

MAYIS 2017

Yüksek Lisans - Kimya Bölümü

AYSUN KORKMAZ

**GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK SULARDA RENK GİDERİMİ İÇİN
NANOFOTOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE
FOTOKATALİTİK PERFORMANSININ
SPEKTROFOTOMETRE İLE BELİRLENMESİ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AYSUN KORKMAZ
MAYIS 2017**

**Atık Sularda Renk Giderimi için Nanofotokatalizörlerin
Hazırlanması ve Fotokatalitik Performansının
Spektrofotometre ile Belirlenmesi**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

Danışmanlar

Doç.Dr. Mehmet KAHRAMAN

Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ

Aysun KORKMAZ

Mayıs 2017



© 2017 [Aysun KORKMAZ]

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Tezin Adı: Atık Sularda Renk Giderimi için Nanofotokatalizörlerin Hazırlanması ve Fotokatalitik Performansının Spektrofotometre ile Belirlenmesi

Öğrencinin, Adı Soyadı: Aysun KORKMAZ

Tez Savunma Tarihi: 12/05/2017

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI

FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ

İkinci Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN

Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN

İmzası

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Aysun KORKMAZ

ABSTRACT

PREPARATION OF NANOPHOTOCATALYSTS FOR COLOR REMOVAL FROM WASTEWATER AND DETERMINATION OF PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE USING SPECTROPHOTOMETER

KORKMAZ, AYSUN

M.Sc. in Chemistry

Supervisors: Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAHRAMAN

Assist. Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

May 2017

83 pages

The use of low-cost and readily available species as catalyst plays a significant role for cost-effective chemical processes. Metallophthalocyanines (MPcs) are very attractive due to their thermal stability, easily accessible and cost-effective. Most importantly, the ability of some of these phthalocyanines is to produce efficiently reactive singlet oxygen from the ground state molecular oxygen in the presence of light that is of much interest since singlet oxygen is a good candidate for oxidative processes. MPcs are immobilized on a solid support to achieve recoverable and recyclable photocatalysts. The covalent immobilization of catalysts on inorganic supports not only gives good catalyst with recycling results but also shows minimal influence of the support by the catalytic site. In this study, tetraperipheral phthalocyanines contain both bulky esteric groups (-COOCH₃) and functional -SH groups on β -positions is synthesized in the presence of corresponding metal salts (MgCl₂, Zn(Ac)₂ and GaCl₃). After characterization novel phthalocyanines which have the high singlet oxygen production is chosen by measuring the photophysical and photochemical properties. On the other hand, initially silica microparticles used for the solid support is modified to bear the -NH₂ functional groups, then the surface of the same size silica microparticles are coated with gold (Au) or silver (Ag) nanoshell and are characterized. Next, the esteric groups of phthalocyanines having the high amount of singlet oxygen production (ZnPc) are bond to amine functional groups (-NH₂) on the silica microparticle. In addition, the same phthalocyanine derivatives are bound covalently to the nanometal coated silica microparticles with -SH functional groups and the contribution of the nanometal coated silica on the singlet oxygen production amount of the phthalocyanines are examined. A cartridge is prepared by selecting composites (SiO₂-Pc) producing high amounts of singlet oxygen and used for the apparatus designed by our group is used for the removal of organic pollutants in water for the first time. In this study, 4-chlorophenol methyl orange and orange G chemicals are used as examples for organic pollutants for the photocatalytic measurements.

Keywords: Phthalocyanine, singlet oxygen quantum yield, photocatalysts, organic pollutants, photodegradation, wastewater.

ÖZET

ATIK SULARDA RENK GİDERİMİ İÇİN NANOFOTOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE FOTOKATALİTİK PERFORMANSININ SPEKTROFOTOMETRE İLE BELİRLENMESİ

KORKMAZ, AYSUN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü

Tez Yöneticileri: Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN

Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ

Mayıs 2017

83 sayfa

Katalizör olarak ucuz ve kolaylıkla temin edilebilir malzemelerin kullanılması, kimyasal işlemlerin ekonomisi açısından büyük rol oynamaktadır. Termal olarak kararlı, kolay ulaşılabilir ve düşük maliyetli olmalarından dolayı metalofthalosiyanimler (MPc) oldukça ilgi çekmektedir. Pc fotokatalitik açıdan en önemli özelliği ışık varlığında temel hal moleküler oksijenden oksidatif işlemler için önemli bir parametre olan reaktif singlet oksijen üretme yeteneklerinin olmasıdır. MPc'lerin katı bir destek yüzeyine bağlanması, katalizörün geri kazanılması ve fotokatalizör olarak tekrar kullanılmasını sağlar. İnorganik bir yüzeye katalizörün kovalent bağlanması sadece katalizörün iyi bir şekilde geri dönüşümünü sağlamaz aynı zamanda katalitik açıdan desteğin minimum etkilenmesini de sağlamaktadır. Bu çalışmada β -konumlarında hem hacimli esterik gruplar (-COOCH₃) ve hem de fonksiyonel -SH grupları bulduran yeni tetrapariferel Pc uygun metal tuzlarının (MgCl₂, Zn(Ac)₂ ve GaCl₃) varlığında sentezlendi. Bu yeni ftalosiyanimlerin karakterizasyonundan sonra fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri yapılarak aralarından singlet oksijen üretim miktarı yüksek olan ftalosiyanimler seçildi. Diğer taraftan katı destek için kullanılacak olan silika mikroparçacıklar ilk olarak -NH₂ fonksiyonel grubu taşımaları için modifiye edildi, ikinci olarak ise aynı boyuttaki silika mikroparçacıkların yüzeyi altın (Au) veya gümüş (Ag) ile nanoboyutta kaplandı ve karakterize edildi. Daha sonra yüksek singlet oksijen üretim miktarına sahip Pc (ZnPc) esterik uçlarından amin (-NH₂) fonksiyonel gruplu silika mikroparçacığa bağlandı ve bağlanan silikanın Pc singlet oksijen üretim miktarına katkısı incelendi. Ayrıca aynı Pc türevi -SH fonksiyonel grubu üzerinden nanometal kaplı silikaya kovalent bağ ile bağlandı ve nanometal kaplı silika mikroparçacığın aynı Pc singlet oksijen üretim miktarına katkısı incelendi. Singlet oksijen üretim miktarı yüksek olan kompozitler (SiO₂-Pc) seçilerek bir kartuş hazırlandı ve tasarlanan düzenek kullanılarak, hazırlanan kompozitlerin sulardaki organik kirleticilerin giderilmesindeki performansı spektrofotometre ile belirlendi. Yapılan fotokatalitik çalışmalarda organik kirleticilere örnek olarak 4-klorofenol, orange G ve metil orange kimyasalları kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanim, singlet oksijen kuantum verimi, fotokatalizör, organik kirlilikler, fotoparçalanma, atık su.



Çok kıymetli hocama...

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince engin bilgi ve tecrűbesiyle tűm bilgilerini benimle paylaŐan, tezimde bűyűk emeĐi olan, her konuda bana bilgisi, motivasyonu ve sabrıyla desteĐini esirgemeyen, insani deĐerlerini örnek edindiĐim, saygıdeĐer danıŐmanım Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN'a sonsuz minnet ve teŐekkűrlerimi borç bilirim.

Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde ve karakterizasyonunda emeği geçen ikinci danıŐman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ'a,

ÇalıŐmanın fotofiziksel lűmlerinde yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Hűseyin ZENGİN'e ,

SaĐlamıŐ olduğu olanaklardan dolayı, Gaziantep Ŭniversitesi' ne

Bu çalışmada maddi destek sağlayan TŬBİTAK'a (114Z673 no'lu proje),

ÖĐrencilik hayatım boyunca, desteklerini benden esirgemeyen deĐerli aileme, ve tűm sevdiklerime,

Sonsuz minnet ve teŐekkűrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT	v
ÖZET	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLOLAR LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xvi
BÖLÜM 1	1
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2	6
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1 Ftalosiyanın Tarihi ve Genel Özellikleri	6
2.2 Ftalosiyanın Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri.....	10
2.2.1 Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömrü (τ_F)	11
2.2.2 Triplet Kuantum Verimi (Φ_T) ve Ömrü (τ_T)	12
2.2.3 Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_Δ)	13
2.3 Katalizörler	15
2.3.1 Homojen Katalizörler.....	16
2.3.2 Heterojen Katalizörler.....	16
2.4 Ftalosiyanın Bazlı Fotokatalizörler.....	16
BÖLÜM 3	25
3. MATERYAL VE METODLAR	25
3.1 Kullanılan Cihazlar	25
3.2 Kullanılan Kimyasallar	25
3.3 Dimetil 2-(3,4-disiyanofenil)malonat'ın Sentezi (1)	25
3.4 Ftalosiyanın (3a, 3b ve 3c) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	27
3.5 Silikanın Aktifleştirilmesi.....	30
3.5.1 Silikanın HCl ile Aktifleştirilmesi	30

3.5.2 Silikanın Pirana ile Aktifleştirilmesi.....	31
3.6 Aktifleştirilen Silikaların APTES ile Modifikasyonu.....	31
3.7 Silikanın Altın ve Gümüş ile Kaplanması	32
3.7.1 Silikanın Altın ile Kaplanması.....	33
3.7.2 Silikanın Gümüş ile Kaplanması	34
3.8 Hazırlanan Silikaların Sentezlenen Pc'ler ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	35
3.8.1 Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu	35
3.8.2 Amin Fonksiyonel Altın veya Gümüş Kaplı Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu	40
3.9 Pc Bazlı Kompozitlerin Fotokatalitik Performansları.....	44
BÖLÜM 4	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin (1, 3a, 3b ve 3c) Karakterizasyonu	47
4.2 Sentezlenen Pc'lerin Fotofizikokimyasal Özellikleri	54
4.2.1 Fotofiziksel Özellikleri	54
4.2.2 Fotokimyasal Özellikleri.....	56
4.3 Hazırlanan Silikaların Karakterizasyonu	59
4.3.1 Aktifleştirilen ve APTES ile Modifiye Edilen Silikaların Karakterizasyonu	59
4.3.2 Altın ve Gümüş Nanometal ile Kaplanan Silikaların SEM-EDX analizi .	61
4.4. Hazırlanan Silikaların Ftalosiyanınler ile Modifikasyonu.....	66
4.5 Hazırlanan Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Performansları	67
BÖLÜM 5	76
5. SONUÇ	76
KAYNAKLAR	78

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1: 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin UV/GB spektrumundan elde edilen değerleri.	49
Tablo 4.2: 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin bazı IR spektrum değerleri.	51
Tablo 4.3: 1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait hesaplanan ve bulunan MALDI TOF MS analiz sonuçları.	53
Tablo 4.4: 1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait teorik ve bulunan elementel analiz sonuçları.	53
Tablo 4.5: Ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO ve CHCl ₃ içerisindeki spektral parametreleri.	56
Tablo 4.6: Ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde fotofizikokimyasal parametreleri.	59
Tablo 4.7: Her bir giderimden sonra hesaplanan % parçalanma değerleri.	75

