

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

**SUDA ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNDEN
NANOTEL YAPIDAKİ MALZEMELERİN ELDESİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**ÖZGE GÖKTUĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2016**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNDEN NANOTEL YAPIDAKİ
MALZEMELERİN ELDESİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZGE GÖKTUĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ
II. DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. BEHİYE YÜKSEL

GEBZE
2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCTION OF NANOWIRE
MATERIALS FROM WATER-SOLUBLE
PHTHALOCYANINES AND
INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

ÖZGE GÖKTUĞ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ
II. THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. BEHİYE YÜKSEL

GEBZE
2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/01/2016 tarih ve 2016/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ÖZGE GÖKTUĞ'unun tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Meltem GÖKSEL ŞAHİN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MUHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] çinko (II) (**6**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro-galyum (III) (**7**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] bakır (II) (**8**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] okso-titanyum (IV) (**9**) bileşikleri ve bu bileşiklerin kuaterner türevleri olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] çinko (II) sülfat (**10**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro-galyum (III) sülfat (**11**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] bakır (II) sülfat (**12**) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] okso-titanyum (IV) sülfat (**13**) bileşikleri sentezlendi.

Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezini takiben, elektrokimyasal yöntem ile yüksek yoğunlukta ve homojen dağılımlı anodik alüminyum oksit (AAO) yapıları elde edildi. Nanotel elde edebilmek amacıyla sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin her biri elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile üretilen AAO şablonlarının içerisinde biriktirilerek nanotel yapıdaki ftalosiyanin malzemeler elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, kütle spektrumları ve elementel analiz sonuçları yardımıyla aydınlatıldı. Elde edilen ftalosiyanin nanotellerin yapıları ise AAO şablonların elektrokimyasal biriktirme yönteminin öncesi ve sonrasında FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazından elde edilen görüntüler yardımıyla karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Suda Çözünen Ftalosiyanin, Anodik Alüminyum Oksit, AAO, Nanotel, Elektrokimyasal Biriktirme.

SUMMARY

In this work, the non-ionic phthalocyanine compounds 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] zinc (II) (**6**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] chloro-gallium (III) (**7**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] copper (II) (**8**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] oxo-titanium (IV) (**9**) and their quaternized derivatives 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-methyl-2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] zinc (II) sulphate (**10**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-methyl-2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] chloro-gallium (III) sulphate (**11**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-methyl-2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] copper (II) sulphate (**12**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-methyl-2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] oxo-titanium (IV) sulphate (**13**) were synthesized.

Following synthesis of the compounds, close packed evenly distributed anodic aluminium oxide (AAO) structures by electrochemical method were fabricated. Finally, each of the metallophthalocyanine compounds were tried to deposit into AAO templates using electrodeposition to achieve phthalocyanine nanowires.

The synthesized novel compounds have been characterized by FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, mass spectra and elemental analysis. Also, FESEM was used to characterize phthalocyanine nanowires via anodic aluminium oxide templates before and after electrochemical deposition procedure of the compounds.

Keywords: Water-Soluble Phthalocyanine, Anodic Aluminium Oxide, AAO, Nanowire, Electrochemical Deposition.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, değerli tez danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Behiye YÜKSEL'e bana ayırdığı zaman ve ilgi için sonsuz teşekkür eder şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'ndeki gerektiği her anda deneyim ve düşüncelerini sunan değerli hocam Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, ayrıca çalışmalarım süresince birlikte çalıştığım laboratuvar arkadaşlarım Ar. Gör. Ahmet ŞENOCAK, Asuman DAKOĞLU GÜLMEZ, Dr. Baybars KÖKSOY, Dr. Cem GÖL, Esra Nur KAYA, Hülya YANIK, İpek ÖMEROĞLU, Dr. İrem KULU ve Yrd. Doç. Dr. Meltem GÖKSEL ŞAHİN'e dostlukları, yardımları ve anlayışları için teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde emeği olan annem Gülcan GÖKTUĞ, babam Adnan GÖKTUĞ, kardeşim Aleyna GÖKTUĞ ve yanımda bana her an destek veren can dostlarıma en içten dileklerle tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına verdiği maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na (Proje No: 111T969) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Ftalosiyanimler	6
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Metotları	10
2.1.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	13
2.1.3. Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu	13
2.1.3.1. Ftalosiyanimlerin FT-IR Spektrumları	13
2.1.3.2. Ftalosiyanimlerin ¹ H-NMR Spektrumları	14
2.1.3.3. Ftalosiyanimlerin UV-Vis Spektrumları	15
2.1.3.4. Ftalosiyanimlerin Kütle Spektrumları	17
2.1.4. Ftalosiyanimin Bileşiklerinin Uygulama Alanları	17
2.1.4.1. Ftalosiyanimlerin Endüstriyel Alanında Kullanımı	18
2.1.4.2. Ftalosiyanimlerin Tıp Alanında Kullanımı	19
2.2. Anodizasyon	20
2.2.1. Alüminyum (III) Oksit, Alümina	20
2.2.1.1. Alüminyum Oksit Film Türleri	20
2.2.1.2. Alüminyum Anodizasyon	21
2.2.1.3. Anodik Alüminyum Oksit Yapısı	23
2.2.2. Gözenekli Anodik Alüminyum Oksit Film Üretimi	25

2.2.2.1. Gözenek Oluşum Mekanizması	27
2.2.2.2. Anodizasyonu Etkileyen Parametreler	28
2.2.3. Bariyer Kaldırma	30
2.2.4. Elektrokimyasal Biriktirme	32
2.2.5. Yapı Aydınlatma	33
2.2.6. Tezin Literatürdeki Yeri	34
3. DENEYSEL KISIM	44
3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	46
3.1.1. 4,5-dikloroftalikanhidrit (1) Bileşiğinin Sentezi	46
3.1.2. 4,5-dikloroftalimid (2) Bileşiğinin Sentezi	47
3.1.3. 4,5-dikloroftalamid (3) Bileşiğinin Sentezi	47
3.1.4. 4,5-dikloroftalonitril (4) Bileşiğinin Sentezi	48
3.1.5. 4,5-bis-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (5) Bileşiğinin Sentezi	49
3.2. Ftalosiyaniminlerin Sentezi	50
3.2.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] çinko (II) (6) Bileşiğinin Sentezi	50
3.2.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] kloro-galyum (III) (7) Bileşiğinin Sentezi	51
3.2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] bakır (II) (8) Bileşiğinin Sentezi	52
3.2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] okso-titanyum (IV) (9) Bileşiğinin Sentezi	53
3.2.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] çinko (II) sülfat (10) Bileşiğinin Sentezi	54
3.2.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] kloro-galyum (III) sülfat (11) Bileşiğinin Sentezi	55
3.2.7. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] bakır (II) sülfat (12) Bileşiğinin Sentezi	56
3.2.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaniminato] okso-titanyum (IV) sülfat (13) Bileşiğinin Sentezi	57
3.3. Anodik Alüminyum Oksit Şablon Yapıların Üretimi	58

3.3.1. Bariyer Kaldırma	59
3.4. Elektrokimyasal Biriktirme	60
3.5. Yapısal Karakterizasyon	59
4. BULGU ve TARTIŞMALAR	61
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	61
4.1.1. 4,5-bis-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (5) Bileşiği	62
4.1.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) (6) Bileşiği	65
4.1.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) (7) Bileşiği	69
4.1.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (8) Bileşiği	73
4.1.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (9) Bileşiği	75
4.1.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) sülfat (10) Bileşiği	76
4.1.7. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) sülfat (11) Bileşiği	80
4.1.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) sülfat (12) Bileşiği	84
4.1.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) sülfat (13) Bileşiği	87
4.2. Anodik Alüminyum Oksit Şablon Yapısının Aydınlatılması	91
4.3. Elektrokimyasal Biriktirme Sonrası Yapı Aydınlatılması	93
5. SONUÇLAR	100
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	107

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Δ	: Isı
δ	: Kimyasal Kayma Değeri (ppm)
ν_{\max}	: Dalga Sayısı
λ_{\max}	: Dalga Boyu
ϵ	: Molar Absorplama Katsayısı
g	: Gram
cm	: Santimetre
M	: Molarite
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda Bir Birim
μL	: Mikrolitre
AAO	: Anodik Alüminyum Oksit
Ac ₂ O	: Asetik Anhidrit
AcOH	: Asetik Asit
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit, Alümina
Al	: Alüminyum
ALD	: Atomik Tabaka Biriktirme
Au	: Altın
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CF ₃ COOH	: Trifloroasetik Asit
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
CuPc	: Bakır ftalosiyenin

CuSO ₄	: Bakır (II) Sülfat
CrO ₃	: Krom (IV) Oksit
Cu(OAc) ₂	: Bakır (II) Asetat
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
D ₂ O	: Döteryum Oksit
DBU	: 1,8-Diazabisikloundek-7-en
DC	: Doğru Akım
DHB	: 2,5-dihidroksibenzoik Asit
DMF	: N-N-dimetilformamid
DMS	: Dimetilsülfat
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetilsülfoksit
ECD	: Elektrokimyasal Biriktirme
ESI-MS	: Elektron Sprey
EuPc ₂	: Europyum Bisftalosiyenin
FAB	: Hızlı Atom Bombardmanı
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Infrared
GaCl ₃	: Galyum (III) Klorür
H ₂ O	: Su
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
HCONH ₂	: Formamid
HerPc ₂	: Erbiyum Bisftalosiyenin
Hg	: Civa
HgCl ₂	: Civa (II) Klorür
HNO ₃	: Nitrik Asit
In	: İndiyum
ITO	: İndiyum/Kalay Oksit
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KOH	: Potasyum Hidroksit

MALDI-MS	: Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonlaşma
MPc	: Metalli Ftalosiyanın
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₄ OH	: Amonyum Hidroksit
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
ObPc	: 1,4,8,11,15,18,22,25-oktabütoksi-29H,31H-ftalosiyanın
P ₂ O ₅	: Fosfor Pentaoksit
Pc	: Ftalosiyanın
PMMA	: Polimetilmetakrilit
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Sn	: Kalay
SOCl ₂	: Tiyonil Klorür
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TFA	: Trifloroasetik Asit
THF	: Tetrahidrofur
Ti(OBu) ₄	: Titanyum (IV) Bütoksit
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Morötesi-Görünür Bölge
Zn	: Çinko
Zn(OAc) ₂	: Çinko (II) Asetat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Braun ve Tcherniac tarafından yapılan ilk ftalosiyanın sentezi.	6
2.2: Ftalosiyanınlar.	7
2.3: Porfirin, Tetrabenzoporfirin, Porfirazin ve Ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişki.	8
2.4: Ftalosiyanın halkasının numaralandırma sistemi.	9
2.5: Tetrasübstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri.	9
2.6: 2,3- ve 1,4- oktasübstitüeli ftalosiyanınlar.	10
2.7: Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri.	10
2.8: Ftalosiyanınların adlandırılması.	13
2.9: Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-Vis absorpsiyon pikleri.	16
2.10: Ftalosiyanınların endüstriyel ve tıp alanında uygulamaları.	17
2.11: PDT yöntemi ile kanser tedavisi.	19
2.12: Bariyer ve gözenek tipi anotlama ile oluşturulan iki farklı tür anodik alüminyum oksit.	21
2.13: AAO üretmek için kullanılan deneysel ekipmanlar.	22
2.14: Anodizasyon işlemi sırasında ara yüzlerde meydana gelen geçişler.	23
2.15: AAO gözeneklerinin şematik olarak gösterimi ve gözenekli AAO'ın SEM görüntüleri.	24
2.16: H. Masuda ve K. Fukuda tarafından geliştirilen iki adımlı anodizasyon sürecinin şematik gösterimi.	26
2.17: Değişik boyutlardaki AAO yapıların SEM görüntüleri.	26
2.18: Gözenekli alümina oluşumunda akımın zamanla değişimi ve gözenek oluşumu.	28
2.19: AAO şablonu kullanılarak nanotel üretimi.	31
2.20: Bariyer tabakası tamamen kaldırılan şablonun önce ve sonraki SEM görüntüleri.	31
2.21: Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile nanotel üretimi şematik gösterimi.	33
2.22: Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki SEM ve TEM	

görüntüleri.	35
2.23: Takami ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada üretilen nanotellerin SEM görüntüsü ve kullanılan yöntemin şematik gösterimi.	36
2.24: AAO şablonun ve CuPc nanotel arasındaki Schottky diyotların şematik cihaz görünümü.	37
2.25: AAO şablonun ve üretilen nanotellerin SEM görüntüleri.	37
2.26: Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada üretilen alüminyum ftalosiyanın nanoyapısının SEM görüntüsü.	39
2.27: Singh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ITO üzerine elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle oluşturulan CuPc filminin üstten görüntüsü.	39
2.28: CuPc kaplı TiO ₂ nanotellerin hazırlık süreci.	41
2.29: CuPc, TiO ₂ ve CuPc/TiO ₂ nanotellerin FESEM görüntüleri.	42
2.30: AAO şablonun ve üretilen nanotellerin SEM görüntüleri.	43
3.1: 4,5-dikloroftalicanhidrit (1) bileşiğinin sentezi.	46
3.2: 4,5-dikloroftalimid (2) bileşiğinin sentezi.	47
3.3: 4,5-dikloroftalamid (3) bileşiğinin sentezi.	47
3.4: 4,5-dikloroftalonitril (4) bileşiğinin sentezi	48
3.5: 4,5-bis-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (5) bileşiğinin sentezi.	49
3.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) (6) bileşiğinin sentezi.	50
3.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) (7) bileşiğinin sentezi.	51
3.8: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (8) bileşiğinin sentezi.	52
3.9: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (9) bileşiğinin sentezi.	53
3.10: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) sülfat (10) bileşiğinin sentezi.	54
3.11: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) sülfat (11) bileşiğinin sentezi.	55
3.12: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) sülfat (12) bileşiğinin sentezi.	56

3.13: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] okso-titanyum (IV) sülfat (13) bileşiğinin sentezi.	57
3.14: Elektroliz hücresinin şematik gösterimi.	58
3.15: Anodik alüminyum oksit şablon üretim işlemleri.	59
3.16: Bariyer kaldırma işleminin şematik gösterimi.	59
4.1: 5 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	62
4.2: 5 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	63
4.3: 5 numaralı bileşiğinin Kütle spektrumu.	64
4.4: 6 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	65
4.5: 6 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	66
4.6: 6 numaralı bileşiğinin Kütle spektrumu.	67
4.7: 6 numaralı bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.	67
4.8: 7 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	69
4.9: 7 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	70
4.10: 7 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	71
4.11: 7 numaralı bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.	71
4.12: 8 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	74
4.13: 9 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	75
4.14: 10 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	77
4.15: 10 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	78
4.16: 10 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	79
4.17: 10 numaralı bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.	79
4.18: 11 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	81
4.19: 11 numaralı bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	82
4.20: 11 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	83
4.21: 11 numaralı bileşiğinin H ₂ O içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.	83
4.22: 12 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.	85
4.23: 12 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.	86
4.24: 12 numaralı bileşiğinin H ₂ O içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda	

UV-Vis spektrumu.	86
4.25: 13 numaralı bileşiminin FT-IR spektrumu.	88
4.26: 13 numaralı bileşiminin ¹ H-NMR spektrumu.	89
4.27: 13 numaralı bileşiminin kütle spektrumu.	90
4.28: 13 numaralı bileşiminin H ₂ O içerisinde 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.	90
4.29: İki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü.	92
4.30: İki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsünde gözeneklerin gösterimi.	92
4.31: İki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO şablonun kesitten alınan SEM görüntüsü.	93
4.32: Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile üretilen AAO şablonlar.	93
4.33: 10 numaralı bileşimin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü (düşük büyütme).	94
4.34: 10 numaralı bileşimin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü (yüksek büyütme).	95
4.35: 10 numaralı bileşimin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablon çözülerek elde edilen SEM görüntüsü.	96
4.36: 11 numaralı bileşimin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablon çözülerek elde edilen SEM görüntüsü.	97
4.37: 12 numaralı bileşimin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü.	98
4.38: 12 numaralı bileşimin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun hafif eğilerek yüzeyden alınan SEM görüntüsü.	98
4.39: 13 numaralı bileşimin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü.	99

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ftalosiyeninlerin genel sentez metodları.	11
3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.	44
3.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	46
4.1: 5 bileşiği ($C_{18}H_{10}N_4S_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	64
4.2: 6 bileşiği için UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (ϵ).	68
4.3: 6 bileşiği ($C_{72}H_{40}N_{16}S_8Zn$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	68
4.4: 7 bileşiği için UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (ϵ).	72
4.5: 7 bileşiği ($C_{72}H_{40}ClGaN_{16}S_8$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	72
4.6: 8 bileşiği ($C_{72}H_{40}N_{16}S_8Cu$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	74
4.7: 9 bileşiği ($C_{72}H_{40}N_{16}S_8TiO$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	76
4.8: 10 bileşiği için UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (ϵ).	80
4.9: 11 bileşiği için UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (ϵ).	84
4.10: 12 bileşiği için UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (ϵ).	87
4.11: 13 bileşiği için UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (ϵ).	91

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında ihtiyaç duyulan enerji kaynaklarının büyük bir çoğunluğu fosil yakıtlardan temin edilmektedir. Dünya genelindeki fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olduğu ve bu kaynakların yakın bir gelecekte insanoğlunun ihtiyacını karşılama noktasında yetersiz kalacağı düşünüldüğünde alternatif enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar literatürdeki yerini almaya başlamıştır. Bu nedenle araştırmacılar son zamanlarda yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan güneş enerjisinden elektrik enerjisi eldesine yönelik çalışmalar üzerine yoğunlaşmışlardır.

Ülkemiz, yenilenebilir enerji kaynakları açısından oldukça zengin olmakla birlikte bu kaynakların kullanımı noktasında son derece yetersiz kalmaktadır. Özellikle, yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneş ve rüzgarın kullanılması ülkemizin enerji bütçesine ciddi katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında, yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimine yönelik çalışmaların önemi aşikardır.

Güneş pilleri, üzerine düşen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen ancak bu enerjiyi depolayamayan yarıiletken cihazlardır. Söz konusu çalışmalarda hedeflenen nokta daha ekonomik ve daha yüksek verim ile çalışacak güneş pillerinin hazırlanmasıdır.

1991 yılında O' Reagan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada boya ile duyarlaştırılmış güneş pilleri ile yüksek ışık-elektrik dönüşüm verimi elde etmişlerdir [1]. Bu çalışma, güneş pillerini günümüzde yoğunlukla çalışılan bir konu haline getirmiştir. Güneş pili uygulamalarında ideal bir pil için, pil yapısı içerisinde bulunan molekül miktarının fazla olmasının yanısıra ışığı toplama ve hızlı elektron iletimi özelliklerine de sahip olması istenmektedir. Yapılan çalışmalar güneş pili uygulamalarında cihazın verim ve hassasiyetinin kullanılan malzemenin toplam yüzey alanı ile orantılı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle düzenli tek boyutlu (1D) yani nanoçubuk, nanotel ya da nanotüp gibi yapıların bu sistemlerde kullanılması elde edilecek verimi arttıracığından büyük önem taşımaktadır. Dikey olarak dizilmiş nanotel yapısı film kaplama ile karşılaştırıldığında daha fazla yüzey alanına sahip olmasından dolayı fotoelektrik dönüşüm veriminin pozitif yönde etkilendiği bilinmektedir.

Güneş pili uygulamalarında alışlagelmiş inorganik yarıiletkenlerin yerine organik yarıiletkenler üzerindeki çalışmalar da son dönemlerde hız kazanmıştır. Söz konusu malzeme grubu içinde yer alan ftalosiyanimler (Pc) ise sahip oldukları fotoiletkenliklerinden dolayı dikkat çekici özellikler göstermektedirler. Organik yarıiletken olan metalloftalosiyanimlerin (MPc) düzenli nanotel olarak üretilmesi ile elde edilecek bu yapıların, fotoiletkenlik özelliğini olumlu yönde etkilediği yapılan sınırlı sayıdaki çalışmalar ile tespit edilmiştir [2].

Ftalosiyanimler, doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezi gerçekleştirilen makrosiklik yapılardır. Yapısında metal barındıran ftalosiyanimler birçok farklı uygulama alanları için son derece umut vaat edici organik yarıiletken malzemelerdir. Metalloftalosiyanimlerin sahip olduğu fotoiletkenlik özellikleri, merkezinde barındırdığı metal iyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Optoelektronik cihazlarda, organik yarıiletken malzemenin düzenli ve doğrusal nanoteller halinde bulunması fotoiletkenliği ve fotovoltajik özellikleri olumlu yönde etkilemektedir. Yarıiletken malzemelerin, kullanım amaçları doğrultusunda nanoteller olarak üretimi için en etkili, kolay ve hızlı yöntem hiç kuşkusuz şablon bir yapı içinde biriktirilmesi esasına dayanan üretim yöntemleridir. Bu amaç doğrultusunda kullanılan başlıca şablon malzeme ise yapısında nano boyutta gözenekler barındıran alüminyum oksittir.

Alüminyum taban malzeme üzerinde anodik oksidasyon yöntemi ile üretilen nano boyutta gözenekler içeren alüminyum oksit yapısı tüm yüzey boyunca birbirine paralel olacak şekilde homojen bir morfolojiye sahiptir. Söz konusu anodik alüminyum oksitlerin çap, derinlik, iki gözenek arasındaki mesafe gibi parametreleri, anodizasyon işlemi esnasında kullanılan çözeltinin pH, bileşim ve sisteme uygulanan voltaj, anodizasyon zamanı gibi proses parametrelerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu sayede bu gözenekler içinde biriktirilecek malzemenin de fiziksel özelliklerini değiştirmek mümkün olabilmektedir.

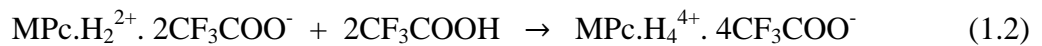
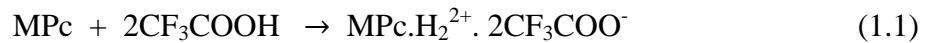
Ftalosiyanimler genel olarak ince film olarak üretimi kolay olan malzemelerdir. Taban malzeme yüzeyinde ince bir film olarak kaplanması mümkün olan bu malzemenin yukarıda ifade edilen nedenlerden dolayı nanotel olarak üretimini gerçekleştirmek için de vakum buharlaştırma, vakum altında santrifüj etkisi ile gözenekleri doldurma ve elektrokaplama gibi farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasında kolay, ucuz ve kontrol edilebilir olması adına elektrokaplama prosesi önem arz etmektedir. Literatürde yer alan sınırlı sayıdaki

metalloftalosiyenin nanotel olarak üretimine yönelik çalışmalarda genel olarak elektrokaplama yönteminin tercih edildiği görülmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Nanotel yapımı için kullanılan elektrokaplama yöntemi diğer teknikler ile mukayese edildiğinde daha düşük maliyet ve vakuma ihtiyaç duyulmaması nedeni ile tercih edilebilecek alternatif bir yöntemdir [3]. Bu yöntem ile nanotel üretmek için şablon yapılara ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek oranda düzenli ve yoğun gözenekler içermesi nedeni ile en yaygın olarak kullanılan şablon yapı anodik aluminyum oksittir. Yüksek saflıkta aluminyum taban malzemenin elektrokimyasal anodizasyon işlemine tabi tutulması ile taban yüzeyine dik olarak gelişen hegzagonal yapıda, yüksek oranda düzenli ve yoğun nano gözenekli aluminyum oksit yapısı elde etmek mümkündür. Elde edilen gözeneklerin çapı ve boyları ise proses parametrelerine bağlı olarak değiştirilebilmektedir [4].

Şablon olarak kullanılacak gözenekli aluminyum oksit yapısı elektrokaplama yönteminde katot olarak kullanılmak sureti ile nano gözenekler metalloftalosiyenin ile doldurabilmektedir. Metalloftalosiyenin elektrokimyasal olarak kaplanabilmesi için uygun bir çözücü (kloroform ya da su gibi) içinde çözdükten sonra uygun miktarda sülfürik asit (H_2SO_4) ya da triflorasetik asit (TFA) gibi kuvvetli bir asit ilavesi ile protone edilmesi gerekmektedir [5]. Metalloftalosiyenin bileşiğinin protone edilmesine dair reaksiyonlar eşitlik (1.1) ve eşitlik (1.2)'de verilmiştir.



Protone olan ftalosiyenin molekülü sisteme uygulanan elektrik alan doğrultusunda katota doğru göç etme eğilimindedir. Böylece metalloftalosiyenin aluminyum oksit gözeneklerinin içini doldurularak kaplanabilmektedir. Çözülen metalloftalosiyenin miktarına bağlı olarak elektrokaplama hücrelerinde uygulanan elektrik alanın etkisi ile katota doğru göç edecek ftalosiyenin miktarı değişim

gösterecektir. Bu nedenle 1D metalloftalosiyenin elde edilmesi sırasında gözenekleri doldurmadan taban malzeme olan anodik alüminyum oksit (AAO) üzerinde yığılarak birikmesini önlemek adına çözelti içindeki metalloftalosiyenin miktarının optimizasyonu önem taşımaktadır.

Literatürde, elektrokaplama ve vakum altında kaplama gibi farklı üretim yöntemleri kullanılmak sureti ile üretilen metalloftalosiyenin nanotel yapılarına ait olan çalışma sayısı sınırlıdır. Bu çalışmalarda genellikle ticari CuPc [6] ve AlPc [7] gibi ftalosiyeninler kullanılmıştır. Elde edilen nanoyapılar güneş pili uygulamalarında şarj üretim katmanını oluşturmaktadırlar. Söz konusu nanoyapıların güneş pili uygulamaları için gelecek vaat ettiği yapılan çalışmalarda ortaya koyulmuştur.

Bu tez çalışmasında, 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) (6), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) (7), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (8), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (9), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) sülfat (10), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) sülfat (11), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) sülfat (12) ve 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) sülfat (13) bileşikleri sentezlendi. Bu bileşikler suda çözünür ve çözünür olmayan olarak elektrokimyasal biriktirme yöntemi sonrasında nanoyapılar arasındaki farkları daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla seçildi. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) (6), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) (7), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (8), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (9) sentezinde piridin gruplarının kullanılmasının nedeni bileşikleri kuarterner yaparak suda çözünür hale getirilebilmeleridir. Ayrıca, piridin türevi olarak merkaptopiridin tercih edilmesinin nedeni ise S bağlı ftalosiyeninlerin daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapabilme kabiliyetine sahip olmalarıdır.

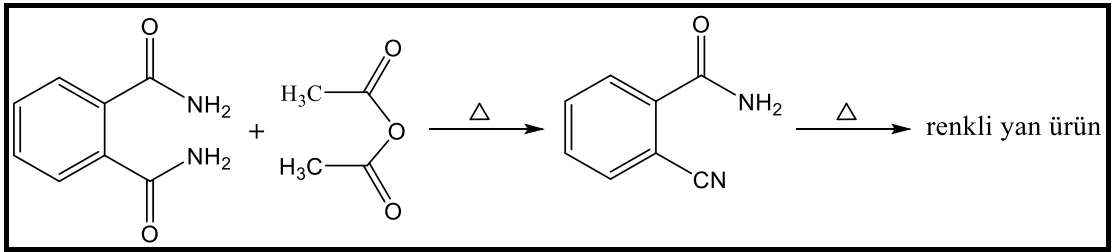
Bu çalışmada, elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile yüksek yoğunlukta ve homojen dağılımlı taban yüzeyine dik olarak gelişen hegzagonal yapıda anodik

alüminyum oksit (AAO) yapıları oluşturulmuştur. Literatürde verilen daha önceki çalışmalarda nanotel üretimi için ftalosiyanimler TFA ile protone edilmiştir fakat bu çalışmada sentezlenen bileşikler suda çözüldükleri için bu işlem tamamen asitsiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda sentezleri gerçekleştirilen Zn (II), Ga (III), Cu (II) ve Ti (IV) metalleri bulunan suda çözünebilir ftalosiyanimler elektrokimyasal olarak bu gözeneklerin içerisine doldurularak nanoteller oluşturulmuştur. Böylece, AAO taban malzemesi kullanarak elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle nanotel yapımı için suda çözünen ftalosiyanim bileşikleri ilk defa kullanıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin bileşiği ilk kez 1907 yılında keşfedilmiştir. Braun ve Tscherniac'ın ftalamid ve asetik anhidridden o-siyanobenzamid sentezi sırasında, Braun ve Tscherniac yapısını bilmedikleri renkli bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 2.1) [8].

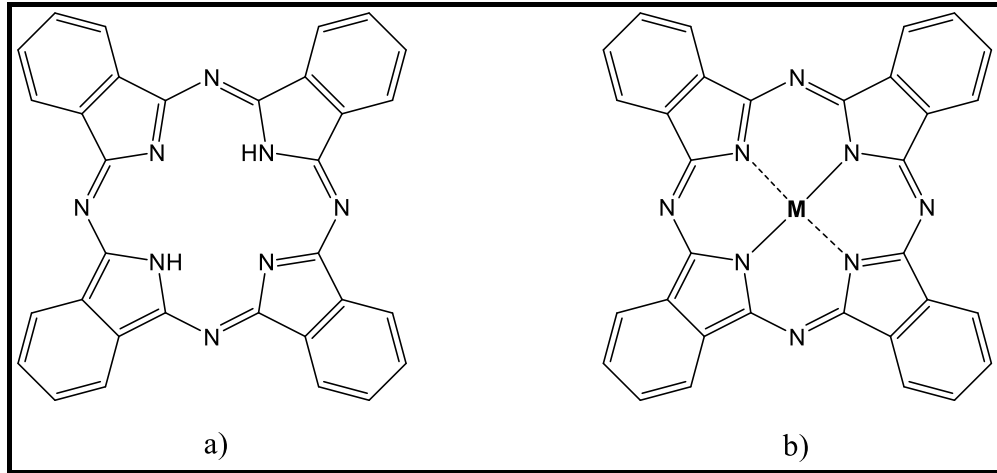


Şekil 2.1: Braun ve Tscherniac tarafından yapılan ilk ftalosiyenin sentezi.

Benzer şekilde 1927 yılında de Diesbach ve von der Weid, bakır (I) siyanür ile 1,2-dibromobenzeni piridinli ortamda 200°C'de ısıtılması sırasında oluşan son derece kararlı mavi malzemeyi elde etmişlerdir ancak yapısını aydınlatamamışlardır [9]. 1928 yılında, *Scottish Dyes Ltd.* kimyacıları, amonyak ve ftalik anhidritten ftalimid sentezi sırasında koyu mavi bir ürün elde etmişlerdir. Yapısı ve özellikleri hakkında detaylı bir çalışmanın sonucunda bu bileşiğin FePc yapısına sahip olduğu iddia edilmiştir. Bu bileşiğin alkalilere, sülfürik aside ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir [10]-[12]. Imperial Chemical Industries (ICI) bu yeni maddenin yapısını aydınlatmak için gayret etmiş ve bu maddeden bir numune J. F. Thorpe at Imperial College, London'a göndermişlerdir. Böylece, Prof. Linstead ve ICI arasındaki bu ortak çalışma *Journal of the Chemical Society*'de altı tane makale ile sonuçlanmıştır. Bu makalelerde ftalosiyenin yapısı ve metali türevlerinin sentezleri açıklanmıştır [13]-[18]. Linstead tarafından ftalosiyenin adı cyanine (mavi) ve naphtha (mineral yağı)'dan gelen pthalo ön ekinin birleşiminden tasarlanmıştır. Ftalosiyenin doğru yapısı elementel analiz, moleküler kütle tayini ve oksidatif bozunma ile aydınlatılmıştır. Daha sonra, Robertson tarafından yürütülen çalışmayla,

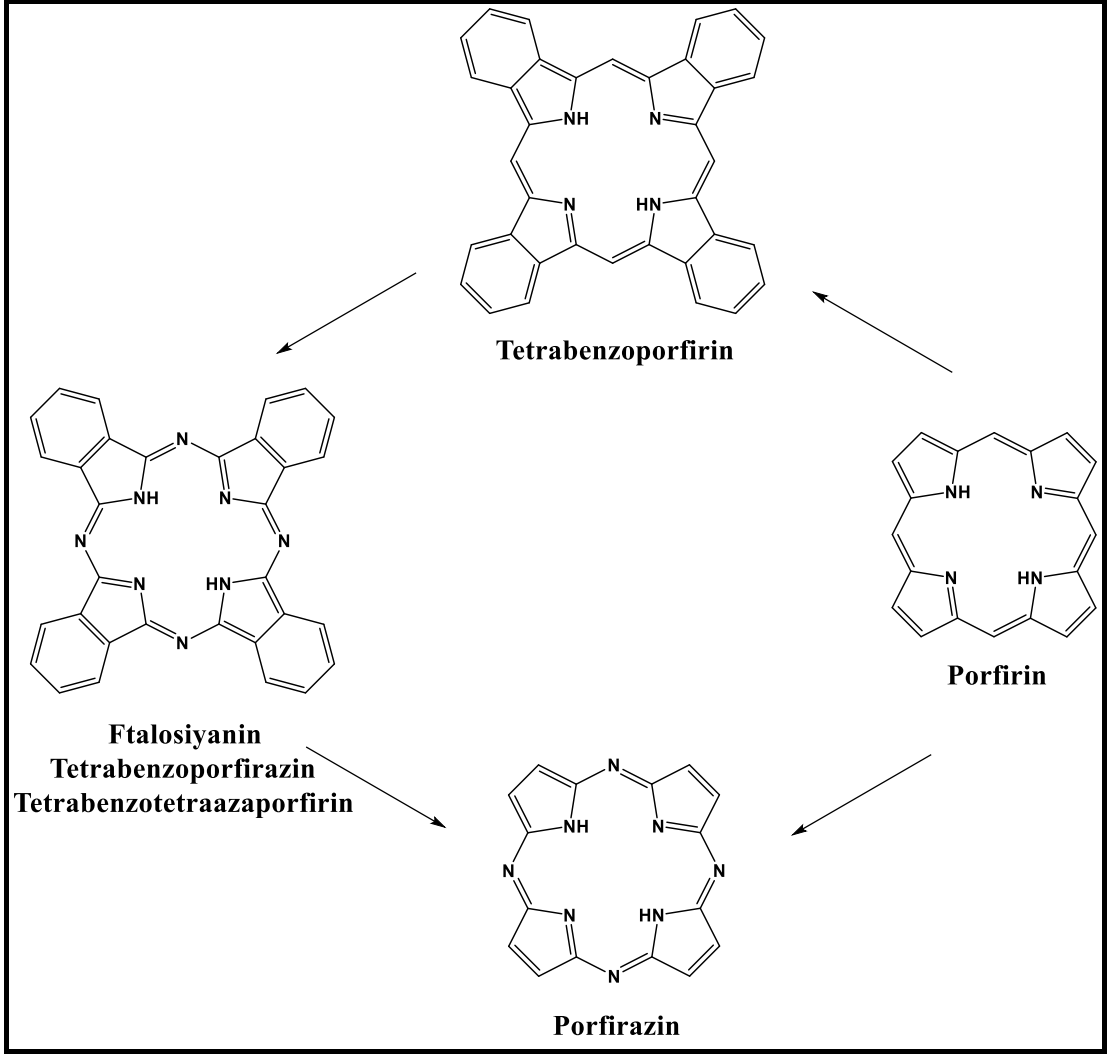
bu yapılan geleneksel kimyasal analizlerinden ön görerek yapıyı teyit etmek için kullanılan X-ray çalışmasının ilk tek kristal örneği olmuştur [19]-[22]. 1935 yılında ICI çalışanları Monastral Mavisı adı altında Cu(II)Pc bileşiğinin ticaretine başlamışlardır. Aynı zamanda, I. G. Farbenindustrie ve Du Pont firmaları da üretimine başlamıştır. Ftalosiyanın bileşiğinin endüstriyel üretimi, Manchester’da bulunan ICI Araştırma Merkezi’nde Wyler tarafından geliştirilen metoda dayanmaktadır. Wyler’ın geliştirdiği metot üre, metal tuzu ve uygun bir katalizör eriyiğinin içerisinde ftalik anhidritin ısıtılmasını içermektedir ve bu metot hala ftalosiyanın boyar maddelerinin endüstriyel ölçekte üretiminde tercih edilen bir metottur [12]. Sülfonatlı ftalosiyaninlere dayanan suda çözünebilen boyalar ve kalıcı tekstil renklendiricileri 1950 ve 1960’larda geliştirilmiştir [23].

Ftalosiyaninler (tetrabenzo[5,10,15,20]-tetraazaporfirinler) porfirinlerin daha kararlı sentetik analoglarıdır ve sanayide daha yaygın olarak kullanılır. Ftalosiyaninler (Şekil 2.2) azot atomları yoluyla birbirine bağlanmış dört izoindol alt birimden oluşan iki boyutlu 18 π -elektron sistemine sahiptir.



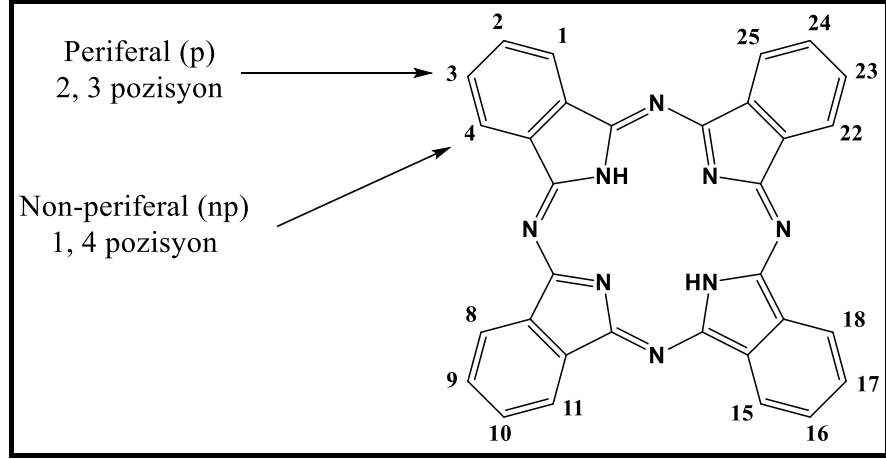
Şekil 2.2: Ftalosiyaninler. a) metallsiz ftalosiyanin (H₂Pc) ve b) metalli ftalosiyanin (MPc).

Ftalosiyaninlerin halka yapısı doğal olarak bulunan porfirinlere yapısal olarak benzerdir. Yapısal ilişkileri Şekil 2.3’de verilmiştir.



