

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOKATALİZÖR ÖZELLİK GÖSTEREN YENİ FTALOSİYANİN-
TİTANYUMDİOKSİT NANOKOMPOZİTLER**

SEHER NECCAROĞLU IŞIK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. GÜLŞAH GÜMRÜKÇÜ KÖSE**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOKATALİZÖR ÖZELLİK GÖSTEREN YENİ FTALOSİYANİN-
TİTANYUMDİOKSİT NANOKOMPOZİTLER**

Seher NECCAROĞLU IŞIK tarafından hazırlanan tez çalışması 16.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Gülşah GÜMRÜKÇÜ KÖSE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Gülşah GÜMRÜKÇÜ KÖSE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Esenyurt Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet GÜL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. M. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gülnur KESER KARAOĞLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün FDK-2017-3039 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her türlü ihtiyacımda sabırla yol gösteren, bu zorlu çalışmayı desteğiyle kolaylaştıran çok kıymetli hocam ve danışmanım Sayın Doç.Dr. Gülşah GÜMRÜKÇÜ KÖSE'ye;

Çalışmalarım süresince değerli tecrübelerini,engin bilgilerini ve zamanlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Gülnur KESER KARAOĞLAN'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA'ya;

Doktora tezimde bulunan çalışmalarımın gaz sensör özelliklerini inceleyen Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a;

Tez aşamasında aynı laboratuvarıda yol arkadaşlığı yaptığım, yardımlarını benden esirgemeyen değerli dostum Dr. Arif HİŞİR'a;

Her zaman dualarıyla hayatımı güzelleştiren anne ve babama;

Hayatımda olduğu gibi tez aşamasında da bana inanan ve destekleyen, zorlandığımda işimi kolaylaştıran, vazgeçilmez eşim Orhan IŞIK'a;

Ve bu süreçte sabırla beni bekleyen canım oğlum ve kızıma;

Sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Mayıs, 2019

Seher NECCAROĞLU IŞIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
FTALOSİYANİNLER.....	5
2.1 Ftalosiyanın Bulunuşu ve Yapısı.....	5
2.2 Ftalosiyanın Adlandırılması.....	7
2.3 Ftalosiyanın Genel Özellikleri	8
2.3.1 Fiziksel Özellikler.....	8
2.3.1 Kimyasal Özellikleri	9
2.3.2 Ftalosiyanın Spektral Özellikleri	11
2.4 Ftalosiyanın Genel Sentez Metodları	13
2.4.1 Metalsiz Ftalosiyanın (H ₂ Pc) Sentezi.....	13
2.4.2 Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi	14
2.4.3 Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi	15
2.4.4 Asimetrik Ftalosiyanın ve Sentez Metodları.....	17
2.5 Ftalosiyanın Saflaştırılması	20
2.6 Ftalosiyanın Uygulama Alanları	21
2.6.1 Pigment ve Boyar Madde Olarak Kullanımı.....	21

2.6.2	Sensör Uygulamalarında Kullanımı.....	22
2.6.2.1	Gaz Sensörler	23
2.6.3	Optik Veri Depolamada Kullanımı	24
2.6.4	Fotodinamik Terapide Kullanımı.....	24
2.6.5	Katalizör	25

BÖLÜM 3

FOTOKATALİZ-TiO ₂	26
3.1 Fotokataliz.....	26
3.2 Titanyumdioksit (TiO ₂) Bileşığının Özellikleri	30
3.2.1 Nano Yapılı TiO ₂ 'in (nano- TiO ₂) Sentez Yöntemleri	32
3.2.1.1 Hidrotermal Yöntem ile Sentez	32
3.2.1.2 Sol-jel Yöntem ile Sentez.....	33
3.2.1.3 Diğer Sentez Yöntemleri	35
3.3 TiO ₂ 'in Fotokatalitik Özellikleri	36
3.3.1 TiO ₂ Fotokatalizörünü Aktif Hale Getirme Yöntemleri	39
3.3.1.1 Yüzeyde Metal Kaplama.....	39
3.3.1.2 Yarı iletkenler ile İkili Heterojen Kompozitler Meydana Getirme	40
3.3.1.3 Metal veya Ametal Ekleme (Doping)	41
3.3.1.4 Yüzey Adsorbanları ile Etkin Hale Getirme	41
3.3.1.5 Boya ile Hassaslaştırma	42

BÖLÜM 4

HEDEFLenen MOLEKÜLLERİN SENTEZİ.....	43
4.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	43
4.1.1 Kullanılan Cihazlar	43
4.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
4.2 Ligandların Sentezi.....	44
4.2.1 4-(6-karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (3).....	44
4.2.2 4-(2,4-di-tert-bütilfenoksi) ftalonitril (5)	45
4.3 Ftalosiyanin Moleküllerinin Sentezi.....	46
4.3.1 Simetrik Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi.....	46
4.3.1.2 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyaninato-bakır(II)] (7)	46
4.3.1.3 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyaninato-kobalt(II)] (8)	47
4.3.1.4 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyaninato-nikel(II)] (9).....	48
4.3.1.5 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyanin] (10) ..	49
4.4 Asimetrik Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi.....	49
4.4.1 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyaninato-çinko(II)] (11)	49
4.4.2 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyaninato bakır(II)] (12).....	50
4.4.3 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyaninato kobalt(II)] (13).....	51

4.4.4	[2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyanimato nikel(II)] (14)	52
4.4.5	[2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyanimato (15).....	53
4.5	Simetrik Ftalosiyanimatların Gaz Algılama Ölçümleri	54
4.6	TiO ₂ ve Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin Hazırlanması	56
4.6.1	Saf Nano-TiO ₂ Sentezi.....	56
4.6.2	Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin Sentezi.....	57
4.7	Fotokatalitik Çalışmalar	62
4.7.1	Fotokatalitik Parçalanma Deneysel Yöntemi.....	62
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		63
5.1	Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	63
5.1.1	4-(6-Karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (3)	63
5.1.2	4-(2,4-Di-tert-bütilfenoksi)ftalonitril (5).....	65
5.2	Simetrik Ftalosiyanimatların Sentez ve Karakterizasyonu	68
5.2.1	[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato-çinko(II)](6)	69
5.2.2	[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato-bakır(II)](7).....	72
5.2.3	[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato-kobalt(II)](8).....	74
5.2.4	[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato-nikel(II)](9)	76
5.2.5	[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimat)] (10).....	78
5.3	Asimetrik Ftalosiyanimatların Sentezi ve Karakterizasyonu	81
5.3.1	[2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])ftalosiyanimato-çinko(II)] (11).....	82
5.4	Simetrik Ftalosiyanimatların Bileşiklerinin Sensör Özelliklerinin İncelenmesi	93
5.4.1	Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması	93
5.5	Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	102
5.5.1	TiO ₂ ve Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin XRD Analizleri	102
5.5.2	TiO ₂ ve Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin FT-IR Analizleri.....	112
5.5.3	Saf TiO ₂ ve Pc-TiO ₂ nanokompozitlerin FEG-SEM sonuçları.....	119
5.5.4	TiO ₂ ve Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin EDX Analizleri	127
5.5.5	TiO ₂ ve Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin UV-DRS Analizleri	134
5.5.6	Saf-TiO ₂ ve Pc-TiO ₂ Nanokompozitlerin BET Yüzey Alanı Analizleri	141
5.6	Fotokatalitik Aktivitesi Üzerine Çalışmalar	142
5.7	Değerlendirme	149
KAYNAKLAR.....		151
ÖZGEÇMİŞ.....		165

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
dk	Dakika
eV	Elektronvolt
h^+	Pozitif çukur
$h\nu$	Foton
nm	Nanometre
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
s	Saniye
V	Volt
W	Watt
λ	Dalgaboyu

KISALTMA LİSTESİ

Ar	Aromatik
CoPc	Kobalt Ftalosiyanin
CuPc	Bakır Ftalosiyanin
DRS	Diffüz Reflektans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	En yüksek Dolu Molekül Orbital
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanin
İB	İletkenlik bandı
LC MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbital
NiPc	Nikel Ftalosiyanin
MB	Metilen mavisi
MPc	Metalli ftalosiyanin
Pc	Ftalosiyanin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO ₂	Titanyumdioksit
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviole-görünür
VB	Valens (değerlik) bantı
XRD	X-ışını Diffraksiyonu
ZnPc	Çinko Ftalosiyanin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1	a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin	6
Şekil 2. 2	Ftalosiyanin halkasının numaralandırılması ve adlandırılmasının kısa gösterimi	8
Şekil 2. 3	Ftalosiyanin molekülünün kristal yapıları	9
Şekil 2. 4	Ftalosiyanin moleküllerinin basitleştirilmiş enerji diyagramı	11
Şekil 2. 5	Metalli ve metalsiz ftalosiyanin komplekslerine ait UV-Vis spektrumları ...	12
Şekil 2. 6	H ₂ Pc'nin sentez şeması	14
Şekil 2. 7	Metalloftalosiyaninlerin genel elde yöntemleri	15
Şekil 2. 8	Süstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin gösterimi	17
Şekil 2. 9	Asimetrik periferel ftalosiyaninlerin genel gösterimi	17
Şekil 2. 10	İstatistiksel kondenzasyon yöntemiyle asimetrik ftalosiyaninlerin elde edilmesi	18
Şekil 2. 11	Polimer destekli yöntem ile asimetrik ftalosiyanin elde edilişi	19
Şekil 2. 12	Subftalosiyanin yöntemiyle asimetrik ftalosiyanin eldesi	20
Şekil 3. 1	Yeşil bitkiler tarafından fotosentez ve fotokatalizör tarafından yapılan suyun fotokatalitik ayrışması	26
Şekil 3. 2	İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri	28
Şekil 3. 3	Yarı iletken metal oksit partikülü	29
Şekil 3. 4	TiO ₂ 'in fotokatalitik özelliğinin kullanıldığı çeşitli alanlar.	30
Şekil 3. 5	TiO ₂ bileşiğinin kristal faz yapıları [122].	31
Şekil 3. 6	Hidrotermal sistemlerde kullanılan bir reaksiyon kabının ayrı ve birleşik gösterimi	33
Şekil 3. 7	Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi	34
Şekil 3. 8	Sonokimyasal depozisyon	36
Şekil 3. 9	Kimyasal buhar biriktirme sistemi	36
Şekil 3. 10	TiO ₂ nano parçacıklarının UV ışını ile uyarılması sonucu meydana gelen etki mekanizması [16].	37
Şekil 3. 11	TiO ₂ -metal sisteminin görünür ışık altındaki yük transfer mekanizmaları ...	40
Şekil 3. 12	a) Geniş-geniş b) geniş-dar bant aralıklı ikili yarıiletken kompozitler	41
Şekil 3. 13	TiO ₂ 'in boya ile hassaslaştırılmasıyla görünür ışık altında fotokimyasal reaksiyon mekanizması	42
Şekil 4. 1	3 numaralı bileşiğin sentez reaksiyonu	45
Şekil 4. 2	5 numaralı bileşiğin sentez reaksiyonu	45
Şekil 4. 3	Simetrik çinko(II) ftalosiyanin molekülü (6)	46
Şekil 4. 4	Simetrik bakır(II) ftalosiyanin molekülü (7)	47
Şekil 4. 5	Simetrik kobalt(II) ftalosiyanin molekülü (8)	48
Şekil 4. 6	Simetrik nikel(II) ftalosiyanin molekülü (9)	48

Şekil 4. 7	Simetrik metalsiz ftalosiyenin molekülü (10).....	49
Şekil 4. 8	Asimetrik çinko(II) ftalosiyenin molekülü (11).....	50
Şekil 4. 9	Asimetrik bakır (II) ftalosiyenin molekülü (12)	51
Şekil 4. 10	Asimetrik kobalt(II) ftalosiyenin molekülü (13)	52
Şekil 4. 11	Asimetrik nikel(II) ftalosiyenin molekülü (14).....	53
Şekil 4. 12	Asimetrik metalsiz ftalosiyenin molekülü (15)	54
Şekil 4. 13	a) İnterdijital elektrot yapısı b) Döndürerek kaplama cihazı	55
Şekil 4. 14	a) Gaz test odası b) İletkenlik değişimlerinin ölçülmesinde kullanılan elektrometre	56
Şekil 4. 15	Nano-TiO ₂ kompozitlerin sentezinde kullanılan hidrotermal reaktörün gösterimi	57
Şekil 4. 16	Hidrotermal yöntemle sentezlenen Pc-TiO₂ örnekleri	59
Şekil 4. 17	Teflon kaptaki Pc-TiO₂ görünümü	59
Şekil 4. 18	Oda koşullarında kurutulan Pc-TiO₂ tozlarının görünümleri	60
Şekil 5. 1	4-(6-Karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (3) bileşiği.....	63
Şekil 5. 2	3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 5. 3	3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 5. 4	3 bileşiğinin LC-MS spektrumu	65
Şekil 5. 5	4-(2,4-Di-tert-bütilfenoksi)ftalonitril (5) bileşiği	66
Şekil 5. 6	5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 5. 7	5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	67
Şekil 5. 8	5 bileşiğinin LC-MS spektrumu	67
Şekil 5. 9	Simetrik metalsiz ve metallo ftalosiyeninlerin (6-10) sentezi; <i>i</i> : metal tuzları, DBU, 24 sa, 170 °C.....	68
Şekil 5. 10	6 bileşiğinin FT-IR spektrumu	69
Şekil 5. 11	6 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	70
Şekil 5. 12	6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil 5. 13	6 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	71
Şekil 5. 14	7 bileşiğinin FT-IR spektrumu	72
Şekil 5. 15	7 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	73
Şekil 5. 16	7 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	73
Şekil 5. 17	8 bileşiğinin FT-IR spektrumu	74
Şekil 5. 18	8 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	75
Şekil 5. 19	8 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	75
Şekil 5. 20	9 bileşiğinin FT-IR spektrumu	76
Şekil 5. 21	9 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	76
Şekil 5. 22	9 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil 5. 23	9 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	77
Şekil 5. 24	10 bileşiğinin FT-IR spektrumu	78
Şekil 5. 25	10 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	79
Şekil 5. 26	10 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	79
Şekil 5. 27	10 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	80
Şekil 5. 28	Asimetrik metalsiz ve metallo ftalosiyeninlerin (11-15) sentezi; <i>i</i> : metal tuzları, DBU, 24 sa, 170°C	81
Şekil 5. 29	11 bileşiğinin FT-IR spektrumu	82
Şekil 5. 30	11 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	83

Şekil 5. 31	11 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	83
Şekil 5. 32	11 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	84
Şekil 5. 33	12 bileşiğinin FT-IR spektrumu	85
Şekil 5. 34	12 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	85
Şekil 5. 35	12 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	86
Şekil 5. 36	13 bileşiğinin FT-IR spektrumu	87
Şekil 5. 37	13 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	87
Şekil 5. 38	13 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	88
Şekil 5. 39	14 bileşiğinin FT-IR spektrumu	89
Şekil 5. 40	14 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	89
Şekil 5. 41	14 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	90
Şekil 5. 42	15 bileşiğinin FT-IR spektrumu	91
Şekil 5. 43	15 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu	91
Şekil 5. 44	15 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	92
Şekil 5. 45	15 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu	93
Şekil 5. 46	Oda sıcaklığında ftalosiyanın moleküllerinin (6-10) farklı konsantrasyonlardaki etanol buharına duyarlılıkları	94
Şekil 5. 47	10 sensörünün %0 nem ortamında organik çözücü buharlarına cevap ve geri dönüşüm karakteristikleri	95
Şekil 5. 48	6 sensörünün 100 ppm etanol buharına duyarlılığına çalışma sıcaklığının etkisi	96
Şekil 5. 49	Sensörlerin duyarlılıklarının etanol konsantrasyonu ile değişimi	97
Şekil 5. 50	Sensörlerin (6-10) cevap sürelerinin etanol konsantrasyonu ile değişimi ...	99
Şekil 5. 51	Sensörlerin (6-10) geri dönüşüm sürelerinin etanol konsantrasyonu ile değişimi	99
Şekil 5. 52	10 numaralı sensörün 5 kez 200 ppm etanol buharına maruz kalması.....	101
Şekil 5. 53	9 (a) ve 10 (b) numaralı Pc filmlerinin 9x9 μm AFM topografisi	102
Şekil 5. 54	Saf TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	103
Şekil 5. 55	6-TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	104
Şekil 5. 56	7-TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	105
Şekil 5. 57	8-TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	106
Şekil 5. 58	9-TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	107
Şekil 5. 59	10-TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	108
Şekil 5. 60	11-TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	109
Şekil 5. 61	12-TiO₂ nanokompozitin XRD spektrumu	110
Şekil 5. 62	Partikül boyutu ve kristal boyutu arasındaki ilişki	111
Şekil 5. 63	6-TiO₂ nanokompozitin FT-IR spektrumu	113
Şekil 5. 64	7-TiO₂ nanokompozitin FT-IR spektrumu	114
Şekil 5. 65	8-TiO₂ nanokompozitin FT-IR spektrumu	115
Şekil 5. 66	9-TiO₂ nanokompozitin FT-IR spektrumu	116
Şekil 5. 67	10-TiO₂ nanokompozitin FT-IR spektrumu	117
Şekil 5. 68	11-TiO₂ nanokompozitin FT-IR spektrumu	118
Şekil 5. 69	12-TiO₂ nanokompozitin FT-IR spektrumu	119
Şekil 5. 70	Saf TiO₂ bileşiğine ait FEG-SEM görüntüleri	120
Şekil 5. 71	6-TiO₂ nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri	121
Şekil 5. 72	7-TiO₂ nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri	122

Şekil 5. 73	8-TiO₂ nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri.....	123
Şekil 5. 74	9-TiO₂ nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri	124
Şekil 5. 75	10-TiO₂ nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri.....	125
Şekil 5. 76	11-TiO₂ nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri.....	126
Şekil 5. 77	12-TiO₂ nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri.....	127
Şekil 5. 78	Saf TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	128
Şekil 5. 79	6-TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	129
Şekil 5. 80	7 -TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	130
Şekil 5. 81	8 -TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	131
Şekil 5. 82	9-TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	132
Şekil 5. 83	10-TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	132
Şekil 5. 84	11-TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	133
Şekil 5. 85	12-TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları.....	133
Şekil 5. 86	Degussa P-25 ve saf TiO₂ 'in UV-DRS spektrumları	134
Şekil 5. 87	6-TiO₂ nanokompozitin UV-DRS spektrumu.....	135
Şekil 5. 88	7-TiO₂ nanokompozitin UV-DRS spektrumu.....	135
Şekil 5. 89	8-TiO₂ nanokompozitin UV-DRS spektrumu.....	136
Şekil 5. 90	9-TiO₂ nanokompozitin UV-DRS spektrumu.....	136
Şekil 5. 91	10-TiO₂ nanokompozitin UV-DRS spektrumu.....	137
Şekil 5. 92	11-TiO₂ nanokompozitin UV-DRS spektrumu.....	137
Şekil 5. 93	12-TiO₂ nanokompozitin UV-DRS spektrumu.....	138
Şekil 5. 94	Sentezlenen tüm Pc-TiO₂ nanokompozitlerin UV-DRS spektrumunun toplu gösterimi	139
Şekil 5. 95	Degussa P-25, Saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerinin Kubelka-Munk fonksiyonuna dönüştürülen eğrileri.....	140
Şekil 5. 96	Metilen mavisinin Pc-TiO₂ ile zamanla renginin açılması.....	143
Şekil 5. 97	Metilen mavisinin 10 ⁻⁵ M sulu çözeltisinin görünür bölge spektrumu.....	144
Şekil 5. 98	MB'nin görünür bölgede 6-TiO₂ fotokatalizörü ile parçalanması	145
Şekil 5. 99	MB'nin görünür bölgede 7-TiO₂ fotokatalizörü ile parçalanması	145
Şekil 5. 100	MB'nin görünür bölgede 8-TiO₂ fotokatalizörü ile parçalanması	146
Şekil 5. 101	MB'nin görünür bölgede 9-TiO₂ fotokatalizörü ile parçalanması	146
Şekil 5. 102	MB'nin görünür bölgede 10-TiO₂ fotokatalizörü ile parçalanması	147
Şekil 5. 103	MB'nin görünür bölgede 11-TiO₂ fotokatalizörü ile parçalanması.....	147
Şekil 5. 104	MB'nin görünür bölgede 12-TiO₂ fotokatalizörü ile parçalanması	148
Şekil 5. 105	Pc-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanma mekanizması	149

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3. 1	Yarı iletken metallerin yasak enerjileri (eV) ve etkin dalga boyları (nm)..	29
Çizelge 3. 2	Anataz ve rutil fazın fiziksel özellikleri [123].....	32
Çizelge 4. 1	Kullanılan Analiz Cihazlarının Listesi	43
Çizelge 4. 1	Kullanılan Analiz Cihazlarının Listesi (Devamı).....	44
Çizelge 4. 2	Pc-TiO₂ nanokompozitlerin isimlendirilmesi	58
Çizelge 4. 3	Hidrotermal Yöntemle Pc-TiO₂ Sentezinin Genel Şeması	61
Çizelge 5. 1	Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO ₂ ve ftalosiyanın-TiO ₂ nanokompozitlerin kristal boyut değerleri	112
Çizelge 5. 2	Degussa P-25, Saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerinin bant aralığı enerjileri	141
Çizelge 5. 3	Saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin BET analiz sonuçları	142

FOTOKATALİZÖR ÖZELLİK GÖSTEREN YENİ FTALOSİYANİN-TİTANYUMDİOKSİT NANOKOMPOZİTLER

Seher NECCAROĞLU IŞIK

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gülşah GÜMRÜKÇÜ KÖSE

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA

Makromoleküler sistemlerden olan, $18-\pi$ elektron sistemine sahip ftalosiyanınların karboksilik asit, amid gibi uç grupları vasıtasıyla çeşitli reaksiyonlarda kullanılabilimleri, ftalosiyanın bileşiklerinin uygulama alanlarını çoğaltan önemli bir unsurdur. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan ftalosiyanınların, son yıllarda sensör, fototodinamik terapi, güneş pili ve fotokatalitik çalışmalar gibi çok farklı teknolojik alanlarda kullanımları üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Çevre kirliliğinin giderimi amacıyla çevre dostu sistemlerin geliştirilmesinde araştırılan yöntemlerden biri de heterojen fotokataliz olup yapılan çalışmalar bir yarı iletken metal oksit olan nano boyutlu TiO_2 'in çevresel arıtmada ve atık sulardaki zararlı kimyasalların parçalanmasında en etkin fotokatalizör olduğunu göstermiştir. Ancak organik kirleticiler TiO_2 yüzeyinde çok düşük miktarlarda adsorbe olduğundan, yöntemin uygulanmasında kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu nedenle, yüzey modifikasyonu yapılarak TiO_2 'in fotokatalitik etkinliğini artırmak sorunun çözümü için bir alternatiftir.

Bu tez çalışmasında periferel bölgede karboksilik asit uçlu gruplar taşıyan simetrik ve asimetrik tetra süstitüe monoftalosiyanınların sentezi amaçlandı. Çalışmanın ilk kısmında, önce 4-nitro-ftalonitril (**1**) ve 6-hidroksi-2-naftoik asit (**2**) bileşiklerinin uygun koşullarda nükleofilik aromatik süstitüsyon tepkimesiyle daha önce literatürde bulunmayan yeni 4-(6-karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (**3**) bileşiği sentezlenerek karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, ^1H -NMR ve LC MS ile gerçekleştirildi. Daha sonra **3** numaralı bu dinitril türevinden sırasıyla $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CoCl_2 ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ susuz metal tuzlarıyla periferel pozisyonlarda karboksilik asit uçlu naftoksi

grupları taşıyan 2,9,16,23-tetra-(4-6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato Zn(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) (**6**, **7**, **8**, **9**) ile 2,9,16,23-tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato (**10**) metalli ve metalsiz olmak üzere yeni simetrik ftalosiyanimato kompleksleri sentezlendi.

Çalışmanın ikinci kısmında önce 4-nitro-ftalonitril (**1**) ve 2,4-di-tert-bütilfenol (**4**) bileşiklerinin reaksiyonundan 4-(2,4-ditert-bütilfenoksi) ftalonitril (**5**) literatüre göre sentezlenerek yapısı elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve LC MS ile aydınlatıldı. Daha sonra (**3**) ve (**5**) nolu dinitril türevlerinin istatistiksel kondenzasyon yöntemi ile periferik bölgede 3 benzen ünitesi üzerinde 2,4-di-tert-bütilfenoksi grupları ile bir benzen ünitesi üzerinde 6-karboksi-2-naftoksi grubu taşıyan 2,9,16-tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyanimato Zn(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) (**11**, **12**, **13** ve **14**) ile 2,9,16-tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyanimato (**15**) metalli ve metalsiz yeni asimetrik ftalosiyanimato kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen tüm simetrik ve asimetrik tetra süstitüe mono ftalosiyanimato komplekslerinin (**6-15**) yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF MS kütle spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilerek aydınlatıldı.

Çalışmanın üçüncü kısmında uçlarında –COOH grupları taşıyan simetrik ftalosiyanimato bileşiklerinin (**6-10**) algılayıcı olarak kullanıldığı sensörler üretilerek bunların n-heksan, diklormetan, dietilamin, etanol, metanol, isopropanol ve aseton olmak üzere toplam 7 farklı uçucu organik buharını algılama özellikleri incelendi. Bu bileşiklerin ince filmlerinin etanol duyarlılıkları ve ortamın sıcaklığının sensör özellikleri üzerine etkileri incelendi. Algılama verilerinden, çalışılan tüm Pc filmlerinin etanol buharına karşı duyarlılık gösterdikleri elde edildi. Bunların arasında, [2,9,16,23-tetra- (4- (6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato-nikel (II))] (**9**) etanol duyarlılığı en yüksek olarak merkez atomunun uçucu organik buharı ile MPc etkileşmelerinde önemli rol oynadığını gösterdi. Sensör özellik gösteren Pc filmlerin yüzey topografyası, atomik kuvvet mikroskobu ile analiz edildi.

Çalışmanın son kısmında simetrik ve asimetrik ftalosiyanimato bileşikleriyle nano TiO₂ üzerine yükleme yapıldı. Sentezlenen nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, FTIR, FEG-SEM, EDX, BET, UV-DRS ile karakterize edilerek fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi için görünür ışık altında katyonik boyarmadde olan metilen mavisinin fotokatalitik parçalanmasına etkileri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanimato, Sensör, Nano, Titanyumdioksit, Fotokataliz

**PHOTOCATALYTIC FEATURES OF NEW PHTHALOCYANINE-TITANIUM
DIOXIDE NANOCOMPOSITES**

Seher NECCAROĞLU IŞIK

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Gülşah GÜMRÜKÇÜ KÖSE

Co-Adviser: Asst. Prof. Dr. Oğuzhan AVCIATA

The utilization of phthalocyanines having 18- π electron system, one of the macromolecular systems, in various reactions through end groups such as carboxyl and amide is an important factor that increases the application areas of phthalocyanine compounds. The phthalocyanines which have high thermal and chemical stability, have been studied intensively in recent years for their use in many different technological areas such as photodynamic therapy, solar cell and photocatalytic studies.

One of the methods investigated in the development of environmentally friendly systems for the removal of environmental pollution is heterogeneous photocatalysis, and studies have shown that nano-sized TiO_2 , a semiconductor metal oxide, is the most effective photocatalyst in the breakdown of harmful chemicals in environmental treatment and wastewater. However, because organic pollutants adsorb in very low amounts on the TiO_2 surface, they cause limitations in the application of the method. Therefore increasing the photocatalytic efficiency of TiO_2 by surface modification is an alternative for the solution of the problem.

In this thesis study, synthesis of symmetrical and unsymmetrical tetra substitue phthalocyanines, bearing carboxylic acid groups at the peryphral positions by cyclotetramerisation of the phthalonitrile derivatives is aimed. In the first part of the study, 4-nitrophthalonitrile (**1**) and 6-hydroxy-2-naphthoic acid (**2**) were reacted under suitable conditions and with the nucleophilic aromatic substitution reaction, the corresponding 4-(6-carboxy-2-naphthoxy)phthalonitrile (**3**) a new compound that was not previously found in the literature was synthesized. The ligand (**3**) was reacted with

Zn(CH₃COO)₂, CuCl₂, CoCl₂ and Ni(CH₃COO)₂ to yield symmetrically tetra substituted metallo (**6**, **7**, **8**, **9**) and metal-free (**10**) phthalocyanines bearing carboxylic acid groups at the peripheral positions.

In the second part of the study, 4-nitro-phthalonitrile (**1**) and 2,4-di-tert-butylphenol (**4**) were reacted in dry DMF to yield 4-(2,4-di-tert-butylphenoxy) phthalonitrile (**5**). The ligand (**5**) was reacted with 4-(6-carboxy-2-naphthoxy)phthalonitrile (**3**). Unsymmetrical metallophthalocyanines of [2,9,16-tri-(2,4-di-tert-butylphenoxy)-23-(4-[6-carboxy-2-naphthoxy])-phthalocyaninato zinc (II), cobalt (II), copper (II), nickel (II) (**11**, **12**, **13** ve **14**) and metal-free (**15**) phthalocyanines which carry peripheral 2,4-di-tert-butylphenoxy substituents on each of three of the benzenoid groups while the fourth one carries 6-carboxy-2-naphthoxy groups, were synthesized under statistical condensation conditions. The structures of synthesized symmetrical and unsymmetrical mono phthalocyanine complexes were elucidated by FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR and MALDI-TOF MS and LC MS spectroscopy techniques.

In the third part of the study, thin films have been produced where symmetrical phthalocyanine compounds (**6-10**) that carry –COOH groups at their ends, are used as sensors and a study was made for the detection of 7 different evaporating organic vapors, n-hexane, dichloromethane, diethylamine, ethanol, methanol, isopropanol and acetone. Ethanol adsorption onto the thin films of these compounds and the effects of operating temperature on the sensing properties were also studied. The sensing data show that all of the films of phthalocyanine compounds show response to ethanol, among which, [2,9,16,23-tetra-(4-(6-carboxy-2-naphthoxy)-phthalocyaninato-nickel (II)] based sensor show the highest response, demonstrating central metal atom dependence of ethanol sensitivity. Surface topography of the sensing films were analyzed by atomic force microscopy.

In the last part of the study, symmetric and asymmetric phthalocyanine compounds were loaded on nano TiO₂. The physical and chemical properties of synthesized nanocomposites were characterized by XRD, FTIR, FEG-SEM, EDX, BET, UV-DRS. In order to investigate the photocatalytic properties of synthesized nanocomposite materials, the effects of methylene blue on the photocatalytic degradation of cationic dyes under visible light were investigated.

Keywords: Phthalocyanine, Sensor, Nano, Titanium Dioxide, Photocatalysis

1.1. Literatür Özeti

1907 yılında tesadüfen yan ürün olarak bulunan ftalosiyanin kompleksinin yapısı 1933 yılında aydınlatılmış ve günümüze kadar çok sayıda metalli ve metalsiz ftalosiyanin kompleksi sentezlenmiştir [1], [2], [3], [4].

Ftalosiyaninlerin en bariz özellikleri koyu mavi-yeşil rengi, derin boyama kuvveti, fotokararlılığı, kimyasal reaksiyonlara karşı isteksizliği ve birçok çözücünde çözünmemesidir [5], [6], [7]. Bu özelliklerinden dolayı da fotoğraf, baskı, tekstil ve kâğıt endüstrisinde pigment ve boya olarak çok geniş bir alanda kullanılmıştır [8], [9], [10]. Ftalosiyaninler 18- π elektron sistemi içeren makrohalka yapısında olan bileşiklerdir ve birçoğu metal iyonunu alabilecek merkezî boşluğa sahiptirler [11], [12], [13]. Günümüze kadar periyodik tablodaki elementlerin 80'e yakını ile kompleks oluşturduğu bileşikler sentezlenmiştir. Bağlanan metalin türü, sentezlenen kompleksin fizikokimyasal özelliklerini dikkate değer biçimde etkilemektedir. Halka boşluğuna yerleştirilen metale bağlı olarak makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış hâldeki özellikleri farklılık gösterebilir. Halka sistemine periferel veya non periferel pozisyonlardan değişik grupların bağlanmasıyla ftalosiyaninlerin özellikleri farklılaşabilir. Bu niteliklerinden faydalanılarak sentezlenen ftalosiyaninlerden değişik özellikler elde edilmiş ve uygulama alanları genişletilmiştir. Bu uygulama alanlarından biri, günümüzde önemli çalışmalar yapılan fotokatalitik işlemlerdir [14]. Dünyadaki çevre kirliliğinde en büyük payı, yaşamın ana kaynağı olan sular almaktadır. Sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen organik kirleticiler, su kaynaklarını zehirlenmektedir. Suyun bu zehirli organik bileşiklerden temizlenmesi için çeşitli yöntemler

kullanılmaktadır [15]. Fotokatalitik uygulamalar bu yöntemlerden birisidir. Çevre dostu TiO_2 ise fotokatalitik uygulamalarda kullanılan önemli fotokatalistlerdendir. TiO_2 'in bant boşluğu 3.2 eV olduğu için ancak yüksek enerjili bir ışıkla değerlik tabakasındaki elektron iletkenlik tabakasına aktarılabilir. TiO_2 'in yüzeyini ftalosiyanın bileşikleriyle hassaslaştırma yöntemi, düşük enerjili fotokatalitik uygulamalara olanak sağlamaktadır. Ftalosiyanınların görünür ışık hassasiyeti, yüksek kararlılık ve katalitik özellikleri, bu uygulamalar için önem arz etmektedir. Ftalosiyanınlar, makrosiklik halkaya farklı metallerin yerleştirilmesi veya süstitüe grupların değiştirilmesi ile çok farklı özellikler göstereceklerinden ftalosiyanın yüklenmiş TiO_2 nanomalzemelerin kullanım alanları artmaktadır [16]. Çünkü daha düşük enerjili ışınlarla ftalosiyanınin LUMO seviyesindeki bir elektron TiO_2 'in iletkenlik tabakasına geçerken foto uyarılma ile oluşan TiO_2 'in değerlik tabakasındaki elektron boşluğu ftalosiyanınin HOMO düzeyine taşınır. Bunun sonucunda da uyarılmış hal ve fotokatalitik aktivite artar. Ftalosiyanınlar burada enerji boşluğunu azaltarak fotokatalitik etkinliği artırma görevi görürler. Çünkü metalli ftalosiyanınların geneli p-tipi yarı iletken olarak davranır ve yasak bandın enerjisi 2.0 eV'dir [17]. 18 π elektronuna sahip ftalosiyanın bileşikleri TiO_2 yüzeyinde çok kolay adsorbe olur. Bu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yapıya kararlılık sağlar ve yarı iletken üzerinde elektron akışını hızlandırır. Ayrıca bu makrosiklik halkaya polariteyi artırıcı bir grubun bağlı olması yüzeye adsorpsiyonun gücünü arttırır. Literatürde bu süstitüe yapıların fotakatalitik etkilerinin daha yüksek olduğunu ispatlayan çalışmalar bulunmaktadır [16], [17]. Günümüzdeki çalışmalarda özellikle görünür bölgeye kaymasıyla TiO_2 'in duyarlaştırılması daha fazla uygulama alanı bulmaktadır. Örneğin güneş pilleri ve kompozit malzemeler, ftalosiyanınların yarı iletken üzerine yüklenmesiyle hazırlanmaktadır [18].

Titanyumun, farklı metaller bulunduran ftalosiyanın bileşikleriyle oluşturduğu nanokompozitleri, yaygın olarak bilinen kirleticilerden fenol p-benzokinon [19], 4-klorofenol [20], nitrofenol [21], metil truruncusu [22] ve metilen mavisinin [23] fotokatalitik parçalanmasında fotokatalizör şeklinde kullanılmışlardır.

Ftalosiyanınların TiO_2 ile doplanmasının ilk örneklerinden bir tanesi Fan ve Bard tarafından sentezlenmiştir [24]. Ftalosiyanın kaplanmış TiO_2 nanokompozitlerini elektrot yüzey malzemesi olarak kullanıp hidrokinonu oksidatif olarak parçalamışlardır. Raporlarında ftalosiyanın yüzeyinde foto oksidasyonuyla TiO_2 yüzeyinde oksijen indirgenmesinin aynı anda aynı partikülde gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Ftalosiyenin boyar maddelerinin molekül tasarımlarında merkez metal atomunun ve farklı sübstitüe gruplarının hedeflenen özelliğe uygun olarak belirlenmeleri onların gaz sensörü, optik veri toplanması, fotodinamik terapi, katalizör, bor nötron yakalama terapisi, sıvı kristal, lazer teknolojisi, non-linear optik malzeme gibi birçok teknoloji alanında aktif olarak kullanımlarını mümkün kılarken aynı zamanda da uygulamada en yüksek verime ulaşılabilmesi açısından çok önemlidir.

Bu tez çalışmasında teknolojik alanda her geçen gün kullanımları artmakta olan sübstitüe ftalosiyenlerden periferel kısımlarında karboksilik asit uçlu naftoksi grupları içeren yeni simetrik tetra sübstitüe monoftalosiyenin kompleksleri ile periferel pozisyonlarında karboksilik asit uçlu naftoksi grubu ve 2,4-di-tert-bütil fenoksi grupları içeren yeni asimetrik tetra sübstitüe monoftalosiyenin komplekslerinin metalli (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+}) ve metalsiz olarak sentezlenmesi, yapılarının FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR ve MALDI-TOF MS kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılması ve tez kapsamında sentezlenen bu komplekslerin bazı kullanım alanlarının araştırılması hedeflendi.

Bu doğrultuda, simetrik ftalosiyenin bileşiklerinin gaz sensör özellikleri incelenirken simetrik ve asimetrik ftalosiyenin komplekslerinden elde edilen $Pc-TiO_2$ nanokompozitlerin karakterizasyonları XRD, FTIR, FEG-SEM, EDX, BET ve UV-DRS ile aydınlatılarak fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi için görünür ışık altında katyonik boyarmadde olan metilen mavisinin fotokatalitik parçalanmasına etkilerinin araştırılması hedeflendi.

1.3 Hipotez

İçinde yaşadığımız yüzyılın en önemli sorunlarından biri çevre kirliliğidir. Özellikle organik kirleticilerin sanayide, endüstride ve diğer kaynaklarda kontrolsüz bir şekilde çevreye yayılması ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Bu sorunların çözülmesine yönelik çalışmalar bilim dünyasında gün geçtikçe artmakta ve organik kirleticilerin daha zararsız maddelere dönüştürülmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmalardan birisi de fotokatalitik uygulamalardır. Fotokatalitik uygulamalarda çevresel kirleticilerin görünür ışık desteğiyle parçalanmaları için kullanılan yöntemlerden birinde; TiO_2 yarı iletken olarak kullanılarak organik kirleticilerin, foto yükseltgeyici sayesinde bozulmaları kolaylaştırılır. Ancak TiO_2 'in büyük band aralık enerjisinden (3,2 eV) dolayı UV ışık altında fotokatalitik etki gösterirken

görünür ışık altında bu özelliği gösterememektedir. Fotokatalitik özelliğinin görünür ışık altında aktif olabilmesi için TiO_2 'in yüzeyinin duyarlaştırılması gerekmektedir. Bunun için ftalosiyanın türevleri kullanılmaktadır. Bu yöntemin temel amacı, atık suların arındırılmasında, görünür ışığın dalga boyu aralığını en üst düzeye çıkarmaktır.

Bu çalışmada bu yönetime yönelik, yeni simetrik ve asimetric tetra sübstitüe metalli (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ve metalsiz olarak toplam 10 tane ftalosiyanın sentezlenecektir. TiO_2 'i yarı iletken olarak kullanarak simetrik ftalosiyanınların tümünün, asimetric ftalosiyanınlardan (Zn^{2+} , Cu^{2+}) ikisinin MPC- TiO_2 kompozitleri elde edilecektir. Elde edilecek MPC- TiO_2 kompozitlerinin fotokatalitik özellikleri, bu nanokompozitleri görünür ışık altında bir fotoreaktör içerisinde kullanarak sudaki organik kirletici (metilen mavisi) bozunmasına etkileri araştırılacaktır. Sentezlenen tüm MPC- TiO_2 bileşiklerin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılacaktır.

Ayrıca simetrik metalli ve metalsiz ftalosiyanınların etanol buharına karşı duyarlılıklarının ölçülmesi için sensörler hazırlanacaktır.

FTALOSİYANİNLER

2.1 Ftalosiyanınların Bulunuşu ve Yapısı

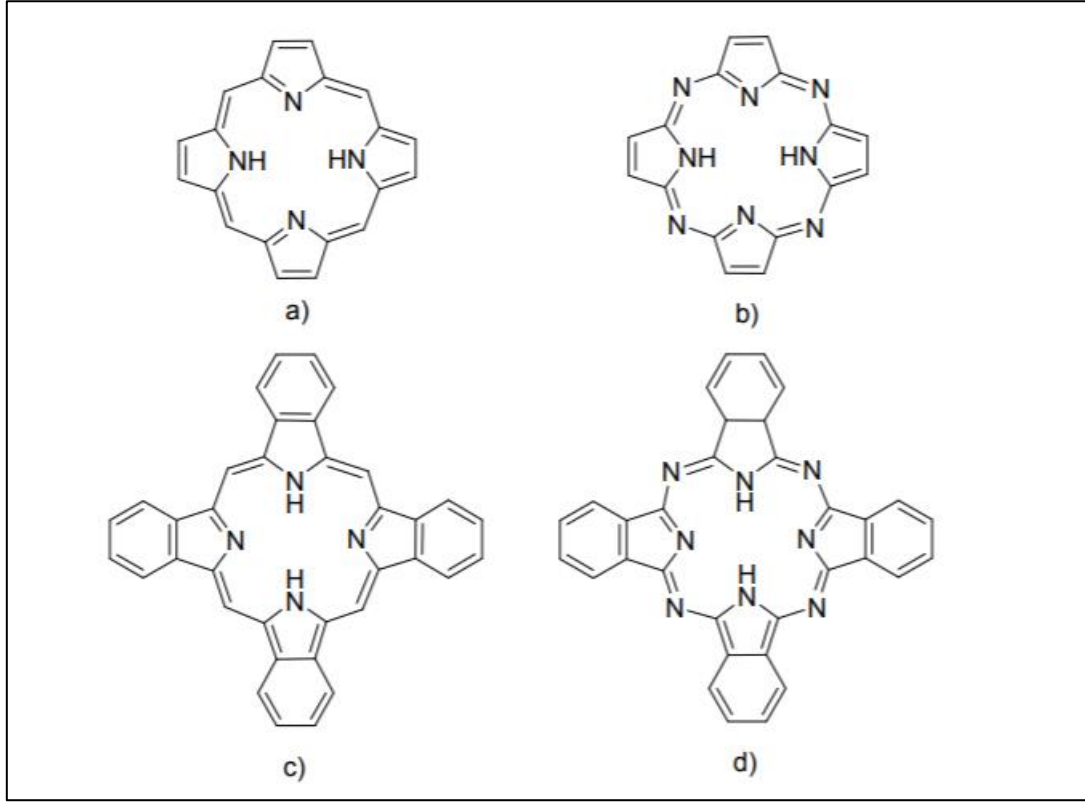
Ftalosiyanınlar 1907'de Londra'da Gas Company'de çalışan Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında reaksiyonun yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucunda tesadüfen yan ürün olarak elde edilmiştir [25]. Bu olaya benzer olarak 1927'de Freiburg üniversitesinde Diesbach ve Von der Weid, *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C'de ısıtılması esnasında %23 verimle yan ürün olarak bakır ftalosiyanın elde etmiş ama yapısını açıklayamamıştır [26]. Sonraki çalışmalarda bu ürünlerin sırasıyla metalsiz ve bakır (II) ftalosiyanın olduğu aydınlatılmıştır [27].

Ftalosiyanın ismi, ilk kez Profesör Reginald P. Linstead tarafından makrohalka olan ftalosiyanın komplekslerini ifade etmek için kullanılmıştır [6]. Yunancada mineral yağı anlamındaki *nafta* ve koyu maviyi ifade eden *siyanin* kelimelerini birleştirmiştir. Robertson tarafından ise X-ışını difraksiyon yöntemiyle ftalosiyanınların kristal yapısı açıklanmıştır [10].

Rezonans özellik gösteren düzlemsel aromatik makrohalkalı bileşik olan ftalosiyanınlar, ana iskeletlerinde 16 hidrojen atomu, çekirdeklerinde 2 adet hidrojen atomu daha bulunduran, sekiz azot atomlu 18 π elektron sistemi içeren bir yapıda olup $C_{32}H_{18}N_8$ kapalı formülüne sahiptirler. Yapılarına iki proton ya da bir metal iyonu bağlanması kompleksin nötrallığını sağlar [28]. Ftalosiyanınlar (Pc), tetrapirrol türevleri olan makrosiklik bileşiklerden porfirinleri (P) ve porfirazinleri (Pz) kapsarlar.

Porfirinden farklı olarak ftalosiyanın dört azot atomu ve mezo konumunda dört benzo ünitesi içermektedir [29], [30]. Sahip oldukları konjuge 18- π sisteminden dolayı porfirinler görünür bölgede 410-450 nm'de kuvvetli bir Soret (B) band ve 500-600 nm'de zayıf Q bandları oluştururken, ftalosiyanınlar ise 320-360 nm'de ve 650-700 nm'de daha şiddetli olarak sırasıyla B ve Q bantlarını verirler [31], [32]. Ftalosiyanın halkasında azonitrojenlerin bulunması porfirin bileşiklerine kıyasla ftalosiyanın molekülünde oksidasyona ve ısıya karşı dayanıklılık oluşturmaya rağmen meydana gelen π konjugasyonu yüzünden ftalosiyanın halkaları

arasındaki agregasyon artar, molekülün suda ve organik çözücülerde çözünürlüğü azalır [33].
Porfirin, porfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanin yapıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

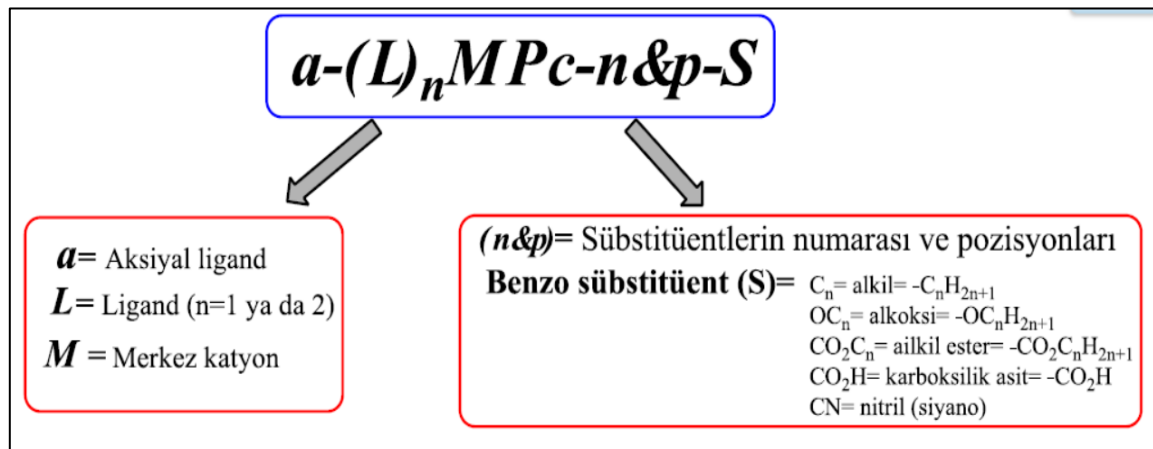
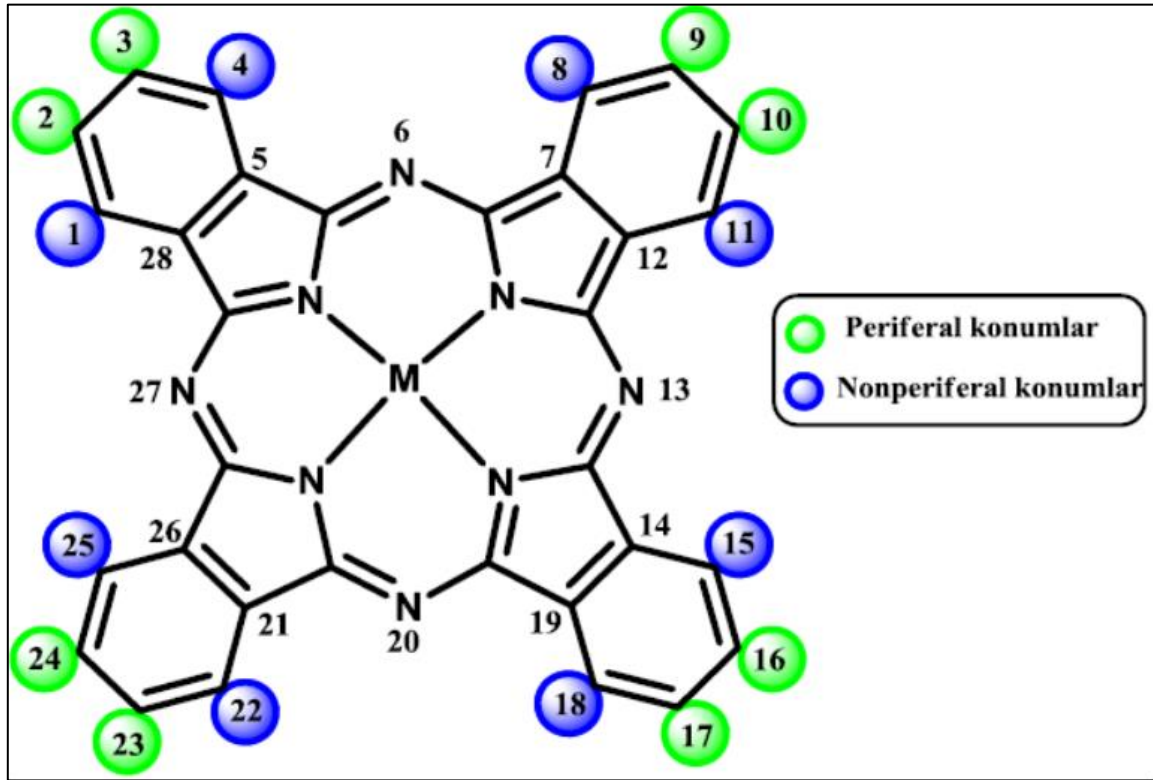


Şekil 2. 1 a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin

2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyaninler metalsiz ise “serbest baz ftalosiyanin”, “di-hidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da basit olarak “ftalosiyanin” (Pc) olarak isimlendirilirler. Metalli ftalosiyaninlerde de (MPc) mevcut katyon, ftalosiyanin isminden önce kullanılarak kısaltma yapılır ($NiPc$ gibi). Şekil 2.2’de ftalosiyaninlerin kabul edilmiş numaralandırma şekli belirtilmektedir. Ftalosiyanin halkası üzerinde periferel bölgede süstitüsyon için 16 tane konum bulunmaktadır. Bu molekül incelendiğinde; 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaradaki karbon atomları non-periferel “np” yani çevresel olmayan konumlardakiler α -süstitüentler ve 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaradaki karbon atomları periferel “p” yani çevresel konumlardakiler β -süstitüentler olarak isimlendirilir. Non-periferel konumlara süstitüsyon bağlanması üzerine çalışmalar yapılmış olsa da buradaki en büyük problem gruplar arasındaki sterik engel olup bu tarz bir sorun periferel konumlarda gözlenmemektedir.

Tetrasüstitüe ftalosiyaninler dört farklı yapısal izomer (C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h}) karışımı halinde bulunmaktadır. İzomerlerin birbirinden kromotografik yöntemlerle ayrılması mümkün olmaktadır ancak bu işlem için fazla çaba sarfedilmesi gerekmektedir [34].



Şekil 2. 2 Ftalosiyanın halkasının numaralandırılması ve adlandırılmasının kısa gösterimi

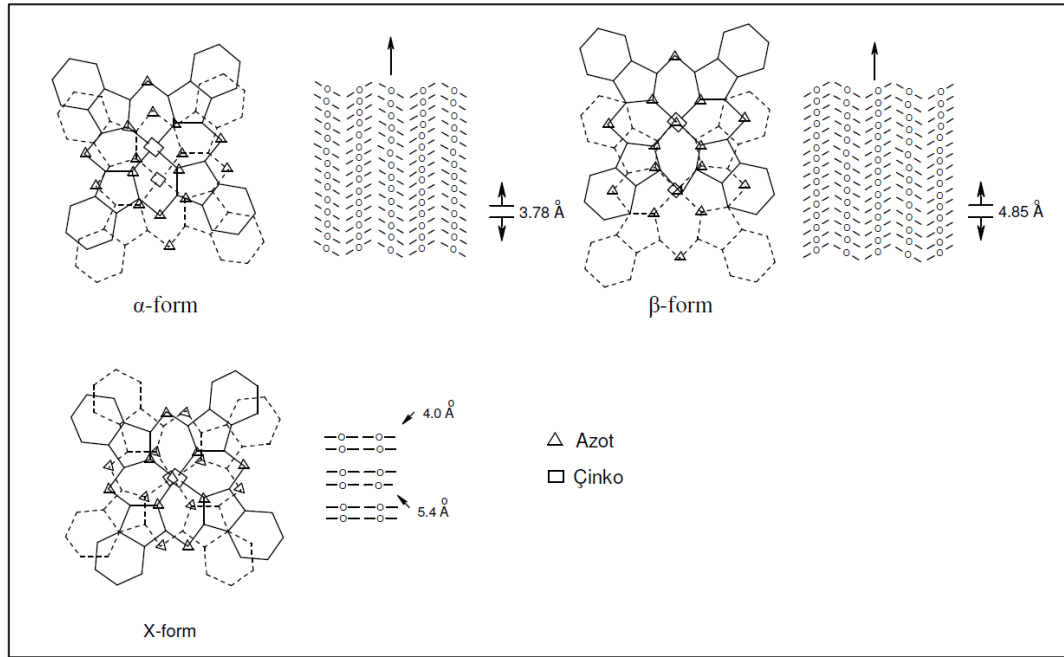
2.3 Ftalosiyanın Genel Özellikleri

2.3.1 Fiziksel Özellikler

Ftalosiyanın renk, çözünürlük, termodinamik kararlılık açısından α -yapısı ve β -yapısı şeklinde iki farklı türde kristal yapısı bulunmaktadır. β -yapısı daha kararlı ve daha yaygın bulunan şeklidir. Yapılar X ışını difraksiyonu yöntemiyle birbirinden ayrılabilirler [35]. Polar

çözücülerin sentez sırasında kullanılması α -yapısının oluşmasına sebep olup ftalosiyanın bileşiğinin derişik sülfat asidi içindeki çözeltisinin hızla seyreltilmesi sonucunda oluşan α -formu örnek verilebilir. Daha kararlı bir yapıya sahip olan β -yapısı ise ya aromatik karakterli organik çözücüler varlığında ya da α -yapısının 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile elde edilebilmektedir (Şekil 2.3).

Ftalosiyanın moleküllerinin çoğunda makrosiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemsel, molekülün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å'dur ve D_{4h} simetrisine sahiptir [36].



Şekil 2. 3 Ftalosiyanın molekülünün kristal yapıları

Metalli ftalosiyanın molekülleri D_{4h} , metalsiz ftalosiyanın molekülleri de D_{2h} simetrisine sahiptir. Metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla beş koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve altı koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur [37].

2.3.1 Kimyasal Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanın molekülünün yapısı oldukça gergindir. Bu özellik metal içeren ftalosiyanın sentezinde ürün verimini metalsiz ftalosiyanalara göre artırmaktadır. Çünkü metal içeren ftalosiyanın elde edilmesinde reaksiyon ortamında bulunan metal iyonunun templat etkisidir [38]. Ftalosiyanın bileşiğinin merkezini meydana getiren iminoindolinin hidrojen atomları, metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metalli

ftalosiyenin yapısını oluşturur. Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinin büyük oranda merkez atomuna bağlı olduğu bilinmektedir [39], [40].

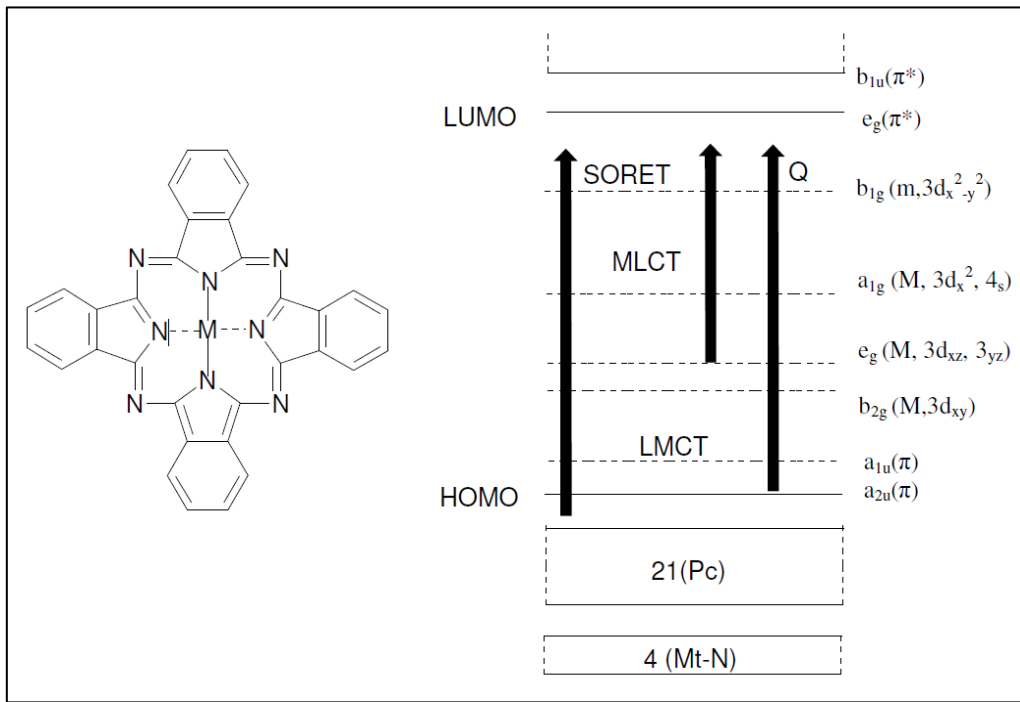
Metalli ftalosiyenler genellikle, elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar [41]. Elektrovalent ftalosiyenler, çoğunlukla alkali ve toprak alkali metallerini içerirler. Organik çözücülerde çözünmeyip, vakumda ve yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar [42]. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, su ile muamele edildiğinde metal iyonu halkadan kopmakta ve metalsiz ftalosiyenin molekülleri oluşmaktadır. Kovalent ftalosiyenin molekülleri ise, elektrovalent olanlara göre daha kararlı olup organik çözücülerde çözünebilmektedirler. Bazı çeşitleri vakumda 200 °C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmadan süblime olabilirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağ sağlam olduğundan, nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle karıştırıldığında yapılarında herhangi bir değişiklik görülmemektedir [43].

Ftalosiyenin moleküllerinin kimyasal özelliklerini belirleyen önemli etkenlerden biri halka merkezindeki boşluğa yerleşecek olan metal iyonudur. Çünkü metalli ftalosiyenlerin kararlılığı, metal iyon çapının, halkadaki oyuk çapına uygun olmasıyla ortaya çıkar. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1,35 Å'dür [44]. Eğer metal iyonlarının çapı bu değerden önemli oranda düşük ya da yüksek olursa, metal atomları ftalosiyenin molekülünden kolayca ayrılabilir. Ftalosiyenin molekülünün merkez boşluğunun büyüklüğüne uygun olan iyon yarıçapındaki iki değerlikli geçiş metalleri, moleküle aynı düzlemde yerleşir. Üç veya daha fazla değerlikli metal iyonları içeren ftalosiyenin moleküllerinde, metalin (+2) değeri ftalosiyenin halkası tarafından karşılanırken, geriye kalan bağlar uygun anyonlar tarafından doldurulur [45].

Periferal ve non-periferal konumlarda çeşitli sübstitüentler kullanılarak ftalosiyenlerin çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Potasyum permanganat (KMnO₄) ve nitrik asit gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle ftalosiyenler karıştırıldığında yükseltgenme ürünü olarak ftalimid oluşur. Metalli ftalosiyenler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi görme gibi ilginç bir özelliğe sahiptirler. C₆H₅-CHO ftalosiyenin varlığında hava ile oksitlenerek C₆H₅COOH'e dönüşebilir. Sülfid artıklarının sülfatlara yükseltgenmesi tepkimesinde kobalt ftalosiyeni (CoPc) katalizleyici olarak tercih edilir. Ftalosiyenler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar. Sanayide uzun süre kullanılan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyenler örnek verilebilir [46].

2.3.2 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

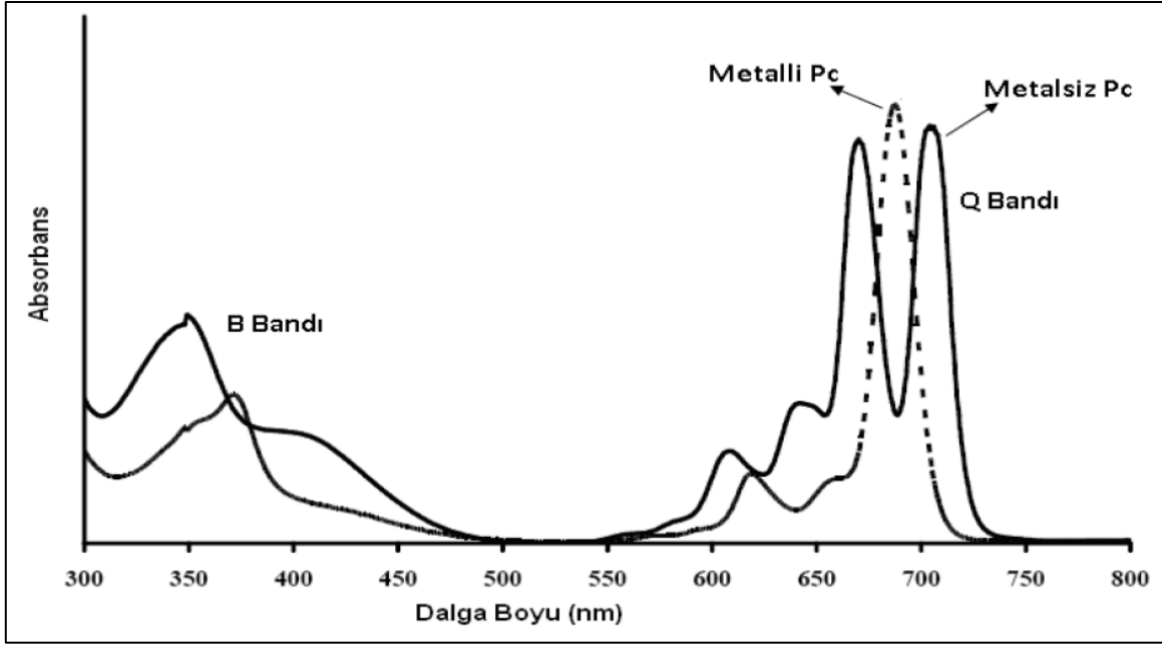
Keskin mavi-yeşil renge, zengin π -elektronlarına sahip olan ftalosiyaninler UV-Vis spektrumlarında birden fazla karakteristik absorpsiyon piki verirler. Bu pikler incelendiğinde yaklaşık olarak 650–720 nm aralığında şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebebiyet verdiği Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir [47], [48]. Çünkü metallsiz ftalosiyaninler molekül halkası üzerinde bulunan iki tane NH atomlarından dolayı D_{2h} simetrisine sahipken, metalli ftalosiyaninler molekül halkasındaki dört azot atomunun eşdeğer olmasından dolayı D_{4h} simetrisine sahiptir. Bu nedenle, D_{2h} simetrisinde bulunan metallsiz ftalosiyaninler en yüksek enerjili dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük enerjili dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı ikiye yarılr, D_{4h} simetrisiyle metalli ftalosiyaninlerde ise bu HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişinde tek ve daha şiddetli tek bir bant sergiler [49], [50] (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4 Ftalosiyanin moleküllerinin basitleştirilmiş enerji diyagramı

Böylelikle metallsiz ve metalli ftalosiyaninler 650-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla birbirlerinden ayrılırlar [51].

Ayrıca, ftalosiyanin bileşikler UV-Vis spektrumlarında 300-360 nm aralığında ikinci bir bant sergiler. Bu bant karakteristik soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandıdır ve Q bandı kadar keskin değildir [52]. Şekil 2.5'te UV-Vis spektrumu verilmiştir.



Şekil 2. 5 Metalli ve metalsız ftalosiyenin komplekslerine ait UV-Vis spektrumları

Q ve B bandlarındaki geçişler ftalosiyenin molekülüne bağlı süstitüe gruplara, metal iyonunun büyüklüğüne, molekülün simetrisine, oksidasyon sayısına, çözücünün cinsine, çözelti konsantrasyonuna ve elektronik konfigürasyonuna göre değişiklikler gösterir. Ancak Q bantlarına göre Soret bantları ftalosiyenin kimyasal özelliklerinden daha az etkilenir [53].

Periferal süstitüentlerin genel olarak Q bandına etkisi ihmal edilirken, benzen halkaları ile girişim meydana getirmeleri sonucu π yörünge sistemini uzatarak batokromik kayma (kırmızıya kayma) olarak adlandırılan ve naftaftalosiyenlerde yaklaşık olarak 90 nm'ye ulaşan farklılıklara sebep olurlar [54], [55]. Örneğin Zn, Cu, Ni, Co ve Mg gibi +2 yükseltgenme basamağına sahip merkez metali içeren ftalosiyenlerin Q bantları 660-880 nm aralığındayken, Al, Ga ve In gibi +3 değerlikli merkez metali içeren ftalosiyenlerin Q bantları 690 nm ve üstünde lokalize olmaktadır [54], [56].

Ftalosiyenlerin sahip olduğu makrosiklik sistemin çok büyük olması ve FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki çokluk nedeniyle, tüm bandların aydınlatılması zorlaşmaktadır. Metalsız ve metalli ftalosiyenlere ait FT-IR spektrumları arasındaki fark çok belirgin olarak bilinmemektedir. Fakat metalsız ftalosiyenin iç halka kısmında bulunan N-H grubu yüzünden $3280-3295\text{ cm}^{-1}$ dolaylarında beliren titreşim pikleri metalli ftalosiyenlere göre fark oluşturmaktadır [57].

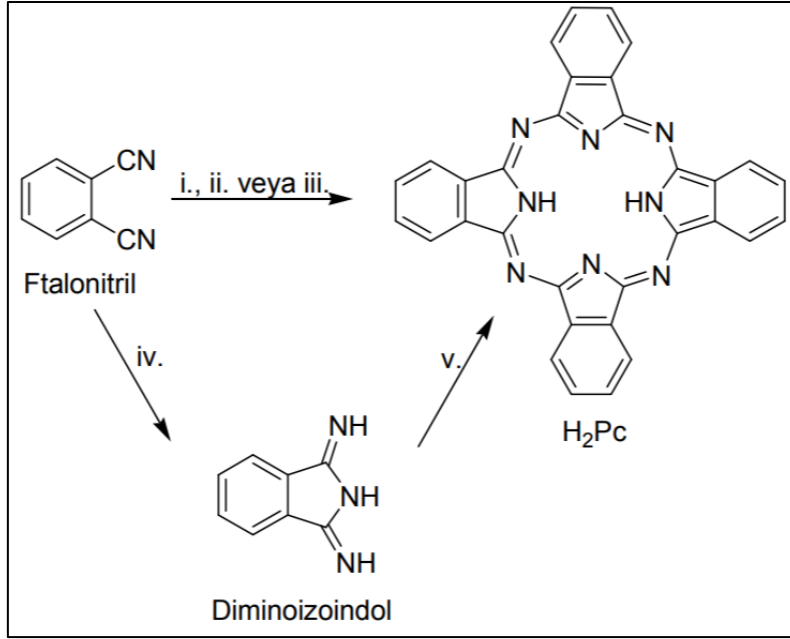
^1H -NMR ölçümlerinde ise çözünebilen ftalosiyanınların sentezi etkili olmuştur. Ftalosiyanınların makrohalkalı π elektron sistemi yüzünden ^1H -NMR spektrumunda, geniş diamanyetik halka kayması görülmektedir. Ftalosiyanınların aromatik protonlarına ait sinyalleri düşük alanda gözlemlenir. Ama ek aksiyel bağlı ligandların eşliğinde, bu gruplara ait protonlar büyük bir kayma gösterir ve yüksek alana doğru belirirler. Makrohalkadaki protonların konumları ve mesafesi bu kaymanın ortaya çıkmasına sebep olur. Metalsiz ftalosiyanınların dikkat çeken bir özelliği, çekirdeğinde bulunan NH protonları, düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) varlığıyla referans TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [58].

2.4 Ftalosiyanınların Genel Sentez Metodları

Ftalosiyanın molekülü, iminoizoindolin yapısındaki H atomlarının metal iyonu ile kolay bir şekilde yer değiştirebilmesinden dolayı periyodik tabloda bir çok metalle kompleks meydana getirebilmektedir. Ftalosiyanın türevi oluşturmak için bir metal tuzu, kaynama noktası yüksek olan bir çözücü içerisinde ftalimid, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril, isoindolindiimin, siyanobenzamid veya 1,2-dibromobenzen bileşiklerinden herhangi birisiyle karıştırılır. Ftalonitril sentezi ile basit ve temiz bir reaksiyon oluştuken, ftalik anhidrit senteziyle daha ucuz ama verimi düşük ve kataliz (üre, borik asit ve ya amonyum molibdat gibi) gerektiren sentezler yapılabilir [59], [60].