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Berezin tarafından önerilen, π -elektronların (noktalar) dağılımı.	7
Şekil 2.2. Metalsiz (A) ve metalli (B) ftalosiyanın yapılarının genel gösterimi.	8
Şekil 2.3. Metalsiz (i) ve metalli (ii) ftalosiyanın için temel hal absorpsiyon spektrumları.	8
Şekil 2.4. Ftalosiyanın elektronik geçişleri.	9
Şekil 2.5. 1,4- ve 2,3-sübstitüe ftalosiyanın.	9
Şekil 2.6. Ftalosiyanın genel sentez yöntemleri.	10
Şekil 2.7. Jablonski diyagramı: A = Absorpsiyon; VR = Titreşimsel durulma; IC = İç dönüşüm; ISC = Sistemler arası geçiş; T (T1+T2) = Uyarılmış triplet hal; F = Floresans; P = Fosforesans; PS = Fotosensitizasyon.....	11
Şekil 2.8. Tip II mekanizması.....	14
Şekil 2.9. Ftalosiyanın tarafından üretilen singlet oksijenin DPBF molekülünü oksitlemesi.	14
Şekil 2.10. Katalizörün aktivasyon enerjisi üzerine etkisi.....	15
Şekil 2.11. Silika yüzeyine tutturulan nikel metalli ftalosiyanın hazırlanması (NiTSPc@APTES@SiO ₂).	17
Şekil 2.12. NiTSPc@APTES@SiO ₂ fotokatalizörünün metil oranj parçalamasındaki performansının değerlendirilmesi.	18
Şekil 2.13. Amin fonksiyonel manyetik nanoparçacıkların hazırlanmasının sentez basamakları.	19
Şekil 2.14. Karboksilik asit içeren ZnPc moleküllerinin amin fonksiyonel manyetik nanoparçacıklarına karbodiimit reaksiyonu ile kovalent olarak bağlanması.	20
Şekil 2.15. ZnPc-COOH sentez basamakları ve amin fonksiyonel SiO ₂ üzerine kovalent bağlanması.....	21
Şekil 2.16. Amin fonksiyonel silika kaplı Gd ₂ O ₃ nanoparçacıkların hazırlanması	

ve karboksil grubu içeren ZnTCPPc ile modifikasyonunun şematik gösterimi.	22
Şekil 2.17. Orange G'nın beşer dakika aralıklar ile fotokatalizör kullanılarak parçalanmasına bağlı olarak absorbands değişimleri.....	22
Şekil 2.18. Hazırlanan PA-6/ZnOCPC nanofiberlerin SEM görüntüsü (A) ve hazırlanan fotokatalizörünün orange G parçalamasındaki absorbands değişimleri (B).	23
Şekil 2.19. Yalnız hazırlanan polistren fiberlerin (a), ftalosiyanın içeren polistren fiberlerin (b), ve gümüş nanoparçacık ve ftalosiyanın içeren polistren fiberlerin SEM görüntüleri.....	23
Şekil 2.20. Heterojen katalizör içeren metil oranj çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasının sonucundaki absorbands değişimleri.	24
Şekil 3.1. 1 Bileşiğine ait sentez şeması.	26
Şekil 3.2. Sentez deney düzeneği.	26
Şekil 3.3. a) Reaksiyon sonrası elde edilen karışım b) buzlu suya dökülen karışım.....	27
Şekil 3.4. Reaksiyon sonrası elde edilen ürün a) reaksiyon sonrası elde edilen ürünün kurutulduktan sonraki hali b) kurutulan ürünün etanol-su karışımında kristallendirilmesi.	27
Şekil 3.5. Asitmetrik ftalosiyanınların sentezlerinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.6. Sentezlenen yeşil renkli metalli ftalosiyanın.	29
Şekil 3.7. Ftalosiyanınin kolon kromatografisi ile saflaştırma düzeneği.....	30
Şekil 3.8. Silikanın HCl ile aktifleştirilmesi.....	30
Şekil 3.9. Silikanın pirana ile aktifleştirilmesi.....	31
Şekil 3.10. Aktifleştirilen silikalardan APTES ile modifikasyonun şematik gösterimi.	32
Şekil 3.11. Silikanın altın nanometal ile kaplanmasının şematik gösterimi	33
Şekil 3.12. Farklı miktarlarda altın tuzu kullanılarak kaplanan silika örnekleri.	34
Şekil 3.13. Silikanın gümüş nanometal ile kaplanmasının şematik gösterimi	34
Şekil 3.14. Farklı miktarlarda gümüş tuzu kullanarak kaplanan silika örnekleri.	35
Şekil 3.15. Amin fonksiyonel silikanın ftalosiyanın ile modifikasyonu.	36
Şekil 3.16. APTES ile modifiye edilmiş silikanın ftalosiyanın ile modifikasyonu a) katalizör kullanılmadan kaplanan silika b) katalizör kullanılarak kaplanan silika	37
Şekil 3.17. APTES ile modifiye edilmiş silikanın ftalosiyanın ile modifikasyonu ...	37

Şekil 3.18. Farklı sayıdaki yıkama sonucunda süpernetantların fotoğrafları.	38
Şekil 3.19. Farklı sayılarda yıkama sonrasında ve 1 gün THF ile bekletildikten sonra elde edilen süpernetantların absorbands spektrumları.	39
Şekil 3.20. Farklı çözücü ortamında 1 gün bekletilen ftalosiyanın kaplı silikaların fotoğrafları	40
Şekil 3.21. Gümüş kaplı silikalara sistamin moleküllerinin bağlanılmasının şematik gösterimi	40
Şekil 3.22. Gümüş kaplı ve amin fonksiyonel silikaların ftalosiyanın ile modifiye edilmesi.....	41
Şekil 3.23. a) Gümüş ile kaplanmış silika b) $-NH_2$ fonksiyonel grubu bağlanmış silika c) Katalizör kullanılmadan ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika d) Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika.....	42
Şekil 3.24. a) Altın ile kaplanmış silika b) $-SH$ fonksiyonel grubu bağlanmış silika c) katalizör kullanılmadan ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika d) Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika	42
Şekil 3.25. Altın ve gümüş kaplı silikaların ftalosiyanınler ile modifiye edildikten sonra THF ile farklı yıkama sayısı sonrasında ve 1 gün bekletildikten sonra alınan absorbands spektrumu	43
Şekil 3.26. Altın, gümüş ve APTES ile modifiye edilmiş silikaların ftalosiyanınler ile modifiye edildikten ve yıkanıldıktan sonra 1 gün su içerisinde karıştırılarak beklenip alınan absorbands spektrumları	44
Şekil 3.27. Batch yönteminde kullanılan deney düzeneği.	44
Şekil 3.28. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.	45
Şekil 3.29. Düzeneğin deney sırasındaki fotoğrafı.....	46
Şekil 4.1. 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait DMSO'da ve kloroform'da UV/GB spektrumları.	48
Şekil 4.2. Beer-Lambert kuralının 3b bileşiğine uygulanması.	50
Şekil 4.3. 1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait IR spektrumları.....	50
Şekil 4.4. 1 ve 3b bileşiğine ait 1H NMR spektrumları.	52
Şekil 4.5. 1 ve 3b bileşikleri için elde edilen kütle spektrumları.....	52
Şekil 4.6. 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin kloroform ve DMSO'da alınan standartlaştırılmış absorpsiyon, emisyon ve uyarılma spektrumları.....	55
Şekil 4.7. Singlet oksijen kuantum verimini hesaplamak için kullanılan optik düzeneğin fotoğrafı.	57

Şekil 4.8. Sentezlenen MPc moleküllerinin singlet kuantum verimini hesaplamak için elde edilen UV/GB spektrumları.	58
Şekil 4.9. HCl ve Pirana ile aktifleştirilen silikanın FT-IR spektrumu.	60
Şekil 4.10. APTES ile modifiye edilen silikalardan elde edilen FTIR spektrumu. ...	60
Şekil 4.11. Saf silikanın SEM görüntüleri ve EDX analizi.	61
Şekil 4.12. A) Gümüş kaplı silikanın SEM görüntüsü B) gümüş C) oksijen D) silisyum elementlerinin EDX haritalama (mapping) görüntüsü.	62
Şekil 4.13. Gümüş kaplı silikanın SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları	63
Şekil 4.14. A) Altın kaplı silikanın SEM görüntüsü B) altın C) oksijen D) silisyum elementlerinin EDX haritalama (mapping) görüntüsü.	64
Şekil 4.15. Altın kaplı silikanın SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.16. Pc ile modifiye edilen silikaların XRD spektrumları.	66
Şekil 4.17. Pc ile modifiye edilen altın kaplı silikaların XRD spektrumları.	66
Şekil 4.18. Orange G çözeltilisinin zamana bağlı olarak parçalanmasından sonra elde edilen çözeltilerin UV/GB spektrumları.	68
Şekil 4.19. Orange G çözeltilisinin kalibrasyon eğrisi.	69
Şekil 4.20. Hazırlanan fotokatalizörlerin fotokatalitik performanslarının karşılaştırması.	69
Şekil 4.21. Metil oranj çözeltilisinin her bir giderimden sonraki renk değişimleri.	71
Şekil 4.22. Kullanılan çözeltilerin ve her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerin UV/GB absorbans spektrumları.....	72
Şekil 4.23. Metil oranj ve 4-klorofenol için çizilen kalibrasyon eğrileri.....	73
Şekil 4.24. SiO ₂ @Ag-Pc fotokatalizörün orange G, metil oranj ve 4-klorofenol için giderim sayısına bağlı olarak elde edilen parçalanma yüzdeleri.	74
Şekil 4.25. Hazırlanan heterojen katalizörün tekrar-tekrar kullanılması sonrasında elde edilen fotokatalitik performanslarının karşılaştırılması.	75

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$O_2(^3\Sigma_g)$	Temel hal moleküler oksijen
$^1O_2(\Delta_g)$	Uyarılmış singlet oksijen
A	Absorbans
I	Işık şiddeti
S_0	Temel hal singlet basamağı
S_1	Uyarılmış singlet basamağı
T	Geçirgenlik
T_1	İlk uyarılmış triplet basamağı
T_2	İkinci uyarılmış triplet basamağı
α	Non-periferel konum
β	Periferel konum
ΔA	Absorbanstaki değişim
τT	Triplet ömrü
$\Phi\Delta$	Singlet oksijen kuantum verimi
ΦP	Fotobozunma kuantum verimi
ΦT	Triplet kuantum verimi
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DPBF	1,3-Difenilizobenzenofuran
F	Floresans

H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyenin
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MPc	Metalli ftalosiyenin
P	Fosforesans
Pc	Ftalosiyenin
PDT	Fotodinamik terapi
PS	Fotoalgılayıcı
THF	Tetrahidrofur
TX	Triton X-100
UV/GB	Ultraviyole-görünür bölge
VR	Titreşimsel durulma
SWCNTs	Tek katmanlı karbon nanotüpler
APTES	Aminopropiltrietoksilan
AuNPs	Altın nanoparçacıklar
AgNPs	Gümüş nanoparçacıklar

BÖLÜM 1

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ftalosiyanimler (MPcs), 1920'lerin sonlarına doğru keşfinden bu yana, organik pigment olarak uzun zamandır kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanimlerin geleneksel uygulamalarına ek olarak, son yıllarda uygulamaları fotodinamik terapide (PDT) fotoalgılayıcı, fotokatalitik çalışmalarda fotokatalizör, fotokopi makinelerinde fotoiletken ajan ve elektrokatalizör gibi alanlara genişlemekle birlikte bu komplekslerin farklı uygulama alanları da mevcuttur [1, 2].

Son yıllarda çevreye ve insan sağlığına zararlı endüstriyel organik atıkların giderilmesinde ftalosiyanimlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Özellikle ftalosiyanimlerin inorganik bir katı destek üzerine bağlanması ile elde edilen heterojen katalizörler hem yüksek verimle çalışması ve hem de geri dönüşümün kolay olması sebebi ile oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerin bu uygulamalarda kullanılmasında, öncelikle çalışılan moleküllerin uygun cihazlar ve yöntemler ile fotofizikokimyasal ölçümlerinin ve hesaplamalarının yapılması gerekmektedir. Ftalosiyanimlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri bu moleküllerin fotoalgılayıcı (photosensitizer, PS) olarak kullanıldığı uygulamalarda oldukça önem arz etmektedir. Ftalosiyanimlerin ışığa maruz bırakılması ile üretilen singlet oksijen bu moleküllerin fotokatalitik çalışmalarda veya fotodinamik terapide (PDT) kullanılmasına imkan vermektedir [3].

Ftalosiyanimlerin singlet oksijen uygulamalarında kullanım alanlarından bir tanesi, fotodinamik terapide (PDT) fotoalgılayıcı (PS) olarak kullanılmalarıdır [4]. Etkili bir PS için yüksek triplet basamağı kuantum verimleri ve uzun triplet ömürleri gerekmektedir. Bu kriterler ftalosiyanim makrohalkasına çinko, alüminyum ve silisyum gibi diamanyetik metallere bağlanması ile sağlanabilmektedir. Ishii ve Kobayshi tarafından yayınlanan güncel çalışmada bir dizi substitüe ve unsüstitüe MPc komplekslerinin fotofizikokimyasal (triplet ve singlet basamağı parametreleri)

verileri sunulmuştur [5]. Metalsiz ftalosiyenin türevleri PDT’de çok az etkin olmalarına rağmen, özellikle ZnPc komplekslerinin PDT’deki etkinliği çok iyi bilinmektedir [6, 7].