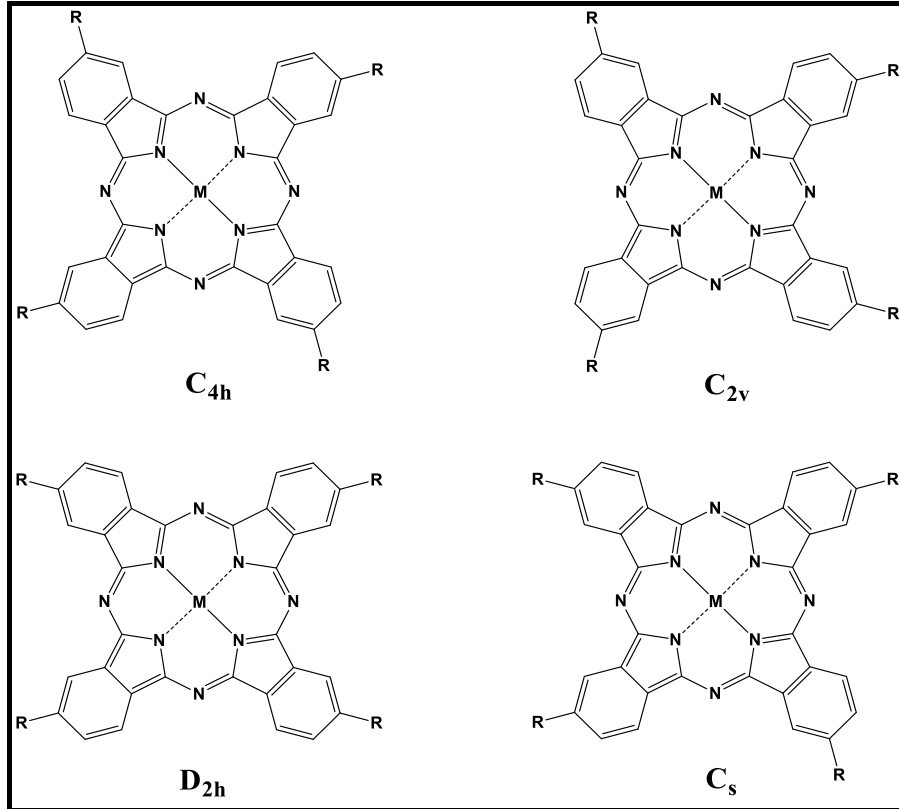
Şekil 2.3: Porphirin, Tetrabenzoporphirin, Porfirazin ve Ftalosiyenin arasındaki yapısal ilişki.

Ftalosiyeninlerde benzen üniteleri üzerinde 16 farklı konum bulunmaktadır (1-4, 8-9, 15-18, 22-25). Benzo grubunun halkaya uzak konumları periferik konum (p), yakın konumları ise non-periferik konum (np) olarak adlandırılmaktadır ve temel halka sistemi için numaralandırma sistemi Şekil 2.4'te verilmiştir.



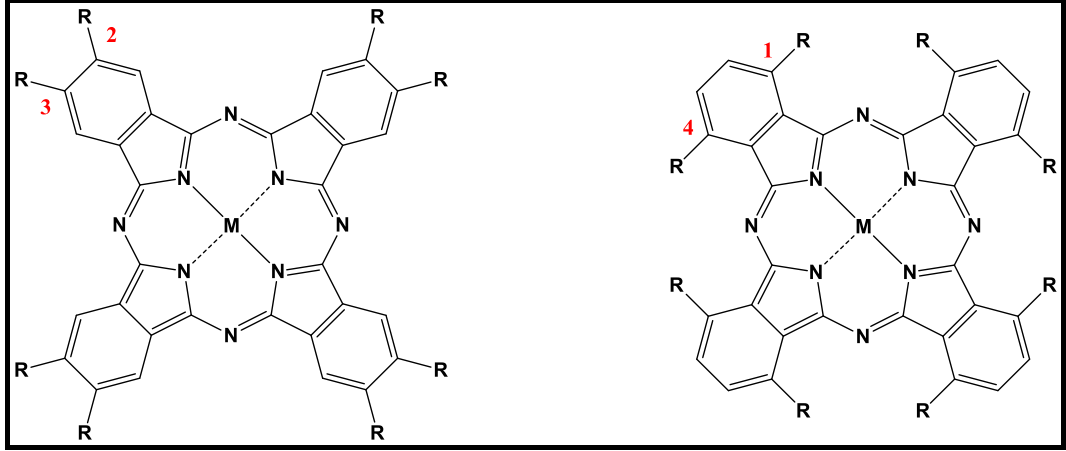
Şekil 2.4: Ftalosiyenin halkasının numaralandırma sistemi.

Ftalosiyenin sentezi sırasında, farklı yapısal izomerler oluşmaktadır. Tetra sübstitüe ftalosiyeninler, 3-, 4- pozisyonundan sübstitüe edilmiş ftalonitril bileşiklerin, tetrasiklomerizasyon sırasında yapısal izomer karışımı olarak elde edilirler. Örnek olarak, 2,(3)-tetrasübstitüe ftalosiyenin 4 izomeri Şekil 2.5'te gösterilmiştir: (C_{4h}) 2,9,16,23-, (D_{2h}) 2,10,16,24-, (C_{2v}) 2,9,17,24- ve (C_s) 2,9,16,24- tetrasübstitüe ftalosiyenin bileşikleri.



Şekil 2.5: Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

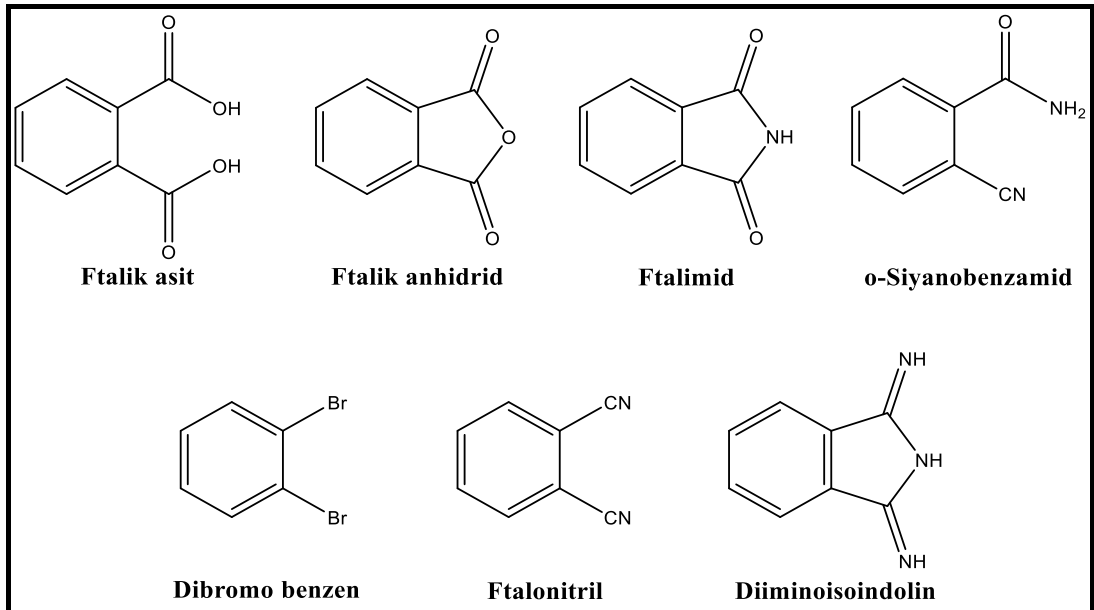
Simetrik disübstitüeli ftalosiyanın 2,3,9,10,16,17,23,24 ya da 1,4,8,11,15,18,22,25 oktasübstitüeli her iki konumu Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: 2,3- ve 1,4- oktasübstitüeli ftalosiyanimler.

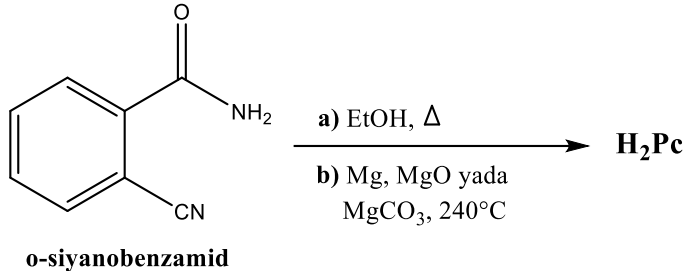
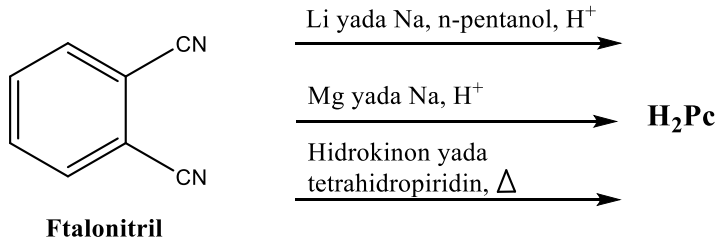
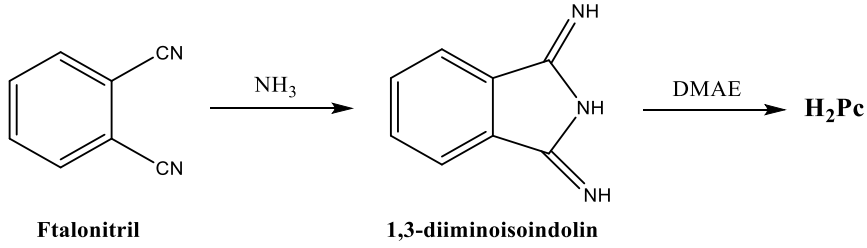
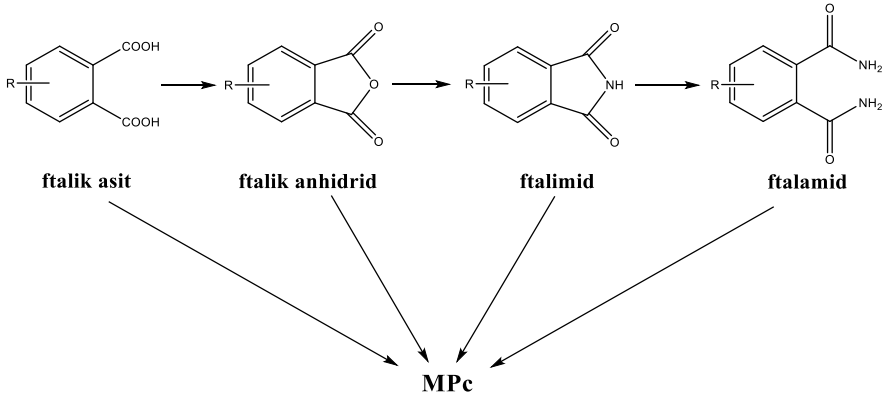
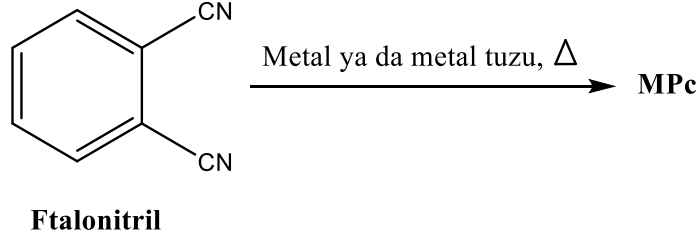
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Metotları

Bugün ftalosiyanim türevlerinin hazırlanmasında kullanılan temel reaksiyonlar Linstead, Wyler ve arkadaşları tarafından 1930'larda geliştirilmiştir. Metal ftalosiyanimlerin çeşitli di-sübstitüe edilmiş 1,2-benzen öncül maddeleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir ve genel sentez metotları Tablo 2.1’de verilmiştir [8], [24]-[38].

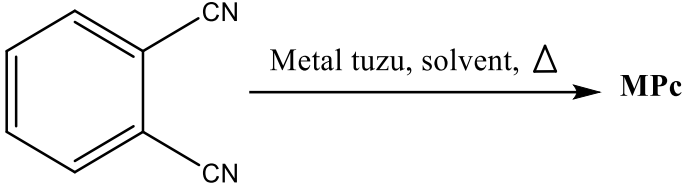
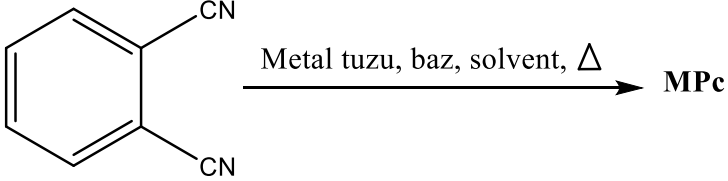
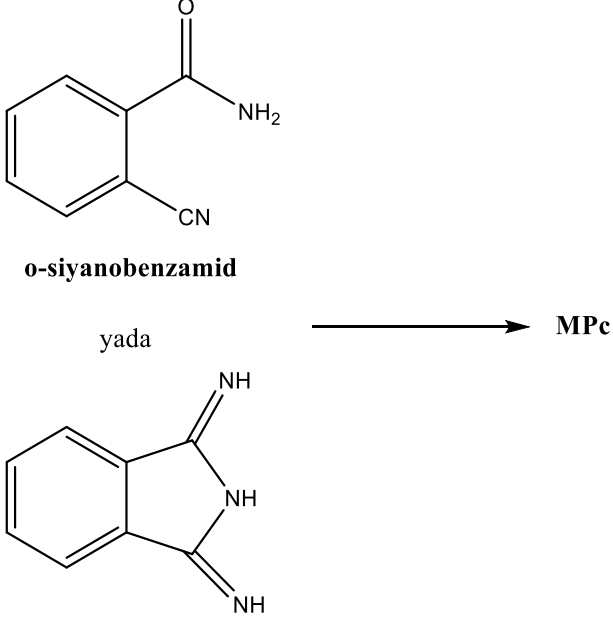
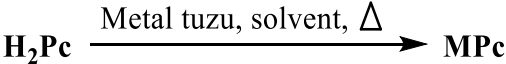
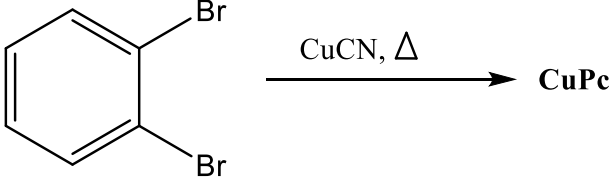


Şekil 2.7: Ftalosiyanim sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

Tablo 2.1: Ftalosiyenin Genel Sentez Metodları.

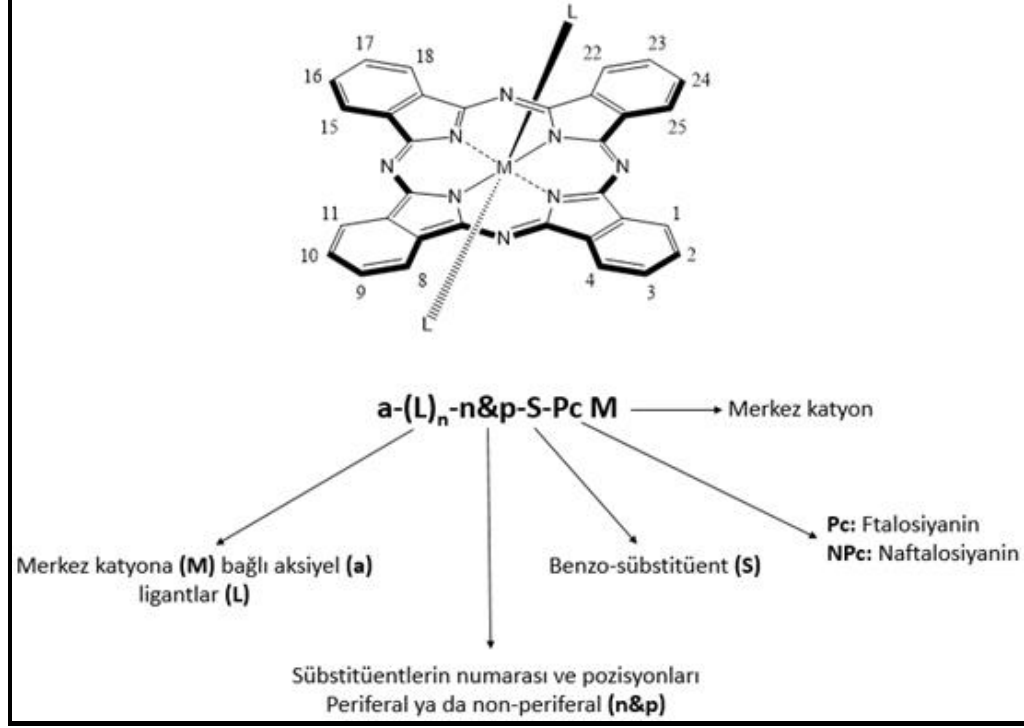
Metalsiz Ftalosiyenler	
Metod I	 <p style="text-align: center;">o-syanobenzamid</p>
Metod II	 <p style="text-align: center;">Ftalonitril</p>
Metod III	 <p style="text-align: center;">Ftalonitril 1,3-diiminoisindolin</p>
Metalli Ftalosiyenler	
Metod IV	 <p style="text-align: center;">ftalik asit ftalik anhidrid ftalimid ftalamid</p> <p style="text-align: center;">MPc</p>
Metod V	 <p style="text-align: center;">Ftalonitril</p>

Tablo 2.1: Devam.

<p>Metod VI</p>	 <p style="text-align: center;">Ftalonitril</p>
<p>Metod VII</p>	 <p style="text-align: center;">Ftalonitril</p>
<p>Metod VIII</p>	 <p style="text-align: center;">o-siyanobenzamid</p> <p style="text-align: center;">yada</p> <p style="text-align: center;">1,3-diiminoisoindolin</p>
<p>Metod IX</p>	
<p>Metod X</p>	 <p style="text-align: center;">1,2-dibromobenzen</p>

2.1.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyeninleri adlandırma $a-(L)_n-n\&p-S-Pc M$ formülü Şekil 2.8’de verildiği gibi yapılır [39].



Şekil 2.8: Ftalosiyeninlerin adlandırılması.

2.1.3. Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, NMR ve Kütle Spektrometresi gibi klasik spektroskopik yöntemler ftalosiyeninlerin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır.

2.1.3.1. Ftalosiyeninlerin FT-IR Spektrumları

Ftalosiyenin bileşiklerin çözünürlüklerinin iyi olmaması nedeniyle infrared spektrumlarından alınan bilgiler önemlidir. Genellikle metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumları karmaşık olmakla beraber birbirine benzerlik göstermektedir.

Metalsiz ftalosiyeninler ile metalli ftalosiyeninler arasındaki temel fark 3300 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme bandı ve 1540 cm^{-1} civarındaki N-H eğilme bandıdır. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin her ikisinde de aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3000-3050 cm^{-1} civarında, C-C ve C-N gerilme titreşim bandı 1200-1650 cm^{-1} civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 cm^{-1} arasında gözlenmektedir. Ayrıca 1610 cm^{-1} deki band benzen halkasının C=C bağımlı işaret eder [40].

2.1.3.2. Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), çözünür ftalosiyenin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri iyi olmadığı için bu bileşiklerin karakterizasyonunda bu yöntemden etkin bir şekilde faydalanılamamaktadır.

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerde periferel ve non-periferel pozisyondaki protonlar eşit şiddette sinyal vermektedir. Okta-süstitüe ftalosiyeninler tek bir izomerden oluşurken tetra-süstitüe ftalosiyeninler izomer karışımı halinde bulunmaktadır. Bu yüzden tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin sinyalleri spektrumda okta-süstitüe ftalosiyeninlere göre daha yayvan çıkmaktadır.

Halkaya eklenen süstitüentler ve aksenal konumdaki ligantlarla metalli ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu daha da karmaşık hale gelir. Süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron verici gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici guruplar kuvvetli alana kaydırır. Ayrıca elektron verici non-periferel süstitüentler içeren ftalosiyeninlerde $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferel süstitüe türevlerine göre genellikle daha düşük alana kaymaktadır [41].

Metalsiz ftalosiyeninlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, ftalosiyenin halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki NH protonlarının kimyasal kaymaların kuvvetli alan bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır [42].

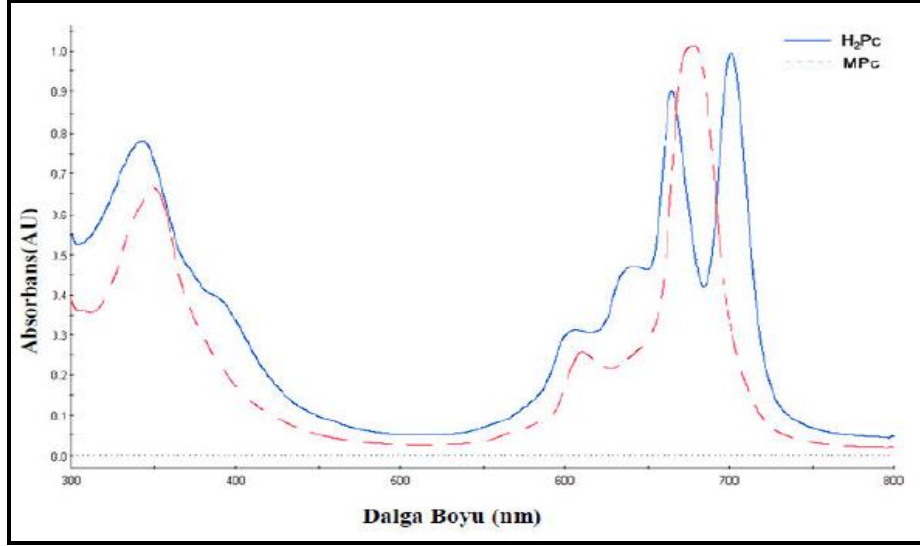
2.1.3.3. Ftalosiyeninlerin UV-Vis Spektrumları

Düzlemsel aromatik 18 π -elektronuna sahip ftalosiyeninler elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-vis bölgede şiddetli absorpsiyon pikleri verirler [43]. Bunlar;

- Q bantları 720-500 nm
- B veya Soret bantları 420-320 nm
- N bantları 330-285 nm
- L bantları 270-230 nm'dir.

Çözelti halindeki ftalosiyenin bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olarak iki ana bant içerir [44].

Molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir. Metalli ftalosiyeninler ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomuda birbirine eşdeğer olduğu için D_{4h} simetrisine sahiptir ve HOMO \rightarrow LUMO geçişine denk gelen tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyeninlerde ise ftalosiyenin halkası içinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu olduğu için molekülün simetrisinde değişme meydana gelerek simetrisi D_{2h} olur. Simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bozulma olur ve birisinin şiddeti diğerinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki oluşur (Şekil 2.9). Bu karakteristik pikler ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek veya ftalosiyenin bileşiğinin metalli mi yoksa metalsiz mi olduğunu anlamak için kullanılabilir.



Şekil 2.9: Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis absorpsiyon pikleri.

Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında önemli diğer karakteristik bantlardan biride Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

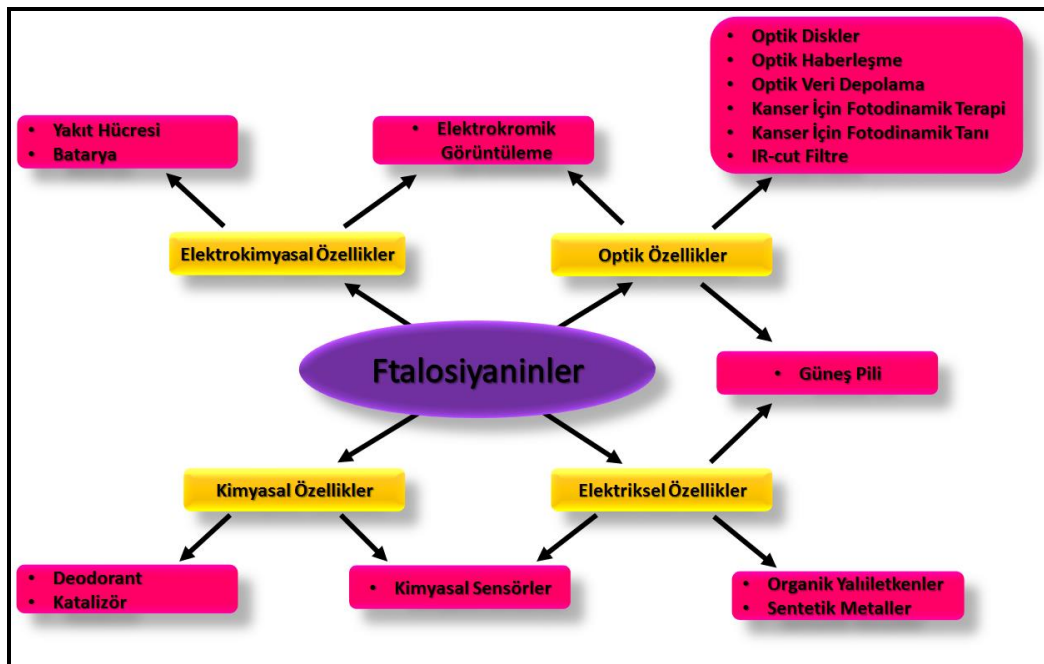
Q bandının yeri ve şiddeti ftalosiyanin bileşiklerinin spesifik uygulamaları açısından önemlidir. Merkez metal atomu, çözücü, agregasyon, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, ftalosiyanin halkasına bağlı gruplar (eksenel, periferel ve non-periferel gruplar) ftalosiyaninin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. Yüksek derişimlerde veya daha polar çözücülerin kullanıldığı durumlarda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde bir azalma görülür [45]. Benzer şekilde halkanın geometrisi de Q bandının şiddetini değiştirebilir. Agregasyon 4 koordinasyonlu sistemlerde sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Ftalosiyanin molekülüne periferel ve ekstenel olarak grupların ilavesiyle, moleküller arasındaki mesafe arttığından ve ayrıca solvasyon oluşumu kolaylaştığından agregasyon azalmaktadır. Ayrıca bu grupların yapıya ilavesi Q bandının yerini değiştirebilmektedir. Non-periferel konumdaki elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [46]. Periferel konumdaki gruplar, naftalosiyaninler gibi π -konjugasyonuna katılmıyorsa Q bandı da şiddetli bir kaymaya neden olmamaktadırlar. Ftalosiyaninlerde π -konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.1.3.4. Ftalosiyaninlerin Kütle Spektrumları

Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmeler ftalosiyaninlerin karakterizyonunu kolaylaştırmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB) ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI) yöntemleri yüksek molekül kütlesine sahip ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye başlamıştır [47].

2.1.4. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Uygulama Alanları

Ftalosiyaninler genellikle yoğun bir mavi veya yeşil renge sahiptirler ve yaygın olarak renklendirici olarak kullanılırlar. Bunlara mavi renkte kot boyaması ve Japonya'daki Shinkansen Süper Ekspres trenin süs kaplaması örnek olarak verilebilir. Son yıllarda, ftalosiyaninler non-lineer optikler, optik veri depolama, güneş pilleri, fotokopi ve lazer yazıcılar için mürekkep, elektrokromik görüntüleme, güneş pilleri için fotosensitizerler, fotokatalizörler, kanser tümörlerinin fotodinamik tedavisi, fotodinamik antimikrobiyal tedavi, tümörlerin floresans teşhisi, yarı iletkenler ve sentetik metaller gibi çeşitli endüstri ve tıbbi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Endüstride ve tıp alanında ftalosiyaninlerin uygulamalarının şeması Şekil 2.10'da verilmiştir [48].



Şekil 2.10: Ftalosiyaninlerin endüstriyel ve tıp alanında uygulamaları.

2.1.4.1. Ftalosiyeninlerin Endüstriyel Alanında Kullanımı

Mükemmel yeşil ve mavi renklere sahip ftalosiyeninler tekstil dışında inkjet, dolmakalem mürekkeplerinde, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Günümüz endüstrisinin gittikçe artan talebini karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyenin yeşil ve mavi boyar madde olarak üretilmektedir.

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör olarak görev yapar. Ftalosiyenin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallere ftalosiyenin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır.

Bazı ftalosiyenin çeşitleri tek ya da çoklu kristal tabakalar halinde sensör cihazlarında kullanılarak başta azot oksitler olmak üzere bir takım gazların ve çözücü buharlarının algılanmasında kullanılırlar.

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlinear ortamdaki davranışını incelemektedir. Günümüzde nonlinear optik cihazların gelişiminde yarı iletken kuantum yapıları cihazlar baskın olmasına rağmen ftalosiyenin içeren cihazlar da kullanılmaya başlamışlardır. Ftalosiyeninler yüksek oranda konjuge makrohalkanın delokalize π -elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinear optik gösterirler.

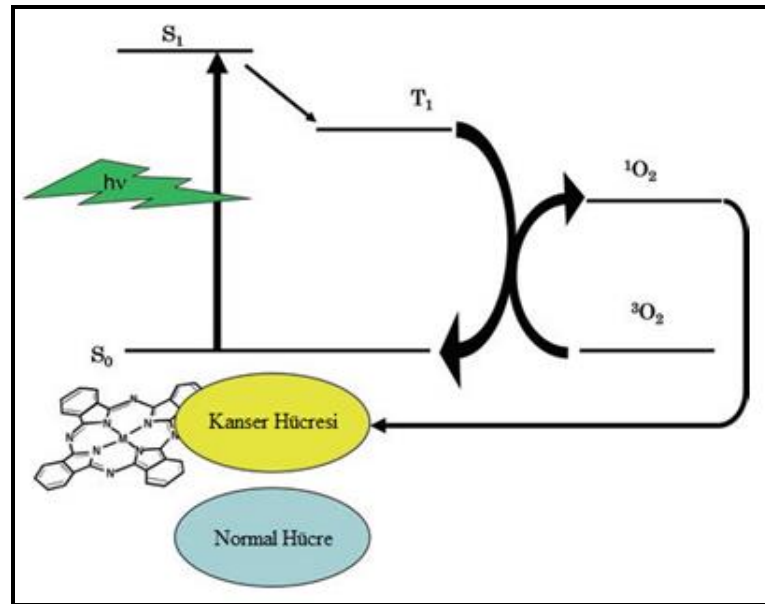
Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Ftalosiyeninler çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunlukları sayesinde bu alanda çok geniş bir kullanıma sahiptir. İnce film haline getirilen ftalosiyenin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemlerdir. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyeninler, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında da kullanılmaktadırlar. Nadir toprak elementleri ile meydana gelen bisftalosiyenin bileşikleri en çok kullanılan elektrokromik malzemelerdir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki

ftalosiyanin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

2.1.4.2. Ftalosiyaninlerin Tıp Alanında Kullanımı

Fotodinamik terapi (PDT), kanser hücrelerinin teşhisi ve tedavi edilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılırlar. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder (Şekil 2.11). Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımakta iken uyarıldığında oluşan singlet oksijen spinleri birbirine zıt iki elektron bulundurur ve temel haldekinden daha yüksek enerjili ve kısa ömürlü olur. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder ve diğer hücrelerde bir hasar olmaz.



Şekil 2.11: PDT yöntemi ile kanser tedavisi.

Bazı uyarılmış moleküller floresan şeklinde enerji yayarak temel hale geri dönebilir. Bu sayede, bazı uygun floresan boyalar kullanılarak ve uyarılmış fotosensitizerlerin radyasyonunu izleyerek normal ya da kanserli hücreleri ayırt etmek mümkündür.

2.2. Anodizasyon

2.2.1. Alüminyum (III) Oksit, $[Al_2O_3]$, Alümina

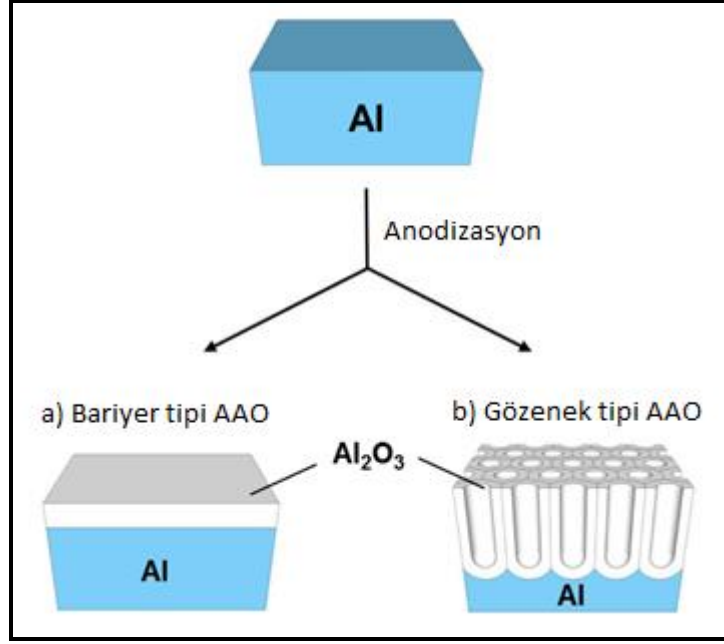
Alüminyum metali yer kabuğunun önemli bir bileşenidir fakat atmosferdeki oksijen ile reaktivitesi nedeniyle diğer elementler ile oluşturduğu bileşikler halinde bulunur. Alüminyum, boksit cevherinin bir bileşenidir ve yaklaşık yüzyıl önce işlenmesi gerçekleştirilmiştir. Sir Humphrey Davy ve fizikçi Hans Christian Oersted'in öncülüğünü yaptığı çalışmanın ardından, Karl Bayer boksitten alümina üretimini geliştirmeyi başarmıştır. Alümina (Al_2O_3), alüminyumun bilenen tek kararlı oksitidir ve ağırlıkça elementin %52.8'ini içerir. Bugün, geniş uygulamaları nedeniyle alüminyum en çok üretilen metallere dendir [49].

2.2.1.1. Alüminyum Oksit Film Türleri

Alüminyum, hava ile kolaylıkla reaksiyona girebilmekte ve üzerinde 2-3 nm kalınlığında doğal bir oksit yapısı anodizasyon işlemi uygulanmaksızın var olmaktadır. Alüminyum üzerinde kendiliğinden oluşan bu yapı, alüminyumun daha fazla oksitlenmeye karşı korumakta ve elektriksel olarak yalıtkanlık sağlamaktadır. İletkenliği yapısında bulundurduğu kusurlar ile sınırlıdır.

Sulu elektrolitlerdeki alüminyum anodizasyon iki farklı form ile anodik oksit filmler oluşturur: gözeneksiz bariyer tipi oksit filmler ve gözenekli tipte oksit filmlerdir (Şekil 2.12) [50]. Elektrolitlerin kimyasal yapısı anodik alüminyum oksitlerin formunu belirler. Elektrolit çözeltisinde hiç çözünmeyen bariyer-tipi oksit film nötr borik asit çözeltisi, amonyum borat ya da tartarat sulu çözeltisi (pH 5-7), etilen glikol içerisinde amonyum tetraborat çözeltisi ve sitrik asit, malik asit ve glikolik asit içeren birçok organik olan elektrolit içerisinde oluşturulur. Elektrolit çözeltisinde çok az çözünen gözenekli-tipi oksit filmi sülfürik asit, fosforik asit, kromik asit ve oksalik asit içerisinde oluşturulur.

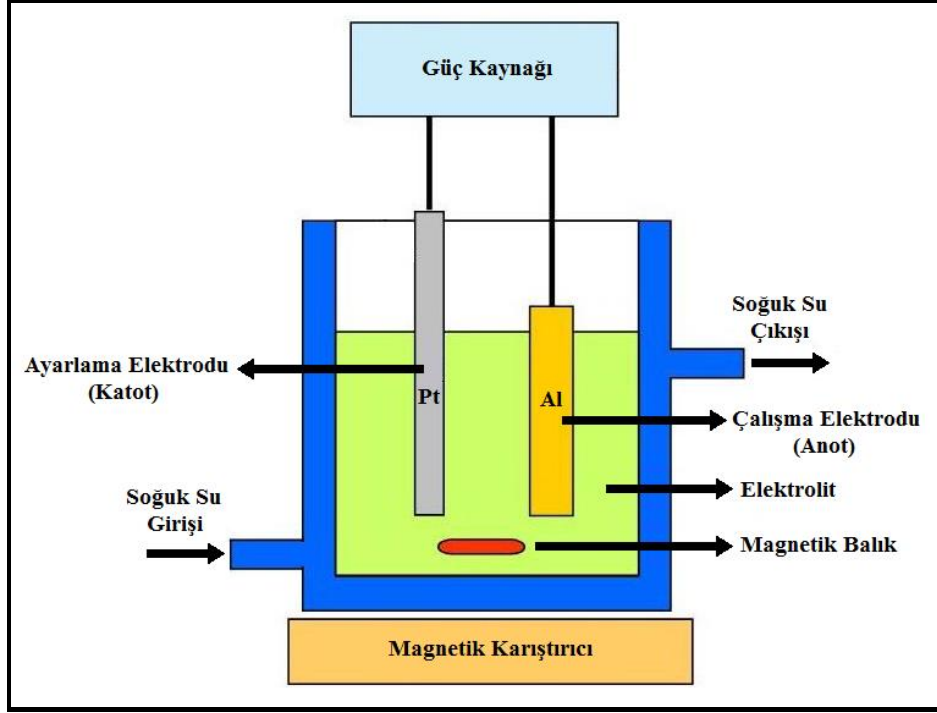
Bariyer-tipi oksitin film kalınlığı sadece anodizasyon voltajı ile kontrol edilebilirken, gözenekli-tipi oksitin kalınlığı film anodizasyon süresi ve akım yoğunluğu ile ayarlanabilir [51].



Şekil 2.12: Bariyer ve gözenek tipi anodizasyon ile oluşturulan iki farklı tür Anodik Alüminyum Oksit (AAO). a) bariyer tipi AAO ve b) gözenek tipi AAO

2.2.1.2. Alüminyum Anodizasyonu

Anodizasyon, metalin (ya da yarı-metalin) örneğin anot olarak kutuplanması sonucu, üzerinde dekoratif ve koruyucu özelliklere sahip oksit film oluşturulmasını sağlayan elektrokimyasal bir işlemdir. Anodik oksidasyon ya da eloksal olarak da bilinen bu işlem, atmosfere ya da oksijen içeren herhangi bir ortama maruz kalan metalin üzerinde oluşan oksit filmin kalınlığını ve yoğunluğunu artırma temeline dayanmaktadır. Anodizasyonun en önemli avantajlarından biri, işlemin çok sade ve ucuz bir şekilde gerçekleştirilebilmesidir [52]. Alüminyumun elektrokimyasal oksidasyon çalışmaları 20. yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Alüminyumun anodik uygulamaları konusundaki ilk çalışmalar, alüminyumun yüzeyinde koruyucu ve dekoratif bir film oluşturma amacına yönelik çalışmalardır [53]. Şekil 2.13'te anodizasyon işlemi için gerekli düzenek verilmiştir.

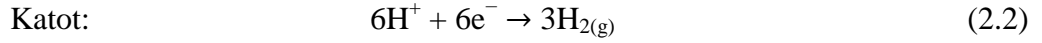
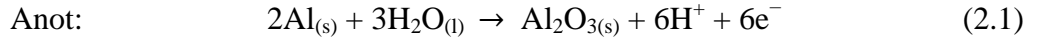


Şekil 2.13: AAO üretmek için kullanılan deneysel ekipmanlar.

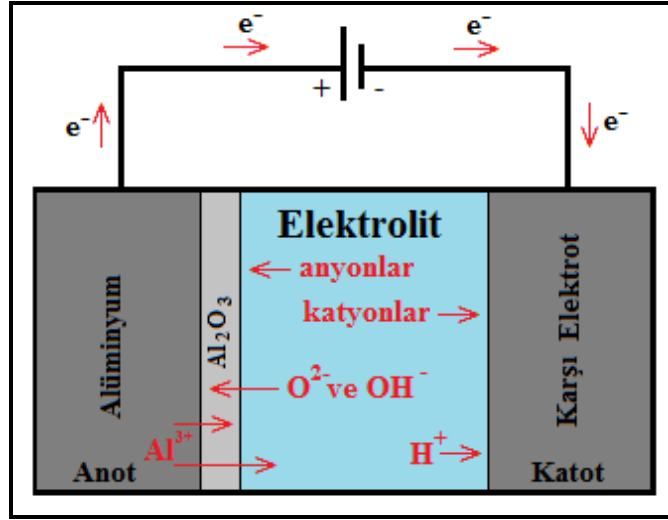
Bir sıvı elektrolit içerisine daldırılan iki iletken katı malzemedan, üzerinde oksit birikimi istenen örnek, anot olarak DC güç kaynağının artı ucuna bağlanır. Diğer iletken malzeme (genelde karbon, kurşun, nikel, paslanmaz çelik ya da platin gibi elektrolitle etkileşmeyen bir malzeme) ise, katot olarak güç kaynağının negatif ucuna bağlanır ve devre tamamlanır. Güç kaynağı açıldığında, elektrolit içindeki anyonlar anot uca doğru harekete zorlanırlar. Bu süreçte elektrolit içindeki oksijen iyonları, yüzeydeki metal atomları ile reaksiyona girerek metal yüzeyinde oksit tabakasının büyümesine sebep olurlar. Oksit tabakası büyürken aynı zamanda elektrolit ile etkileşerek kısmen çözünebildiği için, oksit oluşum hızının çözünme hızından daha büyük olduğu elektrolitlerin seçilmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, büyüyen oksit tabakanın özellikleri, seçilen elektrolite ve ortam koşullarına bağlıdır [52].