2.4.1 Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) Sentezi

Ftalosiyanınların sentezlenmesinde kullanılan ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) bileşiği en çok kullanılan bileşik olup endüstriyel ftalik anhidritin üretimi daha ucuz olduğu için tercih edilmektedir. Yüksek kaynama sıcaklığındaki çözücüler içerisinde ftalonitril bileşiğinin n-hekzanol veya n-pentanol ve DBU gibi kuvvetli bir baz eşliğinde yüksek sıcaklıklarda muamelesiyle siklotetramerizasyonu ile H_2Pc sentezlenir. Başka bir yöntem; çözünmüş lityum içerisinde, ftalonitrilin n-hekzanol veya n-pentanol ile karıştırılmasıyla Li_2Pc elde edilir ve hareketli Li metalinin çıkarılması ile H_2Pc elde edilebilir [61]. H_2Pc 'nin sentez şeması Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



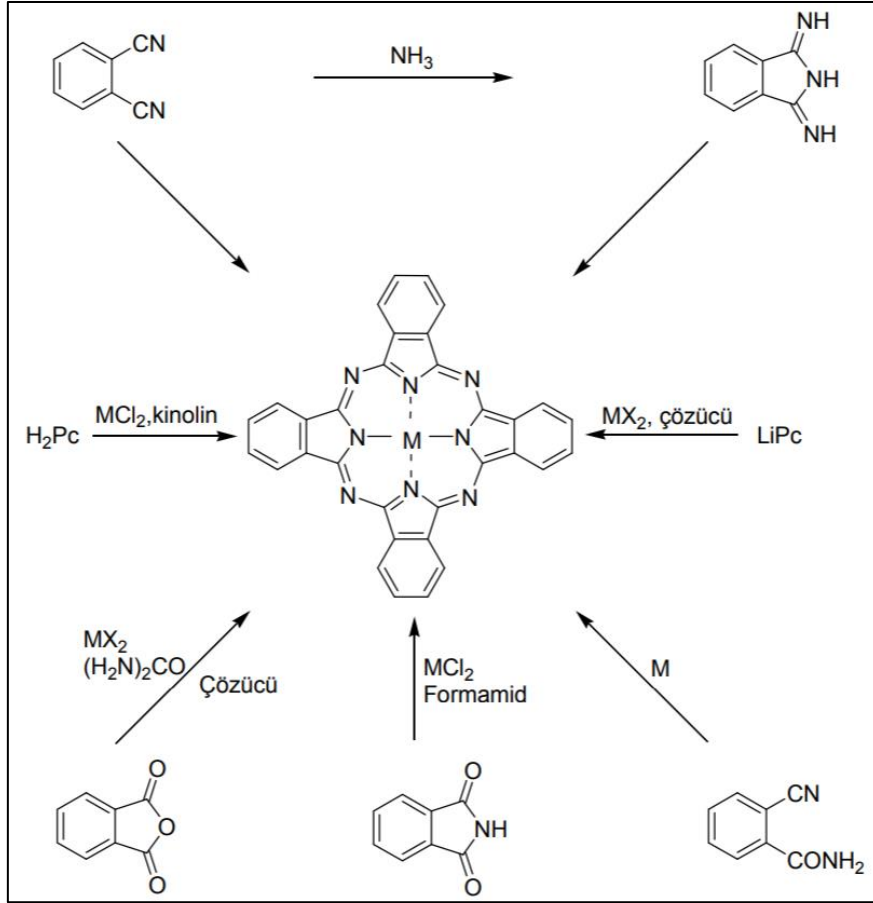
Şekil 2. 6 H₂Pc'nin sentez şeması

Başlangıç maddeleri ve koşulları:

1. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz
2. Hidrokinonla eritme
3. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8- diazabisiklo[4,3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma
4. Amonyak, sodyum metoksit, metil alkolde geri soğutucu altında kaynatma
5. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [59], [62].

2.4.2 Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalloftalosiyeninler, kalıp etkisi (templat etki) gösteren bir metal iyonu ile beraber ftalonitril ya da diiminoizoindolin bileşiklerinin siklotetramerizasyonu sonucu kolayca elde edilebilir. Buna ek olarak MPc, metal tuzu (örneğin çinko (II) asetat ya da nikel (II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı ortamında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da elde edilebilir. MPc sentezlenmesinde diğer bir yol ise, H₂Pc ya da LiPc ile metal tuzu arasındaki reaksiyondur [63]. Metalloftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri Şekil 2.7'de özetlenmiştir.



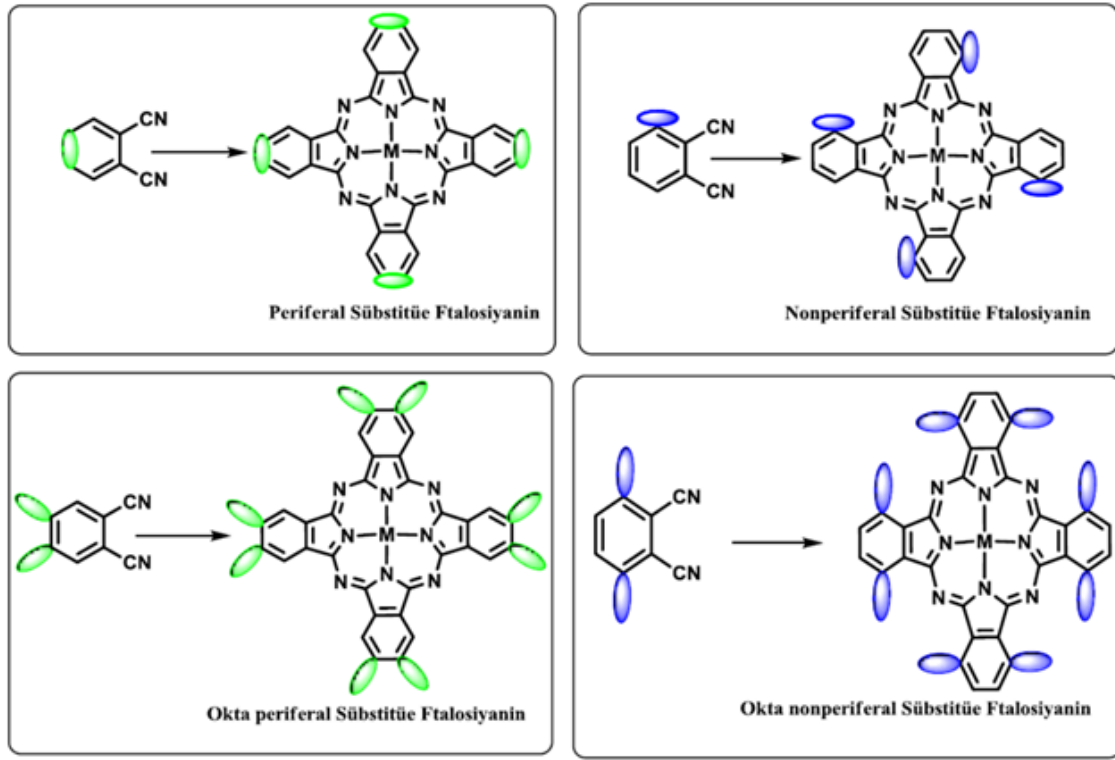
Şekil 2. 7 Metalloftalosiyeninlerin genel elde yöntemleri

Metalloftalosiyeninlerin sentezinde mevcut metal iyonunun templat etkisi ürün veriminin artmasına neden olduğundan, metalli ftalosiyeninlerin elde edilmesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyeninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır [64], [65].

2.4.3 Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi

Başlangıç maddeleri bir sübstitüent içerdiğinde ftalosiyeninler tetra sübstitüe olarak, iki sübstitüent içerdiğinde oktasübstitüe olarak adlandırılırlar. Taşıdıkları grupların aynı olmasına göre simetrik ve farklı olmasına göre ise asimetrik sübstitüe olarak adlandırılırlar. Dört yapısal izomerin karışımı olarak üretilen tetra sübstitüe ftalosiyenin moleküllerini birbirinden ayırma işlemi nadiren yapılan bir durumdur. Buna rağmen; tetra sübstitüe ftalosiyenin molekülleri oktasübstitüe ftalosiyeninlere göre organik çözücülerde genellikle daha iyi çözünürlük özelliği taşırlar [66], [67]. İzomer karışımı özelliğinden dolayı katı haldeki yapının düzenliliğinin düşük olması ve sübstitüentlerin simetrik olmayan yerleşmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment bu özelliğin sebebi olarak düşünülebilir. Ftalosiyeninlerin apolar çözücülerde

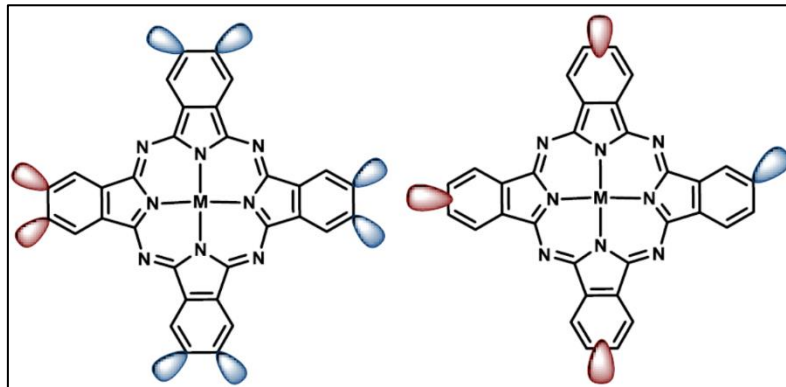
çözünürlüklerini arttırmak, uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo sübstituentlerinin periferik pozisyonlarda bağlanması ile sağlanabilir. Ftalosiyenin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüklerinin artırılması sübstituent olarak kuarterner amonyum, karboksil ve sülfö gruplarının bağlanması ile mümkündür [68]. Tetraaza, tetratiya, pentaoksa, tetraoksamonoaza ve diazaditiya gibi ek makrohalkaların ftalosiyenin moleküllerinin periferik konumlarında olması halinde çeşitli metal ftalosiyenler sübstituentlerin halka üzerine bağlanma konumlarına ve sayılarına göre çeşitli türler oluştururlar [69]. Tetrasübstitüe ftalosiyenin molekülleri periferik ve non-periferik konumda bulunabilirler. Periferik sübstitüe ftalosiyenler elde edilirken 4-sübstitüe ftalonitrilden başlanırken, nonperiferik sübstitüe ftalosiyenler için 3-sübstitüe ftalonitril türevi başlangıç maddesi olarak seçilir. Şekil 2.8 sübstitüsyon pozisyonlarını göstermektedir. Makrosiklik halka üzerinde periferik ve non-periferik sübstituentlerin uzun zincirli olması veya geniş hacimli gruplar içermesi, ftalosiyenin bileşiklerinin çözünürlüğünü genel olarak artırır. Bunlardan başka, ftalosiyenin halkasının merkezinde bulunan metal iyonunun eksenel konumlarına ligandların bağlanması ile çözünürlük artıp yüz-yüze moleküller arası etkileşim azaldığı için bu tarz bileşikler optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilgi çekmektedirler. Kovalent bağlı eksenel ligandlar merkez iyonunun oksidasyon basamağının +3 veya +4 olmasını gerektirip GePc, SnPc ve SiPc'nin oldukça fazla sayıda eksenel sübtitüe türevleri mevcuttur. Metal iyonu ile çok sayıda koordinasyon bağı oluşturabilecek ligandlar MPc'nin piridin ve kinolin içindeki çözünürlüğünü artırır [70].



Şekil 2. 8 Süstitüe ftalosiyenin bileşiklerinin gösterimi

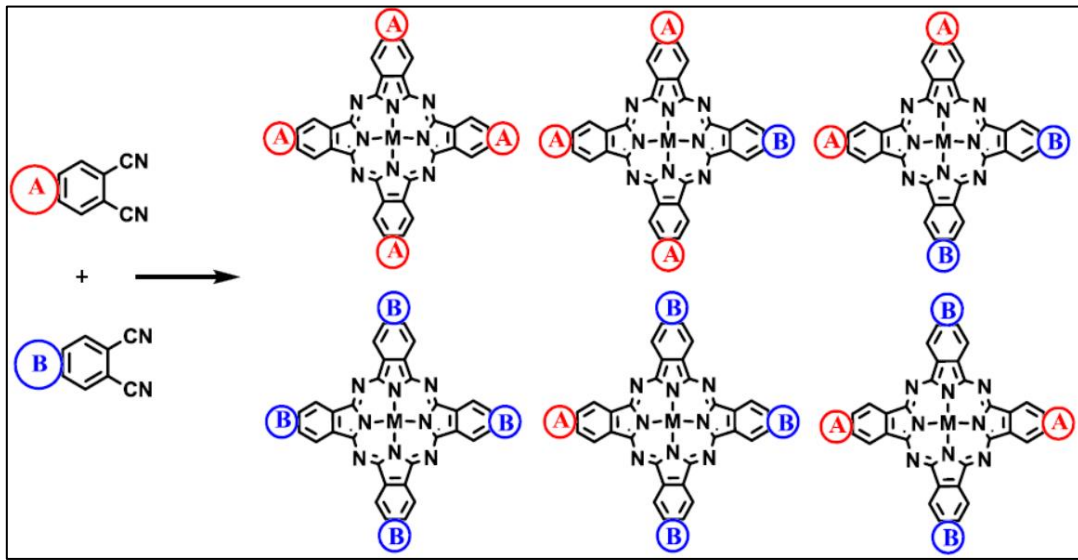
2.4.4 Asimetrik Ftalosiyaninler ve Sentez Metodları

Asimetrik ftalosiyanin oluşması için makrosiklik halkadaki süstitüentlerin farklılık göstermesi gerekir. Şekil 2.9'da sadece periferal ftalosiyaninler için asimetrik yapılar gösterilmektedir. Asimetrik ftalosiyaninler periferal olduğu gibi non-periferal olarak da sentezlenebilir. Aynı zamanda başlangıç ftalonitril türevlerinden birisi periferal diğeri non-periferal pozisyonda süstitüent bulundurursa elde edilen asimetrik ftalosiyanin izomer sayısı çoğalacaktır [71], [72].



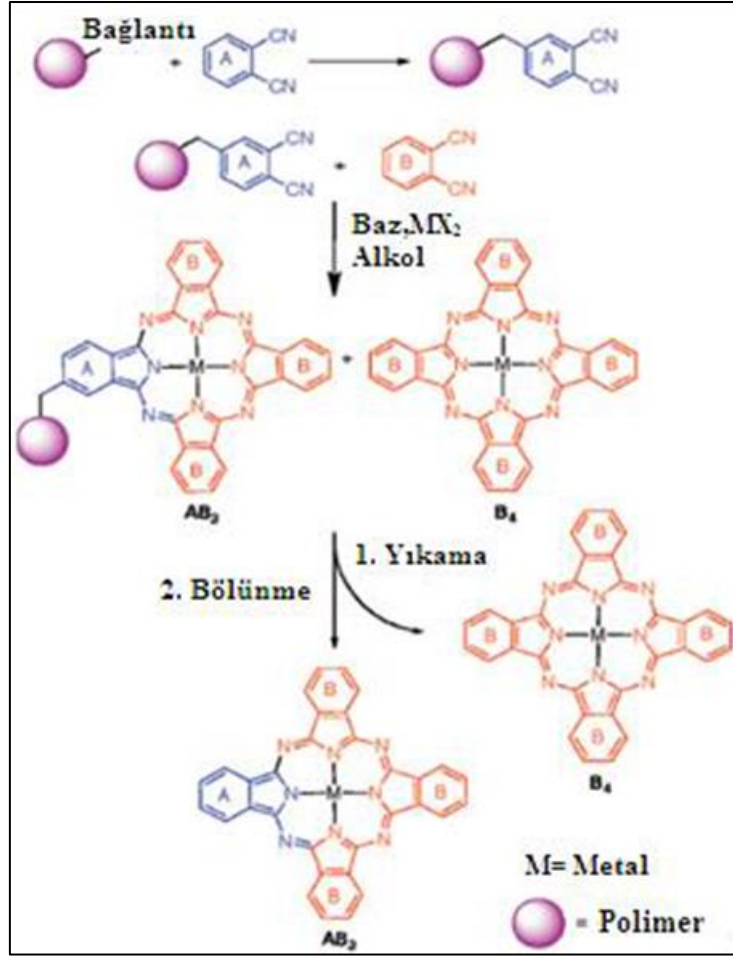
Şekil 2. 9 Asimetrik periferal ftalosiyaninlerin genel gösterimi

Asimetrik sübstitüe ftalosiyeninleri elde etmek amacıyla istatistiksel kondenzasyon yöntemi, polimer destekli yöntem ve son olarak subftalosiyenin yöntemi olmak üzere genellikle üç sentez yöntemi kullanılır. Bu metotlar içerisinde en yaygın olarak kullanılanı ise iki farklı ftalonitrilin veya diiminoizindolinin istatistiksel kondenzasyonudur. Aynı reaktivitede iki farklı ftalonitril türevinin kondenzasyonunda, yaklaşık olarak A_4 , A_3B ve diğer bileşime sahip asimetrik ftalosiyeninler ise sırasıyla %33, % 44 ve % 23 verimle elde edilebilirler. Çözünürlük özellikleri farklı olan ftalonitrillerin kullanılması durumunda sentezi amaçlanan asimetrik ftalosiyenin, çözünürlükleri farklı olan reaksiyon karışımındaki diğer maddelerden daha kolay ayrılabilir (Şekil 2.10) [73].



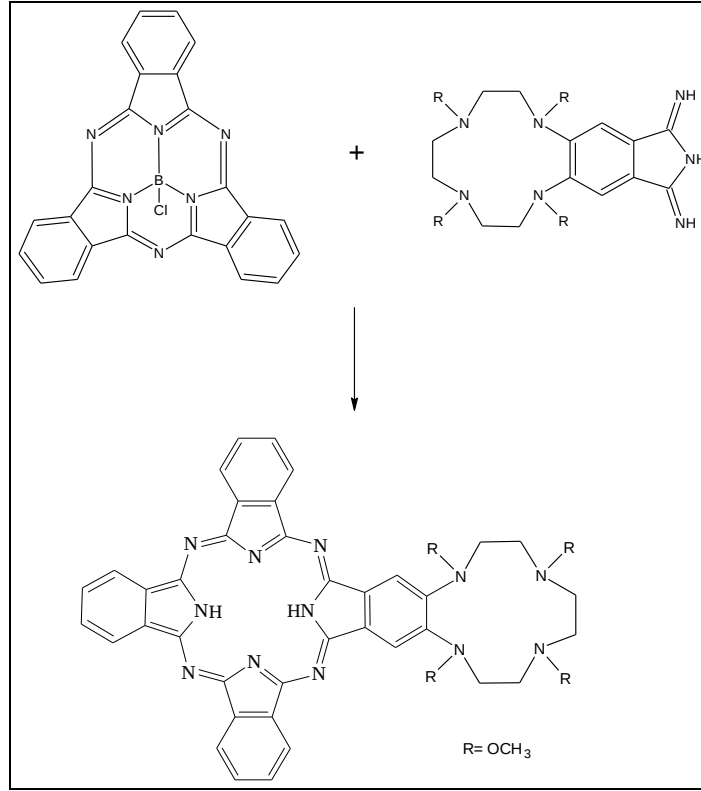
Şekil 2. 10 İstatistiksel kondenzasyon yöntemiyle asimetrik ftalosiyeninlerin elde edilmesi

Başka bir yöntem; fonksiyonel grup içeren bir ftalonitril türevi ile değişik fonksiyonel grup içeren farklı bir polimer zincirine bağlı bir ftalonitrilin kondenzasyonundan meydana gelen ve bağlı olduğu polimerden ayırarak asimetrik ftalosiyenin elde edilmesidir (Şekil 2.11) [74].



Şekil 2. 11 Polimer destekli yöntem ile asimetrik ftalosiyanın elde edilişi

Bir diğer yöntem ise; bor halojenürlerin ftalonitril türevleriyle kondenzasyonundan, bor atomunun üç tane ftalonitril türevi ile halka oluşturmasıyla elde edilen subftalosiyanın bir diiminoizindolin türevi ile muamelesi sonucu meydana gelen asimetrik ftalosiyanın sentezleme yöntemidir (Şekil 2.12) [75].



Şekil 2. 12 Subftalosiyenin yöntemiyle asimetrik ftalosiyanın eldesi

2.5 Ftalosiyanınların Saflaştırılması

Metalli veya metallsiz (MPc ve H₂Pc) ftalosiyanın bileşikleri, 500 °C'den yüksek ve güçlü asitlerde kararlı olduklarından, saflaştırma işlemlerinde klasik uygulamalar yerine çoğunlukla bazı özel saflaştırma yöntemleri kullanılmaktadır [76]. Metallsiz Pc saflaştırılmasında öncelikle molekül derişik sülfürikasit içinde çözölüp tekrar buzlu suda çöktürölerek işlem yapılır. Metallsiz Pc'lerin çözünmediğı şartlarda yeniden kristallendirme yöntemi uygulanamaz ve bu çeşit moleküllere kromatografik metodlarla da saflaştırma işlemi yapılamaz. Farklı çözücüler kullanılarak yıkanabilirler ama çözünmeyen çeşitli safsızlıklar yapıda kalabilir. Ancak ftalosiyanın çeşitlerinin biraz da olsa çözündükleri çözücüler olması durumunda tekrar kristallendirme ve ekstraksiyon uygulamaları ile saflaştırma işlemi gerçekleştirilebilir [77]. Ftalosiyanınların sübstitüe gruplar içermesi halinde çözünürlüğü artabilir. Bu şartlarda kolon kromatografisi uygulanabilir.

Ftalosiyanınların saflaştırma yöntemleri kısaca şöyle sıralanabilir;

- konsantre sülfürik asit içerisinde çözölüp buzlu su içinde çöktürölmesi,

- amino sübstitüe ftalosiyaninlerin derişik HCl içinde çözülp sulu bazla çöktürölmesi,
- jel geçirgen kromatografisi yöntemi,
- çözünmeyen ftalosiyanin komplekslerini farklı çözücülerle yıkayarak çözünebilir safsızlıkların uzaklaştırılması,
- alümina üzerinden kolon kromatografisi yapılarak çözücünün buharlaştırılması ya da tekrar kristallendirilmesi [78].

2.6 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

İlerleyen teknolojiyle beraber sentezlenen yeni metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. Bilhassa periferel ve non-periferel konumlarda değişik gruplar içeren ftalosiyaninlerin eldesi üzerine araştırmalar hızla ilerlemektedir.

Ftalosiyaninler, ticari etkinlikleri, yeşilden maviye değişen canlı renkleri, yüksek kimyasal kararlılıkları ve ışığa olan dayanıklılıkları gibi özellikleri sayesinde çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

Metalli ftalosiyaninlerin redoks özellikleri, yarı iletkenlikleri, optik data tutuculukları, fotodinamik kanser tedavisinde uygulanmaları ve fotoelektrokimyasal, fotovoltaiik hücre üretiminde kullanımları ileri teknoloji alanlarında çalışma olanakları sunar [79]. Teknolojik uygulamada kullanılacak bir ftalosiyanin molekülünün optik, elektronik, iletkenlik, manyetik özellikleriyle arzu edilen niteliklerde olabilmesi için bu bileşiğin önceden tasarlanması ve istenilen özellikler doğrultusunda başlangıç maddelerinin çok iyi belirlenmesi gerekir. Ayrıca ftalosiyaninlerin nanomateriyallerle olan uyumu özelliklerini daha da artırmaktadır. Ftalosiyaninlerin çok geniş bir yelpazeye sahip olan kullanım alanlarından bazıları aşağıda açıklanmıştır.

2.6.1 Pigment ve Boyar Madde Olarak Kullanımı

Ftalosiyaninlerin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını içermesine rağmen, renklerini uzun süre koruma (solmama) özelliği, mavi-yeşil rengin yoğunluğu, boyama etkisinin yüksek ve kimyasal kararlılıklarının güçlü olması sebebiyle boyar madde ve pigment olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Mükemmel boyar maddeler olarak

ftalosiyeninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [50], [80]. Günümüzde endüstrinin artan isteklerini karşılamak üzere ftalosiyeninler, mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton üretilmektedir [81]. Ftalosiyeninler, dış boyalar, otomobil cilaları ve çeşitli tiplerde emülsiyon boya gibi farklı boya çeşitlerinde kullanılmaktadırlar. Boya sistemlerinin dayanıklılığı doğru biçimde formüle edildiğinde istenen standartlara uygun, kristalize olmayan tipleri sentezlenmiştir [82], [83].

2.6.2 Sensör Uygulamalarında Kullanımı

Bazı ftalosiyenin türleri; elektriksel, yarı iletkenlik, optik ve redoks özellikleri sayesinde sensör uygulamalarında kullanılmaktadır [84]. Örneğin halojenler, ozon ve azotdioksit gibi gazların ve organik buharların algılanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [85], [86]. Ftalosiyeninlerin gaz sensörü alanındaki uygulamaları genelde yükseltgen ya da indirgen gazların varlığında elektriksel iletkenliklerindeki değişimlerin izlenmesi esasına dayanmaktadır. Bu anlamda değişik kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninler tercih konusu olabilmektedir. Gaz algılama alanında ftalosiyeninlerin en büyük avantajı bu değişimlerin oda sıcaklığında gerçekleşebilmesidir [87], [88]. Ftalosiyenin moleküllerinin UV-Vis spektrumları, elektron veren veya elektron çeken gazların varlığı durumunda farklılıklar gösterbilmektedir. Söz gelimi, NO_x gazı gibi elektron çekici gazların varlığında renk ince yeşilden kırmızıya dönmekte ve Q bandı daha yüksek dalga boylarına kaymaktadır. Bir-iki saat sonra madde tekrar geri kazanılabildiği için bu çeşit reaksiyon tersinirdir. Ftalosiyenin moleküllerine bu değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve böylece çeşitli organik yarı iletkenlere sahip moleküllerinin hazırlanabilmesi önemli bir avantajdır [89].

Ftalosiyenin moleküllerinin elektrokimyasal ve optik sensörlerdeki uygulamaları, belirli çevre koşullarında sahip oldukları optik, elektriksel ve redoks özelliklerindeki çeşitlilik nedeniyle hızlı bir şekilde artmaktadır. UV-Vis spektrumları, elektron alan veya veren gazlarla etkileşen ftalosiyenin ince filmlerinde değişebilmektedir. Bu özellik, optik gaz sensörlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Organometalik komplekslerin geniş bir kısmını oluşturan B grubu metalli Pc'lerle elektrot yüzeylerinin kimyasal uygulaması elektrokimyasal sensörlerin ilerlemesinde önemli olmuştur.

Isıya ve kimyasallara karşı kararlı olan ftalosiyanın, mikroelektronik teknolojisine uyumlu ince filmlerinin Langmuir-Blodgett ve döndürerek kaplama gibi değişik yöntemlerle hazırlanabilmesi sensör uygulamalarında kullanımlarını artırmaktadır [90].

Geçiş metalli ftalosiyanınlarla elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu elektrokimyasal sensörlerin gelişmesinde önemli bir adım olmuştur. Ftalosiyanınlar ile kaplanmış elektrotlar, çeşitli anorganik, organik, endüstriyel ve biyolojik bileşiğin belirlenmesinde önemli sonuçlar vermiştir. Bu yüzden kobalt gibi bir geçiş metali içeren bazı ftalosiyanınlar ve türevleri redoks sistemlerinin geniş bir aralığında yeterli elektrokatalitik etkiye sahiptirler [91], [92].

2.6.2.1 Gaz Sensörler

Gaz sensörlerde sistem, konsantrasyon, pH, basınç gibi kimyasal girişi elektriksel ya da optik sinyale dönüştüren aygıtlardan oluşmaktadır. Bir kimyasal sensör sistemi temel olarak dört birimden meydana gelir:

- Algılama birimi
- Transduser birimi
- Elektronik birimi
- Örüntü tanıma birimi

Algılama Birimi: hedeflenen moleküllerle etkin bir şekilde etkileşim sonucu fiziksel özelliklerinde değişimler olan “algılayıcı” bir malzemeden oluşur. Bir gaz sensörünün en önemli birimidir. Algılayıcı madde ile hedef moleküllerin etkileşimi, elektron alışverişine, kütle değişimine, optik özelliklerinde değişim meydana getirecek türden veya ısı alışverişine dayalı bir etkileşim olabilir. İyi bir kimyasal gaz sensöründe algılama birimi; kimyasal ve ısı olarak kararlı, ortamdaki gaz molekülleriyle etkileşmesi hızlı ve seçici ayrıca fiziksel özelliklerindeki değişimler kolayca ölçülebilecek büyüklükte olmalıdır.

Transduser Birimi: Algılama biriminin fiziksel özelliklerindeki değişimleri bir başka enerji türüne çevirmekle sorumlu birimdir. Kimyasal sensör tasarımında algılama biriminin fiziksel özelliklerinde oluşan değişimlere uygun nitelikte transduser seçilmelidir. Seçimde en önemli belirleyici etken algılama biriminde elde edilen çıktıdır. Gaz sensörlerinde en çok kullanılan transduser tipi IDT tipi transduserlerdir.

Elektronik Birimi: Transdüserler biriminin ürettiği sinyalin elektriksel bir sinyal olması için gerekli osilator devresi, fark devresi, yükselteç ve besleme devresi gibi devrelerden oluşur. Sensör sisteminde bu birimin sahip olması gereken şart devrenin, özellikle uzun süre kullanımlarında kararlılık göstermesidir.

Örüntü Tanıma Birimi: Burası genellikle bir mikrokontrolör ünitesi ve bilgisayardan meydana gelir. Bu birimin amacı, algılanmak istenen gazların oluşturduğu sinyalleri seviyelerine göre yapay sinir ağları, baş bileşen analizi gibi farklı örüntü tanıma teknikleriyle işleyerek, hangi seviyedeki sinyale hangi gazın neden olduğunu ayırt ederek belirlemektir.

2.6.3 Optik Veri Depolamada Kullanımı

Optik veri depolama; optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılması şeklinde ifade edilebilir. Hem disklerde hem de bantlarda bilgiler manyetik olarak depolanabilmektedir [93]. Son yıllarda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması sayesinde bilgisayar ve müzik endüstrilerinde dikkate değer ilerlemeler gerçekleşmiştir. Çalışmalar genellikle ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanılmak üzere müsait IR absorptör boyalar geliştirme yönünde yoğunlaşmıştır. Ftalosiyanın yarı iletken diyot lazerleri için ispatlanmış uygunluklarıyla ve güçlü kimyasal kararlılıkları ile bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun soluklu optik veri depolanmasında kullanılan ilgi çekici bileşiklerdir. Ftalosiyanın ince bir film haline getirilir ve üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Böylece ortaya çıkan boşlukta optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi meydana gelir [94].

2.6.4 Fotodinamik Terapide Kullanımı

Fotodinamik terapi (PDT) nin temel prensibi fotoalgılayıcının vücuda alınarak hedef dokunun ışına maruz bırakılmasıdır. Böylece doku seçici bir şekilde yok edilir. PDT’de porfirin türü malzemeler tercih edilir. Çünkü bu tür bileşiklerin aromatik kararlılıkları, siglet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri gibi özelliklere sahiptirler [80]. PDT’de tedavinin seçimli olmasının temel etkenleri; fotoalgılayıcı konsantrasyonunun hedef doku ile çevresindeki hedefte olmayan dokuların aynı olmaması, böylece hedef dokunun görünür ışıkla uyarılmasıdır [95], [96], [97].

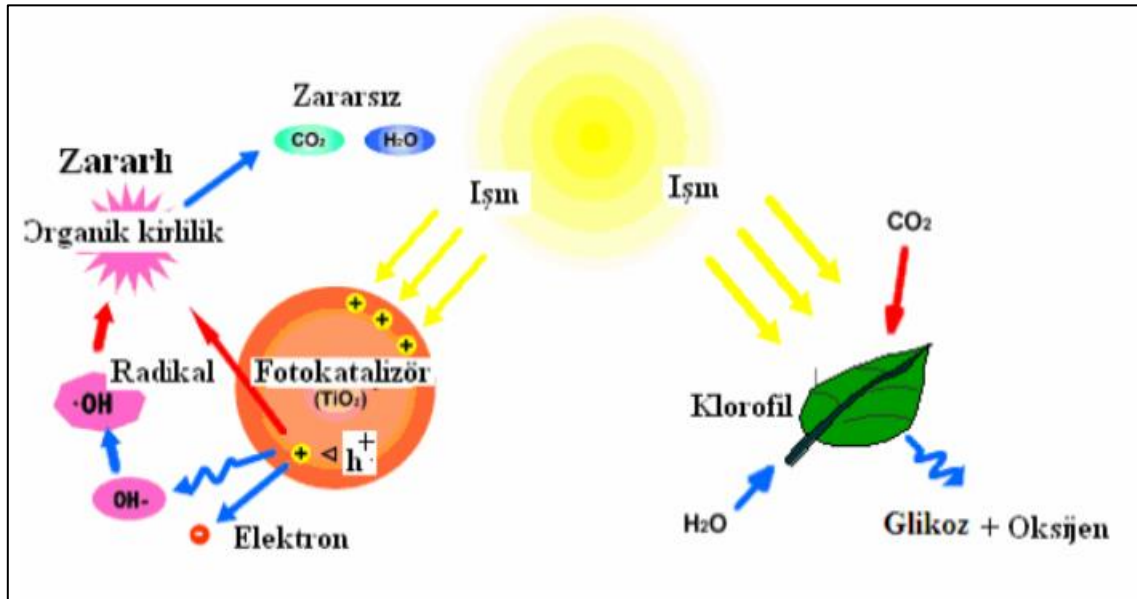
2.6.5 Katalizör

Ftalosiyanin molekülleri redoks-aktif metal iyonları içerdiklerinde önemli birçok reaksiyonu katalizleyebilirler. Homajen katalitik olarak daha fazla tercih edilir. Bu işlemlerde, reaksiyondaki maddeler ile metalli ftalosiyenin aynı çözelti fazında olmalıdır. Katalizörün geri kazanımının kolay olmasından metalli ftalosiyenin katı fazda bulunduğu heterojen işlemler oldukça kullanışlıdır. Birçok oksidasyon tepkimesinde ftalosiyenin katalizör olarak kullanılması oksijenin reaktifliğini artırmaktadır [98], [99].

FOTOKATALİZ-TiO₂

3.1 Fotokataliz

Işık ve katalist varlığında gerçekleşen reaksiyonlara fotokataliz denir. Şekil 3.1'de olduğu gibi, fotokataliz, bitkilerdeki fotosenteze benzer. Fotosentezde klorofil, karbon dioksit ve sudan oksijen üretmek için bir katalizör görevi görür. Güçlü bir fotokatalizör olan klorofil, fotokataliz mekanizmasındaki fotokatalizör olarak düşünülebilir. Fotokataliz sürecindeki fotokatalizör, fotosentez sürecindeki klorofile karşılık gelir [100].



Şekil 3. 1 Yeşil bitkiler tarafından fotosentez ve fotokatalizör tarafından yapılan suyun fotokatalitik ayrışması

Kinetik olarak ağır gerçekleşen fotofiziksel ve fotokimyasal değişimleri termodinamik olarak hızlandıran temel reaksiyonlar olarak tanımlanabilir [101]. Fotokataliz reaksiyonlarında kullanılan, bir reaksiyonu başlatan veya hızlandıran ama reaksiyonun sonunda aynı kalarak

tekrar elde edilen maddeye fotokatalizör denir [102]. Fotokataliz genel olarak atık sulardaki istenmeyen organik (koku ve renk veren) maddelerin temizlenmesi, zehirli maddelerin giderilmesi ve bakterilerin yok edilmesi için kullanılmaktadır. Fotokatalizörlerin yapısı ve özellikleri etkileşeceği maddelere göre farklılık göstermektedir. İyi bir fotokatalizör, çeşitli maddeler üzerinde etkili olabilecek özellikleri içermelidir. TiO_2 , ZnO ve WO_3 bunlara örnek verilebilir [103], [104]. Fotokatalitik sistemlerde, güneş enerjisi kimyasal enerjiye dönüşerek, çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikali meydana gelir ve bu radikal sudaki birçok organik kirletici bileşik ile reaksiyona girerek onları daha zararsız olan CO_2 'e dönüştür [105], [106]. Fotokataliz, kullanılan reaksiyon türüne göre heterojen ve homojen fotokataliz olarak ikiye ayrılır. Homojen fotokatalizde reaksiyon bir fazda oluşurken, heterojen fotokatalizde, reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde oluşur [107], [108].

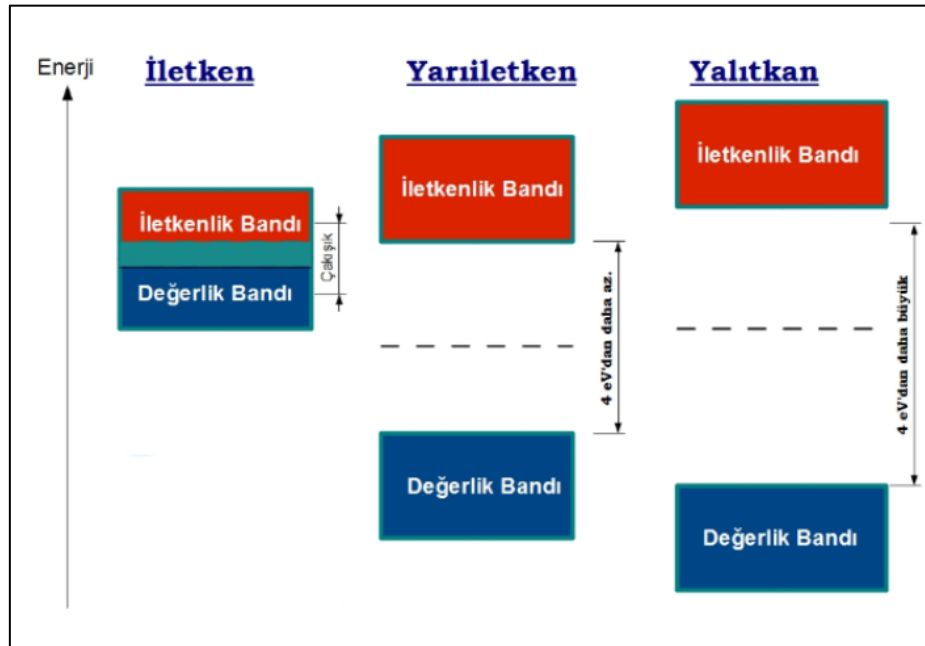
İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Ucuz olmalıdır.
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmelidir (ekonomik anlamda önemli).
- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemelidir.
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmelidir.
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalıdır.
- Toksik olmamalıdır.
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır [109], [110].

3.1.1 Heterojen Fotokataliz

Katalizör kullanıldığında foto reaksiyonun hızlandırılması olarak tanımlanabilir. Örneğin su arıtımı, yükseltgenme, hidrojen transferi ve metal birikimi gibi çeşitli tepkimeleri kapsamaktadır. Bu sebeple son yıllarda homojen katalizlenme sistemlerinin yanı sıra heterojen katalizlenmeye de ilgi artmaktadır [111]. Bu sistemde, organik kirleticilerin parçalanması için katalizör olarak metal oksitler tercih edilmektedir. Örnek olarak; $SrTiO_3$, Fe_2O_3 , In_2O_3 , V_2O_5 , K_4NbO_{17} , WO_3 , MoO_3 , $ZnFe_2O_4$, MoS_2 ve TiO_2 verilebilir. Bu metal oksitler fotokatalizör olarak pestisit ve herbisitler, alifatik veya aromatik bileşikler ya da boyalar gibi çeşitli organik kirleticilerin parçalanmasında kullanılmaktadır [112].

Bant kavramı genel olarak, bir malzemede elektronların işgal edebileceği olası enerji seviyesi olarak düşünülebilir. “Valens (değerlik) elektronları” dış yörüngede yer alan elektronlar olarak tanımlanabilir. Valens bandı (VB), valens elektronlarının bulunduğu en yüksek enerji seviyesindeki bant şeklinde ifade edilebilir. İletkenlik bandı (İB) ise en düşük enerji seviyesinde yer alan ve valens bandının dışında bulunan bant olarak tanımlanmaktadır. İletkenlik bandı ve valens bandı arasında meydana gelen mesafeye yasak bant boşluğu denir [113]. Böylece bantlar arasında bulunan enerji boşluk oranlarına göre malzemeler sınıflandırılır. Valens bandı ve iletkenlik bandı birbirine çok yakın olan maddelere iletken denir. Bu iki bant arasında çok büyük bir enerji farkı olan maddeler ise yalıtkan olarak tanımlanır. Yarı iletken malzemelerde ise bu bant mesafesi yalıtkanlara göre birbirine daha yakındır (Şekil 3.2). Atomik yapılarında dolu bir valens bandına ve boş bir iletkenlik bandına sahip malzemeler yarı iletken özellik içeren malzemelerdir. Valens bandında bulunan elektronların iletkenlik bandına geçmesi ışık, elektrik veya termal gibi bir dış etken nedeniyle meydana gelir. Bunun nedeni ışık olursa bu tür malzemelere “fotokatalizör” denir [114].



Şekil 3. 2 İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri

3.1.2 Fotokatalitik Yarıiletken Malzemeler

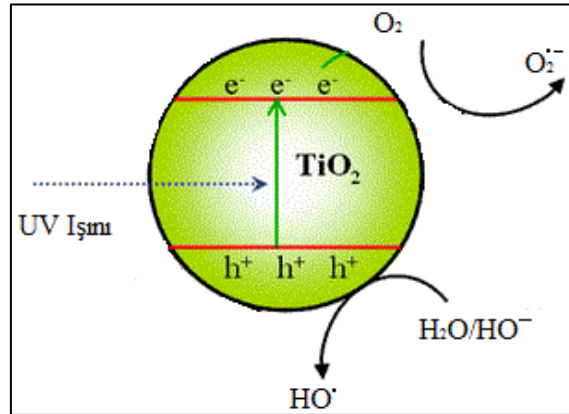
Fotokatalizörler, az enerjili UV ışınları ile etkileşime geçtiği zaman katalizör yüzeyinde güçlü oksitleyici ve indirgen aktif alanlar oluşturan yarı iletkenlerdir. Yüzeye yapışmış mikroorganizmalar, organik kirleticiler ve çok sayıda zararlı bileşikler bu yükseltgen ortamlar

sayesinde kolaylıkla parçalanarak yok edilebilmektedir. Yarı iletken katalizörler vasıtasıyla ışığın absorbe edilerek yüksek enerjili hale gelmesi ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer etmesiyle kimyasal tepkime başlatılır. Elektron ve boşluğun ışığın absorblanması işlemiyle ortaya çıkardığı gerilim, ortamdaki elektron alıcı ve verici moleküler yapılar ile kuvvetli bir etkileşime girerek fotoreaksiyonu tetiklemektedir [115]. Çizelge 3.1 bazı yarı iletkenlerin yasak enerjileri (eV) ve etkili oldukları dalga boylarını (nm) göstermektedir.

Çizelge 3. 1 Yarı iletken metallerin yasak enerjileri (eV) ve etkin dalga boyları (nm).

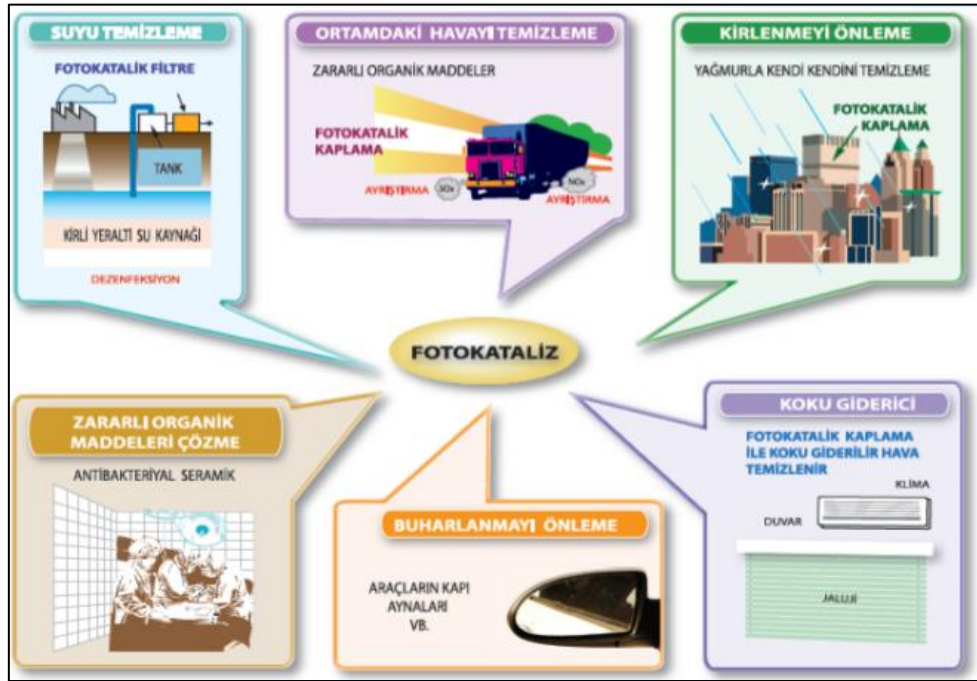
	SiO ₂	GaAs	CdSe	Fe ₂ O ₃	GaP	CdS	WO ₃	TiO ₂	ZnO	SnO ₂	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
eV	1,1	1,4	1,7	2,2	2,3	2,5	2,6	3,2	3,3	3,5	3,4	5,5
nm	1125	887	730	565	540	497	443	387	390	318	520	250

Fotokatalitik bozunma için en çok tercih edilen fotokatalizör titanyumdioksittir (Şekil 3.3).



Şekil 3. 3 Yarı iletken metal oksit partikülü

Bunun sebebi TiO₂'in laboratuvar şartlarında sentezlenebilmesi, toksik olmaması, çevre dostu ve ucuz olması gibi özellikleriyle zararlı kimyasalların uzaklaştırılmasında çok geniş uygulama alanlarına sahiptir ve özellikle çevre dostu olması sebebiyle öteki fotokatalizörlerden daha fazla tercih edilmektedir [116], [117]. Metal oksitler içerisinde en aktif fotokatalitik etkiye TiO₂'in sahip olduğu bilimsel çalışmalar sonucunda bilinmektedir [118]. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi çeşitli alanlarda TiO₂'in fotokatalitik etkisinden faydalanılmaktadır.

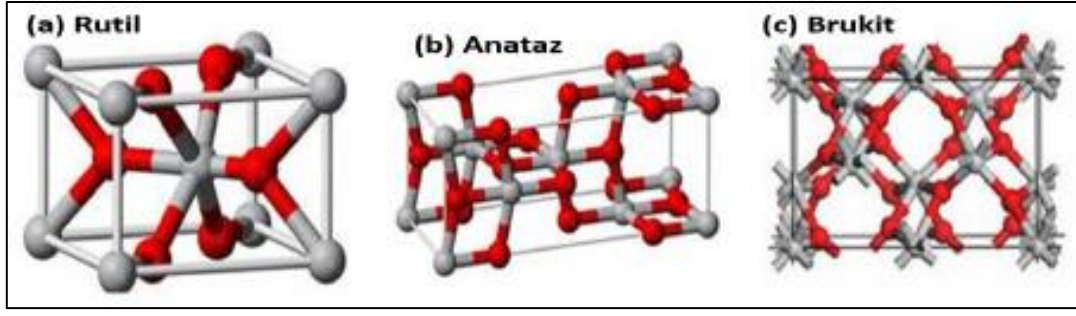


Şekil 3. 4 TiO_2 'in fotokatalitik özelliğinin kullanıldığı çeşitli alanlar.

3.2 Titanyumdioksit (TiO_2) Bileşiğinin Özellikleri

Titanyumdioksit (TiO_2) bileşiği, E171 koduyla anılan bir gıda renklendirici maddedir. Titanyum beyazı olarak da bilinmektedir. Görünür ışığı etkin biçimde dağıtması, boya ve kaplamalara beyazlık vermesi, parlaklık ve opasite özelliklerine sahip olması kullanım alanlarını artırmaktadır. Titanyum tetraklorun saflaştırılması yöntemiyle ham titanyumdioksit elde edilmektedir. Sülfat ve klor uygulamaları olarak işlem iki şekilde yapılmaktadır. Sentetik bir pigment olan ticari TiO_2 saf değildir.

TiO_2 rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç değişik kristal yapıya sahiptir. Anataz ve rutil kristal yapısı tetragonal yapıda, brokit yapısı ortorombik yapıdadır (Şekil 3.5). Anataz faz, yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında rutil faza dönüşen, düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır [119]. Rutil faz ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutil fazın erime sıcaklığı 1858 °C'dir. Çizelge 3.2'de anataz ve rutil fazlarının fiziksel özellikleri verilmiştir [120], [121].



Şekil 3. 5 TiO₂ bileşiğinin kristal faz yapıları [122].

Üç faz arasındaki Gibbs serbest oluşum enerji farklılıkları düşük olmasına rağmen termodinamik açıdan en kararlı olan faz rutil fazdır. Yüzey enerji etkileri çok belirleyici olduğundan TiO₂ fazlarının bağlı kararlılıkları tanecik boyutundan yüksek derecede etkilenir. Zhang ve Banfield tarafından, termodinamik hesaplamalar kullanılarak TiO₂ fazlarının kararlılıkları tanecik boyutlarına göre ifade edilmiştir [122], [123]. Buna göre termodinamik olarak en kararlı yapılara sahip olmaları için anatazın kristal tanecik boyutu 11 nm'den daha düşük, brokit kristal tanecik boyutu 11-35 nm arasında, rutil kristal tanecik boyutu 35 nm'den daha büyük olması gerekmektedir [124], [125].

Çizelge 3. 2 Anataz ve rutil fazın fiziksel özellikleri [123].

Özellik	Anataz faz	Rutil faz
Molekül Ağırlığı (g/mol)	79,88	79,88
Ergime noktası (°C)	1825	1825
Kaynama Noktası (°C)	2500-3000	2500-3000
Işık Absorbsiyonu (nm)	<390	<415
Mhor sertliği	5,5	6,5-7,0
Kırılma İndisi	2,55	2,75
Dielektrik Katsayısı	31	114
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Yoğunluk (g/cm ³)	3,79	4,13
Ti-O Bağ Uzunluğu (Å)	1,94(4)-1,97(2)	1,95(4)-1,98(2)
Örgü Sabitleri (Å)	a=3,784 c=9,515	a=4,593 c=2,958
Molekül/Birim Hücre	4	2
Hacim/Molekül	34,061	31,216
O-Ti-O Bağ Açısı	77,7;92,6	81,2; 90,0
Eg (300 K) (eV)	3,20	3,02
Faz Geçiş Sıcaklığı	600	800

3.2.1 Nano Yapılı TiO₂'in (nano- TiO₂) Sentez Yöntemleri

Nano-TiO₂'in sentez yöntemleri; hidrotermal, sol-gel, solvotermal, sonokimyasal, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, elektro biriktirme ve mikrodalga yöntemleri şeklinde sıralanabilir [124], [125]. Bu yöntemlerden hidrotermal ve sol-jel yöntemleri bu çalışmada kullanıldı.

3.2.1.1 Hidrotermal Yöntem ile Sentez

Hidrotermal yöntem ile nano-TiO₂ sentezi; otoklav olarak bilinen yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlara dayanıklı, sızdırmaz paslanmaz çelik kaplarda gerçekleşir (Şekil 3.6). Bu sistemlerde sıcaklık ve basıncın kontrol edilebilmesi önemli bir özelliktir. Çözücü olarak su veya sulu çözeltiler kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı ve otoklav içerisine yerleştirilen çözeltinin hacmi otoklavın iç basıncını önemli ölçüde etkiler [126], [127].

Hidrotermal yöntem, nanokristal anorganik materyallerin sentez yöntemi olarak verimli ve ekonomiktir [128], [129]. Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen tozlar homojen dağılıma sahip taneciklerdir. Saf ve yüksek kristal yapıya sahiptirler. Sentez işleminde kullanılan kabın özelliğinden dolayı çözücülerde madde kaybı olmaz. Sentez tepkimesi yüksek basınç altında ve 150-250 °C'de gerçekleştiği için sentezlenen maddeler nano boyutlu taneciklerdir [130], [131], [132]. Bu tanecikler yüzeylerinde bir miktar alkoksit (-OR) ve hidroksil (-OH) grupları bulundurlar. Bu gruplar sayesinde nano tanecikler amaca göre polar veya apolar çözücü sistemlerinde şeffaf soler oluşturabilirler. Yöntemin kimyasal sürecinin kontrol edilebilmesi, yüksek sıcaklıkların gerekmemesi, kalsinasyon ve mekanik öğütme gibi ek işlemlerine ihtiyaç duyulmaması gibi avantajları, bu yöntemin kullanımını artırmaktadır. Hidrotermal yöntemin dez avantajı ise; sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav ünitesine ihtiyaç duyulmasıdır [133], [134].

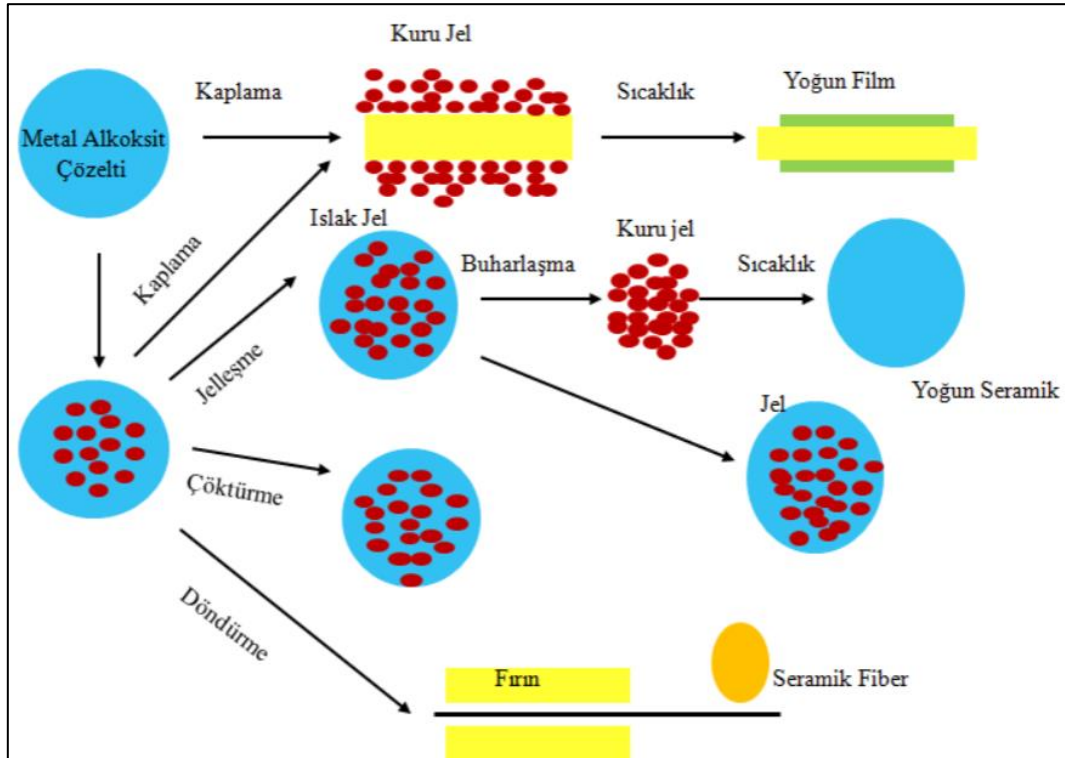


Şekil 3. 6 Hidrotermal sistemlerde kullanılan bir reaksiyon kabının ayrı ve birleşik gösterimi

3.2.1.2 Sol-jel Yöntem ile Sentez

19. yüzyıldan beri kullanılan sol-jel yöntemi, yüksek saflıkta nano boyutlu tozlar hazırlama yöntemlerinden biridir. Oda koşullarında metal alkoksitlerin katalizörlü ortamda başlangıç maddesi olarak kullanılmasıyla gerçekleşen hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Alkoksit çözeltisine belirlenen miktarda asit eklenmesiyle sol; sol çözeltisine su ilavesiyle jel oluşmaktadır. Titanyum(IV) alkoksit gibi başlangıç maddelerinin asit katalizli hidrolizini içeren kondenzasyon reaksiyonları sonucunda değişik TiO_2 nano malzemeleri sentezlenebilir (Şekil 3.7) [135]. 500 °C'den yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılabildiğinden, 31-100 nm boyutunda TiO_2 nano partikülleri hazırlanabilir. Sol-jel yöntemi;

hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesinde düşük sıcaklık kullanılması, moleküler seviyede homojenlik oluşması, organik çözücülerden faydalanılması, deneysel işlemlerin oda koşullarında ve basit cam malzemelerle gerçekleşmesi gibi birçok kolaylığa sahiptir [136], [137], [138]. Fakat reaksiyon sonunda meydana gelen jel, metal alkoksit, oksit hidroksit yapısındadır. Bu jelin, anataz formuna dönüştürülmesi için, oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine maruz bırakılması gerekir. Bu sefer de partikül yüzeyi herhangi bir polar veya apolar grup içermez ve sadece toz şeklinde saf TiO_2 oluşur. Bu tozun fotokatalitik işleminden sonra, istenilen ölçümlerin yapılabilmesi için ortamdan uzaklaştırılması lazımdır ve bu da ortamdan uzaklaştırılan katalizörün yüzey özelliklerinde ve başlangıç miktarında değişiklikler ortaya çıkartır [139], [140].



Şekil 3. 7 Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi

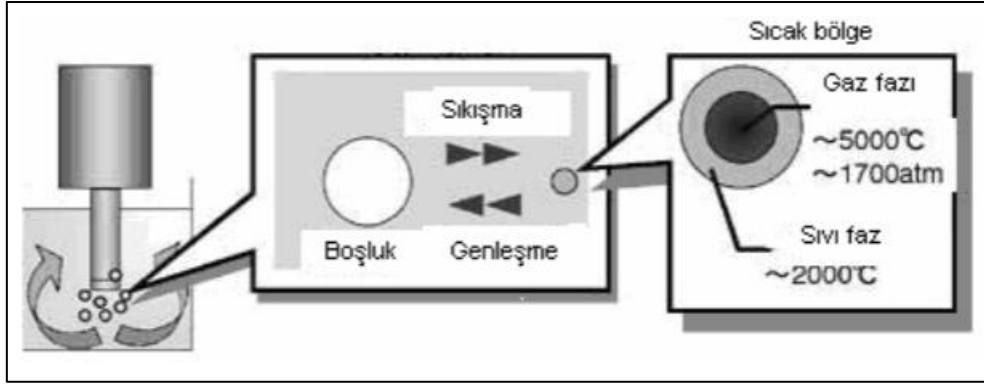
Sol-jel yöntemi; kimyasal olarak kontrol edilebilmesi, çıkış maddelerine kıyasla daha iyi homojenlik oluşması, toz boyutunun mikronun altına inebilmesi ve düşük sıcaklıklarda üretim yapılabilmesi gibi önemli imkânlar sahiptir [141]. Ancak üretilen tozların maliyetinin pahalı olması, kalsinasyon basamağına gerek duyulması, işlem süresinin uzunluğu (aging) gibi dezavantajlara sahiptir [142].

3.2.1.3 Diğer Sentez Yöntemleri

Reflux yöntemi: Reaksiyon, bir yağ banyosu içerisinde ve geri soğutucu kullanılarak yapılır. Hazırlanan çözelti bir balona koyulur, çözücünün kaynama noktasına yakın, nispeten düşük bir sıcaklığa kadar ısıtılarak balona monte edilen geri soğutucu sistem vasıtasıyla açık atmosferde, çözücü yeniden yoğunlaştırılarak tepkime ortamına geri aktarılır. Bu işlem reaksiyon süresini arttırmaktadır. Düşük sıcaklık, düşük maliyet, her laboratuvarında bulunan bir düzenek olması nedeniyle ve kalsinasyon basamağına ihtiyaç duyulmadan nano kristal yapıya sahip taneciklerin sentezlenmesi bu yöntemin avantajları arasındadır [134], [143].

Sülfat yöntemi: Bu yöntemde öncelikle hidrat titanyum oksit sentezlenmesine ihtiyaç vardır. Hidratlı TiO_2 oluşturmak için, ilmenit ($FeTiO_3$) bileşiği sülfürik asit içerisinde çözülmesi ve sonra bir bazla nötrleştirilmesi lazımdır. Bundan sonra süzme işlemi yapılır ve sentezlenen $TiO_2 \cdot nH_2O$ kalsinasyon işlemiyle uygun kristal formundaki TiO_2 oluşur. Kalsinasyon basamağının sonunda ara ürün olarak meydana gelen sülfat ortamdan uzaklaştırılamamaktadır. Sentezlenen TiO_2 tanecikleri geniş yüzey alanı içermelerine rağmen kristal yapılarında çok fazla bozukluk bulunmasından ve tekrar birleşmesi yüzünden etkili fotokatalitik özellik gösterememektedir [144].

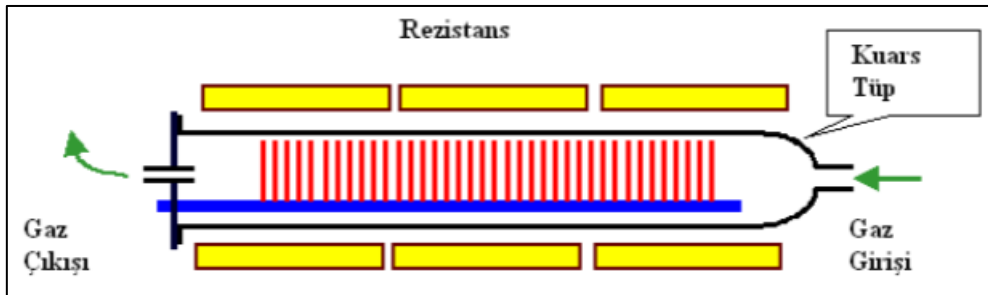
Sonokimyasal yöntem: Sentez, bir sıvı içerisindeki kabarcıkların sırayla oluşumu, büyümesi ve içten patlayarak çökmesiyle biten akustik kavitasyondan doğmuştur. Sıvı içerisinde meydana gelen 5000 °C sıcaklık ve yaklaşık 1700 atm'lik basınca sahip akustik bir boşluk, 10^9 K/sn gibi oldukça hızlı bir soğuma hızına sahiptir. Bu tabaka soğurken boşluğu çevreleyen düşük basınçtaki sıvı filmi neredeyse 2000 °C sıcaklığa sahiptir. Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmin içinde yer alan kimyasalların nano yapıları oluşur [145]. Sıcak kısımda gaz fazına geçen numune genişler ve sonikasyon bölümüne geçirilir. Bu kısımda Şekil 3.8'de gösterildiği gibi genişleyen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karışır ve zamanla şekil alır. Sonokimyasal depozisyon genellikle 3 saatlik sürede, değişen sıcaklıklarda ve inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir.



Şekil 3. 8 Sonokimyasal depozisyon

Solvotermal yöntem: Hidrotermal yöntemden tek farkı çözücünün su içermemesidir. Bazen çözücü olarak yüksek kaynama noktalı organik çözücüler seçilerek daha yüksek işlem sıcaklıklarına ulaşılabilir. Bu yöntemde yüzey aktif madde kullanılarak ya da kullanılmadan TiO_2 nanoparçacıkları veya nanoçubukları elde edilebilir [126].

Kimyasal buhar depolama (CVD): Kapalı bir kap içerisinde, buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı nano bir malzeme ile ısıtılmış malzeme yüzeyinin kaplanması işlemidir (Şekil 3.9). Bu işlem temelde, basıncı istenilen değerlere ayarlanmış buhar fazındaki bir ortamda kimyasal yöntemle kaplama malzemesi üretimine dayanır. Bu yöntemin en önemli avantajı, kaplanan malzemenin homojen olarak yayılarak kaplanmayan bir yerin kalmamasıdır.



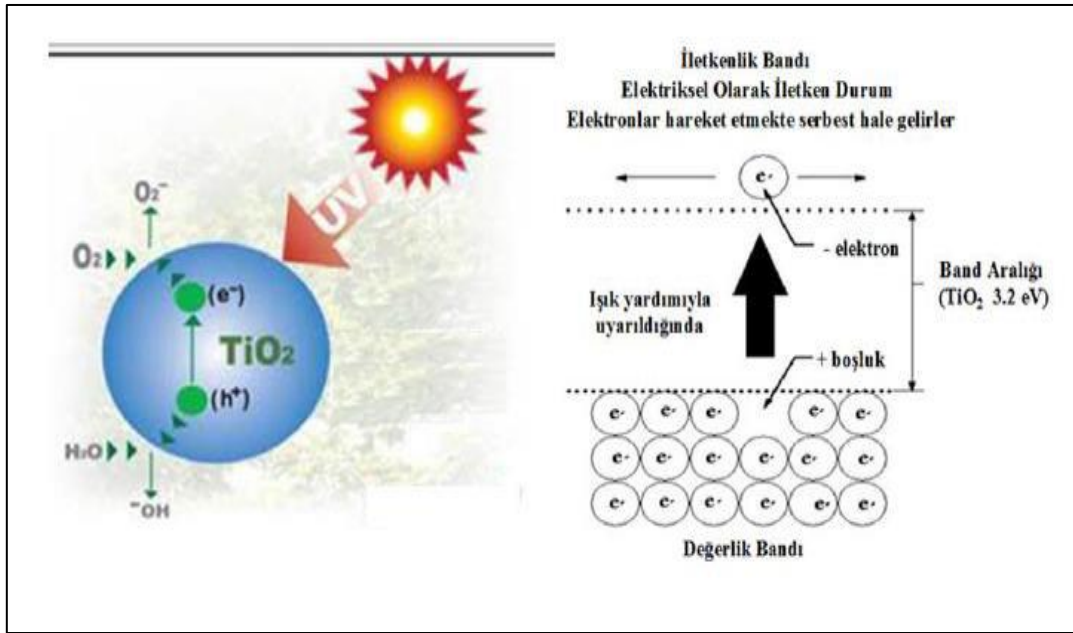
Şekil 3. 9 Kimyasal buhar biriktirme sistemi

3.3 TiO_2 'in Fotokatalitik Özellikleri

TiO_2 fotokatalizörün çok tercih edilen bir yarı iletken olmasının sebebi; toksik ve korozif özellik taşıması, maliyetinin düşük olmasının yanı sıra, termal kararlılığı, uygun bant aralığı ve geniş pH aralığında yüksek fotokararlılık ile çalışabilme olanağı sunmasıdır [126]. TiO_2 'in anataz, rutil ve brokit olmak üzere 3 fazı bulunmaktadır [146]. Bu türlerden anataz faz daha fazla

fotokatalitik aktivite gösterir ve ona göre daha az etkin olan rutil fazları fotokatalizör olarak en çok tercih edilen fazlardır. TiO_2 n-tipi bir yarı iletkenidir. İletkenlik ile değerlik bandı arasında uygun bir enerji farkı olduğundan fotokatalitik uygulamalarda kullanılabilir [147].

Yasak enerji aralığı anataz fazda 3,2 eV ve rutil fazda 3 eV'dir. Bu enerji seviyelerine karşılık gelen ışığın dalga boyu 420 nm ve 385 nm'dir. Bu sebeble, 385 nm'den daha küçük UV ışınları TiO_2 tarafından absorplanabilir. Hedef yarı iletkenin yasak enerji aralığında veya daha büyük fotonların uyarılmasıyla fotokatalitik tepkimeler başlatılır ve sonuç olarak fotokatalizde önemli görevleri üstlenecek elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasıyla yüzeye göç etmesi sağlanır [148].



Şekil 3. 10 TiO_2 nano parçacıklarının UV ışını ile uyarılması sonucu meydana gelen etki mekanizması [16].

Şekil 3.10'da gösterildiği gibi pozitif boşluklar OH^- iyonlarını ya da yüzeydeki suyu oksitleyip $\text{OH}^\cdot$ radikaline dönüştürür. Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip $\text{OH}^\cdot$ radikali metan ve izopren gibi uçucu organik bileşikleri oksitleyerek onları CO_2 , H_2O ve tuzlara parçalar [148]. İletkenlik bandındaki elektronlar titanyum parçacığı üzerine adsorbe olan moleküler oksijen tarafından hızlıca tutulur ve bu durum süperoksit radikal anyonunun ($\cdot\text{O}_2^-$) oluşmasını sağlar. Daha sonra O_2^- radikali H^+ iyonu ile reaksiyona devam ederek hidroperoksi radikalini ($\cdot\text{OOH}$) üretir. Oluşan hidroperoksi radikali indirgen yol izleyerek hidrojen peroksidi (H_2O_2) oluşturur ve H_2O_2 indirgenmeye devam ederek OH^- iyonunu ve $\text{OH}^\cdot$ radikalini oluşturur. Fotokatalistin yüzey alanı ne kadar büyürse yüzeyine adsorbe olacak organik sayısı o kadar artar. Bunun sonucunda fotokatalistin aktivitesi artar [149].

TiO₂'in anataz fazı tüm bu avantajlara sahipken fotokatalizör olarak kullanımını kısıtlayan ve aktivitesini azaltan iki önemli dezavantaja da sahiptir. Bunlardan birincisi, anataz TiO₂ fotokatalizörünün geniş bant aralığı enerjisine (3,2 eV) sahip olmasıdır. Bu geniş bant aralığı yüzünden valens bandındaki elektronları uyarmak için çok fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Bu seferde elektronları uyaracak olan ışının dalga boyunun küçülmesine sebep olur. Yalnızca elektromanyetik spektrumun UV bölgesindeki ışınlar ($\lambda \leq 388$ nm) bu ihtiyacı karşılayabildiği için, güneş ışınlarının yaklaşık %40'lık kısmını içeren görünür ışığın fotokatalitik çalışmalarda kullanımı sınırlanmaktadır. İkinci dezavantaj ise meydana gelen elektron-boşluk çiftlerinin yeniden bir araya gelme zamanının (recombination time) çok kısa olmasıdır (10-100 ns). Bu hızlı birleşmeden dolayı elektron-boşluk çiftlerinin yaşam süreleri azalır. TiO₂ fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitesinin azalmasındaki önemli sebeplerden birisi de budur.

Son zamanlarda bu iki dezavantajın etkilerini en aza indirmek için, TiO₂ fotokatalizörler üzerinde yapılan çok çeşitli bilimsel çalışmalar mevcuttur [150]. Örneğin, fotokatalizör yüzey davranışı değiştirilerek optik veya redoks özelliklerinin geliştirilebilmesi amacıyla yüzeyinin çeşitli yöntemlerle aktif hale getirilmesi söz konusudur [151]. TiO₂ fotokatalizörünün yüzeyini daha aktif hale getirmek için çeşitli malzemeler kullanılmıştır. Bunlara örnek olarak; çok sayıda metal oksitler (SiO₂, WO₃, Al₂O₃, SnO₂) ile heterojen nanokompozitler meydana getirme, yüzeyi metal ile kaplama (Pt, Pd, Au, Zn, Ag), boya (porfirin, ftalosiyenin, Ru-kompleksleri, organik boyalar) ile duyarlaştırma, çeşitli nano malzemeler (karbon nanotüp, fulleren, grafen, zeolit) ile hibrit yapı meydana getirme, metal veya ametal katkılandırma, organik ya da inorganik yüzey adsorbanları (flor, fosfat, polimerler, karboksilik asitler) ile yüzey fonksiyonlaştırma gibi örnekler verilebilir [152].