Ftalosiyenin komplekslerinin, alkanlar ile alkenlerin dönüşümleri ve çevre kirliliğine yol açan kirleticilerin fotobozunmasını içeren birçok reaksiyon için fotokatalizör olarak görev yaptıkları bilinmektedir. Fotokataliz, katalizör olarak kullanılabilir ftalosiyenler gibi fotoaktif materyaller ve ışığın kombinasyonu kullanılarak moleküllerin dönüşüm veya parçalanma reaksiyonları olarak bilinmektedir. Fotooksidatif katalizör olarak kullanılan ftalosiyenlerin, yüksek kimyasal kararlılık göstermeleri, redoks aktif olmaları, güçlü koordinasyon özellikleri, görünür bölge ile yakın infrared (NIR) aralığında güçlü absorpsiyon yapmaları ve singlet oksijen üretme yetenekleri gibi bir takım üstün karakteristik özelliklere sahip oldukları bilinmektedir [8]. Ftalosiyenler tarafından üretilen singlet oksijenin organik kirleticilerin fotooksidasyonunda önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir [9]. Bu yüzden yüksek singlet oksijen üretim kapasitesine sahip fotoalgılayıcıların geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında ftalosiyenlerin hem homojen katalizde ve hem de katı bir yüzeye tutturularak heterojen katalizde kullanıldıkları görülmektedir [10]. Ftalosiyenlerin katı bir destek üzerine bağlanarak heterojen katalizde kullanılmalarının, katalizörün ortamdaki kolayca ayrılması, nispeten az madde miktarı ile çalışmaları ve daha düşük maliyetli olmaları nedeni ile homojen faz ile karşılaştırıldığında daha avantajlı olduğu rapor edilmiştir [11]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde nanofiber polimerlerin [12], SiO₂ nanoparçacıkların [13], SiO₂-TiO₂ mikroparçacıkların [14], tek katmanlı karbon nanotüplerin (SWCNTs) [15], Fe₃O₄ nanoparçacıkların [16] ftalosiyenlere destek malzemesi (katı yüzey) olarak kullanıldıkları görülmüştür.

Metalik nanoparçacıkların ftalosiyenler ile modifiye edilmesi, singlet oksijen üretim miktarını dolayısı ile fotokatalitik verimliliği artırdığından bu alanda çalışmalar son zamanlarda giderek yaygınlaşmaktadır. Metalik nanoparçacıklar (MNPs) arasında altın veya gümüş nanoparçacıkların (AuNPs veya AgNPs) nanoteknolojide büyük bir etkiye sahip oldukları ve dolayısıyla yoğun bir araştırma konusu oldukları bilinmektedir [17]. Soy metal nanoparçacıkların bilinen en önemli fiziksel özelliklerinden bir tanesi yüzey plazmon rezonans (SPR) etkisine neden olan,

görünür bölgedeki ışığı absorplama yeteneğine sahip olmalarıdır. 2-100 nm aralığında çaplara sahip küresel AuNPs için SPR absorpsiyon bandı yaklaşık 520 nm civarında bulunmuştur, bu yüzden AuNP'lar görüntüleme, sensör, tıp ve optik gibi alanlarda kullanılmaktadır [18]. Ftalosiyanın halkasının periferik konumlarında kükürt atomları bulunduğu ftalosiyaninler MNP-S bağı yardımı ile metalik nanoparçacık üzerine kovalent olarak bağlanmaktadır. Ftalosiyaninler metalik nanoparçacıklara bağlandığında ftalosiyaninlerin fotokatalitik özelliklerinde pozitif yönde bir etki görülmüştür. Bu etkinin, fotokatalitik reaksiyonlarda parçalanmış veya başka türe döndürme yüzde verimlerinde önemli bir artışa neden olduğu rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında bu etkinin nanoparçacıkların ağır atom etkisinden kaynaklandığı öne sürülmektedir [19].

Literatürde yapılan çalışmalardan elde edilen ve yukarıda verilen bilgilerin ışığında, ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendiğinde metalik nanoparçacığa bağlı olan ftalosiyaninlerin genellikle serbest ftalosiyaninlere göre daha farklı fotofizikokimyasal özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle fotokatalitik çalışmalarda önemli bir parametre olan singlet oksijen kuantum verimini artırdığı rapor edilmiştir. Bu alandaki çalışmalara bakıldığında, genel olarak metalik nanoparçacıkların ağır atom etkisinden dolayı sistemler arası geçişi artırdığı, buna bağlı olarak singlet oksijen kuantum veriminde bir artışa neden olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca katı destek ile bağlı molekül arasındaki mesafe 0-10 nm ise nanoyüzeyin moleküllerin floresansını söndürdüğü, ancak 10-20 nm aralığında olduğunda ise molekülün floresansını artırdığı rapor edilmiştir [20]. Floresansta artma ya da söndürme derecesi kullanılan nanoparçacıkların ve nanoyüzeylerin plazmonik özelliklerine bağlanmaktadır. Ftalosiyaninler için floresans kuantum verimi ne kadar düşük ise singlet oksijen kuantum veriminin o kadar yüksek olduğu bilinmektedir ve bu durum birçok uygulama için önem arz etmektedir [21]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde ftalosiyaninler ile modifiye edilmiş nanoparçacıkların ftalosiyaninlerin singlet oksijen kuantum veriminin artırması yalnızca ağır atom etkisine bağlanmış fakat nanoparçacıkların plazmonik özelliğinden kaynaklanabileceğine değinilmemiştir. Ftalosiyaninlerin fotokatalitik aktivitesine nanoparçacıkların ağır atom etkisine ilave olarak, nanomalzemenin plazmonik etkisinin de katkı sağlayacağını düşünmekteyiz. Çünkü metal yüzeyine yakın olan ftalosiyaninler plazmonik özellikten dolayı, ftalosiyaninlerin floresansını

söndürürken (kuantum verimini düşürmekte) singlet oksijen kuantum verimini artıracaktır.

Yapılan çalışmalara bakıldığında ftalosiyanınların silika mikroparçacığa doğrudan bağlanması rapor edilmiş [22] olmasına rağmen fotofizikokimyasal özellikleri tam aydınlatılmamıştır. Ayrıca ftalosiyanınların, metalik nanoparçacıklar ile kaplanmış silika mikroparçacığa bağlanarak, fotofizikokimyasal özellikleri incelenmemiştir. Dolayısı ile heterojen katalizde destek malzemesi olarak kullanılan yukarıdaki verilen örneklere ilave olarak ftalosiyanınların serbest silikaya bağlanmasının veya metal nanoparçacıkla kaplanmış silikaya bağlanmasının ftalosiyanınların fotofizikokimyasal davranışları üzerine etkisi halen bilinmemektedir.

Literatürler incelendiğinde yarı iletken olan SiO_2 'nin birçok fotokatalitik uygulamalarda kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca SiO_2 nanoparçacıklar metaller ile kaplandığında fotokatalitik aktivite verimini önemli derecede artırdığı bilinmektedir [23]. Katı destek olarak, kendisinin de fotokatalitik aktivitesi olan yarı iletken altın ya da gümüş kaplı SiO_2 mikroparçacıklar kullanılacak olan bu çalışmada iki farklı etki beklenmektedir. Birincisi fotokatalitik uygulaması olan altın ya da gümüş kaplı SiO_2 'den gelen etkidir. İkincisi ise SiO_2 üzerine kaplanan altın ya da gümüşten kaynaklanan ftalosiyanınların floresansını söndürmesi, dolayısıyla da singlet oksijen kuantum veriminde bir artışın olmasıdır. Bu iki etki ile ftalosiyanınların tek başına veya doğrudan silika mikroparçacıklara bağlı olan ftalosiyanınlardan daha yüksek katalitik aktivite göstermesi beklenmektedir.

Bu tez çalışmasında ilk önce esterik ($-\text{COOCH}_3$) gruplar taşıyan ftalosiyanınlar sentezlenerek katı destek olarak seçilen, aminopropiltrioksolan (APTES) ile amin fonksiyonel hale getirilecek olan SiO_2 mikroparçacığa bağlandı. Oluşan yapının fotofizikokimyasal özellikleri incelendi. İkinci olarak literatürde ilk defa silikanın üzeri nanoboyutta altın ya da gümüş ile kaplandı ve oluşan yapı, sentezlenen tiyol ($-\text{SH}$) fonksiyonel grubu da taşıyan, yeni ftalosiyanınlar ile modifiye edildi. Böylece aynı ftalosiyanın türevi hem silikaya doğrudan bağlanarak hem de yüzeyi nanometal ile kaplanmış silikaya bağlanarak katı desteğin ftalosiyanınların fotokatalitik aktivitesine etkisi karşılaştırmalı olarak incelendi. Elde edilen yapıların fotokimyasal ölçümlerinde yüksek singlet oksijen üretim miktarına sahip olan kompozitler seçildi. Singlet oksijen üretim miktarı yüksek olan kompozitler ($\text{SiO}_2\text{-Pc}$) seçilerek bir kartuş hazırlandı ve tasarlanan düzenek kullanılarak, hazırlanan kompozitlerin sulardaki

organik kirleticilerin giderilmesindeki performansı spektrofotometre ile belirlendi. Yapılan fotokatalitik çalışmalarda organik kirleticilere örnek olarak 4-klorofenol, orange-G ve metil orange kimyasalları kullanıldı.



BÖLÜM 2

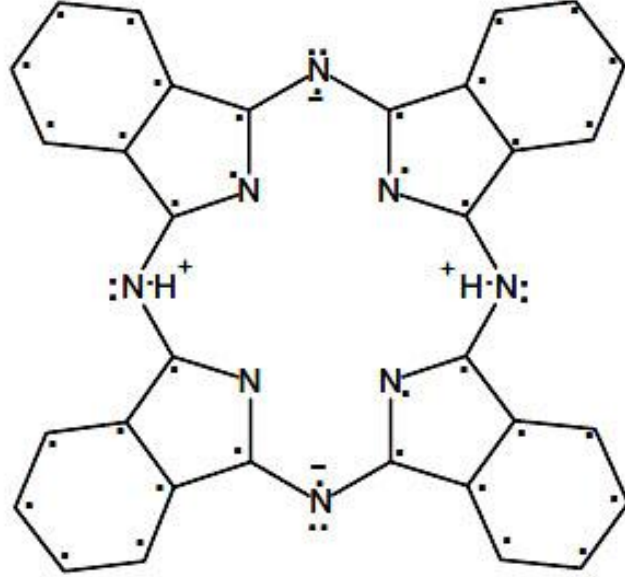
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanın Tarihi ve Genel Özellikleri

Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılabilen ftalosiyanın (Pc) orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanınlar, dört iminoizindolin biriminin kondenzasyon ürünleridir ve 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar. Ftalosiyanınlar ilk olarak 1907'de bazı 1,2-disüstitüe benzenlerin reaksiyonları sırasında gözlenmiş ve daha sonra Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'da asetik asit ve ftalimit'den ortosiyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde 1927'de Diesbach ve von der Weid, Fribourg üniversitesinde orto-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisindeki reaksiyonu sırasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanın elde etmişler ancak yapısını aydınlatamamışlardır [24]. 1928 yılında ise Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu, bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak adlandırılmıştır [25].

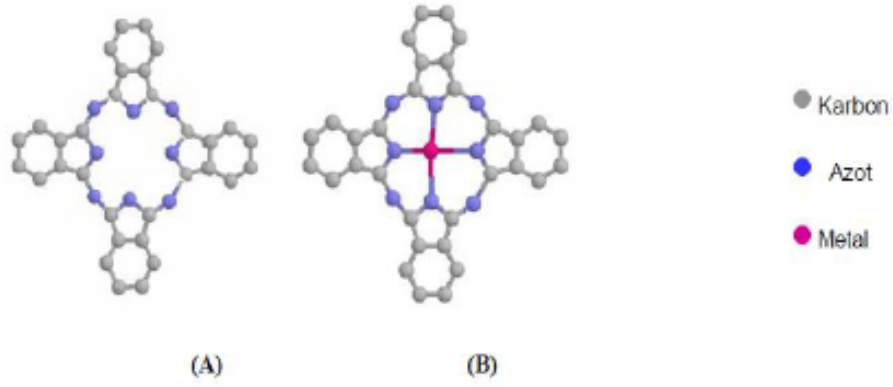
Ftalosiyanın'ın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra, "Imperial Chemical Industries" tarafından desteklenen Linstead ve grubunun 1929-1933 yılları arasında yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, metalli ve metalsiz ftalosiyanınların yapıları aydınlatılmıştır. Linstead'in ftalosiyanınlar üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle bu bileşiklerin yapıları doğrulanmıştır [26]. X-ışını veya elektron mikroskopu gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir.