Elektrolit olarak sülfürik asit, oksalik asit ya da fosforik asitten oluşan çözeltiler kullanılabilir. Anodizasyon sırasında farklı elektrolitler kullanılsa da gözenek oluşum mekanizması aynıdır. Burada elektrolitin amacı elektriksel iletkenliği sağlamaktır.

Anodizasyon sırasında anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar eşitlik (2.1) ve eşitlik (2.2)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.14'te anodizasyon süreci boyunca ara yüzlerde meydana gelen geçişler gösterilmiştir [49].

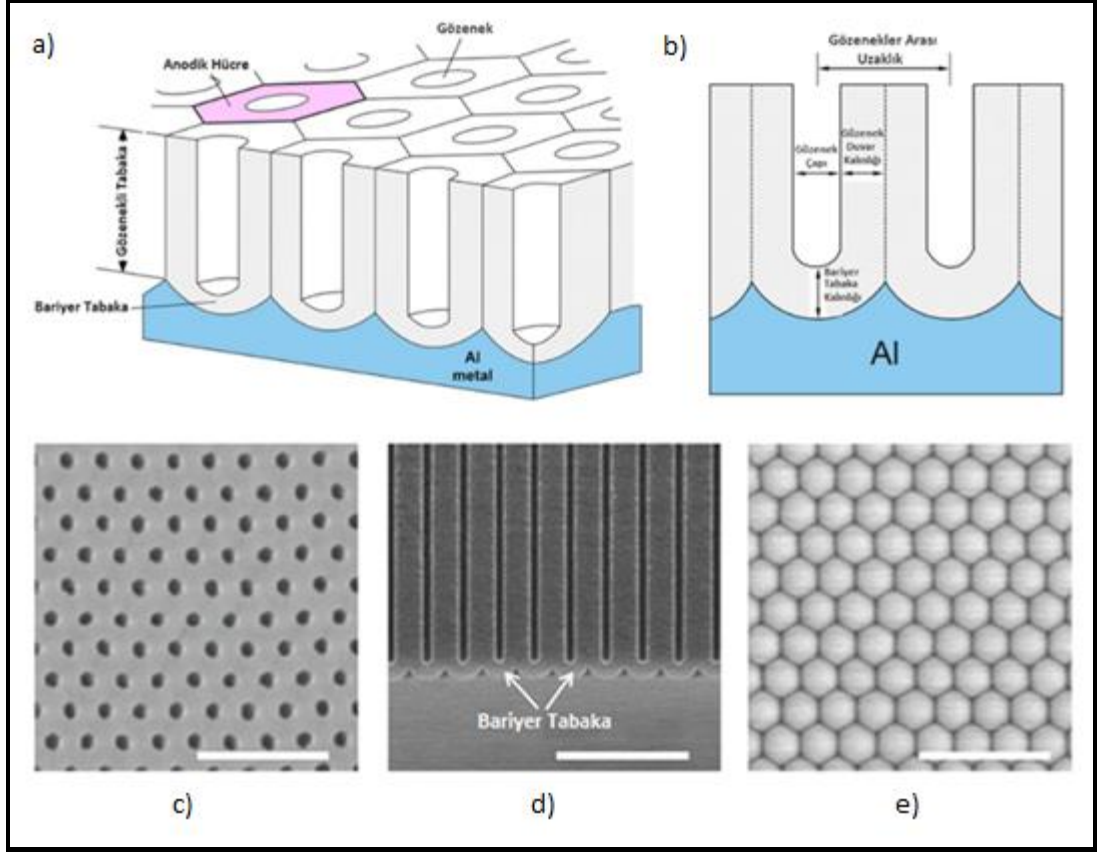


Şekil 2.14: Anodizasyon işlemi sırasında ara yüzlerde meydana gelen geçişler.

2.2.1.3. Anodik Alüminyum Oksit Yapısı

Alüminyumun yüzeyi oksijenle afinitesi nedeniyle ince bir oksit film ile kaplıdır. Bu film zarar gördüğü takdirde hızla kendini yeniler. Alüminyum oksit filmi bir elektrolit hücreinde anot olarak kullanıldığında da üretilebilir. Bu oksit film anodik alüminyum oksit filmi olarak adlandırılır [51].

Şekil 2.15'de AAO gözeneklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınmış yapısı görülmektedir. Gözenekli AAO bal peteğine benzer bir görünüme sahiptir. Alüminyum alt tabaka üzerinde oluşan gözenekli oksit katmanı çok sayıda birbirine paralel gözeneklerin oluşturur. Her silindirik küçük gözenek ve çevresindeki altıgen hücreyi oluşturan oksit metal yüzeye hizalanmıştır [50].



Şekil 2.15: AAO gözeneklerinin şematik olarak gösterimi ve gözenekli AAO'nun SEM görüntüleri. a) şematik, b) şematik gösterimi, c) üst yüzeyi, d) bariyer tabaka ve e) alt yüzeyini gösteren gözenekli AAO'nun SEM görüntüleri.

Anodizasyon koşulları değiştirilerek gözenek çapı kolayca kontrol edilebilir. Hatta gözenek çapı yüzlerce nanometreden birkaç nanometre arasında değişebilir. Kontrollü boyut gözeneklerin paralel büyümesi anodize malzemenin kalınlığı boyunca devam edebilir. Anodizasyon parametrelerini ayarlamak gözenek yapısının özelliklerini doğrudan etkiler. Anodizasyon gerilimi, elektrolit tipi, konsantrasyon ve sıcaklık gözenek yapının geometrisi ve kendi kendine sıralanma sürecini kontrol etmek için en kritik parametreler olarak kabul edilebilir. Gözeneklerin düzenlenmesi sürecinde kullanılan geleneksel anodizasyon yöntemi oldukça düzensizdir. Fakat, Masuda ve Fukuda iki adımlı anodizasyonu ortaya koymuştur ki bu yöntemi kullanarak kontrol edilebilir bir şekilde çok düzenli altıgen gözenekler kolayca elde edilebilir [54].

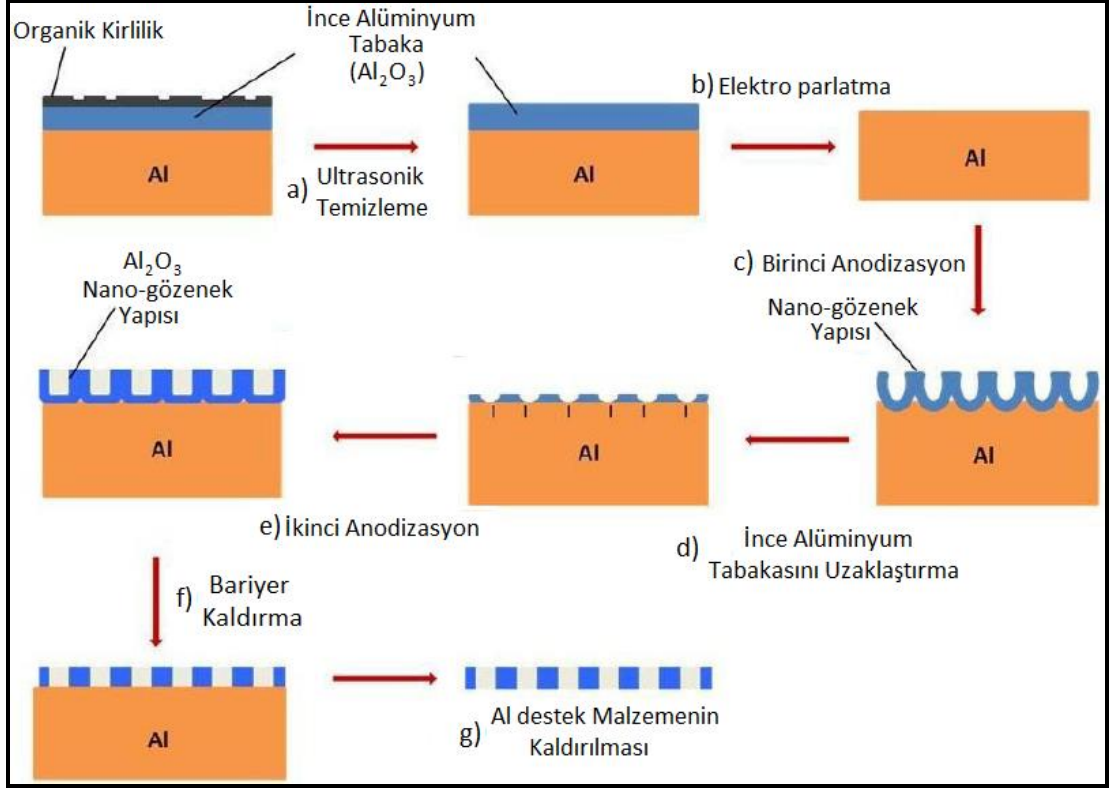
2.2.2. Gözenekli Anodik Alüminyum Oksit Film Üretimi

Metal yüzeylerin korunması ve dekorasyon için alüminyum anodizasyon, gözenekli anodik alüminyum oksit üzerinde ilk patent 1898 yılında kabul edildiğinden beri yüzyıldan daha fazla zamandır endüstride yaygın olarak kullanılır [55]. İnsanlar, kontrol edilebilir boyutlarıyla düzenli gözeneklere ulaşmak amacıyla anodizasyon şartlarını optimize etmek için oldukça kapsamlı çalışmalar yapmıştır. Anodizasyon gerilimi, elektrolit tipi, konsantrasyon ve sıcaklık, gözenek oluşturma işlemi ve elde edilen gözenekli yapılarının boyut ve şekilleri kontrol etmek için en kritik parametrelerdir.

1995 yılında H. Masuda ve K. Fukuda tarafından keşfedilen iki adımlı anodizasyon yöntemi kullanılarak düzenli anodik alüminyum oksit, çok dar gözenek boyutuna sahip düzenli yapıların sentezinde bir çığır açmıştır. Şekil 2.16'de şematik olarak gösterilen bu metodda, ilk anodizasyon aşamasından sonra elde edilen gözenekli oksit katmanı yapısı kaldırılır ve ikinci anodizasyon süresince daha iyi düzenlenmiş gözeneklerin oluşumunu sağlar [49].

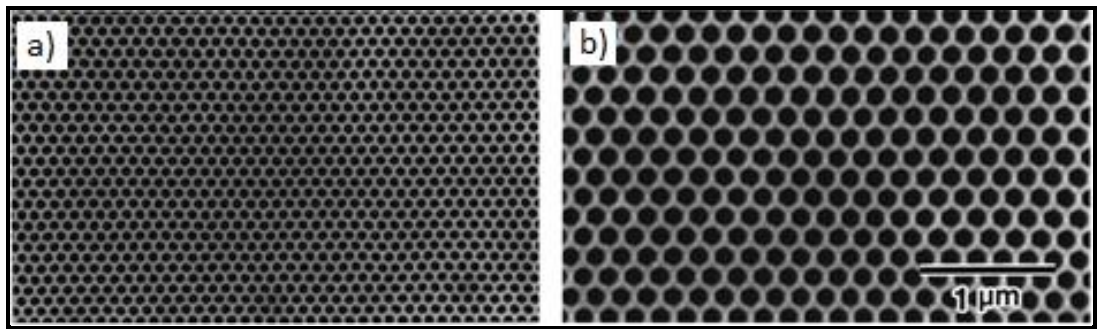
1995 yılında Masuda ve Fukuda 160 saat gibi uzun bir anodizasyon süresi sonunda daha düzenli hücre yapısına sahip, bal peteği görünümlü alümina yapılar elde etmişlerdir. Bu yüksek düzene sahip gözenekleri polimetil metakrilit (PMMA) polimeri ile doldurup bunu bir şablon olarak kullanarak metal ile kaplamışlardır. Bu işlem sonucunda nano boyutlu delik yapıları, metal (platin ve altın) üzerinde üretilmiştir. Bu teknik yüksek düzende hegzagonal gözeneklerin hazırlanmasına izin verirken aynı zamanda gözenek dağılımındaki düzenin ve gözenek geometrisinin kontrol edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca bu yöntem ile alüminanın, düşük mekanik dayanımı, kimyasal ve termal kararsızlığı gibi dezavantajları yok edilmiştir.

İki adımlı anodizasyon işleminde, anodizasyonun ilk adımı alüminyum yüzeyine düzgün gözenekli kalıplar çıkarırken, ikinci adım bu kalıplar üzerine oluşturulacak gözeneklerin yüksek düzende olmasını sağlamaktadır. Uygun anodizasyon gerilimi ve elektrolit kullanıldığında, düzgün altıgen yapıda gözenekli alüminyum oksit filmler kolaylıkla üretilebilmektedir. Ayrıca, anodizasyon zamanının arttırılmasının gözenek düzenini arttırdığı da yapılan deneylerle tespit edilmiştir [54].



Şekil 2.16: H. Masuda ve K. Fukuda tarafından geliştirilen iki adımlı anodizasyon sürecinin şematik gösterimi. a) ultrasonik temizleme, b) kimyasal temizleme, c) I. anodizasyon, d) dağlama, e) II. anodizasyon, f) bariyer kaldırma, g) Al'un çözülmesi.

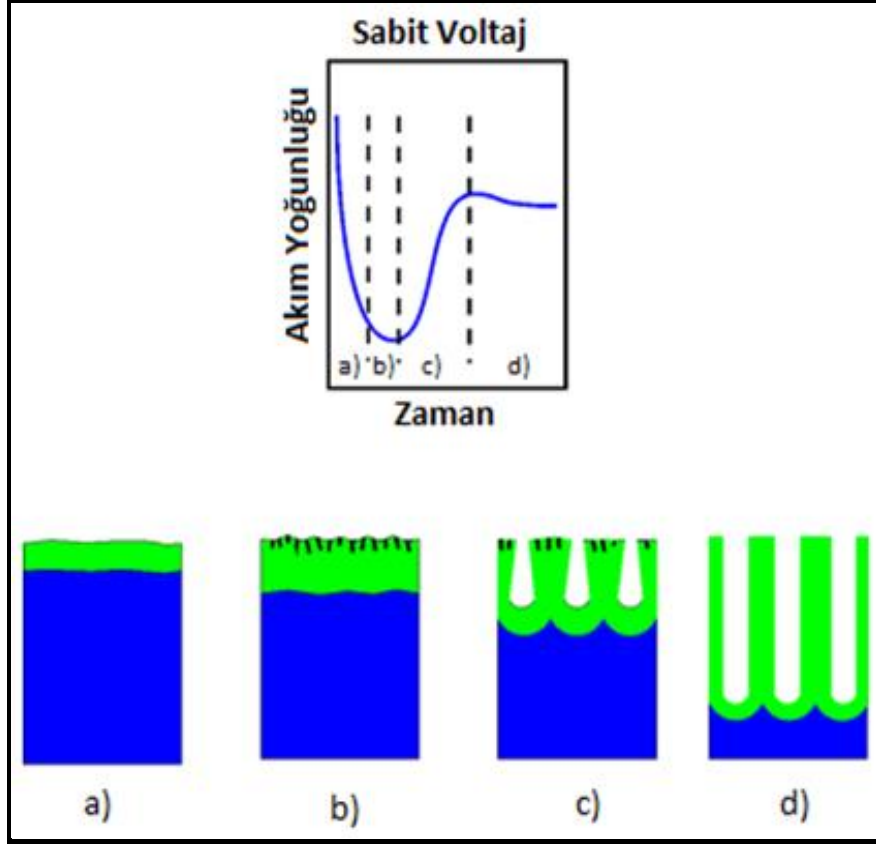
Şekil 2.17'de görüldüğü gibi mikrometre ölçeğinde mükemmel altıgen düzende anodik alümina yapılar Masuda ve arkadaşları tarafından yine iki adımlı anodizasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir [56].



Şekil 2.17: Değişik boyutlardaki AAO yapıların SEM görüntüleri. a) küçük gözenekler ve b) büyük gözenekler.

2.2.2.1. Gözenek Oluşum Mekanizması

Gözenekli AAO oluşumu sırasındaki akım yoğunluğu profilleri Şekil 2.18'da gözlenmektedir. Şekil 2.18.a)'da anodizasyonun ilk aşaması gösterilmektedir. Bu aşamada akım yoğunluğu zamanla hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu azalma alüminyum üzerinde yüksek dirençli bir oksit filmin (bariyer film) hızlıca büyüdüğünü göstermektedir. Akımın düşme zamanı ve kararlı akım yoğunluğu, uygulanan voltaj, sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu gibi anodizasyon koşullarına bağlıdır. Anodizasyonun ikinci aşamasında yani Şekil 2.18.b)'de gösterildiği gibi akımın azalması yavaşlamaktadır. Azalmadaki bu yavaşlama oksitin belli bir kalınlığa geldiğini, iyonların göç etmelerinin zorlaştığını göstermektedir. Anodizasyonun üçüncü aşamasında yani Şekil 2.18.c)'de gösterildiği gibi akım artmaktadır. Bu artma yüksek dirençli bariyer filmin parçalanarak gözenekli yapının inşa edilmeye başladığını göstermektedir. Anodizasyonun dördüncü aşamasında yani Şekil 2.18.d)'de akım zaman içinde azalmakta ve daha kararlı bir hal almaktadır. Bu aşamada gözenekli alümina oluşumu kararlı bir haldedir. Kararlı durumda gerçekleşen film büyümesinde film çözünmesi ve yeni film oluşumu dinamik bir dengededir [57].



Şekil 2.18: Gözenekli alümina oluşumunda akımın zamanla değişimi ve gözenek oluşumu. a) oksit büyümesi, b) gözenek başlaması, c) gözenek büyümesi ve d) denge durumu.

2.2.2.2. Anodizasyonu Etkileyen Parametreler

- Potansiyel

Uygulanan potansiyel (U), gözenekli alüminanın kendiliğinden düzenli oluşumu için önemli faktörlerden biridir. Gözenekler arası mesafe (D_{int}), yaklaşık $2.5 \leq k \text{ (nm/V)} \leq 2.8$ bir orantı sabiti k ile uygulanan potansiyel orantılıdır.

$$D_{int} = kU \quad (2.3)$$

Ek olarak, bariyer tabakasının kalınlığı gözenekler arası mesafenin yaklaşık yarısı olarak tahmin edilebilir.

$$D_{int} = 2D_B, \text{ (} D_B \text{ bariyer katmanı kalınlığı)} \quad (2.4)$$

- Elektrolit Türü ve Konsantrasyonu

Belirli bir potansiyel için elektrolit türü ve konsantrasyonu düzgün bir gözenek büyümesi gerçekleşecek şekilde uygun olarak seçilmelidir. Elektrolit türünün seçimi sınırlıdır. Genellikle, alüminyum anodizasyon düşük potansiyel aralığında (yaklaşık 5 ~ 40 V) sülfürik asit, orta potansiyel aralığında (yaklaşık 30 ~ 120 V) oksalik asit ve yüksek potansiyel aralığında (yaklaşık 80 ~ 200 V) fosforik asit içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu kısıtlama, elektrolitin iletkenliği ve pH değerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, alüminyum yüksek potansiyelde sülfürik asit içinde anodize edilirse, oksit tabakasında bozulma gerçekleşir. Ek olarak, elektrolitin pH değeri gözeneklerin boyutunu belirler. Düşük pH daha küçük bir gözenek boyutuna neden olur. Bu nedenle, büyük bir gözenek çapı sülfürik asit kullanılarak ve küçük gözenek çapı sülfürik asit kullanılarak elde edilir.

- Sıcaklık

Anodizasyon sırasında, sıcaklık asidik olan elektrolit içerisinde oksit yapısının çözünmesini önlemek amacıyla oda sıcaklığından düşük tutulmalıdır. Örneğin, oksalik asit içinde 40 V'da 5 ~ 18°C'de ve fosforik asit içerisinde 195 V'da 0 ~ 2 °C'de gerçekleştirilir. Mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta çalışmanın ikinci bir nedeni, anodizasyon sırasında gözeneklerin alt kısmındaki lokal ısınmayı önlemek içindir. Lokal ısınma gözeneklerin alt kısmında homojen olmayan bir elektrik alan dağılımına neden olur. Aslında, gözenekli alümina sıcaklık kontrolsüz oluşturulursa oksit filmde çatlaklar ve patlamalar oluşur. Ek olarak, gözenekli alümina büyüme hızı sıcaklıktan etkilenir. Düşük sıcaklıkta büyüme oranında düşüktür.

- Alüminyum Levhanın Saflığı

Yüksek saflıkta alüminyum (\geq %99,99) düzenli ve homojen alüminyum oksit şablonlar elde etmek için tavsiye edilir. Düşük saflıkta alüminyum taban malzeme olarak kullanıldığında, alüminyumda bulunan safsızlık alüminyumdan farklı hacim genişleme katsayılarına sahip olduklarından anodizasyon hatalarına yol açar.

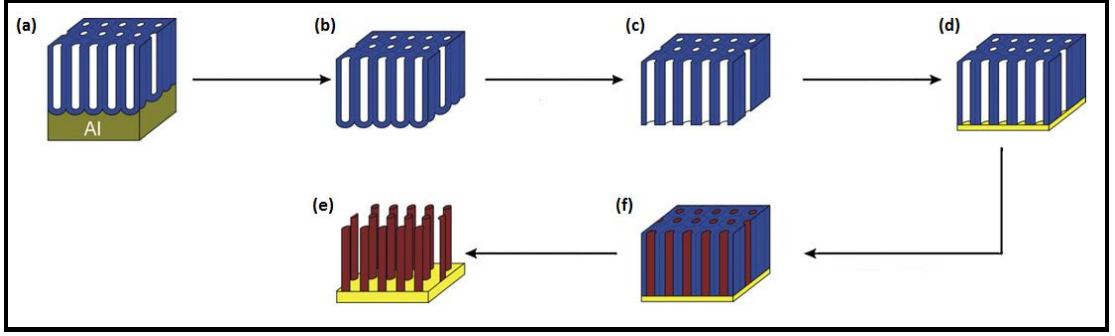
- Diğer Önemli Parametreler

Yukarıda sayılan parametrelere ek olarak, tavlama, elektro-parlatma ve birinci anodizasyon zamanı düzgün gözenekler elde etmek için dikkate alınması gereken önemli parametrelerdir.

- Alüminyum tabaka büyük bir tane büyüklüğü elde etmek üzere erime noktasının altında tavllanır. Genellikle, tavlama işlemi 500°C 'de 3 saat gerçekleştirilir. (Alüminyumun erime noktası 680°C 'dir.)
- Yüzey pürüzlüğü elektro-parlatma ile düzeltilir. Genellikle, elektro-parlatma 1 ~ 4 dakika arasında gerçekleştirilir.
- Birinci anodizasyon zamanı alümina gözeneklerin boyutunu etkiler. Bu etkinin büyüklüğü birinci anodizasyon zamanıyla artar [60],[68].

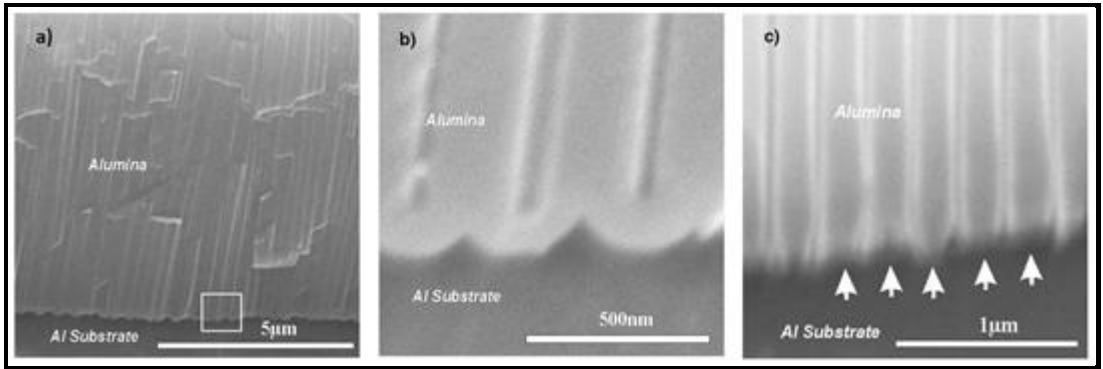
2.2.3. Bariyer Kaldırma

Son zamanlarda, gözenekli şablonlar doldurularak nanotel ve nanotüp üretimi için en hızlı ve kontrol edilebilir bir yol olan elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılmaktadır. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılacağı zaman şablon olarak AAO üretilen haliyle kullanıldığında bazı dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajların en önemlisi, gözeneklerin altı ile Al tabaka arasındaki bir alüminyum oksit bariyer tabakasıdır. Bu bariyer tabakası iletken olmadığından bariyer tabakasını kaldırarak elektrokimyasal biriktirme için gerekli olan iletkenlik sağlanmalıdır. Bariyer tabakasını elektrokimyasal biriktirme için uygun hale getirmekte kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Şekil 2.19'da şematik olarak gösterilen şekilde alüminyum taban malzeme doygun HgCl_2 çözeltisinde ya da doygun $\text{HCl} + \text{CuCl}_2$ çözeltisinde kimyasal olarak çözülür. Daha sonra, alüminyum oksit bariyer tabakası H_3PO_4 çözeltisinde kimyasal aşındırma işlemiyle uzaklaştırılır. Son olarak, alüminyum oksitin bir tarafına iletken tabakayı oluştururacak olan Au püskürtme yöntemiyle kaplanarak elektrokimyasal biriktirme yöntemi için hazır hale gelmiştir [61].



Şekil 2.19: AAO şablonu kullanılarak nanotel üretimi. a) İki adımlı anodizasyon ile AAO şablon, b) Al'un çözülmesi, c) Bariyer tabakanın çözülmesi, d) Au'nun püskürtülmesi, e) AAO şablon gözeneklerine elektrokimyasal biriktirme ve f) AAO şablonun çözülmesiyle nanotel dizilerin eldesi.

Bariyer kaldırma işleminde kullanılan diğer bir yöntem ise, standart yöntem ile II. anodizasyon işleminin sonuna kadar aynı işlemler uygulanır. II. anodizasyonu takiben anodizasyon potansiyeli düşürülür. Aynı elektrolit içerisinde önceki akım yoğunluğu yarıya indirilir ve yeniden anodizasyon işlemi uygulanır. Bu işlem denge durumuna ulaşana kadar uygulanır. Bu şekilde, potansiyelin kademeli olarak düşürülmesiyle bariyer tabakası inceltir ya da tamamen kaldırılmış olur. Şekil 2.20'de bariyer tabakasının ve bariyer tabakasının kaldırıldıktan sonraki görüntüleri verilmiştir [62].



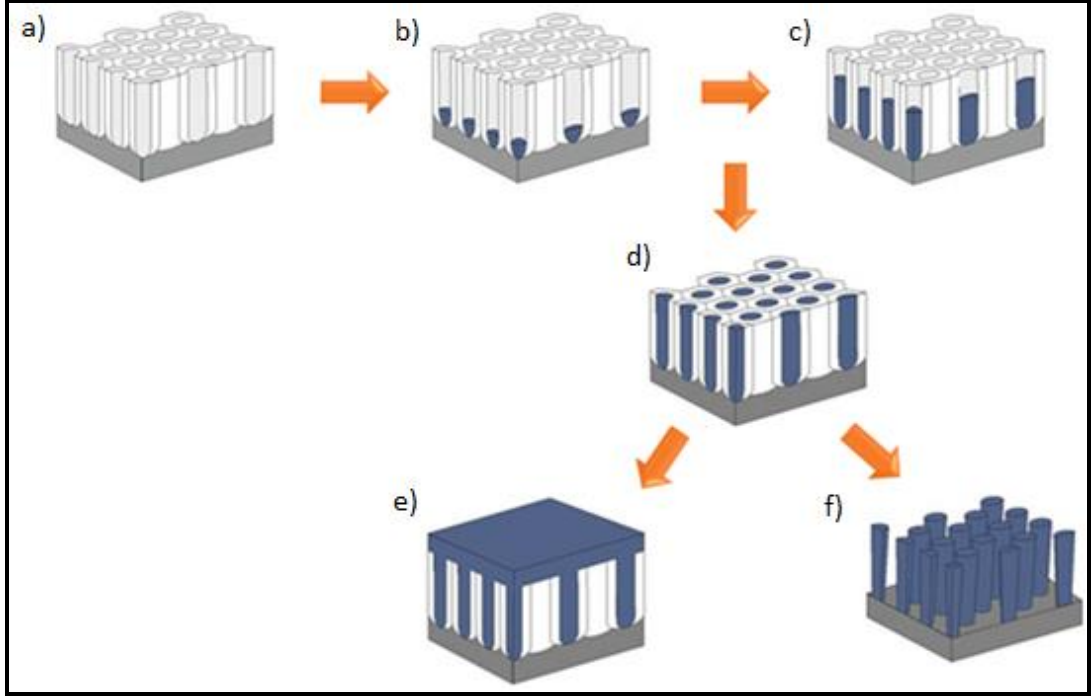
Şekil 2.20: Bariyer tabakası tamamen kaldırılan şablonun önce ve sonraki SEM görüntüleri. a) Alüminyum bariyer tabakasının kaldırılmadan önce AAO filmin kesiti, b) Beyaz kare ile işaretlenen bölgenin kesiti ve c) Bariyer tabakası tamamen kaldırıldıktan sonra AAO filmin kesiti.

2.2.4. Elektrokimyasal Biriktirme

Possin, 40 nm kalınlığında ve 15 mikron uzunluğunda Sn, In, Zn nanoteller elde etmek için mika şablonun içine metalin elektrokimyasal biriktirmesini ilk kez uygulamıştır.

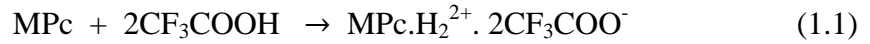
Anodik alüminyum oksit şablon malzeme organik ya da inorganik nanotel üretimi gerçekleştirmek için vakum buharlaştırma, vakum altında santrifüj etkisi ile gözenekleri doldurma, elektrokimyasal biriktirme (ECD), atomik tabaka biriktirme (ALD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), sol-jel biriktirme gibi farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasında hızlı, kolay, ucuz, özel ekipman gerektirmemesi, vakuma ihtiyaç duyulmaması ve kontroledilebilir olması adına elektrokaplama yöntemi önem arz etmektedir [63].

Bu süreç, bariyer kaldırma işleminin gerçekleşmesiyle alüminyum oksitin şablon olarak kullanılmasıyla başlamaktadır (Şekil 2.21.a)). Gözenekler elektrokimyasal biriktirme ile şablonların alt kısımdan kontrollü bir şekilde büyümeye başlamaktadır. (Şekil 2.21.b), c), d)). Elektrokimyasal biriktirmeye bir süre daha devam edilerek AAO şablon yüzeyinde birikmesi sağlanabilmektedir (Şekil 2.21.e)). AAO gözenekleri doldurulduktan sonra alüminyum oksitler çözülerek alüminyum taban malzeme üzerinde nanoteller elde etmek mümkündür (Şekil 2.21.f)) [62].



Şekil 2.21: Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile nanotel üretimi şematik gösterimi. a) AAO şablon, b), c), d) Kontrollü elektrokimyasal biriktirme, e) Elektrokimyasal biriktirmeye devam ederek malzemenin AAO yüzeyde birikmesi ve f) Alüminyumun çözülerek nanotel üretimi.

Metalli ftalosiyanın elektrokimyasal olarak kaplanabilmesi için kloroform gibi uygun bir çözücü içerisinde çözdükten sonra uygun miktarda sülfürik asit ya da trifloroasetik asit gibi kuvvetli asit ilavesiyle protonize edilmesi gerekir. Asit ilavesiyle protonize etmenin yanı sıra ftalosiyanın çözünmesine yardımcı olur. Metalloftalosiyanın bileşiğinin protone edilmesine dair eşitlik (1.1) ve (1.2)'de verilmiştir [5].



2.2.5. Yapı Aydınlatma

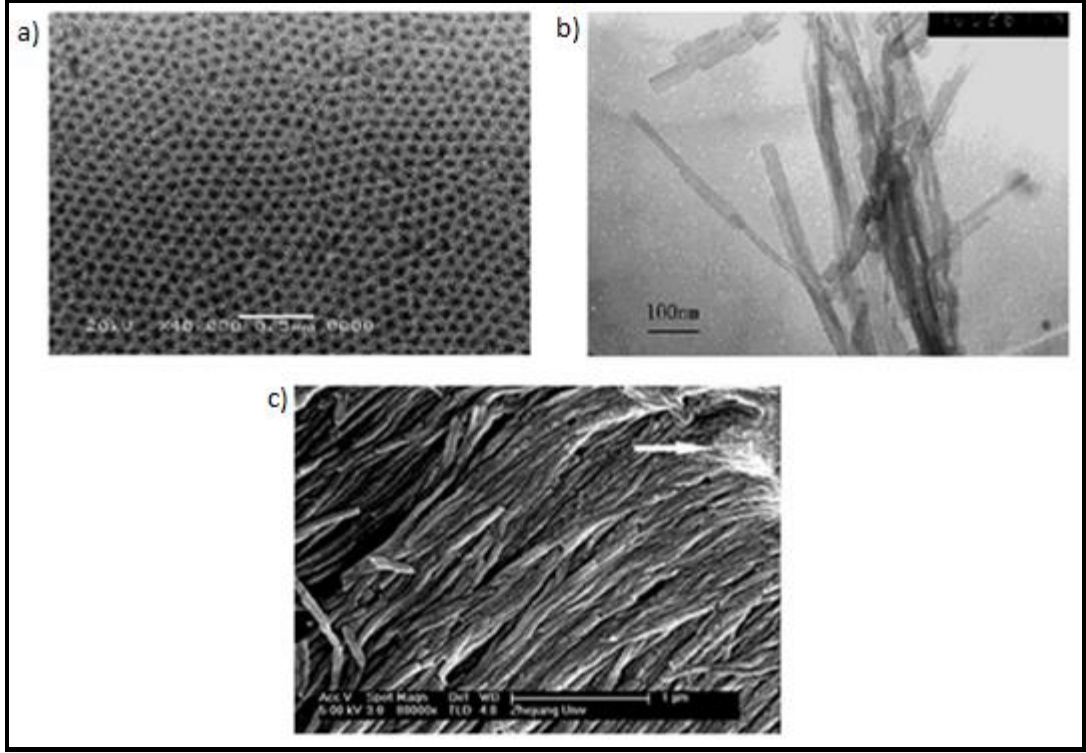
AAO şablonların morfolojileri ile AAO şablonlar içerisine doldurulan malzemelerin karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) cihazları kullanılmaktadır. SEM ve TEM ile

yüksek büyütmelemlerde numune üzerinde işlem ve analizler yapılabılen görüntüler elde edılebılmektedir.

2.2.6. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

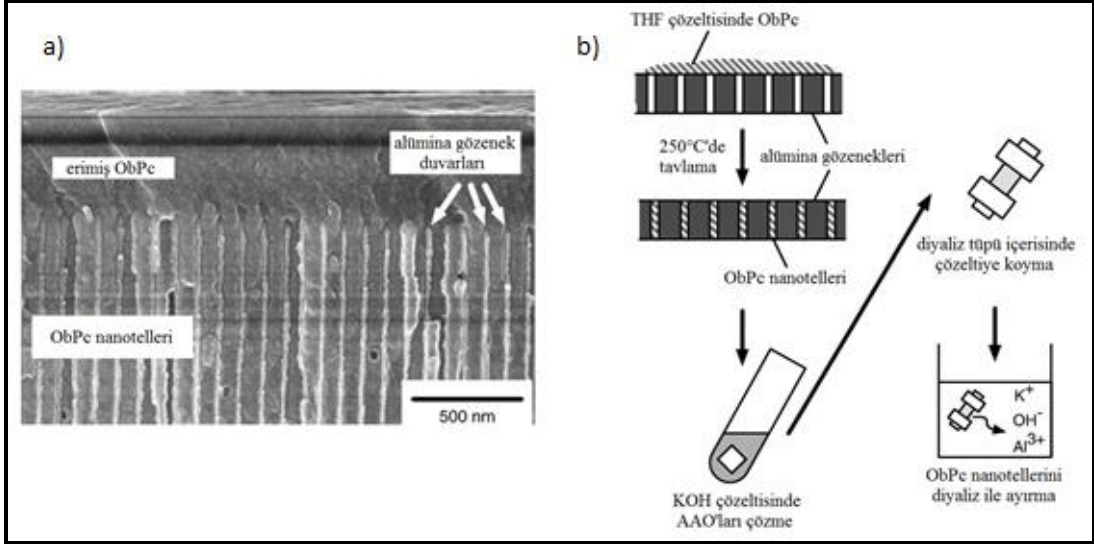
Literatürde bulunan ve bu tez çalışmasına benzer olarak değişik yöntemlerle ftalosıyanınlerden nanotel yapıımı ile ilgili çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Süstitüe olmamış bakır ftalosıyanın (CuPc) nanotelleri gözenekli anodik alüminyum oksit (AAO) şablonu kullanarak elektrokımyasal biriktirme yöntemi ile ilk kez 2005 yılında Chen ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [2]. Bu çalışmada, AAO şablonları 25°C'de %5'lik oksalik asit çözeltisi içerisinde yüksek saflıkta alüminyum levha anodizasyon ile büyütülmüştür. Anodizasyondan belirli bir süre sonra, anodizasyon potansiyeli 40 V'dan 20 V'a aşamalı olarak 1V/dk hızla düşürülmüştür ve daha sonra bariyer açma amacıyla yaklaşık 0.5 V/dk hızla 3 V'un altına düşürülmüştür. Ticari olarak satın alınan süstitüe olmamış CuPc elektrokımyasal biriktirmede kullanılmak üzere kloroform içerisinde 10^{-4} M konsantrasyonunda çözeltisi hazırlanmıştır ve CuPc'yi protone etmek için 0.5 mL CF₃COOH kullanılmıştır. Elektrokımyasal biriktirme anot olarak grafit ve katot olarak Al kullanılarak 15-30 V potansiyel uygulanmasıyla 5-30 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. CuPc nanotellerin TEM görüntülerini (Şekil 2.22.b)) elde etmek için, oda sıcaklığında 1 saat boyunca 0.1 M NaOH sulu çözeltisinde AAO şablonu çözülerek CuPc nanotelleri serbest bırakılmıştır ve alkol içerisinde dağıtıldıktan sonra santrifüj ile nanoteller elde edilmiştir. CuPc nanotellerin FESEM görüntülerini (Şekil 2.22.c)) elde etmek için, AAO şablon Al alt tabaka yukarı bakacak şekilde temiz bir cam plakaya yapıştırılmıştır ve sonra alt tabakanın ayrılması için 1 M CuCl₂ sulu çözeltisi içine daldırılmıştır ve ardından AAO'lerin eritilmesi için 1 saat boyunca 2 M sulu NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmiştir.



