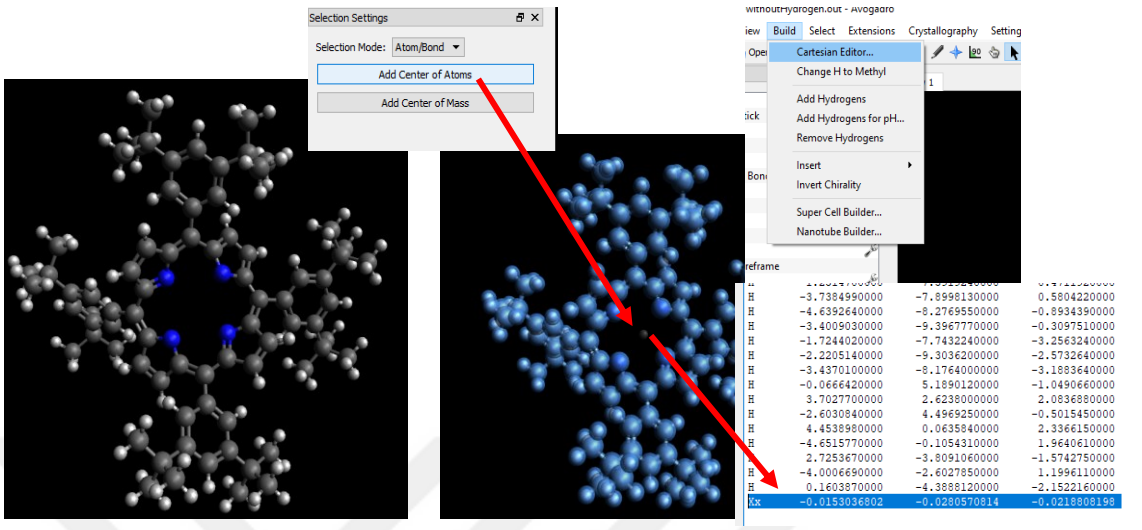

045602871\H,-0.2332481461,7.653425255,3.5697241455\H,-2.7660807381,7.8
80236869,-1.4851265917\H,-2.3851006245,6.5264271604,-2.5591540036\H,-2
.6367696595,8.1424168734,-3.2348186974\H,-0.9773172914,9.9484958799,-2
.9230460955\H,0.4913385347,9.7271342708,-1.9652176143\H,-1.091338889,9
.791652921,-1.166425811\H,-0.0778090858,6.4339332086,-3.728901955\H,-0
.360359566,8.0538889705,-4.3810218283\H,1.1033161041,7.7192298632,-3.4
363671588\H,-7.5057539204,2.3848246885,4.1977637426\H,-6.2169424652,2.
7567384437,3.0465354425\H,-6.3035274694,1.1525467423,3.7987682718\H,-8
.1990185086,-0.4531250476,3.177951851\H,-9.3430200513,0.8146285084,3.6
583894877\H,-9.475899612,0.0583572683,2.0643244833\H,-9.3597554337,2.4
059795486,0.9778407544\H,-9.2219321457,3.126307591,2.5877858664\H,-7.9
989853657,3.4743561652,1.3506931441\H,-7.6340369174,-1.5389825609,-4.3
012973951\H,-6.3278545815,-0.4250611965,-3.8812606016\H,-6.401109731,-
2.0327246801,-3.1349152599\H,-8.26086009,-2.5867242055,-1.4647427303\H
,-9.5210397908,-1.3982330788,-1.1018859578\H,-9.4329490233,-2.12361174
61,-2.7132568488\H,-8.0778033876,1.3476948514,-3.278830395\H,-9.324064
1473,0.1897572521,-3.7813765156\H,-9.4125729973,0.9504487463,-2.186599
0231\H,4.4029428135,-2.8869250051,-0.1113574243\H,4.6977262441,2.42970
95626,-0.12502858\H,2.4042465569,-4.6749579485,-0.038668392\H,2.905871
8811,4.4251470368,-0.1015766463\H,-2.9097732877,-4.3828905358,0.037007
0692\H,-2.405533572,4.7183581252,0.0709293765\H,-4.6991186276,-2.38309
80493,0.0428298588\H,-4.405257435,2.9314464263,0.0241273721\Zn,-0.0186
126402,0.0213872485,-0.2385746966\O,1.1499017266,-0.020411137,2.648714
1327\H,1.3753243271,0.7051360943,2.0452850194\H,1.3013860887,-0.793984
0056,2.0838884468\\Version=ES64L-G16RevC.02\State=1-A\HF=-5026.8532893
\RMSD=4.515e-09\RMSF=6.632e-06\Dipole=0.0836973,-0.0851367,-1.4046489\
Quadrupole=13.308584,13.315017,-26.623601,0.150645,-1.2215918,-0.10868
49\PG=C01 [X(C76H94N4O1Zn1)]\\@
The archive entry for this job was punched.
THE REAL VOYAGE OF DISCOVERY CONSISTS NOT IN SEEKING NEW LANDSCAPES
BUT IN HAVING NEW EYES.
-- MARCEL PROUST
Job cpu time: 5 days 8 hours 6 minutes 10.5 seconds.
Elapsed time: 0 days 3 hours 20 minutes 51.1 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 2649 Int= 0 D2E= 0 Chk= 237 Scr=
Normal termination of Gaussian 16 at Tue Oct 29 17:23:56 2024.
^G Help
^O Write Out
^W Where Is
^K Cut
^T Execu