Fakat ilk olarak Linstead'in önerdiği ftalosiyanın yapısal formülü, makrohalkadaki C-N bağlarının eşit uzaklığını ve C-C bağlarının benzen çekirdeği ile bağlanmasını, oksidasyon ürünlerinin homojenliğini ve metal türevlerinin izomerik formlarının varlığını açıklamakta yetersiz kalmıştır. Ftalosiyanın daha yeterli yapısı Şekil 2.1'de gösterildiği şekilde Berezin tarafından önerilmiştir [27].



Şekil 2.1. Berezin tarafından önerilen, π -elektronların (noktalar) dağılımı.

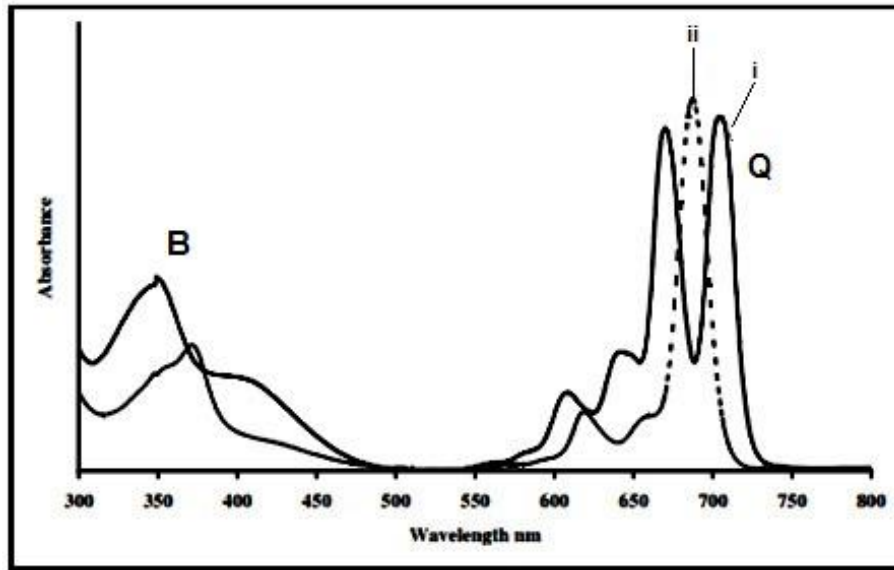
Noktalar makrohalkanın 16 π -elektronlarını ve benzen halkasının 24 π -elektronlarını göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc)'nin iki imino hidrojen atomunun iç iyonizasyonu ile delokalize olmuş iki elektronu bulunmaktadır. Bu nedenle ftalosiyanın kompleksi iyoniktir ve çoğu organik çözücülerde çözünmemektedir. Porfirinlerin aksine tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninler, yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmalarının yanı sıra, malzeme biliminde de uygulamaları mevcuttur [28]. Ftalosiyaninlerin birçok kullanım alanında ilgi görmesinin sebebi, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Özellikle ftalosiyanin halkasının doğasından kaynaklanan delokalize elektron sistemi bu uygulamalar için oldukça önemlidir. Örneğin, moleküler yarı iletken olarak [29], yakıt hücrelerinde [30], non-lineer optik malzeme olarak [31], elektrofotografide [32], sıvı kristal olarak [33], elektrokromik madde olarak [34], optik veri depolamada [35], fotoelektrokimyasal hücrelerde [36], fotovoltajik hücrelerde [37], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [39] ve fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak [39] kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler metali ve metalsiz olarak iki gruba ayrılır. Genel şematik gösterimleri Şekil 2.2'de verilmektedir.



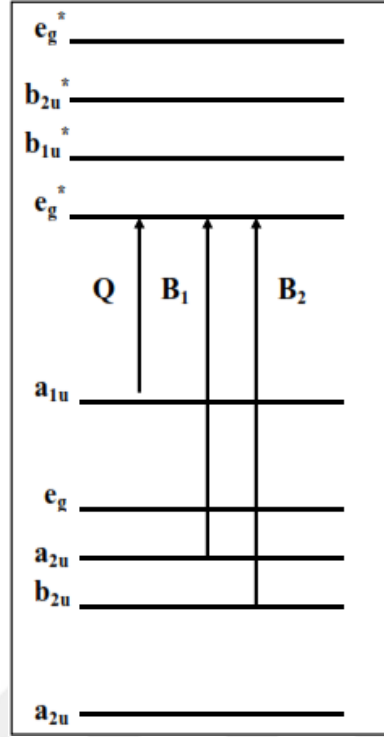
Şekil 2.2. Metalsiz (A) ve metalli (B) ftalosiyanimlerin yapılarının genel gösterimi.

Ftalosiyanimler, Q bandı diye isimlendirilen, spektrumun görünür bölgesinde (~670 nm) şiddetli absorpsiyona sahip ve daha zayıf absorpsiyonlu B bandı (~350 nm) ile karakterize edilmektedirler (Şekil 2.3) [40].

Q ve B bantlarının varlığı, Gouterman'ın grubu tarafından önerilen orbital modeli Şekil 2.4'te verilen elektronik geçişler ile açıklanmaktadır [41,42]. Q bandı ftalosiyanim halkasının dolu en yüksek moleküler orbitalinden (HOMO), a_{1u} , boş en düşük moleküler orbitaline (LUMO), e_{g^*} , $\pi-\pi^*$ geçişleri sebebiyle oluşmaktadır. Metalsiz bir ftalosiyanimin simetrisi merkezdeki iki proton nedeni ile düşmektedir ve bu sebeple Q bandında yarımla gözlenmektedir.

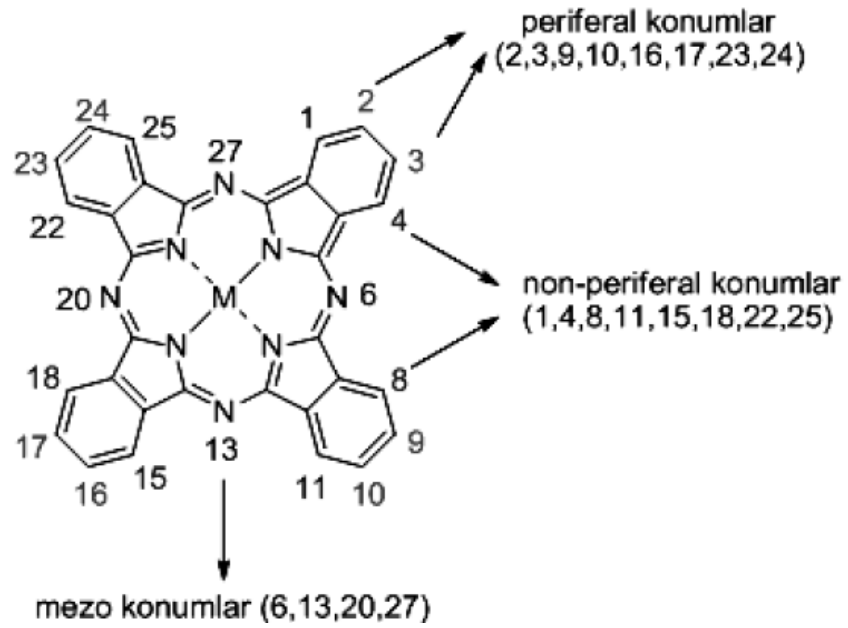


Şekil 2.3. Metalsiz (i) ve metalli (ii) ftalosiyanimler için temel hal absorpsiyon spektrumları.



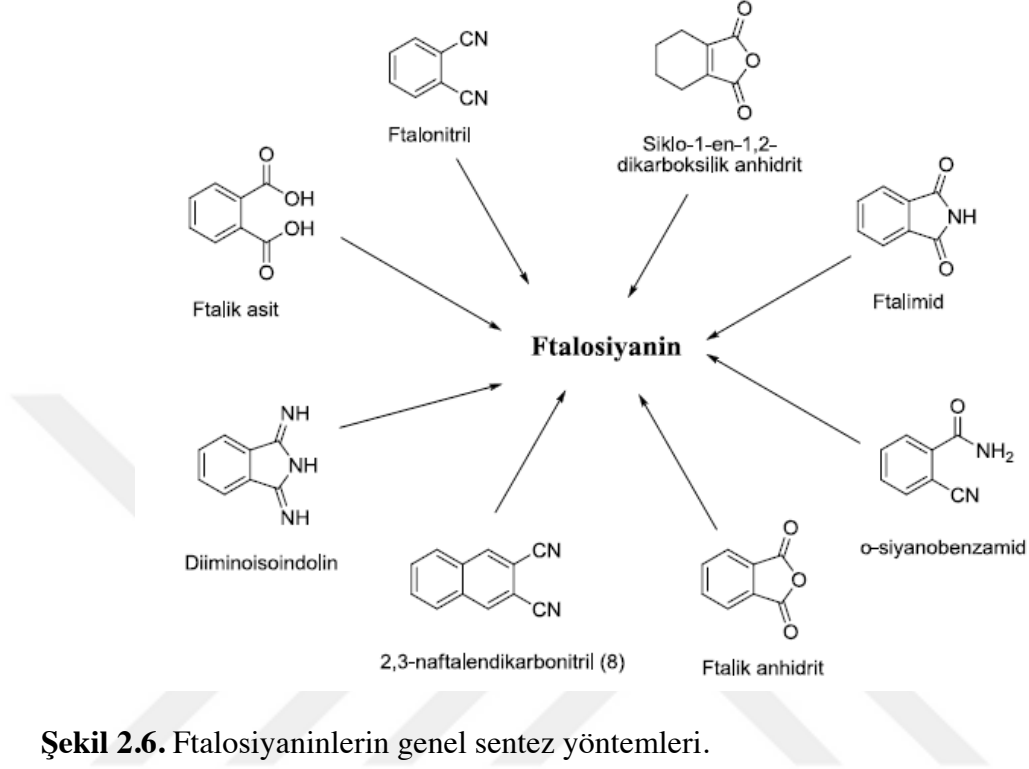
Şekil 2.4. Ftalosiyanın elektronik geçişleri.

Ftalosiyaninlere bağlı grupların (Süstitüentlerin) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 veya 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyaninler 2,3-(periferal) ve 1,4-(nonperiferal) süstitüe olarak adlandırılmaktadırlar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. 1,4- ve 2,3-süstitüe ftalosiyaninler.

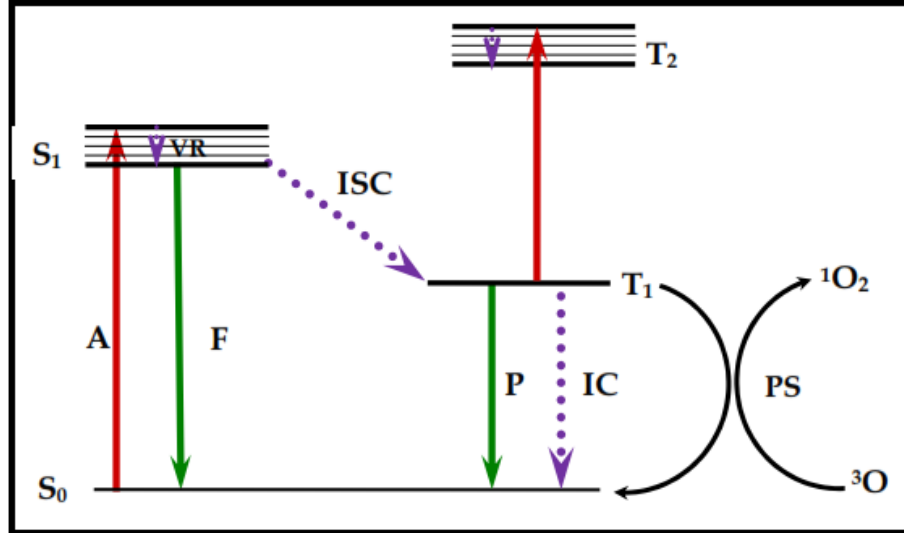
Ftalosiyanimler farklı başlangıç maddelerinden yola çıkarak farklı şekilde sentezlenebilmektedir. Ftalosiyanimlerin genel sentez şeması Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6. Ftalosiyanimlerin genel sentez yöntemleri.