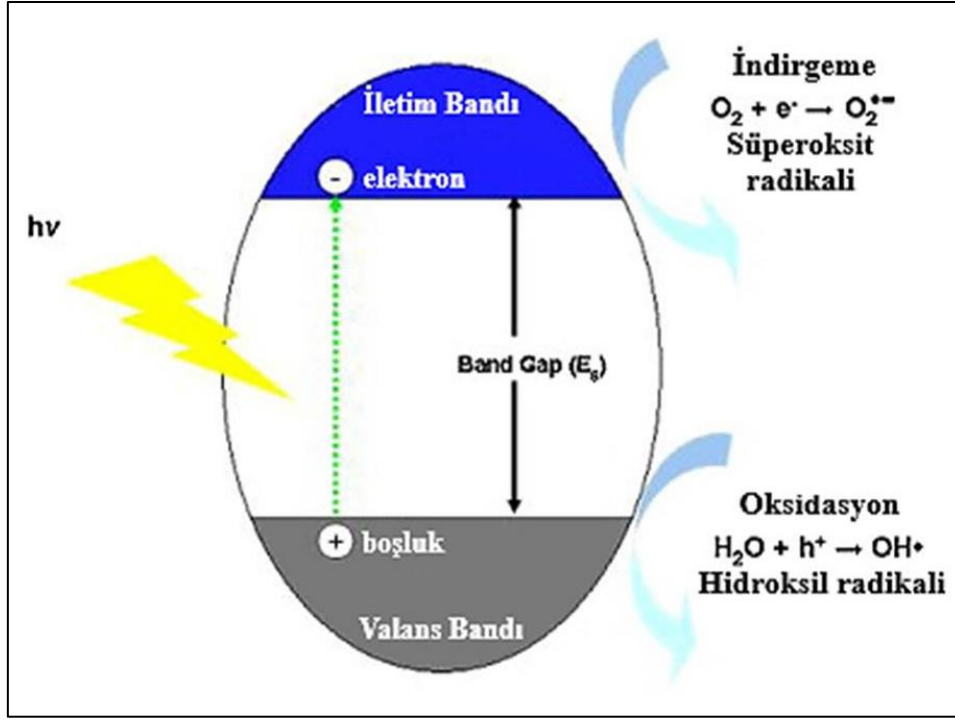
Yapılan uygulama işlemleri fotokatalitik aktivite ile mekanizmayı birbirinden ayrı şekilde etkilemektedir. Bu uygulamalardan bir kısmı elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesini geciktirerek bu türlerin yaşam sürelerinin uzatılması ve böylece radikal gruplarının (OH[•], O₂^{•-}, •OOH) oluşumunu çoğaltabilir. Uygulamaların bazıları ise TiO₂'in geniş bant aralığını küçülterek düşük enerjili görünür ışıktan daha fazla faydalanabilmeyi sağlamaktadır [153].

3.3.1 TiO₂ Fotokatalizörünü Aktif Hale Getirme Yöntemleri

Yapılan birçok araştırma, TiO₂ fotokatalizörünü değişik yöntemlerle aktifliğini arttırarak fotokatalitik aktivitesini yükseltmek amacındadır. Bunun sonucunda görünür bölgede daha fazla etkinlik gösterebilecek aktivitelerin üzerinde çalışılmaktadır [154], [155].

3.3.1.1 Yüzeyde Metal Kaplama

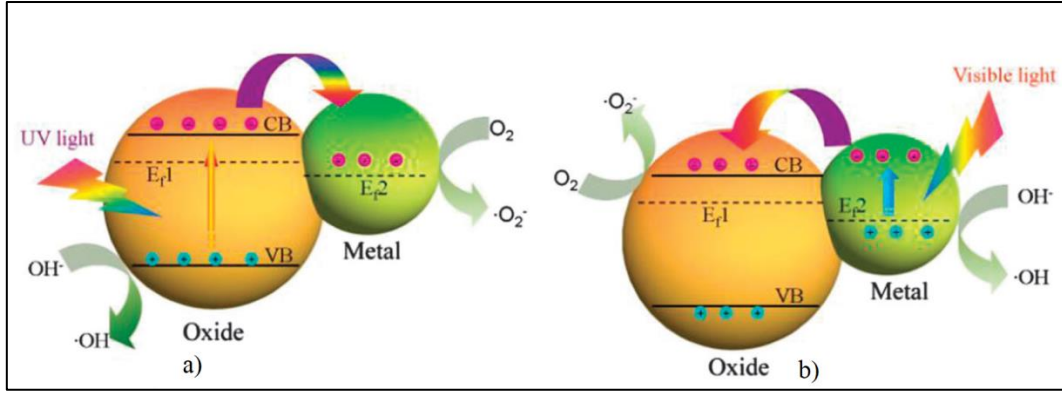
Yüzey kaplama yöntemi; nano boyutlu metaller kullanılarak TiO₂ yüzeyinin kaplanmasıdır ve bu yöntem en çok tercih edilen yöntemlerdendir [156]. Bunun için platin, rutenyum, altın, gümüş, paladyum ve çinko gibi çeşitli metal nanoparçacıkları kullanılmaktadır. TiO₂'in fotokatalitik özellikleri bu metal nanoparçacıklarının ilavesiyle önemli ölçüde değişmektedir. Bu metal nanoparçacıklarının sahip olduğu mükemmel plazmon absorplama özelliği nedeniyle, görünür ışıktaki çalışan fotokatalizörlerde kullanılabilirliğini sağlamaktadır (Şekil 3.11). Örneğin altın metali TiO₂ fotokatalizörü ile birleştiğinde, elektronların foto uyarılmış altın nanoparçacıklarından ($\lambda > 420$ nm) TiO₂'in iletkenlik bandına geçerek yükseltgenen bu altın nanoparçacıklarının yaklaşık 550 nm olan spesifik absorpsiyon bandında azalma oluşur ve sonra alkol gibi bir elektron vericinin de eklenmesi ile bant tekrar eski haline geri döner [150], [157]. Yapılan çalışmalar Au/TiO₂ fotokatalizör sisteminin görünür ışıktaki meydana getirdiği aktivitenin metal nanoparçacıkları civarındaki elektrik alanının artmasından kaynaklandığını göstermektedir [158], [159].



Şekil 3. 11 TiO₂-metal sisteminin görünür ışık altındaki yük transfer mekanizmaları

3.3.1.2 Yarı İletkenler İle İkili Heterojen Kompozitler Meydana Getirme

Fotokatalitik aktiviteyi artırmak amacıyla uygulanan diğer bir yöntem, geniş-geniş bant aralıklı veya geniş-dar bant aralıklı yarı iletken-TiO₂ heterojen kompozit sistemlerdir. Bu yöntemde özellikle yarı iletken oksitler ve yarı iletken sülfürler kullanılmaktadır. İki farklı bant seviyesi içeren farklı yarı iletkenler kolaylıkla birbirleriyle bütünleşir ve yeni bir potansiyel oluşturabilirler. Bu heterojen sistemlerinin elde edilmesi 2 aşamada meydana gelir. Birinci aşama, yüzeyi kaplanacak TiO₂ nanoparçacıklarının ana destek yapısı olarak hazırlanması, ikincisi ise yüzeye kaplanacak yarıiletkenin yüzeyde kontrollü bir şekilde artırılmasıdır. Yüksek etkili bir kompozit yapı meydana getirmek için TiO₂ yüzeyine yarı iletkenin homojen olarak dağıtılması en önemli kısımdır. Bu yöntemde yarı iletken oksit olarak WO₃, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SnO₂ ve yarı iletken sülfür olarak da PbS, CdS, Bi₂S₃ kullanılmaktadır [157]. UV ışık altında çalışan geniş-geniş bant aralıklı ikili kompozit yapılarının ve görünür ışık altında çalışan geniş-dar bant aralıklı ikili kompozit yapılarının çalışma mekanizmaları şematik olarak Şekil 3.12'de gösterilmektedir [150].



Şekil 3. 12 a) Geniş-geniş b) geniş-dar bant aralıklı ikili yarıiletken kompozitler

3.3.1.3 Metal veya Ametal Ekleme (Doping)

Bu yöntemin temel amacı, elektron-boşluk çiftlerinin bir araya gelme sürelerini uzatarak bant aralığında kusurlu bölgeler oluşturmak ve fotokatalizörün görünür ışıktaki aktif hale geçmesini sağlamaktır [145]. Doplama olarak da bilinen bu uygulamada katkılandırıcı madde (dopant) olarak çeşitli soy ve geçiş metalleri veya ametaller tercih edilebilir. Seçilen dopant türü, yeni fotokatalizörün aktivitesinin belirlenmesinde önemli bir etkidir. Örneğin kloroformun UV ışık ($\lambda > 330\text{nm}$) altındaki fotokatalitik ayrıştırılmasında Fe^{+3} , Ru^{+3} , V^{+4} , Mo^{+4} , Os^{+3} , Re^{+5} , Rh^{+3} gibi iyonlar ile doplama fotoaktiviteyi büyük ölçüde yükseltirken, Co^{+3} , Al^{+3} iyonları ile doplama fotoaktiviteyi düşürmektedir [159]. Soy metallerin doplanması, geçiş metallerinin doplanması oranına göre daha az tercih edilmektedir. Platin, altın ve gümüş gibi soy metaller daha çok nanoparçacık olarak yüzeye kaplama yönteminde fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [157].

3.3.1.4 Yüzey Adsorbanları ile Etkin Hale Getirme

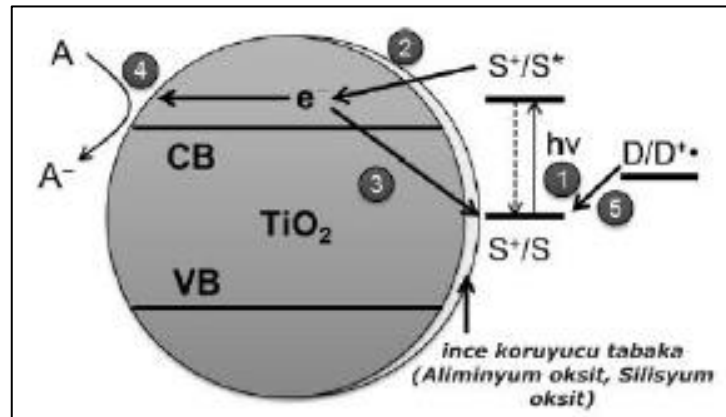
Farklı organik ve inorganik yüzey adsorbanları tercih edilerek metal oksit yüzeylerinin (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , Al_2O_3) daha etkin hale getirilmesi, en güncel ve yaygın olarak kullanılan yüzey fonksiyonlaştırma uygulamalarındandır. Bu yöntem temelde, aktif hale getirilen atom veya moleküllerin, metal oksit yüzeylerine kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) yoluyla meydana gelmektedir. Fonksiyonlu grup ligandlarının TiO_2 yüzeyine kemisorpsiyonu, ligand değişimi veya ligand oluşumu (tekdişli, çokdişli ve şelat olarak) halinde çeşitlenebilmektedir [160].

En çok tercih edilen inorganik yüzey adsorbanları genellikle florür, iyodat, fosfat, sülfat ve karbonat iyonları olurken, organik yüzey adsorbanları olarakta karboksilik asitler (formik asit, asetik asit, benzoik asit, okzalik asit vb.), aminler, alkinler, alkenler, alkoller, aldehit ve

ketonlar, aromatik bileşikler (piridin, katekol), yüzey aktif maddeler (Triton X-100 vb.) ve çeşitli polimerler (polianilin, politiyofen) kullanılmaktadır [145], [161].

3.3.1.5 Boya ile Hassaslaştırma

TiO₂'in organik ya da inorganik boyaarla görünür ışığa karşı hassas hale getirilerek yeni fotokatalizörlerin güneş pilleri veya suyun fotokatalitik olarak ayrıştırılmasında kullanılması bilimsel çalışmalarda geniş bir yer kaplamaktadır [145]. Uygulama için daha çok metal içermeyen organik boyalar (Kumarin 343, rodamin B, acid orange 7) veya metal kompleksi boyalar (rutenyum ve kalay-porfirin kompleksleri) tercih edilmektedir. Bariyer görevi görecekt koruyucu ince bir oksit tabakasıyla TiO₂ parçacıkları kaplanır. Bu kaplama elektronların valens bandındaki boşluklara geri dönmesini engellemek için yapılır. TiO₂'in boya ile hassaslaştırılarak görünür ışıkta ($\lambda \geq 400$ nm) 5 basamak şeklinde gerçekleşen fotokimyasal reaksiyon mekanizması şematik olarak Şekil 3.13'de verilmektedir.



Şekil 3. 13 TiO₂'in boya ile hassaslaştırılmasıyla görünür ışık altında fotokimyasal reaksiyon mekanizması

HEDEFLenen MOLEKÜLLERİN SENTEZİ**4.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar****4.1.1 Kullanılan Cihazlar**

Çizelge 4. 1 Kullanılan Analiz Cihazlarının Listesi

Infrared spektrometresi (FT-IR)	Perkin Elmer Spektrum One Spektrometre
Ultraviyole-Vis spektrofotometresi (UV-Vis)	Shimadzu 2001 Mor ötesi (UV) spektrofotometre
¹ H-NMR spektrometresi	Varian UNITY INOVA 500 MHz spektrometre
Elementel analiz	Thermo Electron Corporation Flash EA 1122 Series
LC-MS Kütle spektrometresi	6530 Q-TOF LC/MS Agilent + Agilent HPLC
MALDI-TOF Kütle spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spektrometre
Analitik terazi	Ohaus Analitik Terazi
Evaporatör	Heidolph VV 2000
Distile su cihazı	Maxima Ultra-Pure Water
Ultraviyole lamba	UV-Vis model, 50 Hz UVP

Çizelge 4. 1 Kullanılan Analiz Cihazlarının Listesi (devamı)

Erime noktası tayini cihazı	Electrothermal IA 9100 dijital erime noktası cihazı
Toz X-ışınları kırınımı cihazı	Rigaku Geigerflex D Max/B Model
Elektron mikroskobu cihazı	Phillips XL-30S FEG-SEM
EDS cihazı	Phillips XL-30S FEG-SEM EDAX
Yüzey alanı ölçümleri cihazı	Quantachrome NOVA Touch LX4
Sensör akımının değişimi	Keithley model 617 elektrometresi
Veri toplama sistemi	Bilgisayara bağlı IEEE-488 veri toplama

4.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasallardan; N,N-dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), sülfürik asit (H_2SO_4), tetrahidrofuran (THF), diklormetan (DCM), kloroform ($CHCl_3$), n-hekzan, n-hekzanol, metanol (MeOH), etanol (EtOH), sodyum hidroksit (NaOH), aseton, hidroklorik asit (HCl) çözeltisi, izopropilalkol ve dietileter çözücüler ile moleküler sieve, kolon kromatografisi için silikajel 60 (0.04-0.063 mm) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) için silikajel alüminyum tabaka (20x20 cm) Merck firmasından satın alındı.

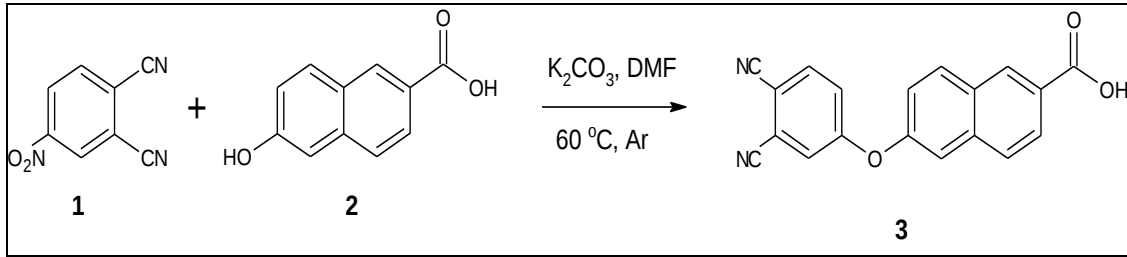
4-nitroftalonitril, 6-hidroksi-2-naftoik asit, 2,4-di-tert-bütilfenol, potasyum karbonat (K_2CO_3), çinko(II) asetat, kobalt(II) klorür, bakır(II) klorür, nikel(II) asetat, 1,8-diazabisiklo(5.4.0) undek-7-en (DBU), titanyum(IV) izopropoksit ve metilen mavisi (MB) maddeleri Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Tüm kimyasallar yüksek saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı.

4.2 Ligandların Sentezi

4.2.1 4-(6-karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (3)

0.98 g (5,66 mmol) 4-nitroftalonitril (**1**) ve 1,06 g (5,66 mmol) 6-hidroksi-2-naftoik asit (**2**), 40 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. Üzerine 2,35 g (16,98 mmol) K_2CO_3 eklendikten sonra reaksiyon, argon atmosferinde 60 °C sıcaklıkta 76 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak 200 mL buzlu su üzerine dökülerek başlangıçta

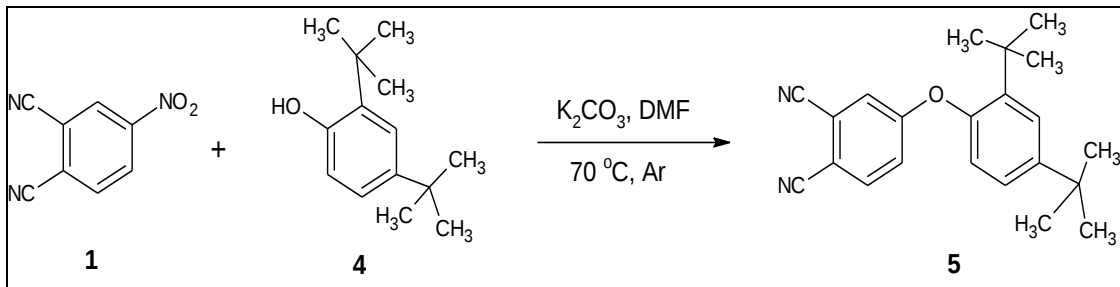
12-13 arasında olan reaksiyon pH'ı, 0,2 M HCl asit çözeltisinin damla damla ilavesiyle 1'e ayarlandı. Oluşan pudra rengindeki çökelti süzüldü ve bol suyla nötralleşinceye kadar yıkanarak metanol-su karışımından kristallendirildi. Oda sıcaklığında kurutuldu. Sentezlenen madde aseton, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMF, DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: %75 (1,33 g); E.N. 248 °C. $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (314,294 g/mol) için elementel analiz: Teorik: C, 72,61; H, 3,21; N, 8,91; Bulunan: C, 72,30; H, 3,11; N, 8,60%; Bileşiğe ait FT-IR, ^1H -NMR ve LC-MS sonuçları 5. Bölüm'de açıklandı.



Şekil 4. 1 3 numaralı bileşiğin sentez reaksiyonu

4.2.2 4-(2,4-di-tert-bütilfenoksi) ftalonitril (5)

1,73 g (10 mmol) 4-nitroftalonitril (1) ve 2,06 g (10 mmol) 2,4-di-tert-bütilfenol (4), 40 mL kuru DMF içerisinde çözülerek üzerine 5,20 g (38 mmol) K_2CO_3 eklendi. Reaksiyon karışımı, argon atmosferinde 70 °C'de 76 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutularak 200 mL soğuk su üzerine döküldü. Oluşan krem rengi çökelti süzülerek bol suyla nötralleşinceye kadar yıkandı ve metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oda sıcaklığında kurutuldu. Sentezlenen madde aseton, DMF, THF, CHCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 2,5 g (%78); E.N 150 °C, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (332,439 g/mol) için elementel analiz: Teorik: C, 79,48; H, 7,28; N, 8,43; Bulunan: C, 79,40; H, 7,34; N, 8,39%; olup literatür [162] ile uyumludur. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H -NMR ve LC-MS sonuçları 5. Bölüm'de açıklandı.



Şekil 4. 2 5 numaralı bileşiğin sentez reaksiyonu

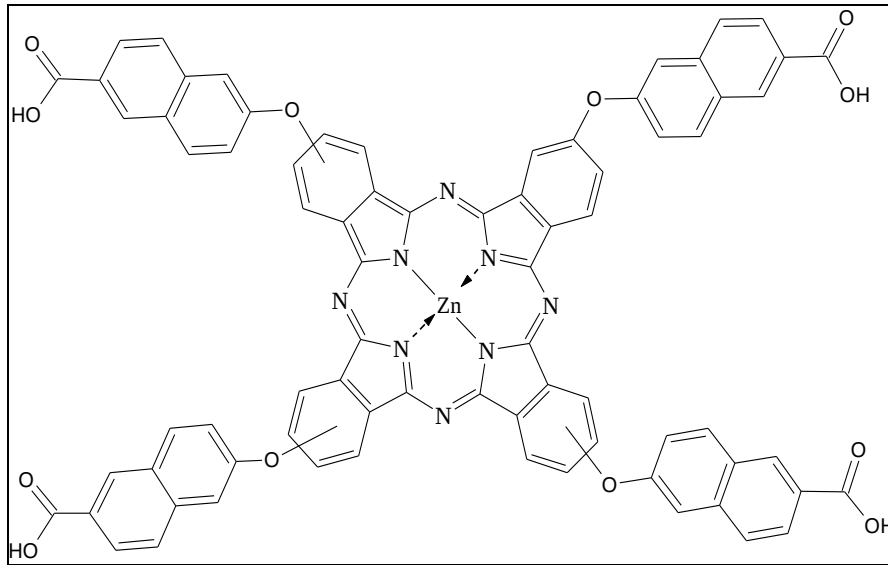
4.3 Ftalosiyanin Moleküllerinin Sentezi

4.3.1 Simetrik Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi

Çalışmanın ikinci kısmında, **3** nolu ftalonitril türevi kullanılarak simetrik tetra sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanin kompleksleri sentezlenerek karakterize edildi.

4.3.1.1 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyaninato-çinko(II)] (**6**)

100 mg (0,318 mmol) **3** bileşiği ve 15,0 mg (0,079 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, 1 mL kuru DMF içerisinde çözülerek 4 damla DBU ilave edildikten sonra argon atmosferinde 170 °C' de 24 saat yağ banyosunda ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından metanol ve etanolde defalarca yıkandı. Oda sıcaklığında 3 gün kuruması beklendi. Oluşan koyu yeşil renkli madde DMF ve DMSO içerisinde çözünmektedir. Verim: 47 mg (%45), E.N.>200 °C, $\text{C}_{76}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ (1322,58 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve MALDI-TOF MS sonuçları 5. Bölüm'de açıklandı.

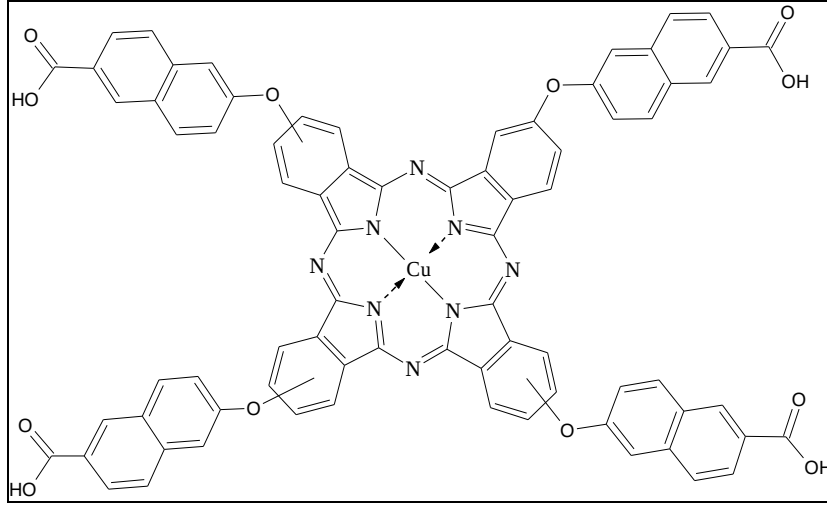


Şekil 4. 3 Simetrik çinko(II) ftalosiyanin molekülü (**6**)

4.3.1.2 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyaninato-bakır(II)] (**7**)

100 mg (0,318 mmol) **3** bileşiği, 10,7 mg (0,079 mmol) susuz CuCl_2 ve 4 damla DBU ile 1 mL kuru DMF içinde, argon gazı altında 170 °C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışım 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından metanol ve etanolde defalarca yıkandı. Oda sıcaklığında 3 gün kuruması

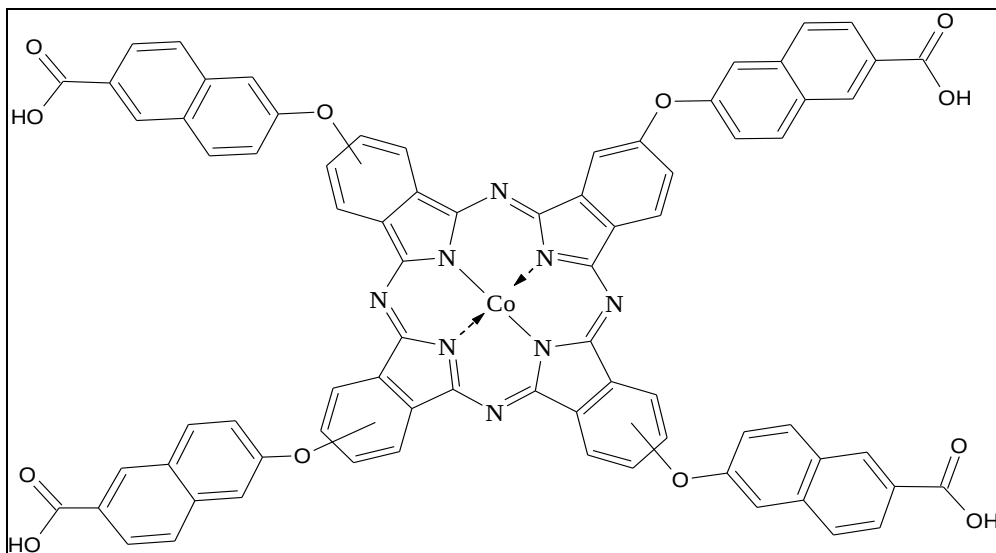
beklendi. Mavi renkli ürün elde edildi. Elde edilen ürün DMF ve DMSO içerisinde çözünmektedir. Verim: 39 mg (%37), E.N.> 200°C. $C_{76}H_{40}N_8O_{12}Cu$ (1320,72 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR ve MALDI-TOF MS sonuçları 5. Bölüm’de açıklandı.



Şekil 4. 4 Simetrik bakır(II) ftalosiyenin molekülü (7)

4.3.1.3 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyaninato-kobalt(II)] (8)

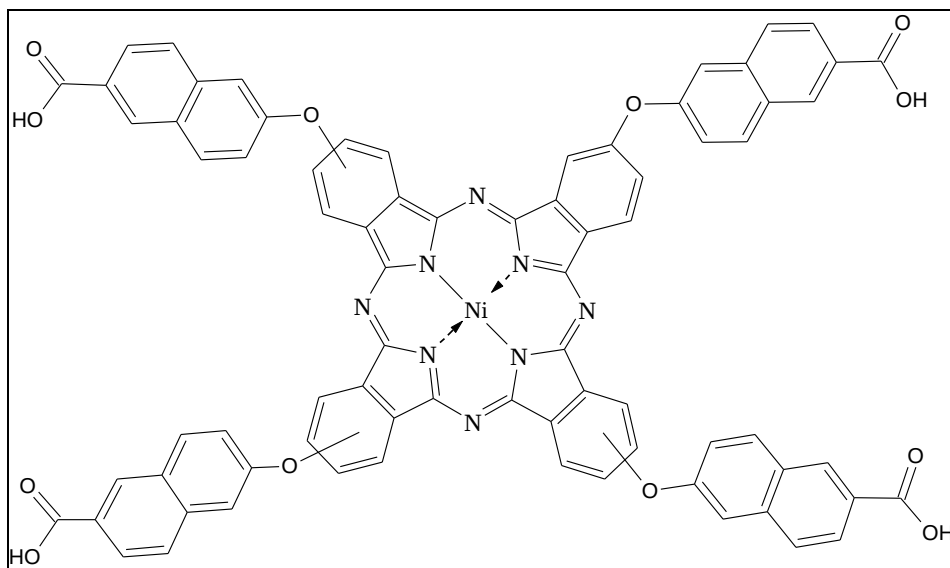
100 mg (0,318 mmol) **3** bileşiği, 10,3 mg (0,079 mmol) susuz $CoCl_2$ ve 4 damla DBU ile 1 mL kuru DMF içinde, argon gazı altında 170 °C’de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışıma 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirme yapıldı. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından metanol ve etanolde defalarca yıkandı. Parlak mavi renkli ürün elde edildi. Ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen ürün DMF ve DMSO içerisinde çözünmektedir. Verim: 40 mg (%38), E.N.> 200 °C. $C_{76}H_{40}N_8O_{12}Co$ (1316,11 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR ve MALDI-TOF MS sonuçları 5. Bölüm’de açıklandı.



Şekil 4. 5 Simetrik kobalt(II) ftalosiyanin molekülü (8)

4.3.1.4 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyaninato-nikel(II)] (9)

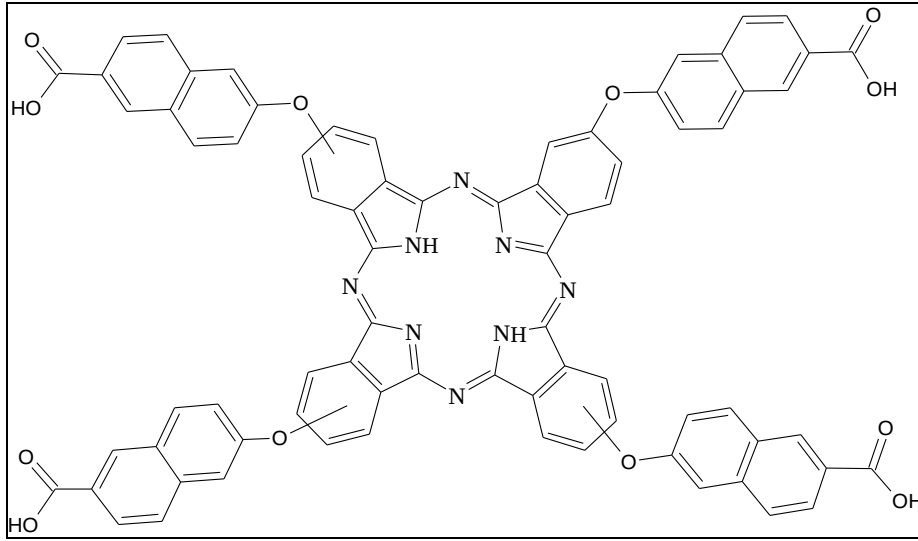
100 mg (0,318 mmol) **3** bileşiği, 14,0 mg (0,079 mmol) susuz $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ ve 4 damla DBU ile 1 mL kuru DMF içinde, argon gazı altında 170 °C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışım 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından metanol ve etanolde defalarca yıkandı. Yeşil renkli ürün elde edildi. Ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen ürün DMF ve DMSO içerisinde iyi çözünmektedir. Verim: 45 mg (%44), E.N.> 200 °C. $\text{C}_{76}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ni}$ (1315,27 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve MALDI-TOF MS sonuçları 5. Bölüm'de açıklandı.



Şekil 4. 6 Simetrik nikel(II) ftalosiyanin molekülü (9)

4.3.1.5 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi))-ftalosiyenin] (10)

100 mg (0,318 mmol) **3** bileşiği, 4 damla DBU ile 1 mL kuru DMF içinde, argon gazı altında 170°C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışım 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından metanol ve etanolde defalarca yıkandı. Mavi-yeşil renkli ürün elde edildi. Ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen ürün DMF ve DMSO içerisinde iyi çözünmektedir. Verim: 21 mg (%21), E.N. >200°C. C₇₆H₄₂N₈O₁₂ (1259,19 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF MS sonuçları 5. Bölüm'de açıklandı.



Şekil 4. 7 Simetrik metalsiz ftalosiyenin molekülü (10)

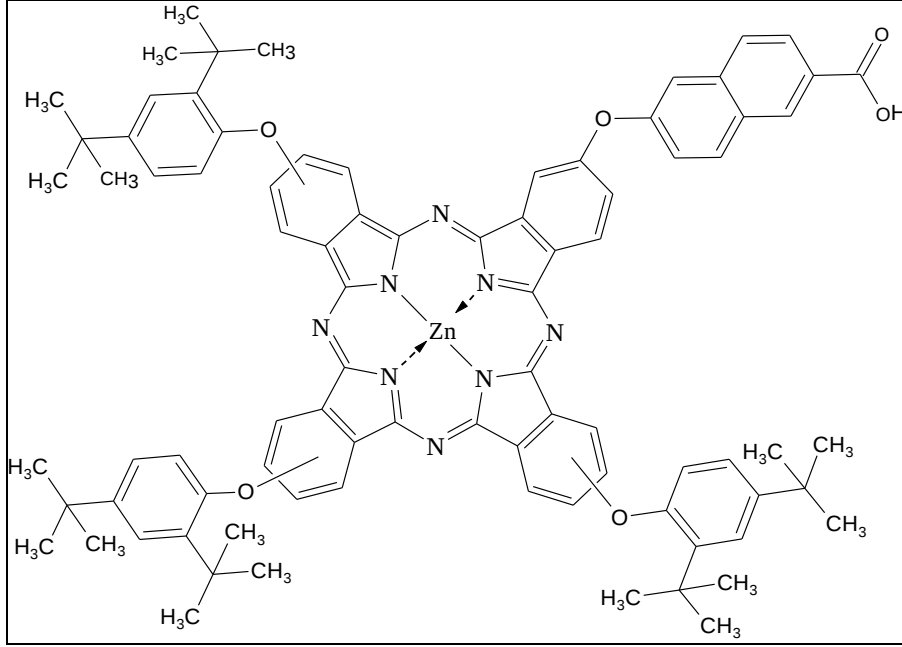
4.4 Asimetrik Ftalosiyenin Komplekslerinin Sentezi

3 ve **5** nolu ftalonitril türevleri kullanılarak asimetrik tetra sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyenin kompleksleri sentezlenerek karakterize edildi.

4.4.1 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])- ftalosiyeninato-çinko(II)] (11)

0,40 g (1,27 mmol) **3** bileşiği, 1,27 g (3,82 mmol) **5** bileşiği ve 0,23 g (1,27 mmol) susuz Zn(CH₃COOH)₂, 2 mL kuru DMF içerisinde çözülerek, 4 damla DBU eklenip argon atmosferinde 178 °C'de 24 saat yağ banyosunda ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirme yapıldı. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından n-hekzan ile defalarca yıkandı. Oluşan ürün silikajel

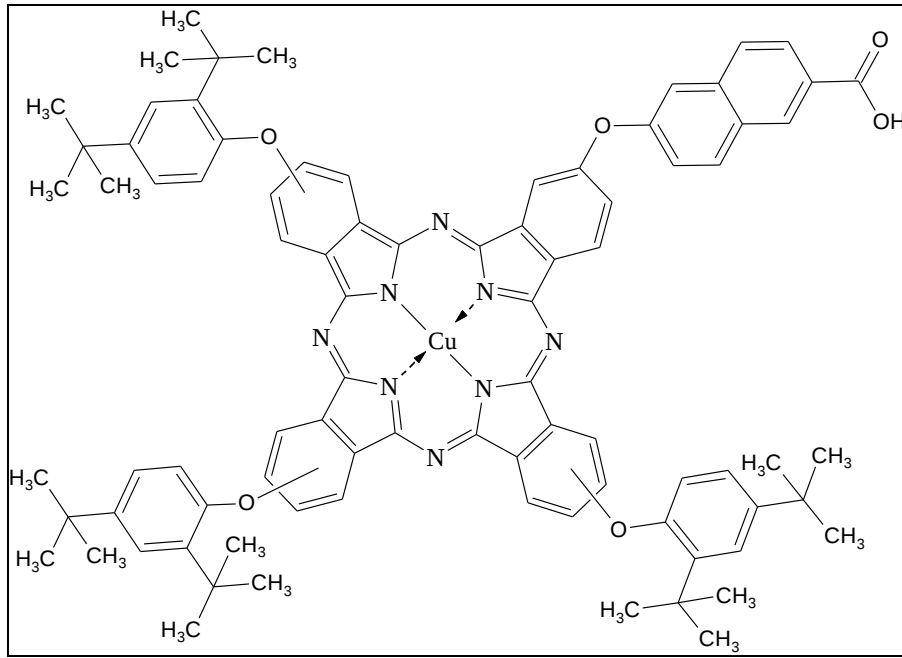
kolondan hekzan: THF = 3:2 (v:v) yürütücü fazı ile ayrıldı. Oda sıcaklığında 3 gün kuruması beklendi. Oluşan koyu yeşil renkli madde DMF, THF, CHCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0,37 g (%21), E.N.>200 °C, $\text{C}_{85}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zn}$ (1377,02 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları 5. Bölüm’de açıklandı.



Şekil 4. 8 Asimetrik çinko(II) ftalosiyanın molekülü (11)

4.4.2 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyaninato bakır(II)] (12)

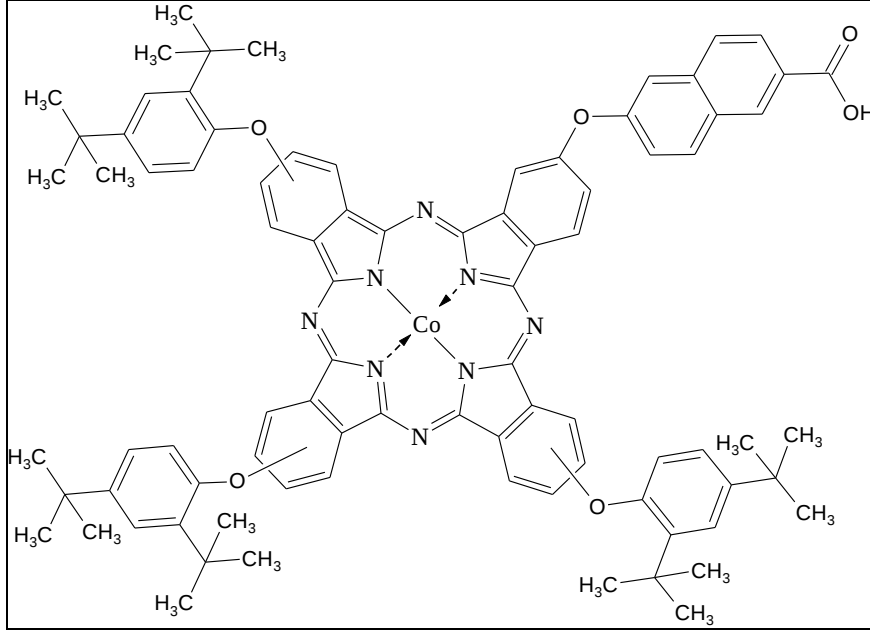
0,40 g (1,27 mmol) **3** bileşiği, 1,27 g (3,82 mmol) **5** bileşiği ve 0,17 g (1,27 mmol) susuz CuCl_2 , 2 mL kuru DMF içerisinde çözülerek 4 damla DBU eklenip argon atmosferinde 170 °C’de 24 saat yağ banyosunda karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirme yapıldı. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından n-hekzan ile defalarca yıkandı. Oda sıcaklığında 3 gün kuruması beklendi. Oluşan ürün, kolonda silikajel sabit fazı üzerinden hekzan: THF = 3:2 (v:v) yürütücü fazı ile ayrıldı. Elde edilen parlak yeşil renkli madde DMF, THF, CHCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0,34 g (%19), E.N.> 200 °C, $\text{C}_{85}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cu}$ (1375,15 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları 5. Bölüm’de verildi.



Şekil 4. 9 Asimetrik bakır (II) ftalosiyanın molekülü (12)

4.4.3 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])- ftalosiyaninato kobalt(II)] (13)

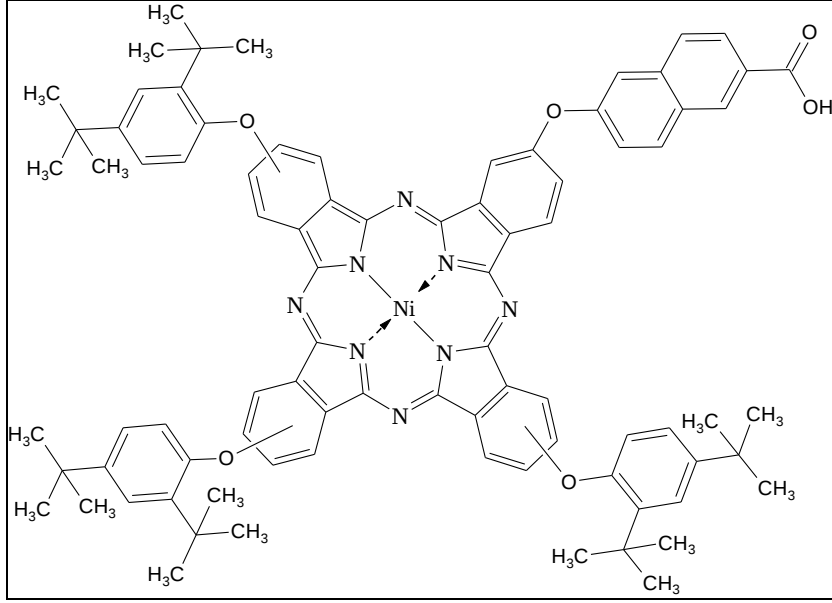
0,40 g (1,27 mmol) **3** bileşiği, 1,27 g (3,82 mmol) **5** bileşiği ve 0,16 g (1,27 mmol) susuz CoCl₂, 2 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. 4 damla DBU eklenerek argon atmosferinde 170 °C'de 24 saat yağ banyosunda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına soğutularak 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından n-hekzan ile defalarca yıkandı. Hedeflenen ftalosiyanın kompleksi hekzan: THF = 3:2 (v:v) çözücü karışımı kullanılarak kolondan saflaştırıldı. Oda sıcaklığında 3 gün kuruması beklendi. Oluşan parlak mavi renkli madde DMF, THF, CHCl₃ ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0,32 g (%18), E.N.> 200 °C, C₈₅H₈₂N₈O₆Co (1370,54 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları 5. Bölüm'de açıklandı.



Şekil 4. 10 Asimetrik kobalt(II) ftalosiyanın molekülü (13)

4.4.4 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])- ftalosiyanimato nikel(II)] (14)

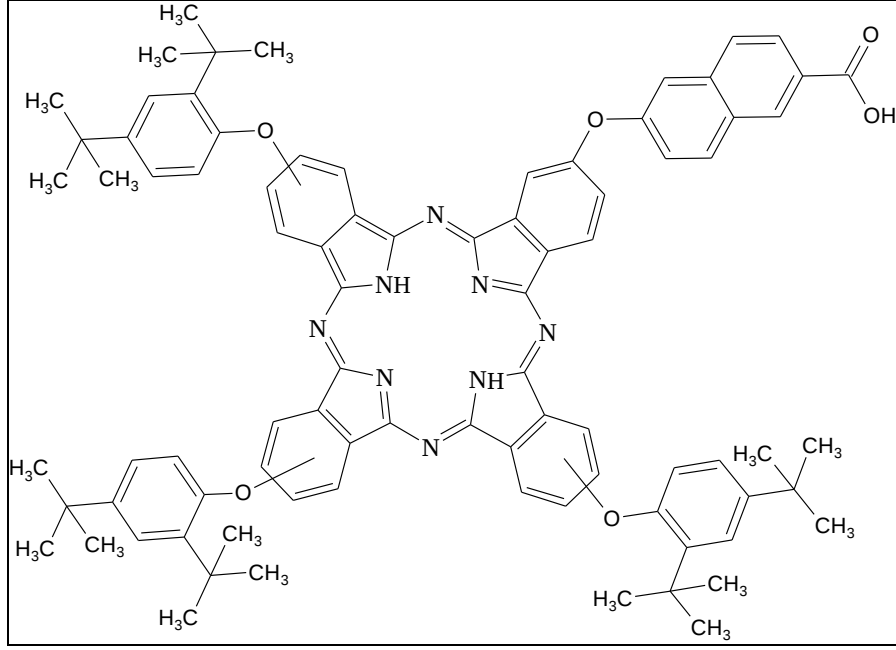
0,40 g (1,27 mmol) **3** bileşiği, 1,27 g (3,82 mmol) **5** bileşiği ve 0,22 g (1,27 mmol) susuz $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sentez tüpünde 2 mL kuru DMF içerisine konuldu. Reaksiyon, argon gazı altında 4 damla DBU eklenerek 170 -175 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresi bittikten sonra oda sıcaklığına soğutularak 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından n-hekzan ile defalarca yıkandı. Kurutulan ürün hekzan: THF = 3:2 (v:v) çözücü karışımından oluşan yürütücü faz ile silikajel sabit fazlı kolonda saflaştırıldı. Oluşan parlak yeşil renkli madde DMF, THF, CHCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0,30 g (%17), E.N.> 200 °C, $\text{C}_{85}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ni}$ (1370,30 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spekturumları 5. Bölüm'de açıklandı.



Şekil 4. 11 Asimetrik nikel(II) ftalosiyanin molekülü (14)

4.4.5 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyanin] (15)

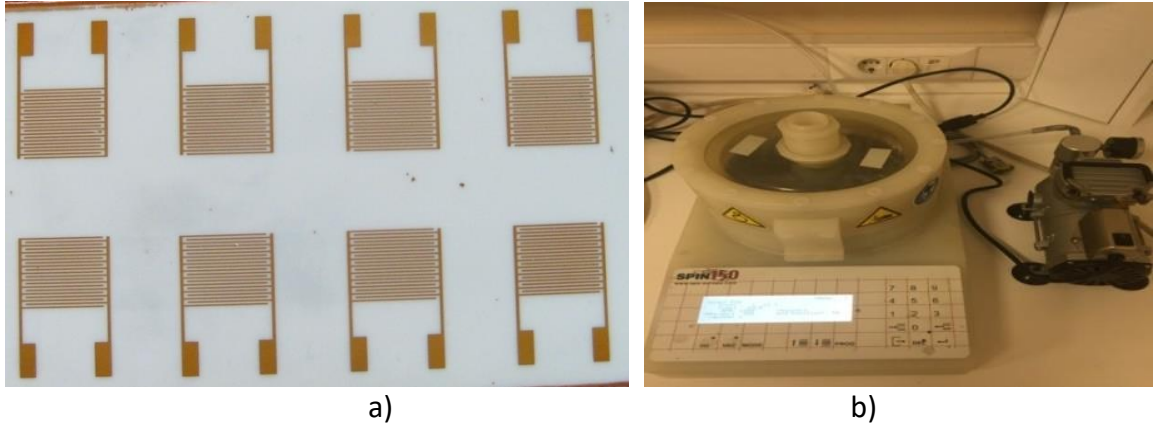
0,40 g (1,27 mmol) **3** bileşiği, 1,27 g (3,82 mmol) **5** bileşiği, 2 mL kuru n-hekzanol içerisine eklendi. Argon atmosferi altında, 4 damla DBU eklenerek 170 -175 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresi bittikten sonra, karışım 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi. Meydana gelen çökelti santrifüjlenip önce su ardından n-hekzan ile defalarca yıkandı. Hekzan: THF = 3:2 (v:v) çözücü karışımından oluşan yürütücü faz ile silikajel sabit fazlı kolonda saflaştırıldı. Yeşil renkli ürün elde edildikten sonra oda sıcaklığında 3 gün kuruması beklendi. Oluşan madde DMF, THF, CHCl₃ ve DMSO gibi çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0,21 g (%13), E.N.> 200 °C, C₈₅H₈₄N₈O₆ (1313,62 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları ekte verildi.



Şekil 4. 12 Asimetrik metalsiz ftalosiyanin molekülü (15)

4.5 Simetrik Ftalosiyaninlerin Gaz Algılama Ölçümleri

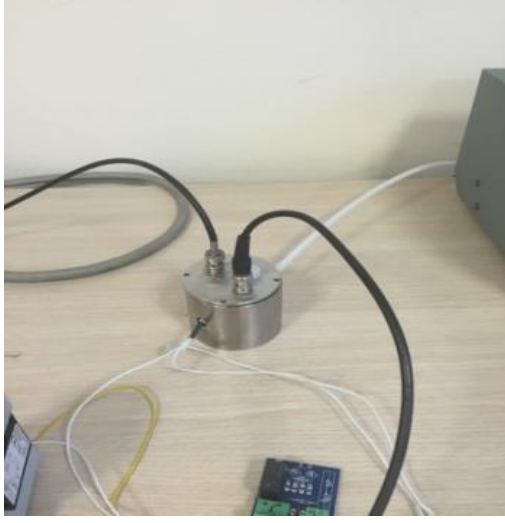
Simetrik ftalosiyanin bileşiklerinin (6-10) gaz sensör özelliklerinin incelenmesi için transduser olarak fotolitografi tekniği ile oluşturulan Au elektrotlar içeren 100 μm aralık ve 100 μm genişliğe sahip 10 elektrot çiftinden oluşan inter dijital elektrot yapısı (IDE) kullanıldı (Şekil 4.13-a). Algılayıcı olarak kullanılacak ftalosiyanin komplekslerinin ince filmleri hazırlanmadan önce inter dijital elektrot yapıları sırasıyla aseton ve saf su ile ultrasonik olarak temizlendikten sonra kuru azot gazı ile kurutuldu. Bileşiklerin (6-10) ince filmleri döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlandı. Bu amaçla, her bir kompleksin DMF'de $2,10^{-3}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinden 25 μL alınarak transduser yüzeyine damlatıldı ve oda sıcaklığında kaplama cihazında 2000 rpm'de 45 saniye döndürüldü (Şekil 4.13-b).



Şekil 4. 13 a) İnterdijital elektrot yapısı b) Döndürerek kaplama cihazı

Olası kalınlık ve morfolojik etkileri minimize etmek amacıyla ince filmlerin hazırlanmasında tüm bileşiklerin aynı konsantrasyondaki çözeltileri kullanıldı ve tüm bileşikler aynı döndürme hızında (2000 rpm) kaplandı.

Hazırlanan ince filmlerin etanol buharına duyarlılıkları elektriksel iletkenliklerindeki değişimler ölçülmek suretiyle belirlendi. Bu amaçla, ince filmler gaz giriş çıkışı ile elektriksel ölçümler yapılabilecek şekilde tasarlanmış paslanmaz çelikten yapılmış 8 cm x 4 cm boyutlarındaki silindirik teflondan bir test odasına yerleştirilerek (Şekil 4.14-a) gerekli elektriksel bağlantılar sağlandıktan sonra, sensörün bulunduğu ortamdan sabit 100 sccm akış hızında N₂ gazı geçirildi. Sensöre sabit 1 Volt'luk gerilim verilerek önce sensör akımı kararlı hale getirildi ve sensör akımındaki değişimler ölçüldü. Sonra sensörlerin 100 ppm ile 500 ppm etanol buharına cevap karakteristikleri belirlendi. Gaz algılama ölçümleri esnasında filmlerin iletkenliklerindeki değişim bilgisayar bağlantılı bir elektrometre (Keithley model 617) yardımıyla düzenli bir şekilde ölçülerek kaydedildi (Şekil 4.14-b). Algılanmak istenen gaz konsantrasyonu gaz akış ölçerlerle (MKS Inst. Co.) kontrol edildi ve sensörün bulunduğu ortama iletilmesinde taşıyıcı gaz olarak %99 saflıkta kuru azot gazı kullanıldı.



a)



b)

Şekil 4. 14 a) Gaz test odası b) İletkenlik değişimlerinin ölçülmesinde kullanılan elektrometre

Gaz algılama ölçümleri esnasında sensörler, 10 dakika süreyle etanol buharının belirli bir konsantrasyonuna maruz bırakıldıktan sonra sensör akımının başlangıç değerine geri dönmesi için 10 dakika süreyle sadece taşıyıcı gaz (kuru azot gazı) ile yıkandı. Bu işlem etanol buharının 100-500 ppm arasındaki beş farklı konsantrasyonları için tekrarlandı. Arzu edilen etanol buharı konsantrasyonu sıvı etanol içerisinden azot gazının geçirilmesi suretiyle elde edildi. Gaz algılama ölçümlerinin her aşamasında toplam gaz akış hızı kütle akış ölçerlerle (Alicat Scientific, Inc.) ayarlandı ve 100 sccm'de sabitlendi.

4.6 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin Hazırlanması

Hidrotermal yöntem kullanılarak simetrik ZnPc , CuPc , CoPc , NiPc ve H_2Pc ftalosiyanın bileşikleri (6, 7, 8, 9 ve 10) ve asimetrik ZnPc , CuPc ftalosiyanın bileşikleri (11, 12) için Pc-TiO_2 nanokompozitleri oluşturuldu. Ftalosiyanın içermeyen **saf TiO_2** sentezi yapıldı.

4.6.1 Saf Nano- TiO_2 Sentezi

Titanyum (IV) izopropoksit (25 mL), 2-propanol (75 mL) içerisinde manyetik karıştırıcıda ve oda sıcaklığında 15 dakika boyunca homojen hale gelene kadar çözüldü. Tek fazlı görünen çözelti elde edildi. Ultrasonik banyo içerisinde karışmakta olan bu çözelti içerisinde büret ile deiyonize

su (2,5 mL) damla damla eklendi ve şiddetli şekilde karıştırıldı. Beyaz bir karışım elde edildi. Saf su ilavesinden sonra 2 saat süre ile karışımın yüksek hızda karışması sağlandı. Karıştırma işleminden sonra karışım hızlı bir şekilde 250 mL'lik teflon kap içerisine aktarıldı ve hidrotermal yöntem için yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü'ne konuldu. Yüksek basıncın tehlikeye yol açmaması ve yüksek verimin elde edilmesi için reaktörlerin kapakları özel anahtarla kapatılarak sıkıldı. Reaktördeki sıcaklık 180 °C'ye çıkınca karışımın bu sıcaklıkta 24 saat kalması sağlandı. Zaman dolunca oda sıcaklığına kadar soğuması beklenildi. Kapaklar özel anahtarla açılırken gaz çıkışı görüldü. Teflon kap çıkarıldığında beyaz renkli tozun çökmüş olduğu görüldü. Toz dışında kaptaki bulunan sıvıyı ayırmak amacıyla çözelti 6000 rpm'de 6 dakika santrifüj yapıldı ve dekantasyon ile sıvı kısım alındı. Kalan katı kısım önce su sonra etil alkol ile 2 defa 6000 rpm'de 25 dakika santrifüj yapılarak yıkandı. Oluşan beyaz toz madde kuruması için önce oda sıcaklığında bir gün, sonra 60 °C'lik vakum etüvünde bir gün bırakıldı. Kuruyan toz nanokompozitler kuvars havanda homojen oluncaya kadar dövüldü. Elde edilen nanokompozitlerin karakterizasyon işlemlerine geçildi.



Şekil 4. 15 Nano-TiO₂ kompozitlerin sentezinde kullanılan hidrotermal reaktörün gösterimi

4.6.2 Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin Sentezi

Çalışmada, simetrik ftalosiyenin komplekslerinin hepsi (ZnPc, CuPc, CoPc, NiPc ve H₂Pc) (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**), asimetrik ftalosiyenin komplekslerinden ZnPc ve CuPc ftalosiyenin kompleksleri (**11** ve **12**) olmak üzere 7 çeşit **Pc-TiO₂** nanokompozit, hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Bu kompozitlerin kodlandırılması, ftalosiyenin bileşiklere verilen numaraların yanına TiO₂ getirilerek yapıldı. Örneğin; [2,9,16,23-tetra-(4-(6-karboksi-2-naftalin)-ftalosiyeninato-çinko(II))] ftalosiyenin bileşiğinin numarası **6** olduğu için bu Pc bileşiğinin TiO₂ ile oluşturduğu

nanokompozit **6- TiO₂** olarak kodlandırıldı. Tez kapsamında çalışılan tüm nanokompozitlerin kod isimleri Çizelge 4.2’de gösterildi.

Çizelge 4. 2 **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin isimlendirilmesi

Ftalosiyanın bileşiğinin ismi	Sentezlenen nanokompozit kodları
Ftalosiyanın içermeyen	Saf TiO₂
[2,9,16,23-Tetra-(4-6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyaninato-çinko(II)] (6)	6- TiO₂
[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyaninato-bakır(II)) (7)	7- TiO₂
[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyaninato-kobalt(II)) (8)	8- TiO₂
[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyaninato-nikel(II)) (9)	9 -TiO₂
[2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanın] (10)	10-TiO₂
[2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyaninato-çinko(II)) (11)	11- TiO₂
[2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyaninato-bakır(II)) (12)	12- TiO₂

Hidrotermal yöntem kullanılarak tüm **Pc-TiO₂** sentezleri için aşağıda belirtilen işlem uygulandı.

Titanyum(IV) izopropoksit (25 mL), izopropil alkol (75 mL) içerisinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca homojen hale gelinceye kadar çözülerek karıştırıldı. Berrak bir çözelti oluştuğundan sonra 0,2 g ftalosiyanın bileşiği 1 mL DMF içerisinde çözülerek bir pipet ile homojen karışımın içerisine damla damla ilave edildi. Berrak çözelti, ftalosiyanın halkasındaki metale göre yeşil veya mavi renk aldı. Çözelti homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Çözme işleminden sonra büret ile damla damla saf su (3 mL) eklendi ve şiddetlice karıştırıldı. Yine metalin çeşidine göre mavi-yeşil renk elde edildi (Şekil 4.16). Karıştırma işlemi 2 saat daha devam etti.



Şekil 4. 16 Hidrotermal yöntemle sentezlenen **Pc-TiO₂** örnekleri

Çözelti hemen 250 mL' lik teflon kaba aktarıldı ve hidrotermal yöntem için yüksek sıcaklık ve basınç reaktörüne koyuldu. Reaktördeki sıcaklığın 180 °C'ye çıkmasıyla reaksiyon bu sıcaklıkta 36 saat kaldı. Zaman dolunca kapatıldı ve sistem oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığına gelen reaktörlerin kapakları açılırken gaz çıkışı gözlemlendi. Teflon kaplardaki yeşil-mavi tozun görünümü üzerindeki sıvıyla beraber Şekil 4.17'de gösterildi.



Şekil 4. 17 Teflon kaptaki **Pc-TiO₂** görünümü

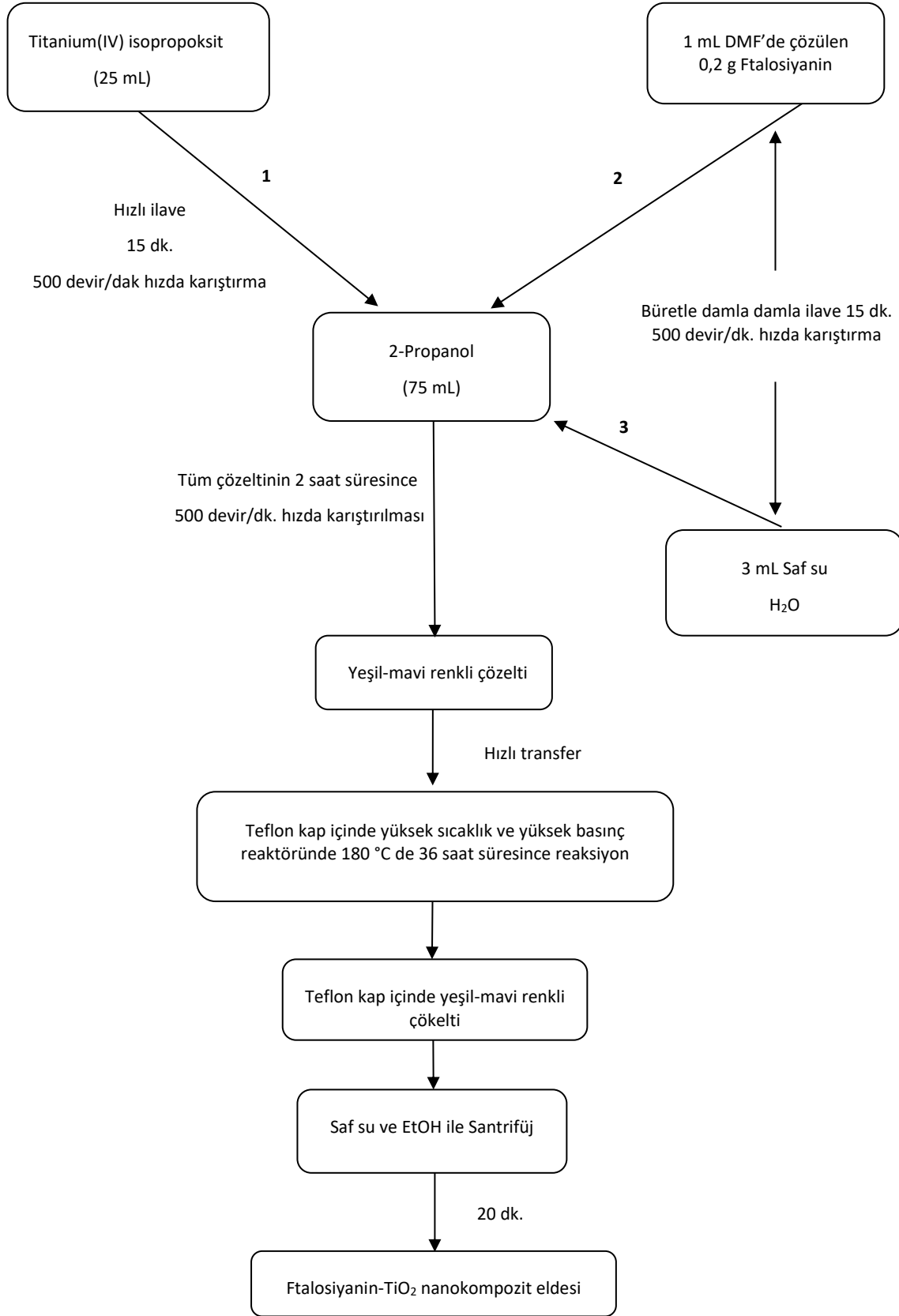
Sıvı kısmı uzaklaştırmak için 6000 rpm'de 10 dakika santrifüj yapıldı ve dekantasyon ile sıvı kısım ayrı bir kaba alındı. Tozlar önce su sonra etil alkol ile 2 defa 6000 rpm'de 10 dakika

santrifüj yapılarak yıkandı ve tozun kurutulması için oda sıcaklığında bir gün beklenildi (Şekil 4.18). Kurutulan tozlar kuvars havanda homojen görüntü elde edilinceye kadar dövüldü. Son olarak toz nanopartiküllerin karakterizasyonu XRD, FTIR, FEG-SEM, EDX, BET ve UV-DRS işlemleriyle yapıldı.



Şekil 4. 18 Oda koşullarında kurutulan **Pc-TiO₂** tozlarının görünüşleri

Çizelge 4. 3 Hidrotermal Yöntemle **Pc-TiO₂** Sentezinin Genel Şeması



4.7 Fotokatalitik Çalışmalar

4.7.1 Fotokatalitik Parçalanma Deneysel Yöntemi

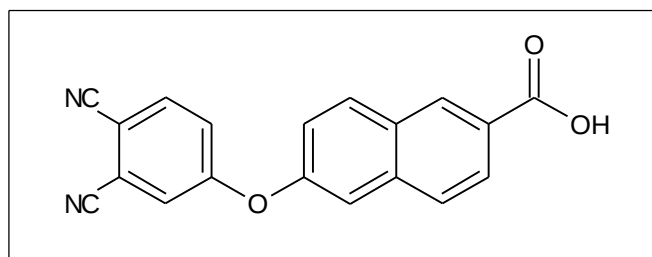
Fotokatalitik parçalanmayı gözlemlemek için sık kullanılan bir organik boya olan metilen mavisi (MB) tercih edildi. Bütün sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktifliklerini gözlemlemek için aynı deneysel işlemler gerçekleştirildi. Öncelikle balon joje içerisinde metilen mavi boyasının saf su ile 200 mL'lik 10^{-5} M çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin içerisine 0,2 mg **Pc-TiO₂** fotokatalizör eklendi, adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin oluşması ve süspansiyon haline gelmesi için ilk olarak ultrasonik banyoda 25 dk, daha sonra karanlıkta 1 saat karıştırıldı. Öncelikle 2 mL alındı ve 0,22 µm CE filtre ile süzüldü. Fotokatalizörün çözelti ortamından uzaklaştırılmasıyla MB çözeltisinin berrak bir çözelti haline gelmesi sağlandı. Alınan örnek ölçüm için kuvars UV küvetine konularak UV-Vis spektroskopisi ile absorbans ölçümü yapıldı. Daha sonra süspansiyon fotoreaktöre yerleştirilerek ışıklandırıldı ve 10 dk'lık zaman aralıkları dikkate alınarak bir şırınga yardımı ile 2 mL'lik kısım alındı, 0,22 µm CE filtre ile süzüldü ve çözeltinin absorpsiyon ölçümü gerçekleştirildi. Ölçümler sırasında fotoreaktörün ortam sıcaklığı sürekli ölçüldü ve 22-25 °C olarak bulundu. Ortamda bulunan MB absorbansı sıfır olunca işleme son verildi. Fotokatalizörün parçalama aktivitesinin zamanı ve görünür ışık altındaki aktivitesi kayıt altına alındı. Bu deneyler camları özel olarak kapatılmış ve ışık geçirmeyen karanlık odada yapıldı.

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

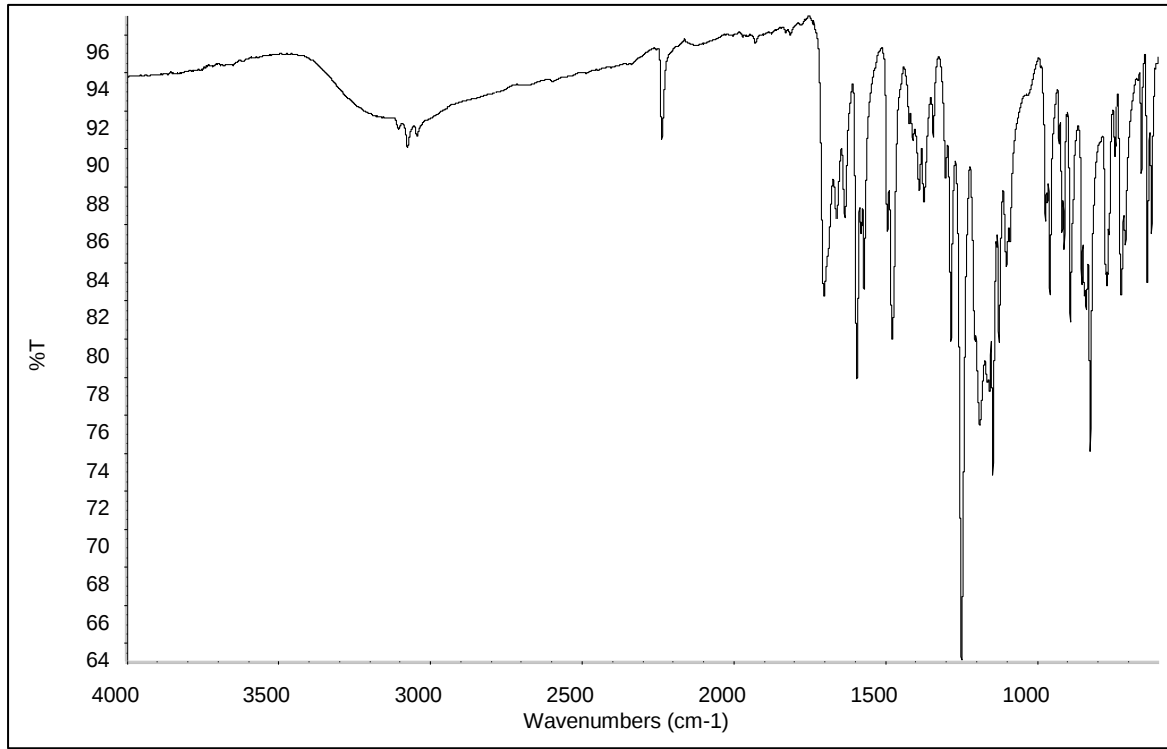
5.1.1 4-(6-Karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (3)

Çalışmanın ilk bölümünde 4-nitroftalonitril (1) bileşiği ve 6-hidroksi-2-naftoik asit (2) bileşiğinin, K_2CO_3 'ün baz olarak kullanıldığı, aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonundan literatürde daha önce bulunmayan yeni bir ftalonitril türevi olan 4-(6-karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (3) ligandı (Şekil 5.1) %75 verim ile sentezlendi. Çalışmada hedeflenen metalli ve metalsiz ftalosiyanın komplekslerinin başlangıç maddesi olarak kullanılan bileşik 3'ün karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, 1H -NMR ve LC-MS sonuçlarıyla deneysel değerlerin hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülerek açıklandı.



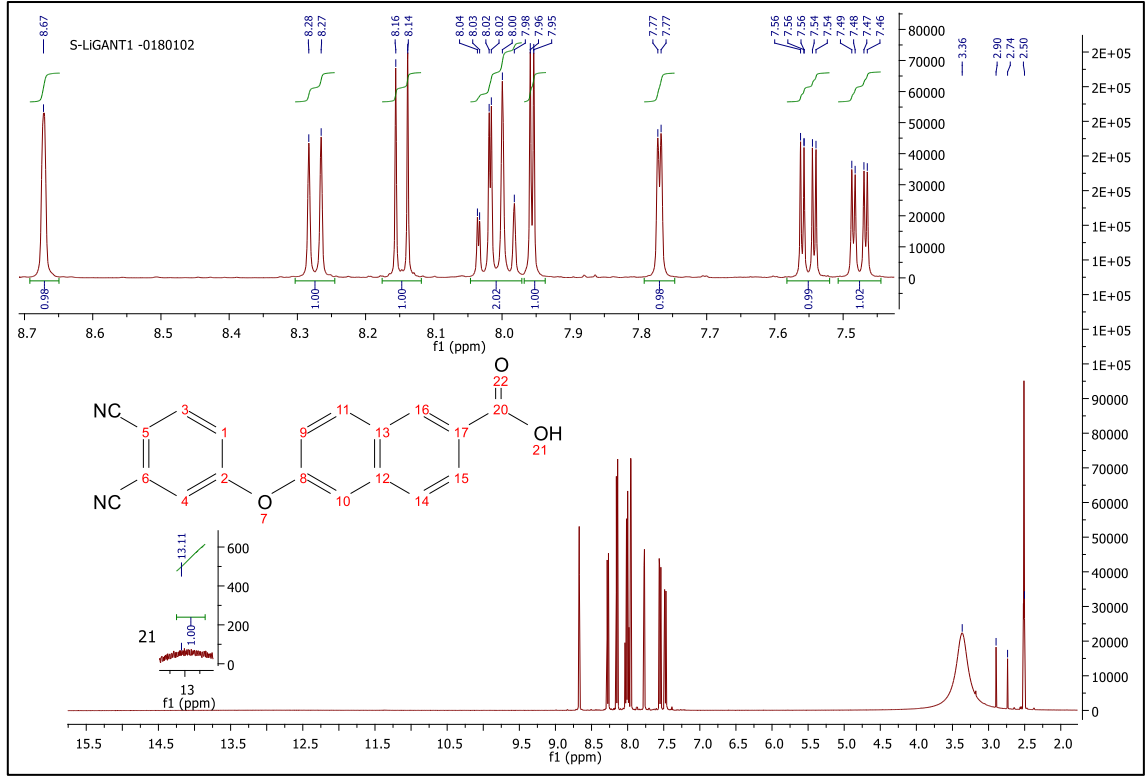
Şekil 5. 1 4-(6-Karboksi-2-naftoksi)ftalonitril (3) bileşiği

FT-IR Spektrumu (ν_{max}/cm^{-1}): 3093, 3072, 3042 (aromatik -CH), 2234 ($-C\equiv N$), 1698 ($-C=O$), 1657-1490 (aromatik $-C=C-$) ve 1245 (Ar-O-Ar) pikleri bulunurken, 1 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda 1535 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} 'de gözlenen $-NO_2$ grubuna ait gerilme bantlarının bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 5.2).