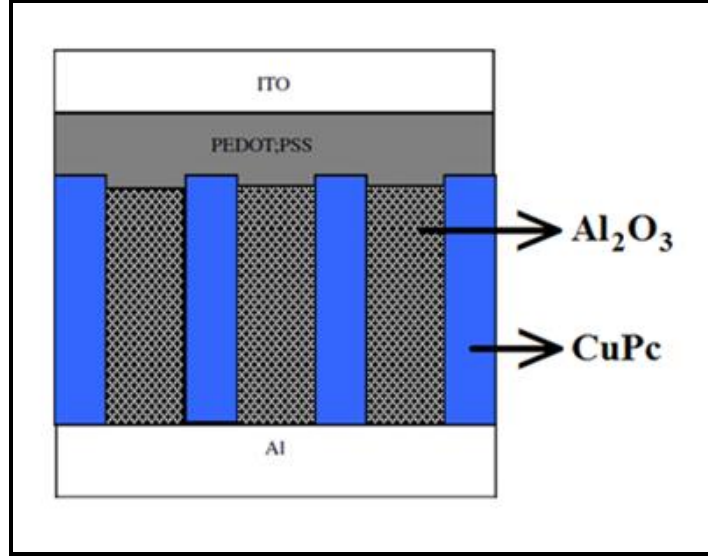
Şekil 2.22: Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki SEM ve TEM görüntüleri. a) Boş AAO şablon kesitinin SEM görüntüsü, b) CuPc nanotellerin TEM görüntüleri ve c) CuPc nanotellerinin SEM görüntüleri.

Takami ve arkadaşları daha önce literatürde bulunan 1,4,8,11,15,18,22,25-oktabütoksi-29H,31H-ftalosiyenin (ObPc) bileşimini sentezlemişlerdir [64]. 2 mg ObPc 20 μ L THF çözülmüştür ve bu çözeltilerden 2 μ L alınarak AAO şablon yüzeyine koyulmuştur. Bu şablon 1 saat boyunca oda sıcaklığında havada kurutulmuştur ve daha sonra ObPc (e.n. 221°C)'yi eritmek için ve THF'i uzaklaştırmak için N_2 atmosferi altında 30 dk boyunca 250°C'de ısıtılmıştır. Erimiş olan ObPc AAO gözeneklerine dolmuştur ve nanoteller oluşturulmuştur. Şekil 2.23.a)'da ObPc ile doldurulmuş AAO şablonun bir kesitinin SEM görüntüsünü gösterilmiştir. ObPc ile dolu olan AAO şablonu 1 gece boyunca 1 M'lık KOH çözeltisi içerisinde AAO'ların tamamen çözünmesi için bekletilmiştir. Elde edilen çözelti K^+ , Al^{+3} , OH^- ve ObPc nanotellerini içermektedir. Diyaliz yöntemi kullanılarak bu çözeltilerden nanoteller ayrılırlar (Şekil 2.23.b)).

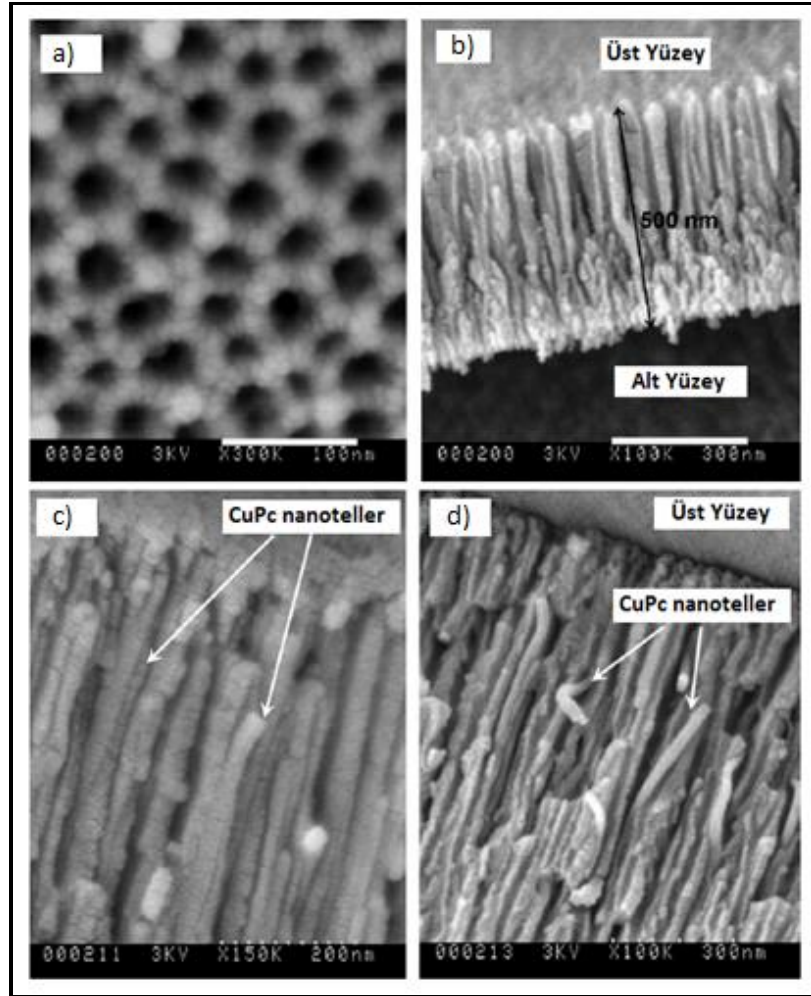


Şekil 2.23: Takami ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada üretilen nanotellerin SEM görüntüsü ve kullanılan yöntemin şematik gösterimi. a) ObPc ile doldurulan AAO şablonun SEM görüntüsü ve b) ObPc nanotellerin elde edilmesi ve ayrılmasında kullanılan yöntemin şematik gösterimi.

Singh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, AAO şablonlar oda sıcaklığında katot olarak platin kullanılarak iki adımlı anodizasyon yöntemiyle üretilmiştir. Elektrolit olarak 0.3 M oksalik asit kullanılmıştır [65]. Bariyer tabakası kaldırma işlemini voltajı düşürerek gerçekleştirilmiştir. Hazır hale gelen AAO şablonun gözeneklerine CuPc elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Elektrolit olarak CuPc çözeltisi kloroform ile hazırlanmıştır ve 1 mL CF_3COOH eklenerek protone olması sağlanmıştır. Platin elektrot anot olarak ve AAO şablon ise katot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme 15-30 V'da DC uygulanarak 1 V/dk olacak şekilde kademeli olarak artırılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal biriktirme sonrası yüzeyde biriken CuPc'i gidermek için DMF çözücüsü kullanılmıştır. Gözeneklerine CuPc biriktirilmiş olan AAO şablon 5 saat boyunca vakum altında 300°C'de tavlansmıştır. Daha sonra, CuPc nanotellerine iletkenlik sağlamak amacıyla üst kısma ITO (İndiyum/Kalay Oksit) püskürtülerek ince bir tabaka elde edilmiştir (Şekil 2.24). Böylece, bu oluşturulan Schottky diyotların akım-potansiyel karakteristikleri ölçülmüş ve analiz edilmiştir.



Şekil 2.24: AAO şablonunun ve CuPc nanotel arasındaki Schottky diyotların şematik cihaz görünümü.



Şekil 2.25: AAO şablonunun ve üretilen nanotellerin SEM görüntüleri. Al şablonunun a) üstten ve b) kesitten SEM görüntüleri, elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile elde edilen CuPc nanotellerin kesitten c) ve d) SEM görüntüleri.

Chen ve arkadaşlarının bu konuda yapmış oldukları benzer çalışmada sandviç ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır [5]. Sandviç yapısına sahip olan europyum bisftalosiyanın (EuPc_2) kendileri tarafından sentezlenmiştir. Elektrolit çözeltisi 20 mL EuPc_2 içerisine 0.5 mL CF_3COOH eklenerek hazırlanmıştır. Katot olarak ITO ve anot olarak grafit kullanılmıştır. Karşılaştırma yapmak için düşük ve yüksek konsantrasyonda iki farklı elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. EuPc_2 film kaplamaları, oda sıcaklığında 60 V potansiyel uygulanarak her iki konsantrasyon içinde farklı kaplama sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal biriktirme işleminden sonra EuPc_2 filmler 4 saat boyunca 80°C altında kurutulmuştur. Farklı konsantrasyon ve farklı kaplama sürelerinde 1D nano yapılar elde edilip SEM görüntüleri alınmıştır.

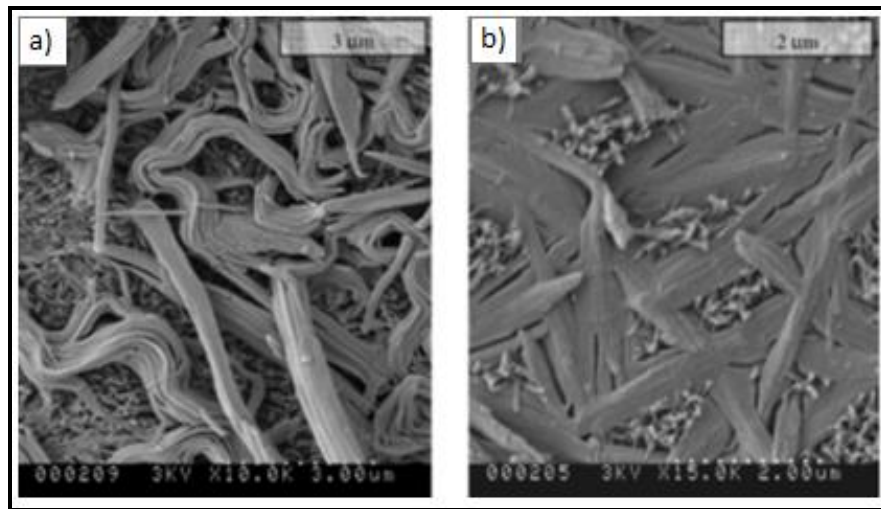
Aynı grubun başka bir çalışmasında kendileri tarafından sentezlenen erbiyum bisftalosiyanın (HErPc_2) kullanılmıştır [66]. Elektrolit çözeltisi olarak aynı şekilde 20 mL kloroform içerisinde HErPc_2 çözeltisi hazırlanmış ve protone etmek için 0.5 mL CF_3COOH kullanılmıştır. Katot olarak ITO ve anot olarak grafit kullanılmıştır. EuPc_2 film kaplamaları, oda sıcaklığında sabit bir potansiyelde farklı kaplama sürelerinde ve sabit bir kaplama süresinde farklı potansiyeller uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal biriktirme işleminden sonra HErPc_2 filmler 1 saat boyunca 80°C altında kurutulmuştur. Farklı potansiyel uygulanması ve farklı kaplama sürelerinde elde edilen nanotellerin SEM görüntüleri alınmıştır.

Yang ve arkadaşlarının benzer bir çalışmasında, kendileri tarafından sentezlenen alüminyum ftalosiyanın kullanılmıştır [7]. Elektrolit olarak dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözülmüş ve protone etmek amacıyla CF_3COOH (25:1, v/v) kullanılmıştır. DMSO içerisinde alüminyum ftalosiyanın için farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Alüminyum ftalosiyanın ince filmleri anot ve katot olarak kullanılan saydam ITO cam yüzey üzerine dikey daldırılması ile farklı alüminyum konsantrasyonlarıyla biriktirme yapılarak elde edilmiştir. Uygulanan potansiyel 0.1-10 V arasında ve 0.1-10 mA arasında değiştirilmiştir. Elektrokimyasal biriktirme işleminden sonra alüminyum ftalosiyanın ince filmleri bir gün boyunca 80°C 'de vakum altında tavlansmıştır. Elektrokimyasal biriktirme yöntem ile hazırlanan 1D alüminyum ftalosiyanın nanoyapıları SEM ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26: Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada üretilen alüminyum ftalosiyanın nanoyapısının SEM görüntüsü.

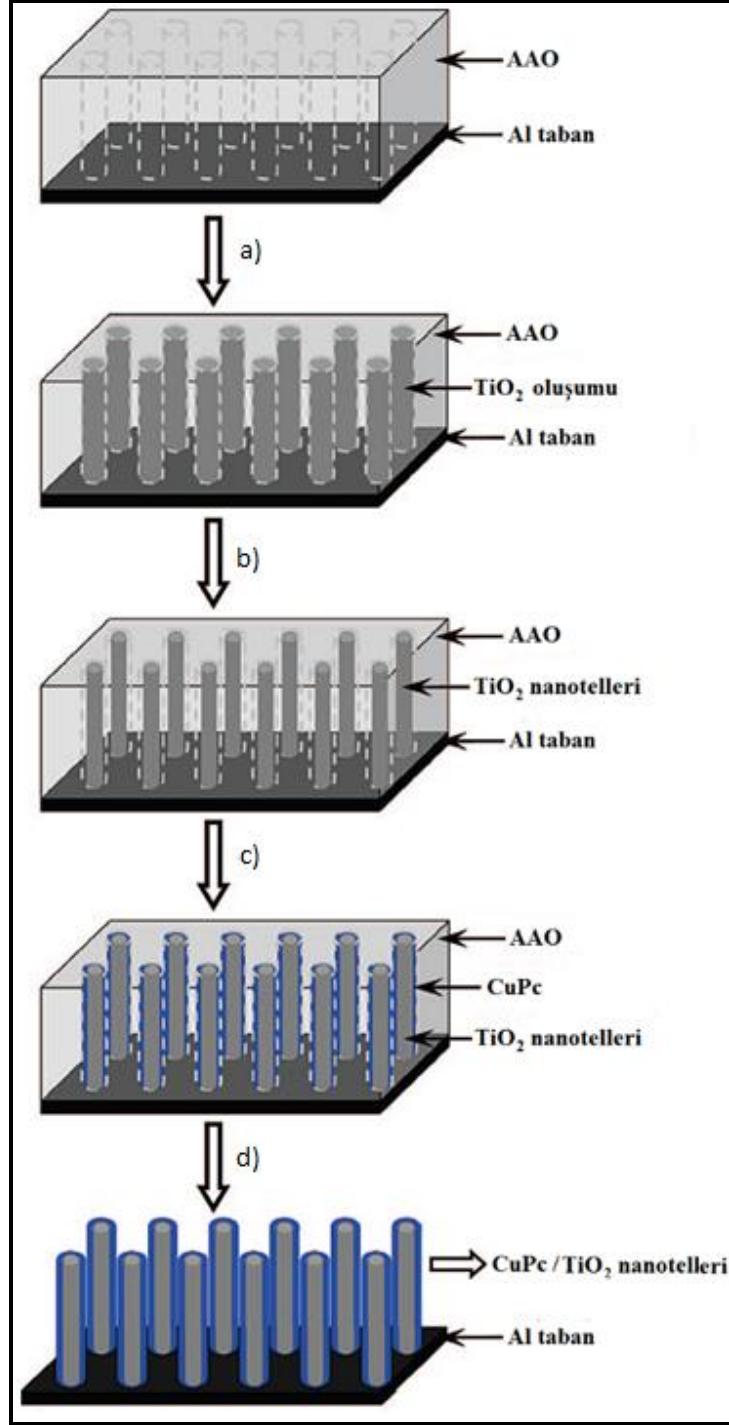
ITO kullanarak elektrokimyasal biriktirme yapan Singh ve arkadaşlarının başka bir çalışmasında, 40 mg ticari CuPc kullanılarak elektrokimyasal biriktirme yapılmıştır [67]. Karşıt elektrot olarak Pt kullanılmıştır. Elektolit olarak 150 mL CuPc çözeltisi ve protone etmek için 5 mL CF_3COOH kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme işlemi 4 saat süresi için 0 V ve 2 saat süresi için 120 V potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal biriktirme işleminden sonra CuPc ince filmleri 6 saat boyunca $200^\circ C$ 'de vakum altında tavlansmıştır. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile hazırlanan CuPc filmleri FESEM ile karakterize edilmiştir. Ek olarak cam/ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Al Schottky diyot güneş pili cihazının performansı araştırılmıştır.



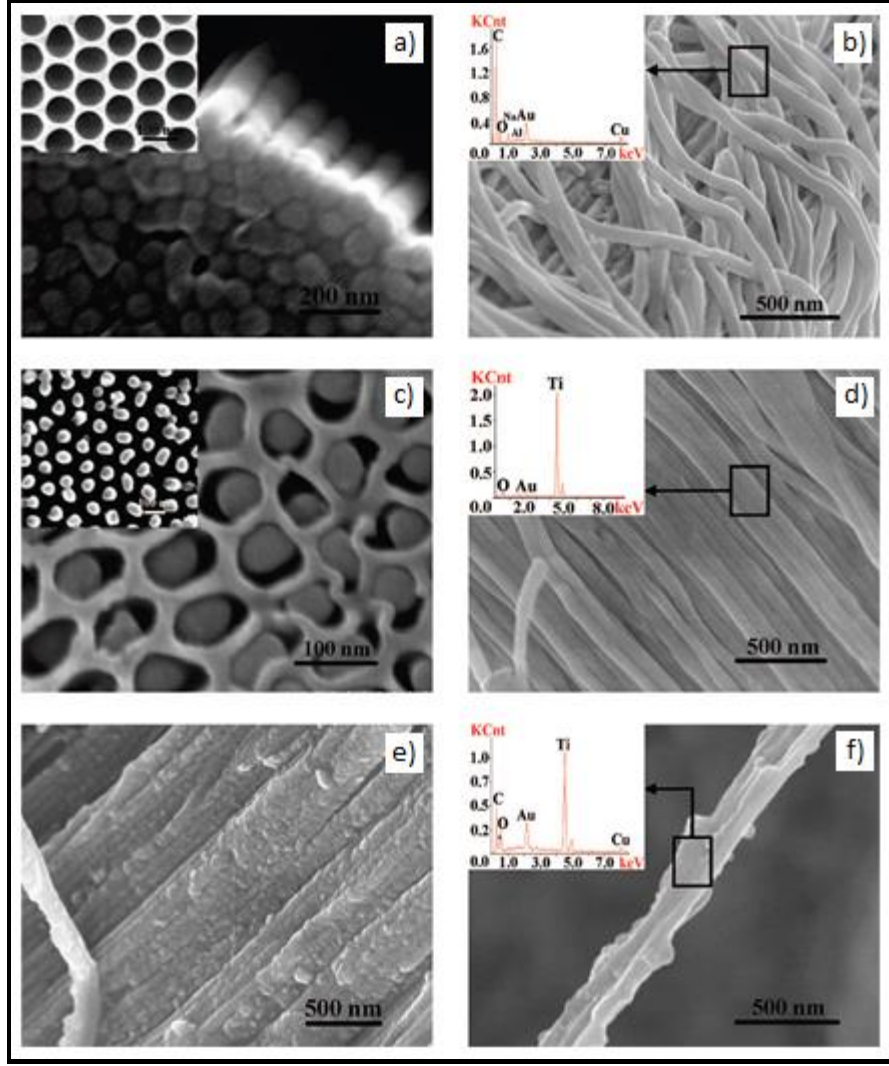
Şekil 2.27: Singh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ITO üzerine elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle oluşturulan CuPc filminin üstten görüntüsü.

a) DC voltaj ve b) aşamalı voltaj uygulanarak eldesi.

Chen ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada CuPc/TiO₂ nanotelleri oluşturulmuştur (Şekil 2.28) [68]. İlk önce literatürde olan yöntemle göre TiO₂ nanotelleri sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Böylece hazırlanan TiO₂/AAO/Al şablonu 6 saat boyunca 400°C'de tavlansmıştır. Sonra, CuPc nanotelleri elde etmek için 2.10⁻⁵ M konsantrasyonunda CuPc içeren 40 mL kloroform çözeltisinde ve protone etmek amacıyla 0.5 mL CF₃COOH eklenerek elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle elde edilmiştir. Anot olarak Pt ve katot olarak Al kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme 20 dk süresi boyunca ve 40 V potansiyelde DC uygulanarak gerçekleştirilmiştir. AAO gözeneklerin içerisinde bulunan CuPc nanotelleri 100°C'de birkaç saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra CuPc nanotellerin FESEM görüntülerini (Şekil 2.29) elde etmek için, AAO şablon Al alt tabaka yukarı bakacak şekilde temiz bir cam plakaya yapıştırılmıştır ve sonra alt tabakanın ayrılması için CuCl₂/HCl sulu çözeltisi içine daldırılmıştır ve ardından AAO'lerin eritilmesi için 1 saat boyunca %5'lik sulu NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmiştir.



Şekil 2.28: CuPc kaplı TiO₂ nanotellerin hazırlık süreci. a) AAO şablonları TiO₂ içine daldırılır ve gözenekler doldurulmaya başlanır, b) TiO₂ nanotelleri 6 saat boyunca 400°C'de tavlama işleminden sonra AAO şablonu gözenekleri tamamen doldurulur, c) TiO₂ nanotel dizileri elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile CuPc tarafından kaplanır ve d) AAO şablonu çözüldükten sonra CuPc kaplı TiO₂ nanotelleri elde edilir.

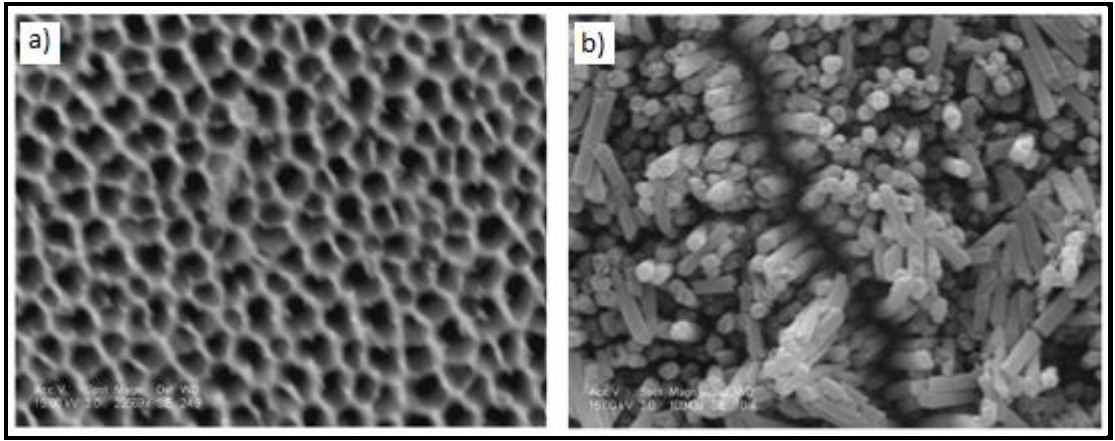


Şekil 2.29: CuPc, TiO₂ ve CuPc/TiO₂ nanotellerin FESEM görüntüleri. a) AAO şablonu çözüldükten sonra CuPc nanotellerinin üstten görünümü, b) CuPc nanotellerinin yandan görünümü, c) AAO şablonuna yerleşmiş TiO₂ nanotellerinin üstten görünümü, d) AAO şablonu çözüldükten sonra serbest TiO₂ nanotelleri görünümü, e) CuPc/TiO₂ nanotel dizilerin görünümü ve f) CuPc/TiO₂ nanotellerin demet görünümü.

Xue ve arkadaşlarının çalışmasında ise elektrokimyasal biriktirmede üç elektrotlu sistem kullanılmıştır [69]. Karşı elektrot olarak Pt levha, referans elektrot olarak Hg/HgCl ve çalışma elektrot olarak ITO kaplı cam kullanılmıştır. Bu çalışmada, farklı sıcaklık, farklı potansiyel, CuPc'in TFA'ye karşı farklı molar oranları ve farklı biriktirme zamanlarında çalışılmıştır. Uygulanan bu farklı şartlarda SEM görüntüleri alınmıştır.

Bu konuya benzer olarak son çalışma Oni ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [70]. Aksiyel pozisyonundan bağlanmış metalloftalosiyenin bileşiği nanotel üretimi

için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. $\text{CoPc}(\text{CN})_2$ kendileri tarafından sentezlenmiştir. Hazır olarak alınan alümina şablon malzeme kullanılmıştır. Bu şablon malzemenin yüzeyi şablondaki gözenekler ile temas kurmak için vakum altında püskürtme yöntemiyle ince bir film oluşturacak şekilde kaplanmıştır. AAO şablon çalışma elektrodu, platin tel parçası karşı elektrot ve Ag/AgCl elektrodu referans olarak kullanılmıştır. $\text{CoPc}(\text{CN})_2$ 'nin asetonitril içerisindeki doymuş çözeltisi hazırlanmış ve 2600 saniye boyunca 2 V'luk bir sabit potansiyel uygulanarak elektrokimyasal biriktirme işlemi yapılmıştır. Daha sonra nanotelleri serbest bırakmak için 3 M'lık NaOH çözeltisi içerisinde AAO şablonlar çözülerek uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme işleminden sonra, AAO şablonu kısmen çözülmüş ve ftalosiyanın nanotellerinin karakterizasyonu için SEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30: AAO şablonun ve üretilen nanotelerin SEM görüntüleri. a) AAO şablonun ve b) AAO şablonun kısmen çözüldükten sonra elde edilen kobalt ftalosiyanın nanotellerinin SEM görüntüleri.

3. DENEYSEL KISIM

Bu tez çalışması dört adımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk adımında, sekiz farklı ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. İkinci adımda, elektrokimyasal biriktirme yönteminde taban malzeme olarak kullanılacak olan AAO şablonlar üretilmiştir. Üçüncü adımda, üretilen bu AAO şablonlardaki gözenekler içine elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri nanotel halinde elde edilmiştir. Çalışmanın son adımında, AAO şablonlar elektrokimyasal biriktirme yöntemi öncesi ve sonrasında Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.

Ftalosiyanın sentezinde, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde, anodizasyon ve elektrokimyasal biriktirmede kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar sırasıyla Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
4,5-dikloroftalik asit	Fluka	36248	Sentez
2-merkaptopiridin	Sigma Aldrich	M5852	Sentez
Ac ₂ O	Merck	100042	Sentez
P ₂ O ₅	Merck	8.22321	Kurutucu
Formamid	Merck	1.04008	Sentez
NH ₄ OH (%30)	Teknik		Çözücü
DMF	Merck	1.03053	Çözücü
Tiyonil klorür	Fluka	88952	Sentez
DMSO	Merck	8.02912	Çözücü
K ₂ CO ₃	Merck	1.04928	Sentez
Silikajel 60, 0.063-0.200 mm	Merck	1.07734	Kolon için
Kloroform	VWR	22711.324	Çözücü
Dimetil sülfat	Merck	8.03071	Sentez için
Metanol	Teknik		Çözücü

Tablo 3.1: Devam.

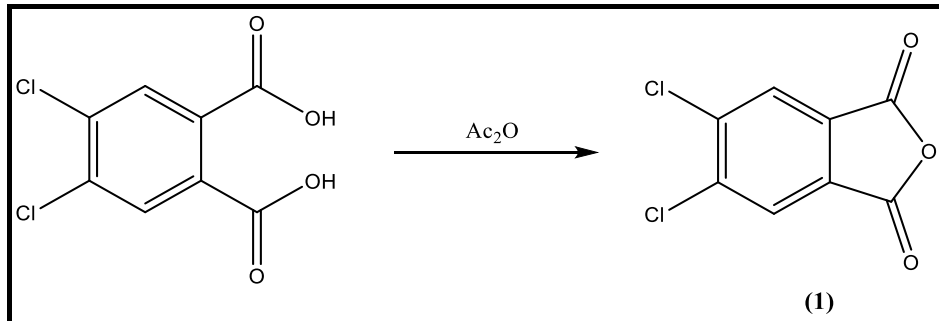
Etanol	Teknik		Çözücü
Diklorometan	Teknik		Çözücü
n-hekzan	Teknik		Çözücü
Karbontetraklorür	Merck	1.02222	Çözücü
Etil asetat	Teknik		Çözücü
n-hekzanol	Merck	8.04393	Sentez
Kinolin	Reidel–de Haen	15305	Sentez
Zn(OAc) ₂	Merck	1.08800	Metal merkez
GaCl ₃	Sigma Aldrich	450898	Metal merkez
Cu(OAc) ₂	Sigma Aldrich	326755	Metal merkez
Ti(OBu) ₄	Strem Chemicals	B7228045	Metal merkez
Üre	Sigma Aldrich	U5378	Sentez
Aseton	Sigma Aldrich	24201	Susuz
Dietileter	Sigma Aldrich	24004	Çözücü
NaOH	Merck	1.06498	Anodizasyon
HNO ₃	Sigma Aldrich	438073	Anodizasyon
H ₂ SO ₄ (%98)	Sigma Aldrich	30743	Anodizasyon
Oksalik asit	Merck	1.00492	Anodizasyon
H ₃ PO ₄	Sigma Aldrich	438081	Anodizasyon
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sigma Aldrich	12849	Anodizasyon
CrO ₃	Merck	8.22266	Anodizasyon
Etanol (pure)	Sigma Aldrich	32221	Temizleme
D ₂ O	Merck	1.13366	NMR analizi
DMSO-d ₆	Merck	M103562	NMR analizi

Tablo 3.2: Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer 100	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
Elementel Analiz	Thermo Finnigan Flash 1112	TÜBİTAK-MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
Güç Kaynağı	GW Instek SPS-606	İstanbul Aydın Üniversitesi
Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	JEOL JIB-4501	Sabancı Üniversitesi
Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	JEOL JSM-6335	TÜBİTAK-MAM

3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

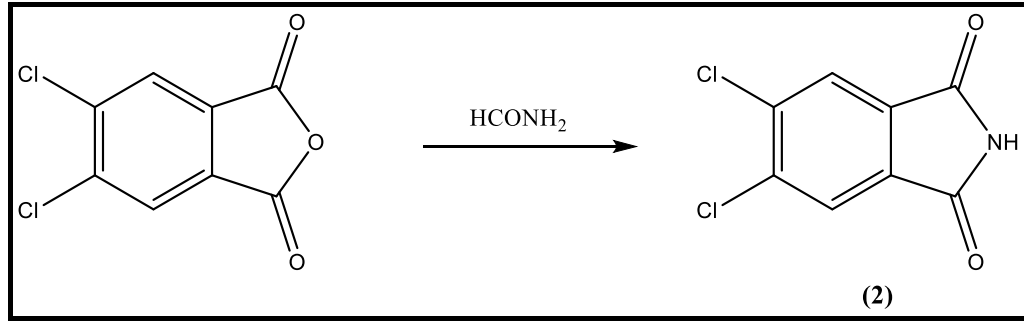
3.1.1. 4,5-dikloroftalikanhidrit (1) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.1: 4,5-dikloroftalikanhidrit (1) bileşiğinin sentezi.

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna 30 g (0.127 mol) 4,5-dikloroftalik asit ve 50 mL Ac_2O konulur. 140°C sıcaklıkta 5 saat ısıtıldıktan sonra oluşan AcOH yavaş şekilde damıtılır. Ele geçen katı ürün G3 filtreden süzülür ve dietileter ile yıkanır. Elde edilen gri-beyaz ürün vakumda kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ olan bileşiğin erime noktası 182°C olup literatürde verilen $184\text{-}186^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim % 90'dır.

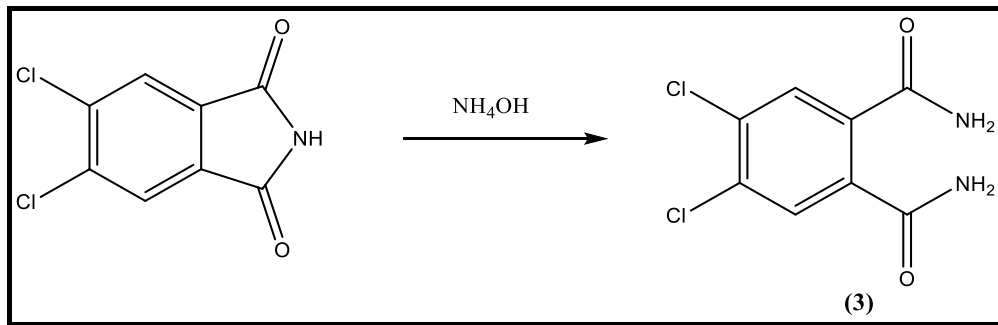
3.1.2. 4,5-dikloroftalimid (2) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.2: 4,5-dikloroftalimid (2) bileşiğinin sentezi.

100 mL'lik reaksiyon balonuna 25 g (0.115 mol) dikloroftalik anhidrit ve 35 mL HCONH_2 konulur. Bu karışım geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Karışım soğuduktan sonra çöken ürün G3 filtreden süzülür ve su ile yıkanır. Elde edilen ürün vakumda kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_2$ olan bileşiğin erime noktası 190°C olup literatürde verilen $193\text{-}195^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim % 92'dir.

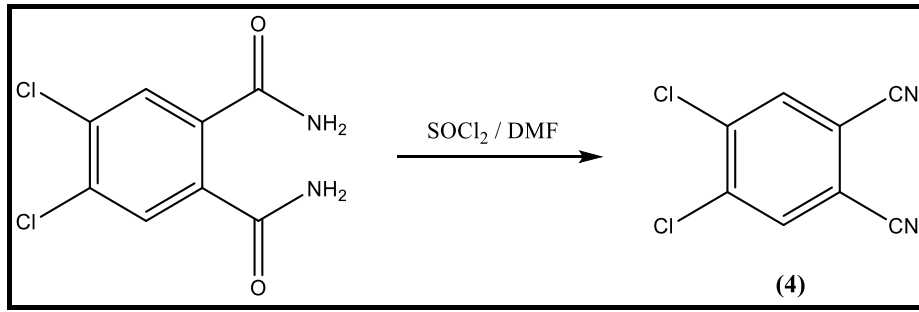
3.1.3. 4,5-dikloroftalamid (3) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.3: 4,5-dikloroftalamid (3) bileşiğinin sentezi.

500 mL'lik reaksiyon balonuna 24 g (0.11 mol) 4,5-dikloroftalimid ve üzerine 200 mL %30'luk NH_4OH çözeltisi konulur. Bu karışım iki saat karıştırıldıktan sonra üzerine 150 mL %25'lik NH_4OH çözeltisi ilave edilir. Elde edilen reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Oluşan katı ürün G3 filtreden süzülür ve su ile yıkanır. Elde edilen ürün 60°C de vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ olan bileşiğin erime noktası 243°C olup literatürde verilen $245\text{-}247^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim % 70'tir.

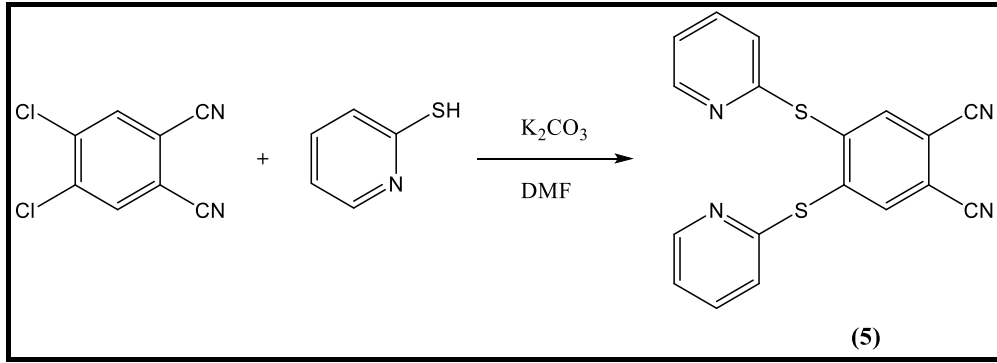
3.1.4. 4,5-dikloroftalonitril (4) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.4: 4,5-dikloroftalonitril (4) bileşiğinin sentezi.

500 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna 80 mL kuru DMF argon atmosferinde konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C 'ye soğutulur. Bu karışım üzerine 56 mL tiyonil klorür karışımının sıcaklığı 5°C 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra bu karışımın üzerine 16 g (0.068 mol) 4,5-dikloroftalamid sıcaklık 5°C 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 4 saat buz banyosunda, 1 gece de oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 600 g kadar buzun üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde bol soğuk su ile yıkanır, 500 mL metanolde ısıtılarak çözülür ve kristallendirilir. Elde edilen ürün 60°C de vakum etüvünde kurutulur. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ olan bileşiğin erime noktası 180°C olup literatürde verilen $182\text{-}184^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim % 65'tir [71].

3.1.5. 4,5-bis-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (5) Bileşğinin Sentezi

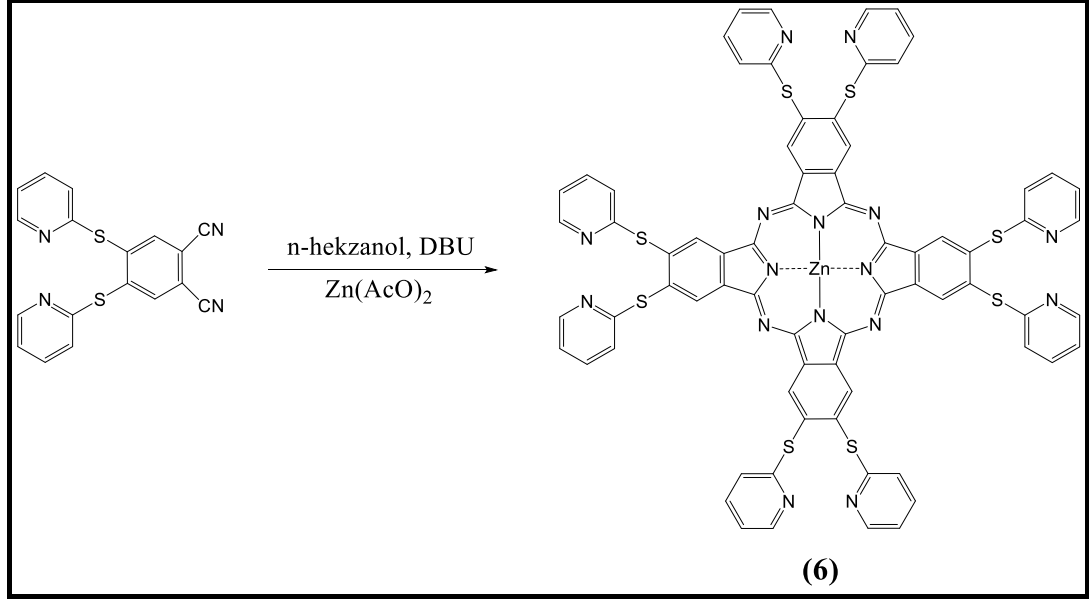


Şekil 3.5: 4,5-bis-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (5) bileşğinin sentezi.

250 mL'lik reaksiyon balonuna 6.74 g (60.8 mmol) 2-merkaptopiridin bileşği argon atmosferinde 100 mL kuru DMF içerisinde çözülür. Karışıma 6 g (30.4 mmol) 4,5-dikloroftalonitril ilave edilir ve karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 15 g (108 mmol) kurutulmuş K₂CO₃ argon atmosferinde yavaş yavaş 4 saat içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı suya dökülür. Çöken katı madde G3 filtreden süzülerek alınır. Elde edilen madde kloroform/etanol (1/4) karışımı ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılır. Beyaz katı madde ele geçer. Kapalı formülü C₁₈H₁₀N₄S₂ olan bileşğın erime noktası 220°C olup literatürde verilen değer ile uyumludur. Erişilebilen verim % 55'tir [72].