2.2 Ftalosiyanimlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

Işığın absorpsiyonunun sebep olduğu fiziksel ve kimyasal değişimler fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalar olarak bilinmektedir. Temel haldeki (S_0) bir molekül ışığı absorpladığı zaman, Jablonski diyagramında (Şekil 2.7) görüldüğü gibi, uyarılarak daha yüksek enerjili bir üst orbitale (S_1) geçmektedir. Çözelti ortamında uyarılmış moleküllerin ömrü çarpışmadan dolayı oldukça kısadır ve bu yüzden moleküller titreşimsel durulma (VR) ile S_1 konumun ilk basamağına dönmektedirler. Uyarılmış moleküller S_1 basamağından ışık yayarak (floresans, F) veya enerjilerini ısı olarak çevreye vererek iç dönüşümle (IC) durulmaya uğrayabilmektedirler. Bazı uyarılmış moleküller sistemler arası geçiş (ISC) ile uyarılmış triplet basamağına (T_1) geçmektedirler. Burada enerjileri yüksek olan moleküller fotoalgılama (PS) yolu ile enerjilerini diğer moleküllere aktararak veya enerjilerini ışık olarak salarak (fosforesans, P) temel hallerine (S_0) dönmektedirler [43].



Şekil 2.7. Jablonski diyagramı: A = Absorpsiyon; VR = Titreşimsel durulma; IC = İç dönüşüm; ISC = Sistemler arası geçiş; T (T₁ + T₂) = Uyarılmış triplet hal; F = Floresans; P = Fosforesans; PS = Fotosensitizasyon.

2.2.1 Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömrü (τ_F)

Singlet halde emisyon veriminin ve miktarının belirlenmesi için floresans kuantum verimi (Φ_F) kullanılmaktadır. Kuantum verimi her bir fotonun absorplanması sırasında ortamda bulunan moleküllerin sayısı olarak belirlenmektedir. Bu yüzden floresans kuantum verimi için absorplanan foton sayısının ışımaya yapan molekül sayısına oranı ifadesi kullanılmaktadır. Φ_F değeri, floresans kuantum verimi bilinen, örneğin DMSO içerisinde ZnPc ($\Phi_F = 0.20$), bileşiklerle Eşitlik 2.1 kullanılarak belirlenmektedir [44].

$$\Phi_F = \Phi_F(Std) \cdot \frac{F \cdot A_{Std} \cdot n^2}{F_{Std} \cdot A \cdot n_{Std}^2} \dots\dots\dots(2.1)$$

Bu eşitlikte F ve F_{std} sırası ile örnek ve standart için floresans emisyon eğrisi altındaki alandır. A ve A_{std} değerleri örnek ve standart için uyarılma dalga boyundaki absorbans değerleridir, n ve n_{std} değerleri örnek ve standardın çözüldüğü çözücü için refraktif indeks değerleridir. Floresans kuantum verimi ölçümlerinde düşük derişimlerde çalışmanın sebebi örneğin kendi floresansını söndürmesinden kaçınmak veya söndürmeyi minimize etmek olarak açıklanmaktadır. Sıcaklık,

moleküler yapı ve çözücü parametreleri (polarite, viskozite ve refraktif indeks) gibi faktörlerin floresans kuantum verimini oldukça fazla etkilediği bilinmektedir.

Uyarılmış türlerin floresans ömürleri, τ_F , türlerin konsanrasyonunun asıl değerleri olan $1/e$ 'ye düşmesi için gerekli zaman olarak bilinmektedir [45]. Floresans ömrü, τ_F , Eşitlik 2.2'de görüldüğü gibi radyoaktif ömürle, τ_0 , ilişkilidir.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \dots\dots\dots(2.2)$$

Floresans ömrü ayrıca “PhotochemCAD” isimli programla da belirlenebilmektedir [46]. Bu programda floresans ömrünün belirlenmesi için floresansta aktif olan moleküllerin spektral verilerden (absorpsiyon ve emisyon) türeyen parametreleri kullanan, Strickler–Berg tarafından önerilen metod kullanılmaktadır [47]. Eşitlik 2.3'de modifiye edilmiş Strickler–Berg denklemi görülmektedir.

$$\frac{1}{\tau_N} = 2.88 \times 10^{-9} \cdot n^2 \frac{\int \frac{F(\lambda)}{\lambda^2} \cdot d(\lambda)}{\int F(\lambda) \lambda \cdot d(\lambda)} \int \frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda} \cdot d(\lambda) \dots\dots\dots(2.3)$$

Burada $F(\lambda)$ floresans şiddetini ve $\epsilon(\lambda)$ verilen şiddetteki molar absorpsiyon katsayısını belirtmektedir.

2.2.2 Triplet Kuantum Verimi (Φ_T) ve Ömrü (τ_T)

Triplet basamağı parametreleri, “laser flash photolysis” diye adlandırılan bir teknikle belirlenen, triplet kuantum verimi (Φ_T) ve triplet ömrünü (τ_T) ifade etmektedir [48]. Triplet kuantum verimi standart olarak çinko ftalosiyanın (ZnPc) kullanılarak Eşitlik 2.4 yardımı ile belirlenmektedir.

$$\Phi_T = \Phi_T^{Std} \cdot \frac{\Delta A_T \cdot \epsilon_T^{Std}}{\Delta A_T^{Std} \cdot \epsilon_T} \dots\dots\dots(2.4)$$

Burada ΔA_T ve Δ değerleri örneğin ve standardın triplet basamağı absorpsiyonlarındaki değişimleri göstermektedir. ve değerleri örnek ve standart için triplet basamağı molar absorpsiyon katsayılarıdır ve değeri ise standart olarak kullanılan ZnPc'nin DMSO içindeki triplet kuantum verimidir ($\Phi_T = 0.65$).

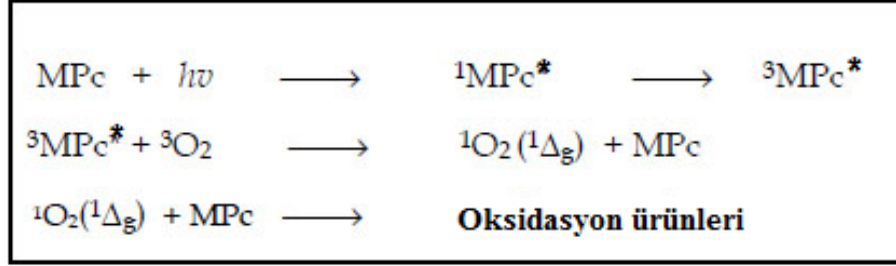
Triplet ömrü (τ_T) "laser flash photolysis" sisteminden elde edilen verilerin, örneğin OrjinPro 8 gibi yazılımlar kullanılarak, grafiğe dökülmesi ile elde edilmektedir. Yüksek triplet kuantum verimine ($\Phi_T > 0.4$) ve uzun triplet ömrüne ($\tau_T > 1 \mu s$) sahip MPC'ler uygun fotoalgılayıcılar olarak değerlendirilmektedir. Φ_T değerleri kullanılan çözücü ve MPC'nin yapısı gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Ağır atomlar veya halojenler gibi ağır atom taşıyan bağlı gruplar sistemler arası geçişi tercih ederler böylece yüksek Φ_T değerleri elde edilmektedir. Ayrıca Ga [49], In [50] veya Al [51] gibi diyamanyetik metaller içeren ftalaosiyanınlerin triplet kuantum verimlerinin ve ömürlerinin Cu [52] gibi paramanyetik metaller içeren ftalosiyanınlerden daha yüksek olduğu görölmüştür.

2.2.3 Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_Δ)

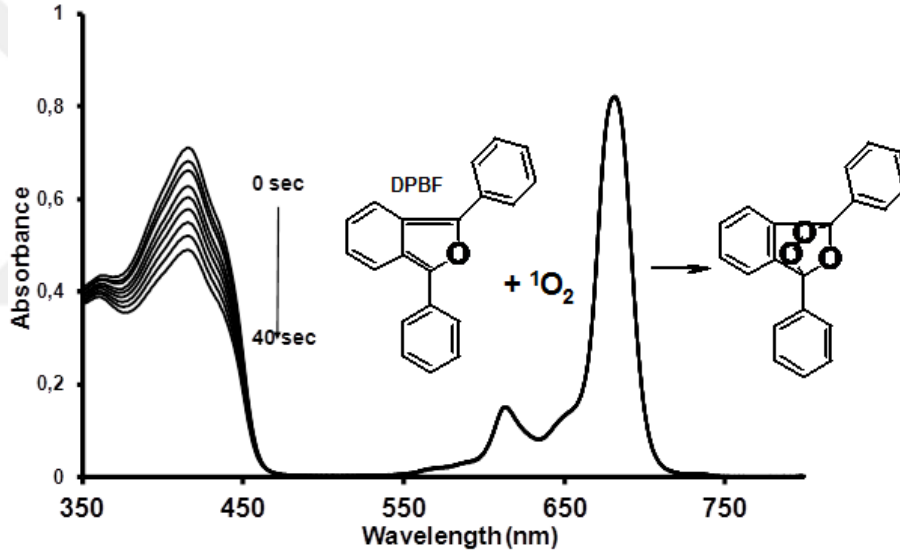
Singlet oksijen (1O_2 , $^1\Delta_g$) fotoalgılama diye isimlendirilen bir seri reaksiyonda algılayıcı (MPC) ile triplet basamağındaki oksijenin (3O_2) reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.8). Burada uyarılmış $^3MPC^*$ enerjisini Tip II diye adlandırılan bir mekanizma ile moleküler oksijene (3O_2) aktararak oldukça reaktif olan singlet oksijeni üretmektedir.

Fotoalgılama sırasında moleküler oksijenin temel hale dönmesinden sonra aynı MPC'den birden fazla singlet oksijen üretimi gözlenmiştir. Sonunda singlet oksijen MPC ile reaksiyon vererek onun bozunmasına sebep olmaktadır. Singlet oksijen kuantum verimi iki metod ile belirlenebilmektedir: (i) kimyasal bir söndürücü kullanarak (DPBF gibi) veya (ii) 1270 nm'de lüminesans kullanılarak [53]. Singlet oksijenin DPBF ile reaksiyonu sonucu Şekil 2.9'da görülen endoperoksitler oluşmaktadır. MPC kompleksleri için singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) organik çözücülerde 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) ve suda çözünen ftalosiyanınler için 9,10-antrasendil-bis(metilen)dimalonik asit (ADMA) gibi bir singlet oksijen

söndürücü kullanılarak rahatlıkla belirlenebilmektedir [54]. Işığa maruz bırakılan ftalosiyanin tarafından üretilen singlet oksijen ile reaksiyona giren DPBF veya ADMA'nın pik şiddetindeki azalma UV/GB spektrofotometresi ile izlenerek elde edilen absorbans değişiminden üretilen singlet oksijen miktarı hesaplanmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.8. Tip II mekanizması.



Şekil 2.9. Ftalosiyanin tarafından üretilen singlet oksijenin DPBF molekülünü oksitlemesi.

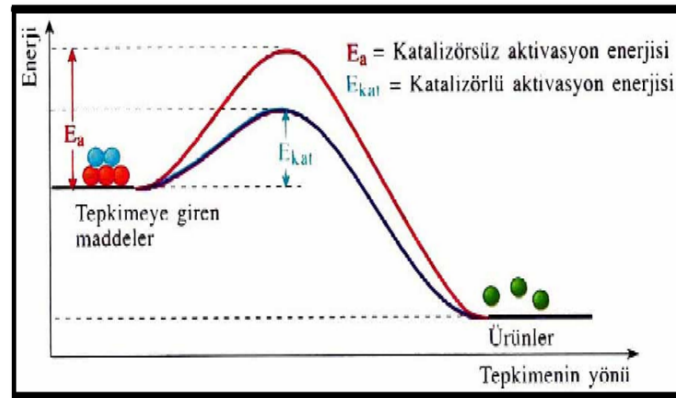
Üretilen singlet oksijen, singlet oksijen söndürücü DPBF tarafından tutulmaktadır. Spektroskopik olarak izlenebilen söndürücü pikinin kaybolması singlet oksijen üretimini göstermektedir. Singlet oksijen kuantum verimi Eşitlik 2.5 ile kimyasal söndürücü DPBF ve referans olarak ZnPc kullanılarak belirlenebilmektedir [55-57].