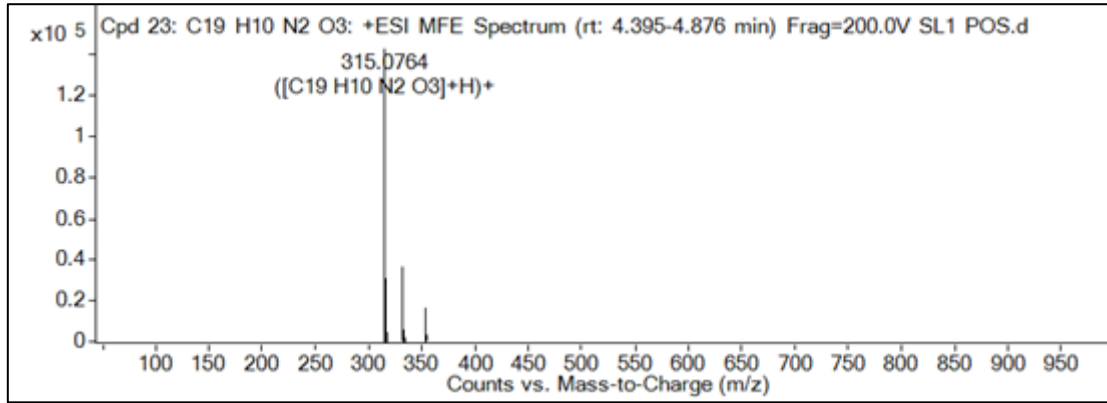
Şekil 5. 2 **3** bileşiğinin FT-IR spektrumu

¹H-NMR Spektrumu (d₆-DMSO) δ , ppm: 13,11 (1H, s, -OH), 8,67 (1H, br s, Ar-H), 8,27 (1H, d, J=9 Hz, Ar-H), 8,15 (1H, d, J=9 Hz, Ar-H), 8,04-7,98 (2H, m, Ar-H), 7,95 (1H, d, J=3 Hz, Ar-H), 7,77 (1H, d, J= 2,5 Hz, Ar-H), 7,55 (1H, dd, J=2,5 ve 8,5 Hz, Ar-H), 7,48 (1H, dd, J= 2,5 ve 8,5 Hz, Ar-H) olarak tespit edildi ve toplamda 10 proton bulundu (Şekil 5.3). Bu sonuç **3** bileşiğindeki yapı ile uyumludur. Spektrumda 2,5 ppm, 2,74 - 2,90 ppm ve 3,36 ppm'de gözlenen pikler sırasıyla; DMSO, DMF ve MeOH çözücü piklerine aittir.



Şekil 5. 3 3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Kütle Spektrumu (LC-MS), m/z : 315,07'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 314,29 g/mol olan **3** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.4).

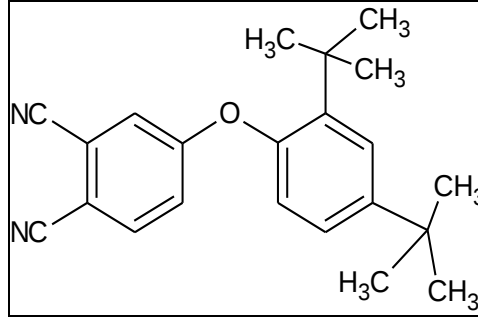


Şekil 5. 4 3 bileşiğinin LC-MS spektrumu

5.1.2 4-(2,4-Di-tert-bütilfenoksi)ftalonitril (5)

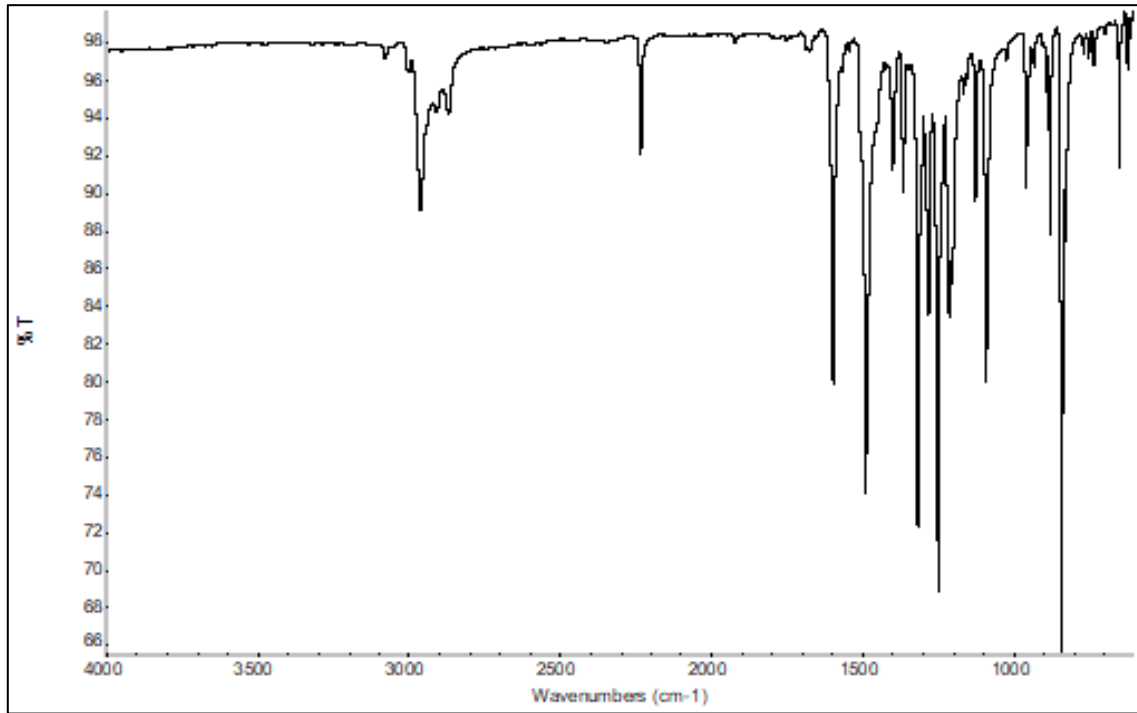
4-Nitroftalonitril (**1**) bileşiği ve 2,4-di-tert-bütilfenol (**4**) bileşiğinin argon atmosferi altında 70 °C'de kuru DMF içerisinde, susuz K_2CO_3 varlığında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda 4-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)ftalonitril (**5**) [162] literatüre göre sentezlendi (Şekil 5.5).

Bileşik **5**, çalışma kapsamında metalli ve metallsiz asimetrik ftalosiyanınların sentezlerinde başlangıç maddelerinden biri olarak kullanıldı. Bu yapı elementel analiz, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve LC-MS teknikleriyle aydınlatıldı.



Şekil 5. 5 4-(2,4-Di-tert-bütilfenoksi)ftalonitril (**5**) bileşiği

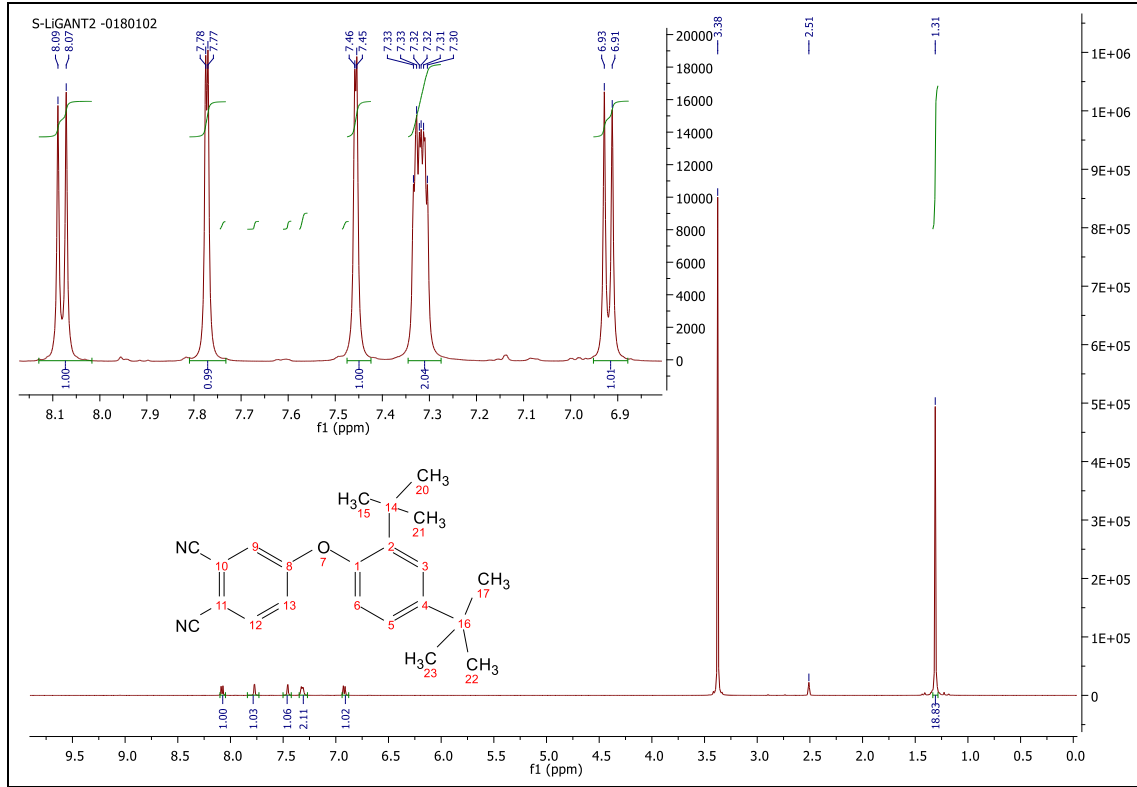
FT-IR Spektrumu ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3075 (aromatik -CH), 2995, 2958, 2868 (alifatik -CH), 2230 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1593-1484 (aromatik $-\text{C}=\text{C}-$) ve 1248 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5. 6 **5** bileşiğinin FT-IR spektrumu

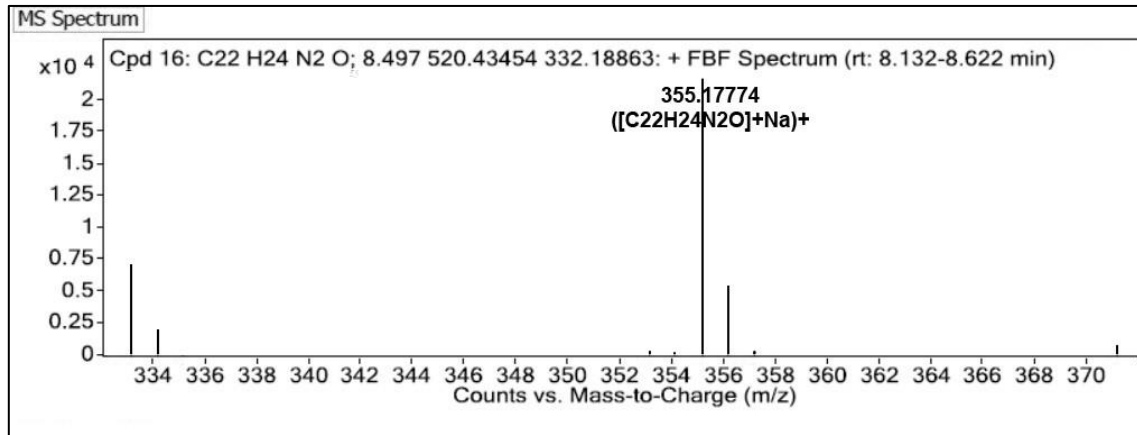
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ , ppm: 8,08 (1H, d, $J = 9$ Hz, Ar-H), 7,77 (1H, br d, $J = 2,5$ Hz, Ar-H), 7,46 (1H, br d, $J = 2$ Hz, Ar-H), 7,33-7,30 (2H, m, Ar-H), 6,92 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, Ar-H), 1,31

(18H, s, t-BuCH₃), olarak tespit edildi ve toplamda 24 proton bulundu. Bu sonuç **5** bileşiğindeki yapı ile uyumludur (Şekil 5.7).



Şekil 5. 7 **5** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

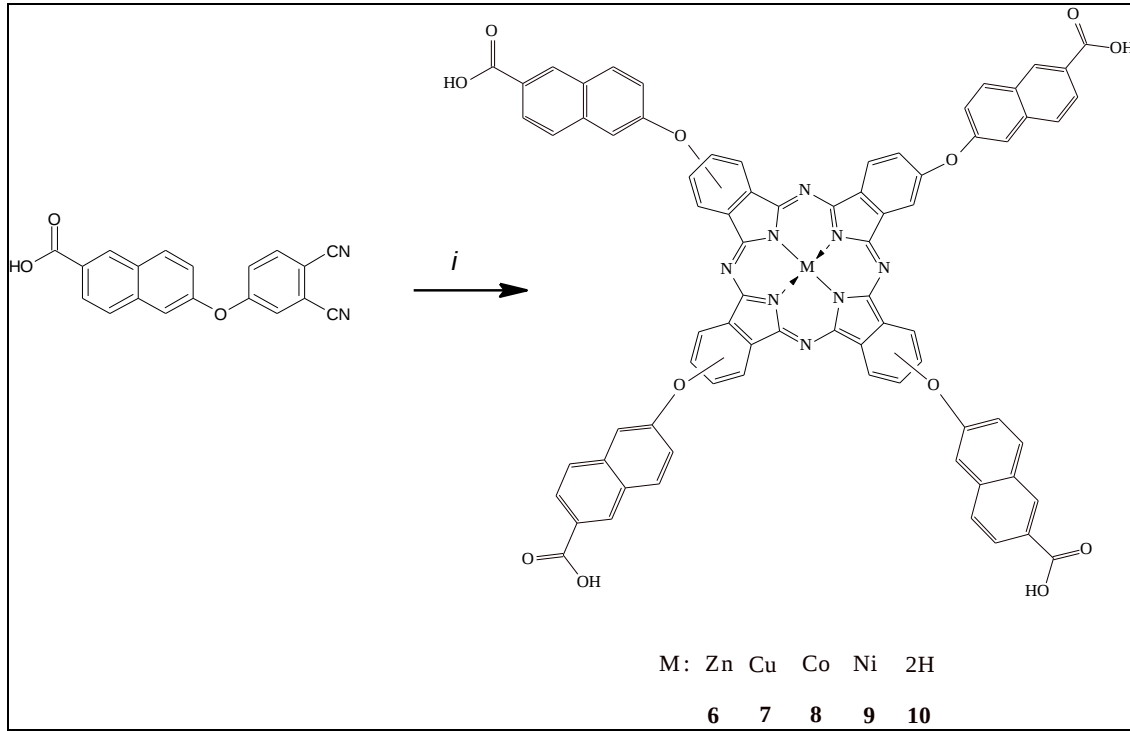
Kütle Spektrumu (LC-MS), m/z: 355,17'de [M+Na]⁺ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 332,43 g/mol olan **5** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil.5.8).



Şekil 5. 8 **5** bileşiğinin LC-MS spektrumu

5.2 Simetrik Ftalosiyeninlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ikinci kısmında, periferik konumlarında 6-karboksi-2-naftoksi grupları taşıyan yeni simetrik tetra sübstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyeninler (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**) (Şekil 5.9) sentezlenip saflaştırılarak karakterizasyonları yapıldı.



Şekil 5. 9 Simetrik metalsiz ve metallo ftalosiyeninlerin (**6-10**) sentezi; *i*: metal tuzları, DBU, 24 sa, 170 °C

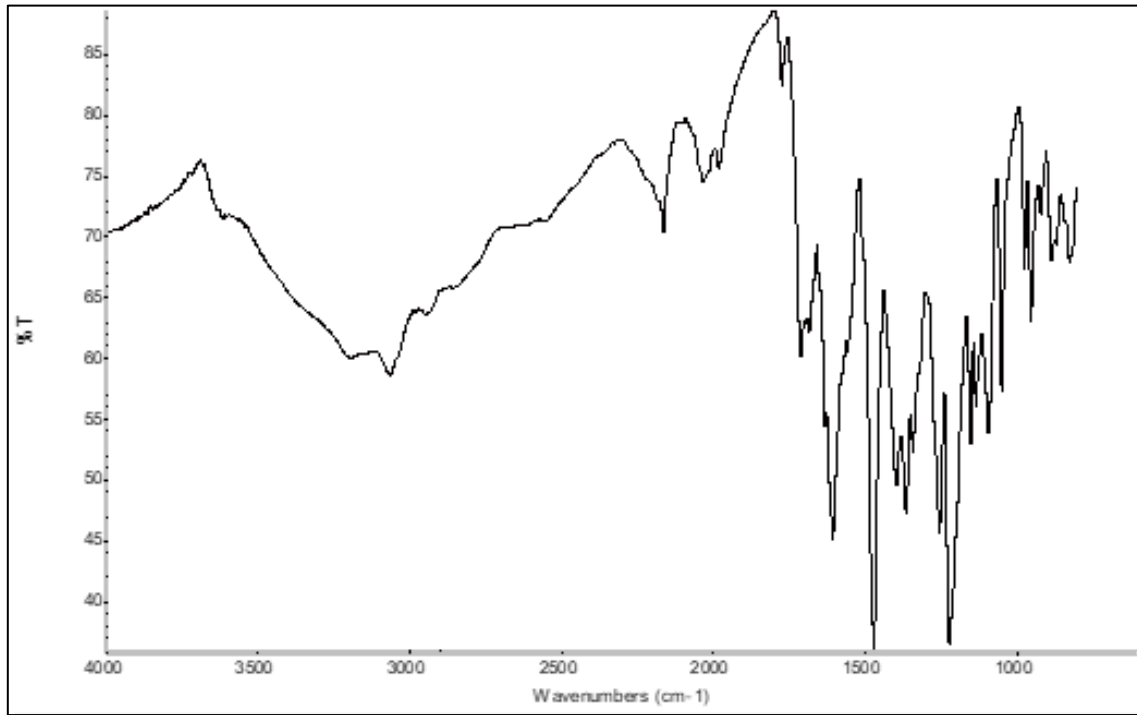
Genellikle metalloftalosiyeninlerin sentezleri, yüksek kaynama noktasına sahip çözücü içerisinde, DBU gibi bir N-donör baz varlığında ftalonitril bileşiği ile uygun susuz metal tuzunun reaksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Bu koşullar altında, dinitril bileşiğinin (**3**) argon atmosferinde, kuru DMF içerisinde susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CoCl_2 ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ metal tuzları varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarından sırasıyla %45, %37, %38 ve %44 verimle periferik bölgede karboksilik asit grupları taşıyan tetra sübstitüe simetrik metalloftalosiyeninler (**6**, **7**, **8** ve **9**) sentezlendi. Sentezlenen ürünler DMF ve DMSO'da çözünmektedir.

Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezlerinde en çok kullanılan yöntemlerden biri; ftalonitril veya diiminoizindolin gibi ftalik asit türevlerinin siklotetramerizasyonu olup bu çalışmada metalsiz ftalosiyeninlerin sentezinde bu yöntem kullanıldı. Tetra sübstitüe simetrik metalsiz

ftalosiyenin kompleksi (**10**), argon atmosferi altında ftalonitril türevinin (**3**) kuru DMF’de DBU varlığında siklotetramerizasyonu ile metalloftalosiyaninlere (**6-9**) göre daha düşük bir verim olan %21 verimle sentezlendi. Elde edilen yeni komplekslerin yapıları FT-IR ve UV-Vis spektrofotometrisi, $^1\text{H-NMR}$ ve MALDI-TOF MS kütle spektrometrisi ile aydınlatıldı. Deneyisel değerlerin hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

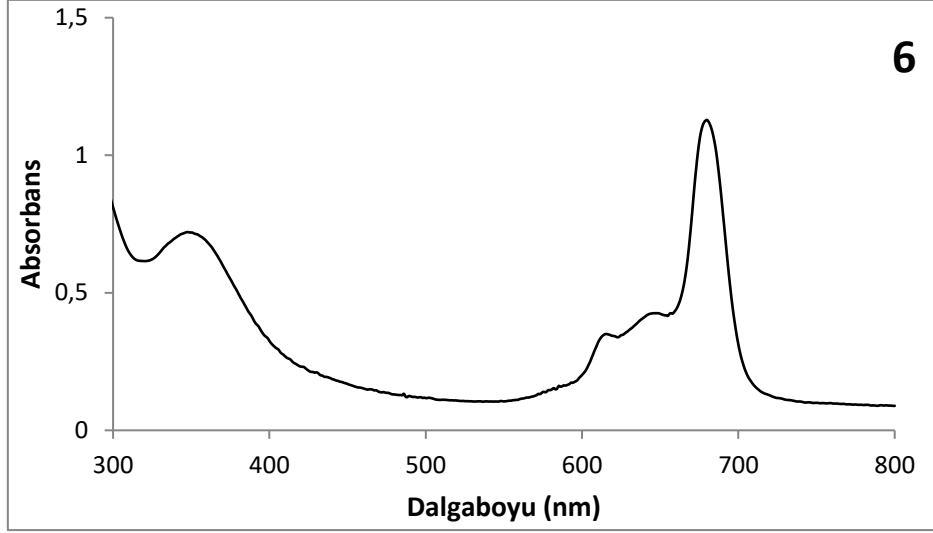
5.2.1 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyaninato-çinko(II))] (**6**)

FT-IR Spektrumu ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3600-2500 (karboksilik asit $-\text{OH}$), 3063 (aromatik $-\text{CH}$), 1707 ($-\text{C}=\text{O}$), 1601-1468 (aromatik $-\text{C}=\text{C}-$) ve 1216 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.10).



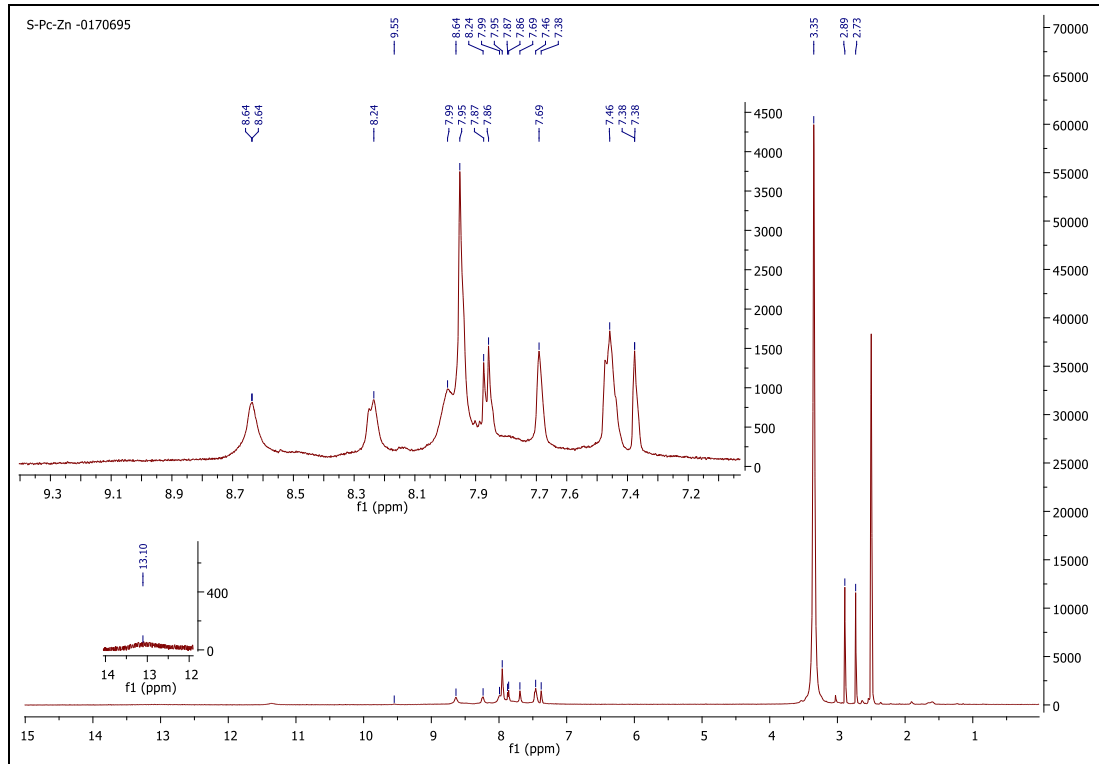
Şekil 5. 10 **6** bileşiğinin FT-IR spektrumu

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 680 (5,05), 618 (4,54), 357 (4,85). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik ZnPc ftalosiyenin bileşiminin (**6**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.11).



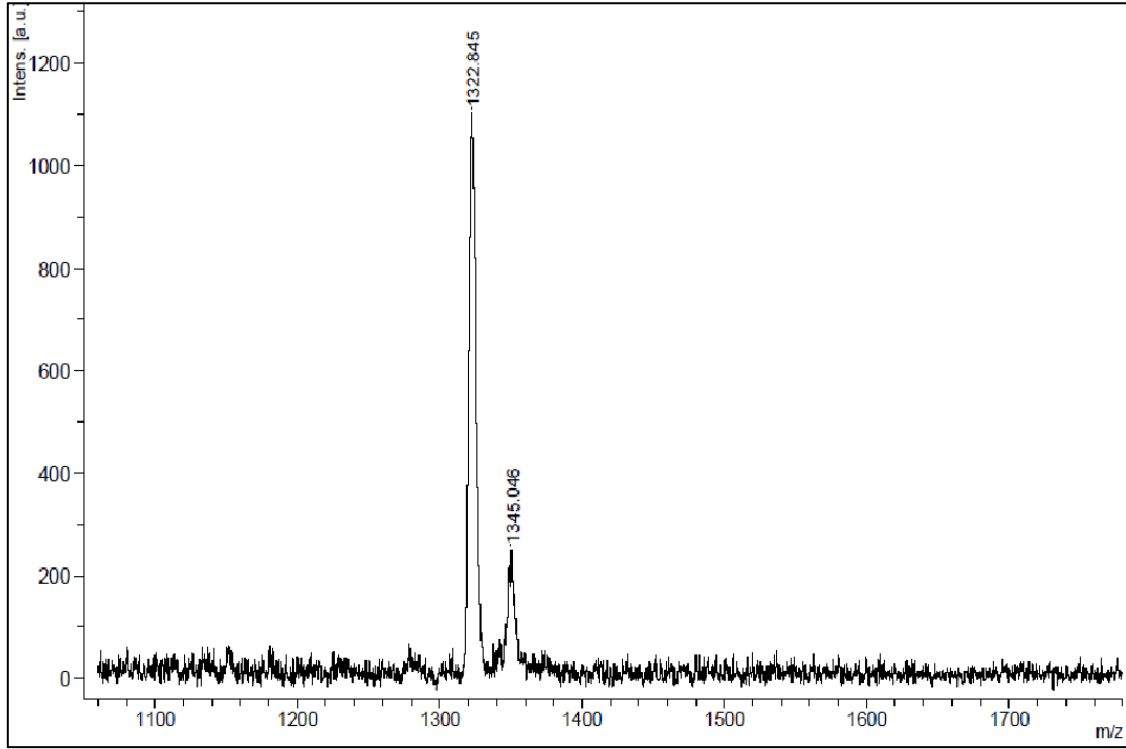
Şekil 5. 11 **6** bileşiminin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (d_6 -DMSO) δ , ppm: 13,10 (s, 4H, karboksilikasit OH), 8,64–7,38 (m, 36H, Ar-H) (Şekil 5.12).



Şekil 5. 12 **6** bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

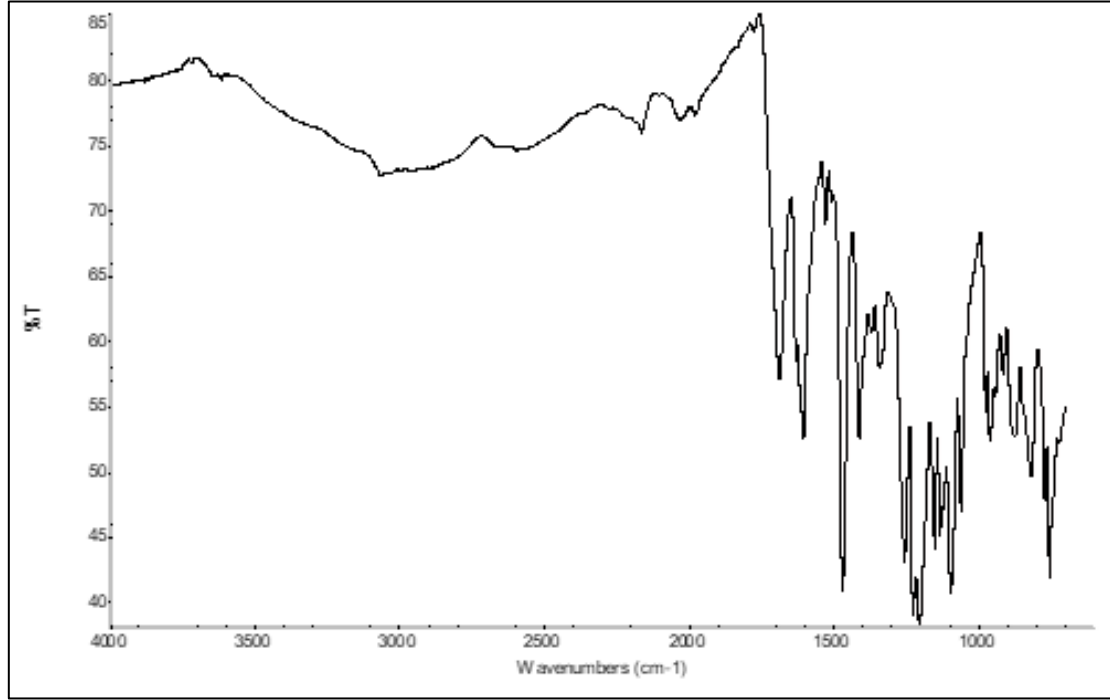
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z: 1322,84'de [M]⁺ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1322,58 g/mol olan **6** bileşığının oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.13).



Şekil 5. 13 **6** bileşığının MALDI-TOF MS spektrumu

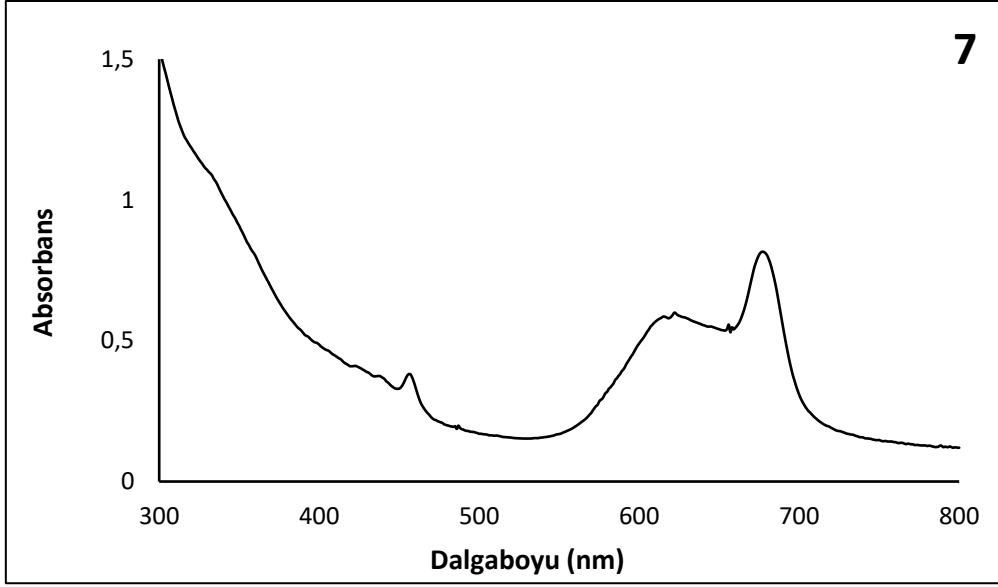
5.2.2 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato-bakır(II))] (7)

FT-IR Spektrumu ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3600-2500 (karboksilik asit –OH), 3064 (aromatik –CH), 1687 (–C=O), 1601-1465 (aromatik –C=C–) ve 1219 (Ar–O–Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.14).



Şekil 5. 14 **7** bileşiğinin FT-IR spektrumu

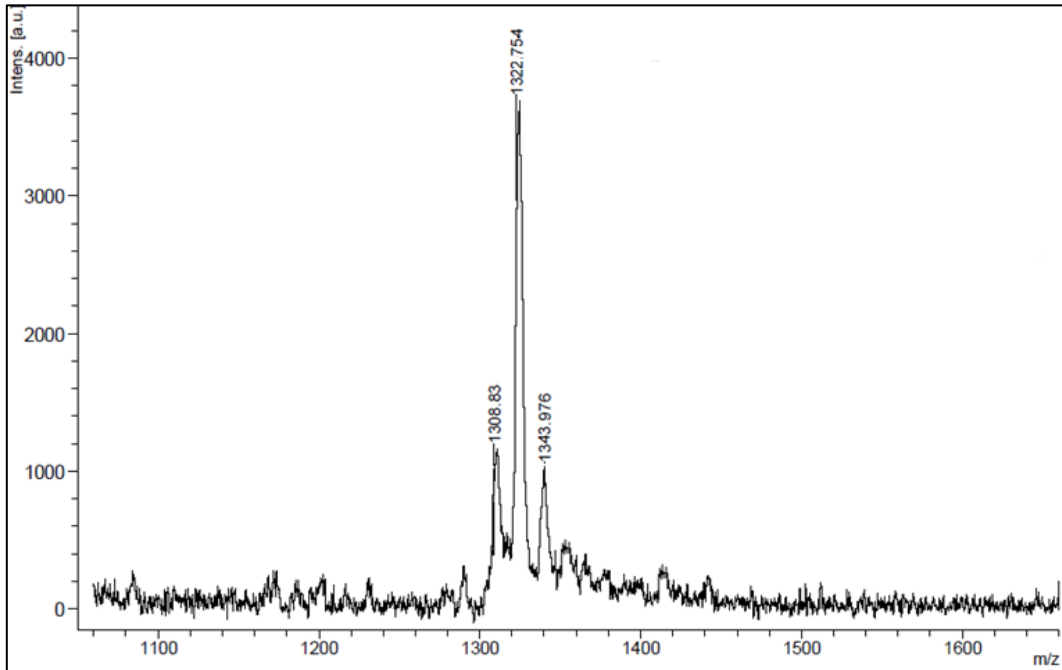
UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 678 (4,91), 618 (4,76), 340 (5,01). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik CuPc ftalosiyanimato bileşiğinin (**7**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5,15).



Şekil 5. 15 **7** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

Paramagnetik metal içerdiğinden dolayı molekül **7**'nin ^1H -NMR spektrumu alınmadı.

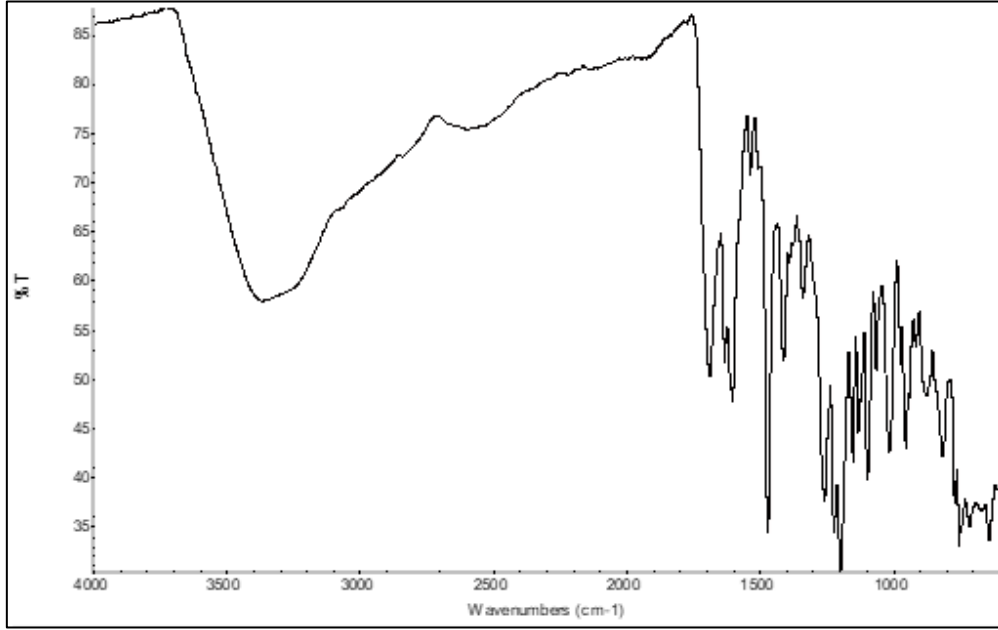
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z : 1322,75'de $[\text{M}+2\text{H}]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1320,72 g/mol olan **7** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.16).



Şekil 5. 16 **7** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

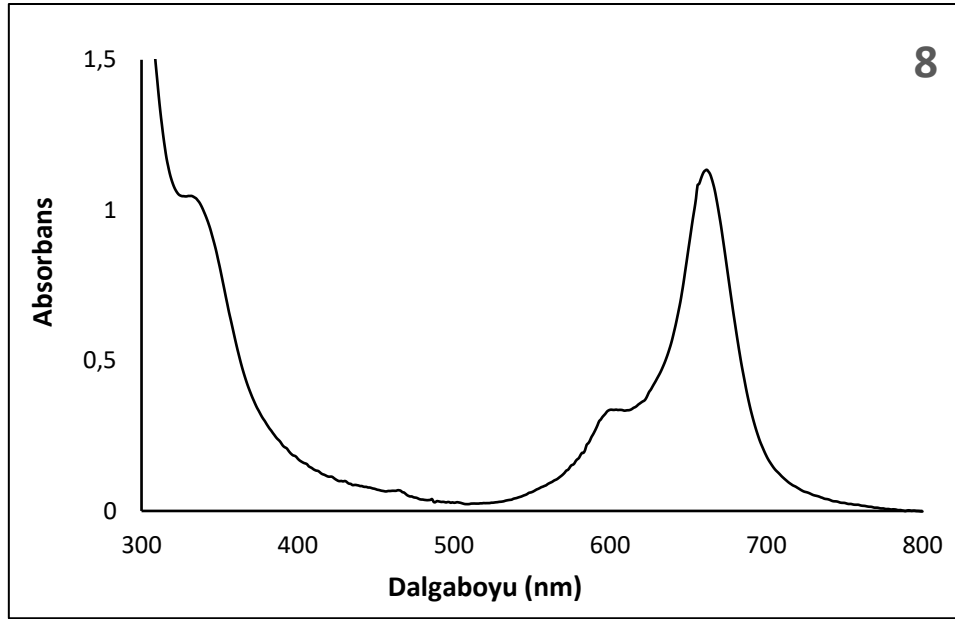
5.2.3 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyanimato-kobalt(II))] (8)

FT-IR Spektrumu ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3600-2500 (karboksilik asit $-\text{OH}$), 3060 (aromatik $-\text{CH}$), 1682 ($-\text{C}=\text{O}$), 1601-1464 (aromatik $-\text{C}=\text{C}-$) ve 1216 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.17).



Şekil 5. 17 **8** bileşiğinin FT-IR spektrumu

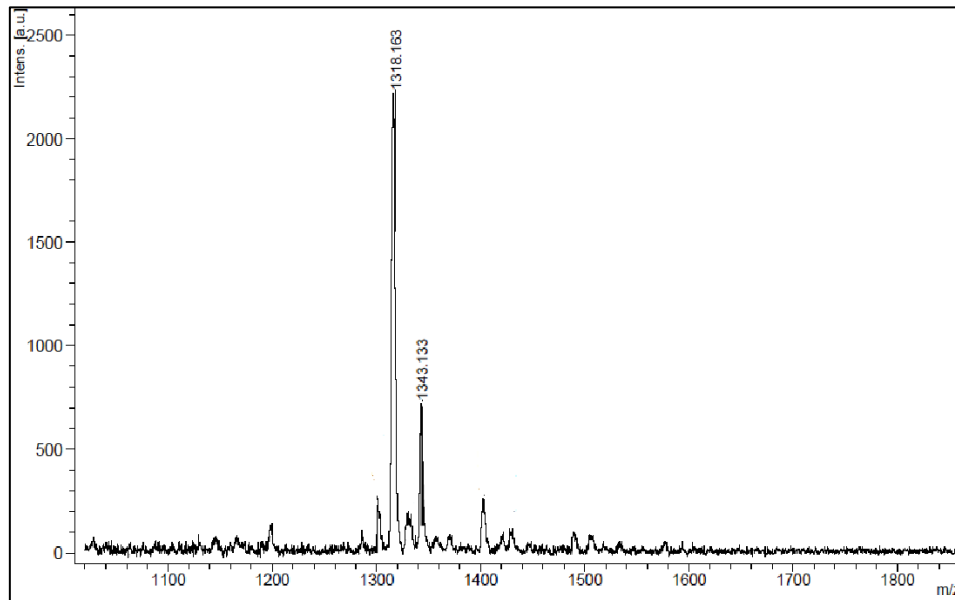
UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 665 (5,02), 603 (4,52), 340 (4,99). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik CoPc ftalosiyanimato bileşiğinin (**8**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.18).



Şekil 5. 18 **8** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

Paramagnetik metal içerdiğinden dolayı molekül **8**'in ^1H -NMR spektrumu alınmadı.

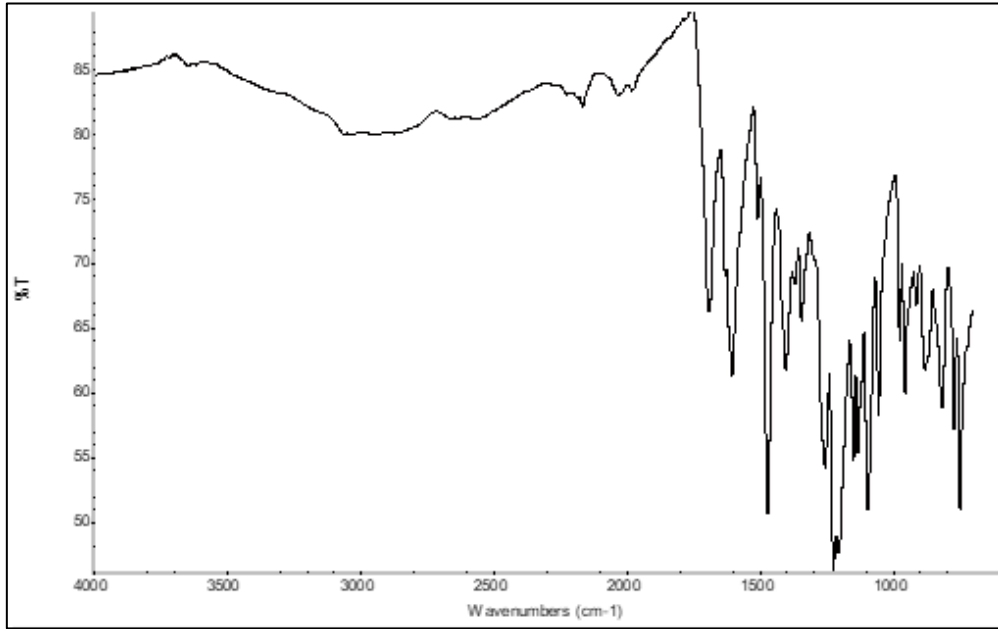
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z : 1318,16'da $[\text{M}+2\text{H}]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1316,11 g/mol olan **8** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.19).



Şekil 5. 19 **8** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

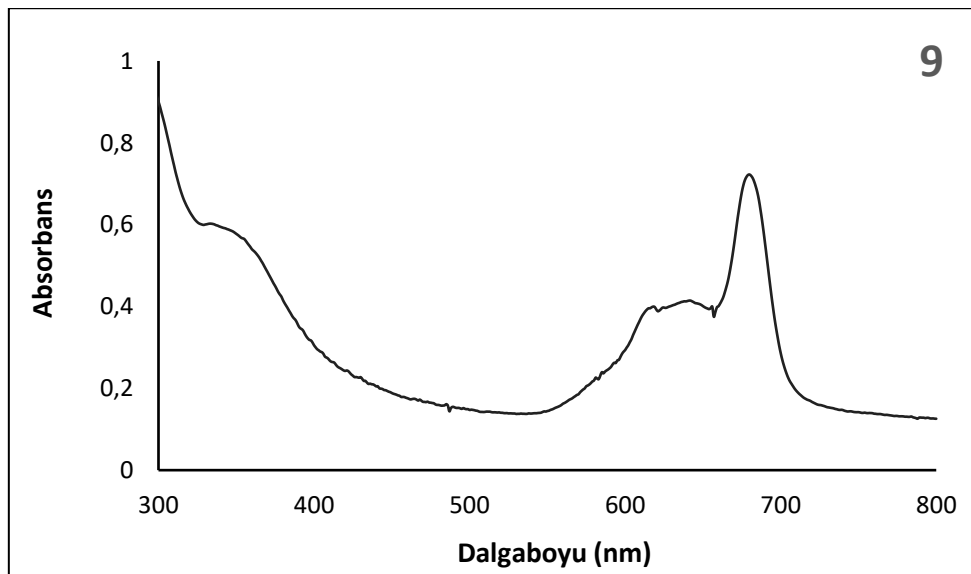
5.2.4 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyaninato-nikel(II))] (9)

FT-IR Spektrumu ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3600-2500 (karboksilik asit –OH), 3065 (aromatik -CH), 1682 (-C=O), 1600-1464 (aromatik -C=C-) ve 1219 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.20).



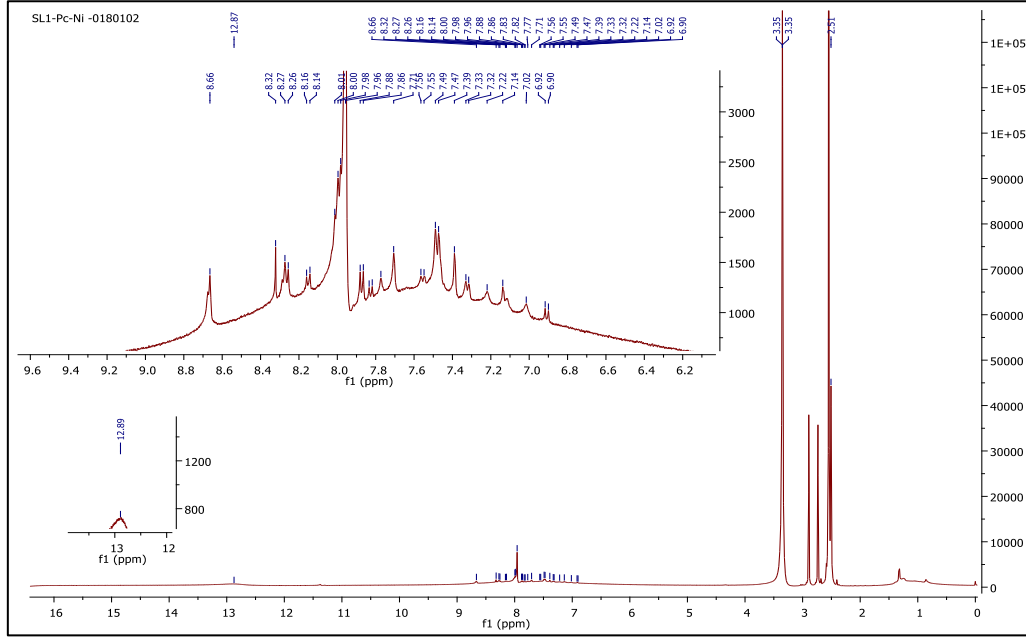
Şekil 5. 20 9 bileşiğinin FT-IR spektrumu

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 679 (4,86), 621 (4,58), 351 (4,76). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik NiPc ftalosiyanin bileşiğinin (9) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.21).



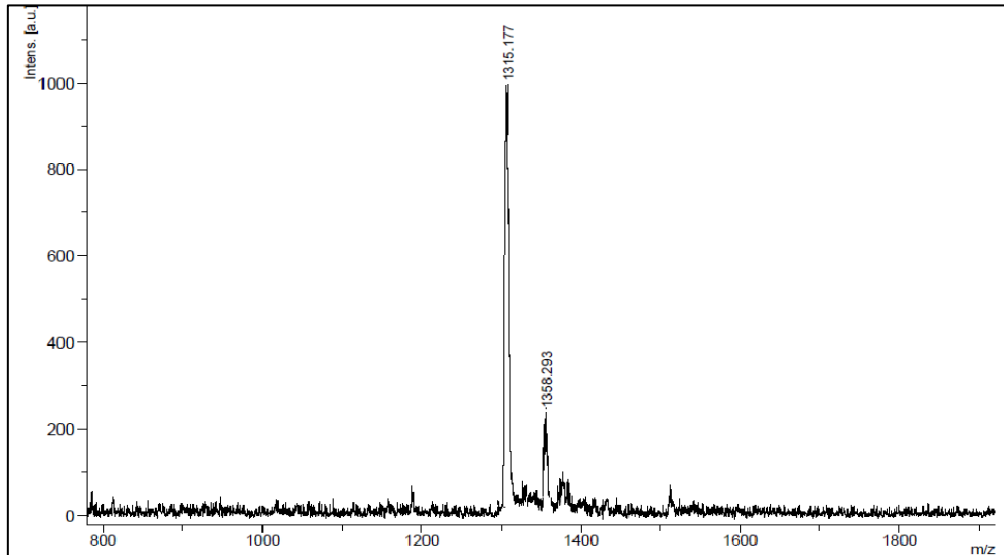
Şekil 5. 21 9 bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO) δ , ppm: 12,89 (s, 4H, karboksilikasit OH), 8,66–7,02 (m, 36H, Ar-H) (Şekil 5.22).



Şekil 5. 22 9 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

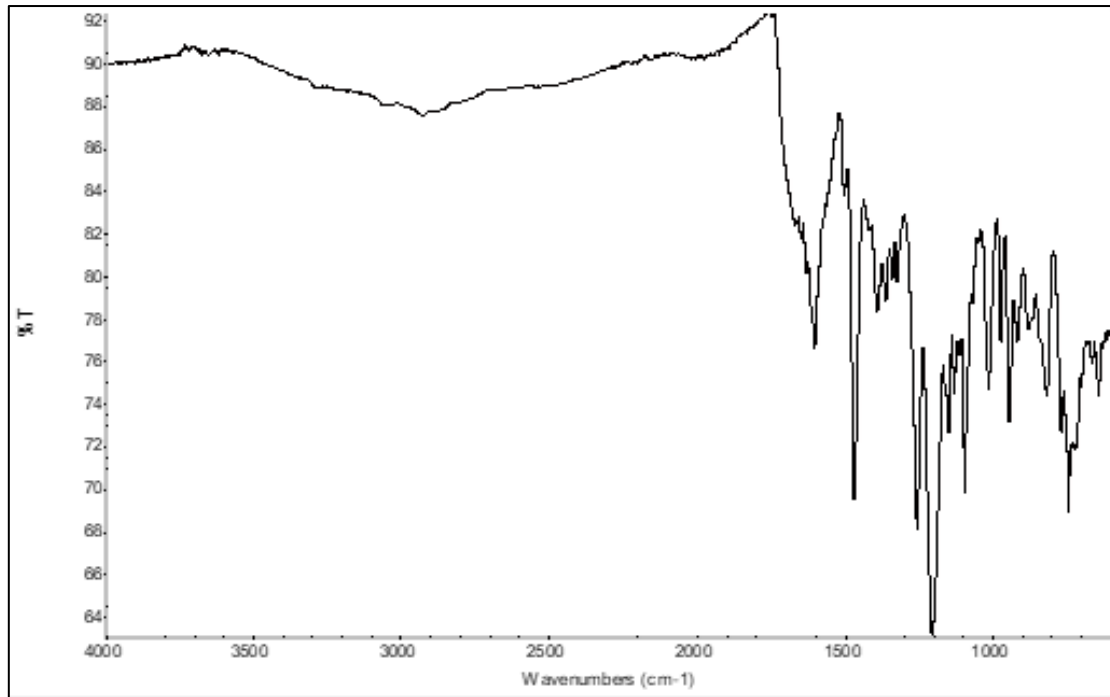
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z : 1315,17'de $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütle 1315,27 g/mol olan 9 bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.23).



Şekil 5. 23 9 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

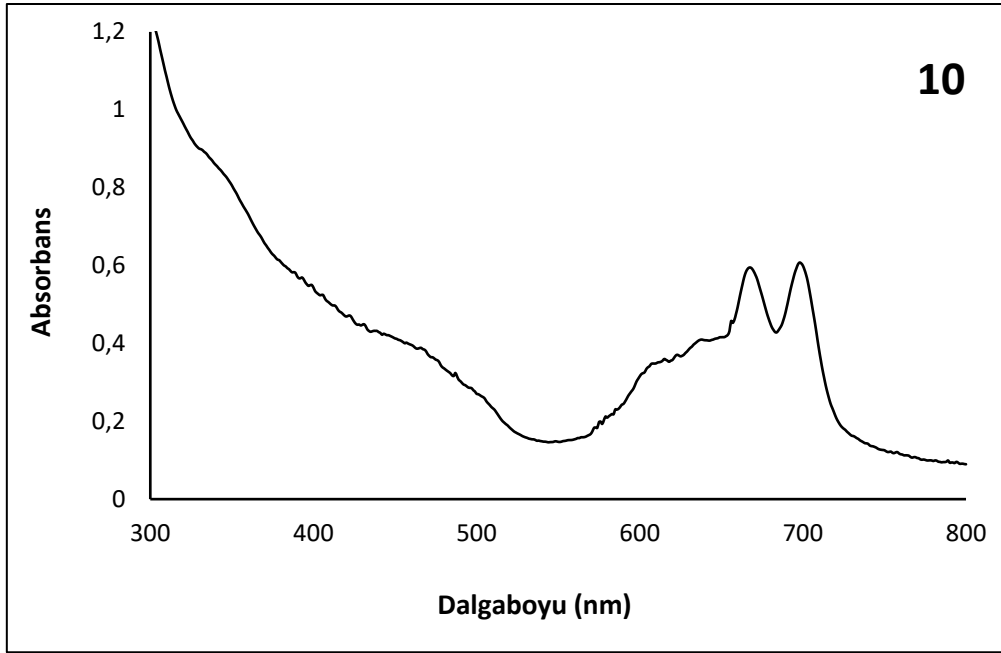
5.2.5 [2,9,16,23-Tetra-(4-(6-karboksi-2-naftoksi)-ftalosiyenin] (10)

FT-IR Spektrumu ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3600-2500 (karboksilik asit –OH), 3295 (-NH), 3053 (aromatik -CH), 1688 (-C=O), 1599-1466 (aromatik -C=C-) ve 1203 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.24). Metalli (6, 7, 8, 9) ve metalsiz (10) ftalosiyenin moleküllerinin FT-IR spektrumları birbirine yakın özellikler göstermektedir. Aradaki en belirgin farklılık ise metalloftalosiyeninlerde internal azotlara bağlı hidrojenlerin yerini metal iyonları aldığından metalsiz ftalosiyenin 10'un FT-IR spektrumunda 3295 cm^{-1} 'de NH gruplarına ait titreşimin 6-9 metalloftalosiyeninlerde gözlenmemesidir.



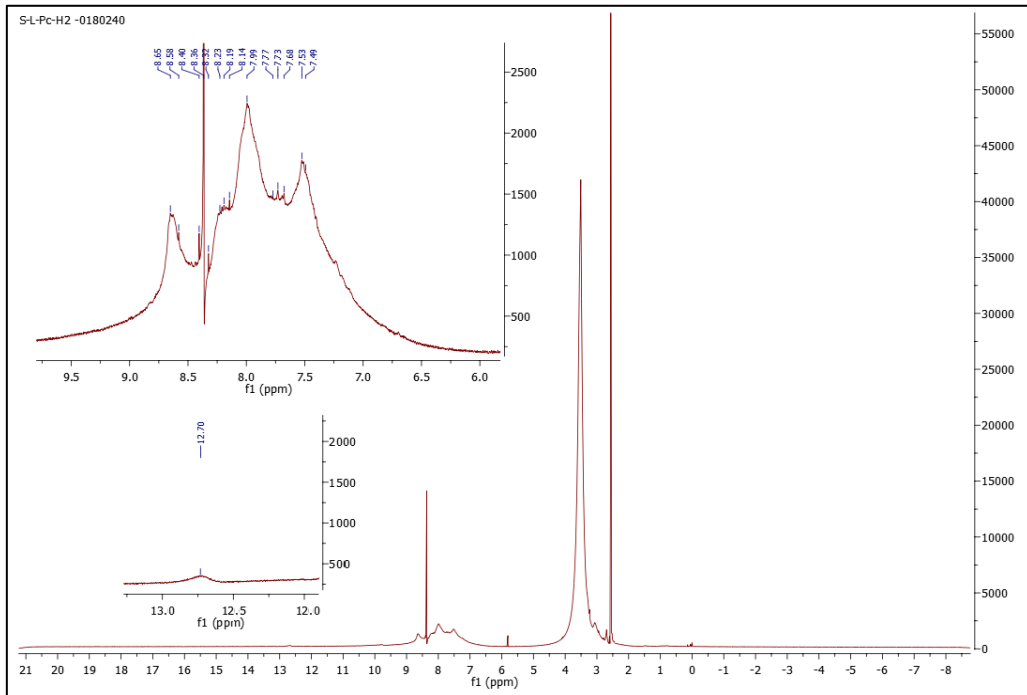
Şekil 5. 24 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 698 (4,84), 668 (4,78), 638 (4,61), 607 (4,54), 348 (4,91). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik H_2Pc ftalosiyenin bileşiğinin (10) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.25).



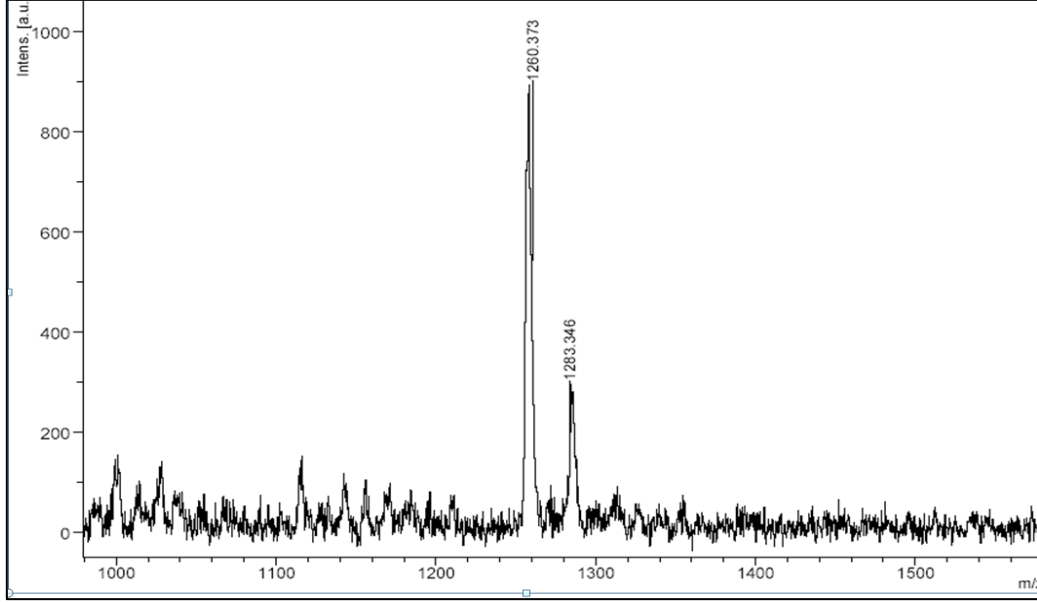
Şekil 5. 25 **10** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO) δ , ppm: 12,70 (s, 4H, karboksilikasit OH), 8,65–7,49 (m, 38H, Ar-H), **10** kompleksinin halkasında bulunan NH gruplarına ait protonların kimyasal kayma değerleri, dötero çözücü içerisindeki güçlü agregasyondan dolayı gözlenmedi (Şekil 5.26).



Şekil 5. 26 **10** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

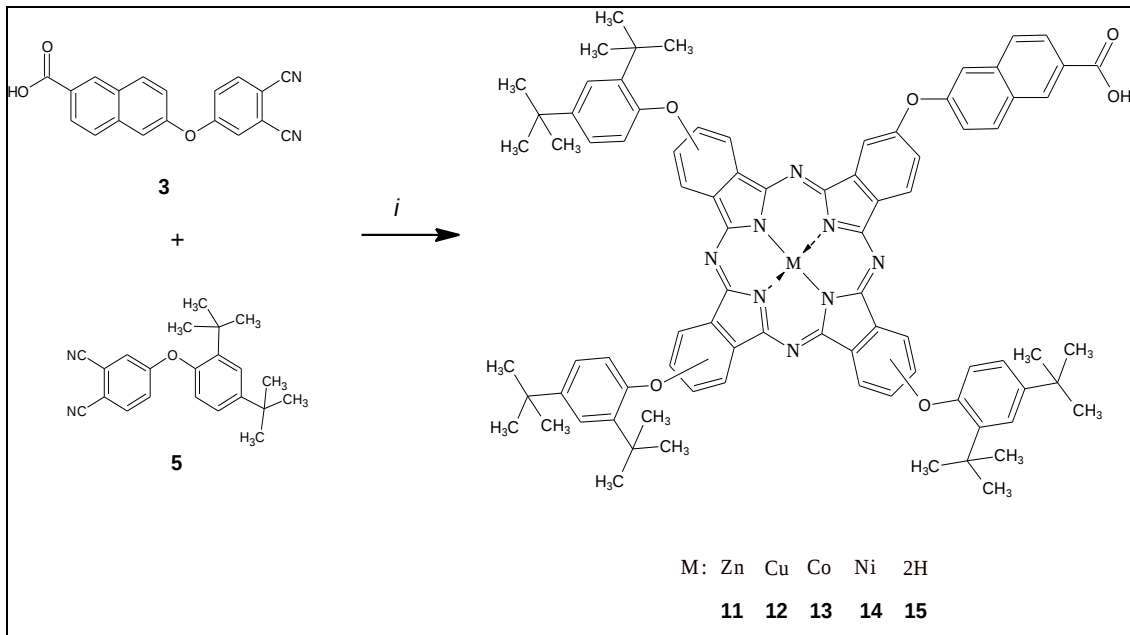
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z : 1260,17'de $[M+H]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1259,19 g/mol olan **10 bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.27).**



Şekil 5. 27 **10** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

5.3 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın üçüncü kısmında, periferik konumlarında üç benzo ünitesi üzerinde ikişer adet tert-bütilfenoksi grubunun ve dördüncü benzo ünitesi üzerinde bir adet 6-karboksi-2-naftoksi grubunun bulunduğu yeni asimetrik tetra sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin (**11-15**) (Şekil 5.28) sentezleri istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle gerçekleştirildi.

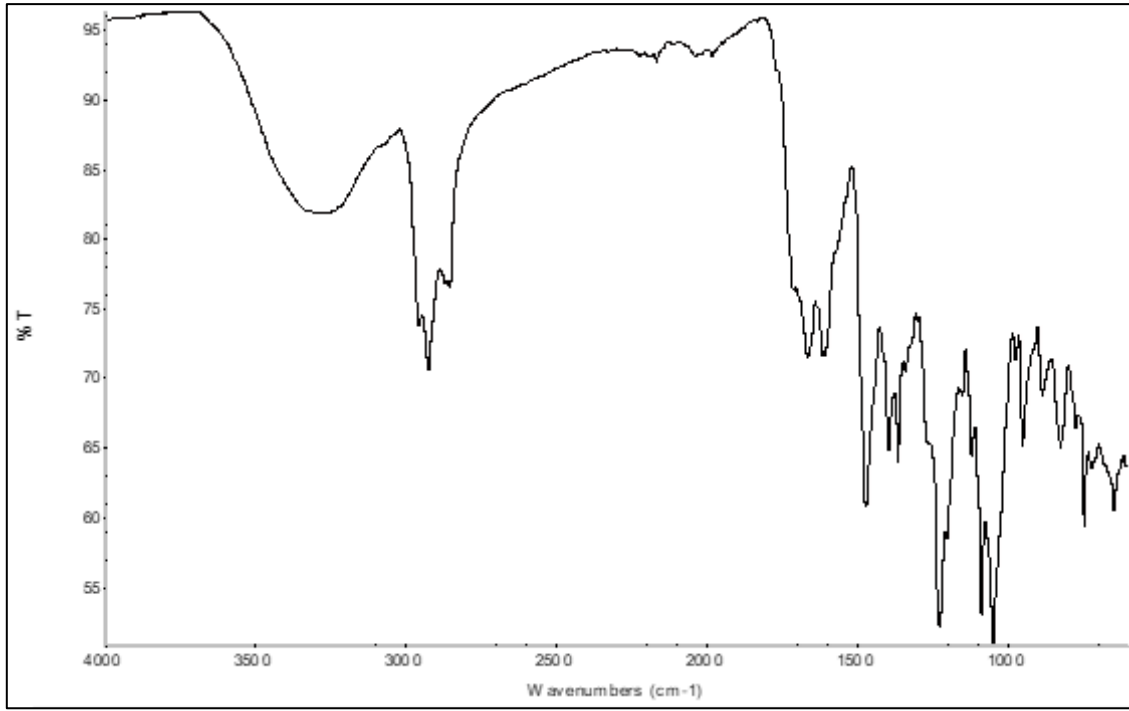


Şekil 5. 28 Asimetrik metallsiz ve metallo ftalosiyaninlerin (**11-15**) sentezi; *i*: metal tuzları, DBU, 24 sa, 170°C

2,4-di-tert-bütilfenoksi (**5**): A ve 4-(6-karboksi-2-naftoksi) (**3**): B ftalonitril türevlerinin uygun koşullar altındaki reaksiyonlarından, susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CoCl_2 ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ metal tuzları varlığında 3:1 oranındaki (A_3B) asimetrik sübstitüe metalli ftalosiyanin türevleri (**11-14**) sırasıyla %21, %19, %18 ve %17 verimle, metallsiz ftalosiyanin (**15**) türevi de %13 verimle elde edildi. Her iki ftalonitrilin hem çözünürlükleri hem de reaktiviteleri birbirinden farklı olduğu için istenilen asimetrik ftalosiyanin kompleksini (A_3B) reaksiyon karışımından ayırmak kolaydır. Periferik konumlardaki di-tert-bütil grupları hem A_3B maddesinin çözünürlüğünü arttırmakta hem de makro halkanın agregasyonunu azaltmaktadır. Kompleksler (**11-15**) DMF, THF, CHCl_3 ve DMSO içerisinde oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olup silika jel dolgu maddesi ile kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırıldıktan sonra FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve MALDI-TOF MS spektrumları ile karakterize edildi. Deneysel değerlerin hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

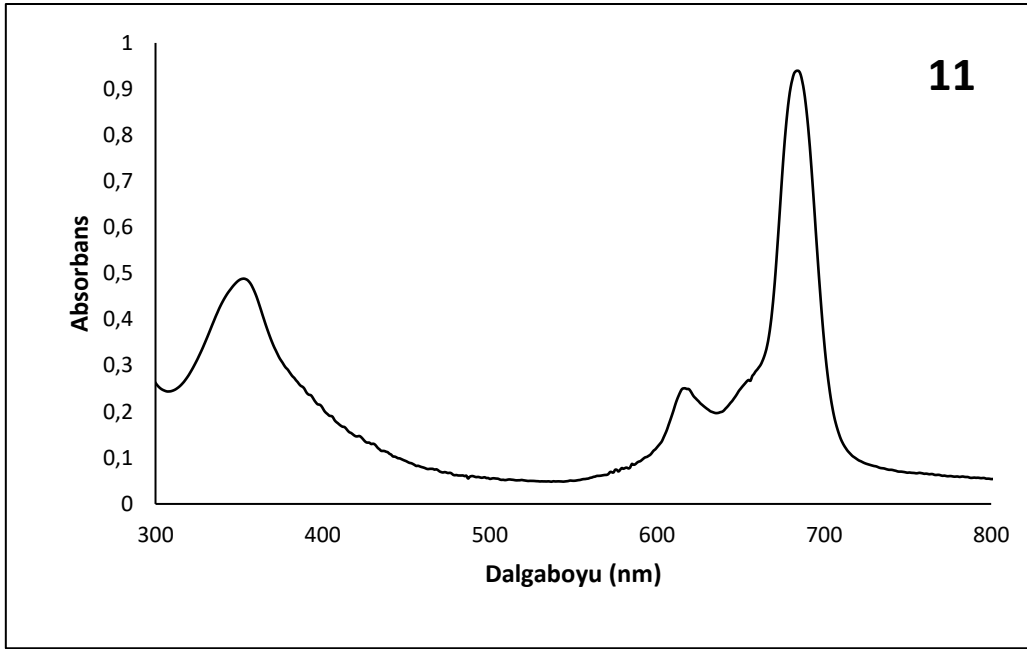
5.3.1 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])-ftalosiyanimato-çinko(II)] (11)

FT-IR Spektrumu ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3269 (karboksilik asit –OH), 3070 (aromatik –CH), 2952, 2921, 2852 (alifatik –CH), 1704 (–C=O), 1613-1467 (aromatik –C=C–) ve 1224 (Ar–O–Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.29).



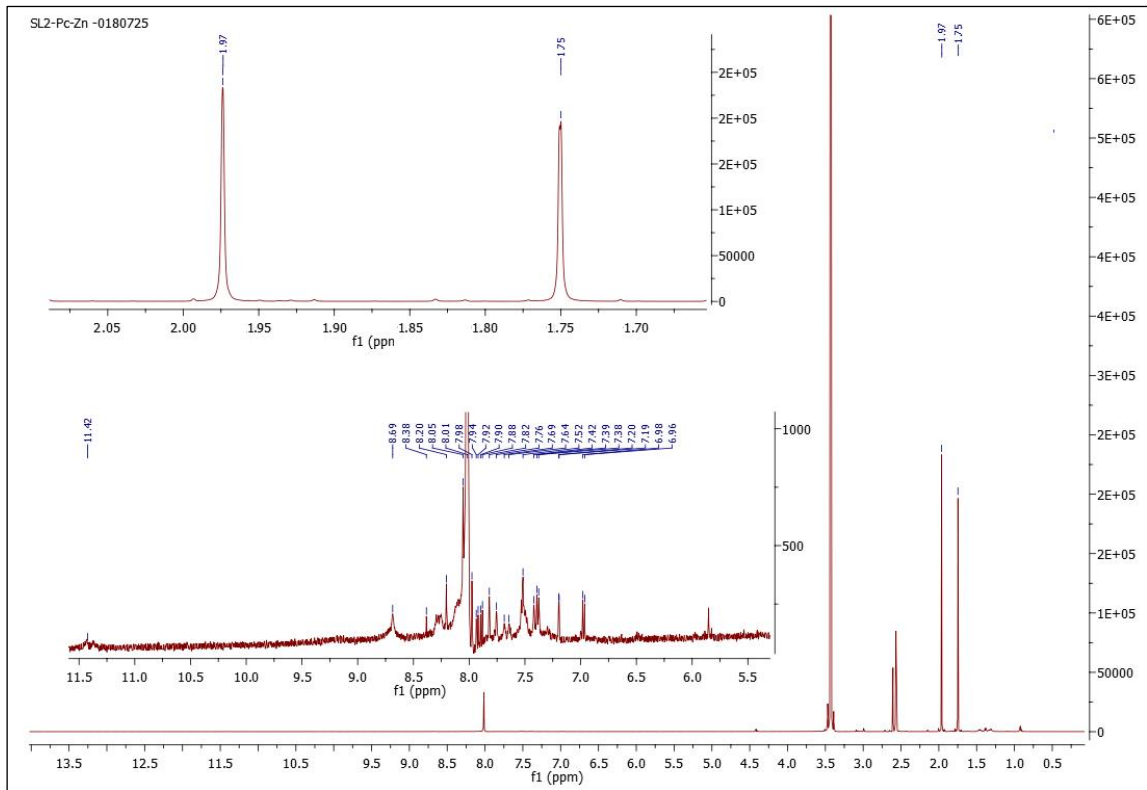
Şekil 5. 29 **11** bileşiğinin FT-IR spektrumu

UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 684 (4,97), 617 (4,39), 353 (4,68). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik ZnPc ftalosiyanimato bileşiğinin (**11**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.30).