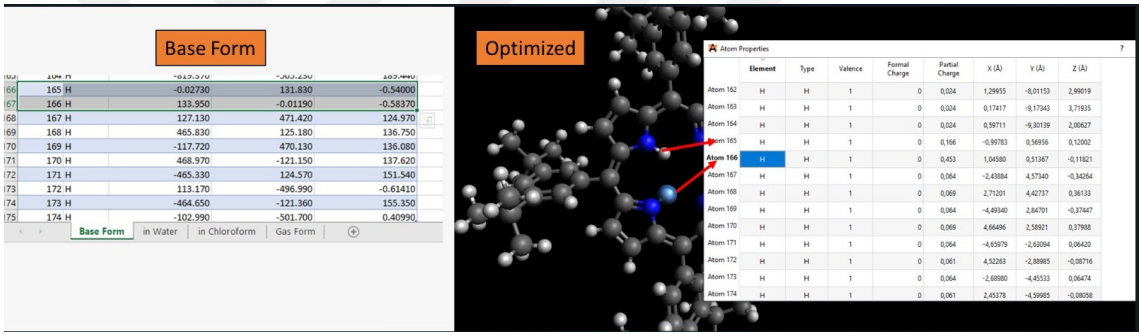
EK 2

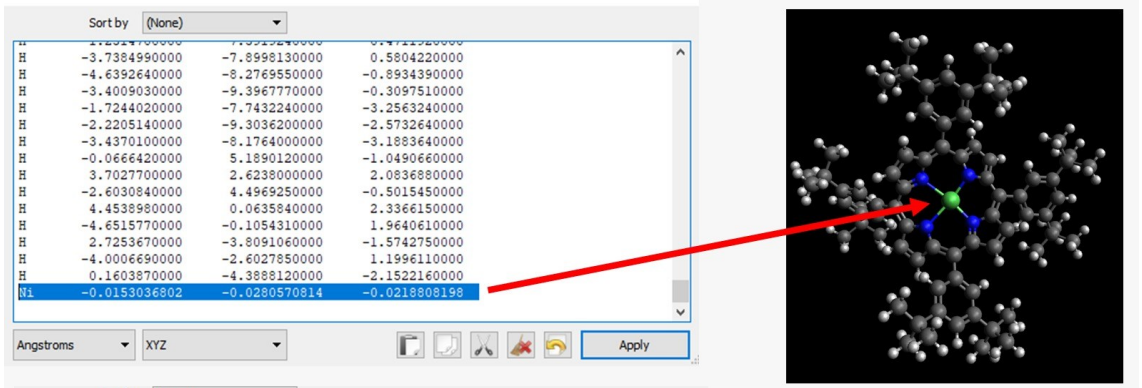

G1:M1 - MOs
Current Surface
None
Charge: 0
Spin: Doublet
Gaussian MOs from: TDTBPPNi-CenterCo.out (/arf/home/baozdemir/TDTBPPNi-CenterCo/TDTBPPNi-CenterCo.out)
New Gaussian MOs
New Ampac MOs
Visualize
Calculation
Diagram
Wavefunction: Unrestricted
Adjust Occupancy