3.2. Ftalosiyaninlerin Sentezi

3.2.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] çinko (II) (6) Bileşiğinin Sentezi

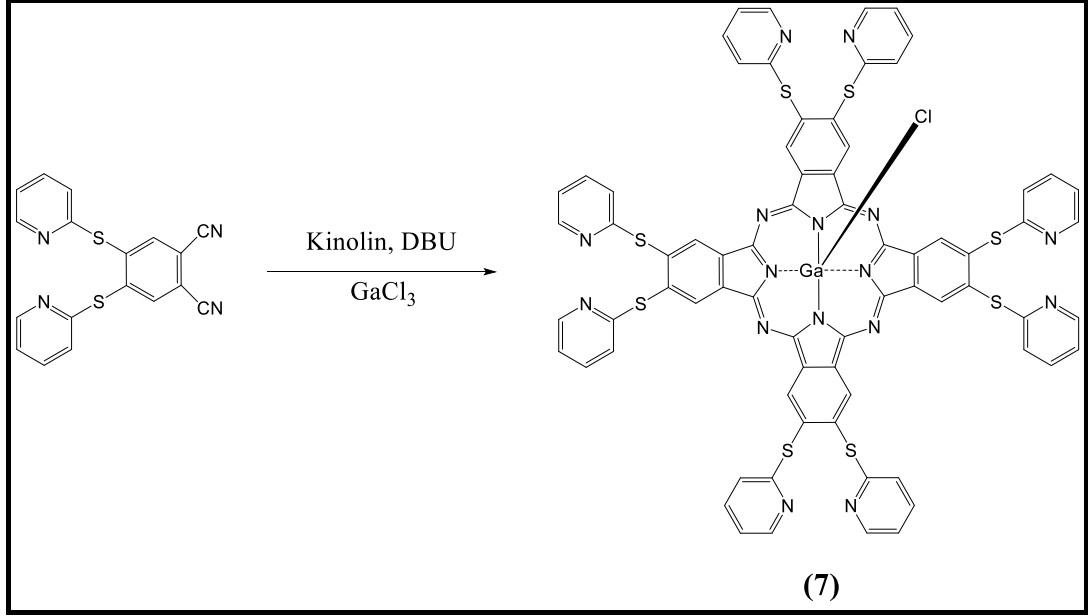


Şekil 3.6: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] çinko (II) (6) bileşiğinin sentezi.

1 g (2.9 mmol) 4,5-bis(2-merkaptopiridin) ftalonitril bileşiği ve 0.53 g (2.9 mmol) Zn(AcO)₂ kurutma tabancasında P₂O₅ üzerinden kurutulduktan sonra daha önceden alev ile nemi alınmış ve içinden argon gazı geçirilmiş nemsiz 25 mL'lik reaksiyon balonuna konular. Üzerine 5 mL kuru n-hekzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.67 mL (0.447 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında 160°C'de 12 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan karışımda yeşil katı madde çöker ve çöken bu madde G3 filtreden süzülür ve su ile yıkanır. Yeşil katı ham madde kloroform ile çözülür ve n-hekzana damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım G3 filtreden süzülerek alınır. Kalan yeşil katı madde kloroformda çözülür ve silika jel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce etil asetat daha sonra 10:1 etil asetat/metanol ile muamele edilerek önden gelen safsızlıklar alınır. Kolondan son olarak 10:1 CH₂Cl₂/metanol geçirilerek yeşil renkli ürün saf olarak

elde edilir. Kapalı formülü $C_{72}H_{40}N_{16}S_8Zn$ olan bu bileşik için erime noktası $> 240^{\circ}C$ olup erişilebilen verim % 10'dur [72].

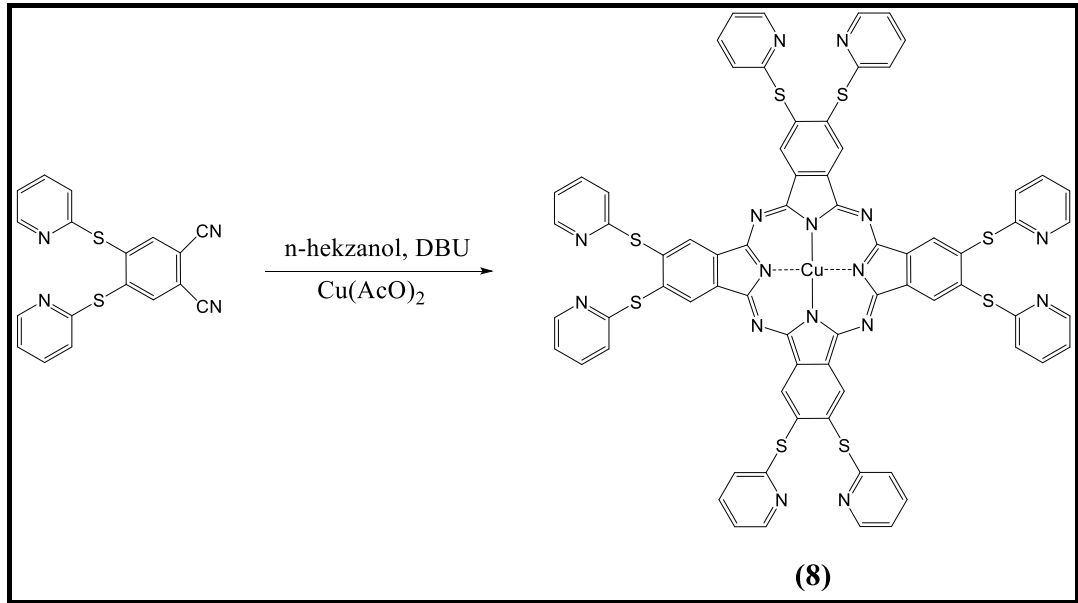
3.2.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro-galyum (III) (7) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro-galyum (III) (7) bileşiminin sentezi.

Kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulan 1 g (2.9 mmol) 4,5-bis(2-merkaptopiridin) ftalonitril bileşiği ve %99.9 kurulukta olan 2 g (11.35 mmol) $GaCl_3$ daha önceden alev ile nemi alınmış ve içinden argon gazı geçirilmiş nemsiz 25 mL'lik reaksiyon balonuna konulur. 4,5-bis(2-merkaptopiridin) ftalonitrili ve $GaCl_3$ 'ü çözecek kadar kuru kinolin ilave edilir. Karışım iyice çözüldükten sonra 4-5 damla DBU ilave edilir. Argon atmosferinde geri soğutucu altında $190^{\circ}C$ 'de yaklaşık 6 saat kaynatılır. İnce tabaka kromatografisinde sistemi ile ftalonitril başlangıç maddesinin bittiğinden emin olunca reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Soğutulan karışım etanole damlatılır. Çöken yeşil renkli kısım G3 filtreden süzülür. Elde edilen katı madde diklorometan ile yıkanır. Kapalı formülü $C_{72}H_{40}ClGaN_{16}S_8$ olan bu bileşik için erime noktası $> 240^{\circ}C$ olup erişilebilen verim %22'dir.

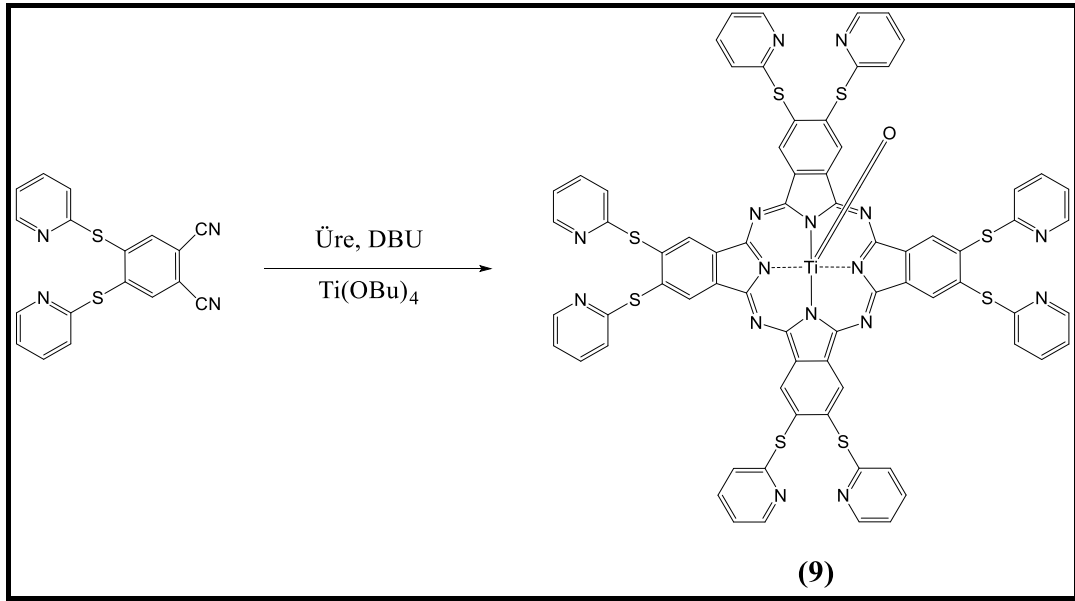
3.2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (8) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.8: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (8) bileşiminin sentezi.

1 g (2.9 mmol) 4,5-bis(2-merkaptopiridin) ftalonitril bileşiği ve 0.14 g (0.72 mmol) $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra daha önceden alev ile nemi alınmış ve içinden argon gazı geçirilmiş nemsiz 25 mL'lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5 mL n -hekzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 4-5 damla DBU ilave edilerek geri soğutucu altında 160°C 'de 12 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Reaksiyon karışımı hekzana damlatılarak çöktürülür. Elde edilen katı ürün G3 filtreden süzülür ve daha sonra sıcak hekzan, etilasetat, etanol, diklorometan, su ve aseton ile yıkanarak safsızlıklardan temizlenir. Kapalı formülü $\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{S}_8\text{Cu}$ olan bu bileşik için erime noktası $> 240^\circ\text{C}$ olup erişilebilen verim %25'tir.

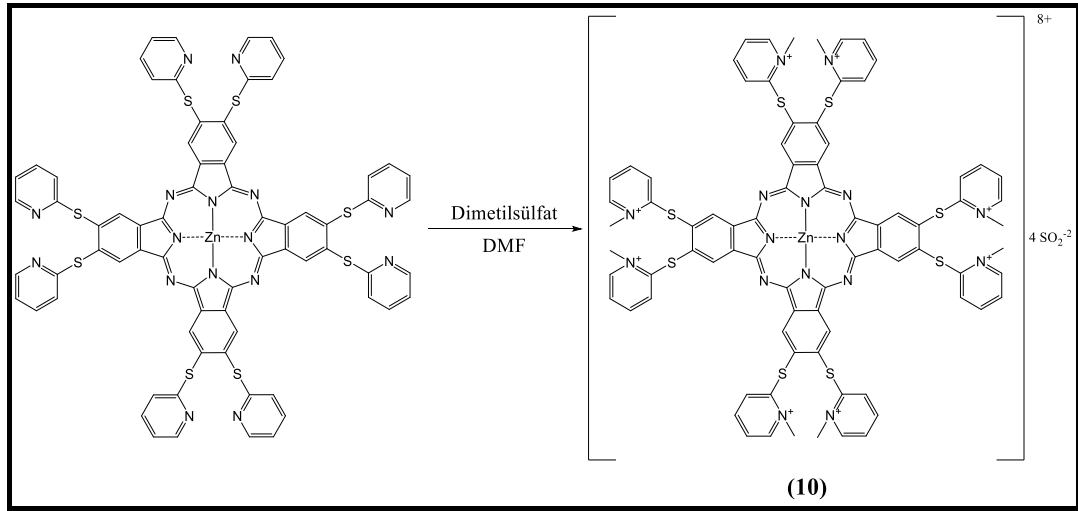
3.2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (9) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.9: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (9) bileşiminin sentezi.

1 g (2.9 mmol) 4,5-bis(2-merkaptopiridin) ftalonitril bileşiği, 0.06 g üre ve 4-5 damla DBU daha önceden alev ile nemi alınmış ve içinden argon gazı geçirilmiş nemsiz 25 mL'lik reaksiyon balonuna konulur. 70-80°C'de bir süre karıştırılır. Üzerine 0.3 mL Ti(OBu)₄ ilave edilir. Reaksiyon karışımı 120°C'de kaynatılır. Yaklaşık 5-6 saat sonra reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek ftalonitril başlangıç bileşiminin bittiği görülünce reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Reaksiyon karışımı heksana damlatılarak çöktürülür. Çöken katı ürün G3 filtreden süzülür ve daha sonra sıcak heksan, etanol, etil asetat, diklorometan ile yıkanır. Kapalı formülü C₇₂H₄₀N₁₆S₈TiO olan bu bileşik için erime noktası > 240°C olup erişilebilen verim %23'tür.

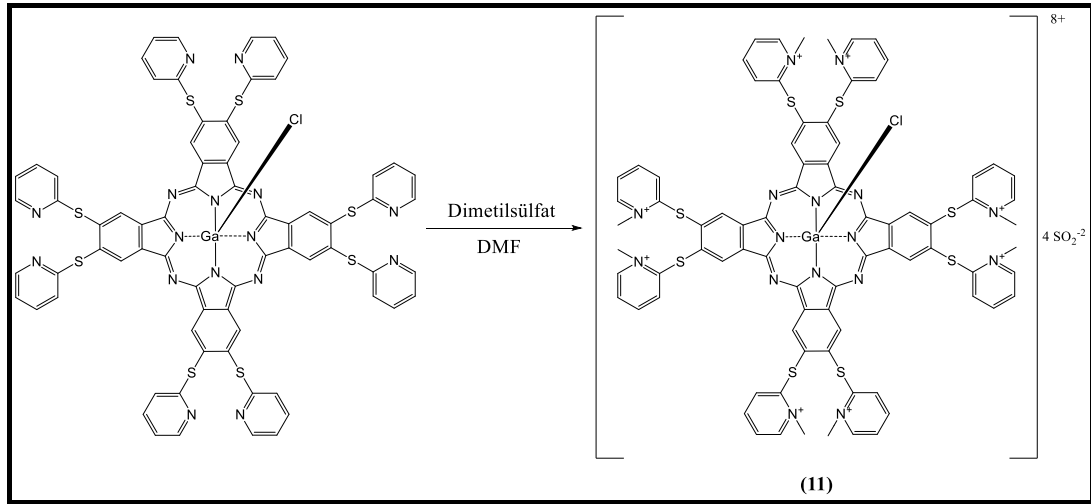
3.2.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato]çinko (II) sülfat (**10**) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.10: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato]çinko (II) sülfat (**10**) bileşiğinin sentezi.

0.18 g (0.124 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) bileşiği 25 mL'lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5 mL DMF ilave edilir ve ısıtılarak sıcaklığın 120°C'ye çıkması sağlanır. Sıcaklık 120°C iken 0.118 mL (1.24 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek bu sıcaklıkta geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan reaksiyon karışımı asetona damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzöldükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hekzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlenir. Kapalı formülü C₈₀H₆₄N₁₆S₈Zn.4SO₄ olan bu bileşik için erime noktası > 240°C olup erişilebilen verim %78'dir [72].

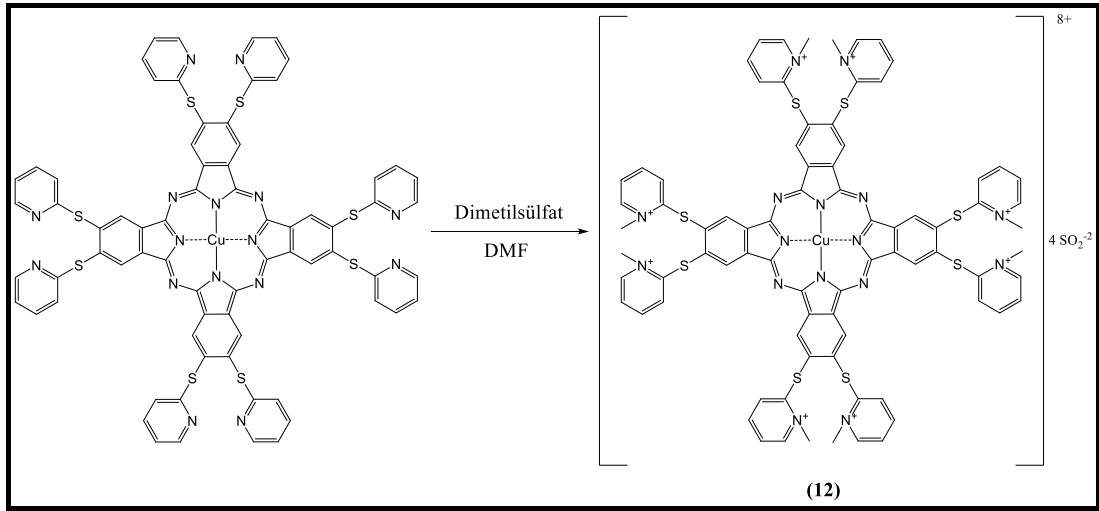
3.2.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro-galyum (III) sülfat (11) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.11: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro-galyum (III) sülfat (11) bileşiğinin sentezi.

0.3 g (0.2 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro-galyum (III) bileşiği 25 mL'lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5 mL DMF ilave edilir ve ısıtılarak sıcaklığın 120°C'ye çıkması sağlanır. Sıcaklık 120°C iken 0.2 mL (2 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek bu sıcaklıkta geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan reaksiyon karışımı asetona damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzöldükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hekzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlenir. Kapalı formülü C₈₀H₆₄ClGa₁₆S₈.4SO₄ olan bu bileşik için erime noktası > 240°C olup erişilebilen verim % 95'tir.

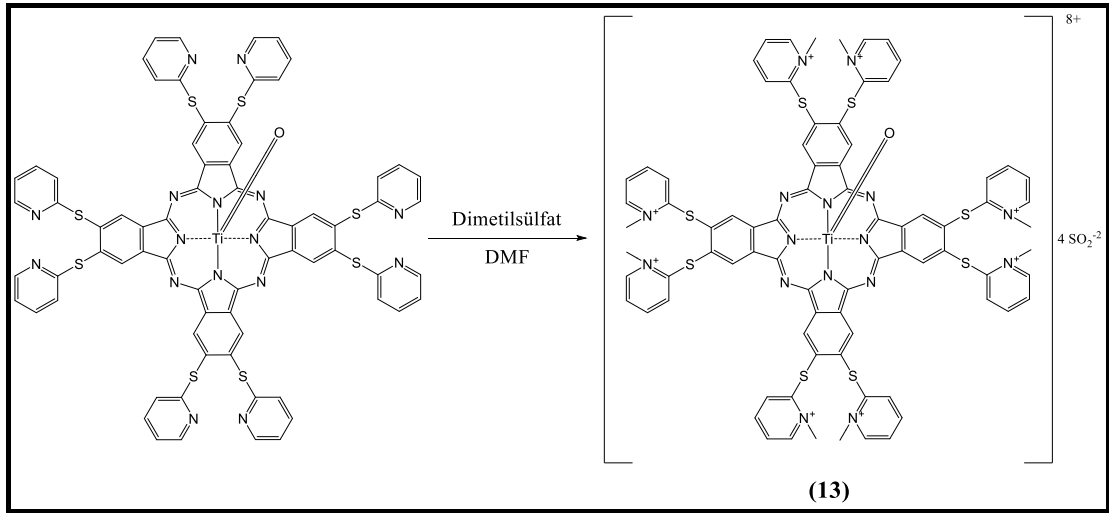
3.2.7. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) sülfat (12) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.12: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) sülfat (12) bileşiğinin sentezi.

0.3 g (0.207 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) bileşiği 25 mL'lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5 mL DMF ilave edilir ve ısıtılarak sıcaklığın 120°C'ye çıkması sağlanır. Sıcaklık 120°C iken 0.2 mL (2.07 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek bu sıcaklıkta geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Reaksiyon karışımı asetona damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzöldükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hekzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlenir. Kapalı formülü C₈₀H₆₄N₁₆S₈Cu.4SO₄ olan bu bileşik için erime noktası > 240°C olup erişilebilen verim % 96'dır.

3.2.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) sülfat (13) Bileşiminin Sentezi



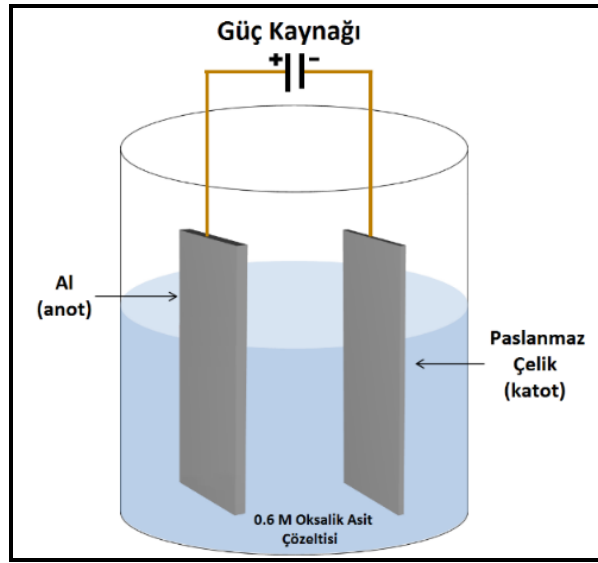
Şekil 3.13: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) sülfat (13) bileşiminin sentezi.

0.3 g (0.154 mmol) 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) bileşiği 25 mL'lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 5 mL DMF ilave edilir ve ısıtılarak sıcaklığın 120°C'ye çıkması sağlanır. Sıcaklık 120°C iken 0.15 mL (1.54 mmol) dimetilsülfat ilave edilerek bu sıcaklıkta geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğuyan reaksiyon karışımı asetona damlatılarak çöktürülür. Çöken kısım argon atmosferinde G3 filtreden süzülükten sonra filtrede kalan yeşil katı madde yine argon atmosferinde aseton, etil asetat, kloroform, hekzan, karbon tetraklorür ve dietileter ile yıkanarak temizlenir. Kapalı formülü $C_{80}H_{64}N_{16}S_8TiO_4.4SO_4$ olan bu bileşik için erime noktası $> 240^\circ C$ olup erişilebilen verim % 94'tür.

3.3. Anodik Alüminyum Oksit Şablon Yapıların Üretimi

Bu kısımda iki adımlı anodizasyon yöntemiyle alüminyum oksit şablonlar üretilmiştir. Anodik alüminyum oksit şablonların üretiminde sırasıyla ultrasonik temizleme, kimyasal temizleme, I. anodizasyon, kimyasal dağlama ve II. anodizasyon işlemleri uygulanır. Bu işlem için 10 cm x 1cm x 1 mm ebatlarında %

99.999 saflıkta tavllanmış alüminyum levha kullanılmıştır. Alüminyumun yüksek saflıkta olması hekzagonal yapıda homojen alüminyum oksit şablonların elde edilmesi için önemlidir. Alüminyum levhalar 4 saat 400°C’de tavlansmıştır. Yüzeyi yağ ve diğer kirlilikleri gidermek amacıyla ultrasonik banyoda 15 dk etil alkol ile yıkanmıştır. Gözenek oluşumunu etkileyen yüzey pürüzlüğünü gidermek ve doğal oksit tabakasını uzaklaştırmak amacıyla alüminyum levhalar kimyasal temizleme işlemi uygulanmıştır. Fosforik asit (H_3PO_4), nitrik asit (HNO_3), bakır sülfat ($CuSO_4$) ve sudan oluşan kimyasal temizleme çözeltisinde 80°C’de 2 dk tutulmuştur. Temizleme çözeltisinden çıkarılan levha bol saf su ile yıkandıktan hemen sonra elektroliz hücresine alınarak I. anodizasyon başlatılmıştır. Anodizasyonda, anot olarak alüminyum levha, katot olarak 316L paslanmaz çelik ve elektrolit olarak 0.6 M oksalik asit çözeltisi kullanılmış olup işlem 15°C’nin altında 30 dk gerçekleştirilmiştir. Elektroliz hücresinin şematik görünümü Şekil 3.14’te verilmiştir.



Şekil 3.14: Elektroliz hücresinin şematik gösterimi.

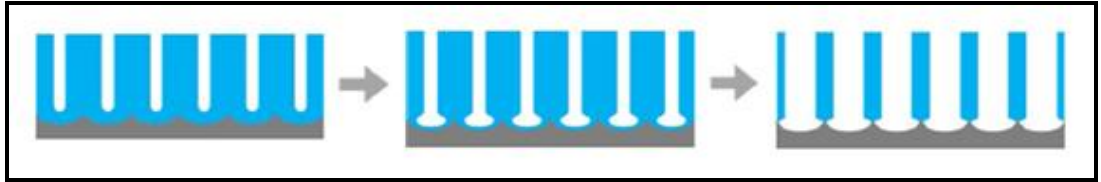
I. anodizasyon işleminin ardından alüminyum levha bol saf su ile yıkandıktan sonra % 3.5 H_3PO_4 + % 1.7 CrO_3 içeren dağlama çözeltisinde 60°C’de 15 dk bekletilmiştir. Dağlama çözeltisinden çıkarılan levha tekrar bol saf su ile yıkandıktan hemen sonra aynı şartlar altında II. Anodizasyon başlatılmıştır. Süre sonunda bariyer kaldırma işlemi için alüminyum levha hazırlanmıştır.



Şekil 3.15: Anodik alüminyum oksit şablon üretim işlemleri.

3.3.1. Bariyer Kaldırma

Bariyer kaldırma işlemi II. anodizasyon işleminin ardından oda sıcaklığında H_3PO_4 çözeltisi içerisinde elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Şematik olarak bariyer kaldırma işlemi Şekil 3.16’da gösterilmiştir [73].



Şekil 3.16: Bariyer kaldırma işleminin şematik gösterimi.

3.4. Elektrokimyasal Biriktirme

Bariyer kaldırma işleminden sonra elektrokimyasal biriktirme işlemi ile ftalosiyanın nanoteller bu gözenekler içerisinde büyütülmeye çalışılmıştır. Sentezlenen ftalosiyanın bileşikler AAO gözenekler içerisinde biriktirilerek ftalosiyanın nanoteller elde edilebilmesi için dört adet farklı iyonik olmayan yani kuaternize (suda çözünebilen) ftalosiyanın bileşiği ile deneme yapılmıştır. Her bir ftalosiyanın bileşiği ile 10^{-4} M konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. Literatürde

yapılan nanotel üretiminde ftalosiyanimler TFA ile protone edilirken bu tez çalışmasında suda çözünen ftalosiyanimler zaten protone durumda olduklarından nanotel üretimi tamamen asitsiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal biriktirme işlemi DC güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anot olarak 316L paslanmaz çelik ve katot olarak iki adımlı anodizasyon yöntemi ile yine bu tez kapsamında üretilen AAO şablonlar kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme oda sıcaklığında 20 V'ta 1V/dk hızla kademeli olarak potansiyel arttırılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5. Yapısal Karakterizasyon

Bu çalışmada, AAO şablonlar ile içerisinde biriktirilen ftalosiyanimlerin yüzey ve kesit incelemeleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü Laboratuvarı'nda ve Sabancı Üniversitesi Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarı'nda, taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile analiz edilmiştir. AAO şablonlar içerisinde biriktirilen ftalosiyanimler yüzeyden ve/veya 1M'lık NaOH çözeltisi içerisinde AAO şablon çözülerek ftalosiyanim nanotelleri santrifüj ile elde edildikten sonra FESEM ile karakterize edilmiştir.

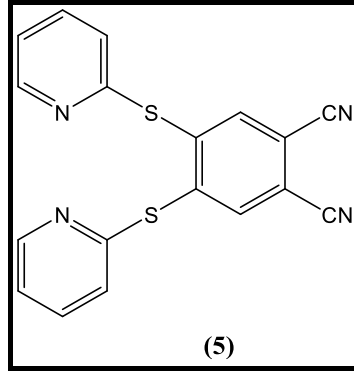
4. BULGU VE TARTIŞMALAR

Bu kısımda tez çalışması kapsamında sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri, üretilen Anodik Alüminyum Oksit şablon ve elektrokimyasal biriktirmede elde edilen bulgulara yer verilmiştir.

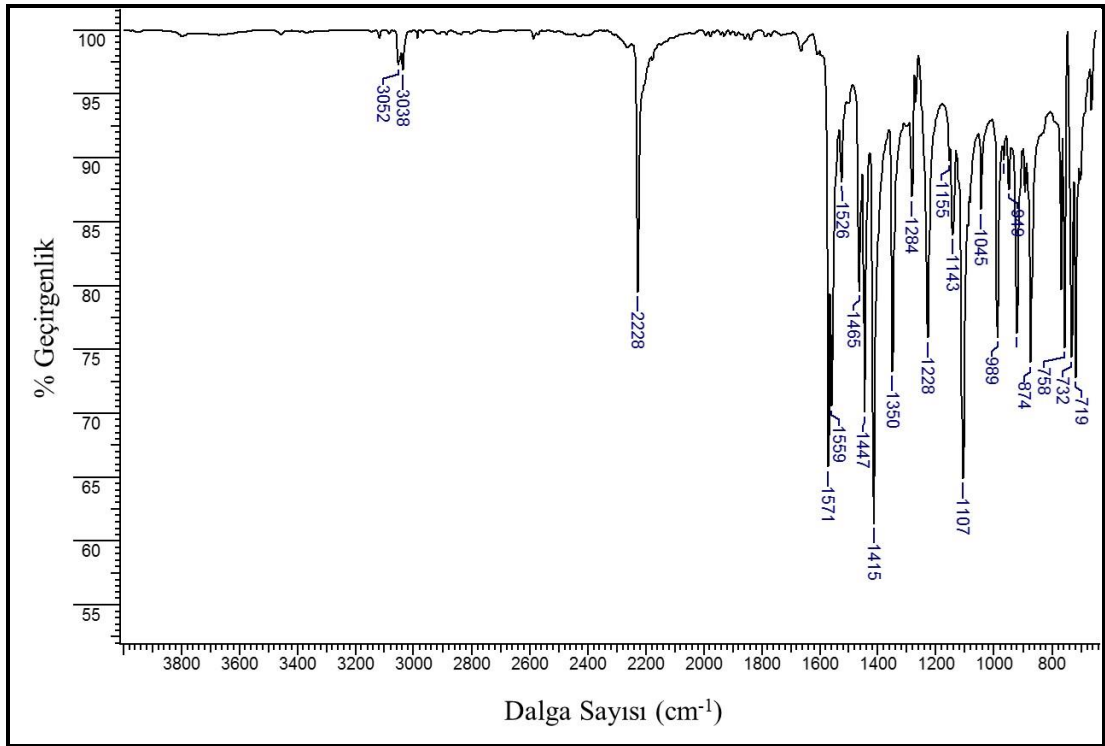
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu çalışmada, 4,5-dikloroftalicanhidrit (**1**), 4,5-dikloroftalimid (**2**), 4,5-dikloroftalamid (**3**), 4,5-dikloroftalonitril (**4**) başlangıç maddeleri ve bu **4** numaralı bileşik ile 2-merkaptopiridin reaksiyonundan 4,5-bis-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (**5**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu ftalonitril türevi kullanılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) (**6**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) (**7**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (**8**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (**9**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu metalli ftalosiyanın türevlerinin dimetil sülfat (DMS) ile reaksiyonu sonucunda suda çözünebilen, kuaterner ftalosiyanın türevleri olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) sülfat (**10**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) sülfat (**11**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) sülfat (**12**), 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) sülfat (**13**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır.

4.1.1. 4,5-bis-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (5) Bileşiği

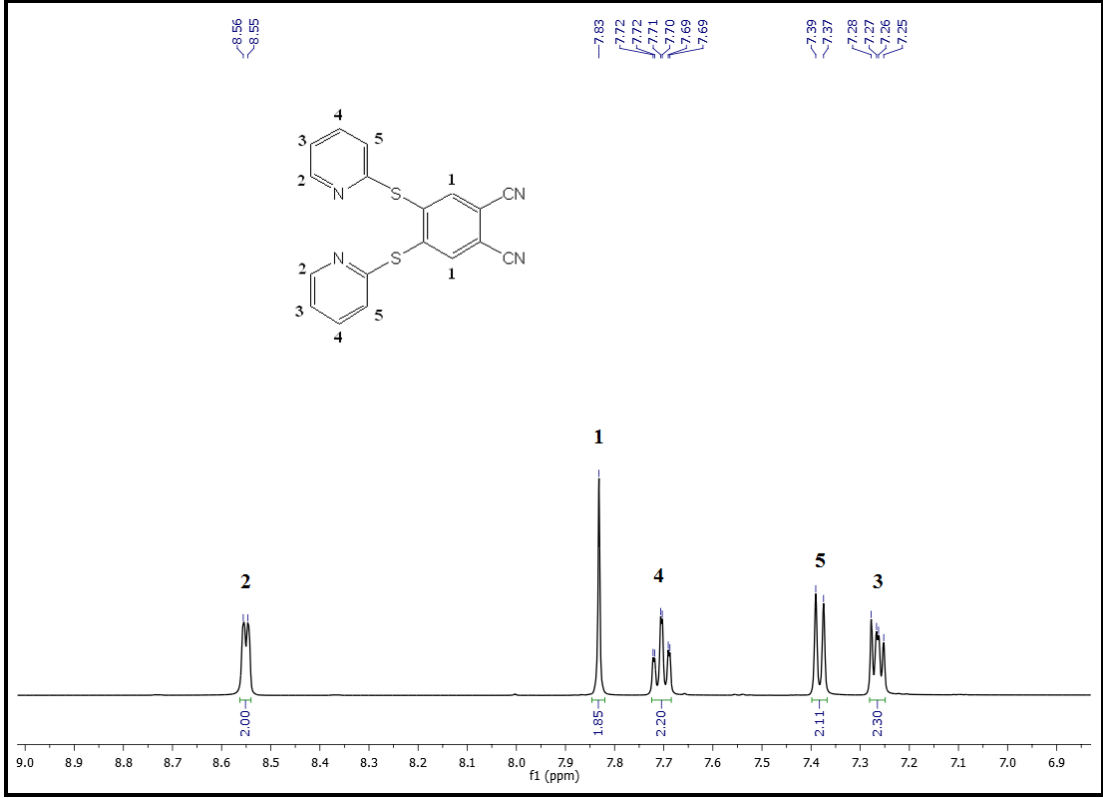


5 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



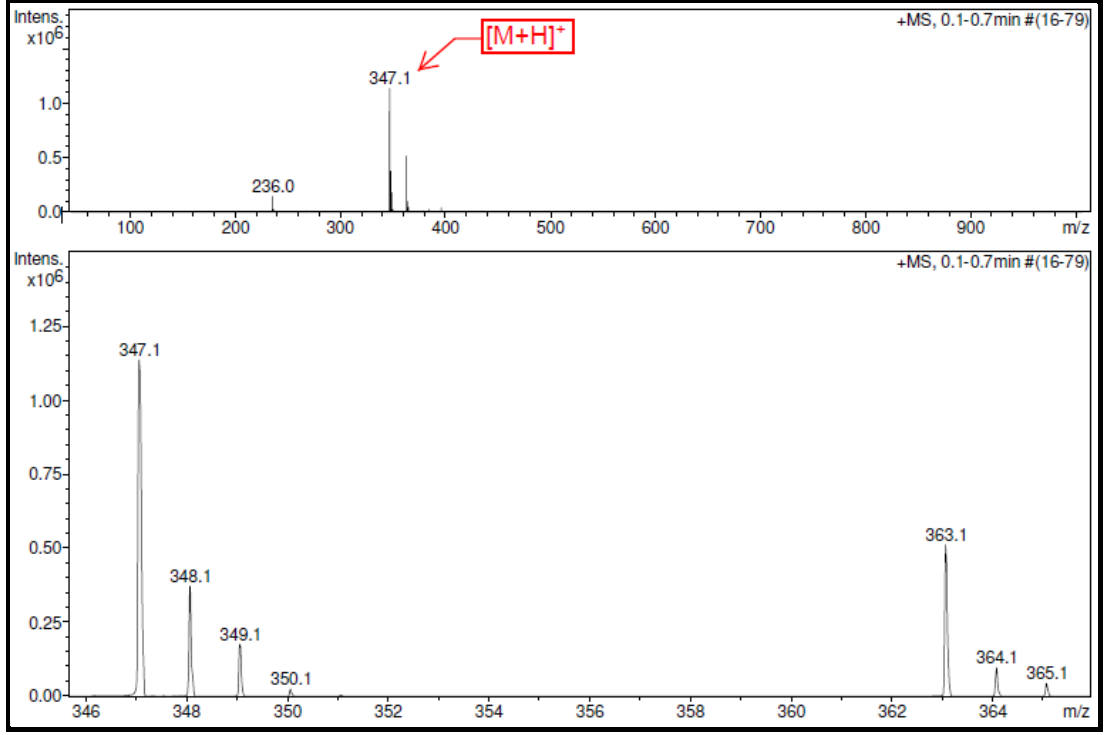
şekil 4.1: 5 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3052-3038 (Aromatik-CH gerilmesi); 2228 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1571 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, S-H gerilmesi ve NO_2 gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (şekil 4.1).



Şekil 4.2: 5 numaralı bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.2), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [72] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 3 numaralı aromatik CH protonlarına ait pik 7.26 ppm (dd, $J = 7.4, 5.3$ Hz)'de ikilinin ikilisi olarak, 5 numaralı aromatik CH protonlarına ait pik 7.38 ppm (d, $J = 7.9$ Hz)'de ikili olarak, 4 numaralı aromatik CH protonlarına ait pik 7.70 ppm (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz)'de üçlünün ikilisi olarak, 1 numaralı aromatik CH protonlarına ait pik 7.83 ppm'de tekli olarak, 2 numaralı aromatik CH protonlarına ait pik 8.55 ppm (d, $J = 4.0$ Hz)'de ikili olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen bu bulgular 4,5-dikloroftalonitrilin 2-merkaptopiridin bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3: **5** numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.

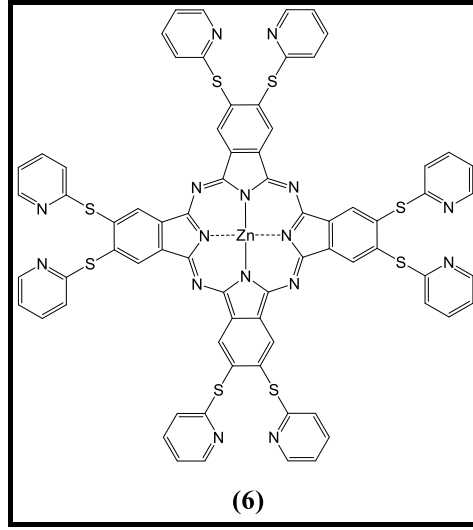
Kütle Spektrumu (ESI-MS): m/z: 347.1'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.3).

Bu bileşik (**5**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 4.1).