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{Std} \cdot \frac{R_{DPBF}^{Std} \cdot I_{abs}^{Std}}{R_{DPBF}^{Std} \cdot I_{abs}} \dots\dots\dots(2.5)$$

Burada Δ değeri kullanılan standart (ZnPc) için singlet oksijen kuantum verimini, değeri ölçümü yapılan algılayıcının varlığında DPBF pikindeki değişim oranını, I_{abs} ve değerleri ise standart ve algılayıcı tarafından absorplanan ışığın şiddetini göstermektedir.

2.3 Katalizörler

Katalizörler; genel olarak kimyasal reaksiyonların hızını arttıran ve reaksiyonun sonunda değişmeden kalan kimyasal maddelerdir. Katalizör, çok küçük miktarı büyük değişikliklere sebep olan ve kimyasal proste harcanmadan reaksiyon hızını arttıran maddeler olarak tanımlanmaktadır. “Katalizör” terimi ilk olarak 1835 yılında Berzelius tarafından türetilmiş olup Berzelius katalizörü kimyasal hareketlenmeyi varlığı ile harekete geçiren ve yokluğunda bir kimyasal hareketlilik olmayan madde olarak tanımlamıştır. Bilindiği üzere, bir kimyasal reaksiyonda reaktanların ve ürünlerin ortalama potansiyel enerjileri arasında bir enerji bariyeri bulunmakta ve reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktan moleküllerinin belli bir kritik aktivasyon enerjisine sahip olması gerekmektedir. Katalizörün görevi, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerji bariyerini düşürüp reaksiyonun hızını yükseltmektir. (Aktivasyon enerjisini azaltmaktır.) Bu durum şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Katalizörün aktivasyon enerjisi üzerine etkisi.

Katalizör kullanıldığında reaksiyon mekanizması değişir. Yani reaksiyon yeni bir mekanizmaya göre oluşur. Bu sayede aktivasyon enerjisi düşer ve reaksiyon hızı artar. Reaksiyon ortamlarında katalizörler homojen veya heterojen olarak kullanılabilirler.

2.3.1 Homojen Katalizörler

Homojen kataliz tepkime karışımı ile aynı fazda bulunan katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz denilmektedir. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle 150 °C' nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş 24 basınçta destilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodları da katalizörün geri kazanımı yerine, kaybına neden olduğundan tercih edilmemektedir. Ürünlerin reaktantlardan ayrılma gücü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarından [58].

2.3.2 Heterojen Katalizörler

Heterojen kataliz tepkime karışımı ile aynı fazda bulunmayan ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre, "heterojen katalizör"; uygulanan işleme ise "heterojen kataliz" denilmektedir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır [59]. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarından [58]. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Kullanılan metal katalizörlere; Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ru ve Cu, metal oksitlere Al_2O_3 , Cr_2O_3 , asit katalizörlere ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 örnek olarak verilebilmektedir [60].

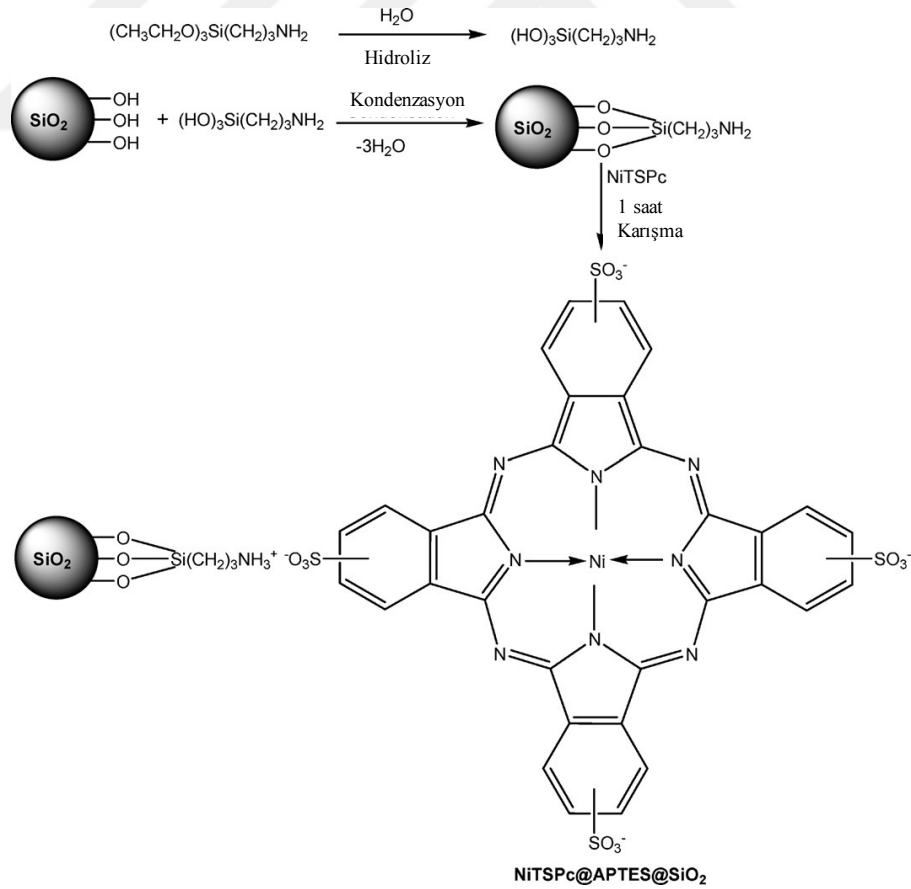
2.4 Ftalosiyanın Bazı Fotokatalizörler

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör olarak görev alır. Pek çok sayıda reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Ayrıca, metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Ftalosiyanın bileşikler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğu zaman oksijenin reaktifliği artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen

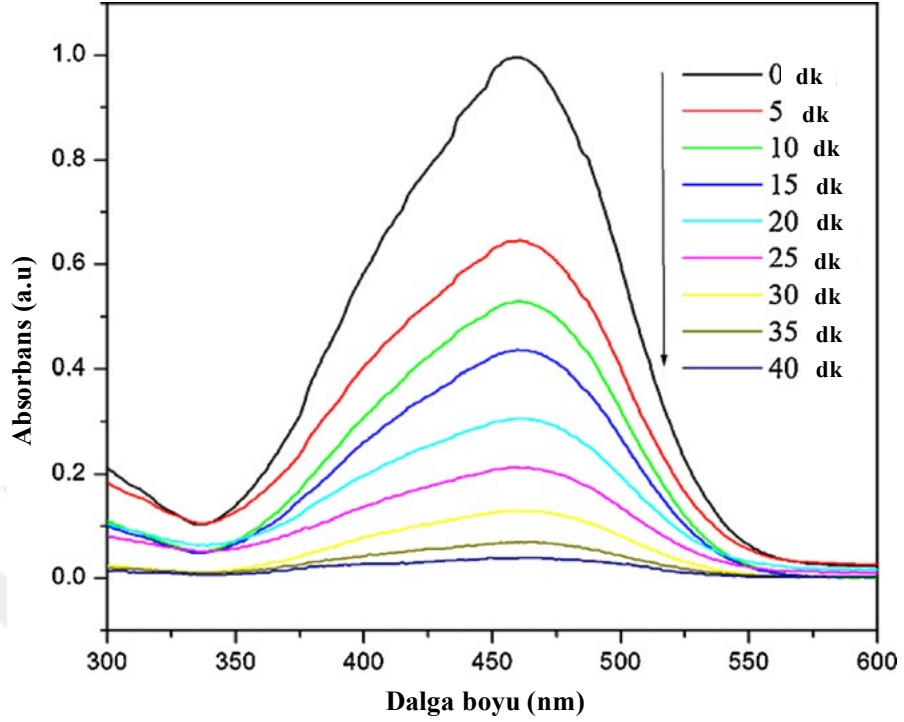
kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir veya kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Artan insan nüfusu ve modern toplumun yüksek yaşam standartları toplum malzemelerinin üretimini gerektirmektedir. Üretimin artması yan ürünlerin ve çevre kirliliğinin artışıyla sonuçlanmaktadır. Bu yüzden kimya teknolojileri, minimum toksit etkiye sahip yüksek seçicilik sağlayabilen, enerji tasarruflu ve çevre dostu katalizörlere odaklanıyor. Katalitik özellik gösterdiği bilinen ftalosiyanim bileşikler oldukça umut vericidir [61]. Literatürde ftalosiyanim bazlı heterojen katalizör hazırlanırken çok farklı katı destekler kullanılmıştır. Özellikle silika nano parçacıkları katı destek olarak kullanılmaktadır.

Sharma ve arkadaşları boyaların fotokatalitik bozunması çalışmaları için silika üzerine Nikel tetrasülfoftalosiyanimleri (NiTSPc) immobilize ederek heterojen katalizör hazırlamışlardır [62]. Hazırlanan heterojen katalizörü (Şekil 2.11) farklı analitik tekniklerle karakterize ederek performansını metil oranj kullanarak test etmişlerdir.



Şekil 2.11. Silika yüzeyine tutturulan nikel metalli ftalosiyanim hazırlanması (NiTSPc@APTES@SiO₂).

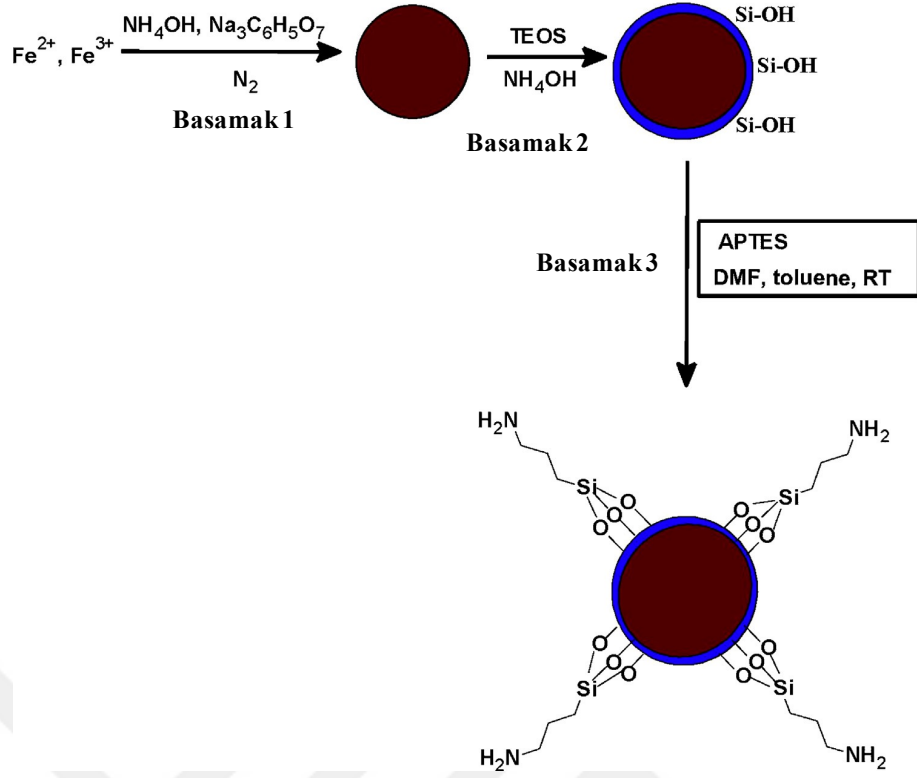
Katalitik çalışmalar sonucunda metil oranjin beşer dakika aralıklarla absorbans değişimlerini ölçerek fotokatalitik performansını değerlendirmişlerdir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. NiTSPc@APTES@SiO₂ fotokatalizörünün metil oranjin parçalamasındaki performansının değerlendirilmesi.