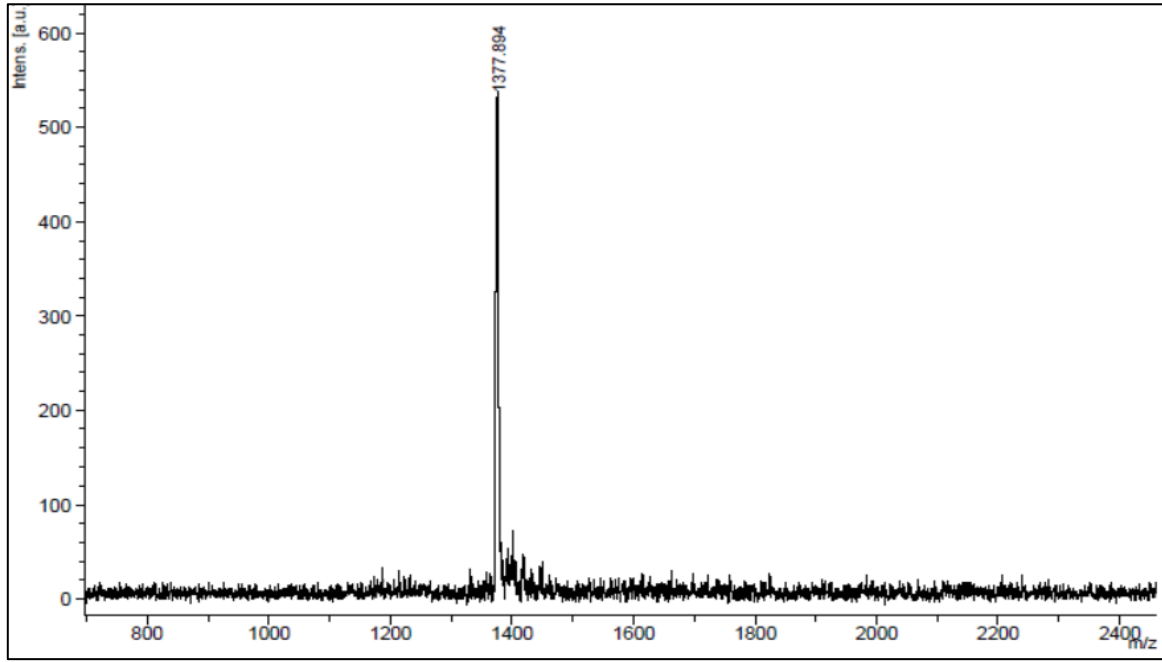
Şekil 5. 30 **11** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

¹H-NMR Spektrumu (*d*₆-DMSO) δ, ppm: 8,69–6,97 (m, 36H, Ar-H), 1,97 (s, 27H, t-BuCH₃), 1,75 (s, 27H, t-BuCH₃), (Şekil 5.31)



Şekil 5. 31 **11** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

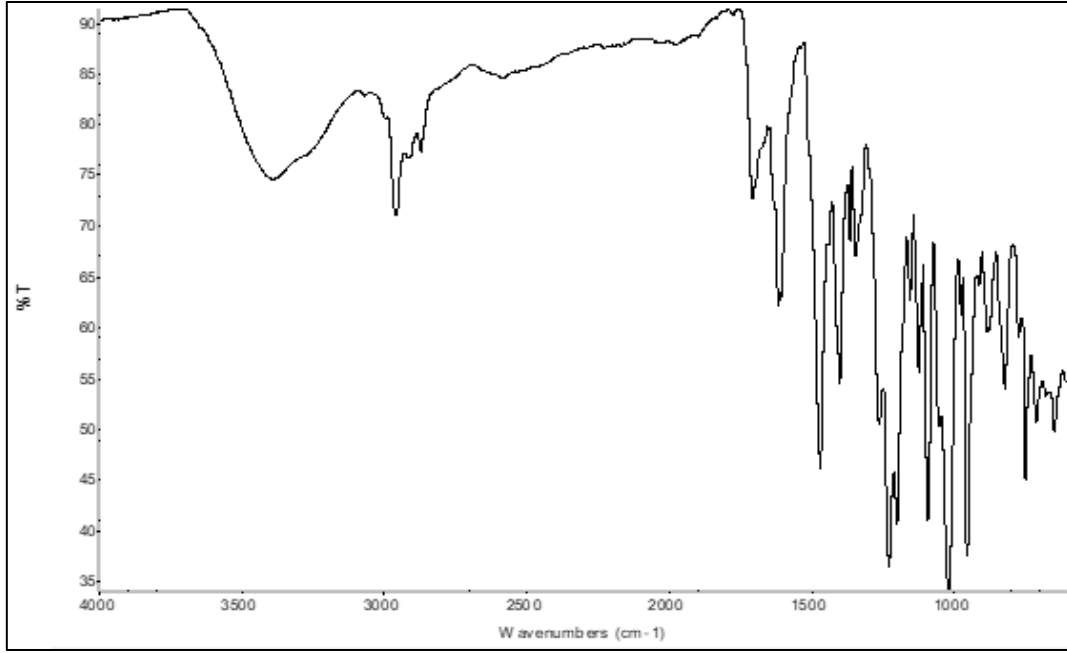
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z: 1377,89'de $[M]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1377,02 g/mol olan **11** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.32).



Şekil 5. 32 **11** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

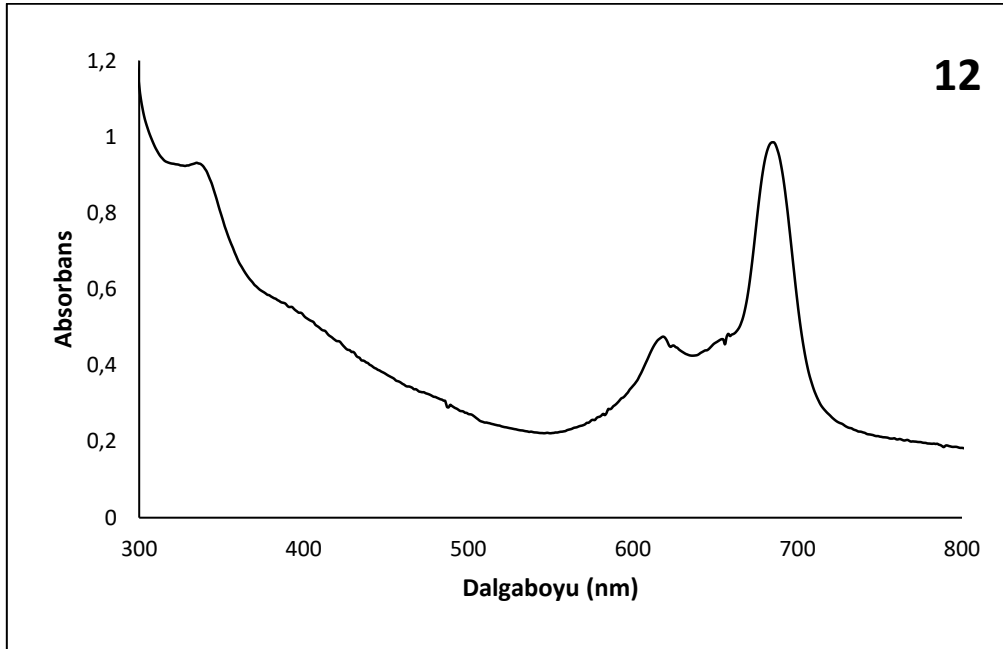
5.3.2 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])- ftalosiyanimato-bakır(II)] (**12**)

FT-IR Spektrumu ($v_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3390 (karboksilik asit –OH), 3063 (aromatik –CH), 2955, 2908, 2867 (alifatik –CH), 1703 (–C=O), 1633-1466 (aromatik –C=C–) ve 1223 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.33).



Şekil 5. 33 **12** bileşiğinin FT-IR spektrumu

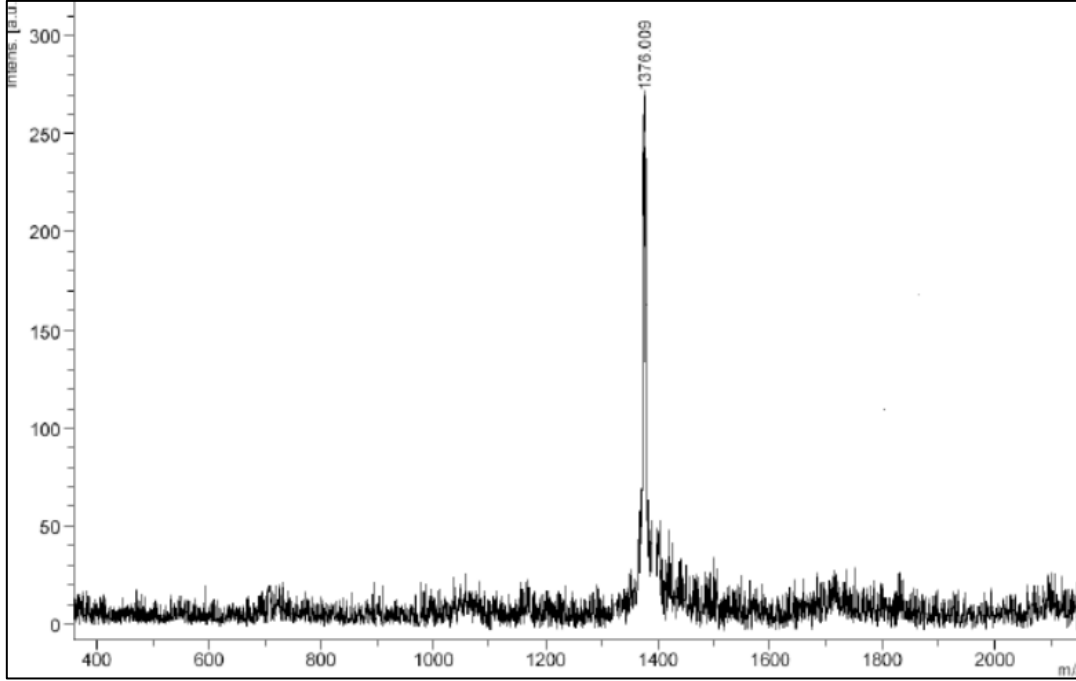
UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 685 (4,99), 618 (4,67), 335 (4,96). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik CuPc ftalosiyanın bileşiğinin (**12**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.34).



Şekil 5. 34 **12** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

Paramagnetik metal içerdiğinden dolayı molekül **13**'ün ^1H -NMR spektrumu alınmadı.

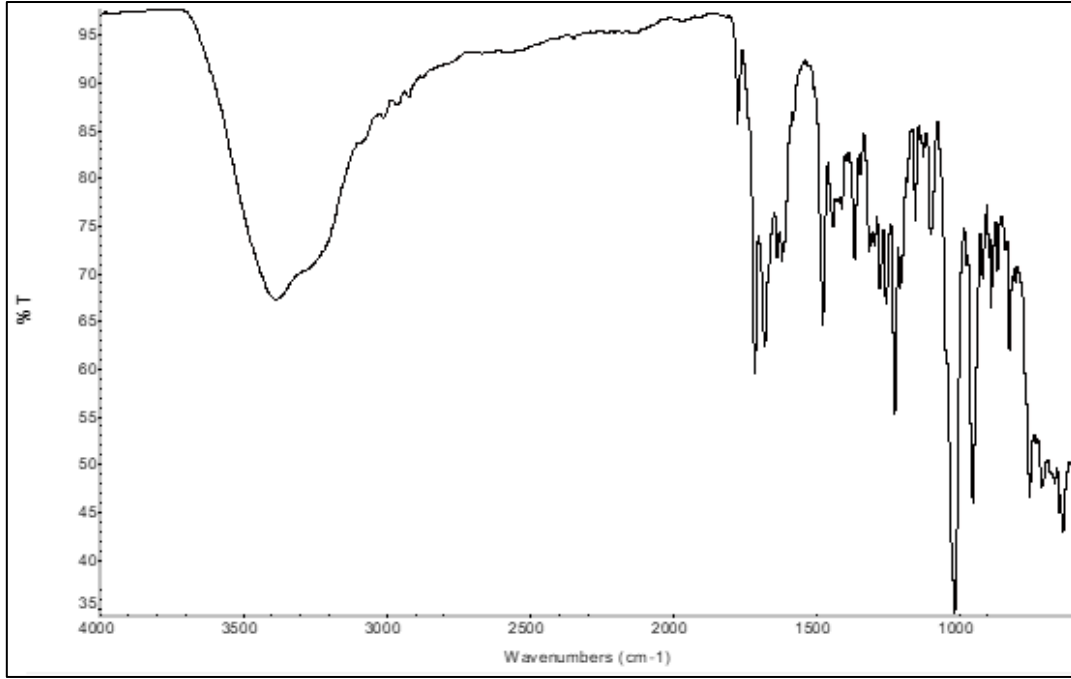
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z: 1376,01'de $[M+H]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1375,15 g/mol olan **12** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.35).



Şekil 5. 35 **12** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

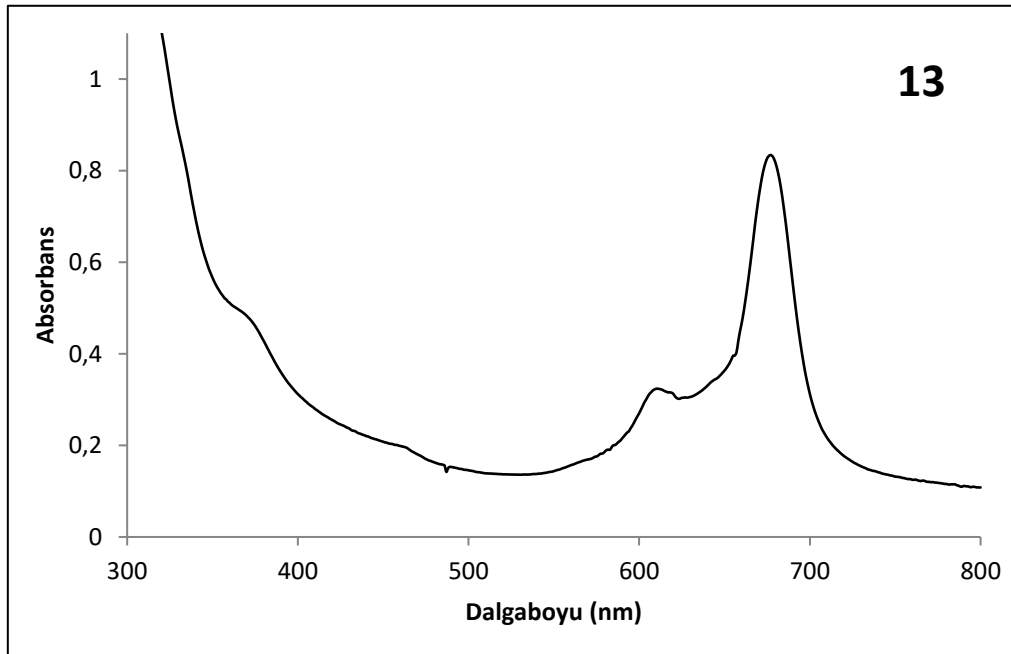
5.3.3 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])- ftalosiyanimato-kobalt(II)] (**13**)

FT-IR Spektrumu (v_{max}/cm^{-1}): 3390 (karboksilik asit –OH), 3066 (aromatik –CH), 2958, 2935, 2871 (alifatik –CH), 1708 (–C=O), 1630-1470 (aromatik –C=C–) ve 1220 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.36).



Şekil 5. 36 **13** bileşiğinin FT-IR spektrumu

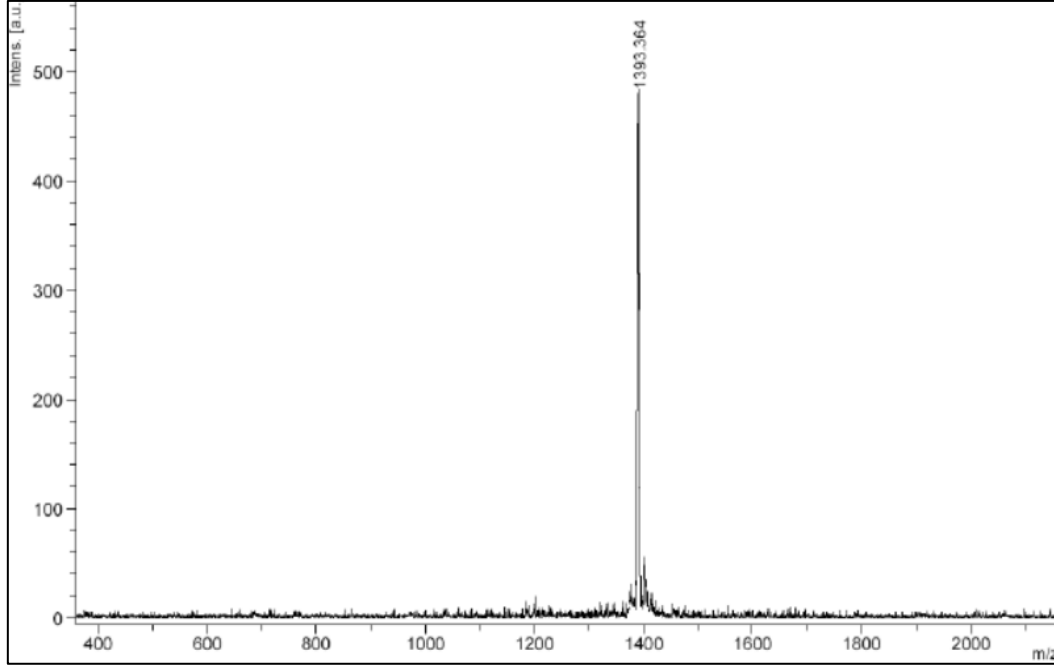
UV-Vis Spektrumu: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 677 (4,92), 611 (4,51), 375 (4,66). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik CoPc ftalosiyanın bileşiğinin (**13**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.37).



Şekil 5. 37 **13** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

Paramagnetik metal içerdiğinden dolayı molekül **13**'ün ^1H -NMR spektrumu alınmadı.

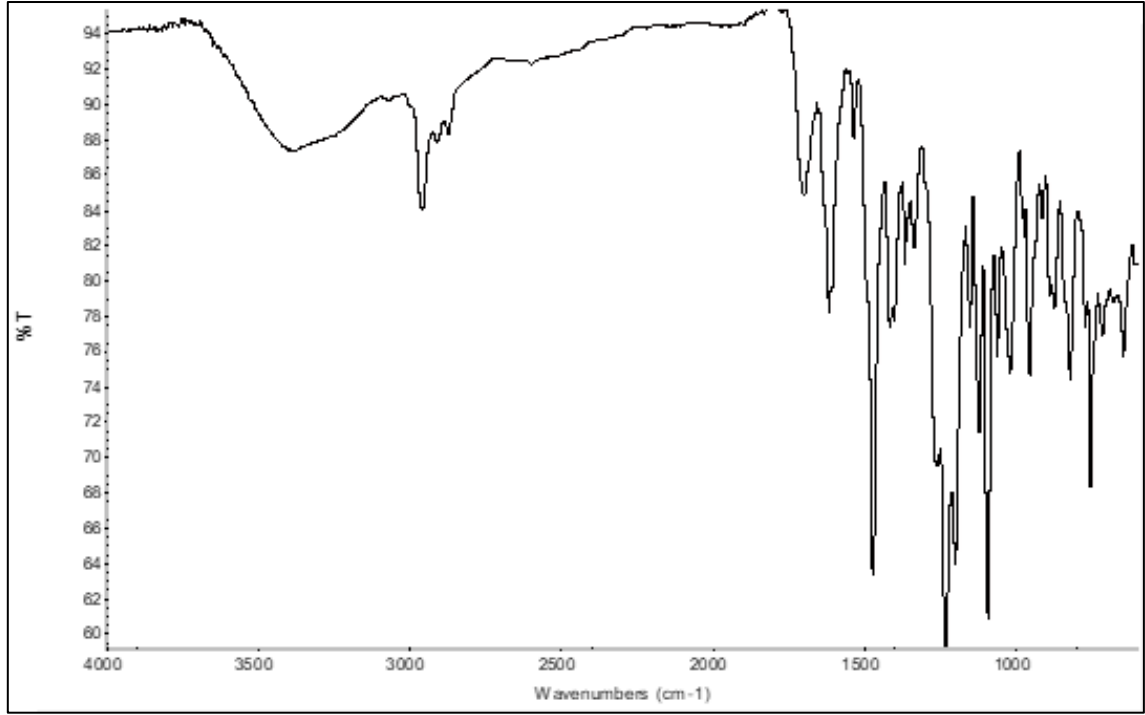
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z: 1393,36'da $[M+Na]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1370,54 g/mol olan **13** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.38).



Şekil 5. 38 **13** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

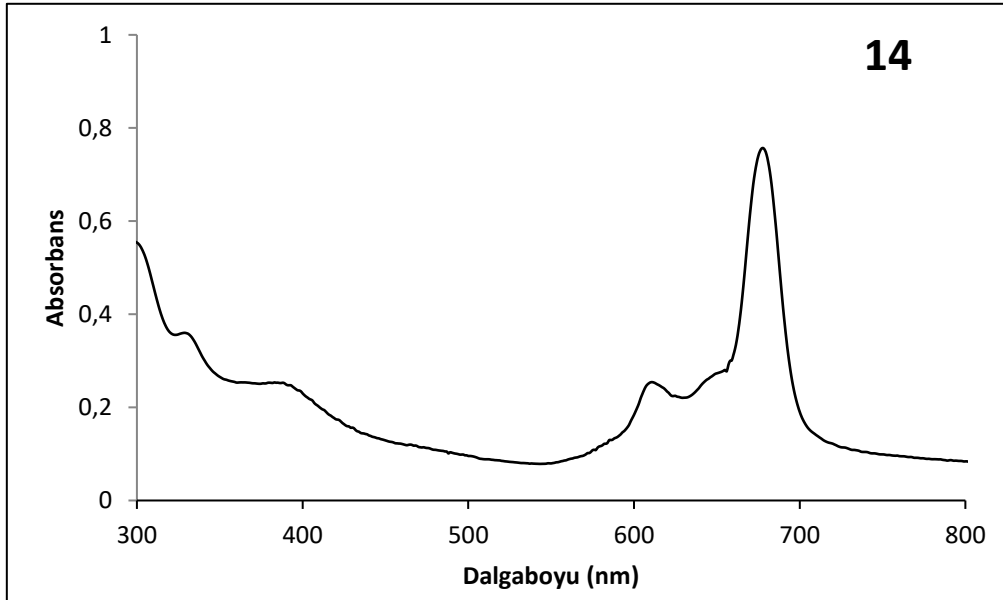
5.3.4 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])- ftalosiyanimato-nikel(II)] (**14**)

FT-IR Spektrumu (v_{max}/cm^{-1}): 3389 (karboksilik asit –OH), 3065 (aromatik -CH), 2956, 2905, 2868 (alifatik -CH), 1703 (-C=O), 1614-1468 (aromatik -C=C-) ve 1227 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.39).



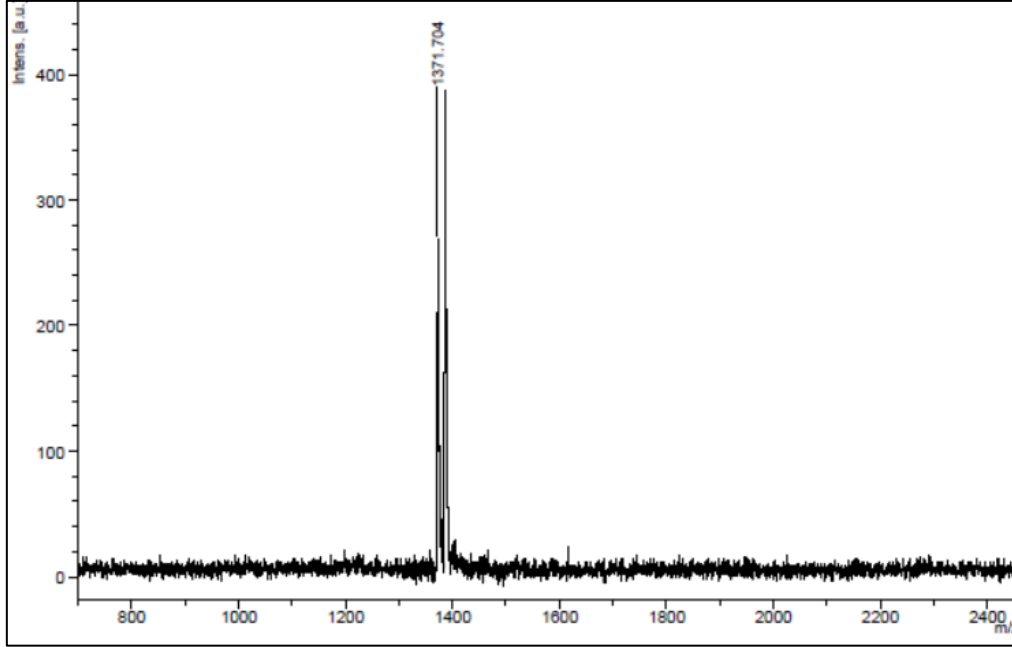
Şekil 5. 39 **14** bileşiğinin FT-IR spektrumu

UV-Vis Spektrumu: λ_{max} /nm (10^{-5} log ϵ , Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$) 678 (4,88), 614 (4,39), 391 (4,54), 331 (4,55). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik NiPc ftalosiyanın bileşiğinin (**14**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.40).



Şekil 5. 40 **14** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

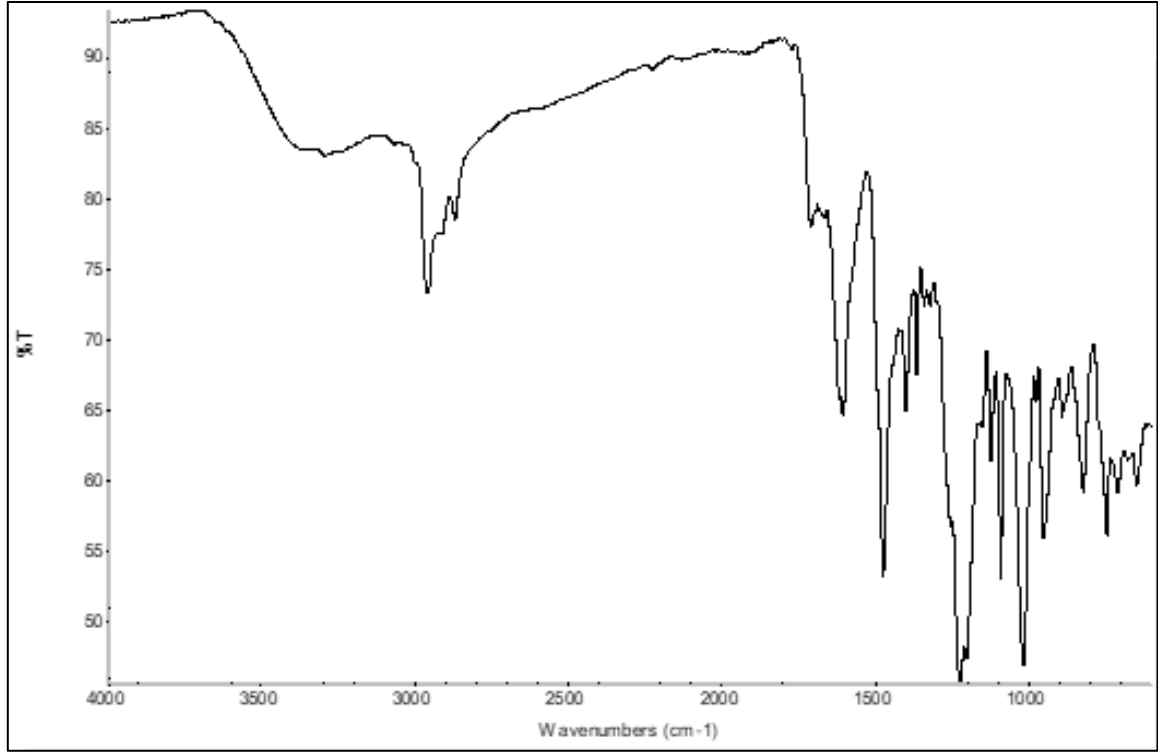
Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z: 1371,70'de $[M+H]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1370,30 g/mol olan **14** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.41).



Şekil 5. 41 **14** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

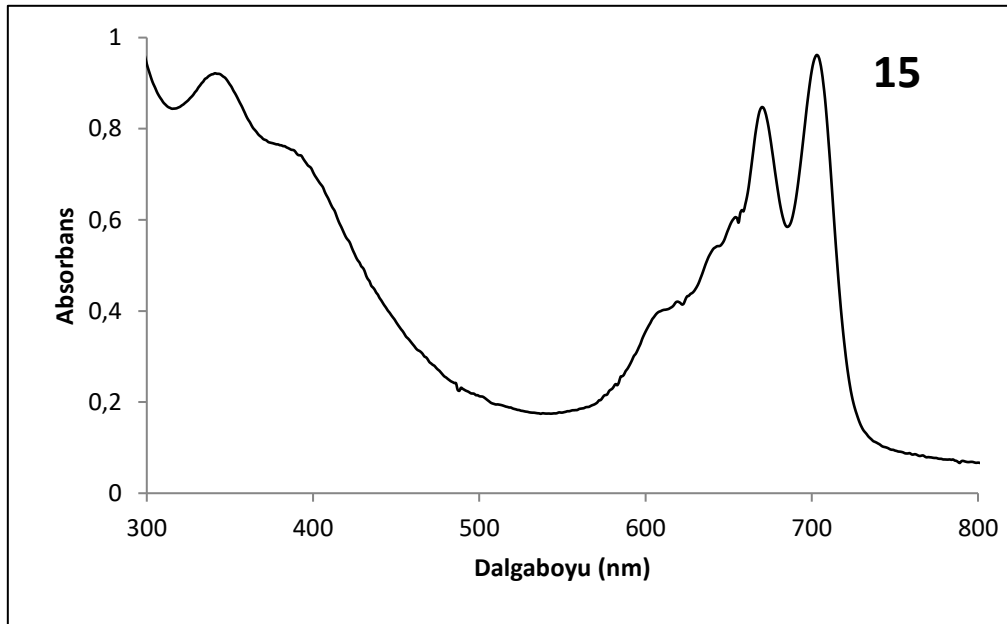
5.3.5 [2,9,16-Tri-(2,4-di-tert-bütilfenoksi)-23-(4-[6-karboksi-2-naftoksi])- ftalosiyanın] (15)

FT-IR Spektrumu ($v_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3380 (karboksilik asit $-\text{OH}$), 3288 ($-\text{NH}$), 3061 (aromatik $-\text{CH}$), 2954, 2908, 2867 (alifatik $-\text{CH}$), 1704 ($-\text{C}=\text{O}$), 1601-1470 (aromatik $-\text{C}=\text{C}-$) ve 1219 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.42).



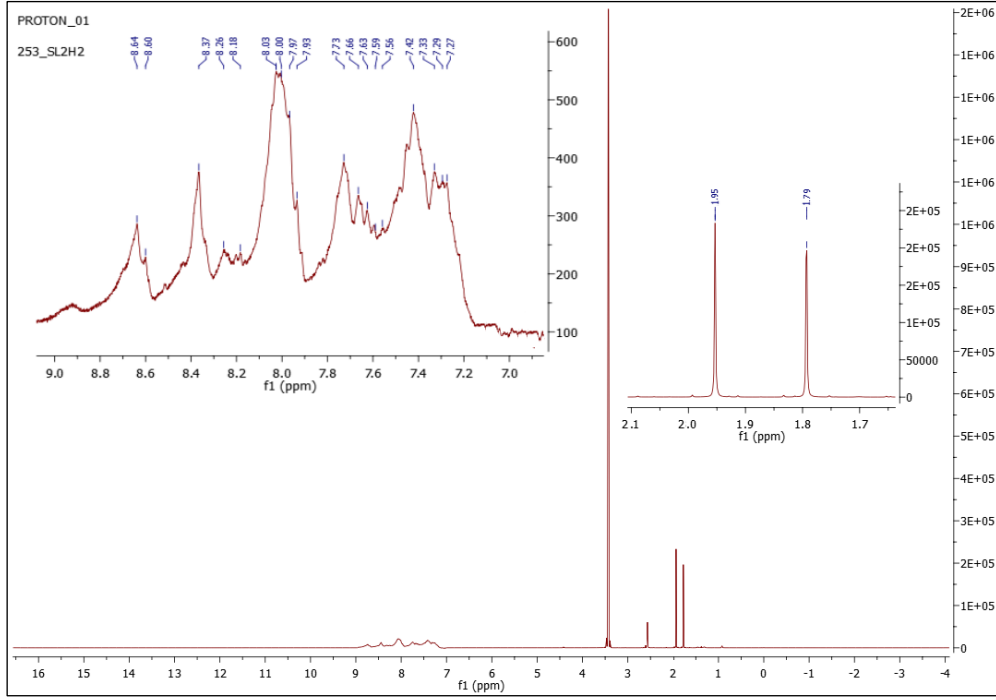
Şekil 5. 42 **15** bileşiğinin FT-IR spektrumu

UV-Vis Spektrumu: λ_{max} /nm ($10^{-5} \log \epsilon$, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 703 (4,98), 670 (4,93), 639 (4,72), 605 (4,58), 393 (4,87), 346 (4,96). Karakteristik UV-Vis spektrum piki simetrik H_2Pc ftalosiyanın bileşiğinin (**15**) oluşumunu desteklemektedir (Şekil 5.43).



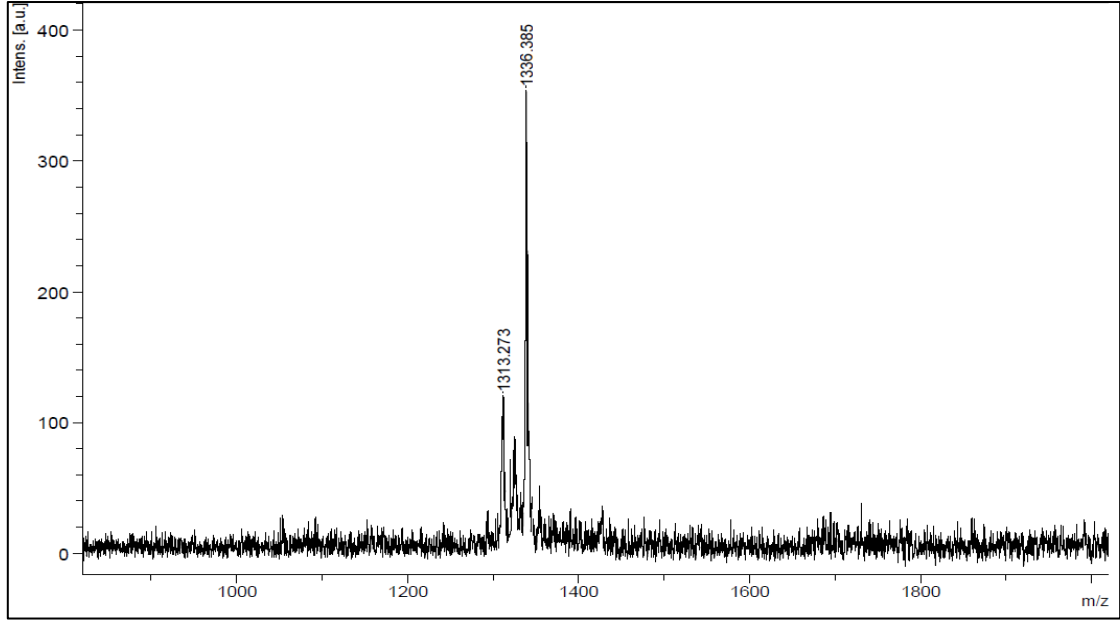
Şekil 5. 43 **15** bileşiğinin DMSO içerisinde UV-Vis spektrumu

^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO) δ , ppm: 8,63–7,02 (m, 27H, Ar-H) 1,95 (s, 27H, t-BuCH₃), 1,79 (s, 27H, t-BuCH₃) (Şekil 5.44).



Şekil 5. 44 **15** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Kütle Spektrumu (MALDI TOF-MS), m/z : 1313,27'de $[\text{M}]^+$ ve 1336,38'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ moleküler iyon piklerinin gözlenmesi, teorik kütlesi 1313,63 g/mol olan **15** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.45).



Şekil 5. 45 **15** bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

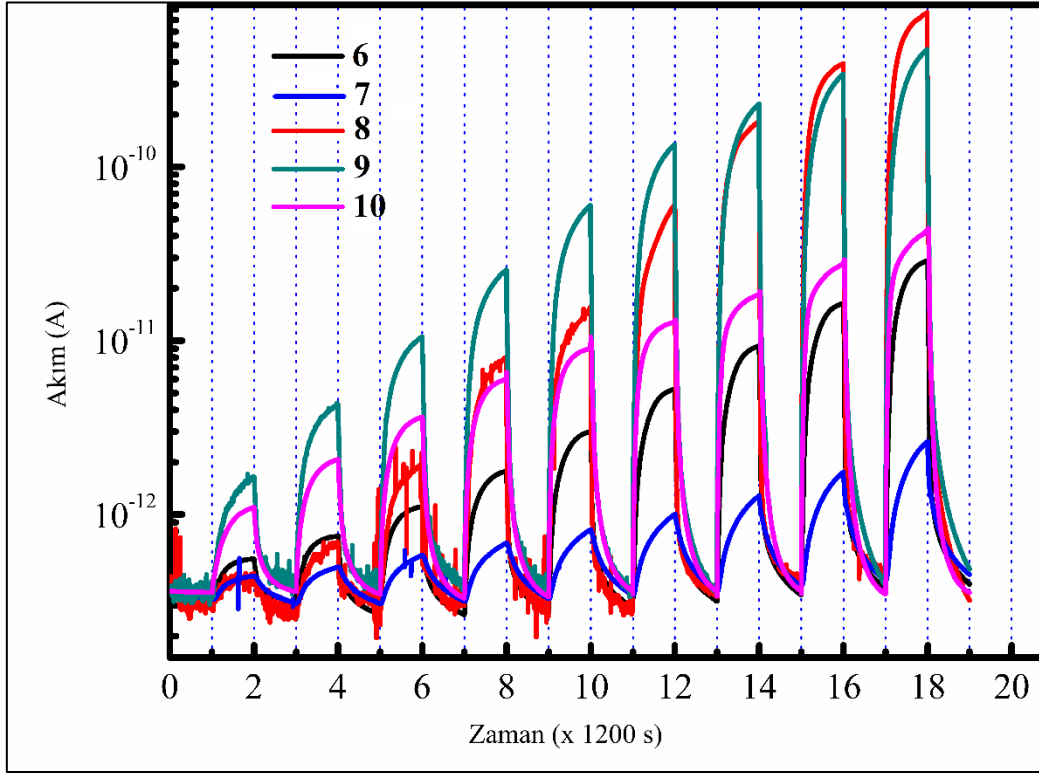
5.4 Simetrik Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

Literatürde ilk kez sentezlenen karboksilik asit uçlu naftoksi sübstitüe simetrik metalli ve metalsiz mono ftalosiyanin moleküllerinin (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**) gaz sensör özelliklerine bakıldı.

5.4.1 Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

Ftalosiyanin komplekslerinin (**6-10**) etanol buharı algılama performansları, 298 K'de etanol buharının 100 ile 500 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarında belirlendi. Bileşiklerin etanol buharına cevap karakteristiklerini karşılaştırmada ve performanslarını belirlemede gösterge olarak sensör akımındaki değişimler alındı. Bileşiklerin oda sıcaklığında etanol buharının farklı konsantrasyonlarına cevap karakteristikleri Şekil 5.46'da gösterildi. Burada, ftalosiyanin moleküllerinin kolayca iyonize olabilen elektron sistemine sahip olmaları nedeniyle iyi bir elektron vericisi olduğu önemlidir. Bu, fotoelektron spektroskopisi [163], elektron etkisi ve fotoiyonizasyon çalışmaları [164], [165] ile teyit edildi. Şekil 5.46 incelendiğinde ftalosiyanin ile kaplı filmler etanol buharına (hedef moleküllere) maruz bırakıldıklarında iletkenlikleri hızlı bir şekilde artmakta daha sonra iletkenliklerindeki artış yavaşlamakta ve sonunda bir doyum değerine ulaşmaktadır. Başlangıçtaki hızlı iletkenlik değişimi gaz molekülleri ile film yüzeyi arasındaki etkileşmenin yük alışverişine dayalı olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi ftalosiyanin bileşikleri p-tipi yarı iletken özellik gösterirler.

Dolayısıyla filmlerin iletkenliklerindeki artışın ftalosiyanin molekülünden yüzeyde adsorplanan etanol moleküllerine elektron transferi ile açıklanabilir. Ftalosiyaninler p-tipi davranış sergilediklerinden, elektron transferi sonucu boşluk konsantrasyonu artmakta bu da p-tipi iletkenliğin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 5. 46 Oda sıcaklığında ftalosiyanin moleküllerinin (6-10) farklı konsantrasyonlardaki etanol buharına duyarlılıkları

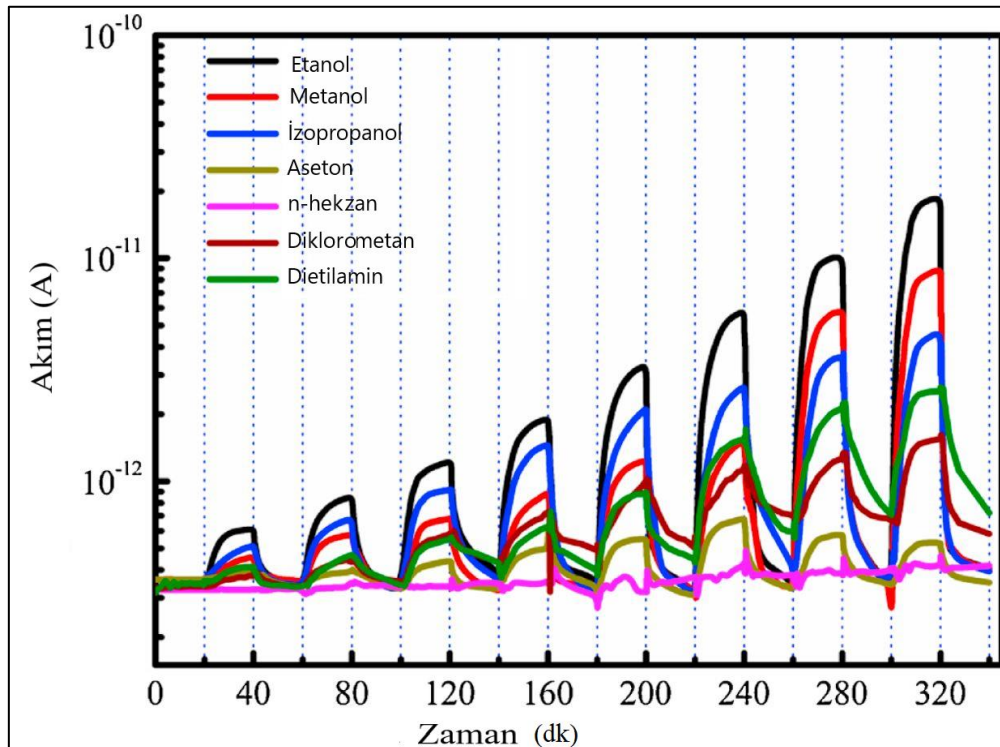
Literatürde, adsorpsiyon süreçlerinde delokolize π - elektron sistemlerinin, merkezi metal iyonunun ve sübstitüe gruplar ile bunların pozisyonlarının önemli rol oynadıkları bilinmektedir. π -elektron sisteminin sahip olduğu polarize doğası, elektron alıcı gaz molekülleri ile güçlü Van der Waals etkileşimlerine yol açar [166], [167].

Yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları merkezi metal atomunun, bağlanma enerjilerine, bağ uzunluğuna ve MPC–analit sisteminin yük transferine göre, bir metalloftalosiyanin (MPC) tabanlı sensörün performansında kritik bir rol oynadığını göstermektedir [168], [169]. Sensör akımındaki artış hızının ilerleyen zamanla düşmesi ise, π -elektron sisteminin, merkezi metal iyonunun ve sübstitüe grupların katkısıyla adsorplanan gaz molekülleri nedeniyle Fermi seviyesinin valens bandına doğru kayması ve dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin yavaşlaması şeklinde açıklanabilir. Gözlemlenen tamamen geri dönüşebilir cevap karakteristikleri adsorbe

edilmiş etanol molekülleri ile Pc ünitesinin delokalize π -elektron sistemi arasında zayıf bir etkileşim kuvvetinin varlığını göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerde metal atomunun etanol algılama performansı üzerindeki etkisi sensörün analiti ölçebildiği en düşük aralık olan sensör duyarlılığı (S) ile daha iyi anlaşılabilir. Tez kapsamındaki çalışmalarda duyarlılık, alışıla geldiği gibi, sensör akımının hedef moleküllere maruz bırakılması durumundaki sensör akımının taşıyıcı gaz ortamındaki sensör akımına oranı olup, $S = \frac{I-I_0}{I_0}$ şeklinde tanımlanmıştır. Burada, I sensör akımın etanol buharı varlığındaki değerini, I_0 ise sensör akımının taşıyıcı gaz ortamındaki (azot gazı) değerini göstermektedir.

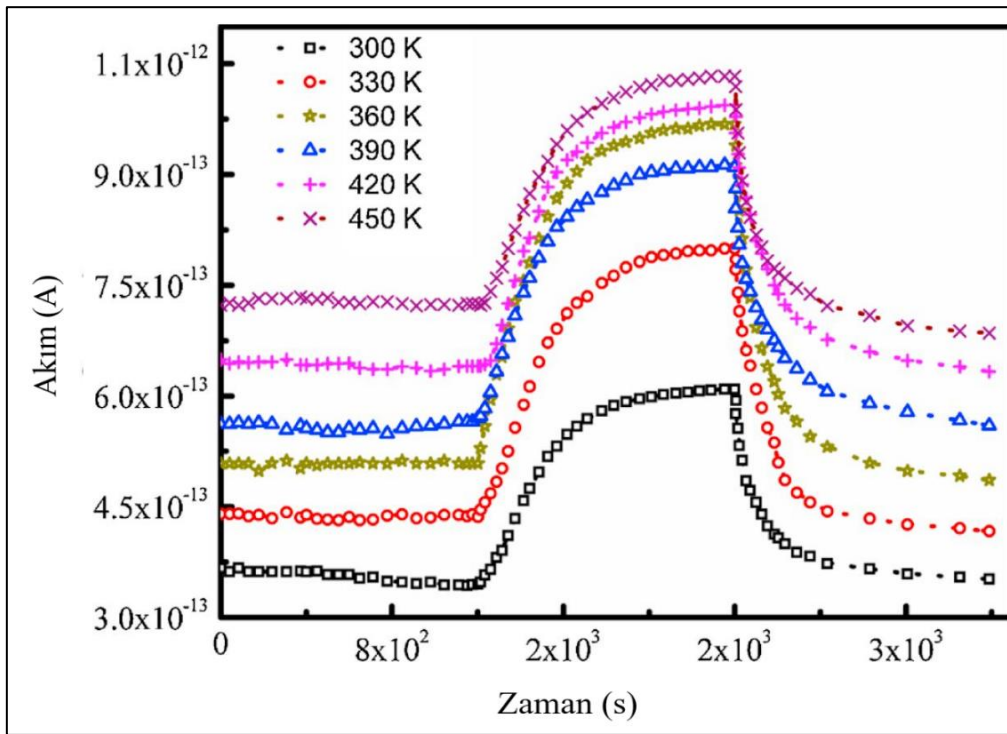
Algılayıcı olarak kullanılan sensörlerin (6-10) oda sıcaklığında %0 nem ortamında 100-450 ppm aralığında etanol, metanol, izopropanol, aseton, n-heksan, diklorometan ve dietilamin organik çözücü buharlarının yedi farklı konsantrasyonuna cevap ve geri dönüşüm karakteristikleri incelendi. Şekil 5. 47'de 4'e ait sensörün çeşitli organik çözücü buharlarına karşı cevap ve geri dönüşüm karakteristikleri grafiğinde en yüksek duyarlılığın etanol buharına olduğu görülürken en düşük duyarlılığın n-heksan buharına karşı olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 47 10 sensörünün %0 nem ortamında organik çözücü buharlarına cevap ve geri dönüşüm karakteristikleri

Yapılan algılama testlerinde Pc esaslı sensörlerin (6-10) organik çözücü buharlarına karşı duyarlılıklarının düşük ve yüksek konsantrasyonlarda farklı olduğu görüldü. Düşük konsantrasyonlarda duyarlılıkları $S_{\text{etanol}} > S_{\text{isopropanol}} > S_{\text{metanol}} > S_{\text{dietilamin}} > S_{\text{diklorometan}} > S_{\text{aseton}} > S_{\text{n-heksan}}$ sıralamasında iken yüksek konsantrasyonlarda ise $S_{\text{etanol}} > S_{\text{metanol}} > S_{\text{isopropanol}} > S_{\text{dietilamin}} > S_{\text{aseton}} > S_{\text{diklorometan}} > S_{\text{n-heksan}}$ sıralamasında oldu.

Gaz sensör duyarlılığı çalışma sıcaklığından oldukça fazla bir şekilde etkilenir. Pc filmlerin etanol adsorpsiyonu ve sensör performanslarının artırılması konularında detaylı bilgi edinebilmek için 300-450 K aralığındaki çalışma sıcaklığının sensör parametreleri üzerindeki etkisi araştırıldı. 6 numaralı sensörün 100 ppm etanol duyarlılığı üzerine çalışma sıcaklığının etkisi Şekil 5.48'de görüldü.

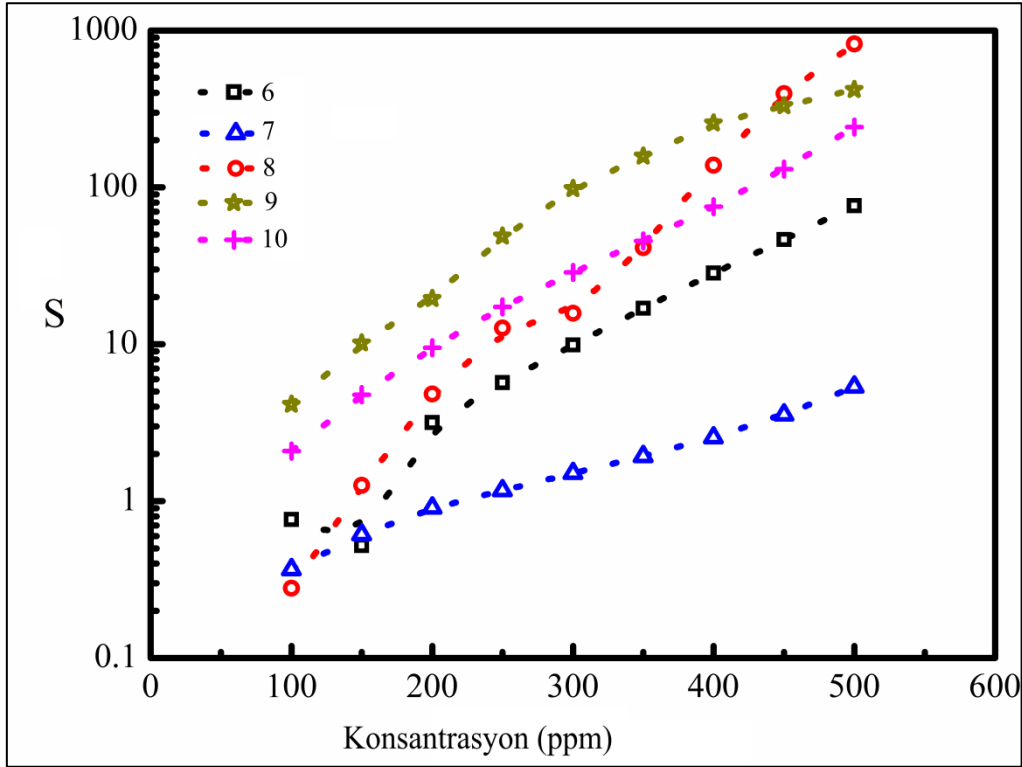


Şekil 5. 48 6 sensörünün 100 ppm etanol buharına duyarlılığına çalışma sıcaklığının etkisi

Oldukça fazla olan bu etki önce sıcaklıkla, 360 K'e kadar artmakta ve sonra yavaş yavaş azalmaktadır. 6 filmin maksimum etanol duyarlılığı 360 °C'de 0,96 olarak bulunmuştur. Burada, sensörün duyarlılık tepe noktalarının artan etanol konsantrasyonu ile daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirtilmelidir.

Şekil 5.49'da, sensörlerin duyarlılıklarının etanol konsantrasyonu ile değişimi gösterilmektedir. Özellikle düşük etanol konsantrasyonlarında, en büyük duyarlılığın 9 numaralı bileşiğin

kullanıldığı sensörde olduğu gözlemlendi. Grafikte yüksek etanol konsantrasyonları için **7** numaralı bileşiğin duyarlılığının daha yüksek olduğu görüldü.



Şekil 5.49 Sensörlerin duyarlılıklarının etanol konsantrasyonu ile değişimi

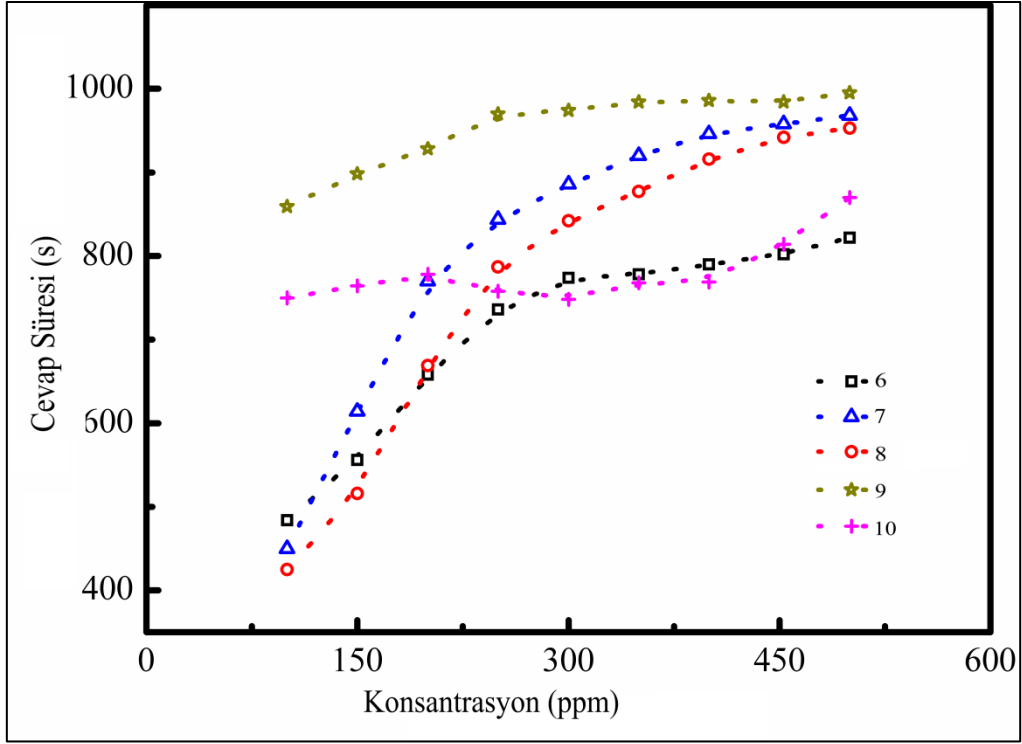
Yine Şekil 5.49'dan görüleceği gibi tüm etanol konsantrasyonları için en düşük duyarlılık **7** numaralı bileşiğin kullanıldığı sensörde gözlemlendi. Daha önce de bahsedildiği gibi ftalosiyanın gaz molekülü etkileşimlerinde birçok fizikokimyasal süreç göz önünde bulundurulmalıdır. Yük transfer etkileşimlerinin, merkezdeki metal iyonları ile hedef molekülleri arasındaki $d-\pi^*$ geçişler yoluyla gerçekleştiği ve bu etkileşimlerin, algılama tabakasının yüzey iyonizasyon enerjisine ve elektron afinitesine oldukça bağlı olduğu bilinmektedir [170], [171],

Bu bağlamda, merkezi metal atomunun etanol duyarlılığı üzerindeki etkisini tartışmak kolay değildir. Yukarıda belirtildiği gibi, diğer bileşiklere kıyasla **9** numaralı bileşiğin kullanıldığı sensör özellikle **7** numaralı bileşiğin kullanıldığı sensörle karşılaştırıldığında, daha yüksek etanol duyarlılığı gözlemlendi. Bu gözlem, nikel ftalosiyanın molekülünün (**9**) bakır ftalosiyanın molekülüyle (**7**) kıyaslandığında daha düşük yüzey iyonizasyon enerjisine sahip olmasına yorumlanabilir [171].

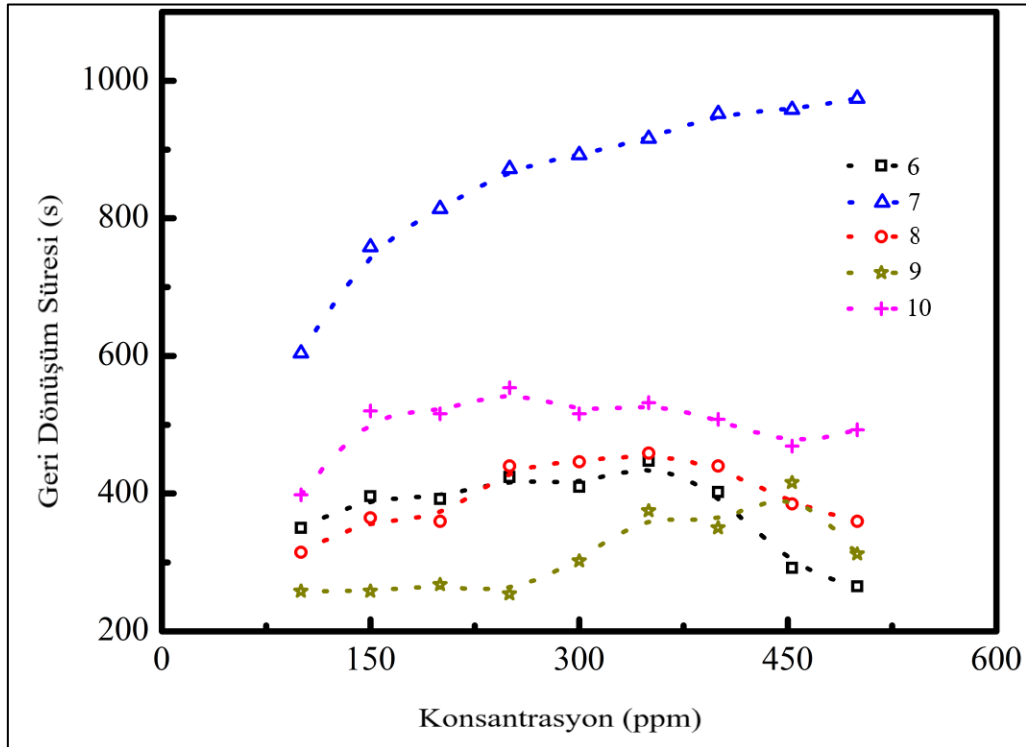
Pc filmlerinin analitik moleküllere karşı duyarlılığını yüzey heterojenliği ve algılama tabakasının morfolojisi gibi diğer faktörler de etkilemektedir. Bu parametreler, heterojen adsorpsiyon yüzeyi üretmek ve bir dizi etkileşim enerjisi sağlamak suretiyle bir Pc tabanlı sensörün algılama performansını etkileyebilir. Heterojen yüzeydeki aktif adsorpsiyon sitelerinin işgal sırasını belirleyen adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon-desorpsiyon süreçlerinde dikkate alınmalıdır.

Genel olarak gaz sensör uygulamalarında kullanılan sensörler, adsorban tabakasının yüzeyi tarafından önceden adsorbe edilmiş oksijen ve su molekülleri gibi bileşiklerin etkisini ortadan kaldırmak amacıyla birkaç saat kuru azot gazına maruz bırakılır. Öte yandan, bir yüzeydeki adsorpsiyon oranı konuk moleküllerin işgal ettiği bazı aktif adsorpsiyon sitelerinin konuk moleküllerinin desorpsiyon enerjisi ile belirlenmesidir. Ftalosiyanın filmleri gibi heterojen yüzey durumunda, önceden adsorbe edilen konuk moleküllerinin desorpsiyon enerjisi, konuk (hedef) moleküllerinin adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisinden daha büyüktür [172]. Bu, ön kaplı bölgedeki adsorpsiyon olasılığının en düşük olduğu anlamına gelir. Bu hususların bir sonucu olarak, yüzey iyonizasyon enerjisine ek olarak, yüzey heterojenliği ve belirli bir hedef gaz molekülünün algılama kabiliyetini belirleyen konuk molekülleri tarafından önceden kaplanmış alanların oranının, merkezi metal atomunun türüne bağlı olduğu söylenebilir.

Duyarlılığın yanı sıra, bir gaz sensörünün algılama performansını değerlendirmede diğer önemli faktörler cevap ve geri dönüşüm süreleridir. Her zamanki gibi, bir gaz sensörü için cevap ve geri dönüşüm süreleri sırasıyla, sensör akımının maksimum değerinin %90'ına ulaşması için geçen süreyi ve başlangıç değerinin (taşıyıcı gaz ortamındaki akım değeri) %10'una dönmesi için geçen süre olarak tanımlanır [173], [174], [175]. Şekil 5.50 ve Şekil 5.51'de sensörlerin cevap ve geri dönüşüm sürelerinin etanol konsantrasyonu ile değişimi gösterildi. Bu şekillerden de anlaşılacağı gibi sensörlerin gerek cevap ve gerekse geri dönüşüm süreleri merkezi metal atomunun türüne oldukça bağlıdır.

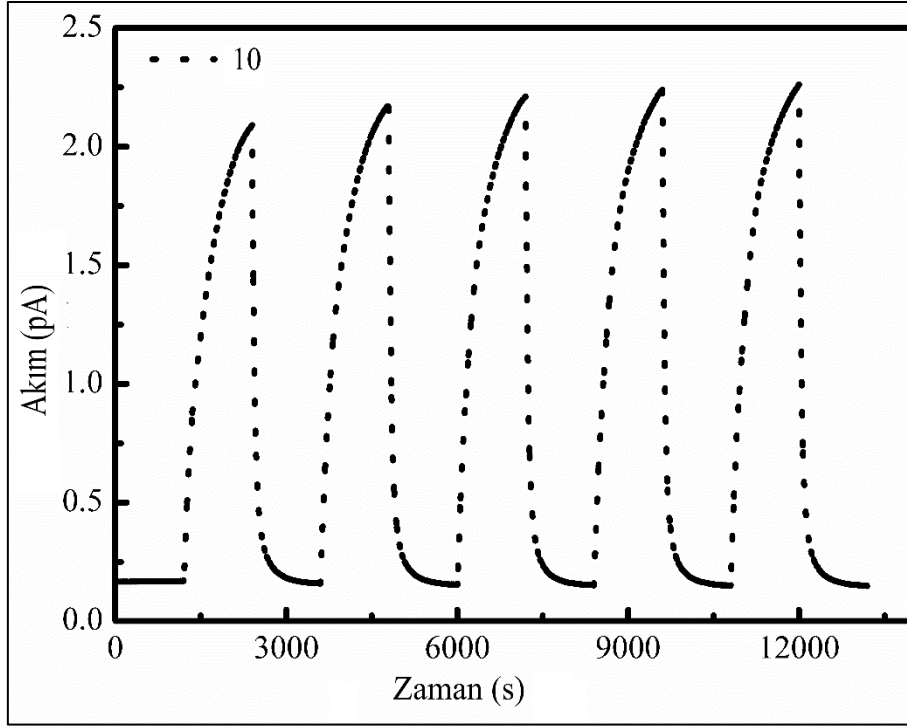


Şekil 5. 50 Sensörlerin (6-10) cevap sürelerinin etanol konsantrasyonu ile değişimi



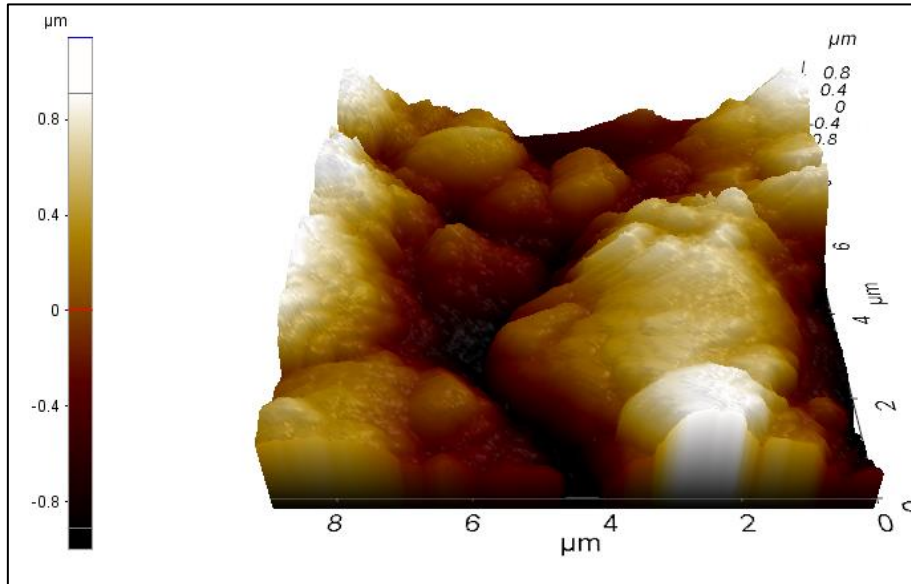
Şekil 5. 51 Sensörlerin (6-10) geri dönüşüm sürelerinin etanol konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 5.50'den açık bir şekilde görülebileceği gibi tüm etanol konsantrasyonları için maksimum cevap süresi **9** numaralı bileşiğin kullanıldığı sensörde gözlemlendi. Yine Şekil 5.50'de, düşük etanol konsantrasyonları için hemen tüm sensörlerde cevap süresi, artan etanol konsantrasyonu ile doğrusal olarak artarken yüksek etanol konsantrasyonlarında cevap süresi etanol konsantrasyonundan bağımsız hâle gelme eğilimindedir. Şekil 5.50 ve Şekil 5.51'in karşılaştırılmasından cevap süresinin maksimum olduğu **9** numaralı bileşik için geri dönüşüm süresinin minimum olduğu gözlemlendi. Genel olarak, tüm sensörlerde geri dönüşüm süresinin artan etanol konsantrasyonu ile arttığı ve yüksek etanol konsantrasyonlarında bir sabitlenme ve hatta çok yüksek etanol konsantrasyonları için azalma eğiliminde olduğu görülebilir. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin etanol algılama özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalardan elde edilen verilerin topluca değerlendirilmesinden; sensörlerin cevap ve geri dönüşüm süreleri ile sensör duyarlılıkları arasında bir ilişki olduğu görüldü. Artan sensör duyarlılığı ile cevap süresi artarken geri dönüşüm süresi azalmaktadır. İncelenen bileşiklerde cevap ve geri dönüşüm süreleri arasındaki ilişki film yüzeyinde önceden adsorplanmış özellikle oksijen moleküllerinin varlığına yorumlandı. Üretilen Pc tabanlı sensörlerin cevap karakteristiklerinin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla sensörler ardışık olarak 5 kez sabit (200 ppm) konsantrasyondaki etanol buharına maruz bırakıldı ve davranışları kaydedildi. Bir örnek olması bakımından, algılayıcı birim olarak **10** numaralı bileşiğin kullanıldığı sensörün ardışık olarak etanol buharının 200 ppm konsantrasyonuna maruz bırakılması durumunda cevap karakteristiğinin görülebileceği Şekil 5.52'de sensör, %2'den az bir sapma ile hemen hemen daima aynı cevabı vermektedir. Diğer sensörler için de benzer davranışlar gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar, algılayıcı birim olarak söz konusu bileşiklerin kullanıldığı sensörlerin etanol buharını algılamada oldukça yüksek bir potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.

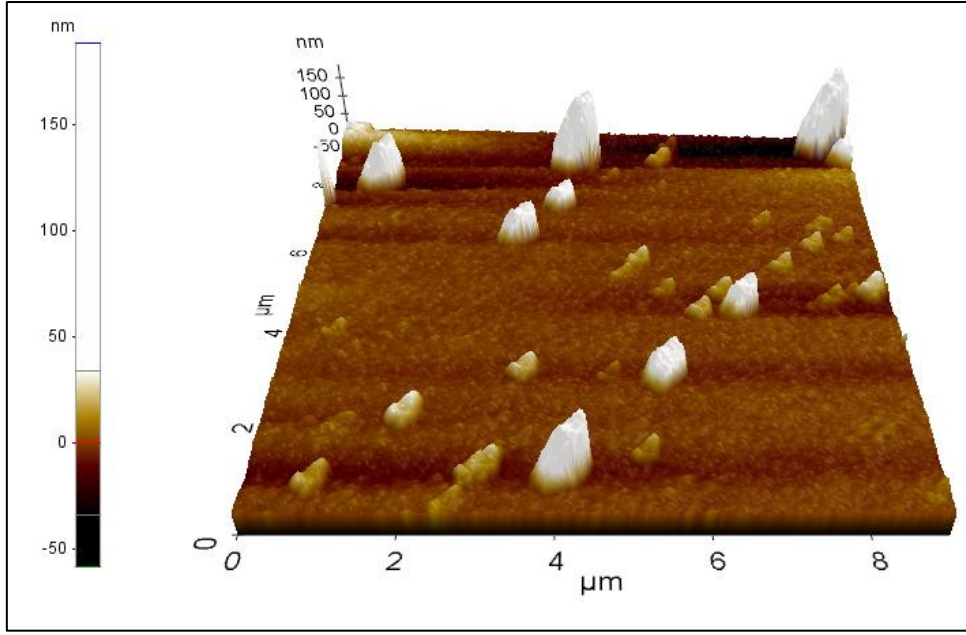


Şekil 5. 52 **10** numaralı sensörün 5 kez 200 ppm etanol buharına maruz kalması

Nanometre boyutunda çözünürlüğe sahip olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile akımdaki değişime göre **9** ve **10** numaralı simetrik ftalosiyanın bileşiklerine ait ince filmlerin yüzeylerinin topografik görüntüsü alındı. Bu ince filmlerin yüzey pürüzlülük parametreleri (RMS) sırasıyla 47 nm ve 58 nm olarak ölçüldü.