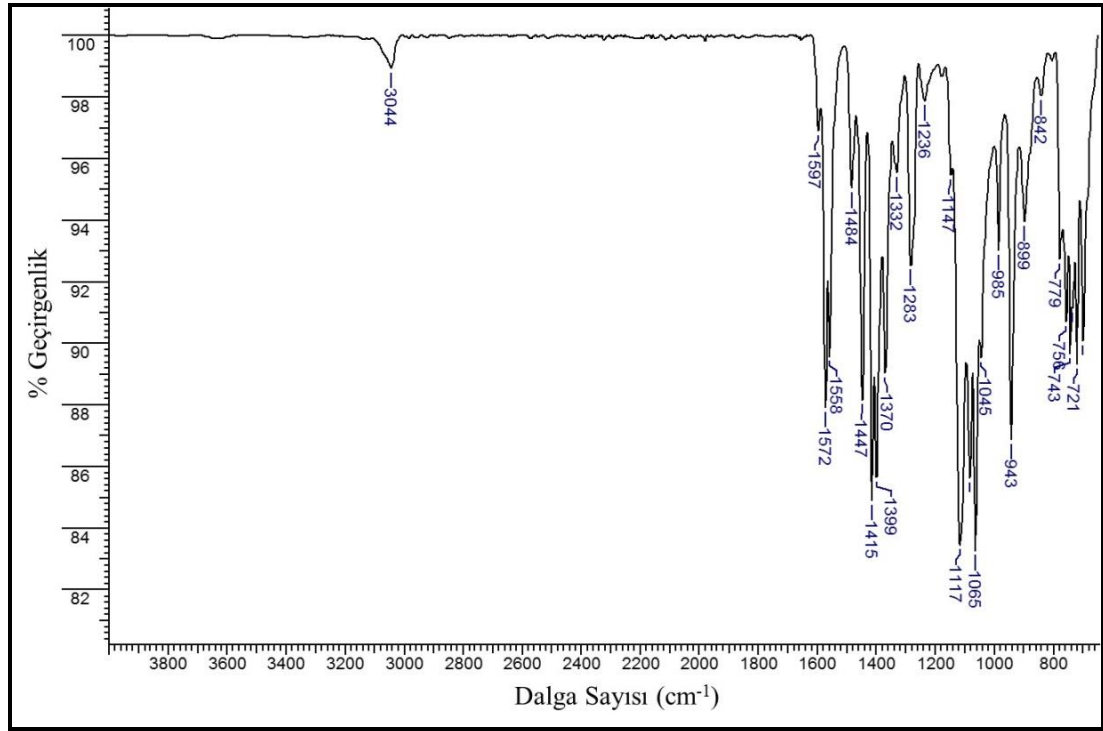
Tablo 4.1: **5** Bileşiği ($C_{18}H_{10}N_4S_2$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	62.20	2.80	16.14
Hesaplanan	62.41	2.91	16.17

4.1.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) (6) Bileşiği

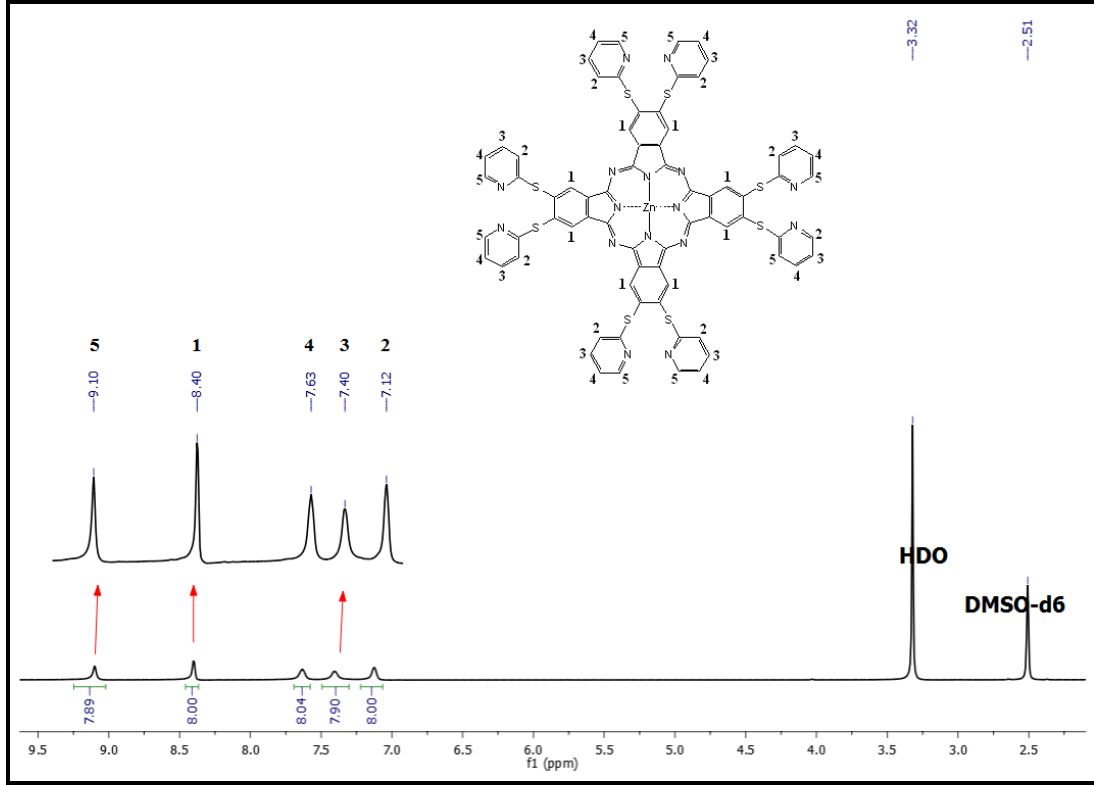


6 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



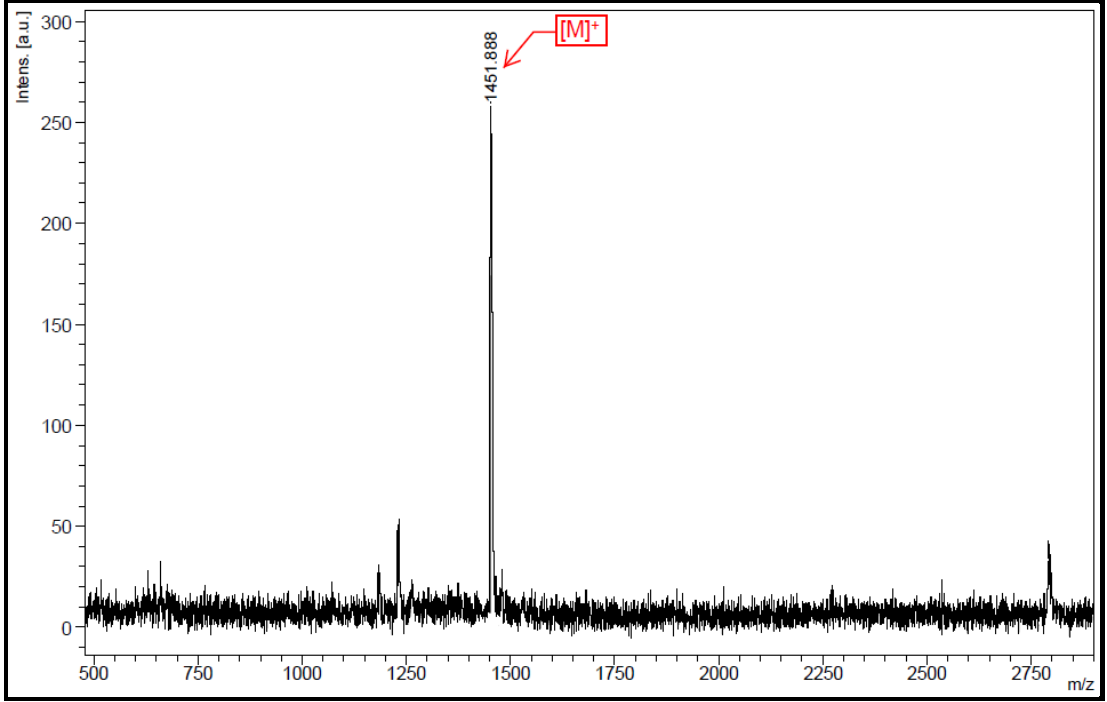
şekil 4.4: 6 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3044 (Aromatik-CH gerilmesi), 1572 (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.4).



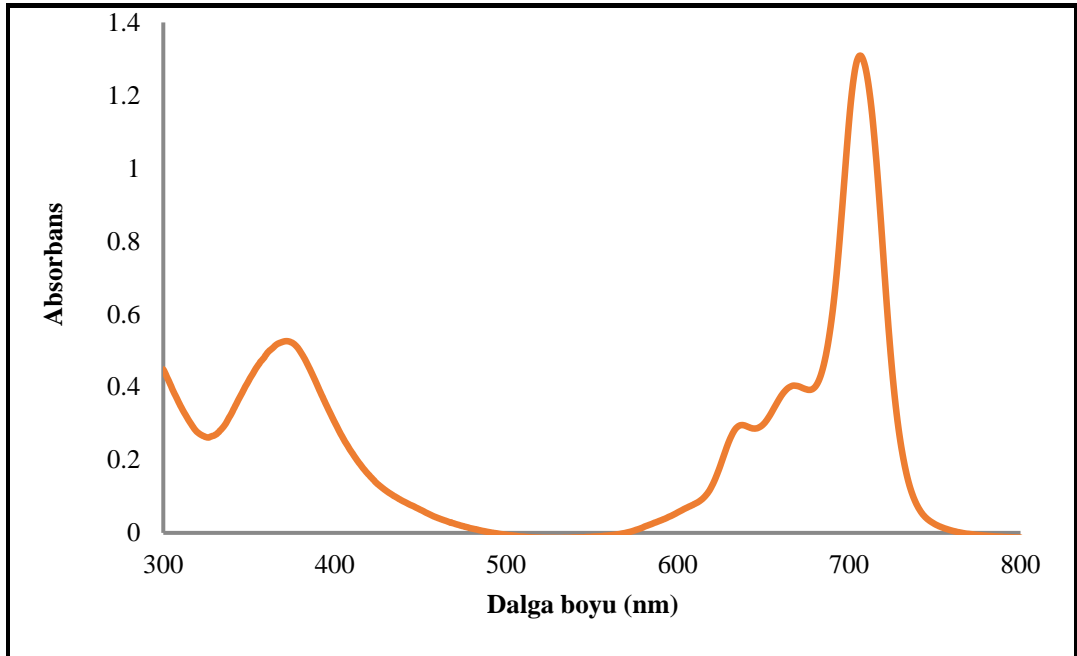
Şekil 4.5: 6 numaralı bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.5), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [72] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.12 ppm'de 2 numaralı protonlara ait bir pik, 7.41 ppm' de 3 numaralı protonlara ait bir pik, 7.63 ppm'de 4 numaralı protonlara ait bir pik, 8.40 ppm'de 1 numaralı protonlara ait bir pik, 9.10 ppm'de 5 numaralı protonlara ait bir pik görülmektedir. 6 numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.6: 6 numaralı bileşiminin kütle spektrumu.

Kütle spektrumu (MALDI-MS, matriks DHB): m/z: 1451.888’de $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.7: 6 numaralı bileşiminin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: **6** numaralı bileşik için DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda (Şekil 4.7) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: **6** Bileşiği İçin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).

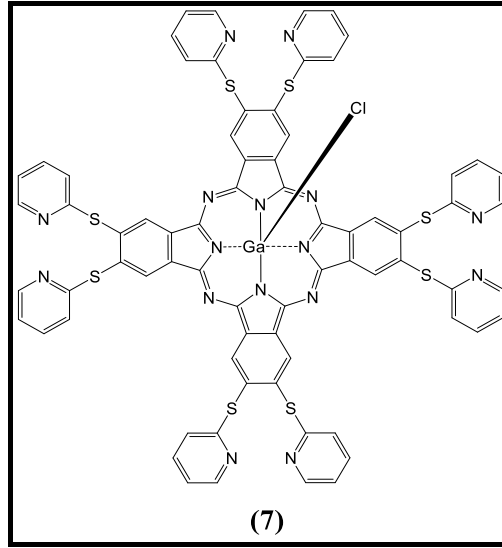
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
6	707	130,820
	668	40,400
	638	29,570
	373	52,550

Bu bileşik (**6**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 4.3).

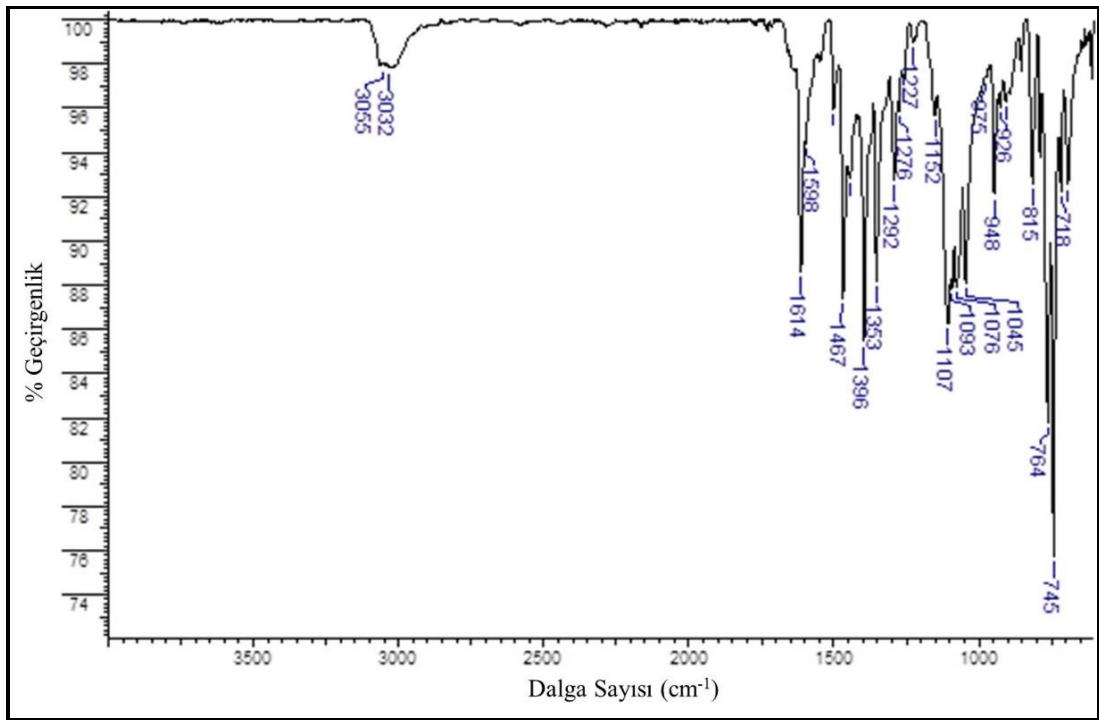
Tablo 4.3: **6** Bileşiği (C₇₂H₄₀N₁₆S₈Zn) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	59.41	2.72	15.34
Hesaplanan	59.59	2.78	15.44

4.1.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) (7) Bileşiği

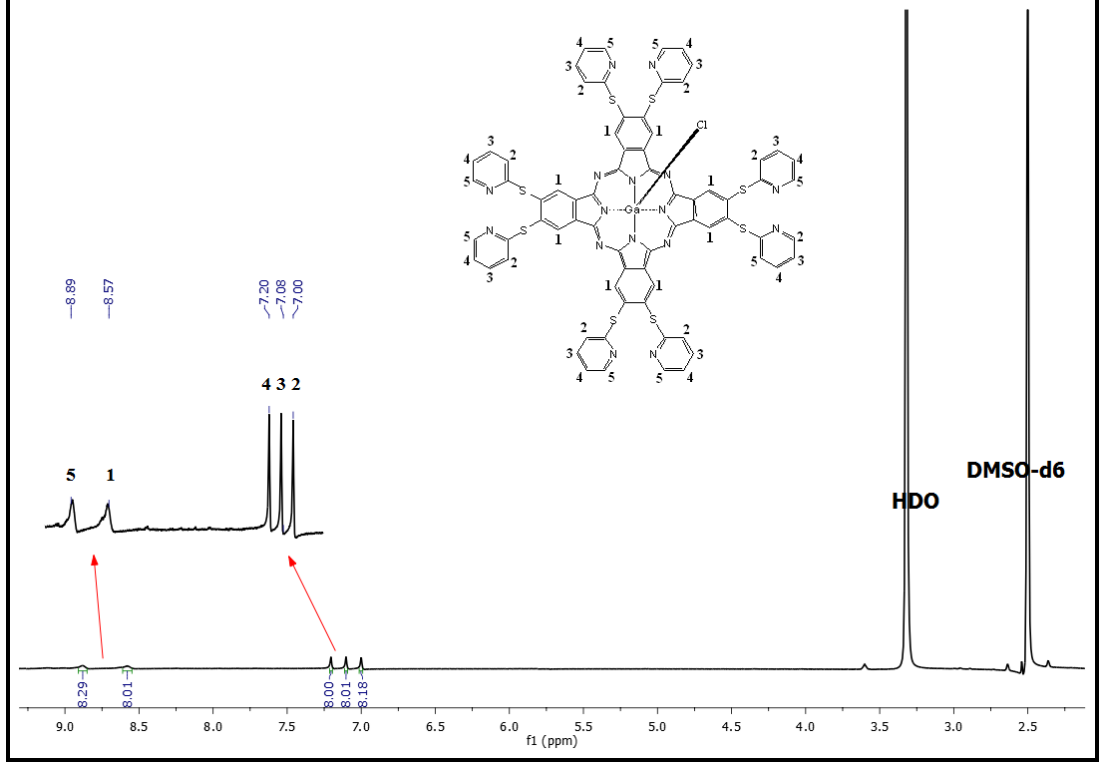


7 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrometresi, kütle spektrometresi, ¹H-NMR spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elemental analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



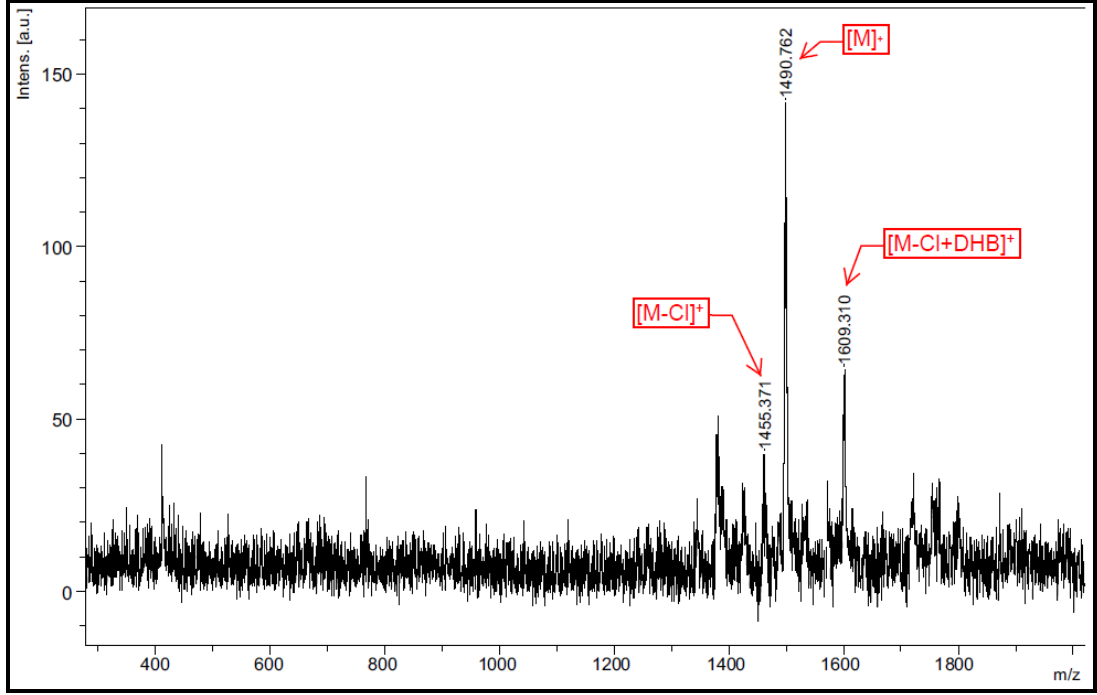
şekil 4.8: 7 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3055-3032 (Aromatik-CH gerilmesi), 1614 (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir. (Şekil 4.8).



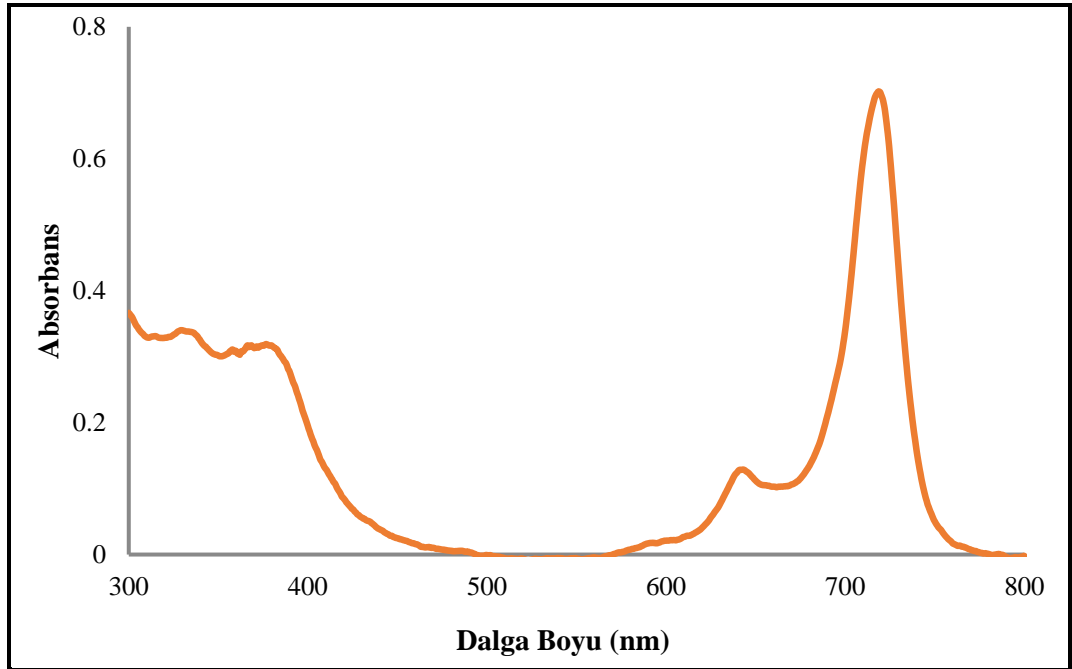
Şekil 4.9: 7 numaralı bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), DMSO-d₆: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.9), teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 7.00 ppm'de 2 numaralı protonlara ait bir pik, 7.08 ppm' de 3 numaralı protonlara ait bir pik, 7.20 ppm'de 4 numaralı protonlara ait bir pik, 8.57 ppm'de 1 numaralı protonlara ait bir pik, 8.89 ppm'de 5 numaralı protonlara ait bir pik görülmektedir. 7 numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.10: 7 numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.

Kütle spektrumu (MALDI-MS, matris DHB): m/z: 1455.371’de [M-Cl]⁺, 1490.762 [M]⁺ ve 1609.310’da [M-Cl+DHB]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.11: 7 numaralı bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : **7** numaralı bileşik için DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilinin UV-Vis spekturumunda (Şekil 4.11) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4: **7** Bileşiği İçin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).

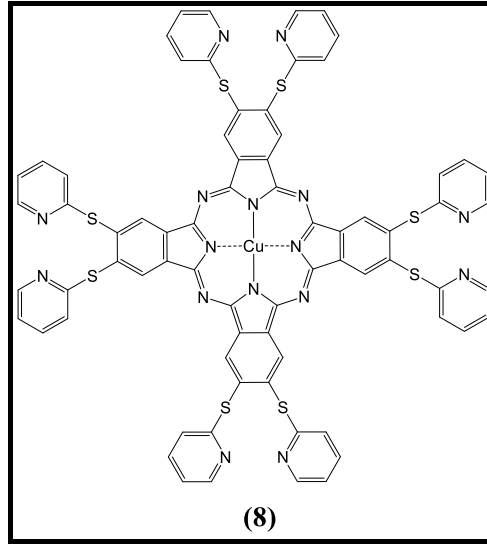
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
7	721	68,980
	651	10,960
	382	31,280

Bu bileşik (**7**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 4.5).

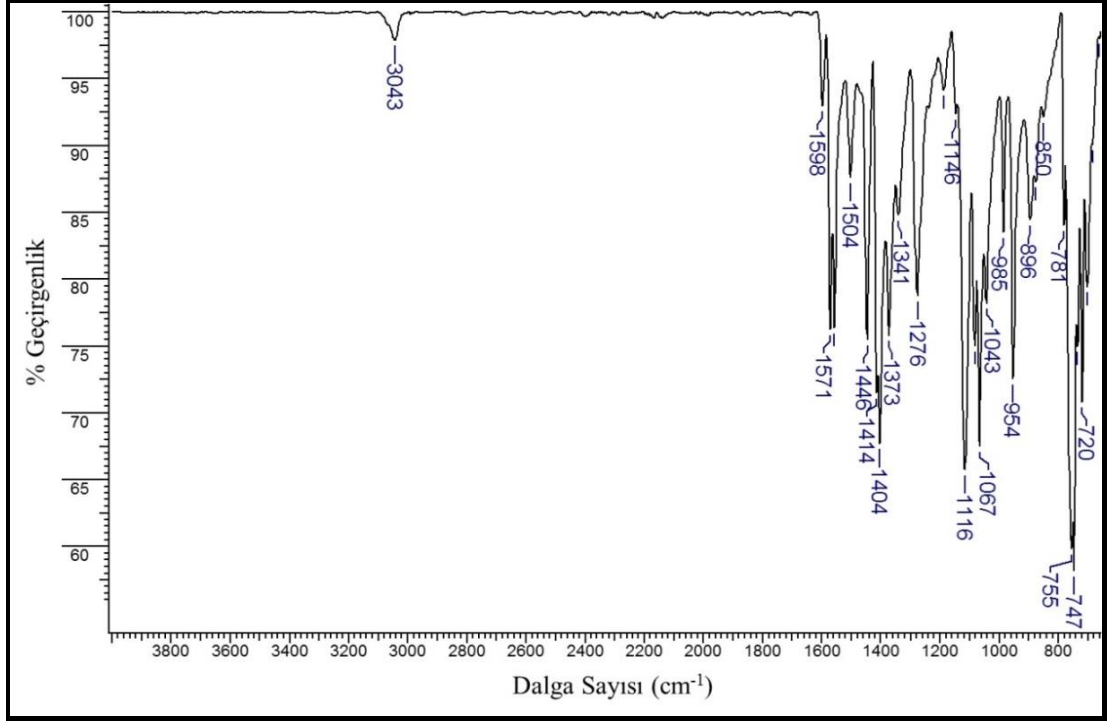
Tablo 4.5: **7** Bileşiği (C₇₂H₄₀ClGa₁₆S₈) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	58.27	2.72	15.10
Hesaplanan	58.00	2.70	15.03

4.1.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] bakır (II) (8) Bileşiği



8 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümünden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir. Bu bileşiğin çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle kütle spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi ölçümleri yapılamamıştır. Bileşiğin paramanyetik özellik göstermesi nedeniyle ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır.



Şekil 4.12: **8** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

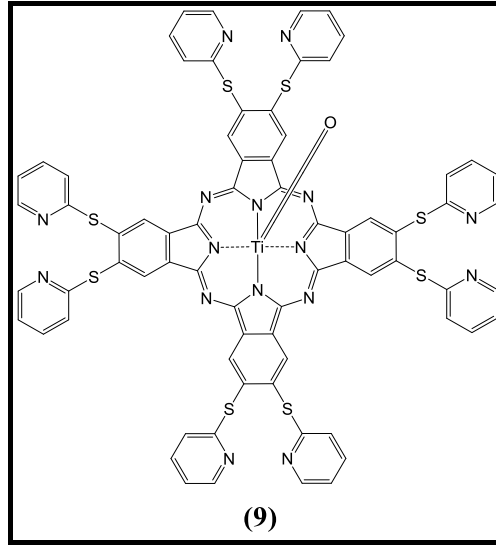
FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3043 (Aromatik-CH gerilmesi), 1571 (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması, C≡N gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 4.12).

Bu bileşik (**8**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 4.6).

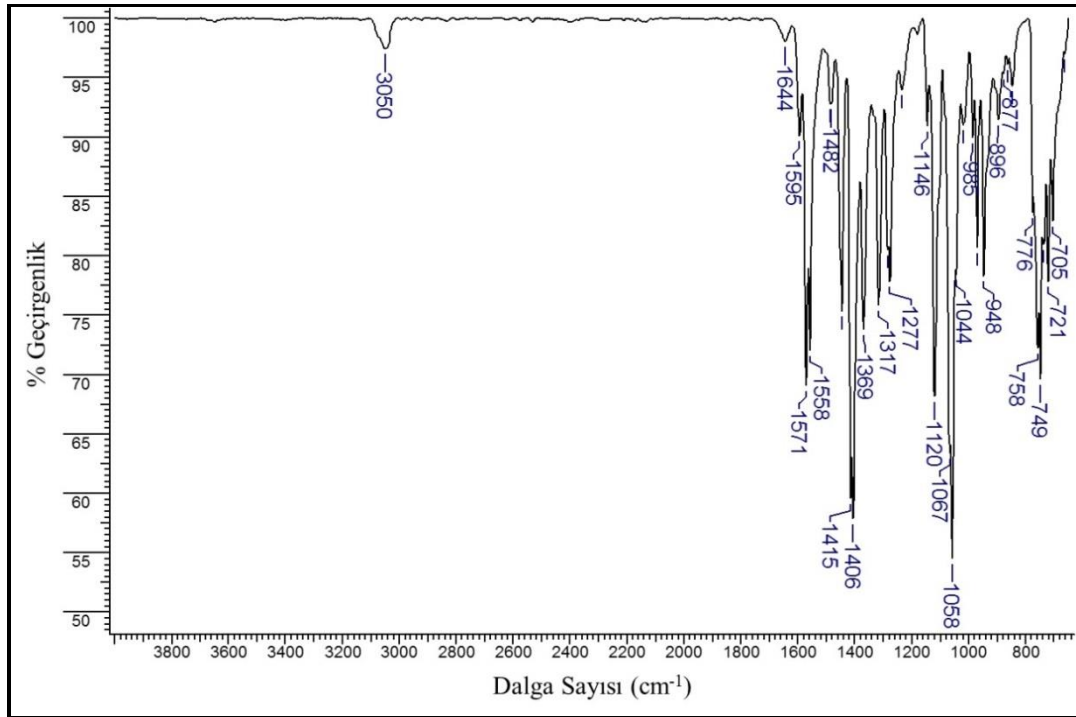
Tablo 4.6: **8** Bileşiği ($\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{S}_8\text{Cu}$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	59.70	2.74	15.45
Hesaplanan	59.67	2.78	15.46

4.1.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] okso-titanyum (IV) (9) Bileşiği



9 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümünden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir. Bu bileşiğin çözünlüğünün düşük olması nedeniyle kütle spektrometresi, ¹H-NMR spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi ölçümleri yapılamamıştır.



şekil 4.13: 9 numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

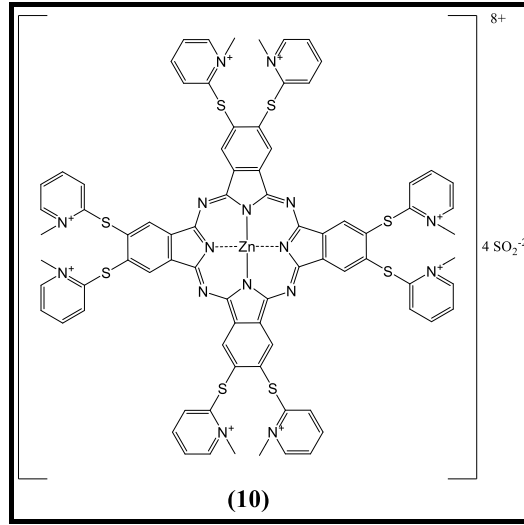
FT-IR Spektrumu: v_{\max} , cm^{-1} : 3050 (Ar-CH gerilmesi), 1571 (C=C gerilmesi) ve 948 (Ti=O gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 4.13).

Bu bileşik (9) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 4.7).

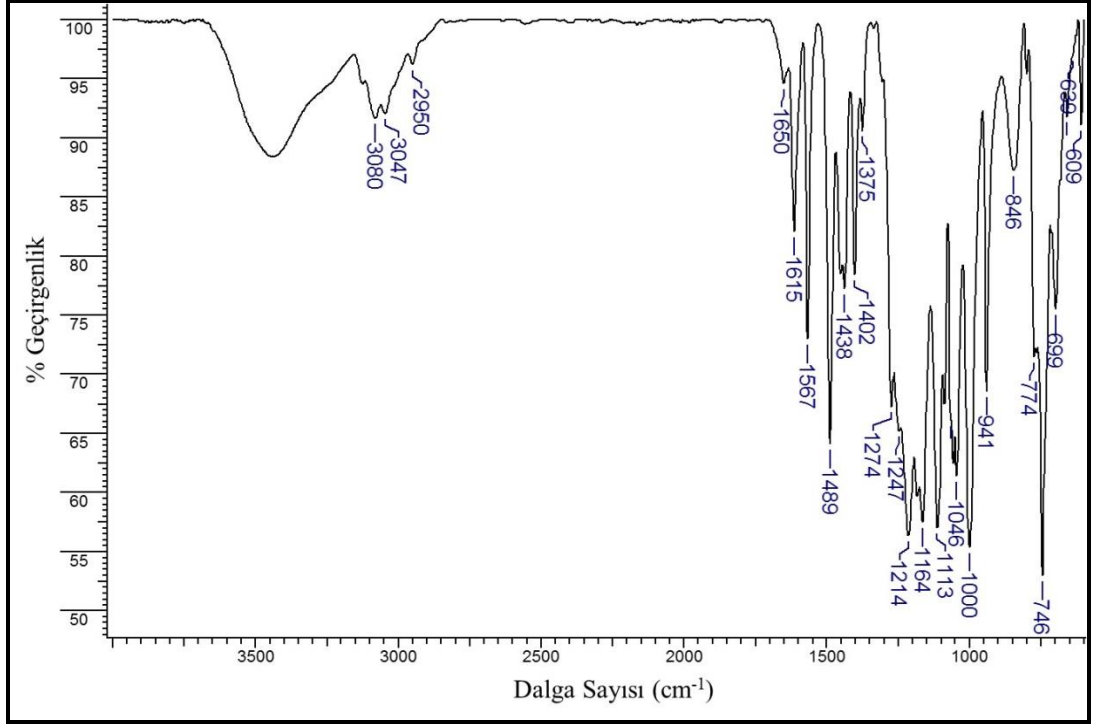
Tablo 4.7: 9 Bileşiği ($\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{S}_8\text{TiO}$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	59.79	2.75	15.49
Hesaplanan	59.66	2.78	15.46

4.1.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] çinko (II) sülfat (10) Bileşiği

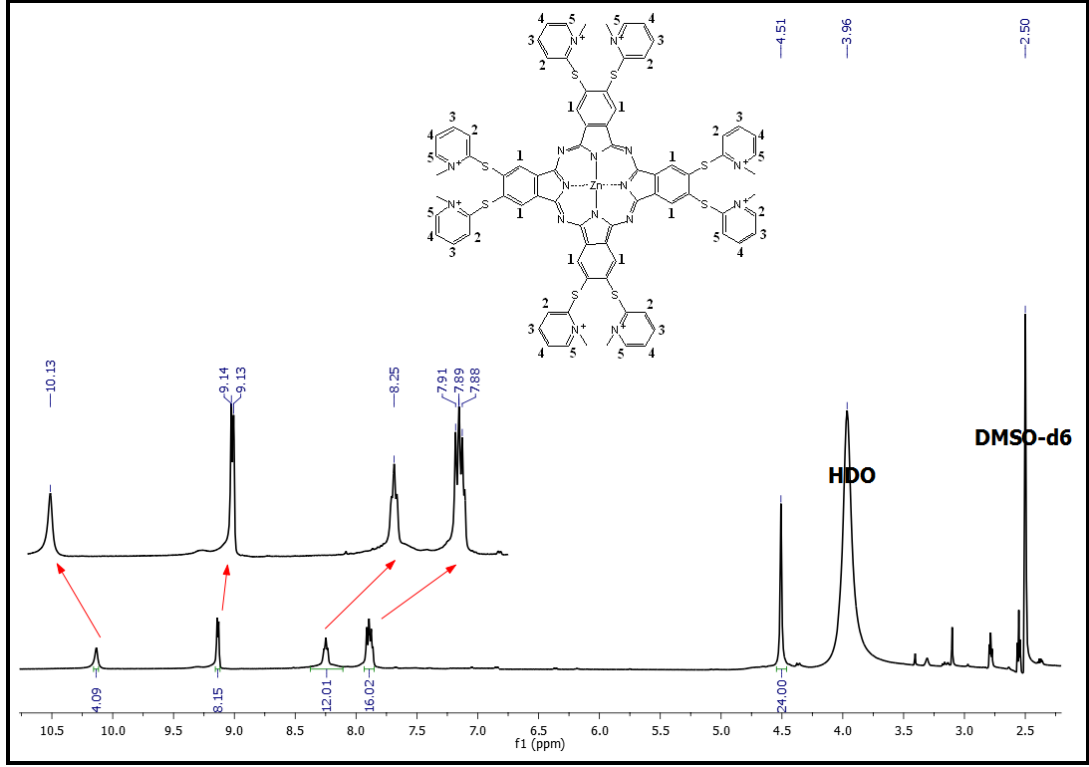


10 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrometresi, ^1H -NMR spektrometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



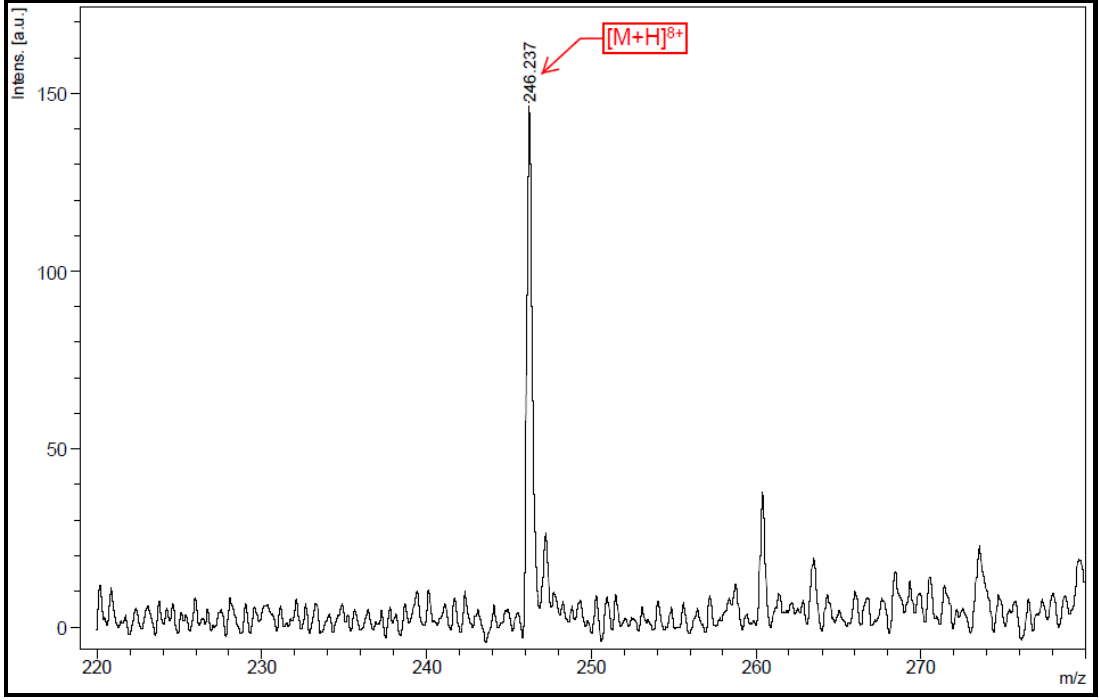
Şekil 4.14: **10** numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3080-3047 (Aromatik-CH gerilmesi), 2950 (Alifatik-CH gerilmesi), 1567 (C=C gerilmesi), 1214-1164 (S=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 4.14).