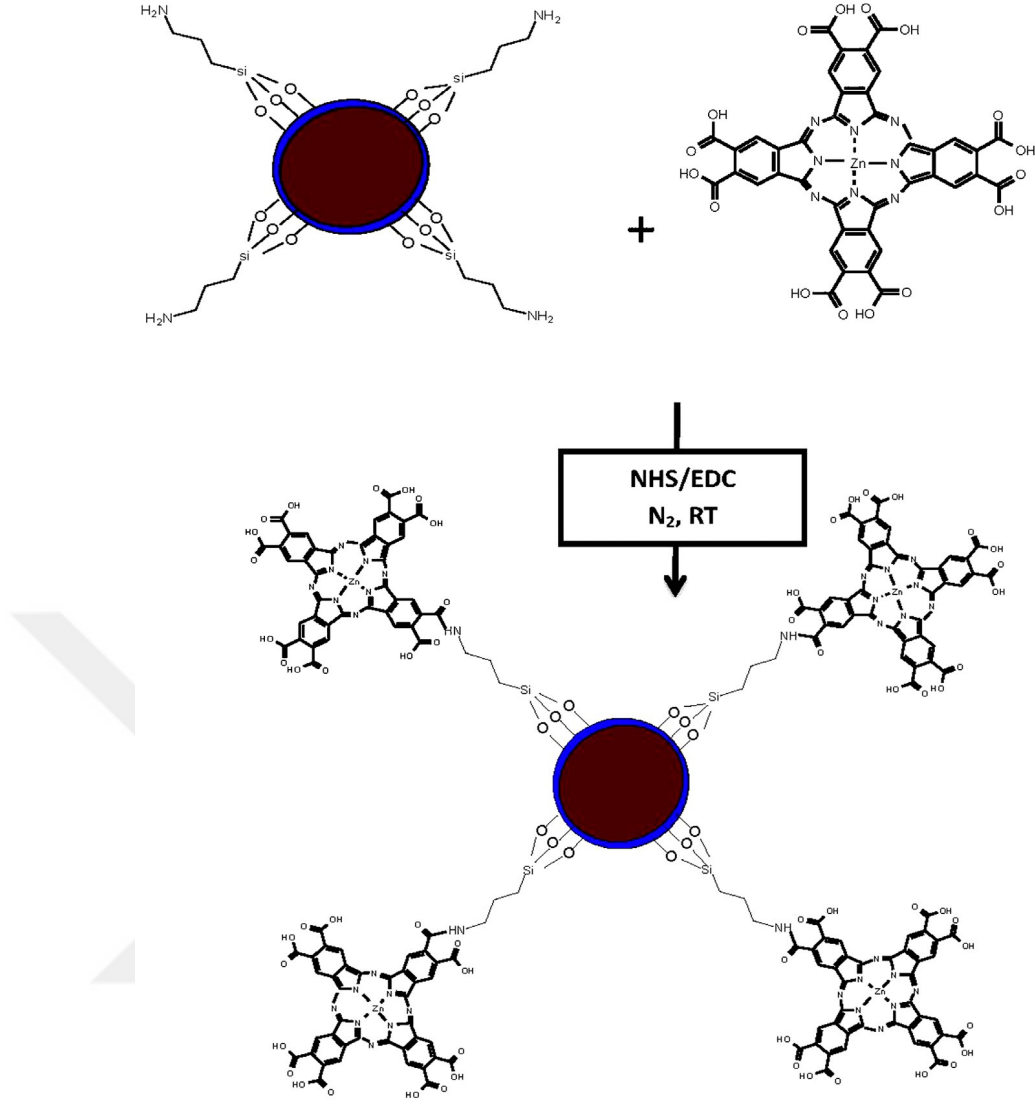
Şekil 2.12'de görüldüğü gibi zamana bağlı olarak metil oranjin parçalandığı için absorbansında bir azalma meydana gelmektedir. Bu absorbans azalmalarını kullanarak performansı hesaplanmıştır.

Yapılan diğer bir çalışmada manyetik nanoparçacıklar (MNPs) üzerine çinko oktakarboxi ftalosiyenin (ZnOCPC) kovalent olarak bağlanarak görünür ışık altında orange- G'nin fotokatalitik parçalanması için kullanılmıştır [63]. Manyetik katı destek kullanılmasından dolayı, ortamdan kolaylıkla dış magnet aracılığıyla alınabilmekte ve buna bağlı olarak tekrar kullanılabilir. Öncelikle manyetik nanoparçacıklar ftalosiyenin bağlanabilmesi için amin fonksiyonel hale getirilmiştir (Şekil 2.13).



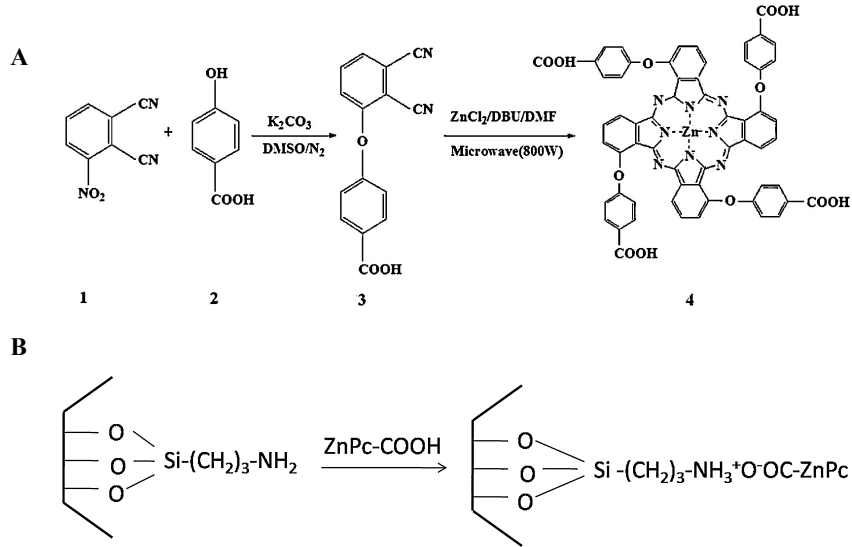
Şekil 2.13. Amin fonksiyonel manyetik nanoparçacıkların hazırlanmasının sentez basamakları.

Amin fonksiyonel hale getirilen manyetik nanoparçacıklar, daha sonra sentezlenen ftalosiyanın karboksilik asit içeren amin yüzeylerine karbodiimid reaksiyonuyla amid bağı ile kovalent olarak bağlanmıştır. Karboksilik asit içeren ftalosiyanın amin fonksiyonel manyetik nanoparçacıklara bağlanması Şekil 2.14'te görülmektedir. Hazırlanan heterojen ftalosiyanın bazlı ftalosiyanın görünür ışık altında fotokatalitik performansı incelenmiştir.



Şekil 2.14. Karboksilik asit içeren ZnPc moleküllerinin amin fonksiyonel manyetik nanoparçacıklarına karbodiimit reaksiyonu ile kovalent olarak bağlanması.

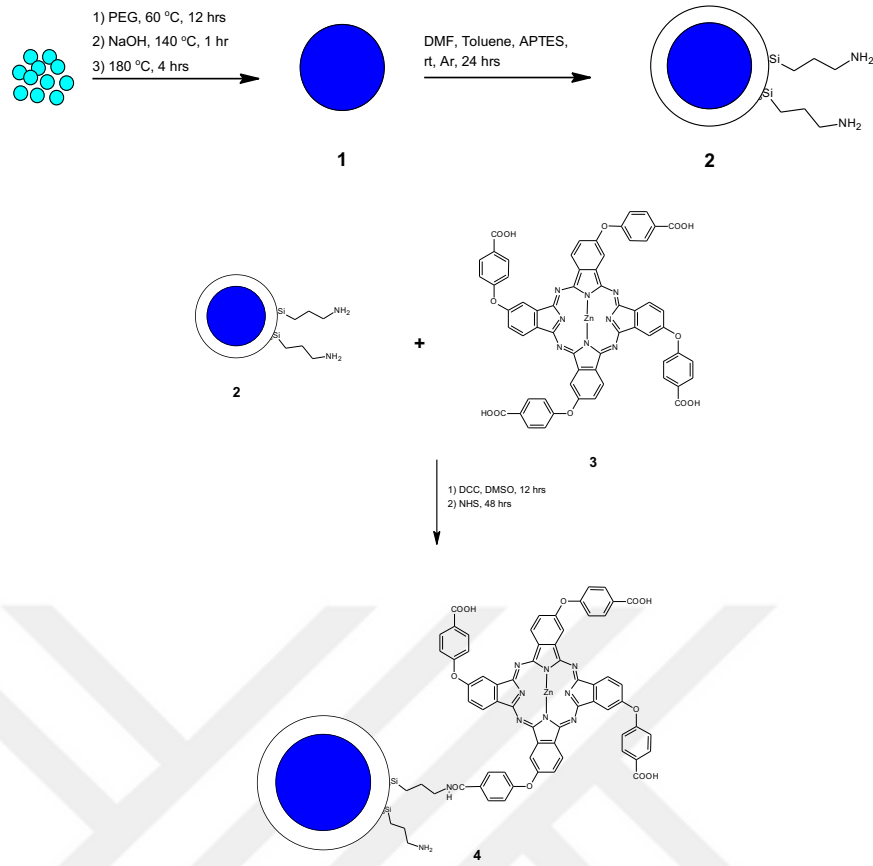
Yapılan diğer bir çalışmada ise katı destek olarak silisyumdioksit (SiO₂) kullanılmıştır. Öncelikle amin fonksiyonel hale getirilen SiO₂ üzerine çinko metalli karboksilik asit içeren ftalosiyaninler (ZnPc-COOH) kovalent olarak bağlanmıştır. Ftalosiyanin sentez şeması ve silika yüzeyine bağlanması Şekil 2.15'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.15. ZnPc-COOH sentez basamakları ve amin fonksiyonel SiO₂ üzerine kovalent bağlanması.

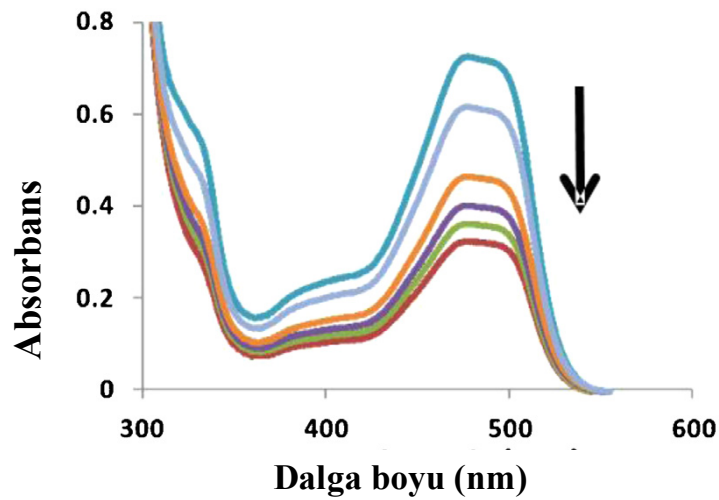
Hazırlanan heterojen fotokatalizörün performansı görünür ışık altında rhodamine B kullanılarak değerlendirilmiştir [64].

Bir diğer çalışmada çinko tetrakarboksifenoksi ftalosiyanın (ZnTCPPc) sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşik silika kaplı gadolinyum oksit (Gd₂O₃) nanoparçacıkları (NPs) yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış ve orange-G'nin fotoparçalanması için kullanılmıştır [65]. Nanoparçacıkların hazırlanması ve hazırlanan nanoparçacıklara ftalosiyanın bağlanmasının şematik gösterimleri Şekil 2.16'da görülmektedir.