(a)



(b)

Şekil 5. 53 9 (a) ve 10 (b) numaralı Pc filmlerinin 9x9 μm AFM topografisi

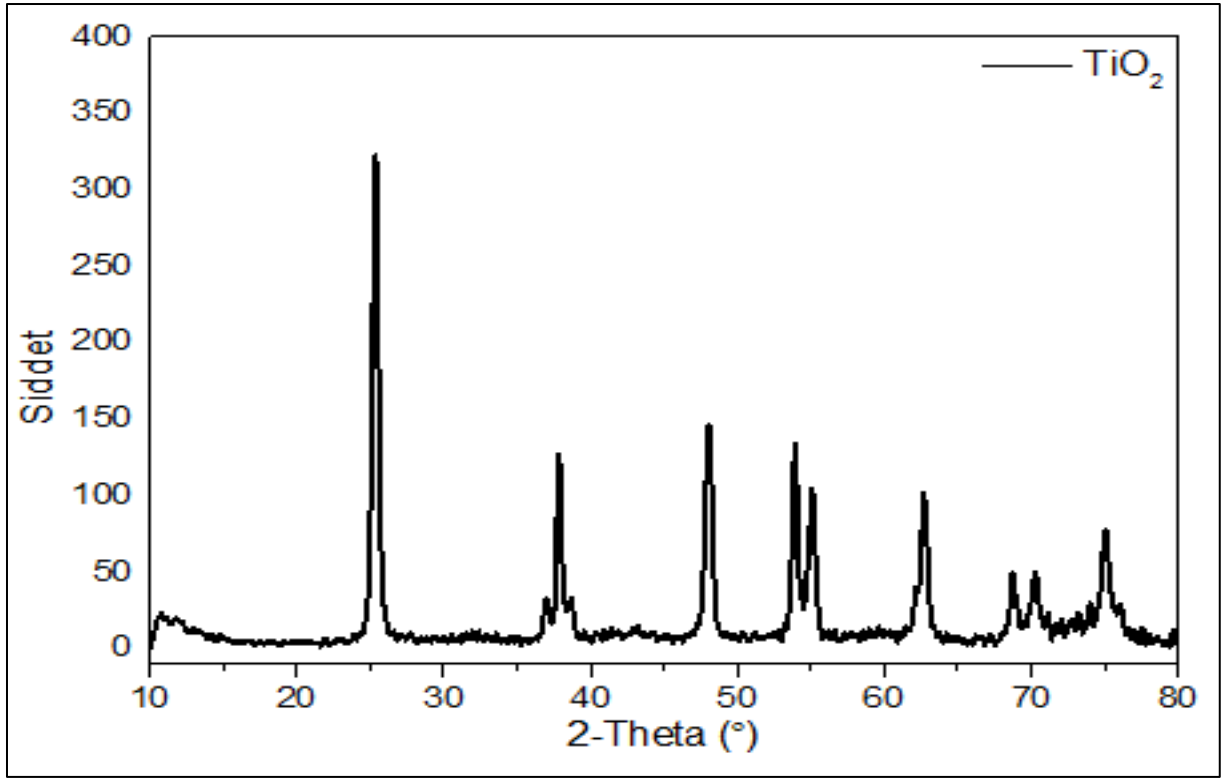
5.5 Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında sentezlenen **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin karakterizasyon incelemeleri ve özellikleri; XRD, FEG-SEM, EDS, UV-DRS ve BET ölçüm teknikleri kullanılarak yapıldı.

5.5.1 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin XRD Analizleri

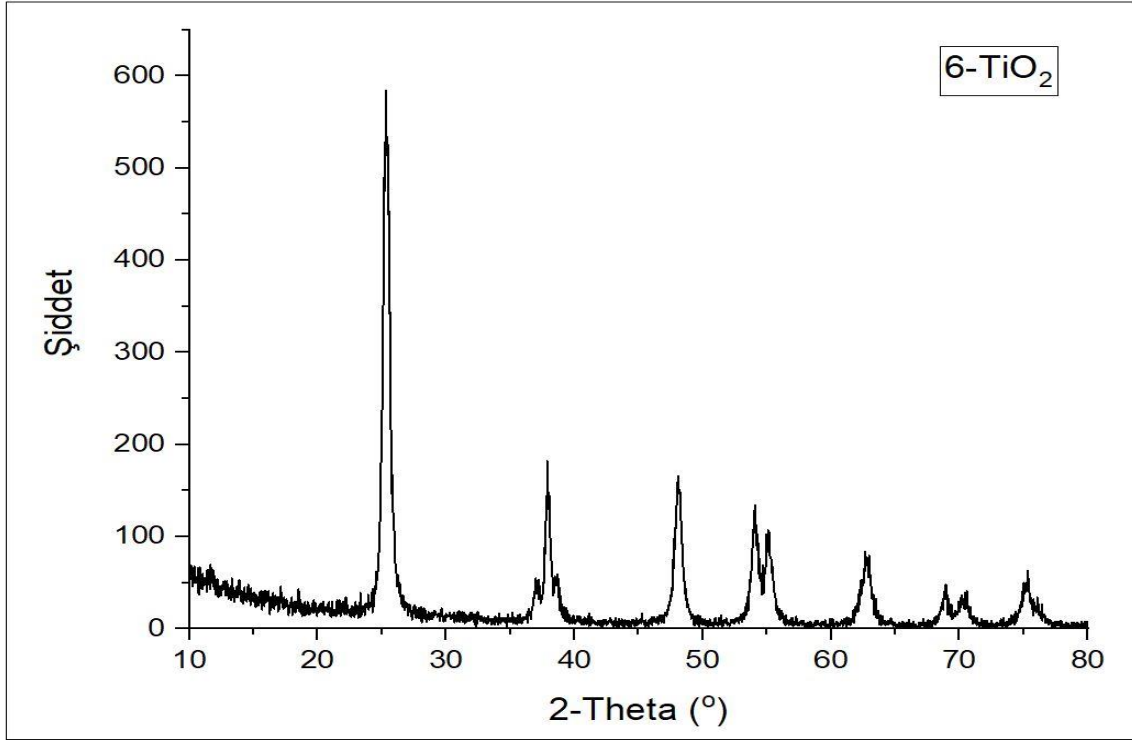
TiO₂'in kristal yapısına açıklık getirmek için, X-ışınları kırınım desenleri yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Hidrotermal yöntem kullanılarak oluşturulan numunelerin hepsinin kristal fazlarının belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için Rigaku marka D-Max 2200 X-ışınları kırınım cihazı tercih edildi. Sentezlenen **saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** numunelerinin X-ışınları kırınım desenleri aşağıda verildi.

İlk olarak **saf TiO₂** desenleri incelendiğinde, en şiddetli pik $2\theta=25,346^\circ$ (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler $37,860^\circ$ (0 0 4); $48,003^\circ$ (2 0 0); $53,911^\circ$ (1 0 5); $55,06^\circ$ (2 1 1); $62,5^\circ$ (2 0 4); $68,75^\circ$ (1 1 6) düzlemlerinde görüldü (Şekil 5.54). Bu sonuçlar karakteristik anataz TiO₂ yapısını göstermektedir. Numunelerin yapısında farklı olarak rutil fazın görülmemesi fotokatalitik aktivitesi en iyi faz olan anataz fazın oluştuğunun bir kanıtıdır [176], [177]. Hem **saf TiO₂** hem de **Pc-TiO₂** yapılarının XRD kırınım desenleri karşılaştırılmasında pik şiddetindeki artış dışında belirgin bir fark olmadığı gözlemlendi.



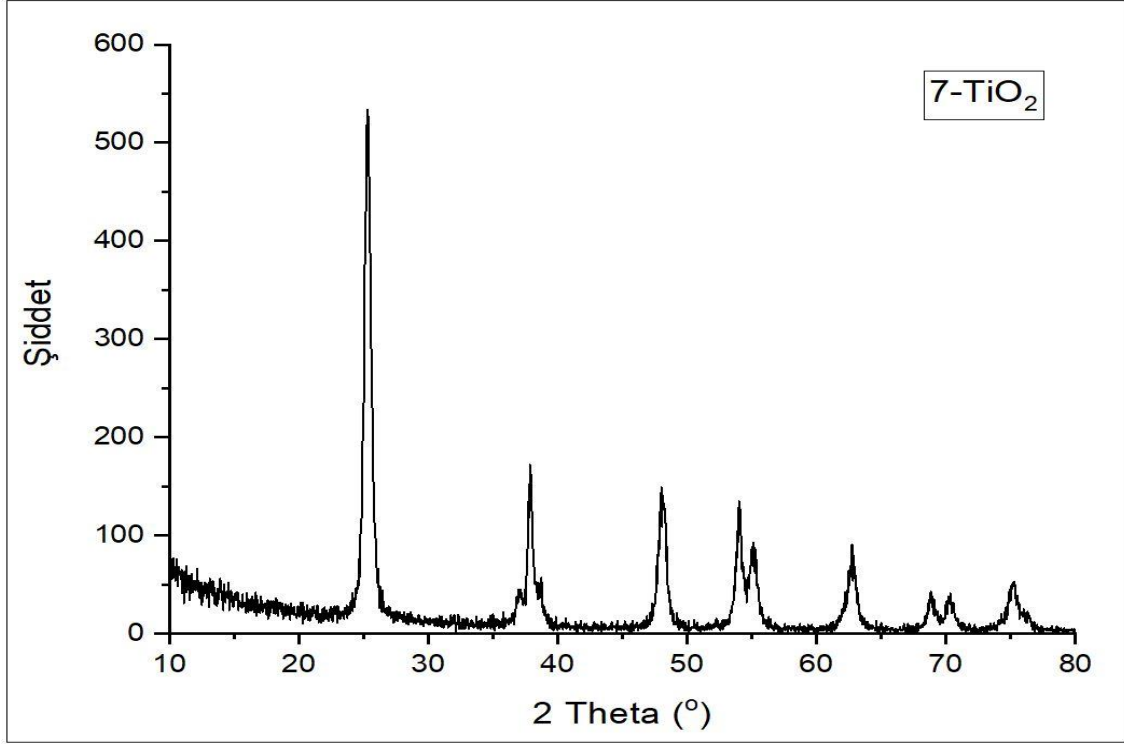
Şekil 5. 54 **Saf TiO_2** nanokompozitin XRD spektrumu

6- TiO₂ nanokompozitin XRD kırınım desenine bakıldığında (Şekil 5.55), en şiddetli pik $2\theta=25,266^\circ$ (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler $37,965^\circ$ (0 0 4); $48,015^\circ$ (2 0 0); $54,047^\circ$ (1 0 5); $55,213^\circ$ (2 1 1); $62,879^\circ$ (2 0 4); $68,843^\circ$ (1 1 6) düzlemlerinde görüldü. Bu pikler anataz yapısıyla uyum içerisindedir.



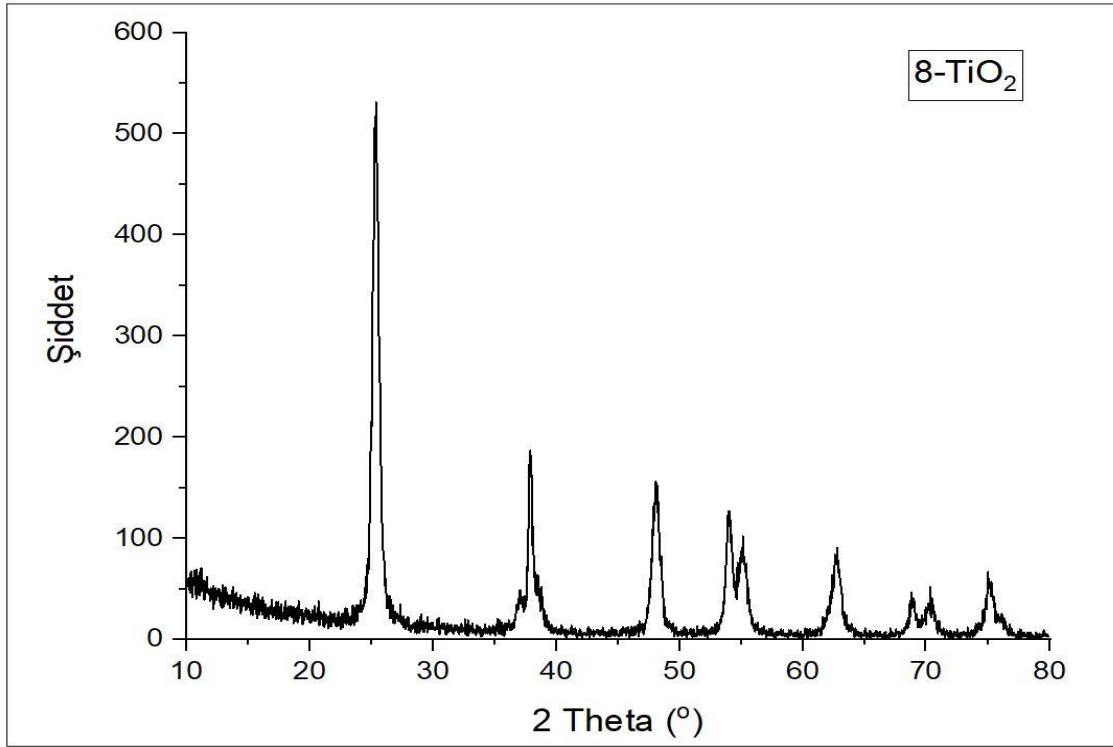
Şekil 5. 55 **6-TiO₂** nanokompozitin XRD spektrumu

7- TiO₂ nanokompozitin XRD kırınım deseninde (Şekil 5.56), en şiddetli pik $2\theta=25,381^\circ$ (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler $37,822^\circ$ (0 0 4); $48,266^\circ$ (2 0 0); $54,016^\circ$ (1 0 5); $55,073^\circ$ (2 1 1); $62,728^\circ$ (2 0 4); $68,895^\circ$ (1 1 6) düzlemlerinde görüldü. Bu pikler anataz yapısıyla uyum içerisindedir.



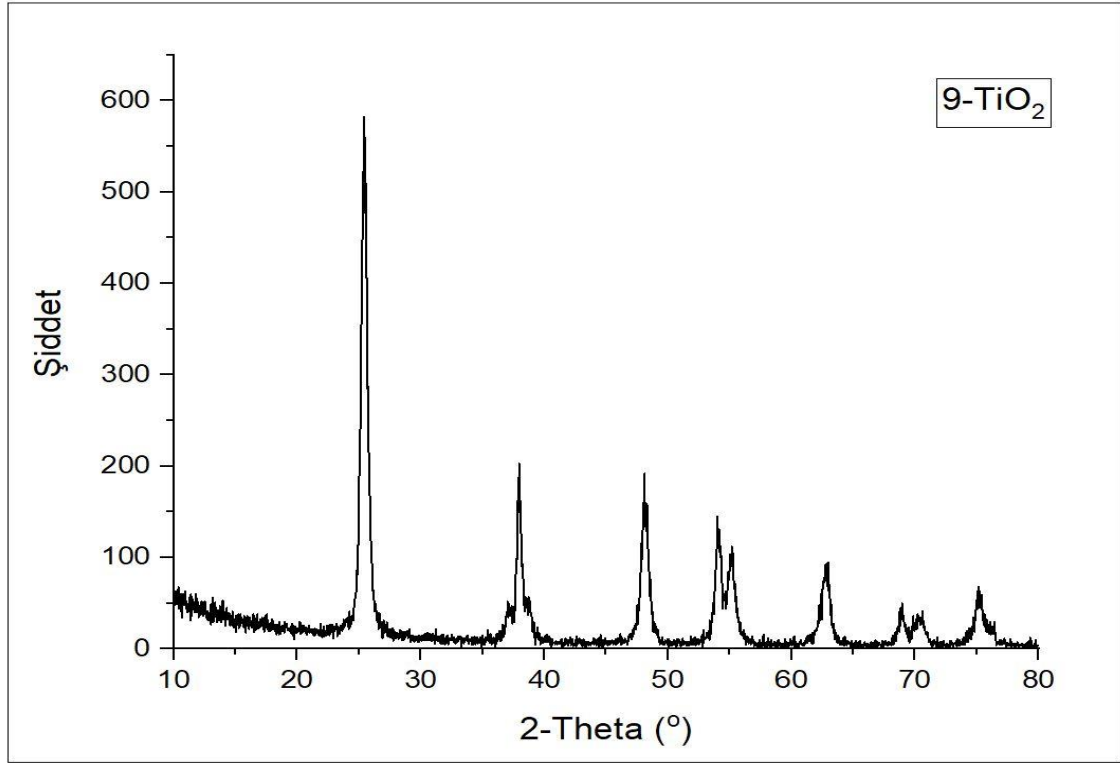
Şekil 5. 56 **7-TiO₂** nanokompozitin XRD spektrumu

8- TiO₂ nanokompozitin XRD kırınım deseninde (Şekil 5.57), en şiddetli pik $2\theta=25,425^\circ$ (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler $37,965^\circ$ (0 0 4); $48,075^\circ$ (2 0 0); $54,040^\circ$ (1 0 5); $55,176^\circ$ (2 1 1); $62,900^\circ$ (2 0 4); $68,908^\circ$ (1 1 6) düzlemlerinde görüldü. Bu pikler anataz yapısıyla uyum içerisindedir.



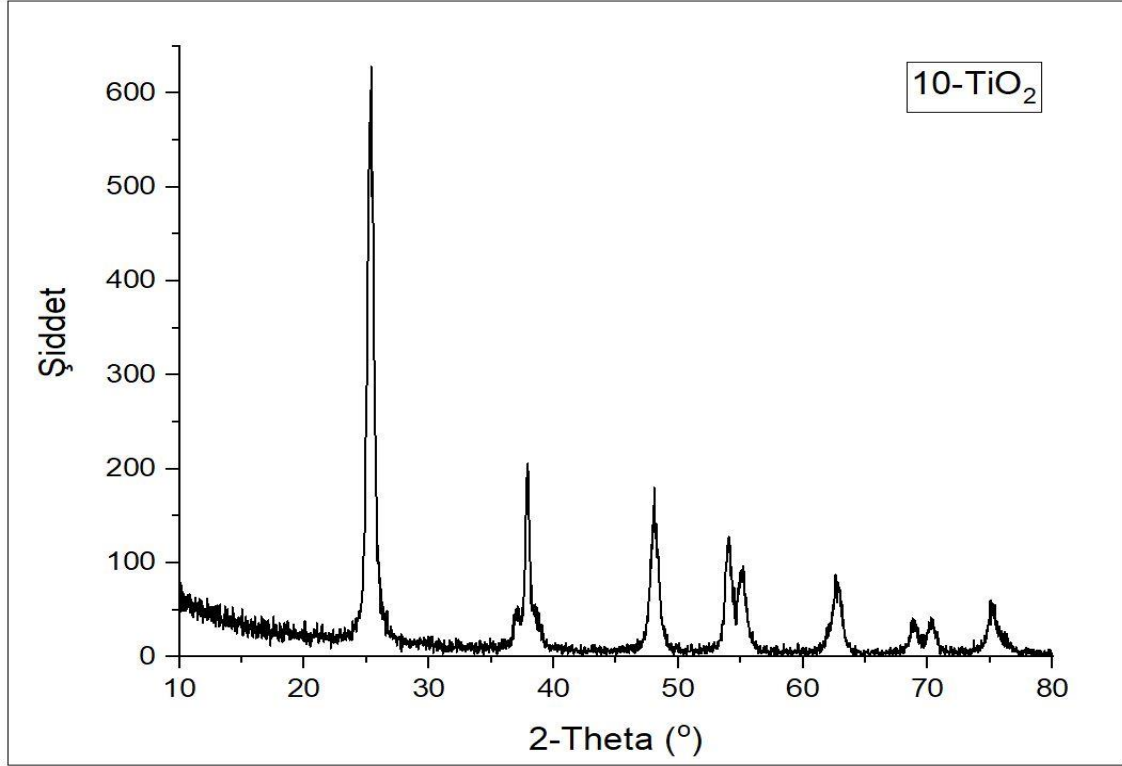
Şekil 5. 57 **8-TiO₂** nanokompozitin XRD spektrumu

9- TiO₂ nanokompozitin XRD kırınım deseninde (Şekil 5.58), en şiddetli pik $2\theta=25,451^\circ$ (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler $38,051^\circ$ (0 0 4); $48,224^\circ$ (2 0 0); $54,041^\circ$ (1 0 5); $55,138^\circ$ (2 1 1); $62,831^\circ$ (2 0 4); $68,878^\circ$ (1 1 6) düzlemlerinde görüldü. Bu pikler anataz yapısıyla uyum içerisindedir.



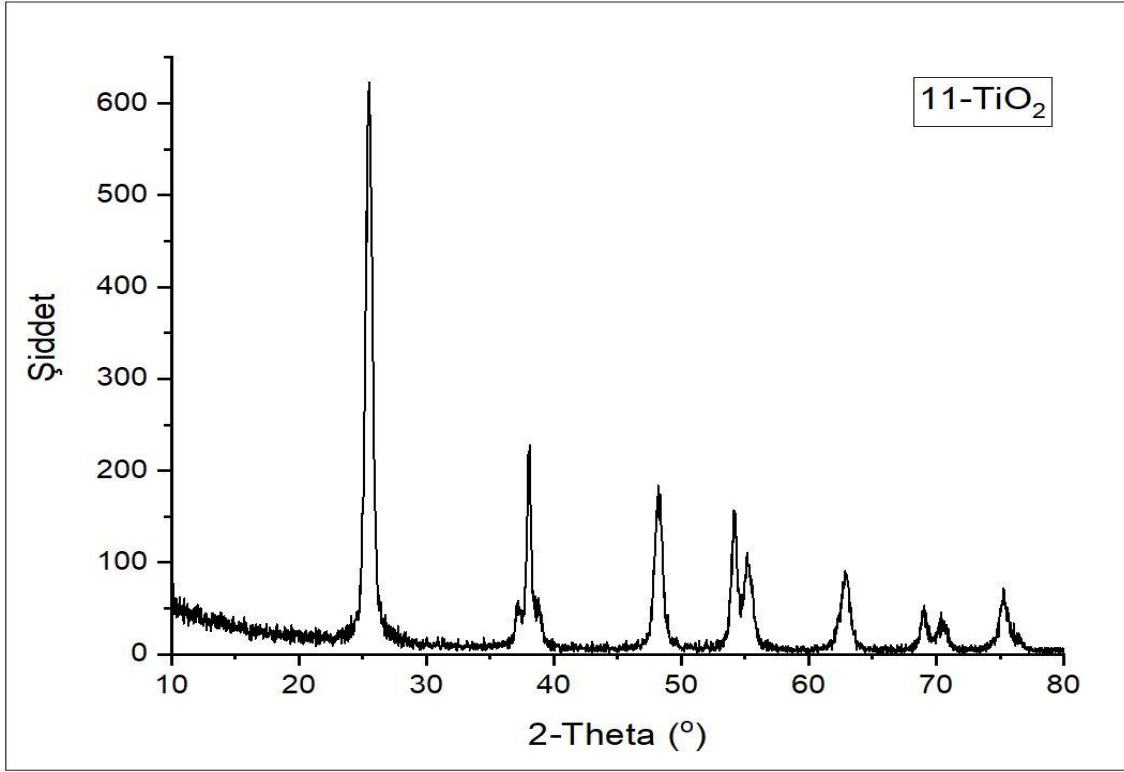
Şekil 5. 58 **9-TiO₂** nanokompozitin XRD spektrumu

10- TiO₂ nanokompozitin XRD kırınım deseninde (Şekil 5.59), en şiddetli pik $2\theta=25,451^\circ$ (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler $37,918^\circ$ (0 0 4); $48,088^\circ$ (2 0 0); $54,141^\circ$ (1 0 5); $55,252^\circ$ (2 1 1); $62,788^\circ$ (2 0 4); $69,011^\circ$ (1 1 6) düzlemlerinde görüldü. Bu pikler anataz yapısıyla uyum içerisindedir.



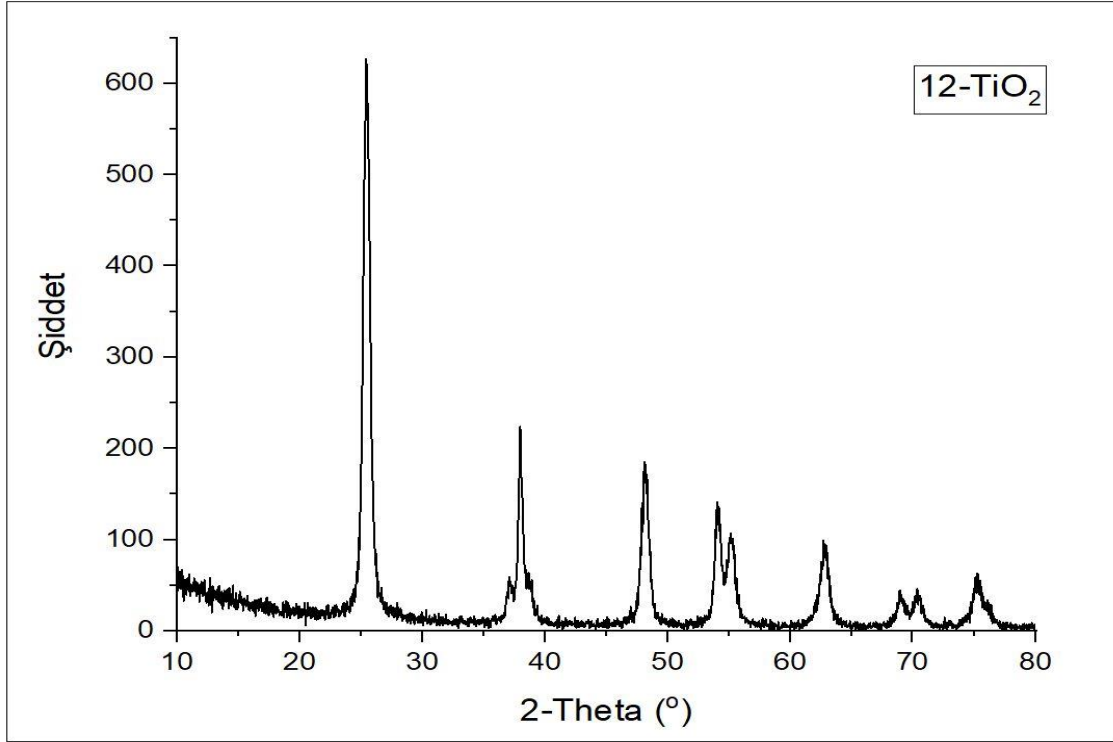
Şekil 5. 59 **10-TiO₂** nanokompozitin XRD spektrumu

11- TiO₂ nanokompozitin XRD kırınım deseninde (Şekil 5.60), en şiddetli pik $2\theta=25,430^\circ$ (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler $38,070^\circ$ (0 0 4); $48,109^\circ$ (2 0 0); $54,207^\circ$ (1 0 5); $55,246^\circ$ (2 1 1); $62,998^\circ$ (2 0 4); $68,978^\circ$ (1 1 6) düzlemlerinde görüldü. Bu pikler anataz yapısıyla uyum içerisindedir.



Şekil 5. 60 **11-TiO₂** nanokompozitin XRD spektrumu

12- TiO₂ nanokompozitin XRD kırınım deseninde (Şekil 5.61), en şiddetli pik 2θ=25,494° (1 0 1) düzleminde görüldü. Diğer pikler 37,120° (0 0 4); 48,217° (2 0 0); 54,068° (1 0 5); 55,356° (2 1 1); 62,871° (2 0 4); 69,006° (1 1 6) düzlemlerinde görüldü. Bu pikler anataz yapısıyla uyum içerisindedir.

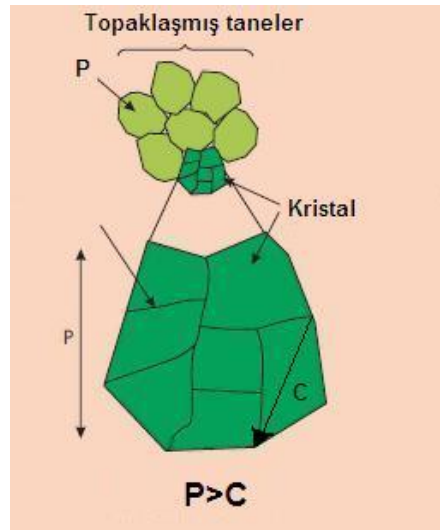


Şekil 5. 61 **12-TiO₂** nanokompozitin XRD spektrumu

Elde edilen **saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği $D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta}$ ile belirlendi. Kristal boyutların, XRD analizi ile elde edilen ve her bir pike göre değişen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleriyle birlikte hesaplanlandı.

Denklemden; λ , Cu-K α ışıması ile elde edilen X-ışınının dalga boyunu (=0,15418 nm.); 0,94; bilinen bir sabit; $\beta_{1/2}$, en yüksek şiddetli pikin tam tepesinin ortasından tabanına çizilen doğrunun yarısı (FWHM) bulunup buradan itibaren uzunluk olarak elde edilen pik genişliğinin radyana dönüştürülen sistemdeki açı cinsinden değeridir. Burada θ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır ve analizden elde edilen değer 2 θ , θ ya oradan da radyana dönüştürüldü. D_p ise nanometre cinsinden kristal boyutu olarak tanımlandı. Elde edilen sonuçlar yerlerine yerleştirilerek kristal boyut hesaplaması yapıldı. Sentezlenen nanokompozitlerin kristal boyutları Çizelge 5.1’de verildi.

Hesaplanan değerler incelendiğinde **saf TiO₂** de göre diğer **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin kristal boyutlarının birbirlerine yakın olduğu belirlendi. Kristal boyutlarda görülen küçük farklılıklar, titanyumdioksit nanopartiküllerinin ftalosiyanın kompleksleriyle etkileşmelerinin bir sonucu olarak düşünülmektedir [177]. Partikül boyutu ve kristal boyutu kavramlarının ifade ettikleri anlamların farklı olduğu da unutulmamalı. Pek çok kristal yanyana gelerek partikülleri oluşturur. Kısaca bir malzemenin partikül boyutu μm llerindeyken, aynı malzemenin kristal boyutu nm ölçülerinde olabilir (şekil 5.62).



şekil 5. 62 Partikül boyutu ve kristal boyutu arasındaki ilişki

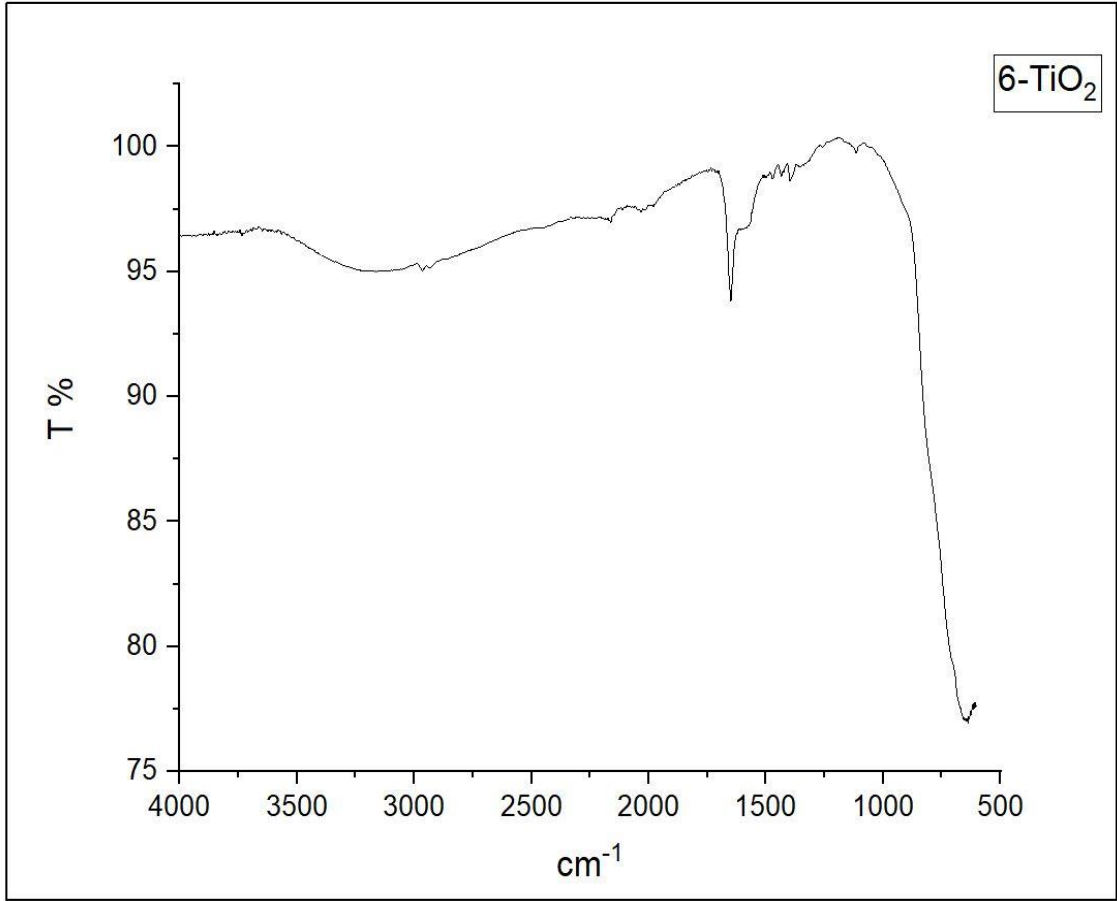
Çizelge 5. 1 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 ve ftalosiyanın- TiO_2 nanokompozitlerin kristal boyut değerleri

Kompozisyon Adı	Kristal Boyut (nm)
Saf TiO_2	19,86 nm
6- TiO_2	32,73 nm
7- TiO_2	52,37 nm
8- TiO_2	23,80 nm
9- TiO_2	38,00 nm
10- TiO_2	32,74 nm
11 TiO_2	30,01 nm
12- TiO_2	15,01 nm

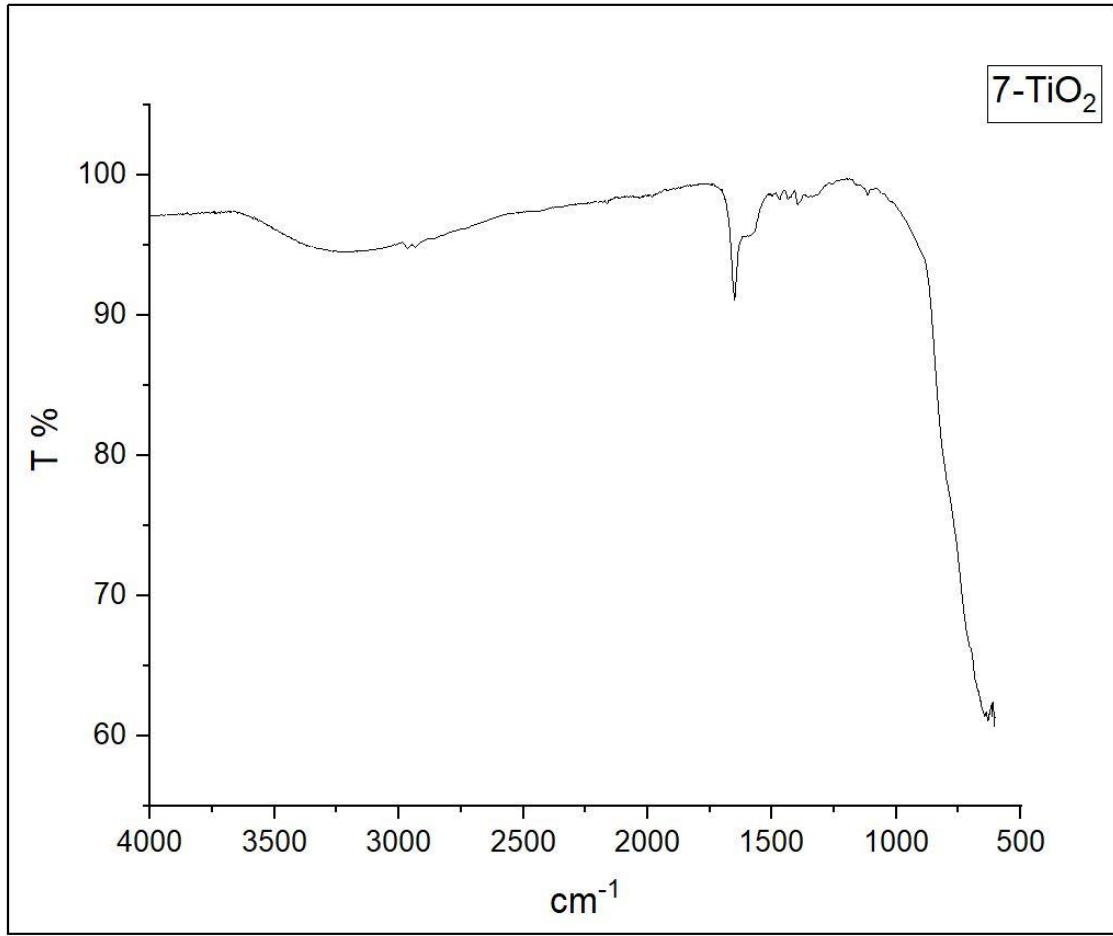
5.5.2 TiO_2 ve Pc- TiO_2 Nanokompozitlerin FT-IR Analizleri

Saf TiO_2 ve sentezlenen Pc- TiO_2 nanokompozit bileşiklerinin yapılarına FT-IR spektroskopisinde bakıldı ve FTIR spektrumları aşağıda verildi. Spektrumlar incelendiğinde $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen yayvan pikler, Ti-O ve Ti-O-Ti bağlanmasına aittir ve TiO_2 yapısının meydana geldiğini kanıtlamaktadır [178].

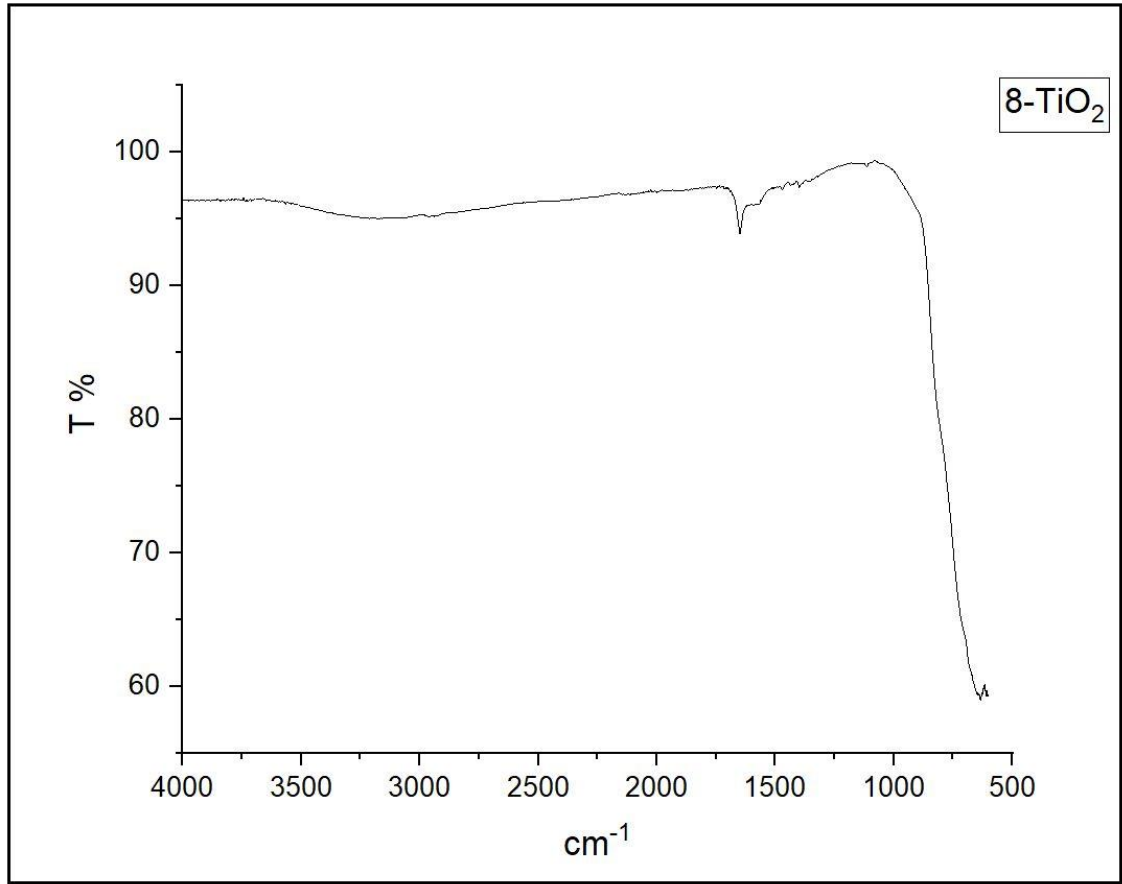
Ayrıca, 1640 cm^{-1} civarında gözlenen pik Ti-OH grubunun varlığını kanıtlamaktadır. 3300 cm^{-1} civarında gözlenen yayvan pik ise ftalosiyanın moleküllerinin yapısında bulunan karboksil gruplarını göstermektedir. Sentezlenen Pc- TiO_2 nanokompozitlerin tümünün FT-IR spektrumları incelendiğinde, $3030\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler aromatik ve alifatik CH gruplarının varlığını, $1600\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler C=C gruplarının varlığını ve 1460 cm^{-1} civarında görülen pikler ise C-O-C gruplarının varlığını göstermektedir. Bu piklerin spektrumda görülmesi ftalosiyanın komplekslerinin TiO_2 yüzeyinde bulunduğunu desteklemektedir.



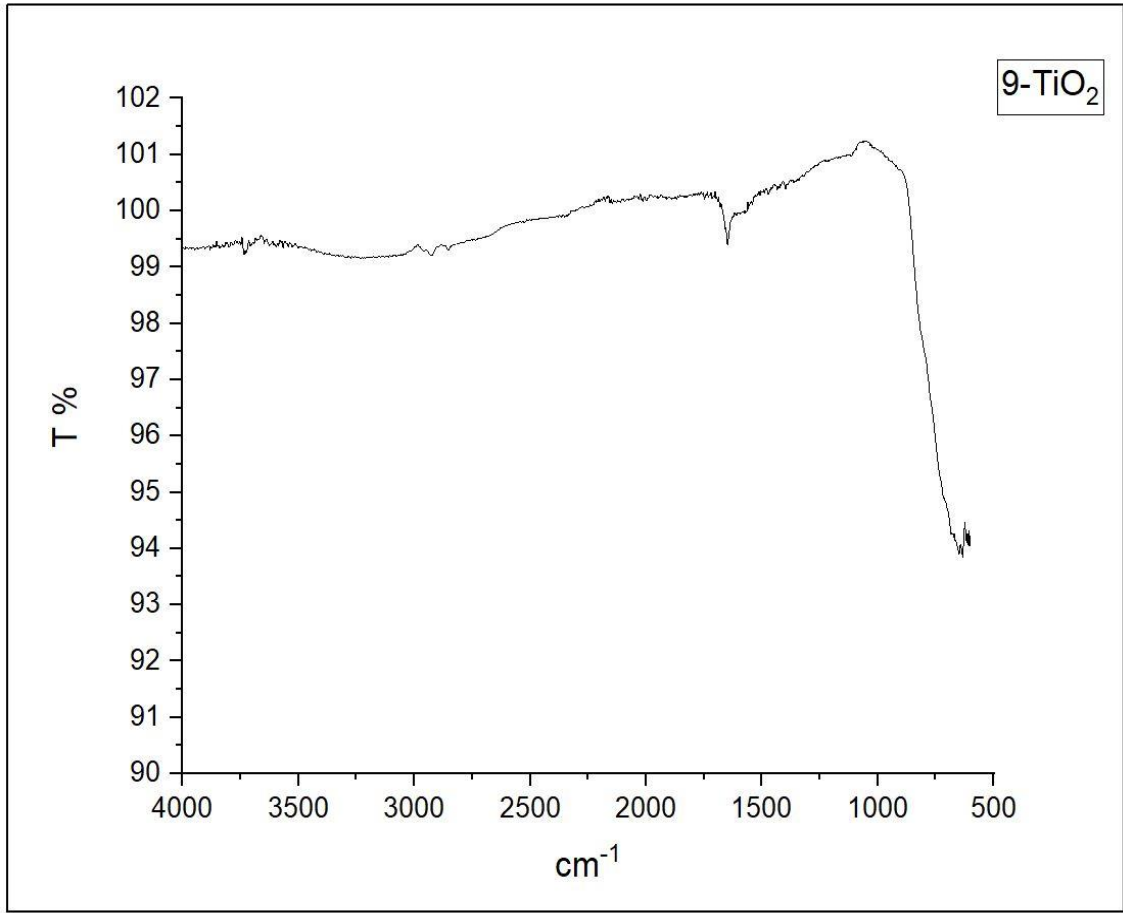
Şekil 5. 63 **6-TiO₂** nanokompozitin FT-IR spektrumu



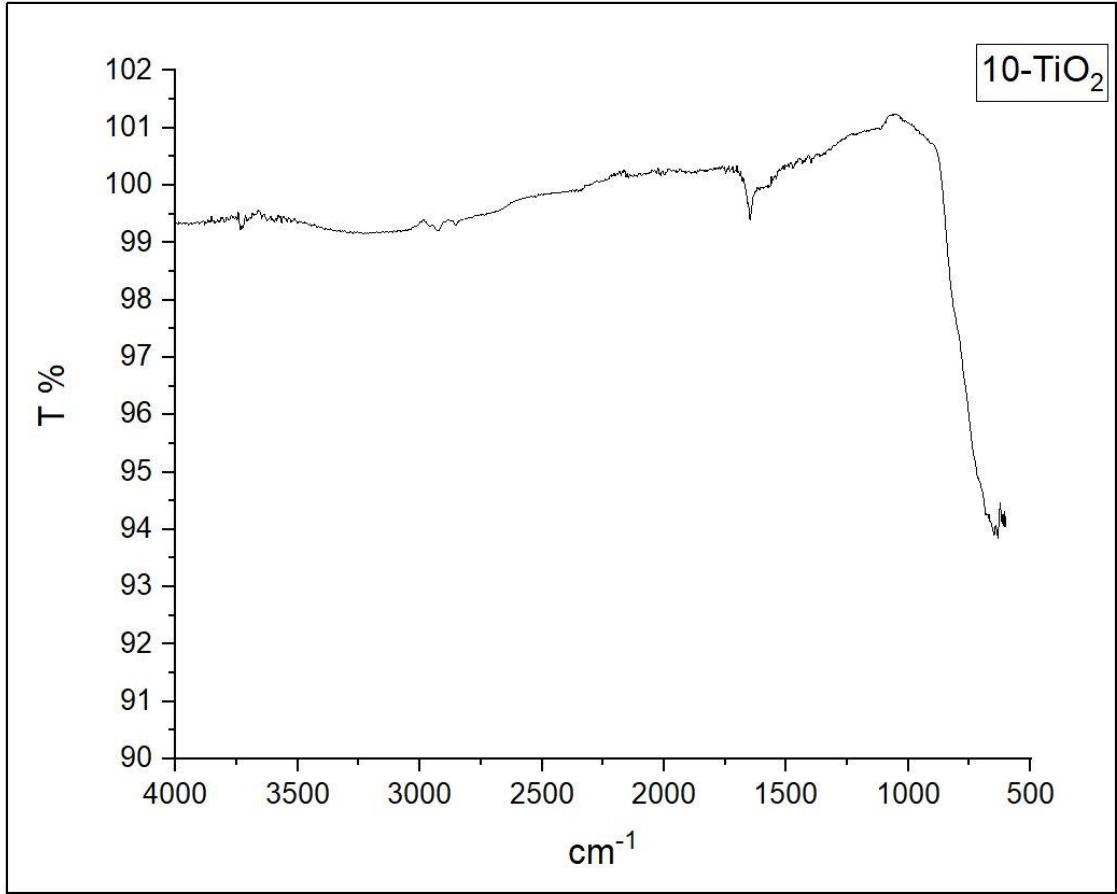
Şekil 5. 64 **7-TiO₂** nanokompozitin FT-IR spektrumu



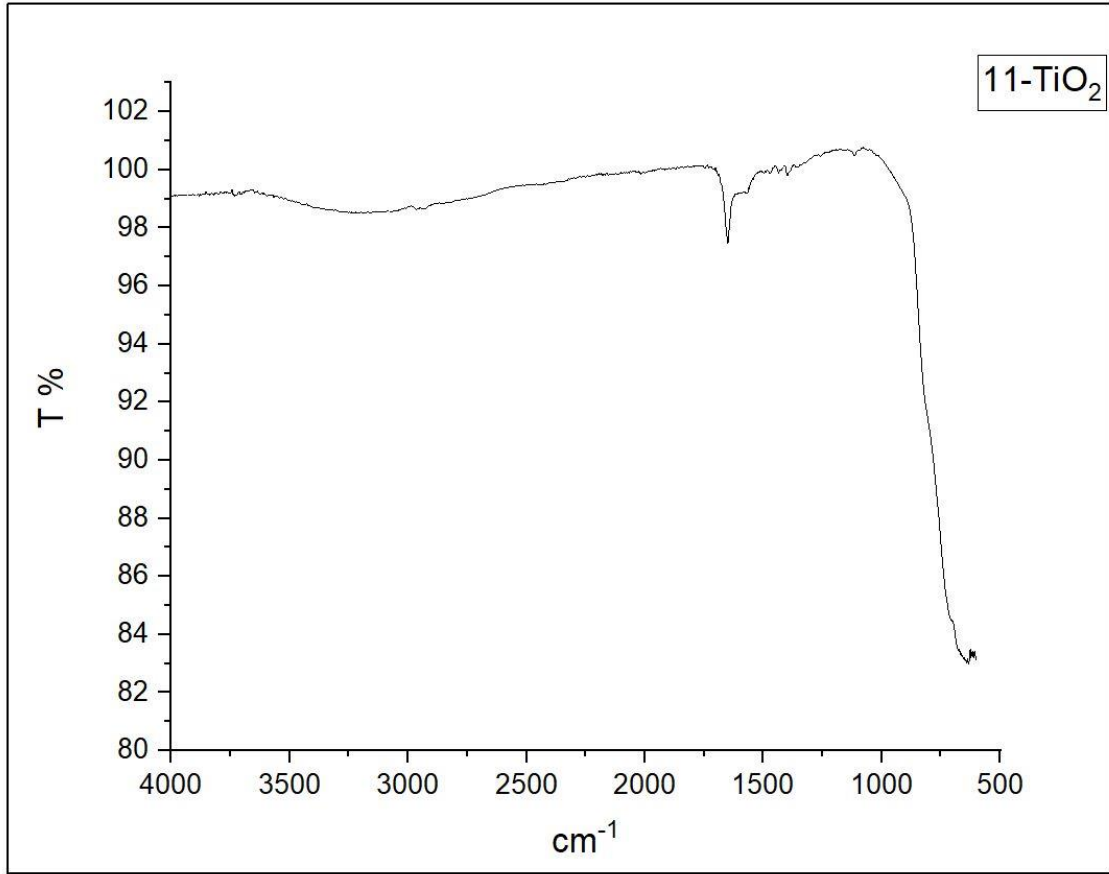
Şekil 5. 65 **8-TiO₂** nanokompozitin FT-IR spektrumu



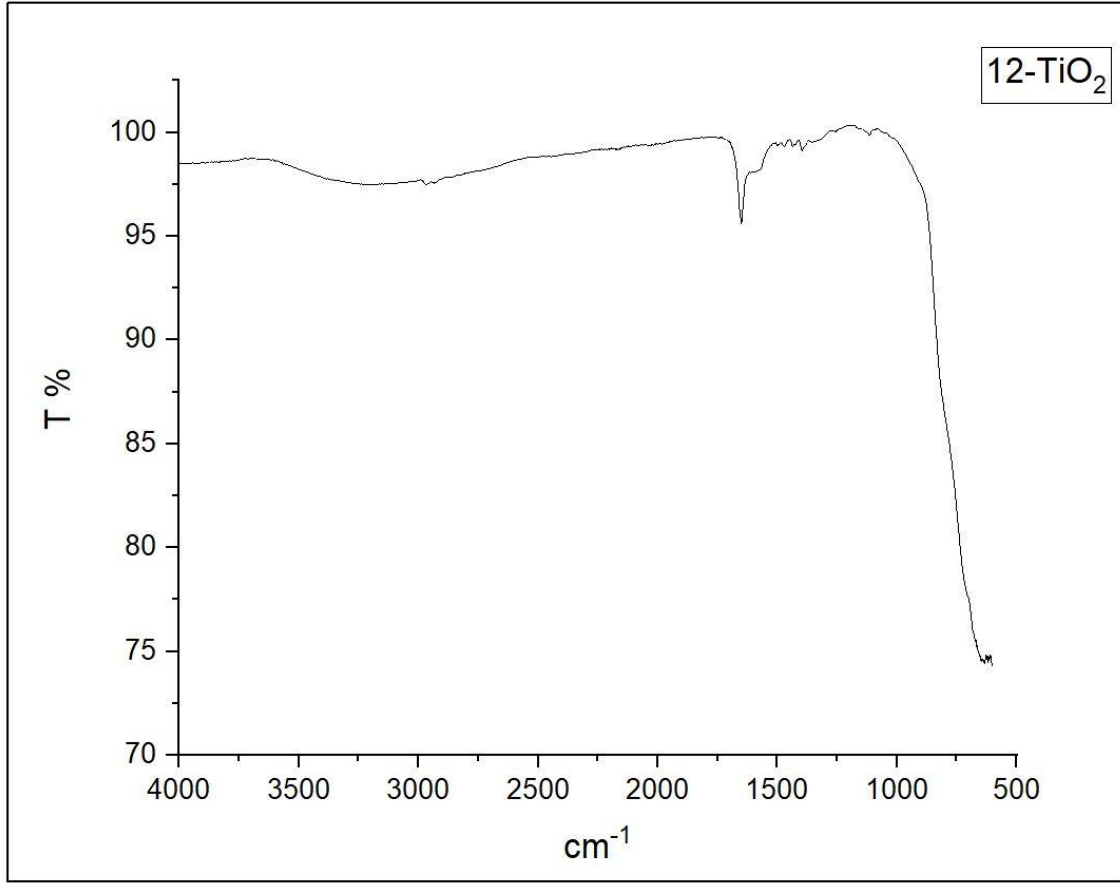
Şekil 5. 66 **9-TiO₂** nanokompozitin FT-IR spektrumu



Şekil 5. 67 **10-TiO₂** nanokompozitin FT-IR spektrumu



Şekil 5. 68 **11-TiO₂** nanokompozitin FT-IR spektrumu

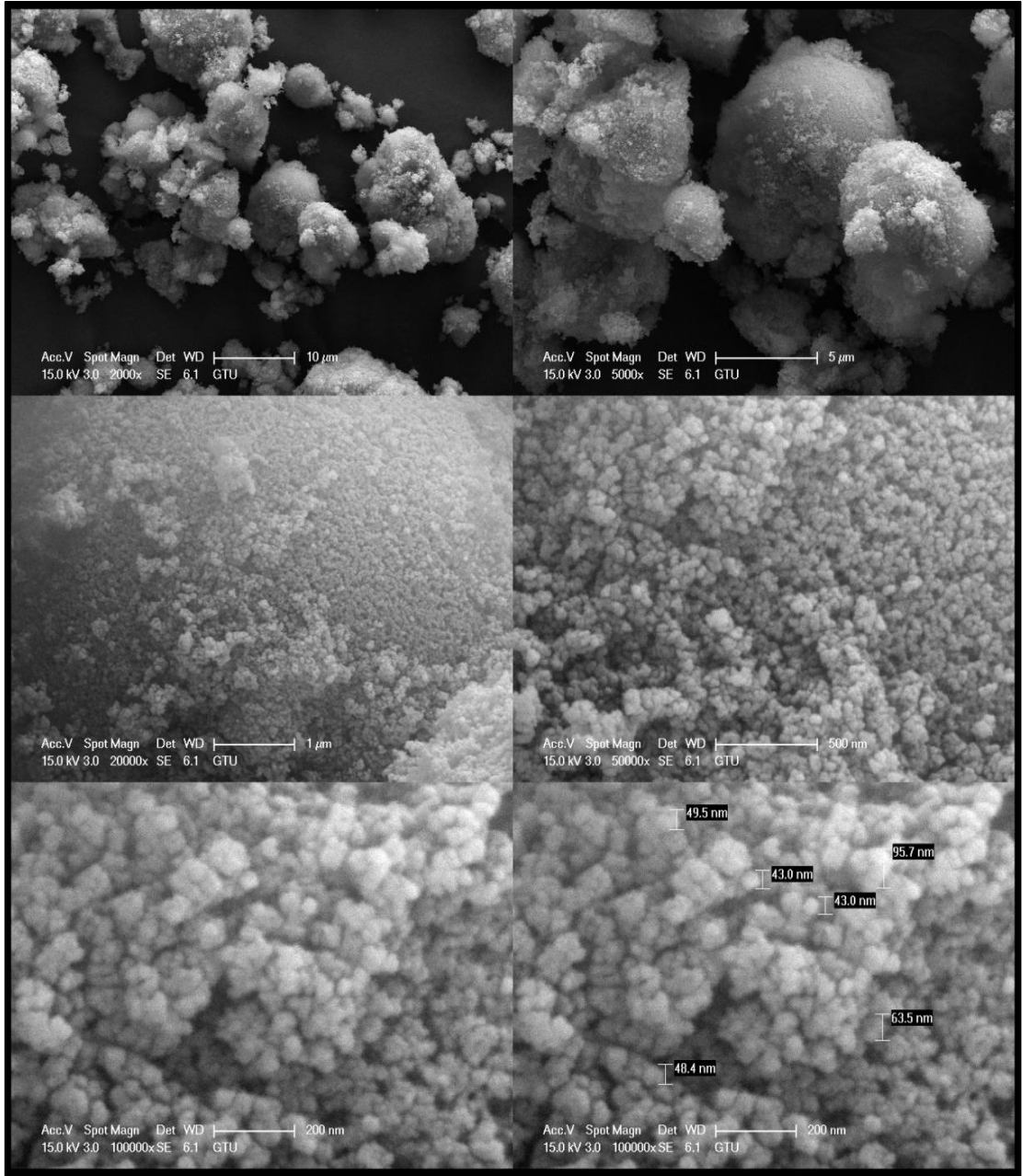


Şekil 5. 69 **12-TiO₂** nanokompozitin FT-IR spektrumu

5.5.3 Saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin FEG-SEM sonuçları

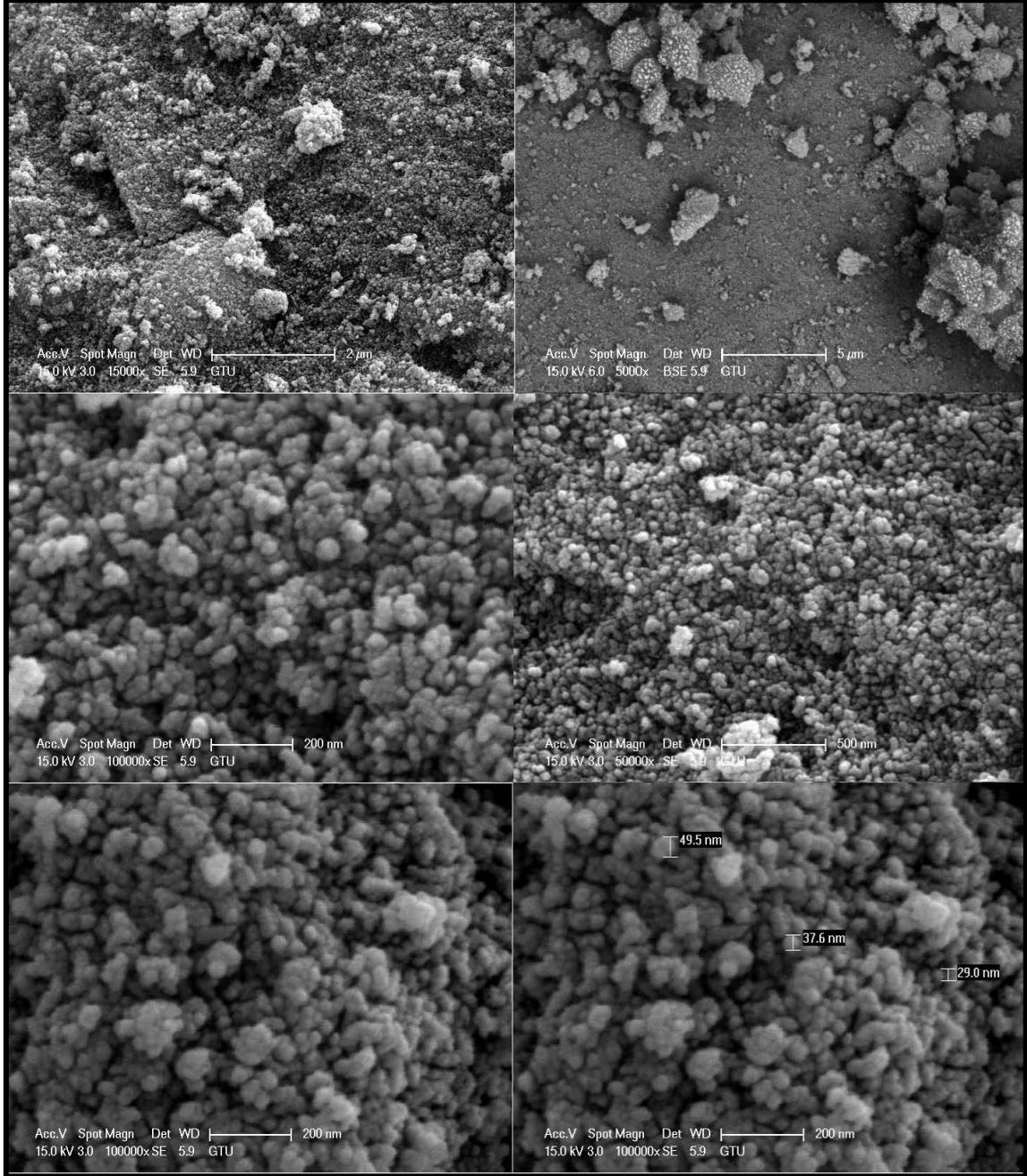
Saf TiO₂ yüzeyinde oluşan farklılıkları incelemek için **saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin FEG-SEM analizleri yapıldı. **Saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin çeşitli büyütme oranlarındaki FEG-SEM analizleri aşağıda verildi. **Saf TiO₂**'in FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin homojen, küresel yapıya sahip olduğu ve yüzeyde yerleşen gruplar kümeler halinde görüldü. **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin yüzeyine bakıldığında, bütün numunelerin ortak yüzey özelliklerine sahip olduğu, partiküllerin homojen dağıldığı, şekillerin küresel olduğu görüldü. **Saf TiO₂** yüzeyinden farkı ise ftalosiyanın bileşiklerinin yüzeye tutunduklarının belli olmasıdır.

Saf TiO₂ bиеşiğinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 43,0-95,7 nm aralığında olduğu görüldü (Şekil 5.70).



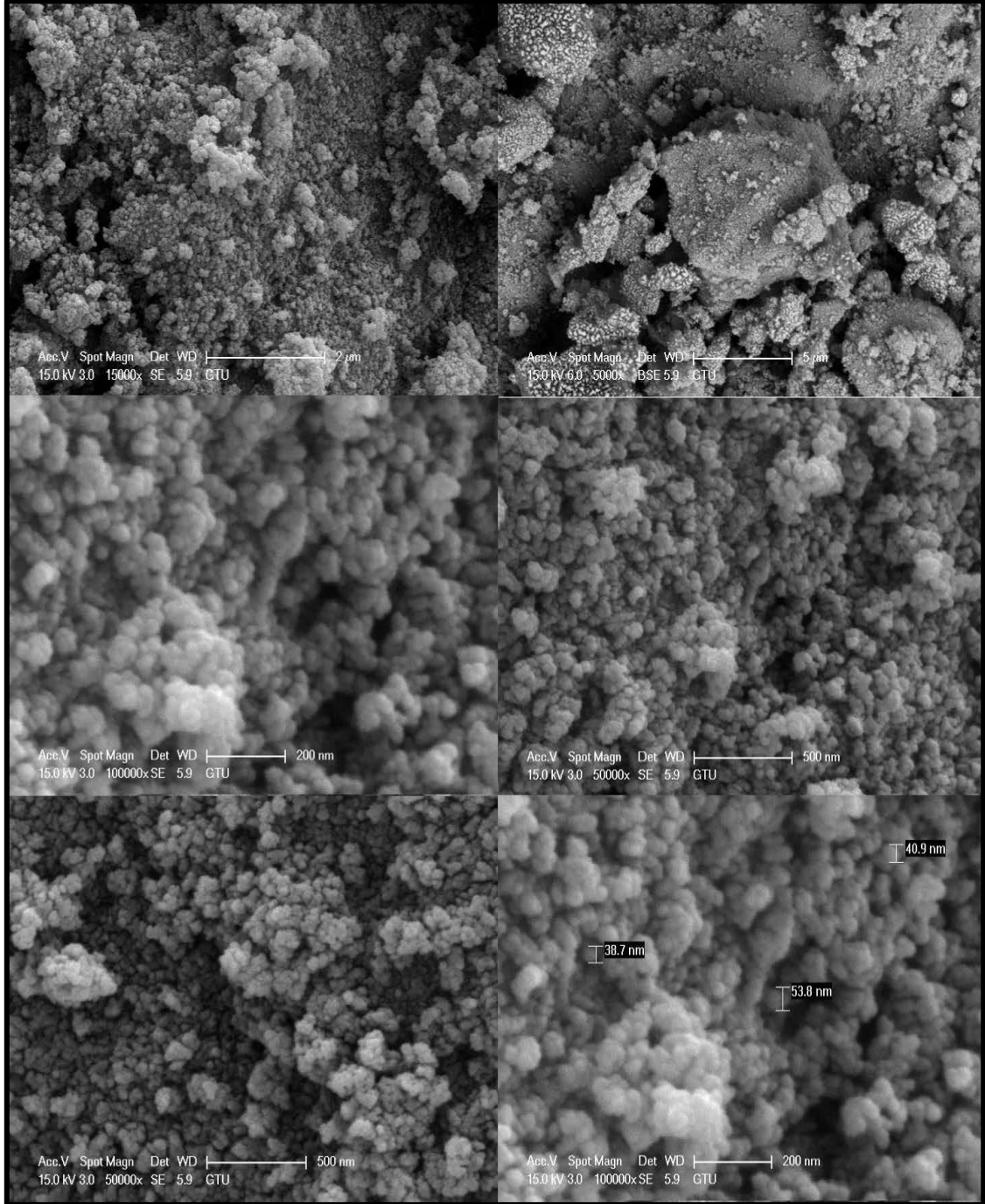
Şekil 5. 70 Saf TiO_2 bileşiğine ait FEG-SEM görüntüleri

6-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 29- 49,5 nm aralığında değiştiği görüldü (Şekil 5.71).



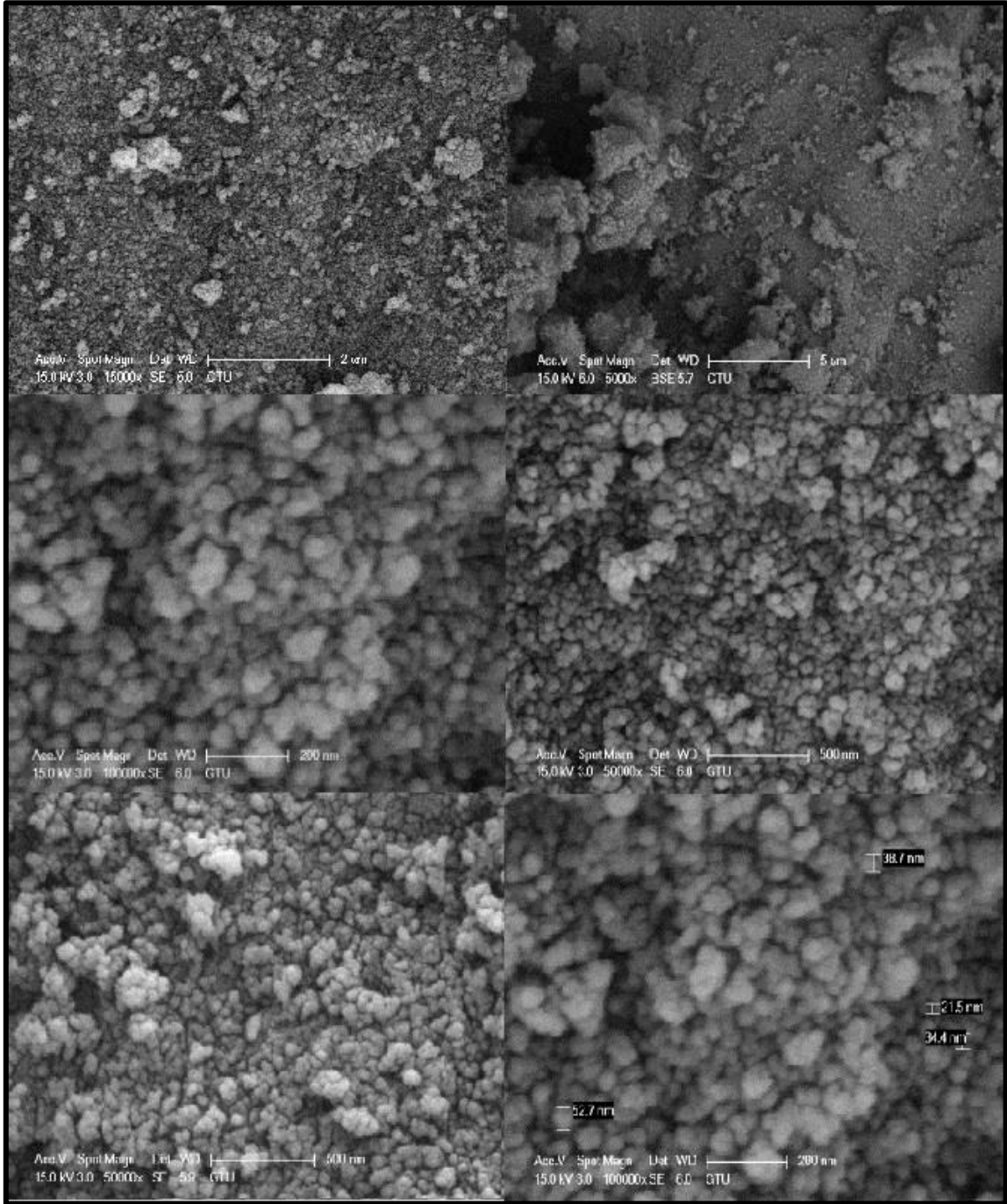
Şekil 5. 71 **6-TiO₂** nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri

7-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 38,7- 53,8 nm aralığında değiştiği görüldü (Şekil 5.72).