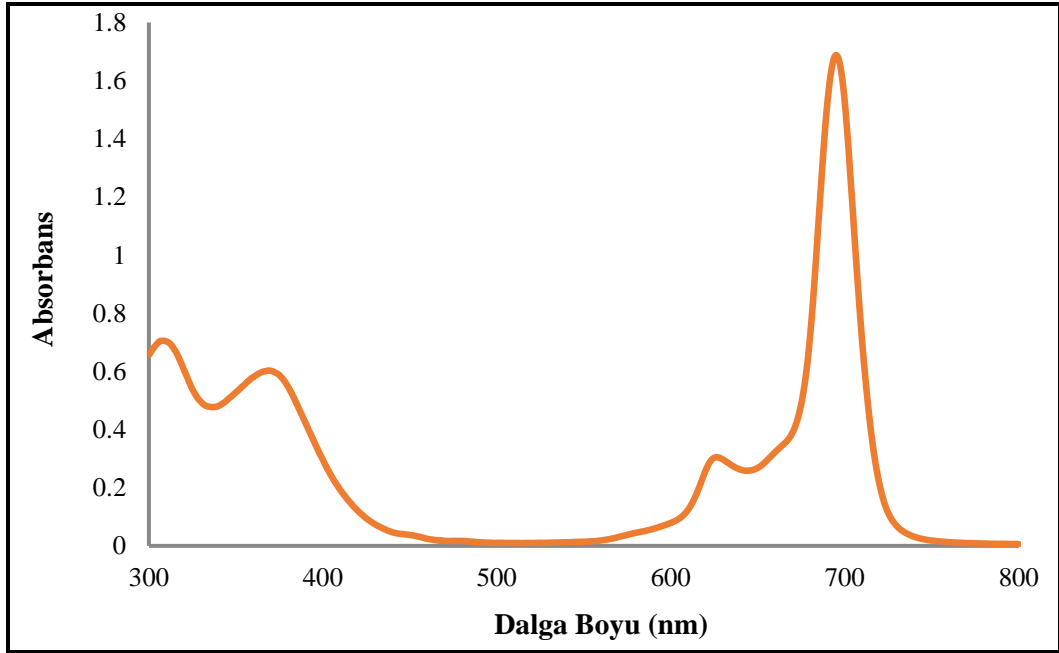
Şekil 4.15: **10** numaralı bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ(ppm), DMSO-d₆: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.15), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [72] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 4.51 ppm'de CH₃ protonlarına ait pik, 7.88-10.13 ppm'de 1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı aromatik protonlara ait çoklu pikler görülmektedir. **10** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.16: **10** numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.

Kütle spektrumu (MALDI-MS, matriks DHB): m/z: 246,237’de $[M+H]^{8+}$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.16).



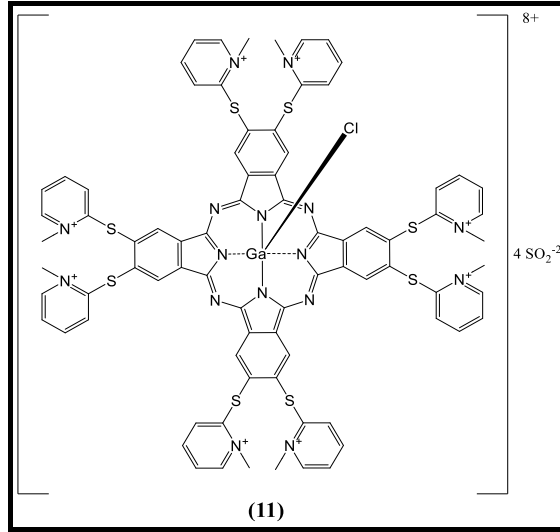
Şekil 4.17: **10** numaralı bileşiğinin DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : **10** numaralı bileşik için DMSO içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilinin UV-Vis spekturumunda (Şekil 4.17) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.8’de verilmiştir.

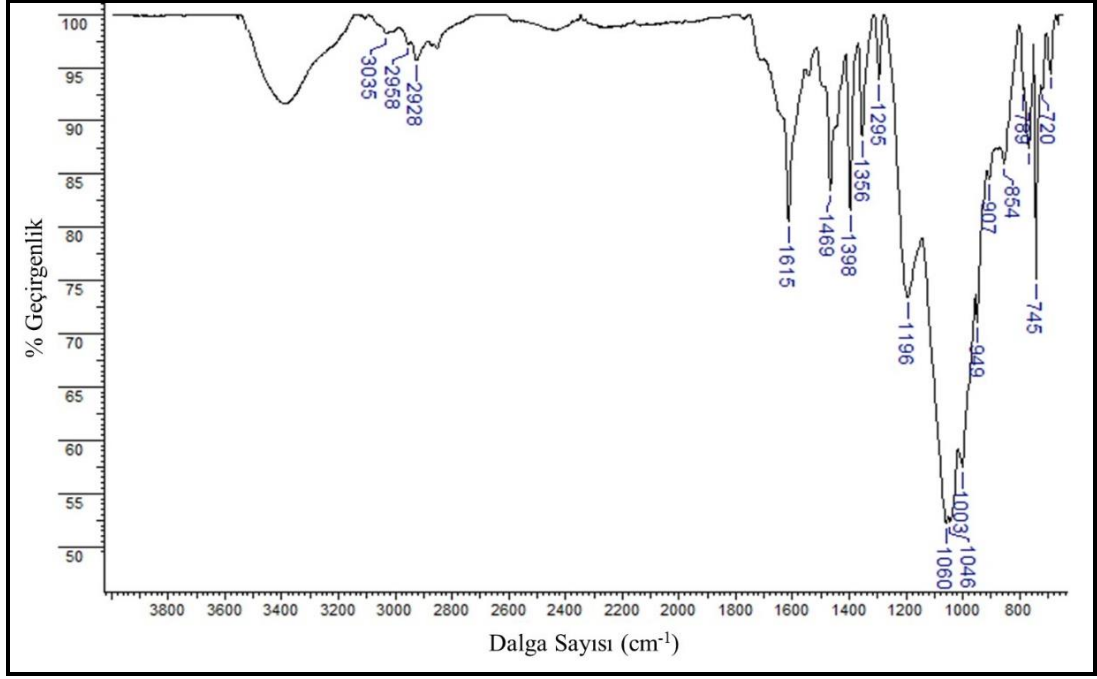
Tablo 4.8: **10** Bileşiği İçin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
10	704	120,600
	639	26,460
	377	57,360

4.1.7. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyanimato] kloro-galyum (III) sülfat (11) Bileşiği

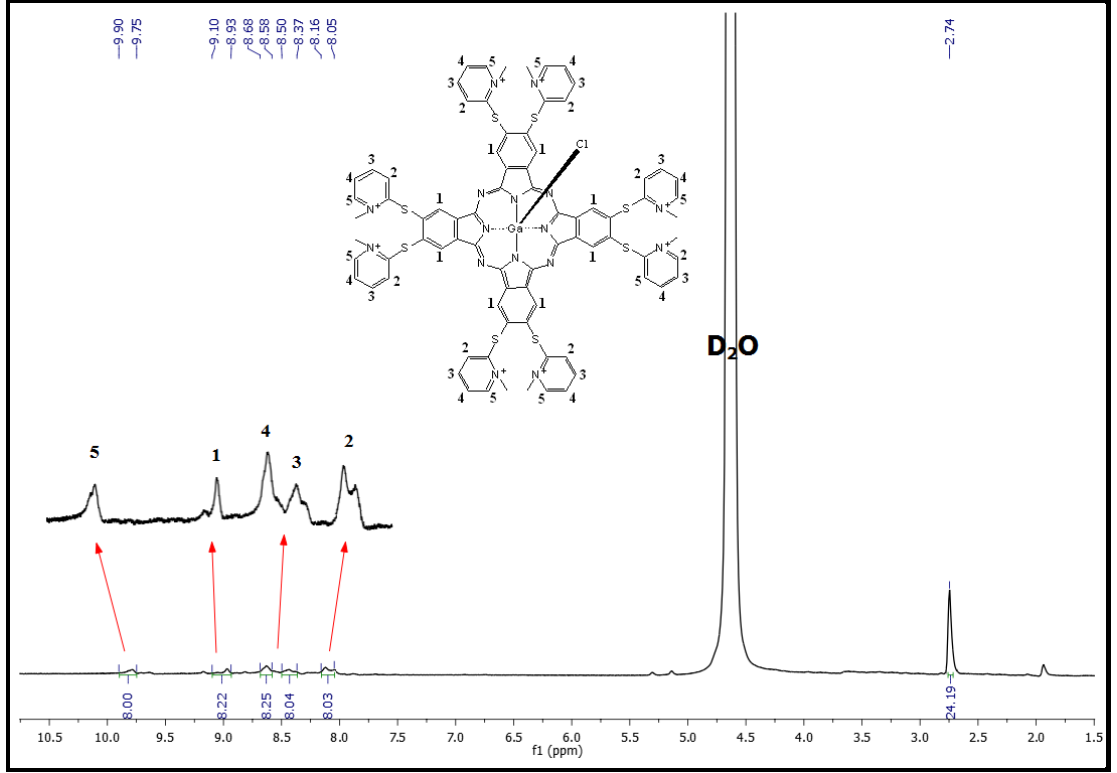


11 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



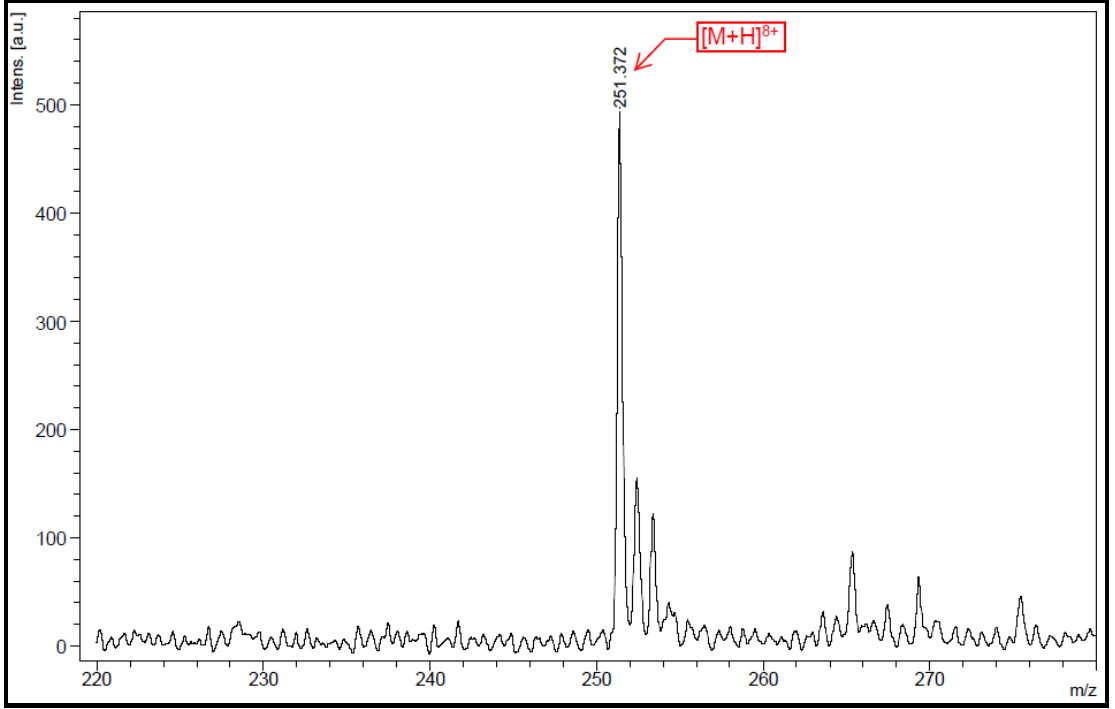
Şekil 4.18: **11** numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3035 (Aromatik-CH gerilmesi), 2958-2928 (Alifatik-CH gerilmesi), 1615 (C=C gerilmesi); 1060-1046 (S=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 4.18).



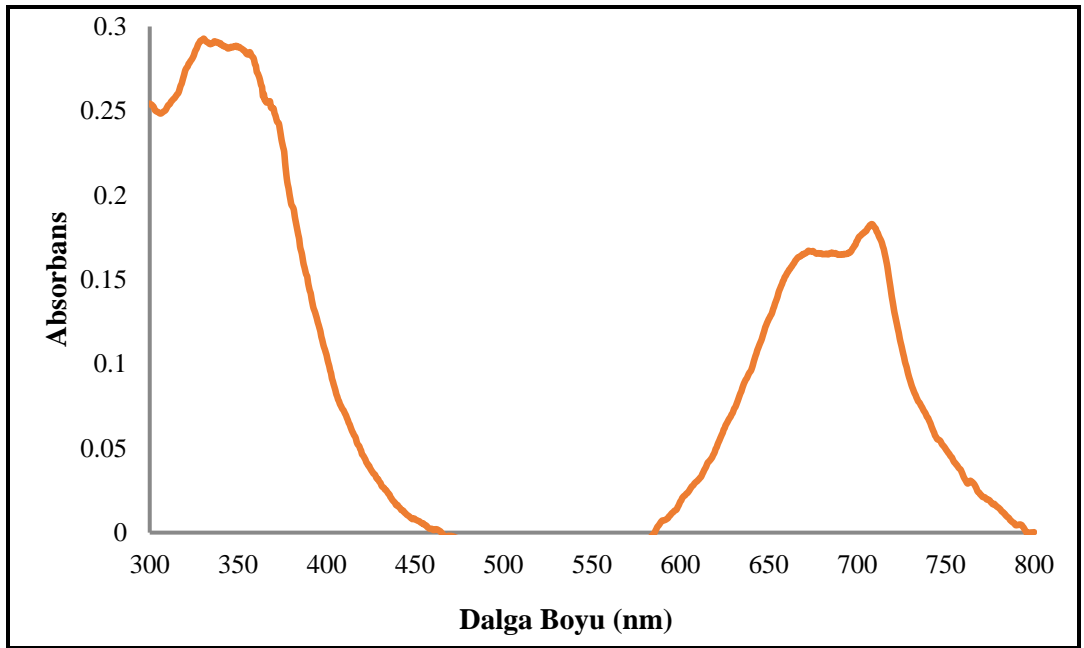
Şekil 4.19: **11** numaralı bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, D_2O : Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.19), teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 2.74 ppm'de CH_3 protonlarına ait pik, 8.16-8.05 ppm'de 2 numaralı protonlara ait bir pik, 8.50-8.37 ppm' de 3 numaralı protonlara ait bir pik, 8.68-8.58 ppm'de 4 numaralı protonlara ait bir pik, 9.10-8.93 ppm'de 1 numaralı protonlara ait bir pik, 9.90-9.75 ppm'de 5 numaralı protonlara ait bir pik görülmektedir. **11** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.20: **11** numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.

Kütle spektrumu (MALDI-MS, matris DHB): m/z: 251.372’de $[M+H]^{8+}$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.20).



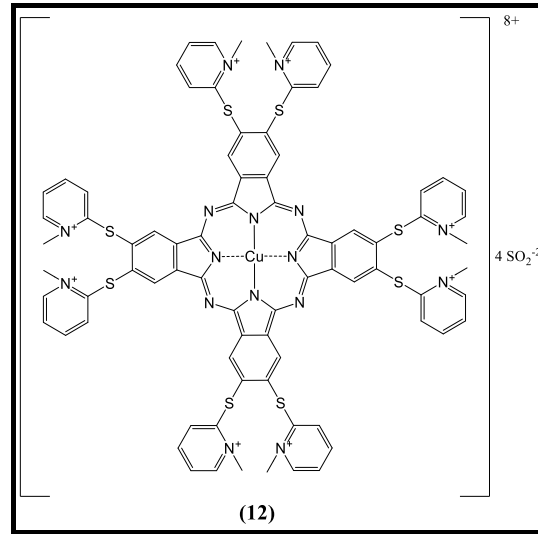
Şekil 4.21: **11** numaralı bileşiğinin H_2O içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : **11** numaralı bileşik için H_2O içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spektrogramunda (Şekil 4.21) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.9’da verilmiştir.

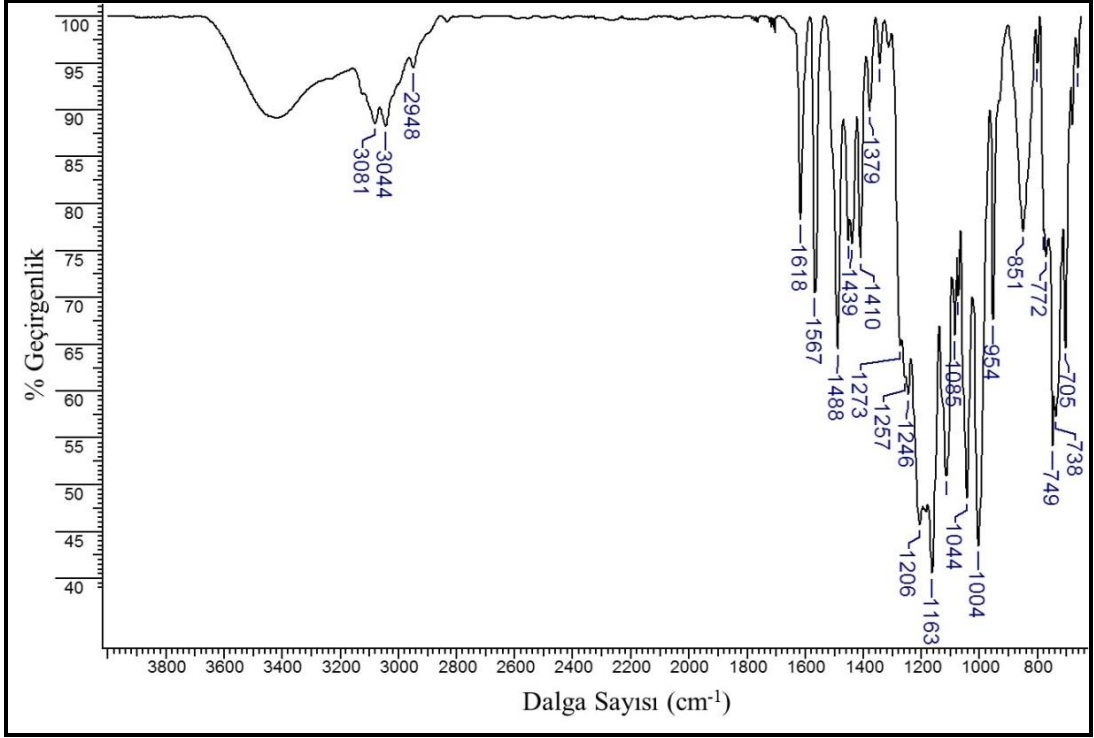
Tablo 4.9: **11** Bileşiği için UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
11	709	18,220
	674	16,660
	377	21,440

4.1.8. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] bakır (II) sülfat (**12**) Bileşiği

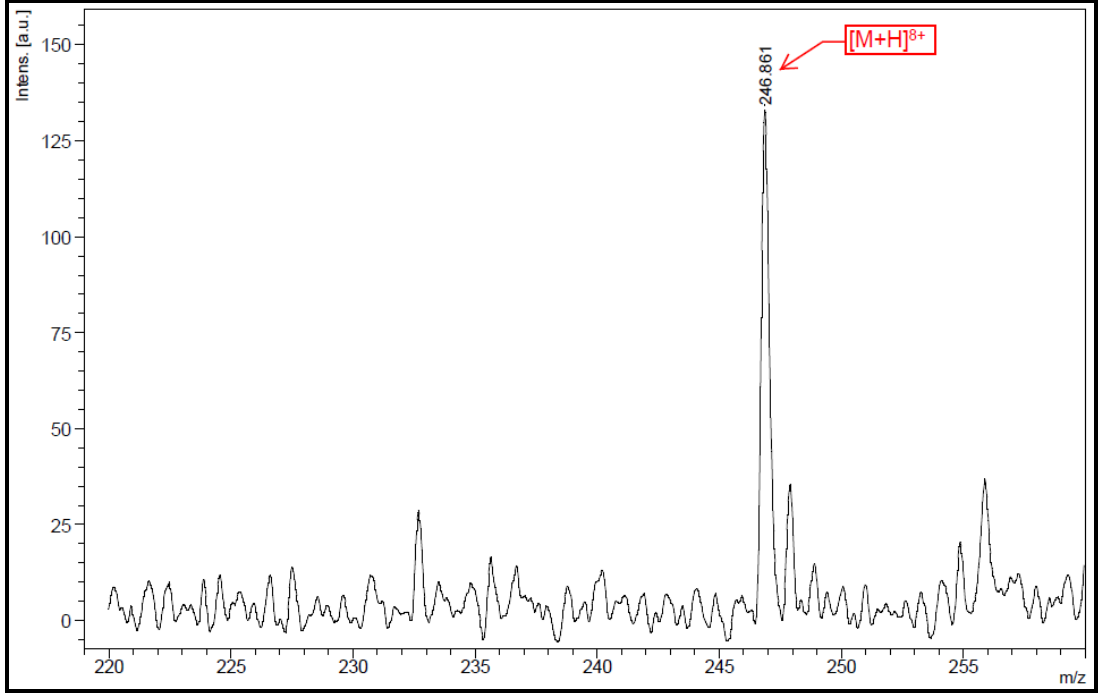


12 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir. Bileşiğin paramanyetik özellik göstermesi nedeniyle ^1H -NMR spektrogramu alınamamıştır.



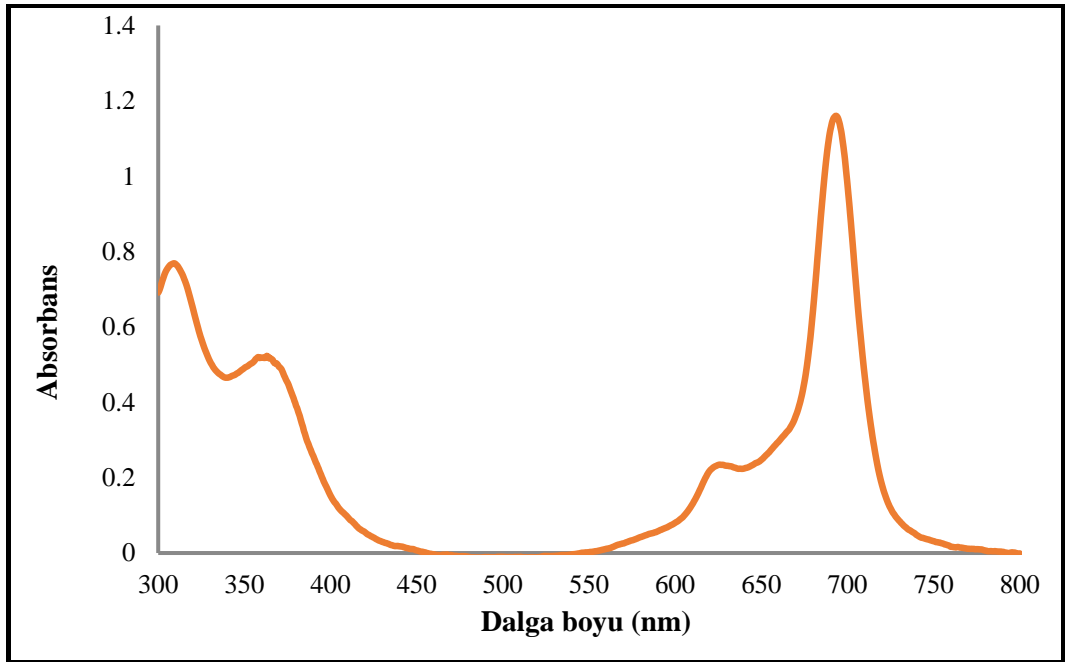
Şekil 4.22: **12** numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3081-3044 (Aromatik-CH gerilmesi), 2948 (Alifatik-CH gerilmesi), 1567 (C=C gerilmesi), 1206-1163 (S=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 4.22).



Şekil 4.23: **12** numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.

Kütle spektrumu (MALDI-MS, Matriks DHB): m/z: 246.861'de $[M+H]^{8+}$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.23).



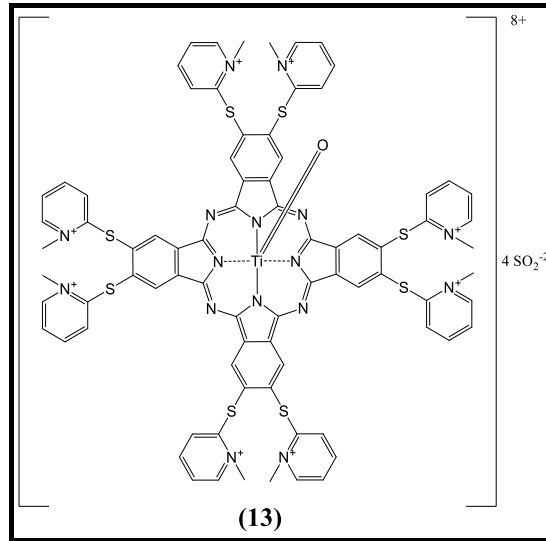
Şekil 4.24: **12** numaralı bileşiğinin H₂O içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.

UV-Vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: **12** numaralı bileşik için H₂O içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilisinin UV-Vis spekturumunda (Şekil 4.24) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.10'da verilmiştir.

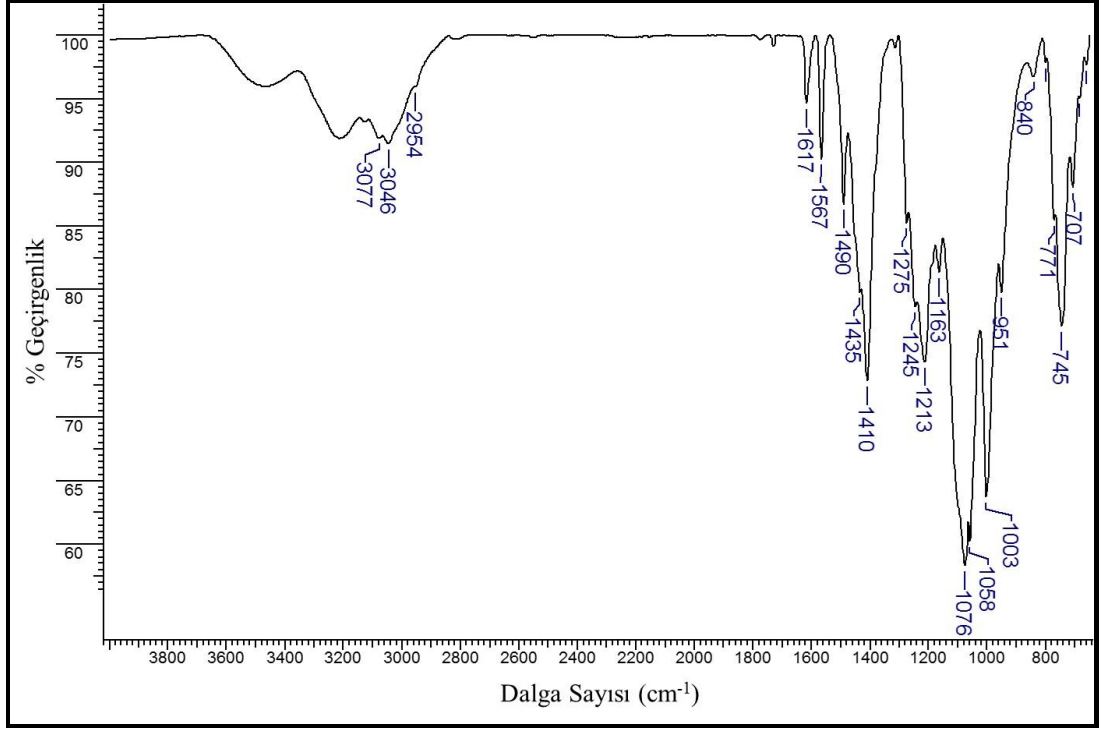
Tablo 4.10: **12** Bileşiği için UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
12	694	115,760
	626	23,430
	364	52,050

4.1.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] okso-titanyum (IV) sülfat (13) Bileşiği

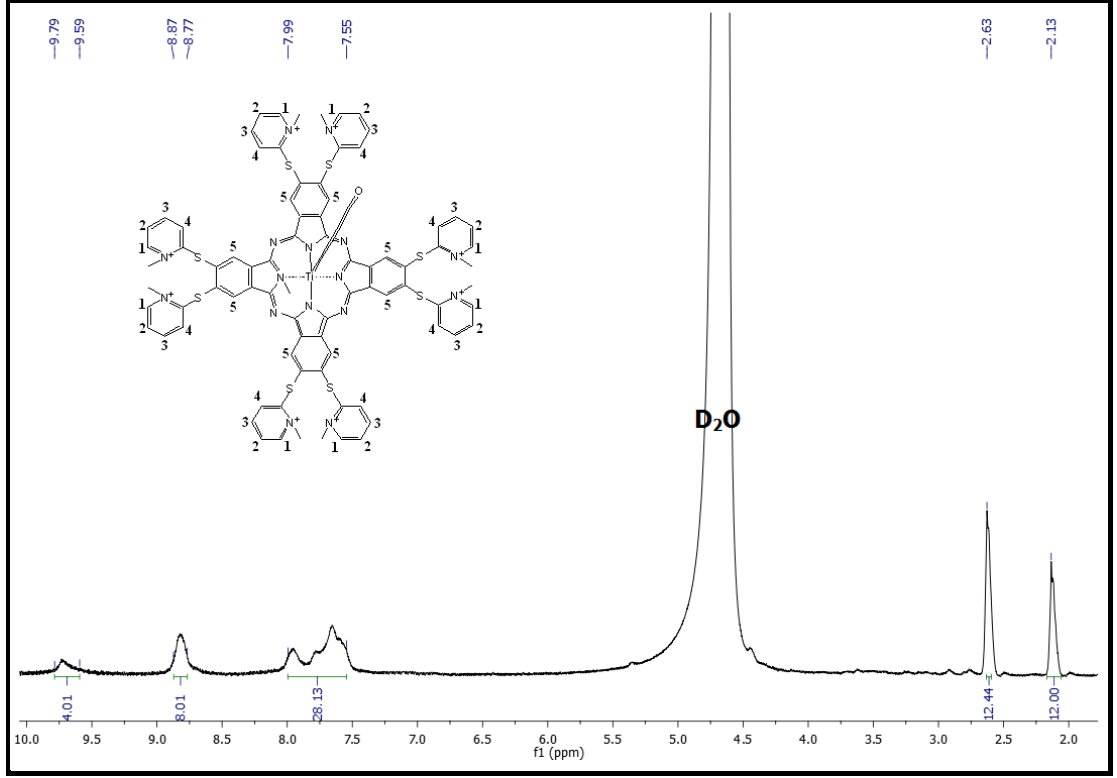


13 numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



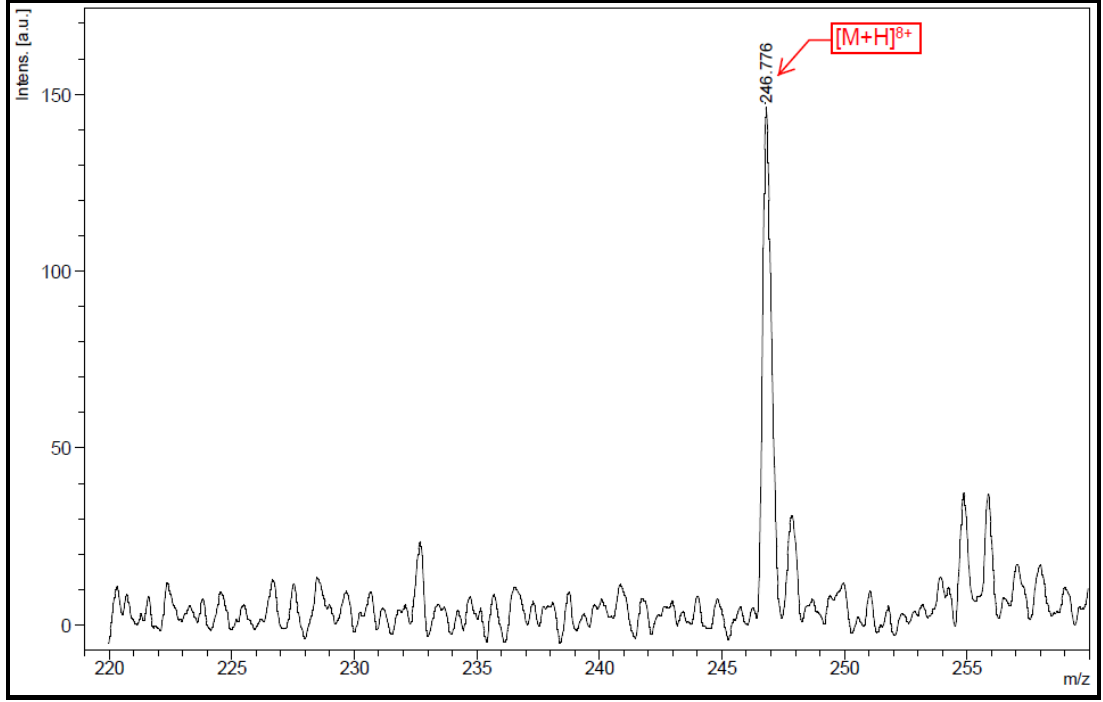
Şekil 4.25: **13** numaralı bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν_{\max} , cm^{-1} : 3077-3046 (Aromatik-CH gerilmesi), 2954 (Alif-CH gerilmesi), 1567 (C=C gerilmesi), 1076-1058 (S=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 4.25).



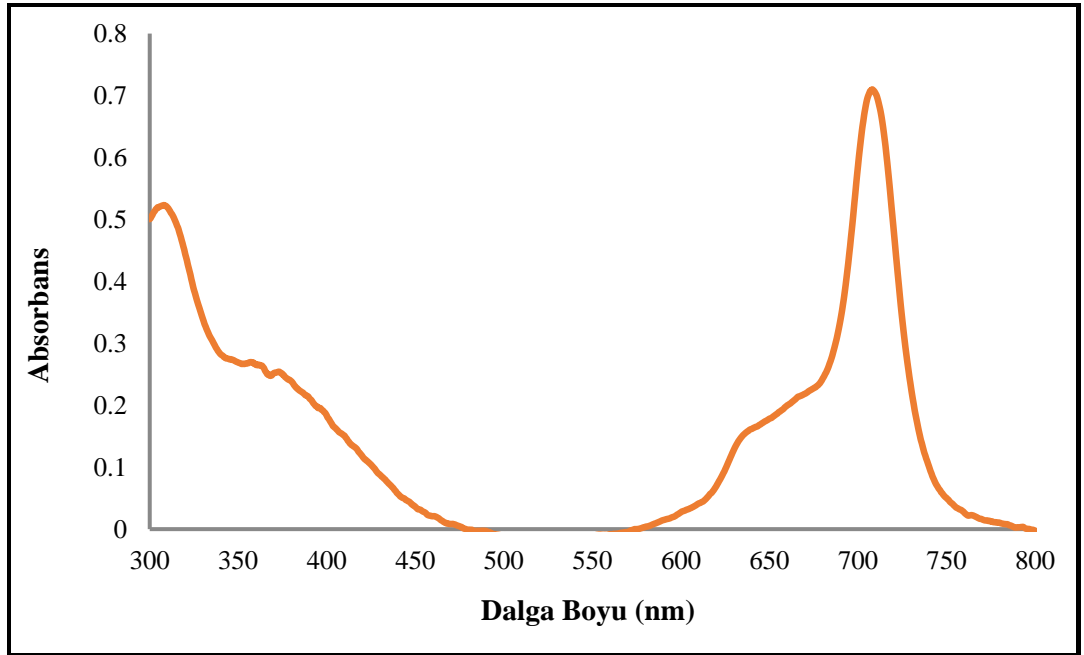
Şekil 4.26: **13** numaralı bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), D_2O : Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.26), teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 2.13 ppm ve 2.63 ppm'de CH_3 protonlarına ait pik, 7.55-9.79 ppm'de 1,2,3,4 ve 5 numaralı aromatik protonlara ait çoklu pikler görülmektedir. **13** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.27: **13** numaralı bileşiğinin kütle spektrumu.

Kütle spektrumu (MALDI-MS, matriks DHB): m/z: 246.776'da [M+H]⁸⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.27).



Şekil 4.28: **13** numaralı bileşiğinin H₂O içerisinde 1x10⁻⁵ M konsantrasyonunda UV-Vis spektrumu.

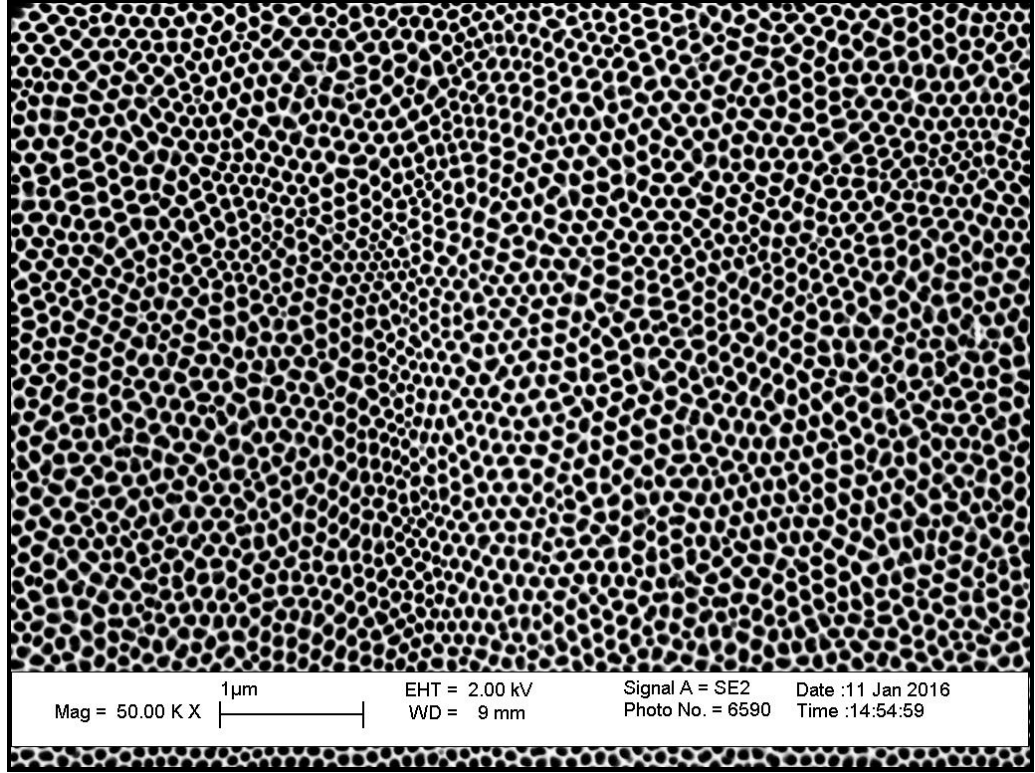
UV-Vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : **13** numaralı bileşik için H_2O içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda (Şekil 4.28) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11: **13** Bileşiği İçin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).