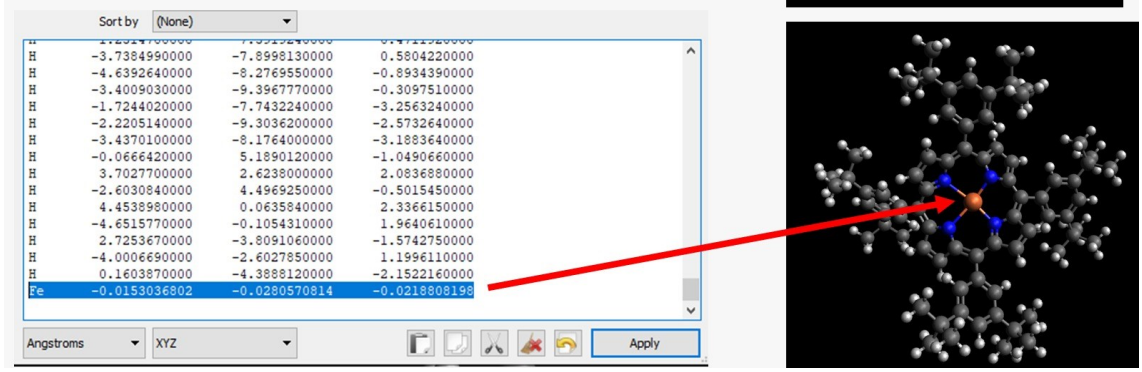

GaussView 6.1.1
File Edit Tools Builder View Calculate Results Windows Help
G1:M1 - MOs
Current Surface
MO ((MO = 301) ; Isovalue = 0.02)
Alpha MOs
Beta MOs
Charge: 0
Spin: Doublet
Gaussian MOs from: TDTBPPCo-inchloroform.chk (/arf/home/baozdemir/TDTBPPCo-inchloroform/TDTBPPCo-inchloroform.chk)
New Gaussian MOs
New Ampac MOs
Visualize
Calculation
Diagram
Isovalue: 0.02
Cube Grid: Coarse
Number of Processors: 1
Add Type: HOMO
Add List: 302a,301b
Current List: 302a,301b
Update ...
Ok
Cancel
Help

EK 3


Selection Settings
Selection Mode: Atom/Bond
Add Center of Atoms
Add Center of Mass
Build
Select
Extensions
Crystallography
Cartesian Editor...
Change H to Methyl
Add Hydrogens
Add Hydrogens for pH...
Remove Hydrogens
Insert
Invert Chirality
Super Cell Builder...
Nanotube Builder...
H -3.7384990000 -7.8998130000 0.5804220000
H -4.6392640000 -8.2769550000 -0.8934390000
H -3.4009030000 -9.3967770000 -0.3097510000
H -1.7244020000 -7.7432240000 -3.2563240000
H -2.2205140000 -9.3036200000 -2.5732640000
H -3.4370100000 -8.1764000000 -3.1883640000
H -0.0666420000 5.1890120000 -1.0490660000
H 3.7027700000 2.6238000000 2.0836880000
H -2.6030840000 4.4969250000 -0.5015450000
H 4.4538980000 0.0635840000 2.3366150000
H -4.6515770000 -0.1054310000 1.9640610000
H 2.7253670000 -3.8091060000 -1.5742750000
H -4.0006690000 -2.6027850000 1.1996110000
H 0.1603870000 -4.3888120000 -2.1522160000
Xx -0.0153036802 -0.0280570814 -0.0218808198


Base Form
Optimized
Base Form
in Water
in Chloroform
Gas Form
Atom Properties


Sort by (None)
H -3.7384990000 -7.8998130000 0.5804220000
H -4.6392640000 -8.2769550000 -0.8934390000
H -3.4009030000 -9.3967770000 -0.3097510000
H -1.7244020000 -7.7432240000 -3.2563240000
H -2.2205140000 -9.3036200000 -2.5732640000
H -3.4370100000 -8.1764000000 -3.1883640000
H -0.0666420000 5.1890120000 -1.0490660000
H 3.7027700000 2.6238000000 2.0836880000
H -2.6030840000 4.4969250000 -0.5015450000
H 4.4538980000 0.0635840000 2.3366150000
H -4.6515770000 -0.1054310000 1.9640610000
H 2.7253670000 -3.8091060000 -1.5742750000
H -4.0006690000 -2.6027850000 1.1996110000
H 0.1603870000 -4.3888120000 -2.1522160000
Ni -0.0153036802 -0.0280570814 -0.0218808198
Angstroms
XYZ
Apply


Sort by (None)
H -3.7384990000 -7.8998130000 0.5804220000
H -4.6392640000 -8.2769550000 -0.8934390000
H -3.4009030000 -9.3967770000 -0.3097510000
H -1.7244020000 -7.7432240000 -3.2563240000
H -2.2205140000 -9.3036200000 -2.5732640000
H -3.4370100000 -8.1764000000 -3.1883640000
H -0.0666420000 5.1890120000 -1.0490660000
H 3.7027700000 2.6238000000 2.0836880000
H -2.6030840000 4.4969250000 -0.5015450000
H 4.4538980000 0.0635840000 2.3366150000
H -4.6515770000 -0.1054310000 1.9640610000
H 2.7253670000 -3.8091060000 -1.5742750000
H -4.0006690000 -2.6027850000 1.1996110000
H 0.1603870000 -4.3888120000 -2.1522160000
Fe -0.0153036802 -0.0280570814 -0.0218808198
Angstroms
XYZ
Apply