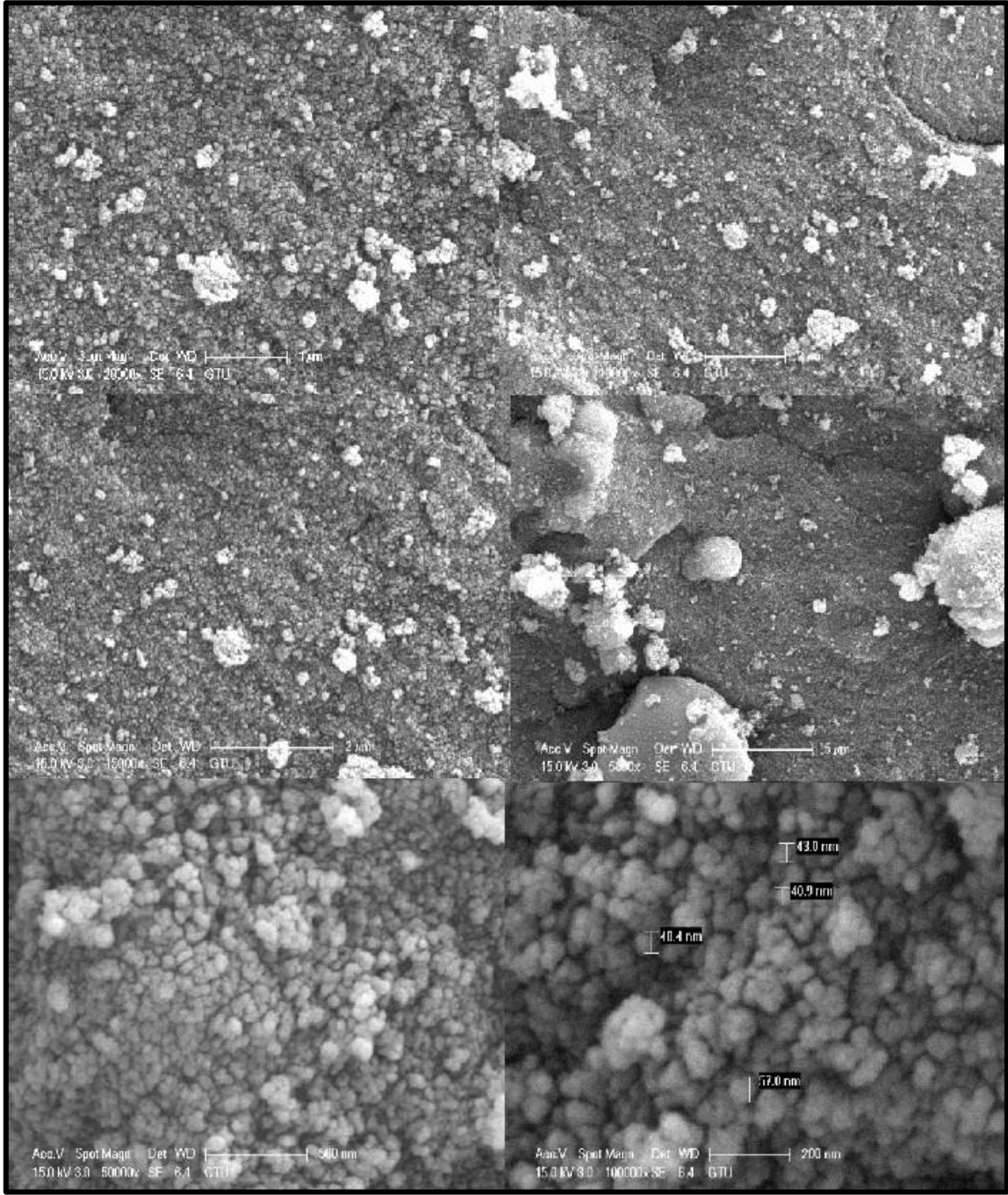
Şekil 5. 72 **7-TiO₂** nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri

8-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 21,5- 52,7 nm aralığında değiştiği görüldü (Şekil 5.73).



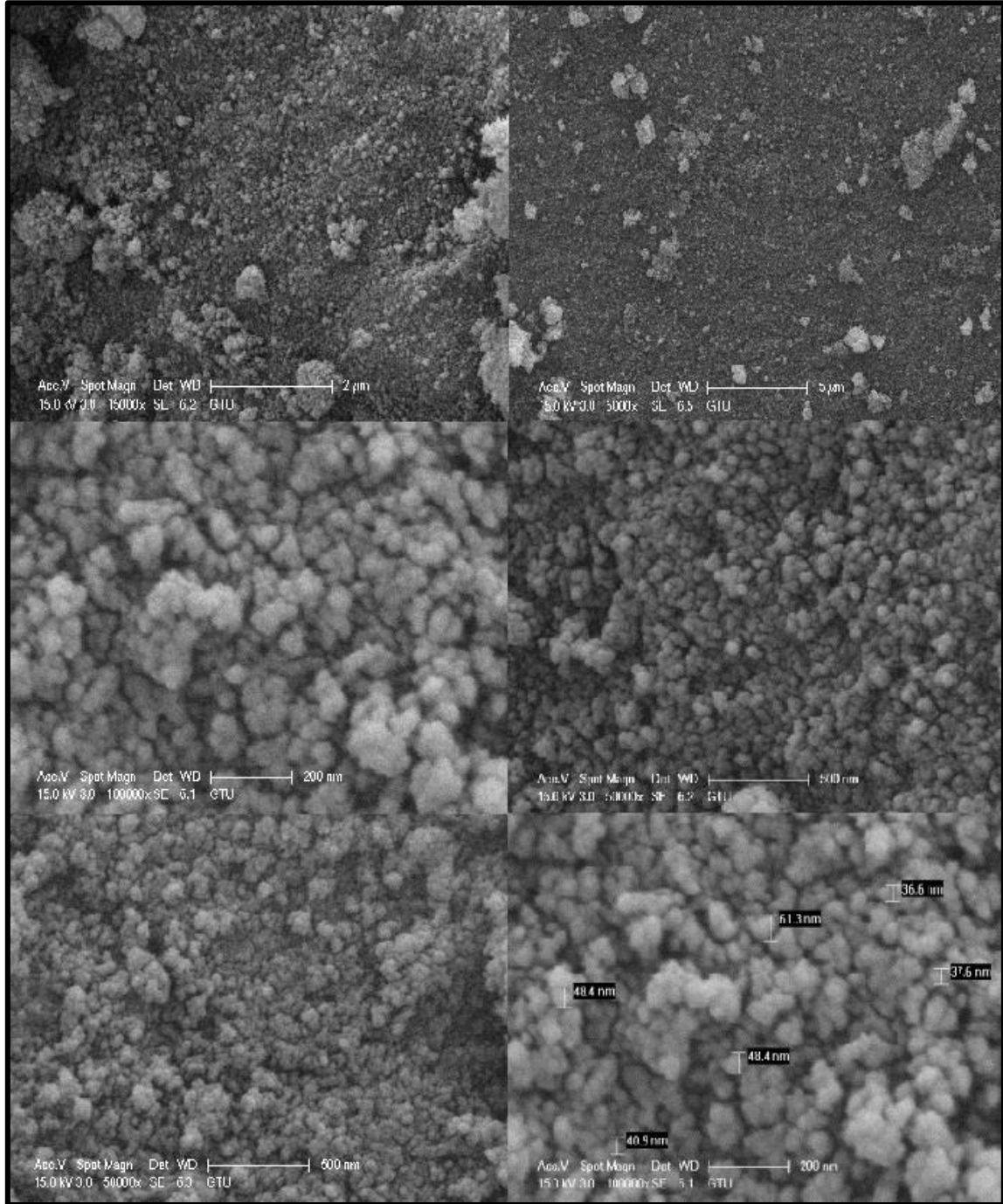
Şekil 5. 73 **8-TiO₂** nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

9-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 40,9- 57 nm aralığında değiştiği görüldü (Şekil 5.74).



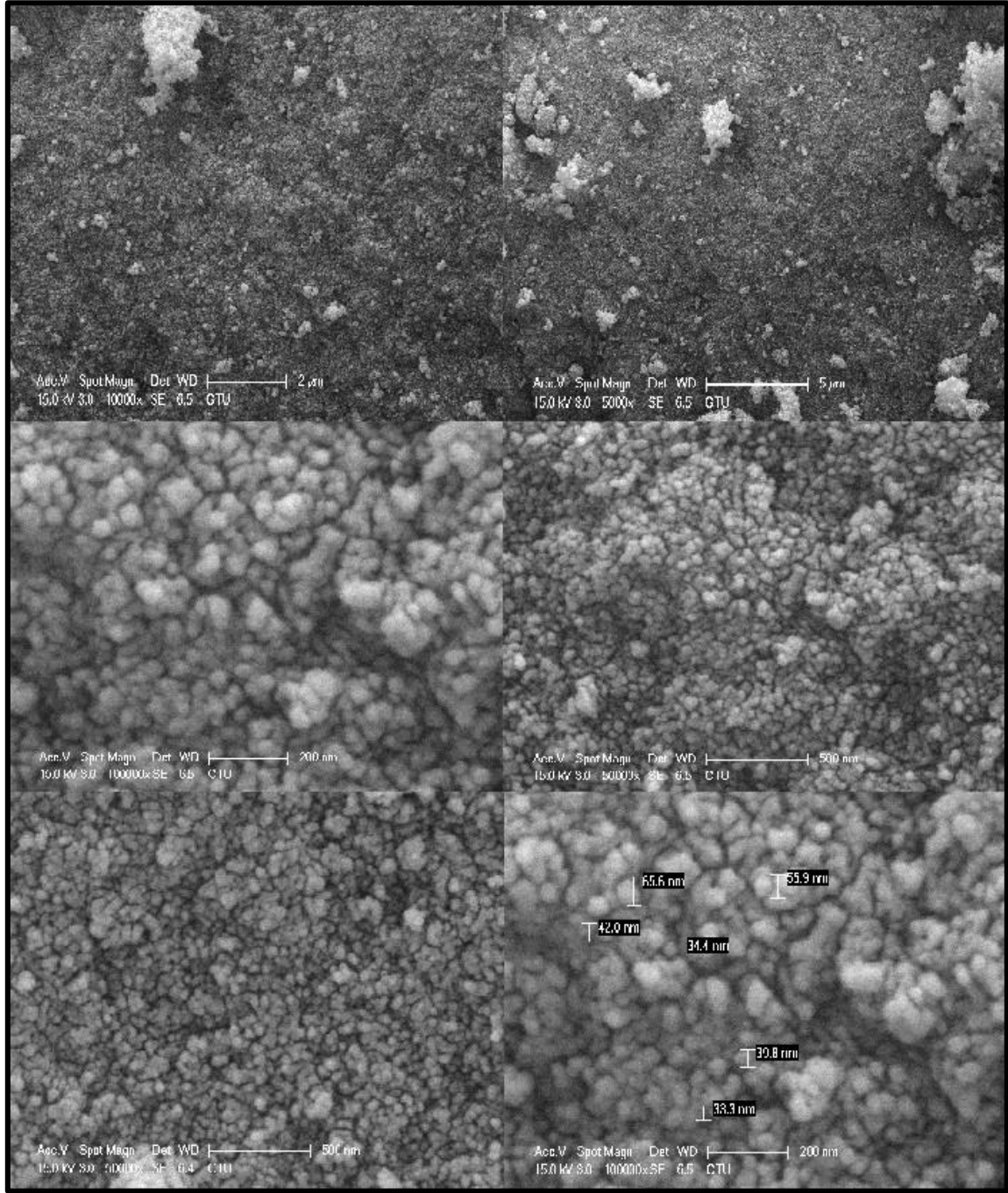
Şekil 5. 74 **9-TiO₂** nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri

10-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 36,6- 61,3 nm aralığında değiştiği görüldü (Şekil 5.75).



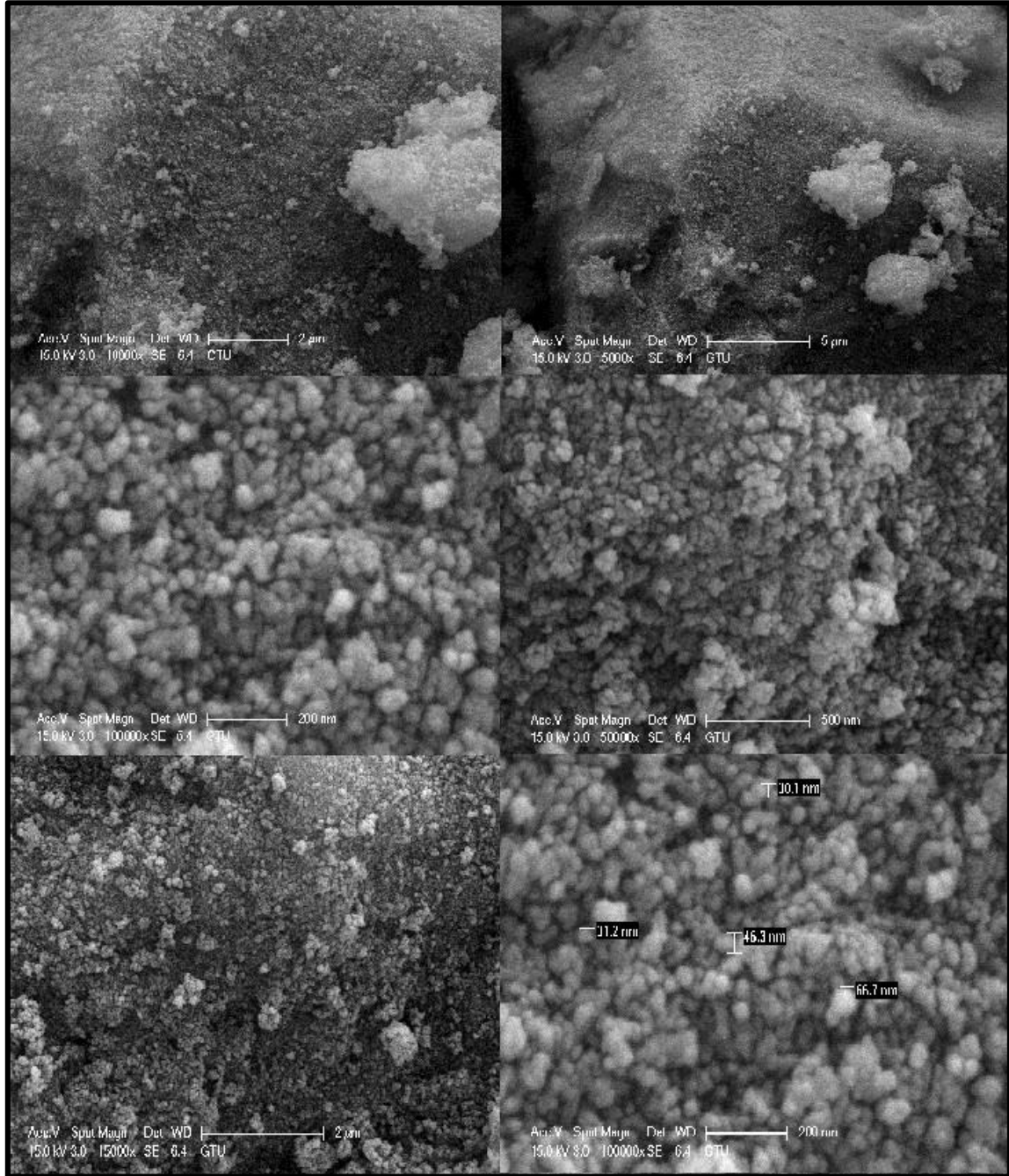
Şekil 5. 75 **10-TiO₂** nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri

11-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 33,3- 65,6 nm aralığında değiştiği görüldü (Şekil 5.76).



Şekil 5. 76 **11-TiO₂** nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri

12-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutlarının 30,0- 66,7 nm aralığında değiştiği görüldü (Şekil 5.77).



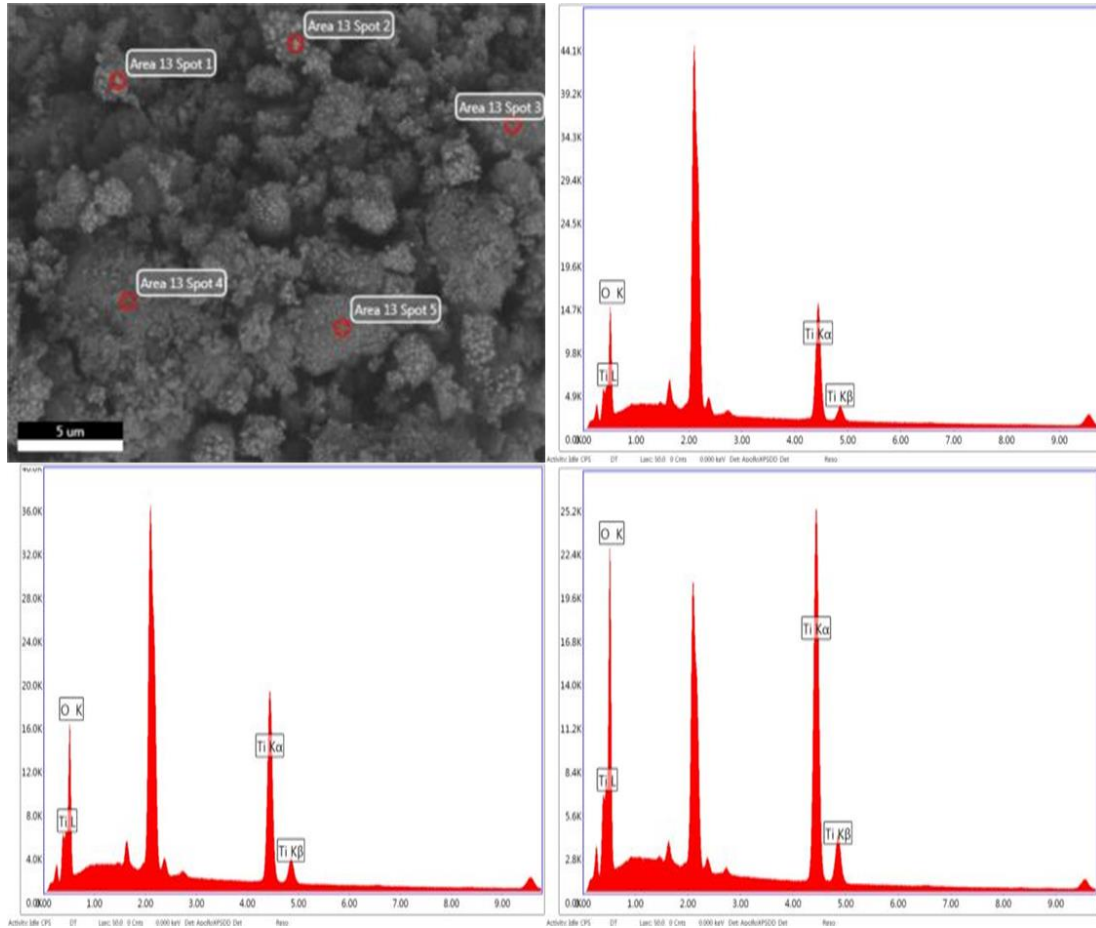
Şekil 5. 77 **12-TiO₂** nanokompozitin FEG-SEM görüntüleri

5.5.4 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin EDX Analizleri

TiO₂ fotokatalizörlerin ftalosiyanin içerip içermediğini EDX analizleri sonuçlarından öğrenilebilir. **Saf TiO₂** ve ftalosiyanin-TiO₂ nanokompozitlerin yaklaşık yüzde element içeriği hakkında EDX verileri aşağıda verildi. Sonuçlara bakıldığında **saf TiO₂**'e ait EDX verilerinde Ti ve

O elementlerine ait pikler görülürken başka bir elemente ait pikler görülmedi. Ftalosiyanın-TiO₂ nanokompozitlerin EDX sonuçları incelendiğinde Ti ve O elementlerinin pikleriyle beraber ftalosiyanın halkasında bulunan C ve N elementlerine ait pikler de söz konusudur. Metal içeren ftalosiyanın sonuçlarında ise bu piklere ek olarak ftalosiyaninde bulunan metale ait pik de görülmektedir. Mesela **10-TiO₂** metal içermediğinden bir metal piki görülmedi. Ama **6-TiO₂** için Zn, **7-TiO₂** için Cu, **8-TiO₂** için Co, **9-TiO₂** için Ni, **11-TiO₂** için Zn, **12-TiO₂** için Cu metallerine ait pikleri mevcuttur. Sonuçlar değerlendirildiğinde sentezlenen nanokompozitlerin ftalosiyanın içerdiği görülmektedir.

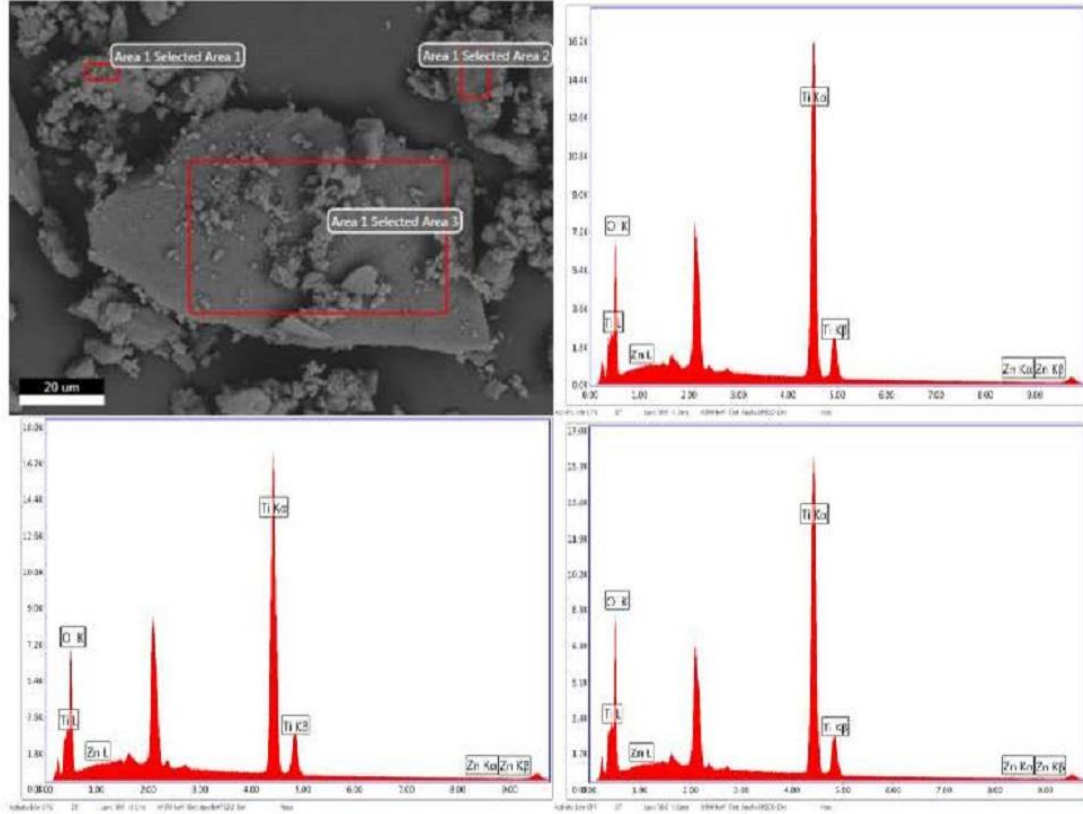
Saf TiO₂'in EDX analizinde 3 çeşit alandan EDX spektrumları alındı ve yapıda bulunan elementlerin bileşimleri incelendi. Analizlerde bu alanların hepsi Ti ve O elementlerini içerdiği belirlendi. Böylece TiO₂ partiküllerinin homojen olarak dağıldığı sonucu elde edildi (Şekil 5.78).



Şekil 5. 78 **Saf TiO₂** nanokompozitine ait EDX spektrumları

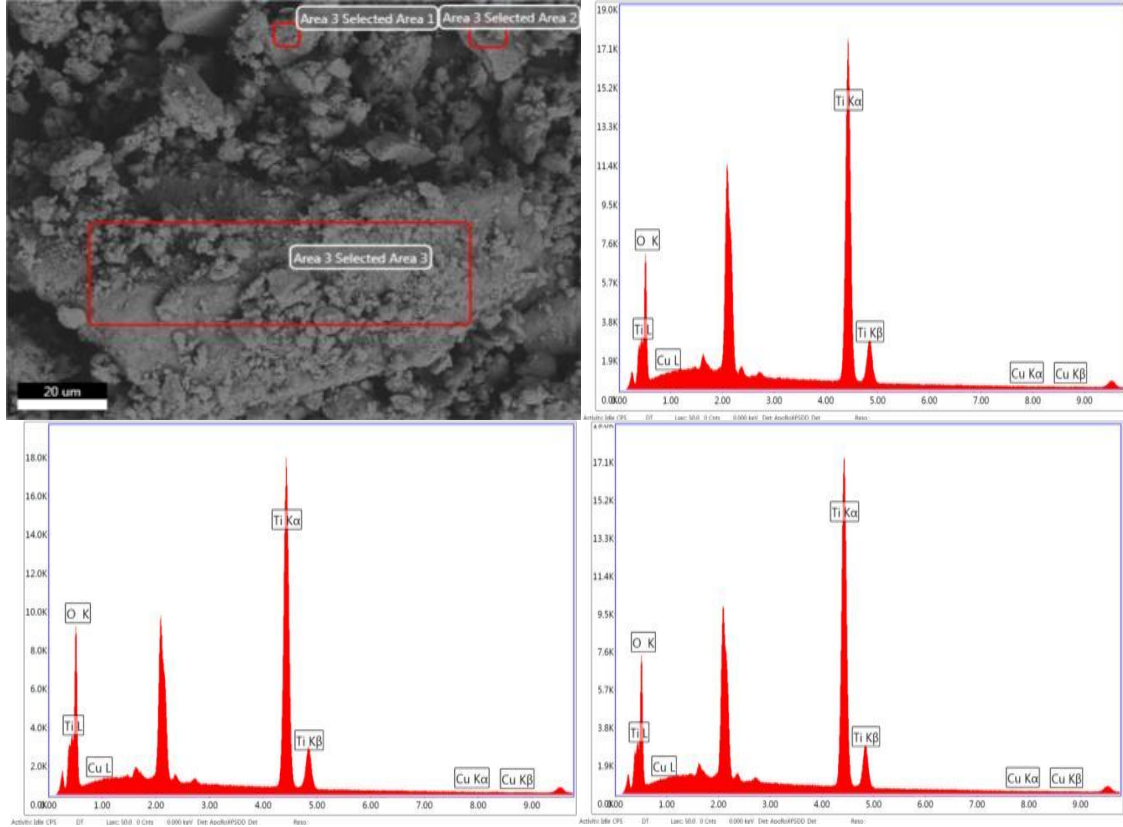
6-TiO₂ nanokompozitinin EDX analizinde üç çeşit alan seçildi. Bu bölgelerde, yapıda bulunan elementlerin varlığı belirlenmeye çalışıldı. Analiz sonucunda seçilen bütün alanlarda TiO₂'e ait

titanyum ve oksijen elementleri ve çinko(II) ftalosiyanine ait başta çinko metali olmak üzere karbon ve azot elementlerinin de varlığı belirlendi. Böylece **6-TiO₂** partiküllerinin yapıya homojen dağıldığı ve TiO₂'in yapısında ftalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.79).



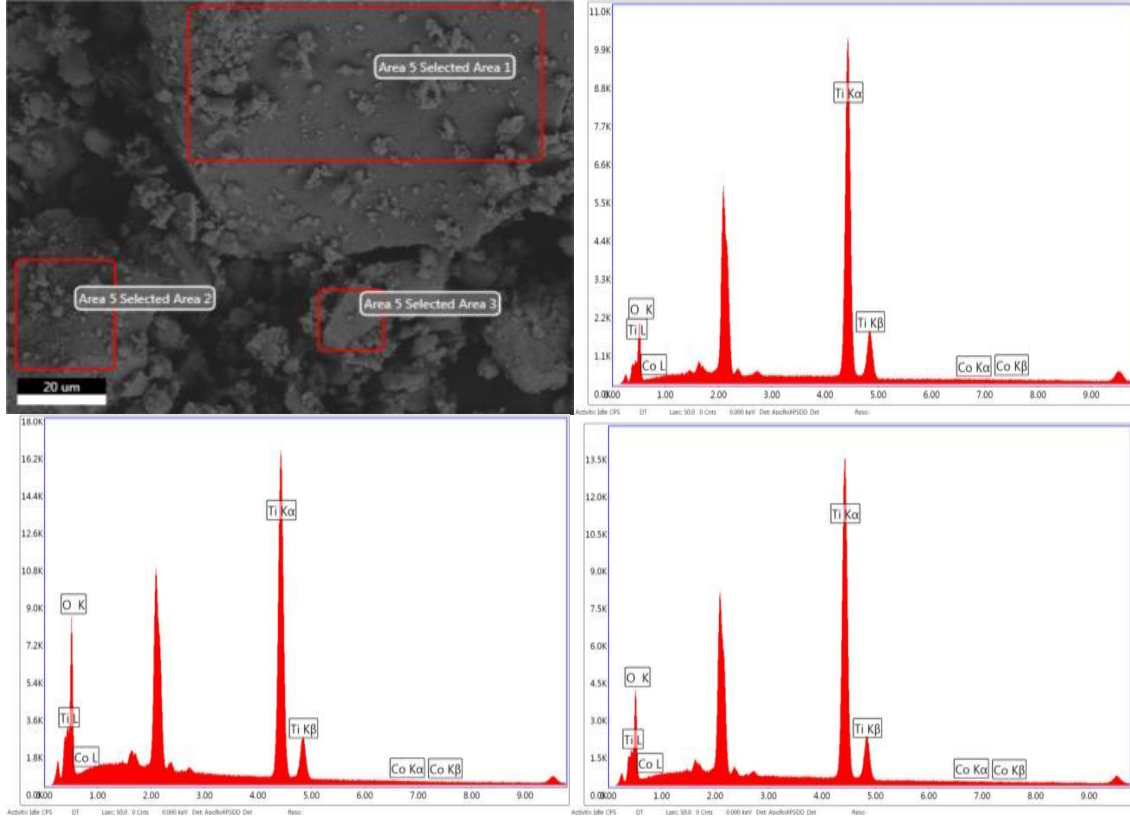
Şekil 5. 79 **6-TiO₂** nanokompozitine ait EDX spektrumları

7-TiO₂ nanokompozitinin EDX analizinde üç çeşit alan seçildi. Bu bölgelerde, yapıda bulunan elementlerin varlığı belirlenmeye çalışıldı. Analiz sonucunda seçilen bütün alanlarda TiO₂'e ait titanyum ve oksijen elementleri ve bakır(II) ftalosiyanine ait başta bakır metali olmak üzere karbon ve azot elementlerinin de varlığı belirlendi. Böylece **7-TiO₂** partiküllerinin yapıya homojen dağıldığı ve TiO₂'in yapısında ftalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.80).



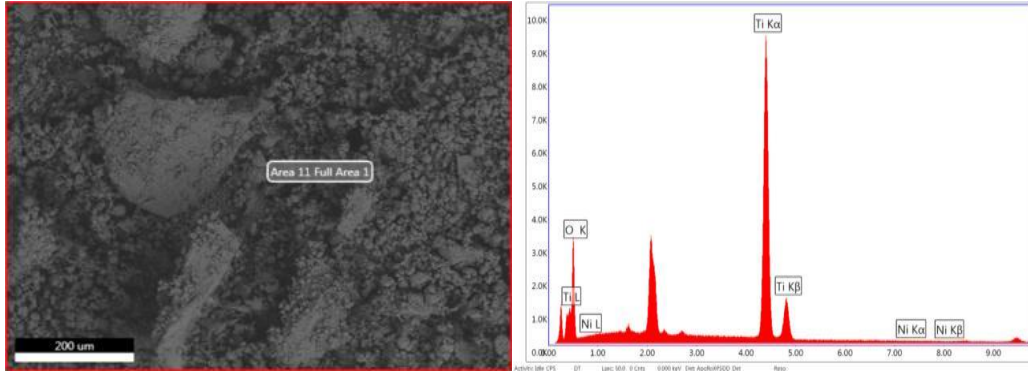
Şekil 5. 80 **7-TiO₂** nanokompozitine ait EDX spektrumları

8-TiO₂ nanokompozitinin EDX analizinde üç çeşit alan seçildi. Bu bölgelerde, yapıda bulunan elementlerin varlığı belirlenmeye çalışıldı. Analiz sonucunda seçilen bütün alanlarda TiO₂'e ait titanyum ve oksijen elementleri ve kobalt(II) ftalosiyanine ait başta kobalt metali olmak üzere karbon ve azot elementlerinin de varlığı belirlendi. Böylece **8-TiO₂** partiküllerinin yapıya homojen dağıldığı ve TiO₂'in yapısında ftalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.81).



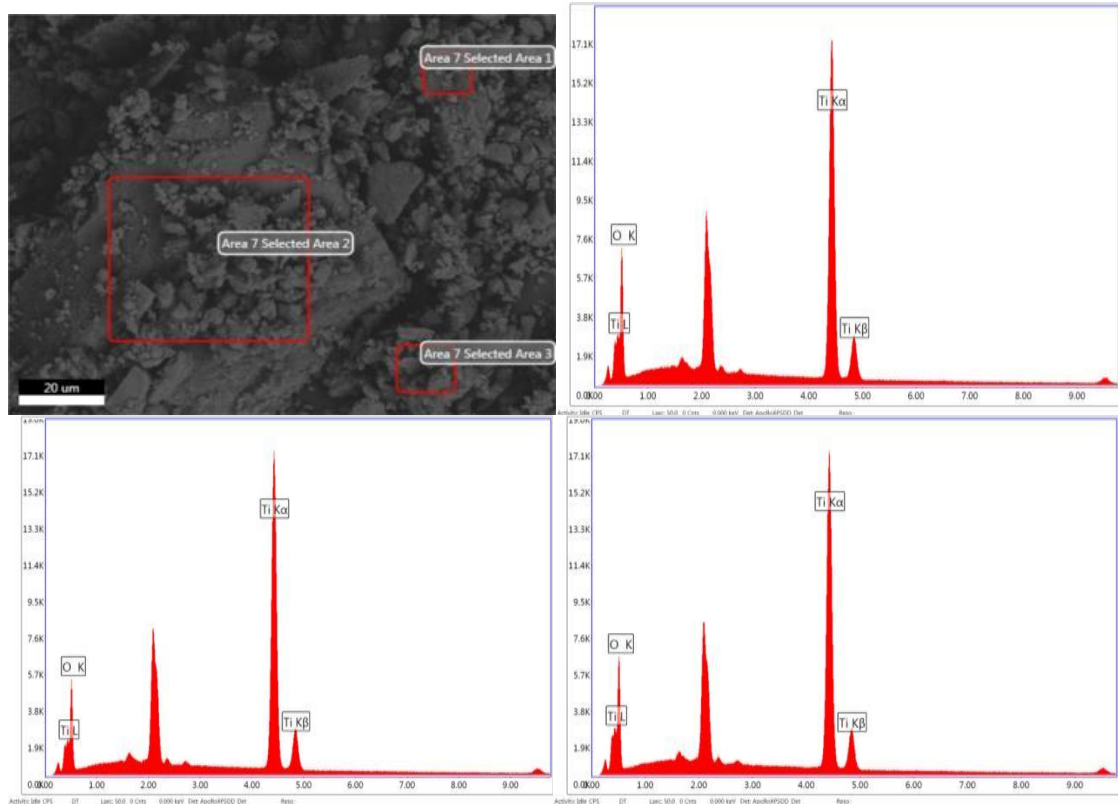
Şekil 5. 81 **8-TiO₂** nanokompozitine ait EDX spektrumları

9-TiO₂ nanokompozitinin EDX analizinde bütün alan seçildi. Bölgede, yapıda bulunan elementlerin varlığı belirlenmeye çalışıldı. Analiz sonucunda seçilen bölgede TiO₂'e ait titanyum ve oksijen elementleri ve nikel(II) ftalosiyanine ait başta nikel metali olmak üzere karbon ve azot elementlerinin de varlığı belirlendi. Böylece **9-TiO₂** partiküllerinin yapıya homojen dağıldığı ve TiO₂'in yapısında ftalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.82).



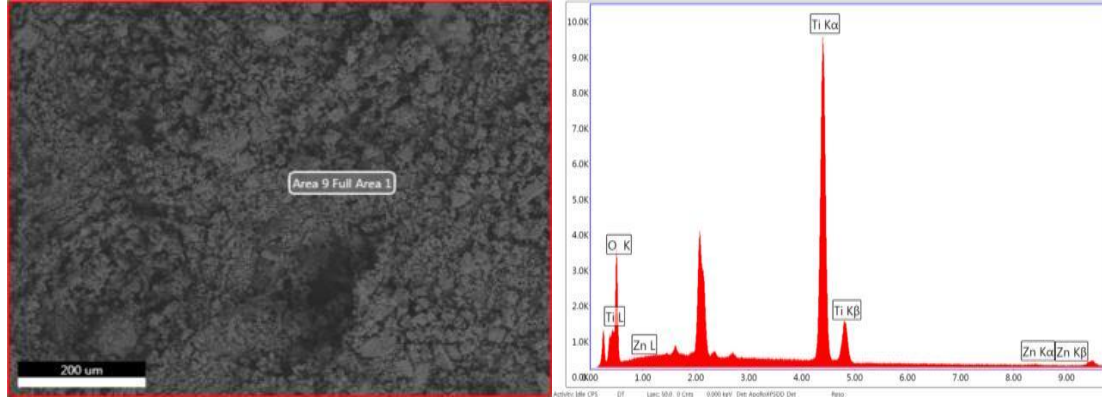
Şekil 5. 82 9-TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları

10-TiO₂ nanokompozitinin EDX analizinde üç çeşit alan seçildi. Bu bölgelerde, yapıda bulunan elementlerin varlığı belirlenmeye çalışıldı. Analiz sonucunda seçilen bütün alanlarda TiO₂'e ait titanyum ve oksijen elementleri ve metallsiz ftalosiyanine ait karbon ve azot elementlerinin varlığı belirlendi. Böylece **10-TiO₂** partiküllerinin yapıya homojen dağıldığını ve TiO₂'in yapısında ftalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.83).



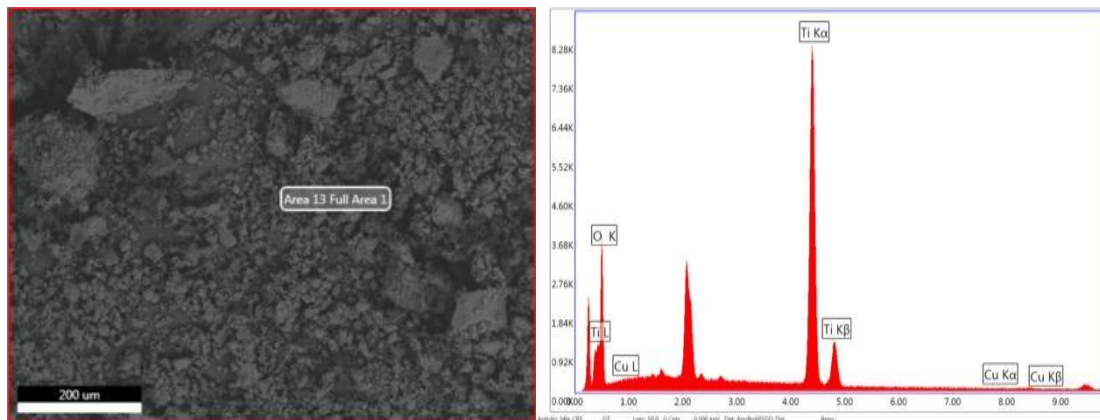
Şekil 5. 83 10-TiO₂ nanokompozitine ait EDX spektrumları

11-TiO₂ nanokompozitinin EDX analizinde bütün alan seçildi. Bölgede, yapıda bulunan elementlerin varlığı belirlenmeye çalışıldı. Analiz sonucunda seçilen bölgede TiO₂'e ait titanyum ve oksijen elementleri ve çinko(II) ftalosiyanine ait başta çinko metali olmak üzere karbon ve azot elementlerinin de varlığı belirlendi. Böylece **11-TiO₂** partiküllerinin yapıya homojen dağıldığını ve TiO₂'in yapısında ftalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.84).



Şekil 5. 84 **11-TiO₂** nanokompozitine ait EDX spektrumları

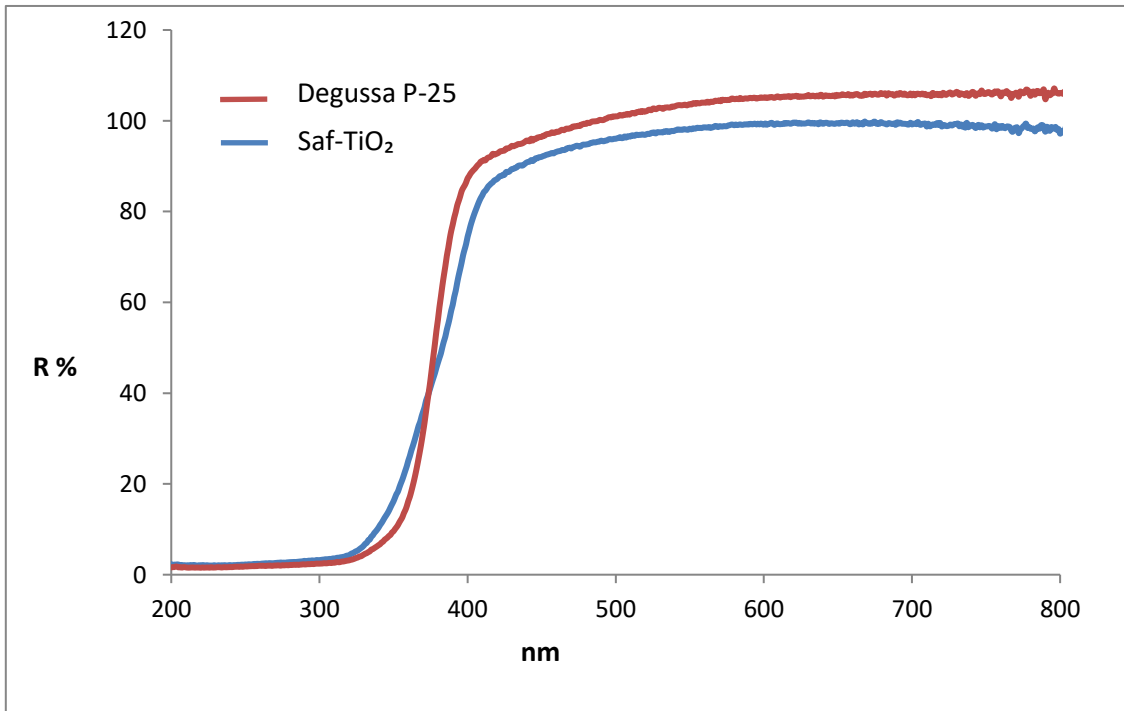
12-TiO₂ nanokompozitinin EDX analizinde bütün alan seçildi. Bölgede, yapıda bulunan elementlerin varlığı belirlenmeye çalışıldı. Analiz sonucunda seçilen bölgede TiO₂'e ait titanyum ve oksijen elementleri ve bakır(II) ftalosiyanine ait başta bakır metali olmak üzere karbon ve azot elementlerinin varlığı belirlendi. Böylece **12-TiO₂** partiküllerinin yapıya homojen dağıldığını ve TiO₂'in yapısında ftalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.85).

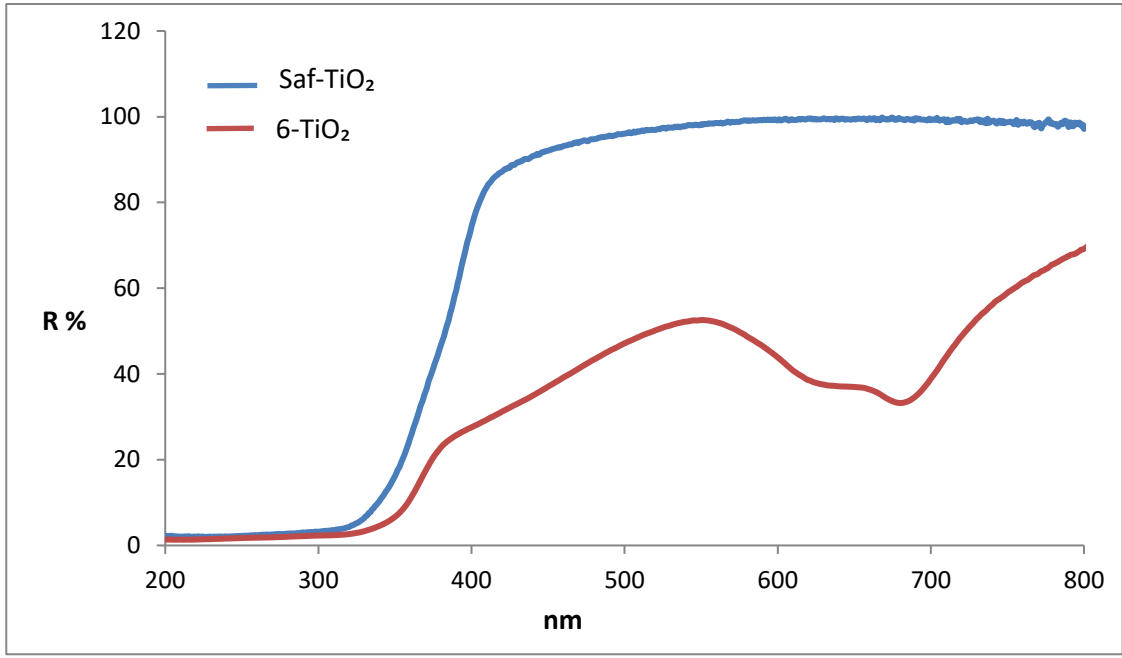


Şekil 5. 85 **12-TiO₂** nanokompozitine ait EDX spektrumları

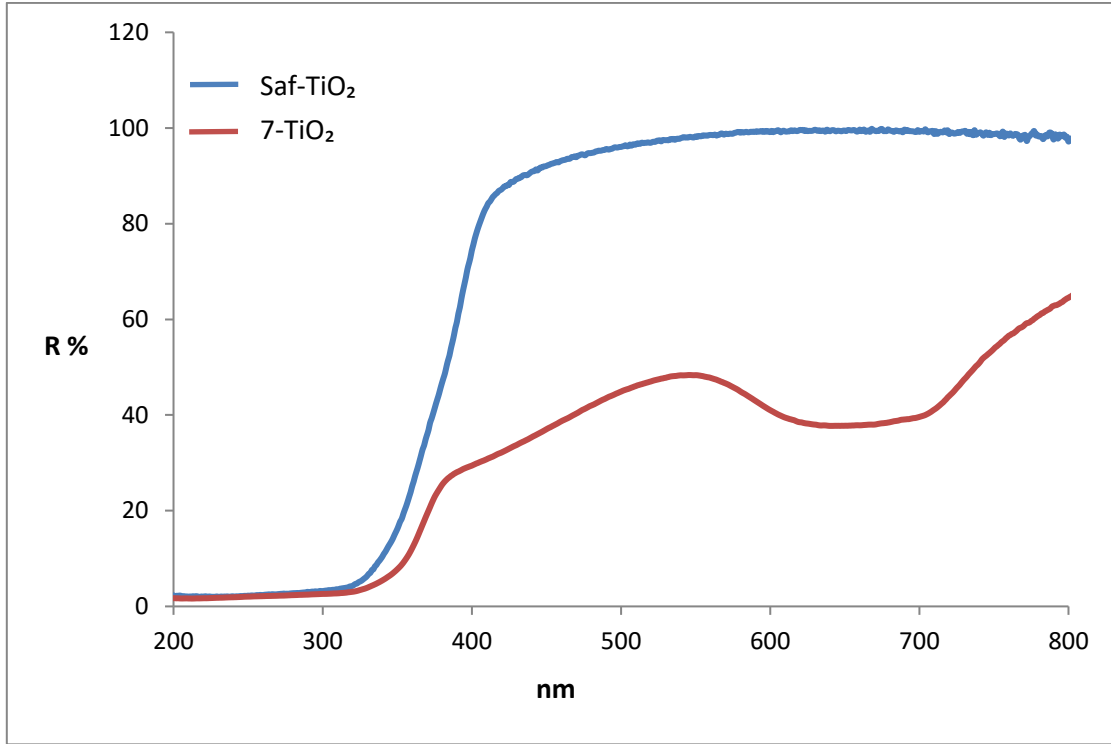
5.5.5 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin UV-DRS Analizleri

UV-DRS aracılığıyla **saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin ışık soğurma özelliklerinin belirlenmesi için spektroskopik analizleri yapıldı ve meydana gelen spektrumlar aşağıda verildi. **Saf TiO₂** band aralık enerjisinin (3,2 eV) büyük olmasından dolayı görünür bölgede herhangi bir absorbands değeri göstermez. Ancak **saf TiO₂**, 387 nm civarında keskin bir soğurma eşiği ortaya çıkartmaktadır. **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin UV-DRS spektrumları incelendiğinde, **saf TiO₂**'den farkı 600-700 nm aralığında absorpsiyon bantlarını içermesidir. Bütün nanokompozitlerin bu aralıkta birkaç değişiklik haricinde benzer özellikler sergiledikleri gözlemlendi. Bu sonuç açıkça gösteriyorki TiO₂ nanoparçacıklarının ışık absorplama aralığı görünür bölgeye doğru kaymaktadır. Ayrıca **saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin renkleri değerlendirildiğinde; beyaz TiO₂, yeşil-mavi renkli ftalosiyanin bileşikleriyle nanokompozitlerinin oluşması, yeşil tonlarda renklerin elde edilmesine sebep oldu. Bu durum görünür bölgede ışığın absorplandığını gösterdi. Pc'lerin UV spektrumunda 600-700 nm aralığında oluşan absorpsiyon pikleri $\pi-\pi^*$ geçişleri yüzündendir ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin görünür bölgede ışık absorplama aralığının artmasının sebebi de hazırlanan nanokompozitlerin ftalosiyaninler sayesinde ışık duyarlı olmalarıdır [177], [179].

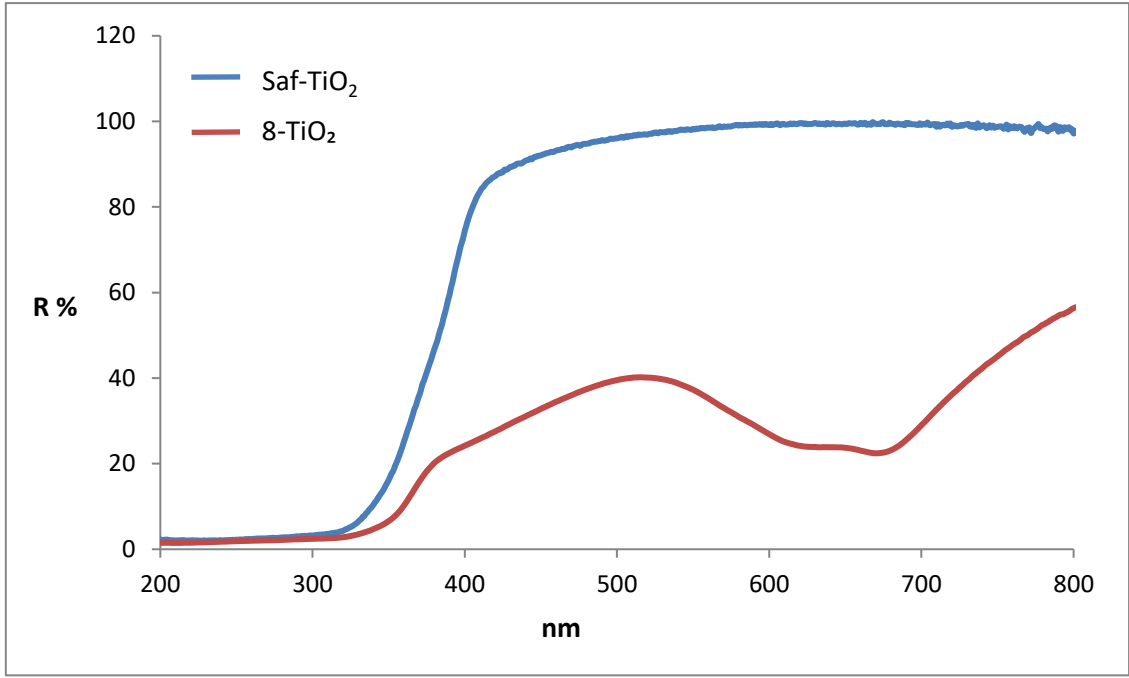




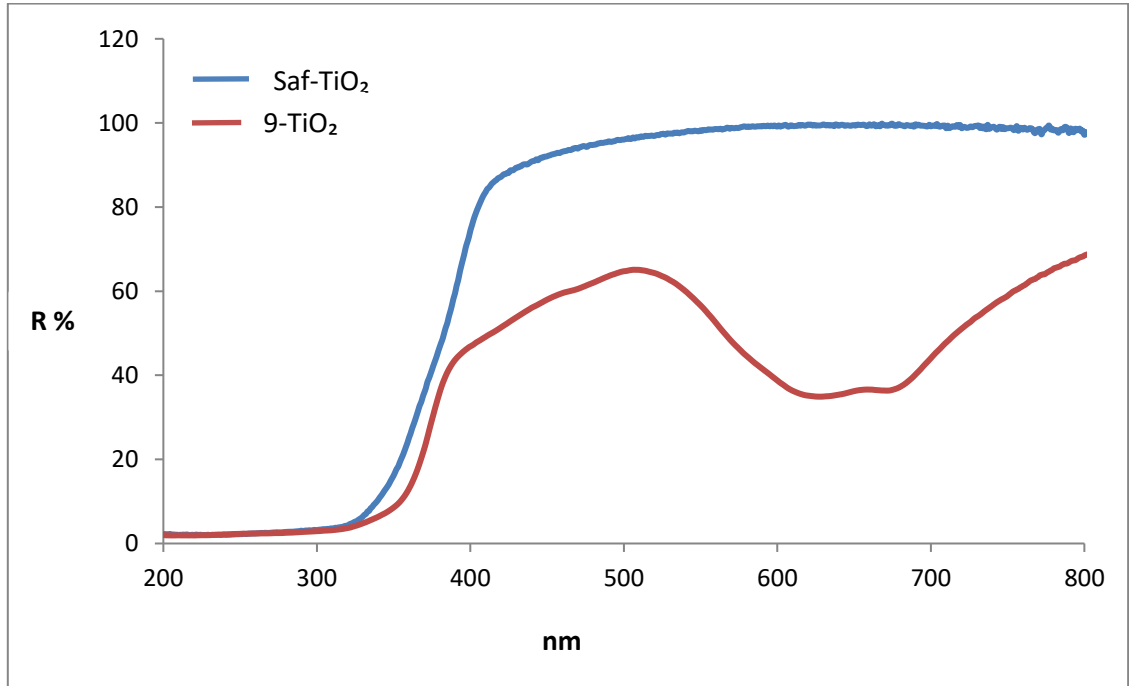
Şekil 5. 87 **6-TiO₂** nanokompozitin UV-DRS spektrumu



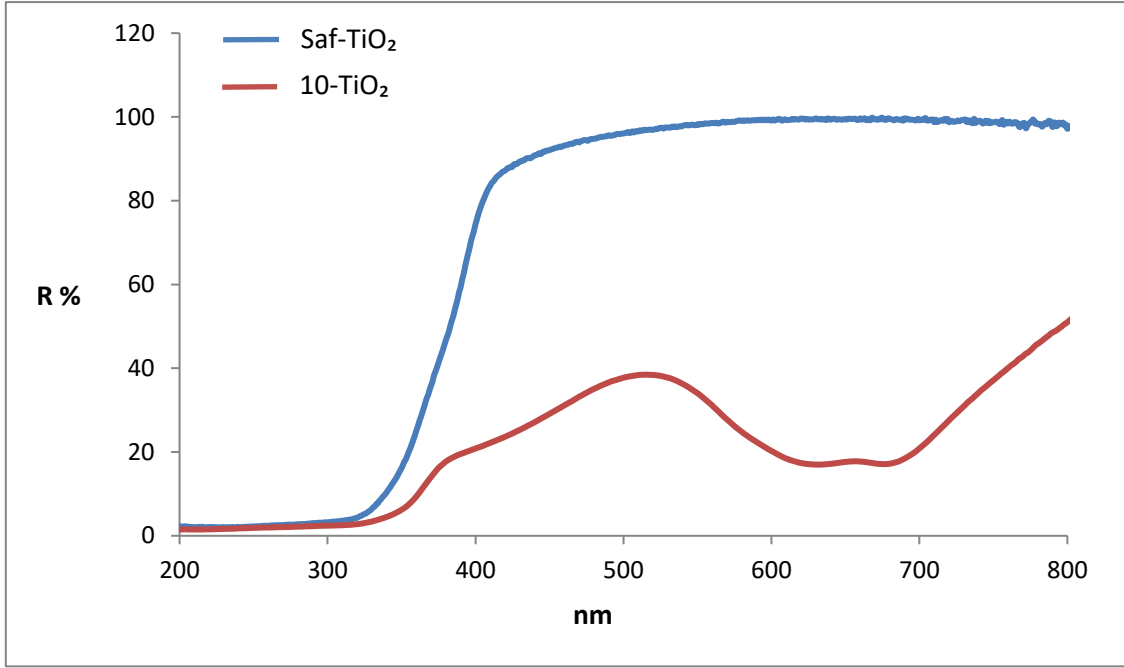
Şekil 5. 88 **7-TiO₂** nanokompozitin UV-DRS spektrumu



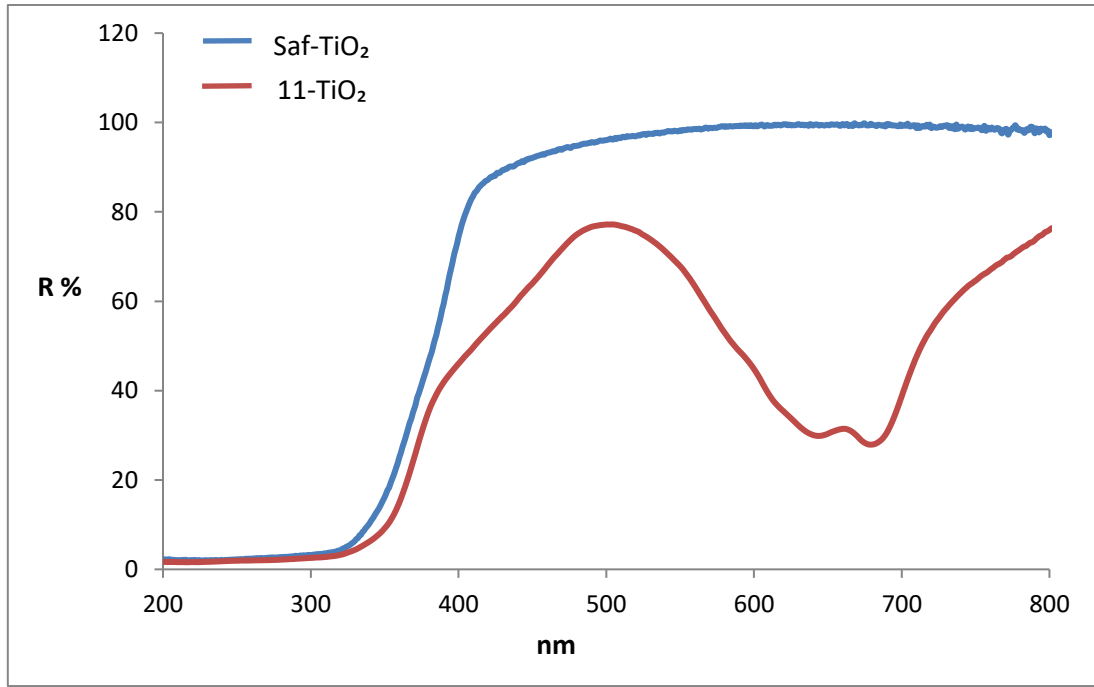
Şekil 5. 89 **8-TiO₂** nanokompozitin UV-DRS spektrumu



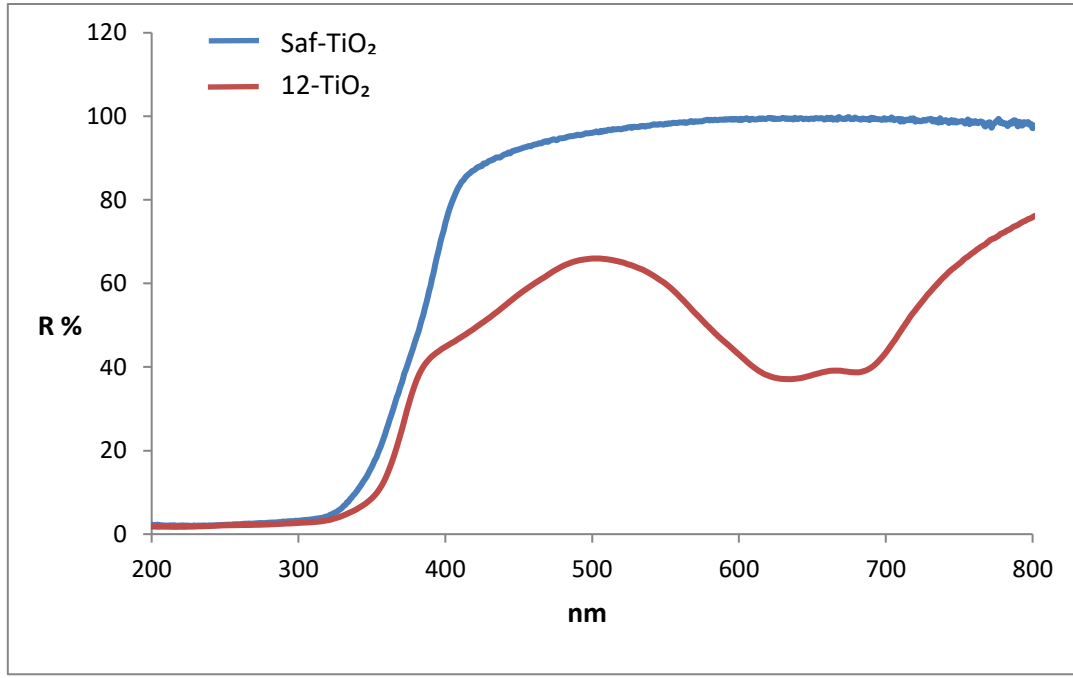
Şekil 5. 90 **9-TiO₂** nanokompozitin UV-DRS spektrumu



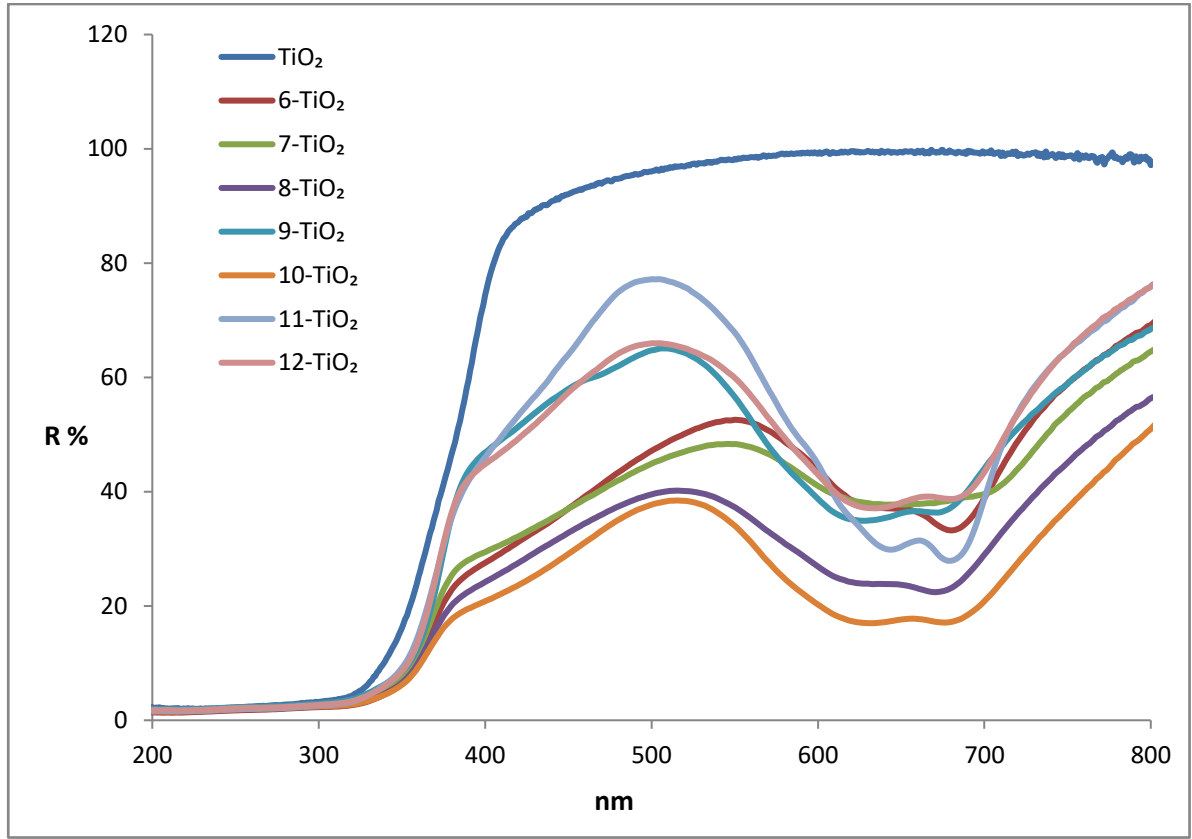
Şekil 5. 91 **10-TiO₂** nanokompozitin UV-DRS spektrumu



Şekil 5. 92 **11-TiO₂** nanokompozitin UV-DRS spektrumu

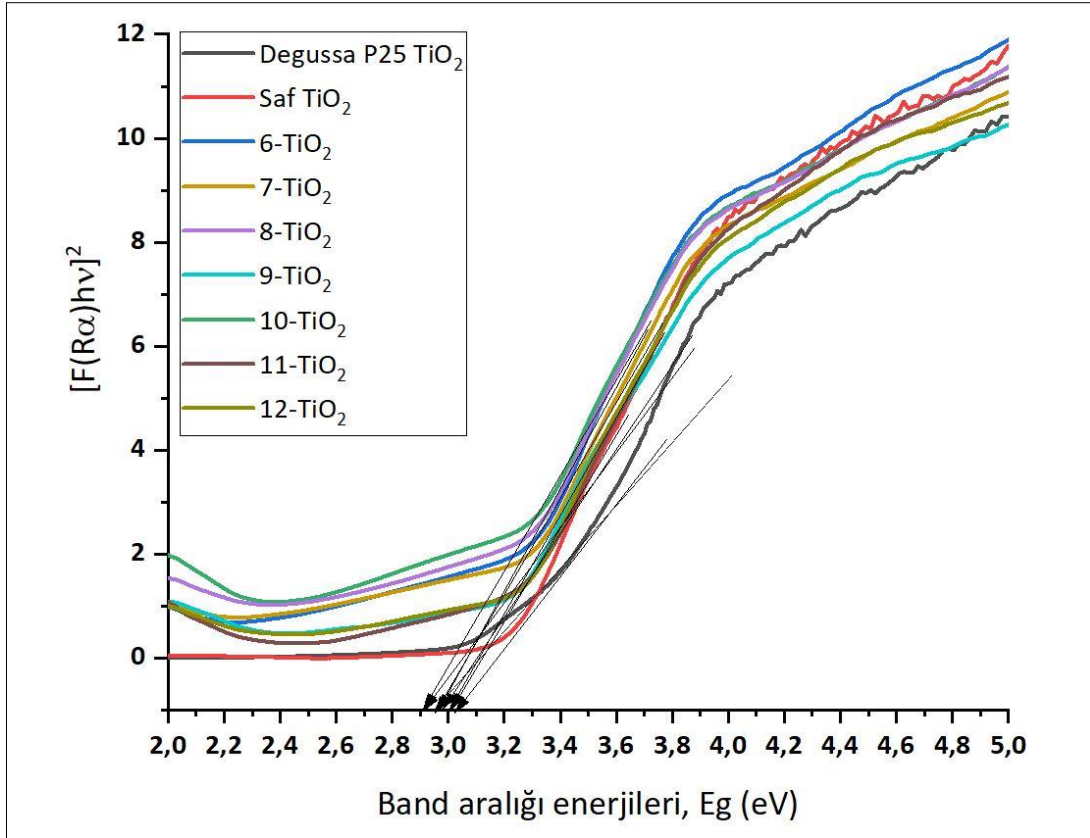


Şekil 5. 93 **12-TiO₂** nanokompozitin UV-DRS spektrumu



Şekil 5. 94 Sentezlenen tüm **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin UV-DRS spektrumunun toplu gösterimi

Sentezlenen **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin hepsinin bant aralık enerjileri UV-DRS spektrumlarından Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak hesaplandı. Bu veriler absorbans-enerji formatına dönüştürülerek absorpsiyon eğrisinin dönüm noktasına çizilen teğetin x-eksenini kestiği noktadan bant aralığı enerji değerleri okundu [180]. Bant aralığı enerjileri Çizelge 5.3'te gösterildi. Sentezlenen **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin hepsinin kristal boyutları ve faz bileşimleri birbirlerine çok yakın olduğundan bant aralığı enerji değerleri de birbirlerine yakın elde edildi. Sentezlenen **Pc-TiO₂** nanokompozitlerinin bant aralığı enerjilerinin **saf TiO₂**'den düşük çıkması sonucu nanokompozitlerin düşük enerjili fotonlardan daha etkin olarak yararlanabileceği ve görünür bölge ışık ile daha aktif olacağı düşünüldü.