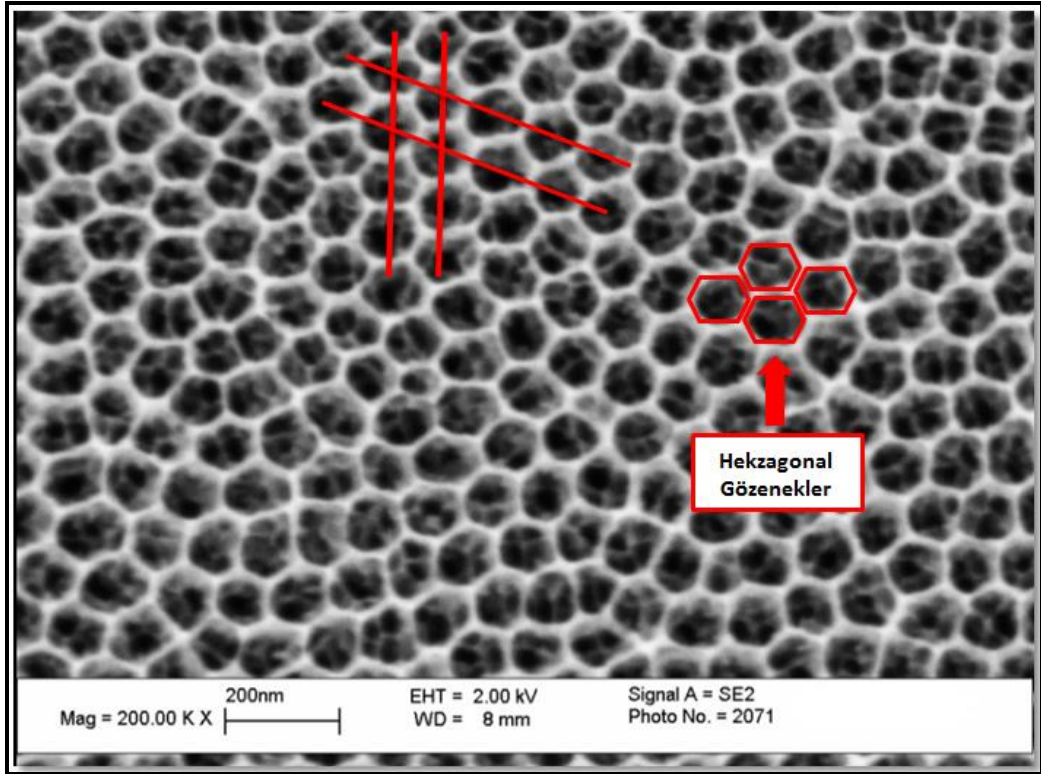
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
13	708	70,990
	638	15,840
	308	52,310

4.2. Anodik Alüminyum Oksit Şablon Yapısının Aydınlatılması

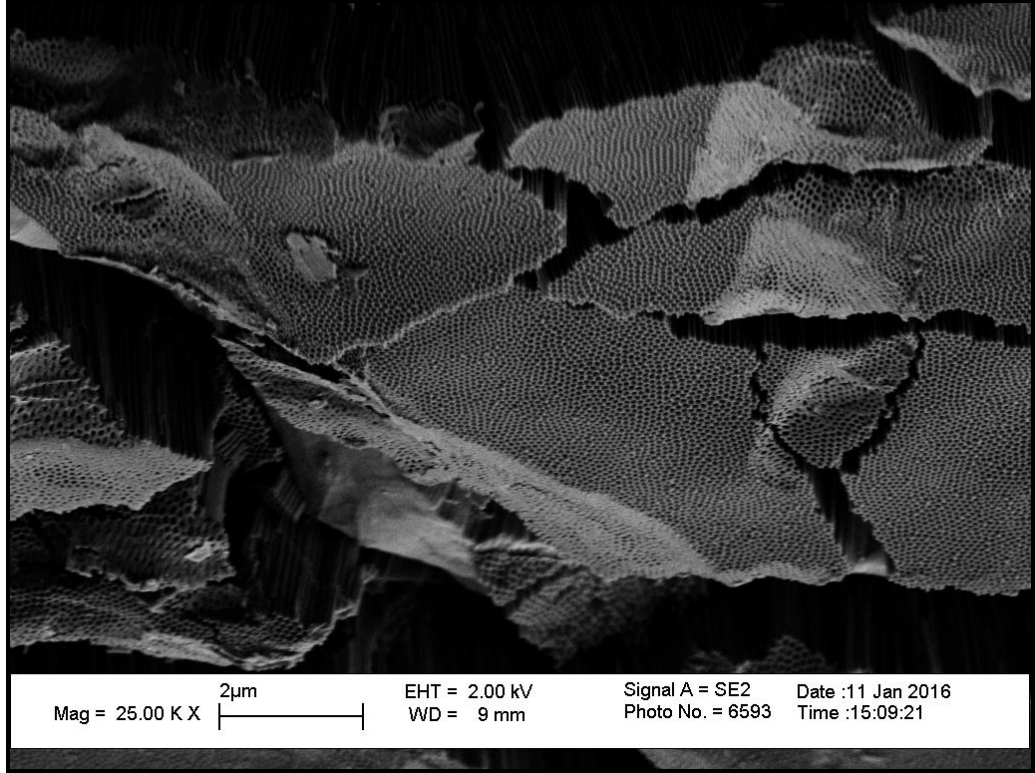
Deneyel kısımda anlatıldığı gibi iki adımlı anodizasyon yöntemi uygulanarak üretilen anodik alüminyum oksit şablonun gözenekler arası mesafenin yaklaşık 97 nm olduğu görülmüştür ve düzenli hegzagonal gözenekler Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31’de gözlenmektedir.



Şekil 4.29: İki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü.



Şekil 4.30: İki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsünde gözeneklerin gösterimi.



Şekil 4.31: İki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO şablonun kesitten alınan SEM görüntüsü.

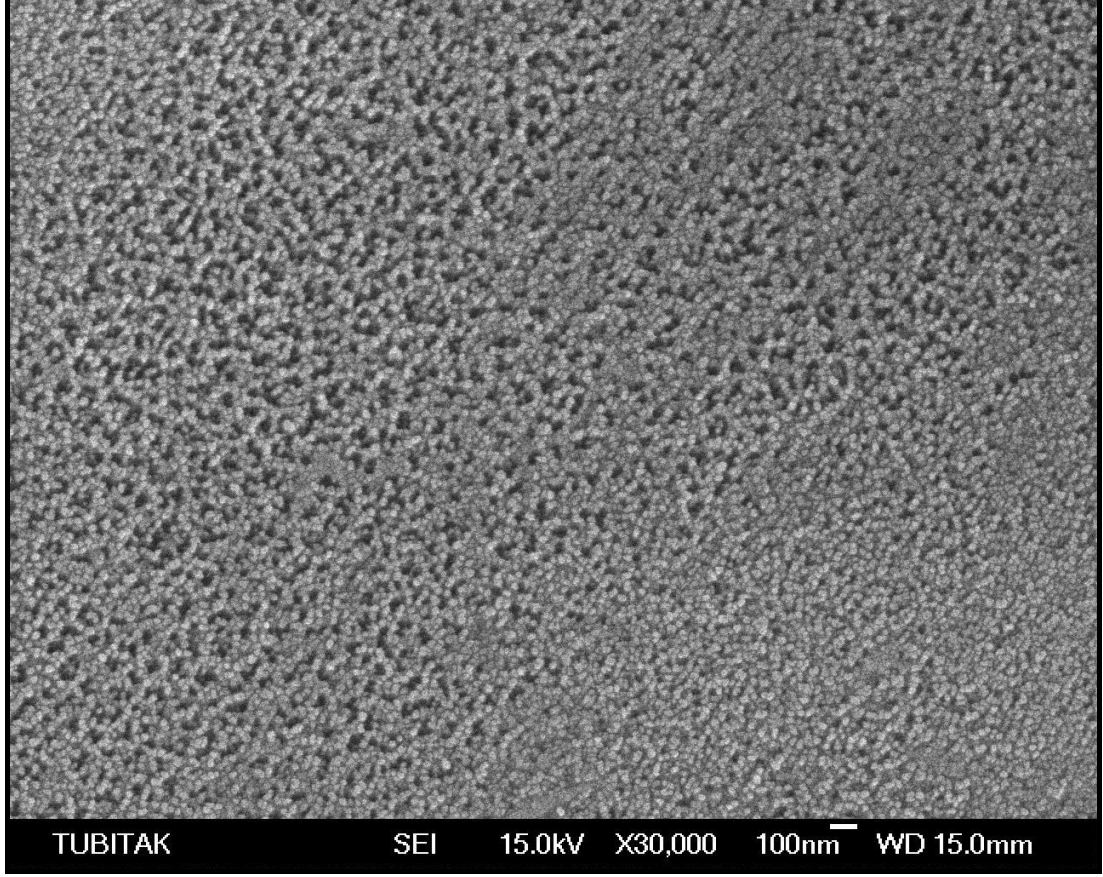
4.3. Elektrokimyasal Biriktirme Sonrası Yapı Aydınlatması

Tez çalışması kapsamında elektrokimyasal biriktirme yönteminden önce sentezlenen **10**, **11**, **12** ve **13** numaralı bileşikler kuaternize olduklarından dolayı protone edilmesine gerek duyulmadan sadece su ile çözülerek elektrokimyasal biriktirme yapıldı (Şekil 4.32).

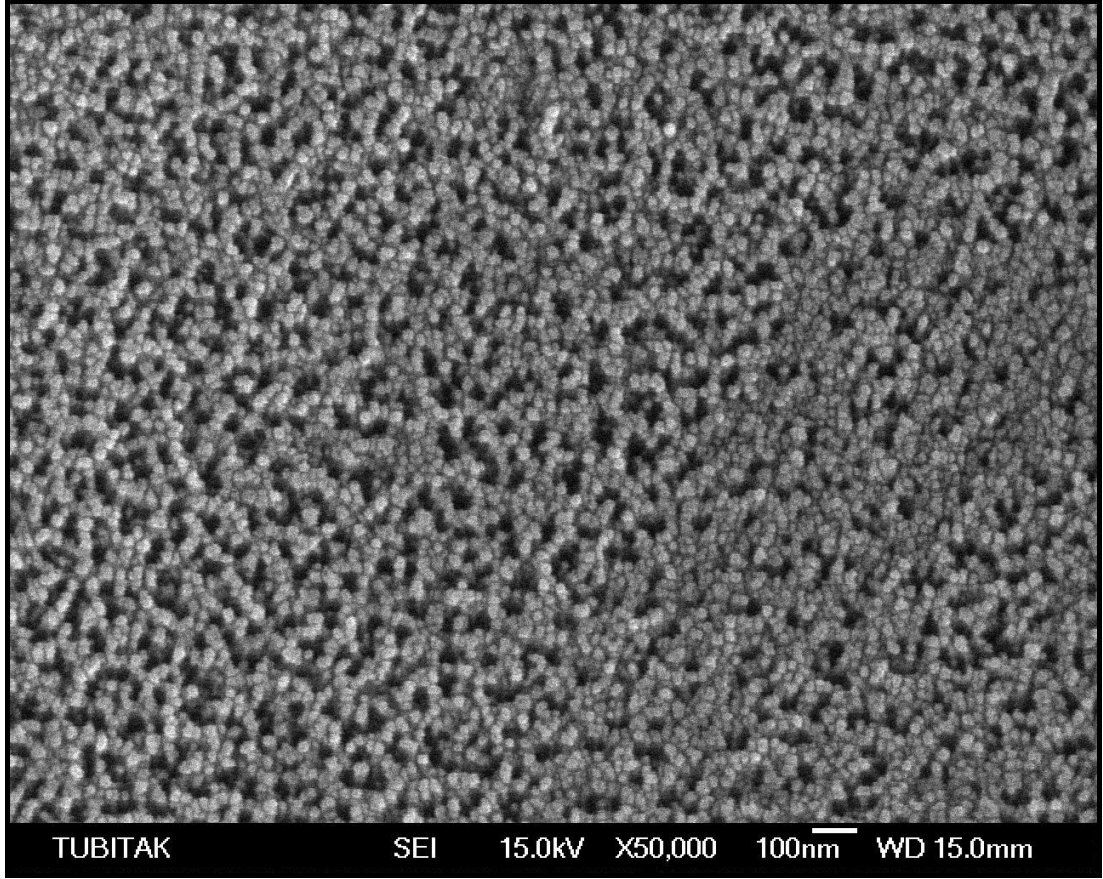


Şekil 4.32: Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile üretilen AAO şablonlar.

10 numaralı bileşik ile yapılan elektrokimyasal biriktirme denemesinde elde edilen ftalosiyanin nanotellerine ait yüzeyden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.33 ve 4.34’de verilmiştir.

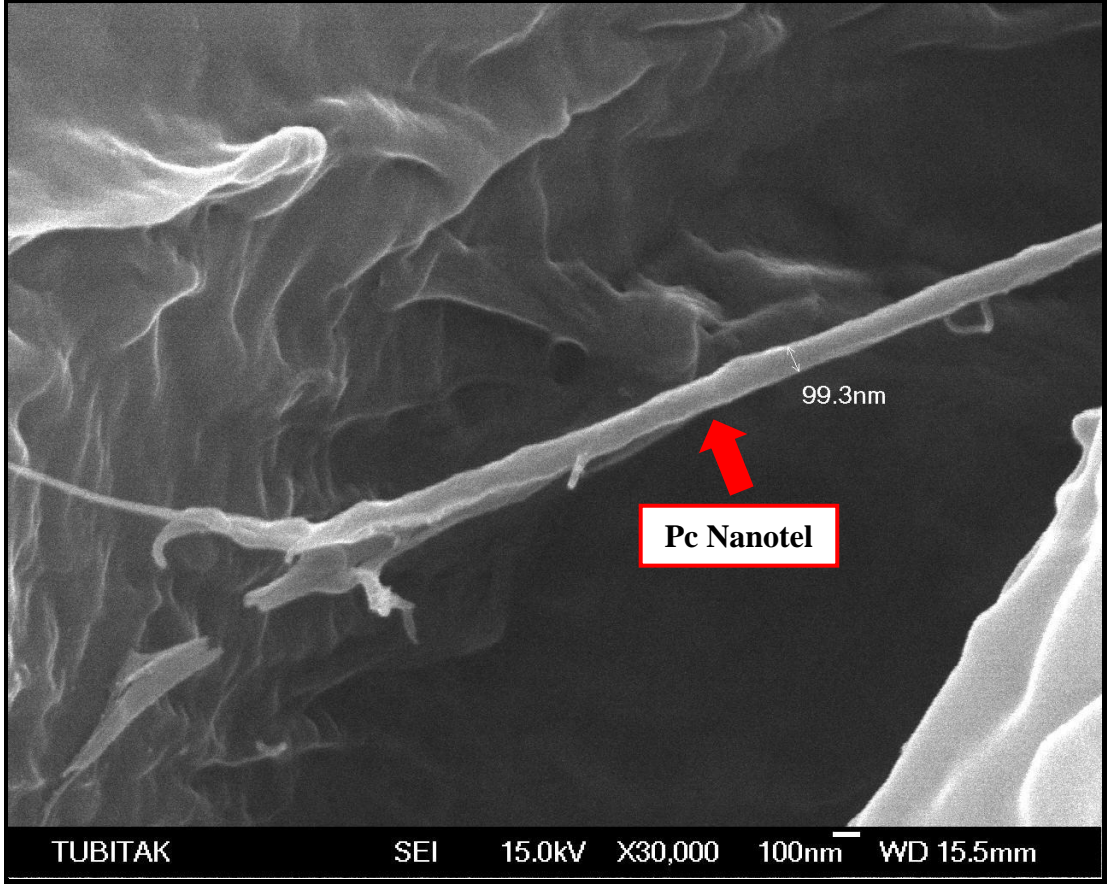


Şekil 4.33: **10** numaralı bileşiğin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü (düşük büyütme).



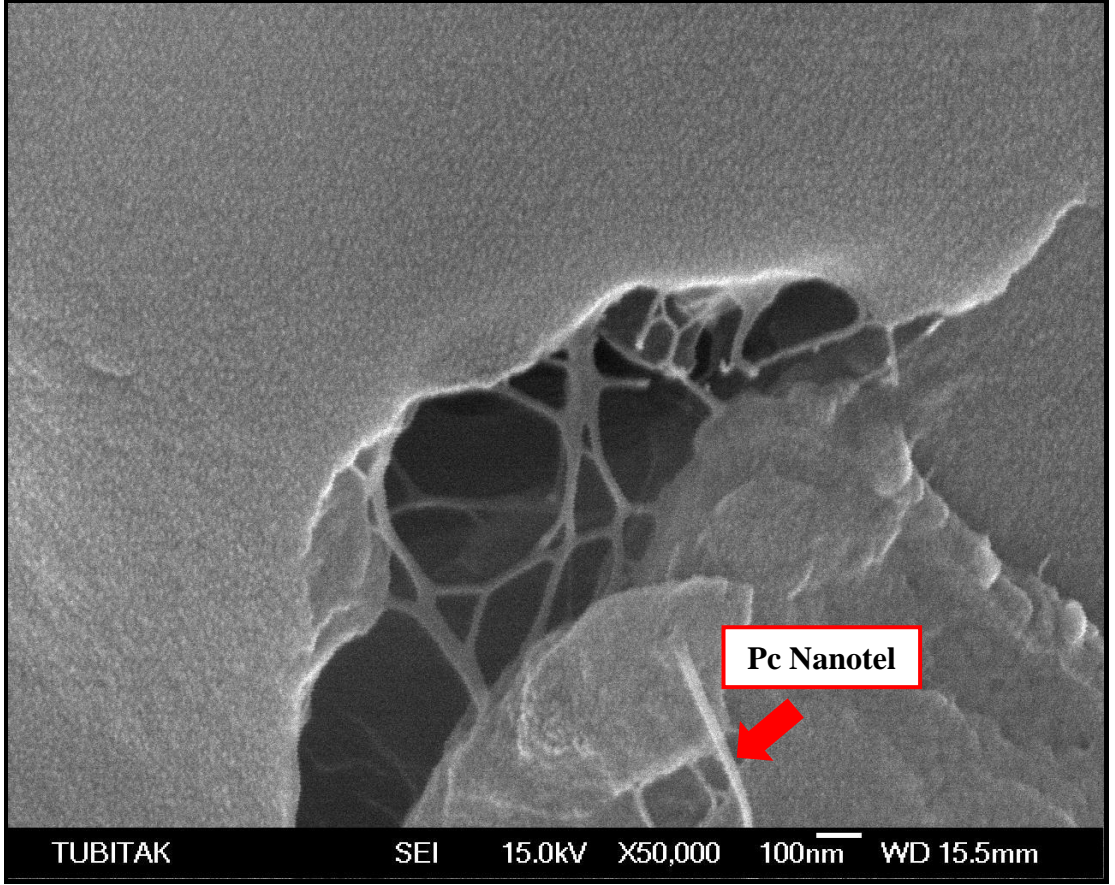
Şekil 4.34: **10** numaralı bileşğin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü (yüksek büyütme).

10 numaralı bileşik ile yapılan elektrokimyasal biriktirme denemesinde elde edilen ftalosiyanın nanotelleri 1M'lık NaOH çözeltisi içerisinde AAO şablon çözümlenerek ftalosiyanın nanotelleri santrifüj ile elde edildikten sonra alınan SEM görüntüsü Şekil 4.35'de verilmiştir.



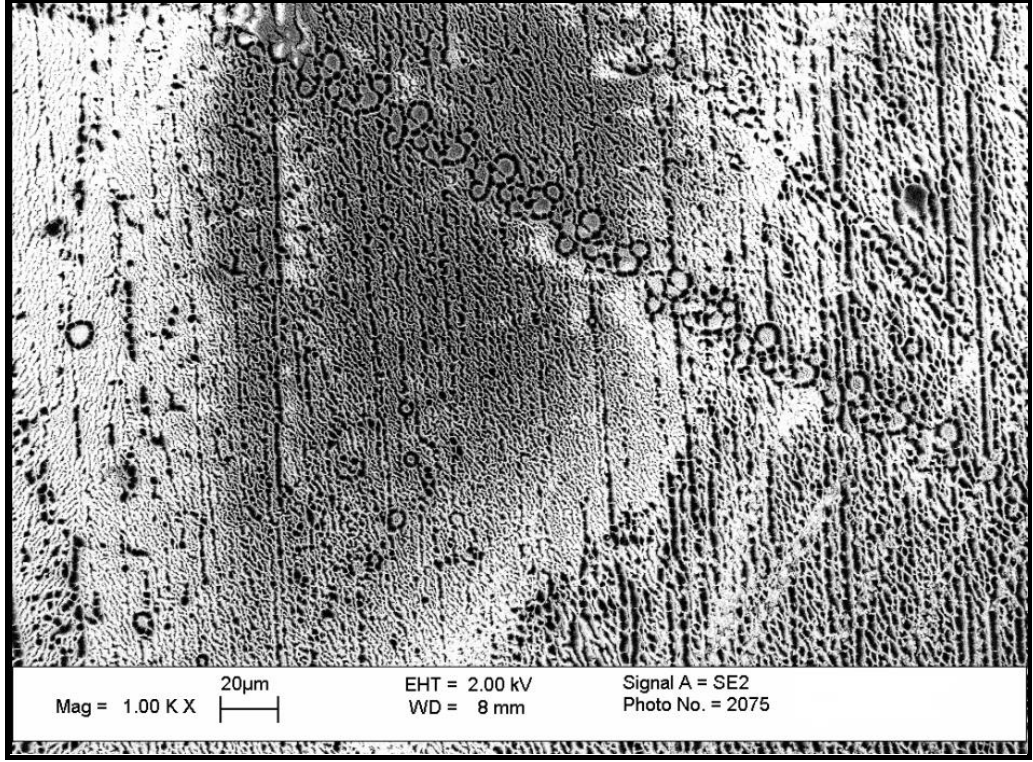
Şekil 4.35: **10** numaralı bileşiğin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablon çözümlenerek elde edilen SEM görüntüsü.

11 numaralı bileşik ile yapılan elektrokimyasal biriktirme denemesinde elde edilen ftalosiyanın nanotelleri 1M'lık NaOH çözeltisi içerisinde AAO şablon çözümlenerek ftalosiyanın nanotelleri santrifüj ile elde edildikten sonra alınan SEM görüntüsü Şekil 4.36'da verilmiştir.

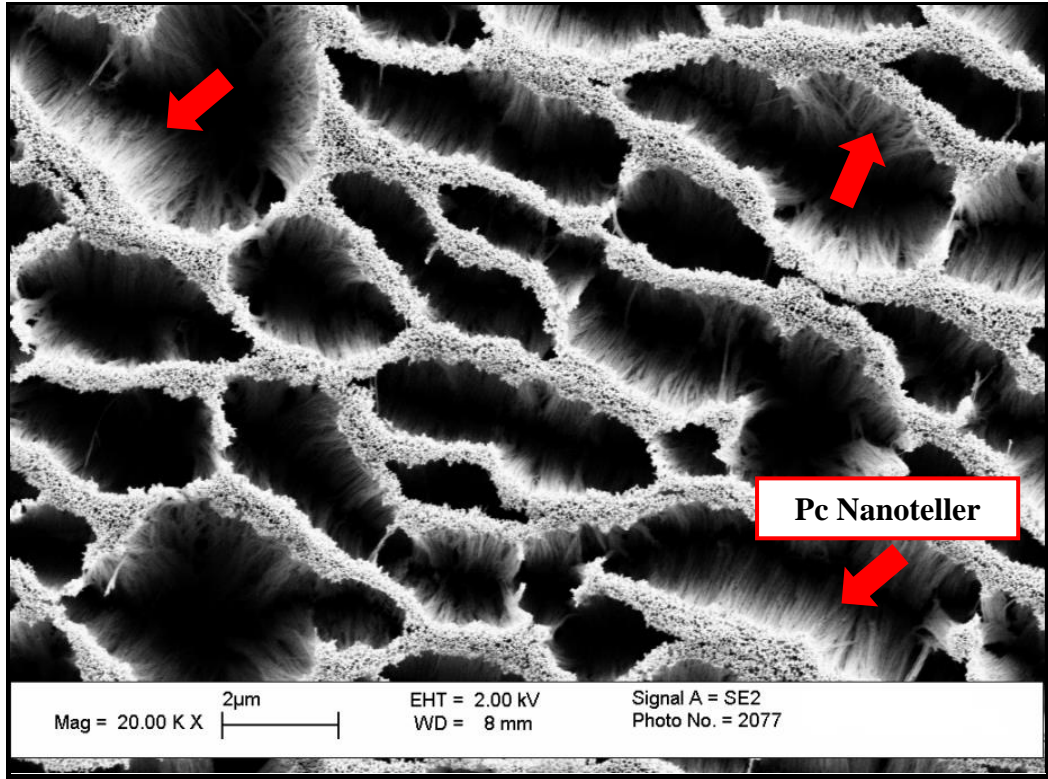


Şekil 4.36: **11** numaralı bileşğin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablon çözümlenerek elde edilen SEM görüntüsü.

12 numaralı bileşik ile yapılan elektrokimyasal biriktirme denemesinde elde edilen ftalosiyanın nanotellerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir.

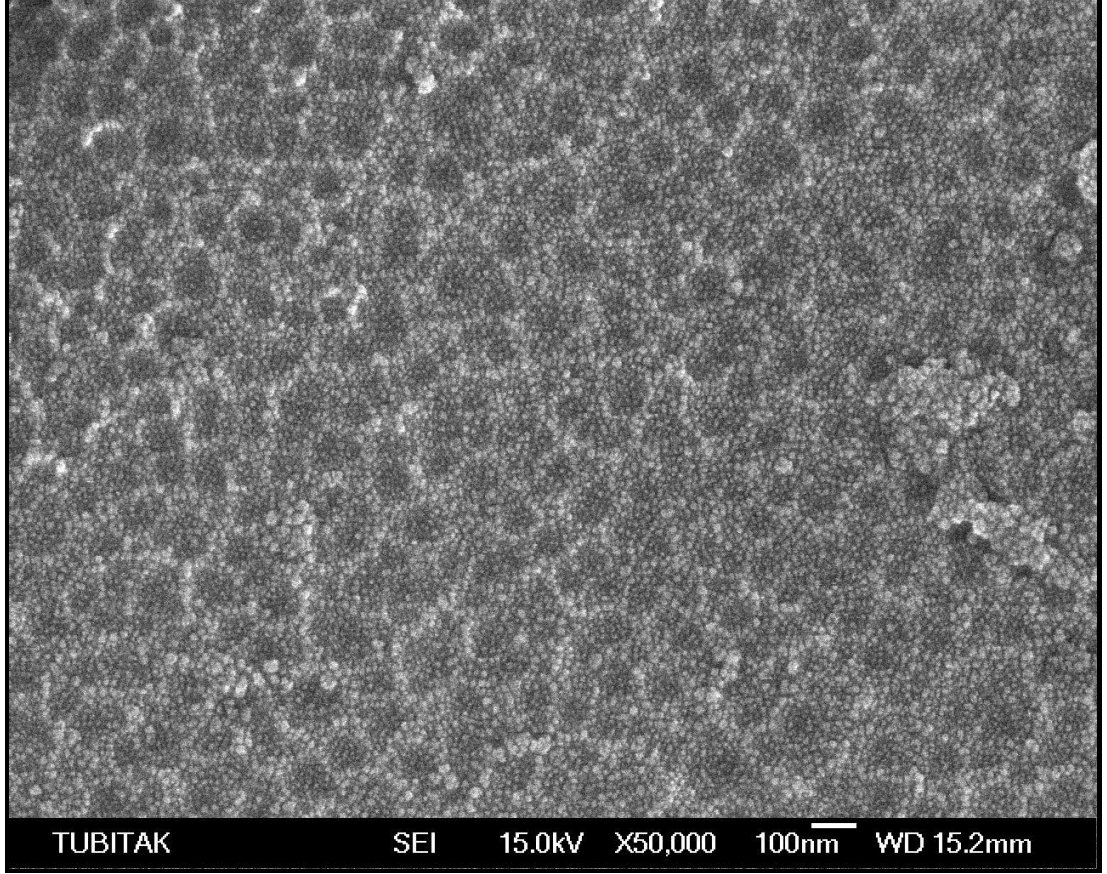


Şekil 4.37: 12 numaralı bileşiğin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü.



Şekil 4.38: 12 numaralı bileşiğin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun hafif eğilerek yüzeyden alınan SEM görüntüsü.

13 numaralı bileşik ile yapılan elektrokimyasal biriktirme denemesinde elde edilen ftalosiyanın nanotellerine ait yüzeyden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39: **13** numaralı bileşiğin elektrokimyasal biriktirme yönteminden sonra AAO şablonun yüzeyden alınan SEM görüntüsü.

5. SONUÇLAR

Yeni okta substitüe ftalosiyeninler (7, 8 ve 9 numaralı bileşikler) ve onların suda çözünebilen türevlerinin (11, 12 ve 13 numaralı bileşikler) sentezi gerçekleştirildi.

Üretilen AAO şablonlar içerisine elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile sentezlenen 10, 11, 12 ve 13 numaralı bileşiklerin biriktirilerek nanotel üretiminin gerçekleştiği yapılan SEM karakterizasyonları ile tespit edilmiştir.

Daha önceki çalışmalarda çözücü olarak kloroform gibi organik çözücüler kullanılırken bu çalışmadan çözücü olarak su kullanıldı ve ayrıca elektrolit olarak kullanılan çözücüyü protone etmek amacıyla TFA kullanılırken sentezlenen ftalosiyeninlerin suda çözünür özellikleri sayesinde zaten protone durumda olduklarından asit ilavesine gerek duyulmadı.

Çözücü olarak su kullanmak ve asitsiz ortamda çalışmak, bize suda çözünen ftalosiyenin bileşikleri ile yapılacak çalışmaların çevre dostu olacağını göstermektedir.

Daha önceki çalışmalarda substitüe olmayan ftalosiyeninler kullanılırken bu çalışmada substitüe ftalosiyeninler kullanılmıştır.

Bu çalışma, ileriye dönük olarak elde edilen bu nanotellerden üretilen solar-cell ile yapılan çalışmalarında avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] AN M., Kim S., Hong J. D., (2010), "Synthesis and Characterization of Peripherally Ferrocene-modified Zinc Phthalocyanine for Dye-sensitized Solar Cell", Korean Chemical Society, 31 (11), 3272-3278.
- [2] Xu H. B., Chen H. Z., Xu W. J., Wang M., (2005), "Fabrication of organic copper phthalocyanine nanowire arrays via a simple AAO template-based electrophoretic deposition", Chemical Physics Letters, 412, 294-298.
- [3] Ouyang M., Bai R., Chen L, Yang L, Wang M., Chen H., (2008), "Highly Photoconductive Copper Phthalocyanine-coated Titania Nanoarrays via Secondary Deposition", Journal of Physical Chemistry C, 112, 11250-11256.
- [4] Sulka G. D., Parkola K. G., (2007), "Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid", Electrochimica Acta, 52, 1880-1888.
- [5] Bai R., Chen H. Z., Zhou H. B., Shi M. M., Wang M., (2005), "Formation and characterization of europium bisphthalocyanine nanowires by electrophoretic deposition", Journal of Crystal Growth, 285, 183-190.
- [6] Chintakula G., Rajaputra S., Singh V. P., (2010), "Schottky diodes on nanowires of copper phthalocyanine", Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 34-39.
- [7] Yang Z., Pu H., (2005), "Electrochemical deposition of one-dimensional aluminum phthalocyanine nanomaterials", Materials Chemistry and Physics, 94, 202-206.
- [8] Braun A., Tcherniac J., (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", Deutsche Chemische Gesellschaft, 40, 2709-2714.
- [9] Diesbach H., Weid E., (1927), "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine", Helvetica Chimica Acta, 10, 886-888.
- [10] Gregory P., (1999), "Steamrollers, sports cars and security: phthalocyanine progress through the ages", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3, 468-476.
- [11] Gregory P., (2000), "Industrial applications of phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4, 432-437.
- [12] Fox M. R., (1987), "Dye-makers of Great Britain 1856-1976: A history of chemists, companies, products and changes", 1st Edition, ICI Organics Division.

- [13] Byrne G. T., Linstead R. P., Lowe A. R., (1934), "The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1017-1022.
- [14] Dent C. E., Linstead R. P., (1934), "Copper phthalocyanines", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1027-1031.
- [15] Dent C. E., Linstead R. P., (1934), "The structure of the phthalocyanines", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1033-1039.
- [16] Linstead R. P., Lowe A. R., (1934), "Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1022-1027.
- [17] Linstead R. P., Lowe A. R., (1934), "The molecular weight of magnesium phthalocyanine", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1031-1033.
- [18] Linstead R. P., (1934), "A new type of synthetic colouring matters", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1016-1017.
- [19] Robertson J. M., (1935), "The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds", *Journal of the Chemical Society*, 0, 615-621.
- [20] Robertson J. M., (1936), "Quantitative structure determination of the metal-free compound", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1195-1209.
- [21] Robertson J. M., Woodward I, (1937), "Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine", *Journal of the Chemical Society*, 0, 219-230.
- [22] Robertson J. M., (1953), "Organic Crystals and Molecules: Theory of X-ray structure analysis with applications to organic chemistry", 1st Edition, Cornell University.
- [23] Lapok L., (2006), "Synthesis and photocatalytic properties of new watersoluble phthalocyanines and related compounds", PhD Thesis, University of Bremen.
- [24] McKeown N. B., (2003), "The Porphyrin Handbook", 2st Edition, 15, 61-124.
- [25] Barret P. A., Dent C. E., Linstead R. P., (1936), "Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1719-1736.
- [26] Linstead R. P., Lowe A. R., (1934), "Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1022-1027.
- [27] Snow A. W., Griffith J. R., Marulla N. P., (1984), "Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds", *Macromolecules*, 17, 1614-1624.

- [28] Ochs N. P., Trifunovic S., (1986), "Plants and seeds of hybrid corn variety", U. S. Patent No. US9210862.
- [29] İşci Ü., (2010), "Novel N-Bridged Diiron Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Oxidation", PhD Thesis, Gebze Institute of Technology.
- [30] Decreau R., Chanon M., Julliard M., (1999), "Synthesis and characterization of a series of hexadecachlorinated phthalocyanines", *Inorganica Chimica Acta*, 293, 80-87.
- [31] Palmer F. S., Gross P. F., (1946), U.S. Patent, 2, 413, 191.
- [32] Weber J. H., Busch D. H., (1965), "Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4",4'''-tetrasulfophthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 4, 469-471.
- [33] Bonderman D. P., Cater E. D., Bennett W. E., (1970), "Vapor pressures, mass spectra, magnetic susceptibilities, and thermodynamics of some phthalocyanine compounds", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 15, 396-400.
- [34] Jones J. G., Twingg M. V., (1969), "Fluorinated iron phthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 8, 2018-2019.
- [35] Moser F. H., Thomas A. L., (1963), "Phthalocyanine Compounds", 1st Edition, Van Nost. Reinhold.
- [36] Moser F. H., Thomas A. L., (1983), "The Phthalocyanines, Volume I: Properties", 1st Edition, CRC Press.
- [37] Moser F. H., Thomas A. L. (1983), "The Phthalocyanines, Volume II: Manufacture and Applications", 2nd Edition, CRC Press.
- [38] Kim S. J., Matsumoto M., Shigehara K., (1999), "Synthesis and electrical properties of poly(μ -1,4-diisocyanobenzene) octacyanophthalocyaninatoiron (II)", *Synthetic Metals*, 107, 27-33.
- [39] Lee C. H., (2008), "Design and Synthesis of Advanced Organic Materials with Phthalocyanines", PhD Thesis, Illinois Institute of Technology.
- [40] Clark R. J. H., Hester R. E., "Spectroscopy of New Materials (Advances in Spectroscopy)", 1st Edition, Wiley.
- [41] Tau, P., Nyokong, T., (2006), "Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes tetrasubstituted at the alpha and beta positions with arylthio groups", *Dalton Trans*, 37, 4482-4490.
- [42] Kalkan A., (2003), "Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [43] Claessens C. G., Hahn U., Torres T., (2008), "Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications", *The Chemical Record*, 8, 2, 75-97.
- [44] Stillman M. J., Nyokong T., (1989), "Phthalocyanines: Properties and Applications", 1st Edition, Wiley.
- [45] Özçeşmeci İ., Okur A. İ., Gül A., (2007), "New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities", *Dyes and Pigments*, 75 (3), 761-765.
- [46] Yanik H., Aydın D., Durmuş M., Ahsen, V., (2009), "Peripheral and nonperipheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 206 (1), 18-26.
- [47] Zorlu M. B., (2013), "Farklı süstitüe ftalonitril ve ftalosiyanın türevlerinin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [48] Isago H., (2015), "Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds", 2015 Edition, Springer .
- [49] Poinern G. E. J., Ali N., Fawcett D., (2011), "Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development", *Materials*, 4 (3), 487-526.
- [50] Lee W., Park S. J., (2014), "Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures", *Chemical Reviews*, 114, 15, 7487-7556.
- [51] Hwang S. K., Jeong S. H., Hwang H. Y., Lee O. J., Lee K. H., (2002), "Fabrication of Highly Ordered Pore Array in Anodic Aluminum Oxide", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19, 467-473.
- [52] Grimes, C. A., Mor, G. K., (2009), "TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications", 2009 Edition, Springer.
- [53] Grubbs C. A., (1999), "Anodizing of Aluminum", *Metal Finishing*, 97 (1), 476-483.
- [54] Masuda, H., K. Fukuda, (1995), "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina", *Science*, 268, 1466-1468.
- [55] Pollak C., (1898), "Anodised electrical condensers und current directing devices", British Patent No. 933.
- [56] Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M., Tamamura, T., (1997), "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina", *Applied Physics Letters*, 71(19), 2770-2772.

- [57] Jessensky O., Muller F., Gosele U., (1998), "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina", *Applied Physics Letters*, 72 (10), 1173-1175.
- [58] Lu Y., Yin Y., Li Z. Y., Xia Y., (2002), "Synthesis and Self-Assembly of Au@SiO₂ Core-Shell Colloids", *Nano Letters*, 2, 785-788.
- [59] Wehrspohn R. B., Li A. P., Nielsch K., Muller F., Erfurth W., Gosele U., (2000), "Highly ordered alumina films: pore growth and applications", *Journal of The Electrochemical Society*, 2000 (4), 271-282.
- [60] Noh K., Brammer K. S. , Seong T. Y., Jin S., (2011), "Guided nanostructures using anodized aluminum oxide templates", *NANO: Brief Reports and Reviews*, 6, 541-555.
- [61] Sulka G. D., Brzozka A., Zaraska L., Jaskula M., (2010), "Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays", *Electrochimica Acta*, 55, 4368-4376.
- [62] Santos A., Vojkuvka L., Pallarés J., Ferre-Borrull J., Marsal L. F., (2009), "Cobalt and Nickel Nanopillars on Aluminium Substrates by Direct Current Electrodeposition Process", *Nanoscale Research Letters*, 4, 1021-1028.
- [63] Phok S., Suresh R., Vijay S., (2007), "Copper Indium Diselenide Nanowire Arrays by Electrodeposition in Porous Alumina Templates", *Nanotechnology*, 18 (47), 1-8.
- [64] Takami S., Shirai Y., Chikyow T., Wakayama Y., (2009), "Phthalocyanine molecular nanowires that were prepared using porous alumina as a template: Development in the sample preparation procedure to evaluate electronic properties", *Thin Solid Films*, 518, 692-694.
- [65] Chintakula G., Rajaputra S., Singh V. P., (2010), "Schottky diodes on nanowires of copper phthalocyanine", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 34-39.
- [66] Bai R., Shi M., Ouyang M., Cheng Y., Zhou H., Yang L., Wang M., Chen H., (2009), "Erbium bisphthalocyanine nanowires by electrophoretic deposition: Morphology control and optical properties", *Thin Solid Films*, 517, 2099-2105.
- [67] Rajaputra S., Sagi G., Singh V. P., (2009), "Schottky diode solar cells on electrodeposited copper phthalocyanine films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 60-64.
- [68] Ouyang M., Bai R., Chen L., Yang L., Wang M., Chen H., (2008), "Highly Photoconductive Copper Phthalocyanine-coated Titania Nanoarrays via Secondary Deposition", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 11250-11256.

- [69] Zhu Y., Qian L., Xue M., Sheng Q., Zhang Q., Liu Y., (2011), "Morphological control of copper phthalocyanine films by protonation-electrophoretic deposition", *Applied Surface Science*, 257, 2625-2632.
- [70] Oni J., Sehlotho N., (2012), "Template-directed electrochemical synthesis of cobalt phthalocyanine nanowires", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 16, 935-938.
- [71] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., (1993) "A simple synthesis of 4,5-disubstituted benzenes and octasubstituted phthalocyanines", *Synthesis*, 2008, 194-196.
- [72] Durmus M., Yaman H., Göl C., Ahsen V., Nyokong T., (2011), "Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties", *Dyes and Pigments*, 91, 153-163.
- [73] Kao T. T., Chiu Y. Y., (2014), "Fabrication and wetting characteristics of vertically self-aligned ZnO nanorods formed by anodic aluminum oxide template", *Journal of Micro/Nanolithography MEMS MOEMS*, 13 (1), 013003.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğan Özge GÖKTUĞ, ilk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlamıştır. 2012 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olup, 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2013-2016 yılları arasında TÜBİTAK tarafından desteklenen 111T969 numaralı ve "Ftalosiyanın nanotellerin üretimi, fotofiziksel ve fotovoltaiik özelliklerinin incelenmesi" başlıklı projede proje asistanı olarak çalışmıştır.