Şekil 5. 95 Degussa P-25, **Saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerinin Kubelka-Munk fonksiyonuna dönüştürülen eğrileri

Çizelge 5.2’de sentezlenen **saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin bant aralığı enerjileri gösterilmektedir. Çizelge 5.2’de yer alan değerlere bakıldığında **saf TiO₂**’nin bant aralığı enerjisi anataz TiO₂’nin bant boşluk enerjisi ile birbirine çok yakın değere sahiptir. Sentezlenen **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin bant aralık enerjileri ise **saf TiO₂**’ye göre daha düşük değerdedir. En düşük bant boşluk enerjisine **10 -TiO₂** (2,81 eV) nanokompozitleri sahipken, en yüksek bant aralık enerjisine ise **7-TiO₂** (2,94 eV) nanokompoziti sahiptir. Sentezlenen diğer **Pc-TiO₂** nanokompozitleri ise bu iki nanokompozitin bant aralık enerjileri arasında bir değerdedir. Sentezlenen **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin bant aralık enerjilerinin düşmesi görünür bölge dalgaboyuna sahip ışık ile aktivasyonunun sağlanabileceği düşüncesini desteklemektedir.

Çizelge 5. 2 Degussa P-25, **Saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerinin bant aralığı enerjileri

Nanokompozit	Band aralığı enerjisi, Eg (eV)
Degussa P25 TiO ₂	3,1
Saf TiO₂	3,23
6-TiO₂	2,92
7-TiO₂	2,94
8-TiO₂	2,84
9-TiO₂	2,89
10-TiO₂	2,81
11-TiO₂	2,85
12-TiO₂	2,82

5.5.6 Saf-TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin BET Yüzey Alanı Analizleri

Saf-TiO₂ ve **Pc-TiO₂** nanokompozitlerin yüzey alanlarının ölçülmesi için BET tekniği kullanıldı. Yüzey alanı ölçülecek numune ilk olarak vakum kullanılarak 250 °C'de 7 saat boyunca gazdan giderme işlemi yapıldı. Analizi yapılacak madde cihaza sokuldu ve azot gazının 77 K sıcaklıktaki fiziksel adsorpsiyon özelliğinde ölçümler gerçekleştirildi. BJH metodu kullanılarak sentezlenen maddelerin toplam gözenek hacimleri ve boyutları belirlendi. Fotokatalizörlerin BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları çizelge 5.3'te verildi. Çizelge 5.3 incelendiğinde, **saf TiO₂** yüzey alanıyla diğer ftalosiyanın-TiO₂ nanokompozitlerin benzer yüzey alanlarına sahip olduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin bazılarının yüzey alanlarının **saf TiO₂**'den yüksek çıkması fotokatalitik özelliklerinin daha da artacağı yönünde düşünülebilir. Sentezlenen fotokatalizörlerin gözenek hacimlerinin **saf TiO₂**'ye kıyasla azalması ise ftalosiyanın komplekslerinin fotokatalizörde gözenekleri kısmen kapatarak gözenek hacminin düşmesine sebep olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 5. 3 **Saf TiO₂** ve **Pc-TiO₂** nankompozitlerin BET analiz sonuçları

Fotokatalizör İsmi	S_{BET} (m²/g)	Gözenek hacmi (cm³/g)	Gözenek boyutu (nm)
TiO₂	86,138	0,44	10,10
6- TiO₂	88,910	0,35	14,76
7- TiO₂	73,659	0,29	14,21
8- TiO₂	79,427	0,29	13,69
9- TiO₂	95,890	0,29	12,36
10- TiO₂	78,414	0,29	13,47
11- TiO₂	93,949	0,35	13,63
12- TiO₂	97,659	0,32	12,30

5.6 Fotokatalitik Aktivitesi Üzerine Çalışmalar

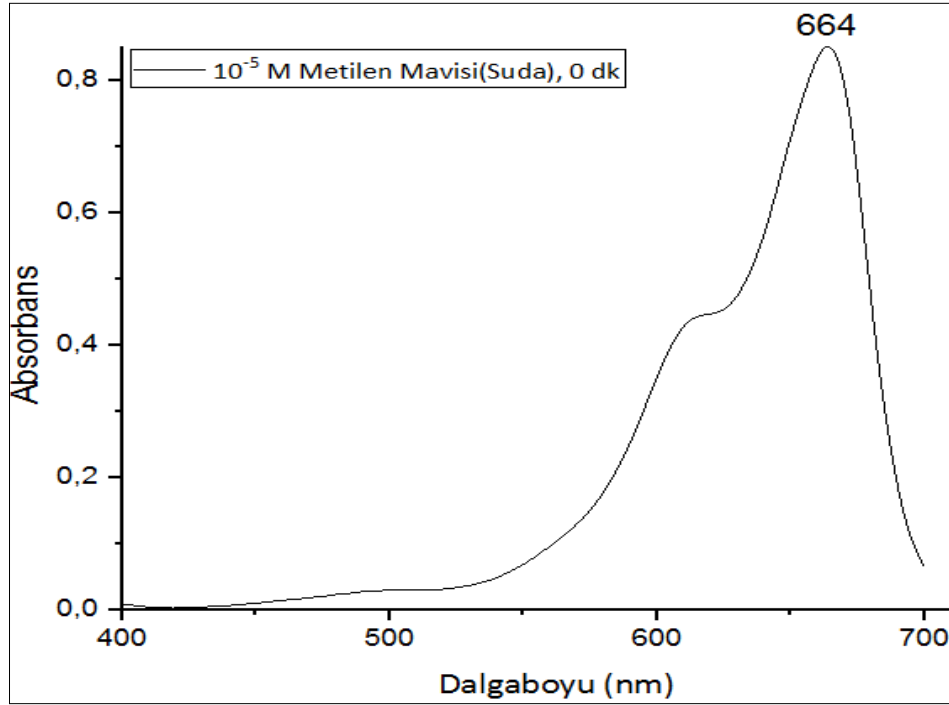
Saf TiO₂ ve **Pc-TiO₂** fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, UV filtre edilerek görünür ışık altında ve yaygın bir kirletici olan metilen mavisi üzerinde denendi. Metilen mavisi katyonik bir organik boya olduğundan, yapısındaki oksijen atomları nedeniyle negatif yük merkezlerine sahip olan TiO₂ tarafından kolay adsorplanır. Fotokatalizörlerin fotodegradasyon mekanizmasını etkileyen birçok parametre bulunur. Bazıları; katalizörün miktarı, partikül boyutu ve yüzey alanı, yüzey hidroksil grupları, sıcaklık, pH değeri, doplanacak maddelerin yapısı, parçalanacak boyanın derişimi gibi faktörlerdir. Bu çalışmada birden fazla fotokatalizör sentezlendiğinden, fotokatalitik aktivite çalışmalarında fotokatalizör miktarı, ortam sıcaklığı, pH değeri, metilen mavisi çözeltisinin başlangıç miktarı ve kullanılan ışık miktarı her bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi için aynı alındı. Deneysel işlemlerde değişen bir tek kullanılan fotokatalizörün türü oldu. MB çözeltisinin pH:6-7 arasında olduğu ve deneysel

işlemler süresince değişmediği belirlendi. Fotokatalitik işlemlerde hazırlanan metilen mavisi ve fotokatalizörlerin miktarı, hazırlanışı Bölüm 4’te açıklandı. Alınan örneklerin soğurma değerleri UV-Vis spektrofotometre ile ölçüldükten sonra MB-fotokatalizör bulunan reaksiyon kabına geri boşaltılarak deneylere devam edildi. Ölçüm işlemleri MB tamamen parçalanıncaya kadar devam edildi ve parçalanma süreleri tespit edildi. MB’nin zamanla konsantrasyon değişimini gösteren UV spektrumları Şekil 5.98 ile Şekil 5.104 arasında verildi. MB çözeltilerinde konsantrasyon değişimleri fotokatalistin türüne bağlı olarak değişik hızlarda gerçekleşirken, 100-130 dk sonunda konsantrasyon değerleri sıfırlandı. MB’nin mavi tonlarındaki rengi, fotokatalitik etki ile bozunması sonucunda uygulama sürecince koyu maviden şeffaf renge doğru değişti (Şekil 5.96).

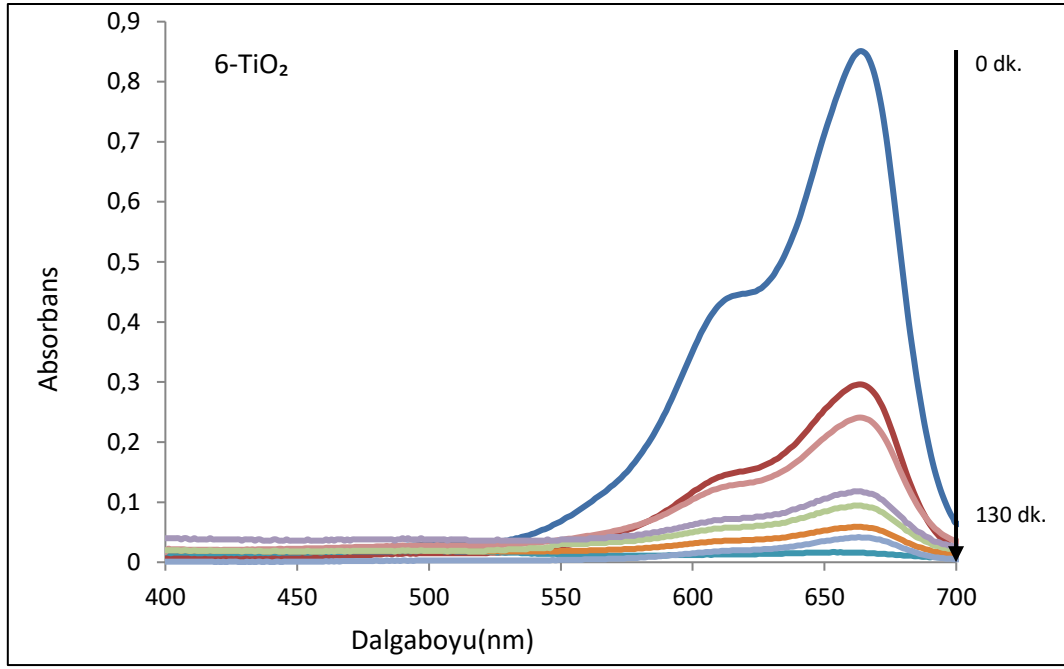


Şekil 5. 96 Metilen mavisinin **Pc-TiO₂** ile zamanla renginin açılması

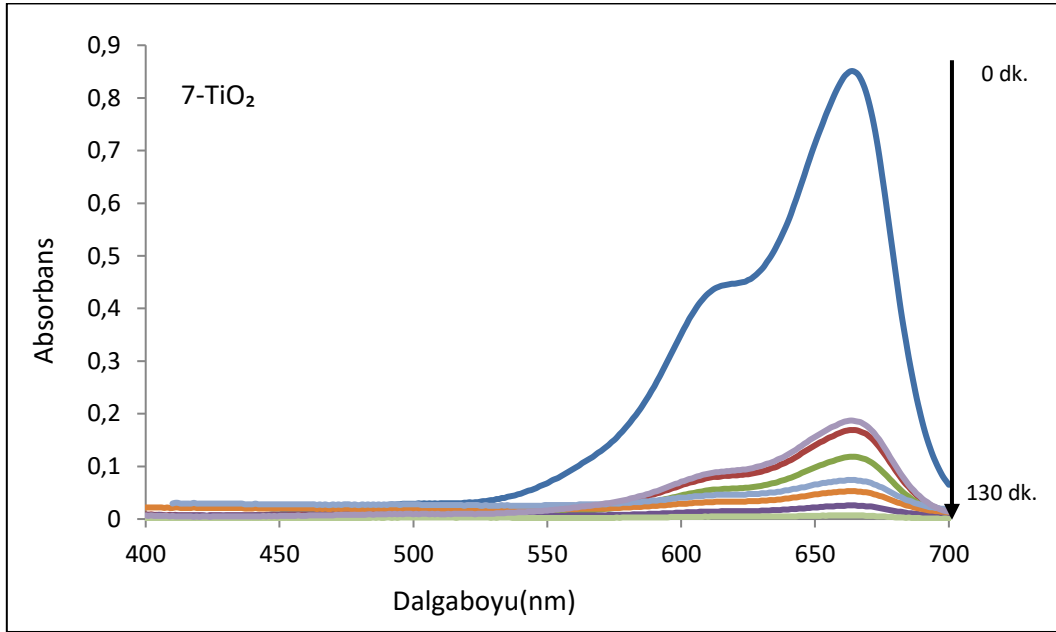
Çözeltilerdeki renk değişimi, konsantrasyonun düşüşüyle doğru orantılı ilerledi. Ama bu işlemler **saf TiO₂** ile uygulandığında görünür ışık altında MB'nin konsantrasyonunun değişmediği görüldü. Böylece görünür bölgede aktif olamayan TiO₂'nin ftalosiyanın ile nanokompozitlerinin oluşturulması sonucu daha düşük bant boşluğuna sahip olup görünür bölgede aktif hale geldiğini kanıtlamaktadır. Sentezlenen **Pc-TiO₂** fotokatalizörleri benzer fotokatalitik aktivite göstermeleriyle birlikte MB'nin tamamen parçalanması değerlendirildiğinde en etkili fotokatalizörün **12-TiO₂** olduğu olduğu gözlemlendi (Şekil 5.98-5.104).



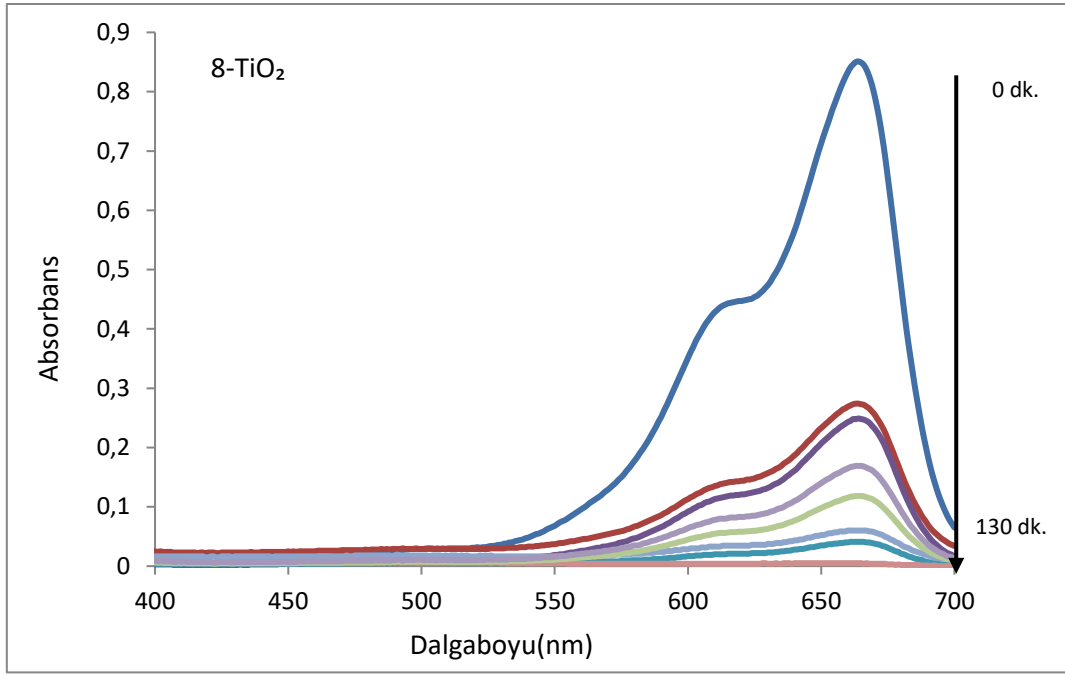
Şekil 5. 97 Metilen mavisinin 10⁻⁵ M sulu çözeltisinin görünür bölge spektrumu



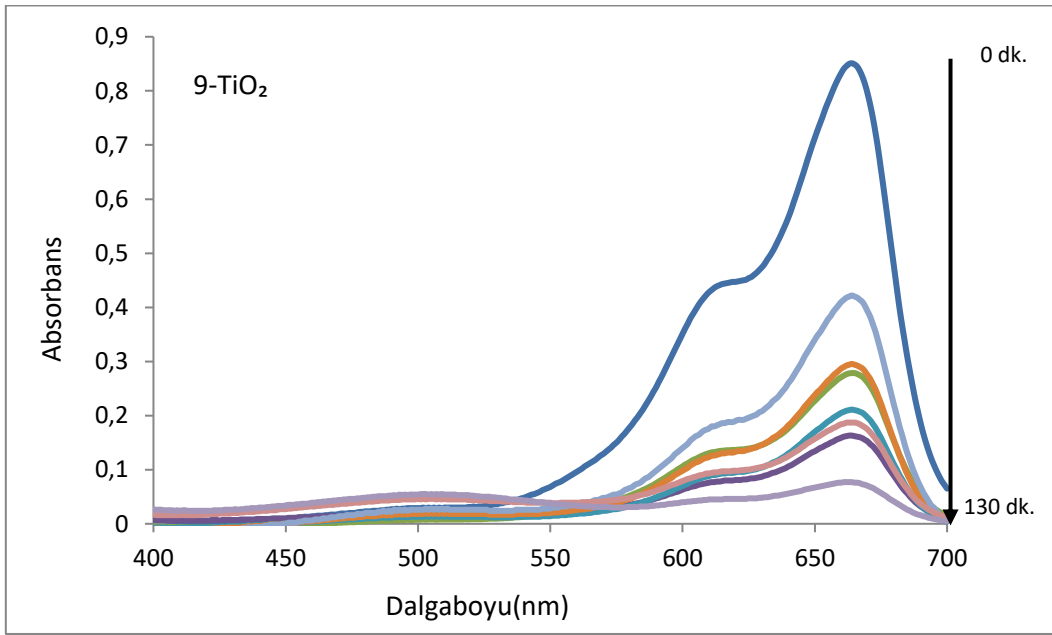
Şekil 5. 98 MB'nin görünür bölgede **6-TiO₂** fotokatalizörü ile parçalanması



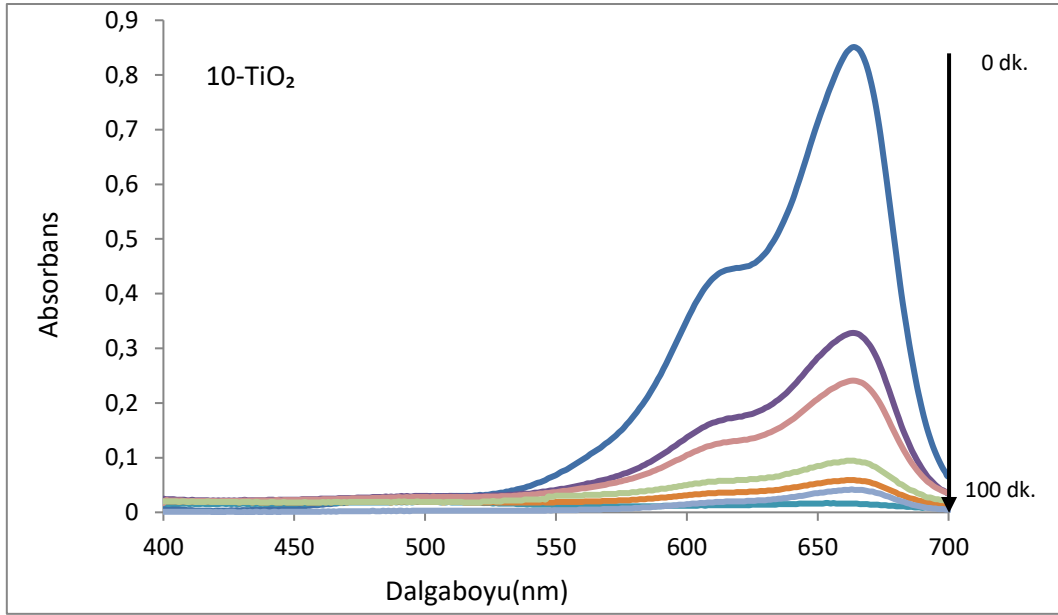
Şekil 5. 99 MB'nin görünür bölgede **7-TiO₂** fotokatalizörü ile parçalanması



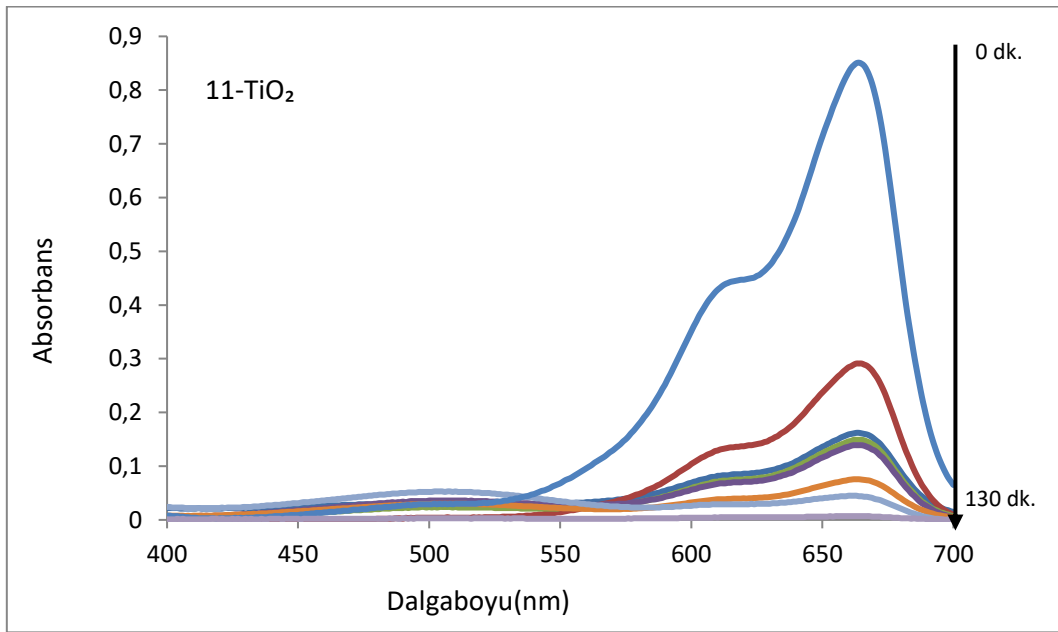
Şekil 5. 100 MB'nin görünür bölgede **8-TiO₂** fotokatalizörü ile parçalanması



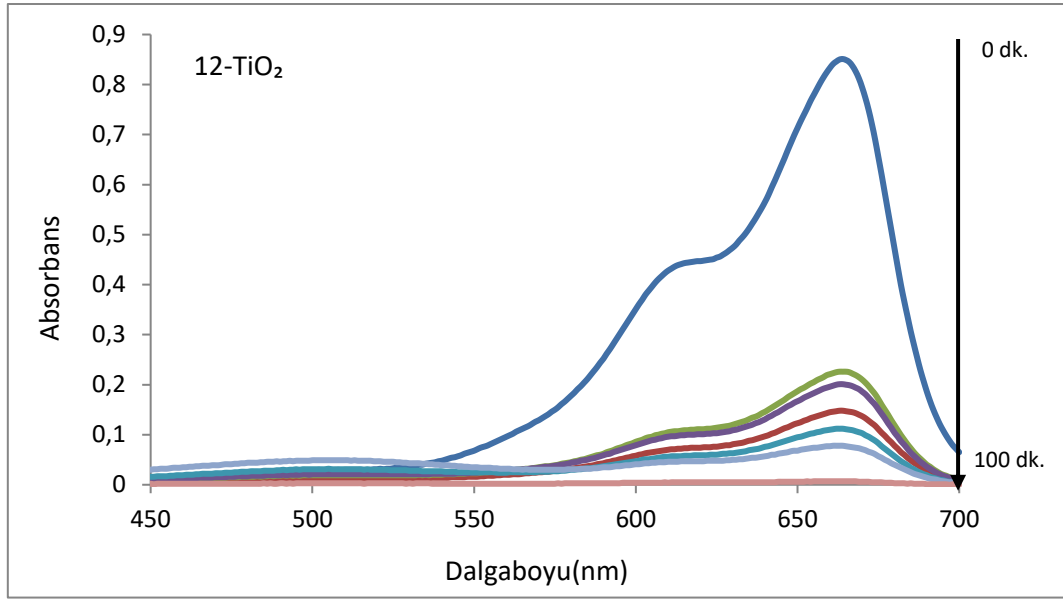
Şekil 5. 101 MB'nin görünür bölgede **9-TiO₂** fotokatalizörü ile parçalanması



Şekil 5. 102 MB'nin görünür bölgede **10-TiO₂** fotokatalizörü ile parçalanması



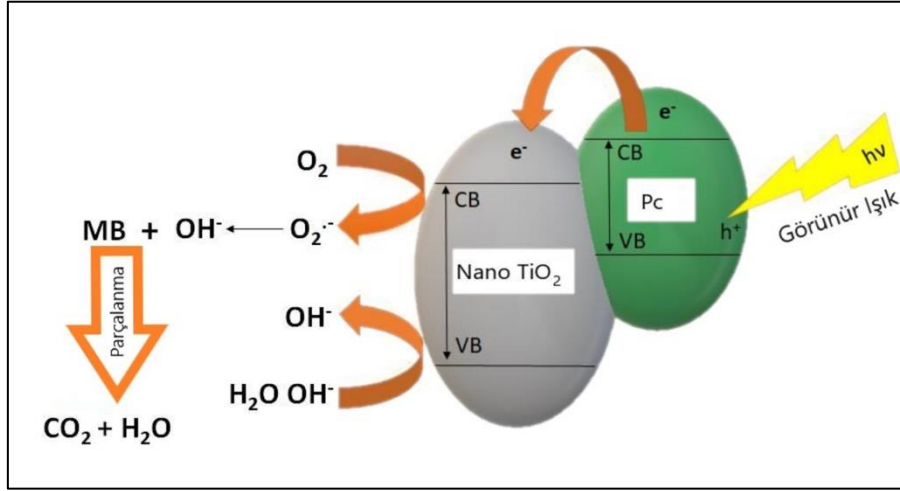
Şekil 5. 103 MB'nin görünür bölgede **11-TiO₂** fotokatalizörü ile parçalanması



Şekil 5. 104 MB'nin görünür bölgede **12-TiO₂** fotokatalizörü ile parçalanması

Saf TiO₂ yüzeyinin ftalosiyanınlarla kaplanması özelliklerini önemli ölçüde değiştirmekte ve fotokatalitik mekanizması etkilenmektedir. Ftalosiyanın molekülünde bulunan temel haldeki elektronlar foton soğurarak uyarılır ve TiO₂'nin iletim bandına aktarılırlar. Bunun sonucunda, hidroksit OH⁻ ve peroksit ⁻O₂ radikalleri gibi oldukça aktif radikaller TiO₂ yüzeyinde oluşturularak fotoelektronlar ve oyuklar birbirinden etkili bir şekilde ayrılır. Ayrıca, bilindiği gibi ftalosiyanın türlerinin arasında agregasyon meydana gelmesi, iç dönüşümün artmasına ve uyarılmış triplet hal ömürlerinin kısaltılmasına ve böylece foto-hassaslaşma etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır [180], [181], [182]. Fakat ftalosiyanın moleküllerinin TiO₂ yüzeylerine tek molekül olarak dağılması fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır. Metilen mavisi, **Pc-TiO₂** varlığında görünür ışığa maruz bırakıldığında MB'nin parçalanmasının arttığı ve 100-130 dakikalık süre içinde MB'nin tamamen parçalandığı görüldü. Görünür ışıkla muamele edildiğinde uyarılan tür TiO₂'den ziyade ftalosiyanın bileşiğidir. **Pc-TiO₂** nanokompozitlerinde uyarılan tür ftalosiyanın molekülleri olup, 600-700 nm arasında Q bantlarına sahip olduğundan yüksek absorpsiyon özelliği taşırlar ve görünür bölge ışığı ile uyarılabilirler. Uyarılan ftalosiyanın moleküllerinin elektronları TiO₂'nin iletim bandına geçer. Bu geçiş, temel hale doğrudan durulma diyebileceğimiz ikinci ihtimale oranla çok daha hızlı gerçekleşir. Fotokatalitik reaksiyon mekanizmasında **Pc-TiO₂** fotokatalizörlerin, ftalosiyanın artı yüklü iyon radikalının görünür ışıkla temel hale dönmesi önemli bir basamaktır. Çünkü ftalosiyanınlar temel hale geri döner ve tekrar kullanıma hazır bulunurlar. Literatürde bu türden sonuçlar

mevcuttur. Örnek mekanizması Şekil 5.105'te gösterilmiştir [183]. Şekide de görüldüğü gibi ftalosiyanin molekülü TiO_2 'nin uygun enerji seviyesindeki iletim bandına kendi iletim bandındaki elektronlarından birini vererek ya da bu elektronu doğrudan moleküler oksijene ileterek yükseltgenir. Sonuç olarak, katyonik ftalosiyanin molekülü radikali yükseltgen şeklinde davranır ve TiO_2 yüzeyinde singlet oksijen anyonu ve hidroksil radikali oluşur. Meydana gelen bu türler MB ile tepkimeye girerek parçalanmasına neden olur ve zararsız ürünler ortaya çıkar.



Şekil 5. 105 **Pc-TiO₂** ile fotokatalitik parçalanma mekanizması

5.7 Değerlendirme

21. yüzyılın en önemli sorunlarından biri olan çevre kirliliğinde; atık suların içerisindeki zararlı organik kirleticilerin, fotokatalizör vasıtasıyla fotokatalitik olarak parçalanıp zararsız ürünlere dönüştürülmesi çok önemlidir. Daha temiz bir çevre için kullanılan fotokatalizör yarı iletkenler arasında en çok tercih edilen TiO_2 'dir. Bunun sebebi, TiO_2 'in öncelikle maliyetinin düşük olması, çevre veya insan için herhangi bir zararının olmaması dolayısıyla üretimi ve kullanımının kolay olması, biyolojik ve kimyasal özellik olarak inert, fotokatalitik olarak da çok kararlı olması ve reaksiyonları aktif bir şekilde katalizlemesi gibi önemli özelliklere sahip olmasıdır. Fakat TiO_2 , büyük band boşluğuna sahip olması nedeniyle görünür ışıkla aktive olmaz. Bu eksikliği gidermek üzere yapılan çalışmaların başlıcası TiO_2 yüzeyinin ftalosiyanin bileşikleriyle duyarlaştırılmasıdır. Bu işlemin temel nedeni ftalosiyanin bileşiklerinin 650-700 nm civarında görünür absorpsiyon bantlarına sahip olması ile kimyasal ve ısıl olarak yüksek kararlılık göstermesidir.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında periferik kısımlarında karboksilik asit uçlu naftoksi grupları içeren yeni simetrik tetra süstitüe monoftalosiyenin kompleksleri ile periferik pozisyonlarında hem karboksilik asit uçlu naftoksi grubu hem de 2,4-di-tert-bütill fenoksi grupları içeren yeni asimetrik tetra süstitüe monoftalosiyenin komplekslerinin metalli (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+}) ve metallsiz olarak sentezleri gerçekleştirildi. Yapıları FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR ve MALDI-TOF MS kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

İkinci kısımda, tez kapsamında sentezlenen bu komplekslerden simetrik ftalosiyeninlerin metalli (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+}) ve metallsiz, asimetrik ftalosiyeninlerden metalli (Zn^{2+} , Cu^{2+}) ftalosiyeninlerin TiO_2 nanokompozitleri hidrotermal yöntemle sentezlendi. Sentezlenen **Pc- TiO_2** nanokompozitlerin yapıları XRD, FTIR, FEG-SEM, EDX, BET ve UV-DRS ile karakterize edilerek açıklandı. Bu nanokompozitlerin fotokatalitik özellikleri, görünür ışık altında katyonik boyarmadde olan metilen mavisinin fotokatalitik parçalanmasına etkisiyle araştırıldı. Bunun sonucunda sentezlenen **Pc- TiO_2** nanokompozitlerin hepsinin fotokatalitik özellik taşıdığı ve suyun içindeki organik bir kirletici olan metilen mavisinin görünür ışık altında bu nanokompozitler sayesinde 100-130 dakika arasında tamamen parçalandığı gözlemlendi. En hızlı parçalanma asimetrik bakır ftalosiyenin nanokompozitinde görüldü.

Tez kapsamında sentezlenen simetrik ftalosiyenin bileşiklerinin ince filmlerinin etanol algılama özellikleri detaylı olarak incelendi. Bu bağlamda duyarlılık, cevap ve geri dönüşüm süreleri gibi temel sensör parametreleri etanol konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi. Elde edilen algılama verilerinin topluca değerlendirilmesinden söz konusu bileşiklerin oda sıcaklığında etanol buharı algılamaya yönelik sensörlerin geliştirilmesinde oldukça büyük bir potansiyele sahip oldukları sonucuna varıldı. Özellikle 9 numaralı nikel ftalosiyenin bileşiğinin sensör özelliklerinin oldukça yüksek olduğu görüldü.

- [1] Nas, A., Fandaklı, S., Kantekin, H., Demirbaş, A. ve Durmuş M., (2012). "Novel Organosoluble Metal-Free and Metallophthalocyanines Bearing Triazole Moieties: Microwave Assisted Synthesis and Determination of Photophysical And Photochemical Properties", *Dyes and Pigments*, 95: 8-17.
- [2] Bayrak, R., Karaoğlu, K., Ünver, Y., Sancak, K. ve Dumludağ F., (2012). "Synthesis, Characterization, Spectral and Electrical Properties of Peripherally Tetratriazole-Substituted Phthalocyanines and Its Metal Complexes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 712: 57-66.
- [3] Braun, A. ve Tscherniac, J. (1907). "Products of The Action of Acetic Anhydride on Phthalamide", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40: 2709-2714.
- [4] Akçay, H. T., Bayrak, R., Karslıoğlu, S. ve Şahin, E., (2012). "Synthesis, Characterization and Spectroscopic Studies of Novel Peripherally Tetra-İmidazole Substituted Phthalocyanine and Its Metal Complexes, The Computational and Enxperimental Studies of The Novel Phthalonitrile Derivative", *Journal of Organometallic Chemistry*, 713, 1-10.
- [5] Robertson, J. M., Linstead, R. P. ve Dent, C. E., (1935). "Molecular Weights of The Phthalocyanines", *Nature*, 135: 506-507.
- [6] Linstead, R. P., (1934). "Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on The Preparation of Phthalocyanines From Phthalonitrile", *Journal of Organometallic Chemistry*, 1022-1027.
- [7] Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., (1928). GB Patent No. 322169. British Patent Office.
- [8] Cheng, W. Shen, Y. Wu, G. Gu, F. Zhang, J. ve Wang, L., (2010). "Preparation and Properties of a Phthalocyanine-Sensitized TiO₂ Nanotube Array for Dye-Sensitized Solar Cells", *Semiconductor Science and Technology*, 25: 125014.
- [9] Robertson J. M. ve Woodward, I., (1940). "An X-Ray Study of The Structure of The Phthalocyanines. Part IV. Direct Quantitative Analysis of The Platinum Compound", *Journal of Organometallic Chemistry*, 36-38.

- [10] Robertson J. M. ve Woodward, I., (1937). "An X-Ray Study of The Phthalocyanines, Part III. Quantitative Structure Determination of Nickel Phthalocyanine", *Journal of Organometallic Chemistry*, 219-230.
- [11] Sevim, A. M., Arıkan, S., Koca, A. ve Gül. A., (2012). "Synthesis And Spectroelectrochemistry of New Phthalocyanines with Ester Functionalities", *Dyes and Pigments*, 92, 1114-1121.
- [12] Alemdar, A., Özkaya, A. R. ve Bulut, M., (2009). "Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and in Situ Spectroelectrochemistry of Partly Halogenated Coumarin Phthalonitrile and Corresponding Metal-free, Cobalt and Zinc Phthalocyanines", *Polyhedron*, 28: 3788-3796.
- [13] Acar, İ., Bıyıkloğlu, Z., Durmuş, M. ve Kantekin. H., (2012). "Synthesis, Characterization And Comparative Studies on The Photophysical And Photochemical Properties of Peripherally And Non-Peripherally Tetra-98 Substituted Zinc(II) Phthalocyanines", *Journal of Organometallic Chemistry*, 708-709: 65-74.
- [14] Lutsenko, O. G., Pimkov, I. V., Golubchikov, O. A. ve Maizlish, V. E., (2007). "A Method For Preparation of a Heterogeneous Phthalocyanine Catalyst For Oxidation of Sulfur-Containing Compounds", *Rus Patenti*, 2313393 C1 27 Dec (2007): 1-4.
- [15] Mills, A. ve Le Hunte, S., (1997). "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108: 1-35.
- [16] Shang, j., Zhao, F., Zhu, T. ve Li, J., (2011). "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B By Dye-Sensitized TiO₂ Under Visible-Light Irradiation", *Science China Chemistry*, 54:167-172.
- [17] Daneshvar, N., Salari, D. ve Khataee, A.R., (2003). "Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 In Water: Investigation of The Effect of Operational Parameters", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157: 111-116.
- [18] Reddy, P. Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H. J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Lakshmikantam, M., Yum, J. H., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M. ve Nazeeruddin, M. K., (2007), "Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine", *Angewandte Chemie International Edition*, 46(3): 373-6.
- [19] Granados, O. G., Páez, M. C. A., Martínez, O. F. ve Páez-Mozo, E. A., (2005). "Photocatalytic Degradation of Phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt Sensitized with Metallophthalocyanines", *Catalysis Today*, 107: 589-594.
- [20] Sun, Q., ve Xu, Y., (2009). "Sensitization of TiO₂ with Aluminum Phthalocyanine: Factors Influencing the Efficiency for Chlorophenol Degradation in Water Under Visible Light", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113: 12387–12394.
- [21] Iliev, V., (2002). "Phthalocyanine-Modified Titania-Catalyst For Photooxidation of Phenols by Irradiation with Visible Light", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151: 195-199.
- [22] Xu, Y. ve Chen, Z., (2003). "Photo-oxidation of Chlorophenols and Methyl Orange with Visible Light in the Presence of Copper Phthalocyaninesulfonate", *Chemistry Letters*, 3: 592-593.

- [23] Vallejo, a. W., Diaz-Urbe, C. ve Cantillo, A., (2015). "Methylene Blue Photocatalytic Degradation Under Visible Irradiation on TiO₂ Thin Films Sensitized with Cu and Zn Tetracarboxy-Phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (299): 80-86.
- [24] Fan, F.-R.F. ve Bard, A.J., (1979). "Spectral Sensitization of the Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hydroquinone in Aqueous Solutions at Phthalocyanine-Coated Titaniumdioxide Powders", *Journal of the American Chemical Society*, 101: 6139-6140.
- [25] Leznoff, C.C. ve Lever, A. B. P., (1983). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, Weinheim.
- [26] De Diesbach, H. ve von der Weid, E. (1927) "Quelques Sels Complexes Des O-Dinitriles Avec Le Cuivre Et La Pyridine", *Helvetica Chimica Acta*, 10: 886-888.
- [27] Linstead, R.P., (1934). "212. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Sythetic Colouring Matters", *Journal of Chemical Society*, 0:1016-1017.
- [28] Yabaş, E., Sülü, M., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Salih, B. ve Bekaroğlu Ö. (2012). Electrical and Electrochemical Properties of Double-Decker Lu(III) and Eu(III) Phthalocyanines with Four İmidazoles and N-Alkylated İmidazoles, *Polyhedron.*, 42, 196-206.
- [29] Bayır, Z.A. Hamuryudan, E. Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1997). "Synthesis and characterization of octakis (hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1: 349-353.
- [30] García-Sánchez, M.A., Rojas-González, F., Menchaca-Campos, E.C., Tello-Solís, S.R., Quiroz- Segoviano, R.I., Diaz-Alejo, L.A., Salas-Bañales E. ve Campero, A., (2013). "Crossed and Linked Histories of Tetrapyrrolic Macrocycles and Their Use for Engineering Pores Within Sol-Gel Matrices", *Molecules*, 18(1):588-653.
- [31] Wöhrle, D., (2001). "Phthalocyanines in Macromolecular Phases-Methods of Synthesis and Properties of The Materials", *Macromolecular Rapid Communications*, 22 (2): 68-97.
- [32] Özkaya, A.R., Gürek, A.G., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1997). "Electrochemical and Spectral Properties of Octakis(Hexylthio)-Substituted Phthalocyanines", *Polyhedron*, 16 (11): 1877-1883.
- [33] Ozoemena, K., Kuznetsova, N. ve Nyokong, T., (2001). "Photosensitized Transformation of 4-Chlorophenol in The Presence of Aggregated and Non-Aggregated Metallophthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139: 217–224.
- [34] Rager, C., Schmid, G. ve Hanack, M., (1999). "Influence of Substituents, Reaction Conditions and Central metals on the İsomer İistributions of 1(4)- Tetrasubstituted Phthalocyanines", *Chemistry-A European Journal*, 5: 280- 288.
- [35] Robertson, J.M., (1935). "136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 615-621.

- [36] Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934). "Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From O-Cyanobenzamide and Phthalimide", Journal of the Chemical Society (Resumed), 1017-1022.
- [37] Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1934). "215. Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines", Journal of the Chemical Society (Resumed), 0:1027-1031.
- [38] Blinn, E. L. ve Busch, D. H., (1968). "Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect", Inorganic Chemistry, 7(4):820-824.
- [39] Dent, C. E., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934). "217. Phthalocyanines. Part VI. The Structure of The Phthalocyanines", Journal of the Chemical Society (Resumed), 0:1033-1039.
- [40] Day, V. W., Marks, T. J. ve Wachter, W. A., (1975). "Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisoindoline)", Journal of the American Chemical Society, 97(16):4519-4527.
- [41] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1989). Phthalocyanines: Properties and Applications. Vol.1, New York.
- [42] Karaoğlu, H. R. P., Gül, A. ve Koçak, M. B., (2008). "Synthesis and Characterization of a New Tetracationic Phthalocyanine", Dyes and Pigments, 76(1):231-235.
- [43] Iwatsu, F. Kobayashi, T. ve Uyeda, N., (1980). "Solvent Effects on Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine", The Journal of Physical Chemistry, 84: 3223-3230.
- [44] Kadish, K. M., Smith, K. M. ve Guilard, R., (2003). "The Porphyrin Handbook, 98-The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines", Elsevier Science, 61-124.
- [45] Leznoff, C. C., Hall. T. W., (1982). "The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support", Tetrahedron Letters, 23: 3023.
- [46] Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., (1978). "Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolate) Uranium (VI) and Its Derivatives", Journal of the American Chemical Society, 100: 1695-1705.
- [47] Huang, T. H., Rieckhoff, K. E. ve Voigt, E. M., (1982). "Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of The Phthalocyanines", Journal of Chemical Physics, 77(7):3424-3441.
- [48] Gündüz, E. E., (2015). İzopropil Fenoksi Türevi Alfa-Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] Ukei, K., (1973). "Lead phthalocyanine", Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 29: 2290-2292.
- [50] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Stuzhin, P., Khelevina, O. ve Berezin, B., (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, New York.

- [51] Cook, M. J., Dunn, A. J., Howe, S. D., Thomson, A. J. ve Harrison, K. J., (1988). "Octa-Alkoxy Phthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes With Q-Band Absorption in the Far Red or Near İnfrared", Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: 2453-2458.
- [52] Lever, A. P., (1965). "The Phthalocyanines", Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 7: 27-114.
- [53] Çakır, D., (2015). Suda Çözünebilen Yeni Çinko Ftalosiyanın Sentezi ve Fotodinamik Terapi Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, KATÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [54] Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M. ve Ahsen, V., (2009). "Peripheral and Non-Peripheral Tetrasubstituted Aluminium, Gallium and Indium Phthalocyanines: Synthesis, Photophysics and Photochemistry", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 206(1):18-26.
- [55] Kılavuz, M., (2012). 7-Oksi-3-(4-Nitrofenil)-2h-Kromen-2-On Sübstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [56] Koc, V., Topal, S. Z., Tekdas, D. A., Ates, O. D., Onal, E., Dumoulin, F., Gurek, A.G. ve Ahsen, V., (2017), "Assessment of the Relevance of GaPc Substituted with Azido-polyethylene Glycol Chains for Photodynamic Therapy. Design, Synthetic Strategy, Fluorescence, Singlet Oxygen Generation, and pH-Dependent Spectroscopic Behaviour", New Journal of Chemistry, 41(18): 10027-10036.
- [57] Köksoy, B., (2015). Polar Gruplar İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] McKeown, N. B., (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function: Cambridge University Press, Cambridge.
- [59] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., (1993). "A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines", Synthesis, 1993: 194-196.
- [60] Hannack, M. ve Lang, M., (1994). "Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds", Advanced Materials, 6(11):819-833.
- [61] Dulog, L. ve Gittinger, A., (1993). "Synthesis and Characterization of Poly [2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(dodecyloxycarbonyl) Phthalocyaninatogermoxane]", Macromolecular Chemistan An Physics, 194: 493-500.
- [62] Wöhrle, D. ve Preussner, E., (1985). "Polymeric Phthalocyanines and Their Precursors, 7. Synthesis and Analytical Characterization of Polymers From 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid Derivatives", Macromolecular Chemistan an Physics, 186: 2189-2207.
- [63] Tamlıova, L. G., Chernykh, E. V., İoffe, T. T., Luk'yanets, E. A. (1983). "Phthalocyanines and Related-Compounds. 22. Synthesis and Spectralelectrochemical Study of Rare-Earth Elements Diphthalocyanines". Zh. Obschch. Khim. 53(11), 2594-2601.

- [64] Köksoy, B., Durmuş, M., Bulut, M., (2015). "Tetra- and Octa-[4-(2-hydroxyethyl)phenoxy Bearing Novel Metal-Free and Zinc(II) Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Investigation of Photophysical Properties", *Journal of Luminescence*, 161:95-102
- [65] Çamur, M., Ahsen, V. ve Durmuş, M., (2011). "The First Comparison of Photophysical and Photochemical Properties of Non-Ionic, Ionic and Zwitterionic Gallium (III) and Indium (III) Phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219(2-3):217-227.
- [66] Tasso, T. T., Furuyama, T. ve Kobayashi, N., (2013). "Absorption and Electrochemical Properties of Cobalt and Iron Phthalocyanines and Their Quaternized Derivatives: Aggregation Equilibrium and Oxygen Reduction Electrocatalysis", *Inorganic Chemistry*, 52(16):9206-9215.
- [67] Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T., (2010). "Synthetic Pathways to Water-Soluble Phthalocyanines and Close Analogs", *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23-24):2792-2847.
- [68] Evren, D., Özçeşmeci, İ., Sesalan, B. Ş. ve Burat, A. K., (2013). "Investigation of The Biological Properties of Water Soluble Quinoline Substituted Phthalocyanines", *Synthetic Metals*, 168:31-35.
- [69] Şener M. K., "Synthesis of Tetra(tricarbethoxy)- and Tetra(dicarboxy)- Substituted Soluble Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol.7, pp.617-622, 2003.
- [70] Isago, H. ve Kagaya, Y., (2012). "Synthesis, Spectral and Electrochemical Characterization of The First Arsenic(V)-Phthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 51(15):8447-8454.
- [71] Kadish, K. M., Smith, K. M. ve Guilar, R., (2000), "The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis", 1st Edition, Academic Press, San Diego.
- [72] Dulog, L. ve Gittinger, A., (1993). "Macromolekulare Chemie", *Macromolecular Chemistry*, 194: 394.
- [73] Kalkan Burat, A., Koca, A., Lewtak, JP., Gryko, DT., (2011), "Preparation, Electrochemistry and Optical Properties of Unsymmetrical Phthalocyanines Bearing Morpholine and Tert-butylphenoxy Substituents", *Synthetic Metals*, 161: 1537-1545.
- [74] Erdem, S. S., Nesterova, I. V., Soper, S. A. ve Hammer, R. P., (2008), "Solid-Phase Synthesis of Asymmetrically Substituted "AB₃-Type" Phthalocyanines", *Journal of Organic Chemistry*, 73(13): 5003–5007.
- [75] Meller, A. ve Ossko, A., (1972), "Phthalocyaninartige Bor-Komplexe", *Monatshefte Chemie*, 103: 150-155.
- [76] Moser, F. H., (1983). *Phthalocyanines, Vol. 1, Properties*, United States.
- [77] Moser, F. H. ve Thomas, A.L., (1983). *The phthalocyanines*, CRC press, United States.
- [78] Hanack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M., (1993). "Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis (2-

- ethylhexyloxy) phthalocyaninatonicel (II)", *Angewandte Chemie International Edition*, 32: 1422-1424.
- [79] Christie, R. M., (2001). "Chapter 5: Phthalocyanines. In *Colour Chemistry*", Cambridge Royal Society of Chemistry, 92-101.
- [80] Wang, C. L., Wang, L. L., Huang, Y., Nan, X. Y., Fan, Q. G. ve Shao, J. Z., (2017). "Preparation and Characterization of Phthalocyanine Blue Encapsulated with Silane Coupling Agent for Blue Light Curable Inkjet Printing of Textiles", *Dyes and Pigments*, 139:453-459.
- [81] Salan, Ü., Altındal, A. Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö., (2005). "Synthesis and Characterization of a New Trans-2, 2'-Azoquinoxaline Bridged Bisphthalocyanine", *Tetrahedron Letters*, 46: 6057-6061.
- [82] Yıldırım, Ö. Sevim, A. M. ve Gül, A., (2012). "Novel Water-Soluble Metallophthalocyanines Supported on Cotton Fabric", *Society of Dyers and Colourists, Coloration Technology*, 128: 1-8.
- [83] Moser, F. H. ve Thomas, A. L., (1983). *The Phthalocyanines, Volume 2: Manufacture and Applications*, CRC, Florida.
- [84] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroğlu, Ö., (1996). "Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors", *Applied Organometallic Chemistry*, 10: 557-577.
- [85] Albertini, V. R., Paci, B., Generosi, A., Rossi, G., Pennesi, G. ve Paoletti, A. M., (2009). "Titanium and Ruthenium Phthalocyanines for NO₂ Sensors: A Mini-Review", *Sensors*, 9(7):5277-5297.
- [86] Jakubik, W., Urbańczyk, M. ve Opilski, A., (2001). "Sensor Properties of Lead Phthalocyanine in a Surface Acoustic Wave System", *Ultrasonics*, 39: 227-232.
- [87] Kaipova, S., Dincer, H., ve Altındal, A., (2015). "Synthesis, Characterization, Conduction, and Dielectric Properties of Tetra Tert-Butylsulfanyl Substituted Phthalocyanines", *Journal of Coordination Chemistry*, 68: 717-731.
- [88] Altındal, A., Öztürk, Z. Z., Dabak, S. ve Bekaroğlu, Ö., (2001). "Halogen Sensing Using Thin Films of Crosswise-Substituted Phthalocyanines", *Sensors and Actuators B Chemical*, 77: 389-394.
- [89] Bott, B. ve Jones, T., (1984). "A Highly Sensitive NO₂ Sensor Based on Electrical Conductivity Changes in Phthalocyanine Films", *Sensors and Actuators*, 5: 43-53.
- [90] Roberts, G.G., (1990). *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Pres, New York.
- [91] Sivanesan, A. ve John, S. A., (2010), "Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Nitric Oxide Using the Self-Assembled Monolayer of 1,8,15,22-Tetraaminophthalocyanatocobalt(II) on Glassy Carbon Electrode", *Electroanalysis*, 22(6): 639-644.
- [92] Bohrer, F. I., Sharoni, A., Colesniuc, C., Park, J., Schuller, I. K., Kummel, A. C. ve Trogler, W. C., (2007). "Gas Sensing Mechanism in Chemiresistive Cobalt and Metal-Free Phthalocyanine Thin Films", *Journal of the American Chemical Society*, 129(17):5640-5646.

- [93] Thomas, A.L., (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [94] Yuan, Y.Y., Han, S., Grozea, D. ve Lu, A. Z., (2006). "Fullerene-Organic Nanocomposite: A Flexible Material Platform for Organic Light-Emitting Diodes", Applied Physics Letters, 88(9):093503.
- [95] Hisir A., Gümrükçü Köse G., Atmaca G.Y., Erdoğan A., Keser Karaoglan G., "Novel Carboxylic Acid Terminated Silicon(IV) and Zinc(II) Phthalocyanine Photosensitizers: Synthesis, Photophysical and Photochemical Studies", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol.22, Pp.1010-1021, 2018.
- [96] Görlach, B., Dachtler, M. Glaser, T., Albert, K. ve Hanack, M., (2001). "Synthesis and Separation of Structural Isomers of 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines", Chemistry-A European Journal, 7: 2459-2465.
- [97] Bonnet, R., (1995). "Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy", Chemical Society Reviews, 1: 19-33.
- [98] Kudo, A. ve Miseki, Y., (2009). "Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting", Chemical Society Reviews, 38: 253-278.
- [99] Ionescu, N. I. ve Popescu, D., (1982). "Oxidation of Methanol on Copper Phthalocyanine", Roumanian Journal of Chemistry, 27 (4), 481-484.
- [100] Chebotareva, N. ve Nyokong, T. (1977). "First-Row Transition Metal Phthalocyanines as Catalysts for Water Electrolysis: A Comparative Study", Electrochimica Acta, 42 (23, 24), 3519-3524.
- [101] Fujishima, A. ve Honda, K., (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, 238: 37-38.
- [102] Chatterjee, D. ve Dasgupta, S., (2005). "Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants-Review", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews., 6: 186–205.
- [103] Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D.A., (2000). "Titanium Dioxide Photo Catalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews., 1: 1–21.
- [104] Blake, D.M., (1999). Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, National Technical Information Service, Springfield.
- [105] Bekbölet, M. ve Özköşemen, G., (1996). "A Preliminary Investigation on The Photocatalytic Degradation of A Model Humic Acid", Water Science and Technology, 33: 189-194.
- [106] Stafford, U., Gray, K. A. ve Kamat, P. V., (1996). "Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants. Halophenols and Related Model Compounds", Chemical Reviews 3: 77–104.
- [107] Mylonas, A. ve Papaconstantinou, E., (1994). "Photocatalytic Degradation of Chlorophenols to CO₂ and HCl with Polyoxotungstates in Aqueous Solution", Journal of Molecular Catalysis, 92: 261-267.

- [108] Hoffmann, M. R., Martin, S. C., Choi, W. ve Bahnemann, D. W., (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95(1): 69-96.
- [109] Chen, X., Shen, S., Guo, L. ve Mao, S. S., (2010), "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation", *Chemical Reviews*, 110(11): 6503-6570.
- [110] Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun. A. M., (1993). "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chemical Reviews*, 93(2): 671-698.
- [111] Mylonas, A. ve Papaconstantinou, E., (1994). "Photocatalytic Degradation of Chlorophenols to CO₂ and HCl with Polyoxotungstates in Aqueous Solution", *Journal of Molecular Catalysis*, 92: 261-267.
- [112] Malati, M., (1995). "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environmental Technology*, 16: 1093-1099.
- [113] Lubkin, G. B., (1996). "Power Applications of High Temperature Superconductors", *Physics Today*, 49: 48.
- [114] Martin, S. T., Herrmann, H., Choi, W. ve Hoffmann, M. R., (1994). "Time-Resolved Microwave Conductivity. Part 1.—TiO₂ Photoreactivity and Size Quantization", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90: 3315-3322.
- [115] Herrmann, J. M., (1999). "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, 53: 1, 115-129.
- [116] Linsebigler, A. L., Lu, G. ve Yates Jr, J. T., (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews*, 95: 735-758.
- [117] Carp, O., Huisman, C. L. ve Reller, A., (2004). "Photoinduced Reactivity of Titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.
- [118] Ye, Q., Liu, P. Y., Tang, Z. F. ve Zhai, L., (2007). "Hydrophilic Properties of Nano-TiO₂ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering", *Vacuum*, 81: 627-631.
- [119] Augustynski, J., (1993). "The Role of The Surface Intermediates in The Photoelectrochemical Behaviour of Anatase and Rutile TiO₂", *Electrochimica Acta*, 38: 43.
- [120] Rao, M. V., Rajeshwar, K., Verneker, V. R. ve Dubow. P., (1980). "Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous-Solutions" *The Journal of Physical Chemistry*, 84 (15): 1987–1991.
- [121] Schindler, K. M. ve Kunst, M., (1990). "Charge-Carrier Dynamics in TiO₂ Powders", *Journal of Physical Chemistry*, 94: 21, 8222-8226.
- [122] Banfield, J., (1998). "Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania", *Journal of Materials Chemistry*, 8: 2073-2076.
- [123] Khataee, A. R. ve Mansoori, G. A., (2012). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*, World Scientific Publishing, Singapore.
- [124] Chen, X. ve Mao, S. S., (2007). "Titanium dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, 107: 2891-2959.

- [125] Hench, L. L. ve West, J. K., (1990). "The Sol-gel Process", Chemical Reviews, 90(1): 33-72.
- [126] Daghrir, R., Drogui, P. ve Robert, D., (2013). "Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: A Review", Industrial & Engineering Chemistry Research, 52: 3581-3599.
- [127] Woodley, S. ve Catlow, C., (2009). "Structure Prediction of Titania Phases: Implementation of Darwinian Versus Lamarckian Concepts in an Evolutionary Algorithm", Computational Materials Science, 45: 84-95.
- [128] Sugimoto, T., Zhou, X. ve Muramatsu, A., (2003). "Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by Gel-Sol Method: 4. Shape Control", Journal of Colloid and Interface Science, 259(1):53-61.
- [129] Byrappa, K. ve Yoshimura, M., (2001). Handbook of Hydrothermal Technology, Chapter 1: Hydrothermal Technology – Principles and Applications, Williams Andrew Publishing. New York.
- [130] Zhang, F., ve Li, H., (2007). "Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanofibres", Materials Science and Engineering: C, 27: 80-82.
- [131] Jiang, B., Yin, H., Jiang, T., Jiang, Y., Feng, H., Chen, K., Zhou, W. ve Wada, Y., (2006). "Hydrothermal Synthesis of Rutile TiO₂ Nanoparticles Using Hydroxyl and Carboxyl Group-Containing Organics as Modifiers", Materials Chemistry and Physics, 98: 231-235.
- [132] Suk Kim, D. ve Kwak, S., (2007). "The Hydrothermal Synthesis of Mesoporous TiO₂ with High Crystallinity, Thermal Stability, Large Surface Area, and Enhanced Photocatalytic Activity", Applied Catalysis A: General, 323: 110-118.
- [133] Ni, M., Leung, M. K., Leung, D.Y. ve Sumathy, K., (2007). "A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11: 401-425.
- [134] Oskam, G. Nellore, A. Penn, R.L. ve Searson, P.C., (2003). "The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium (IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio", The Journal of Physical Chemistry B, 107: 1734-1738.
- [135] Sayılkan, F., (2007). Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [136] Z. Yuan, J. Zhang, B. Li, J. Li. (2007). "Effect of Metal Ion Dopants on Photochemical Properties of Anatase TiO₂ Films Synthesized by a Modified Sol-gel Method", Thin Solid Films, 515 (18): 7091-7095.
- [137] Sayılkan, F., Asiltürk, M. Sayılkan, H., Önal, Y., Akarsu, M. ve Arpaç, E., (2005). "Characterization of TiO₂ Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst", Turkish Journal Of Chemistry, 26: 697-706.
- [138] Sayılkan, H., Şener, S. ve Şener, E., (2003). "The Sol-Gel Synthesis and Application of Some Anticorrosive Coating Materials", Materials Science, 39 (5): 733-739.

- [139] Choi, H., Stathatos, E. ve Dionysiou, D. D., (2006). "Synthesis of Nanocrystalline Photocatalytic TiO₂ Thin Films and Particles Using Sol–Gel Method Modified with Nonionic Surfactants", *Thin Solid Films*, 510(1-2):107-114.
- [140] Cargnello, M., Gordon, T. R. ve Murray, C. B., (2014). "Solution-phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals", *Chemical Reviews*, 114: 9319-9345
- [141] Saravanan, P. Pakshirajan, K. ve Saha, P., (2009). "Degradation of Phenol by TiO₂-Based Heterogeneous photocatalysts in Presence of Sunlight", *Journal of Hydro-environment Research*, 3: 45-50.
- [142] Chun, H. Yizhong, W. ve Hongxiao, T., (2000). "Destruction of Phenol Aqueous Solution by Photocatalysis or Direct Photolysis", *Chemosphere*, 41: 1205-1209.
- [143] Matos, J., Júnior, F. A., Cavalcante, L., Santos, V., Leal, S., Júnior, L. S., Santos, M. ve Longo, E., (2009). "Reflux Synthesis and Hydrothermal Processing of ZrO₂ Nanopowders at Low Temperature", *Materials Chemistry and Physics*, 117: 455-459.
- [144] Cozzoli, P. Comparelli, R. Fanizza, E. Curri, M. ve Agostiano, A., (2003). "Photocatalytic Activity of Organic-capped Anatase TiO₂ Nanocrystals in Homogeneous Organic Solutions", *Materials Science and Engineering: C*, 23: 707-713.
- [145] Suslick, K. S., Hyeon, T. Fang, M. ve Cichowlas, A. A., (1995). "Sonochemical Synthesis of Nanostructured Catalysts", *Materials Science and Engineering: A*, 204: 186-192.
- [146] Cargnello, M. Gordon, T.R. ve Murray, C.B., (2014). "Solution-Phase Synthesis of Titaniumdioxide Nanoparticles and Nanocrystals", *Chemical reviews*, 114: 9319-9345.
- [147] Saravanan, P. Pakshirajan, K. ve Saha, P., (2009). "Degradation of Phenol by TiO₂-Based Heterogeneous Photocatalysts in Presence of Sunlight", *Journal of Hydro-environment Research*, 3: 45-50.
- [148] Tian, Y. ve Tatsuma, T., (2005). "Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, 127: 7632-7637.
- [149] Hou, W., Liu, Z., Pavaskar, P., Hung, W. H. ve Cronin, S. B., (2011). "Plasmonic Enhancement of Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange Under Visible Light", *Journal of Catalysis*, 277: 149-153.
- [150] Jing, L. Zhou, W. Tian, G. ve Fu, H., (2013). "Surface Tuning for Oxide-Based Nanomaterials as Efficient Photocatalysts", *Chemical Society Reviews*, 42: 9509-9549.
- [151] Choi, W. Termin, A. ve Hoffmann, M. R., (1994). "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics", *The Journal of Physical Chemistry*, 98: 13669-13679.
- [152] Choi, J. Park, H. ve Hoffmann, M. R., (2009). "Effects of Single Metal-ion Doping on The Visible-Light Photoreactivity of TiO₂", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114: 783-792.
- [153] Neouze, M. A. ve Schubert, U., (2008). "Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands", *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 139: 183-195.

- [154] Kaneko, M. ve Okura, I., (2002). "Photocatalysis, Science and Technology", Springer, 29-33.
- [155] Tiwari, A., Krishna, N. V., Giribabu, L. ve Pal, U., (2018). "Hierarchical Porous TiO₂ Embedded Unsymmetrical Zinc-Phthalocyanine Sensitizer for Visible-Light-Induced Photocatalytic H₂ Production", The Journal of Physical Chemistry, 122 (1), 495–502.
- [156] Park, H., Park, Y., Kim, W. ve Choi, W., (2013). "Surface Modification of TiO₂ Photocatalyst for Environmental Applications", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 15: 1-20.
- [157] Diebold, U., (2003). "The Surface Science of Titanium Dioxide", Surface Science Reports, 48: 53-229.
- [158] Pan, L. Zou, J. J., Zhang, X. ve Wang, L., (2011). "Water-Mediated Promotion of Dye Sensitization of TiO₂ Under Visible Light", Journal of the American Chemical Society, 133: 10000-10002.
- [159] Subramanian, V. Wolf, E. E. ve Kamat, P. V., (2004). "Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration", Journal of the American Chemical Society, 126: 4943-4950.
- [160] Sevim, A. M., Özçeşmeci, İ. ve Gül, A., (2013). "Synthesis and Photophysical Properties of a Novel Ethynyl zinc(II) Phthalocyanine and Its Functionalized Derivative with Click Chemistry", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 17: 540-547.
- [161] Sevim, A. M., Ilgün, C. ve Gül, A., (2011). "Preparation of Heterogeneous Phthalocyanine Catalysts by Cotton Fabric Dyeing", Dyes and Pigments, 89: 162-168.
- [162] Ağırtaş, M. S., (2007). "Non-Aggregating Phthalocyanines with Bulky 2,4-di-tert-Butylphenoxy-Substituents" Dyes and Pigments, 74: 490-493.
- [163] Koch, E. E. ve Grobman, W. D. (1977). "Ultraviolet Photoemission Studies of Phthalocyanines", The Journal of Physical Chemistry, 67: 837-839.
- [164] Eley, K. D., Hazeldine, D. J. ve Palmer, T. F., (1973). "Mass Spectra, Ionisation Potentials and Related Properties of Metal-free and Transition Metal Phthalocyanines", Journal of the Chemical Society Faraday Trans. II, 69: 1808-1814.
- [165] Pope, M., (1962). "Surface Ionization Energies of Organic Compounds: Phthalocyanines", The Journal of Physical Chemistry, 36: 2810.
- [166] Mızrak, B., Altındal, A. ve Abdurrahmanoğlu, Ş., (2017). "Synthesis, Characterization and Partition Coefficients for VOC Vapor Adsorption onto Novel Pyridine Derivatives Co(II) Phthalocyanines", Progress in Organic Coatings, 109: 92–96.
- [167] Wright, J.D., (1989). "Gas-adsorption on Phthalocyanines and Its Effects on Electrical-Properties", Progress in Surface Science, 31: 1–60.
- [168] Li, Y., Wang, B. Yu, Z., X. Zhou, Kang, D., Wu, Y. Chen, Z., He, C. ve Zhou X., (2017). "The Effects of Central Metals on Ammonia Sensing of Metallophthalocyanines Covalently Bonded to Graphene Oxide Hybrids", RSC Adv.7: 34215–34225.

- [169] De Haan, A., Debligny, M. ve Decroly A., (1999). "Influence of Atmospheric Pollutants on the Conductance of Phthalocyanine Films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57: 69–74.
- [170] Verma, A. L., Saxena, S., Saini, G.S.S., Gaur, V. ve Jain, V.K., (2011). "Hydrogen Peroxide Vapor Sensor Using Metal-phthalocyanine Functionalized Carbon Nanotubes", *Thin Solid Films*, 519: 8144–8148.
- [171] Saini, G.S.S., Dogra, S. D., Singh, G., Tripathi, S. K., Kaur, S., Sathe, V. ve Choudhary, B. C., (2012). "Effects of Chemical Analytes on Zinc Tetraphenylporphine Thin Films Studied by Vibrational Spectroscopy and Density Functional Theory", *Vibrational Spectroscopy*, 61: 188–198.
- [172] Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A. R. Bulut, M., Salih, B. ve Bekaroğlu, O., (2006). "Synthesis Characterization and Some Properties of Novel Bis Pentafluorophenyl Methoxyl Substituted Metal Free and Metallophthalocyanines", *Polyhedron*, 25: 3593–3602.
- [173] Kearns, D.R. ve Calvin, M., (1961). "Solid State Ionization Potentials of Some Aromatic Organic Compounds", *The Journal of Chemical Physics*, 34: 2026.
- [174] Vilesov, F. I., Zagrubskii, A. A. ve Garbuzov, D. Z., (1964). "External Photoeffect From The Surfaces of Organic Semiconductors", *Soviet Physics-Solid State*, 5: 1460.
- [175] Ağırtaş, M. S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S. ve Bekaroğlu, Ö., (2011). "Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Electrical Properties of Novel Mono and Ball-Type Metallophthalocyanines with Four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene", *Dalton Transactions*, 40: 3315–3324.
- [176] Nair, R. V., Gayathri, P. K., Gummaluri, V. S., Nambissan, P. M. G. ve Vijayan, C., (2018). "Large Bandgap Narrowing in Rutile TiO₂ Aimed Towards Visible Light Applications and Its Correlation with Vacancy-Type Defects History and Transformation", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(4): 045107.
- [177] Mesgari, Z., Gharagozlou, M., Khosravi, A. ve Gharanjig, K., (2012). 'Spectrophotometric Studies of Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Phthalocyanine-Modified Fe-Doped TiO₂ Nanocrystals', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 92: 148-153.
- [178] Tachikawa, T., Fujitsuka, M. ve Majima, T., (2007). "Mechanistic Insight into The TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111: 5259-5275.
- [179] Lü, X. F., Li, J., Wang, C., Duan, M. Y., Luo, Y., Yao, G. P. ve Wang, J. L., (2010). "Enhanced Photoactivity of CuPp-TiO₂ Photocatalysts Under Visible Light Irradiation", *Applied Surface Science*, 257(3): 795-801.
- [180] Wang, Z., Mao, W., Chen, H., Zhang, F., Fan, X. ve Qian, G., (2006). "Copper(II)Phthalocyanine Tetrasulfonate Sensitized Nanocrystalline Titania Photocatalyst: Synthesis in Situ and Photocatalyst Under Visible Light", *Catalysis Communications*, 7.

- [181] Cabir, B., Yurderi, M., Caner, N., Agirtas, M. S., Zahmakiran, M. ve Kaya, M., (2017). "Methylene Blue Photocatalytic Degradation under Visible Light Irradiation un Copper Phthalocyanine-Sensitized TiO₂ Nanopowders", Materials Science and Engineering: B, 224:9-17.
- [182] Mahmiani, Y., Sevim, A. M. ve Gül, A., (2016). "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Under Visible Light by Using TiO₂ Catalysts Impregnated with Co(II) and Zn(II) Phthalocyanine Derivatives" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 321: 24–32.
- [183] Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M. ve Tabrizi, N. S., (2006). "Equilibrium and Kinetics Studies for the Adsorption of Direct and Acid Dyes from Aqueous Solution by Soy Meal Hull", Journal of Hazardous Materials, 135(1-3): 171-179.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Seher NECCAROĞLU IŞIK
Doğum Tarihi ve Yeri : 14.07.1978, Hani
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : seherneccaroglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Anorganik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2003

YAYINLARI

Makale

1. Neccaroğlu Işık, S., Keser Karaoğlu, G., Can Ömür, B., Altındal, A. ve Gümrükçü Köse, G., (2018). "Synthesis, Characterization and Ethanol Sensing Properties of Carboxylicacid-Terminated Naphthoxy Substituted Phthalocyanines", Synthetic Metals, 246, 7-15.

Bildiri

1. Neccaroğlu Işık, S., Avcıata, U., Avcıata, O. ve Gördük, S., (2015). "ZnO Doped TiO₂ Prepared by Hidrothermal Method; Surface Properties and Photoactivity", 17. JCF-Frühjahrssymposium, Münster, Almanya, 25-28 Mart 2015.
2. Gümrükçü Köse, G., Neccaroğlu Işık, S. ve Keser Karaoğlu, G., (2018). "The Synthesis and Characterization of Novel Carboxylic Group Substitued Metallophthalocyanines", 20th JCF-Frühjahrssymposium Congress, Konstanz, Almanya, 21-24 Mart 2018.
3. Neccaroğlu Işık, S., Keser Karaoğlu, G. ve Gümrükçü Köse, G., (2018), "Synthesis and Characterization of Metallo and Metal-Free Monocarboxy-Phthalocyanines", 1. International Balkan Chemistry Congress, Trakya Üniversitesi, 17-20 Eylül 2018, Edirne.