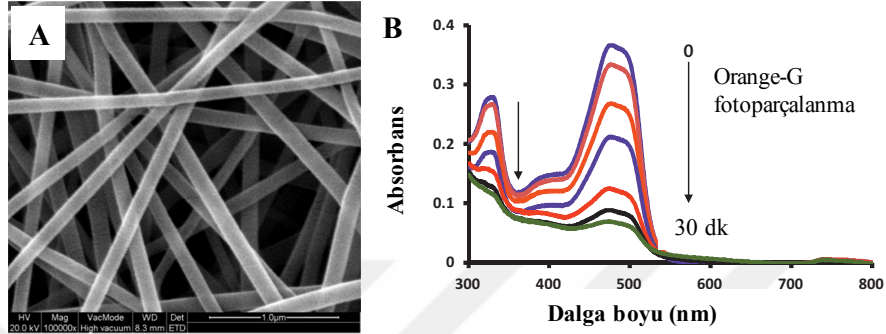
Şekil 2.16. Amin fonksiyonel silika kaplı Gd_2O_3 nanoparçacıkların hazırlanması ve karboksil grubu içeren ZnTCPPc ile modifikasyonunun şematik gösterimi.

Hazırlanan heterojen fotokatalizörler performansını test etmek için Orange-G kullanılmıştır. Fotokatalizör ile parçalanmaya bağlı olarak orange G'nin absorbans değişimleri Şekil 2.17'de görülmektedir.



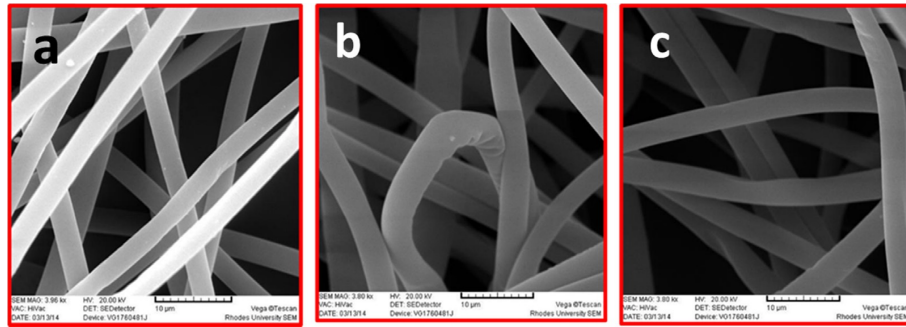
Şekil 2.17. Orange G'nin beşer dakika aralıklar ile fotokatalizör kullanılarak parçalanmasına bağlı olarak absorbans değişimleri.

Yapılan bazı çalışmalarda parçacıkların aksine polimerik fiberler katı destek olarak kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada poliamid-6 polimeri kullanılarak elektrospinning yöntemi ile fiberler hazırlanmıştır ve bu fiberler hazırlanırken ortama çinko oktakarboksi ftalosiyanimler (ZnOPc) eklenmiştir [66]. Hazırlanan nanofiberin SEM görüntüsü ve orange G'nin parçalanmasına bağlı olarak absorbans değişimi Şekil 2.18'de görülmektedir.



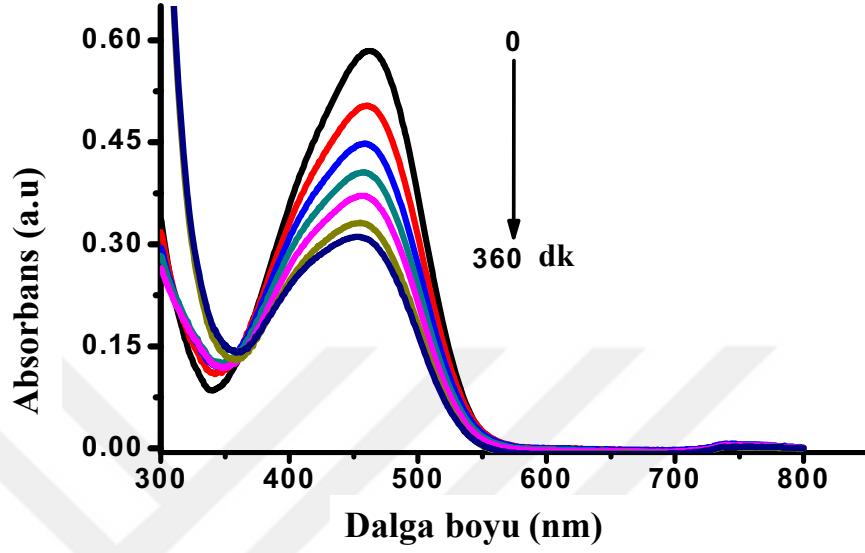
Şekil 2.18. Hazırlanan PA-6/ZnOPc nanofiberlerin SEM görüntüsü (A) ve hazırlanan fotokatalizörünün orange G parçalamasındaki absorbans değişimleri (B).

Yapılan diğer çalışmada ise katı destek olarak nanofiberler kullanılarak heterojen fotokatalizörler hazırlanmıştır [67]. Bu amaç için polistren fiberler kullanılmıştır. Heterojen fotokatalizör hazırlanırken, polimer ve ftalosiyanimler yanında fotokatalitik performansı arttırdığı düşünülen gümüş nanoparçacıklar da kullanılmıştır. Hazırlanan nanofiberlerin SEM görüntüsü Şekil 2.19'da görülmektedir.



Şekil 2.19. Yalnız hazırlanan polistren fiberlerin (a), ftalosiyanim içeren polistren fiberlerin (b), ve gümüş nanoparçacık ve ftalosiyanim içeren polistren fiberlerin SEM görüntüleri.

Hazırlanan heterojen fotokatalizörlerin performansı metil oranj çözeltisi kullanılarak test edilmiştir. Şekil 2.20’de heterojen katalizör içeren metil oranj çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasının sonucundaki absorbans değişimleri görülmektedir.



Şekil 2.20. Heterojen katalizör içeren metil oranj çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasının sonucundaki absorbans değişimleri.

BÖLÜM 3

3. MATERYAL VE METODLAR

3.1 Kullanılan Cihazlar

Analiz Cihaz Marka / Model

UV/GB Spektrofotometre (Thermo Scientific Evolution 201)

FTIR (Perkin-Elmer Spectrum One FTIR)

¹H NMR (Bruker Avance II 400 MHz)

Elementel Analiz Cihazı (Thermo Flash EA 2000 CHNS)

Kütle Spektrometre (Bruker Microflex LT MALDI-TOF)

Lüminesans Spektrometre (PerkinElmer LS55)

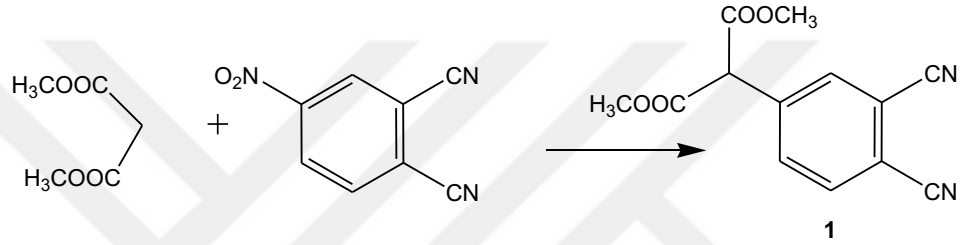
3.2 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup ticari olarak satın alınmıştır. Dimetil sülfoksit (DMSO), *N,N'*-dimetilformamid (DMF), kloroform (CHCl₃), tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), metanol, n-pentanol ve toluen MERCK'ten alınırken çinko ftalosiyenin (ZnPc), 1,2-difenilizobenzofuran (DPBF), 4-nitroftalonitril, 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undec-7-ene (DBU), potasyum karbonat, çinko asetat (Zn(Ac)₂), bakır sülfat penta hidrat (Cu(SO₄).5H₂O), magnezyum klorür (MgCl₂), galyum klorür (GaCl₃), 4-klorofenol, orange-G ve metil orange, hidroklorik asit (HCl), hidrojen peroksit (H₂O₂), sülfürik asit (H₂SO₄), sodyumborhidrür (NaBH₄), gümüş nitrat (AgNO₃), hidrojentetrakloroaurat trihidrat (HAuCl₄.3H₂O), silikanın (SiO₂) ve aminopropiltrioksilan (APTES) kimyasalları da SIGMA ALDRICH' ten temin edilmiştir.

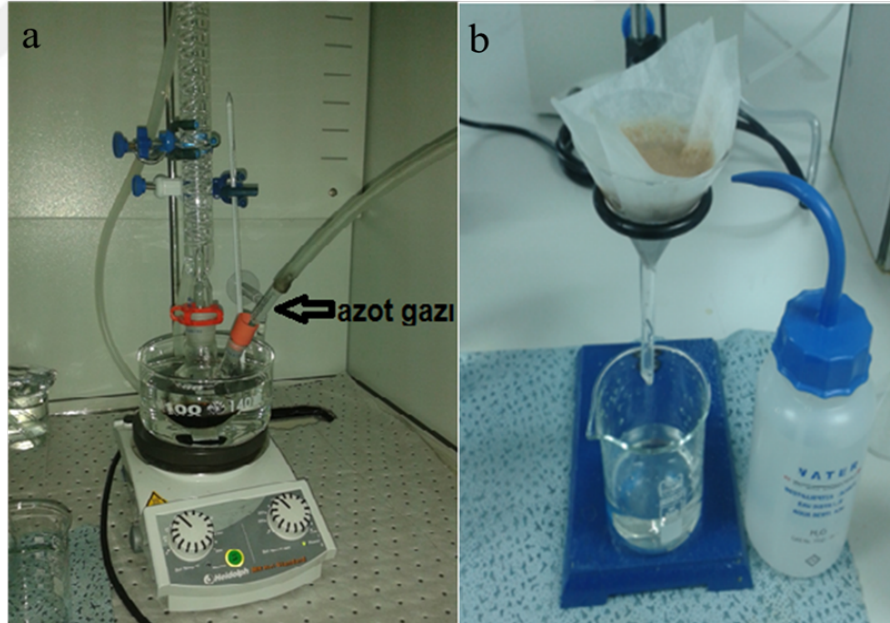
3.3 Dimetil 2-(3,4-disiyanofenil)malonat'ın Sentezi (1)

Şekil 3.1'de sentezlenen bileşiğin sentez şeması görülmektedir. Bu sentez için 1.5 g (7.5 mmol) 4-nitroftalonitril, 1.25 ml (10.1 mmol) dimetil malonat ve 1.8 g (13

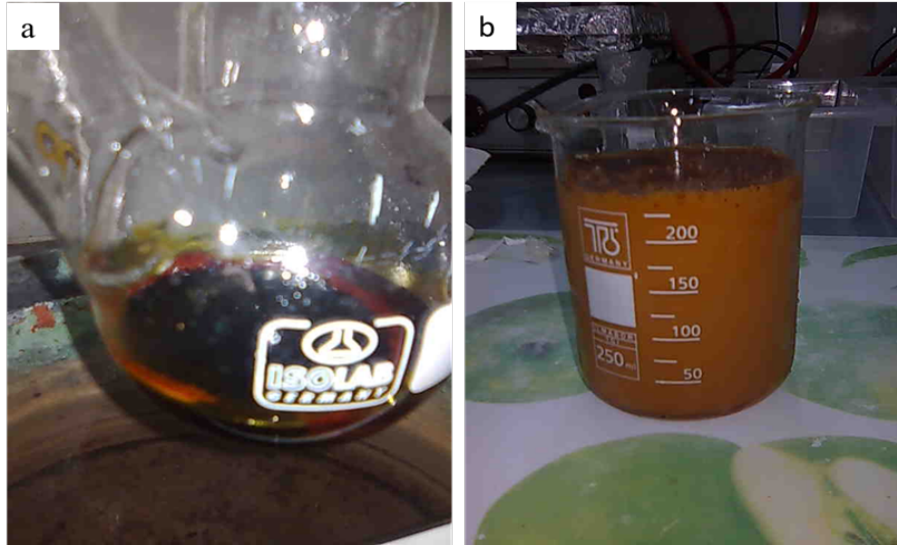
mmol) K_2CO_3 alınarak iki boyunlu bir balona eklendi. Üzerine 15 mL DMSO eklenen bu karışım $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'te, azot atmosferinde 24 saat karıştırıldı (Şekil 3.2). Elde edilen karışım buzlu suya dökülerek çöktürüldü ve filtrasyonla ayrıldı (Şekil 3.3). Daha sonra etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 3.4). Verim: 1.43 mg (% 75). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3080, 3115 (CH, aromatik), 2900, 2800 (CH, alifatik), 2233 (CN), 1720, 1700 (C=O, ester). ^1H NMR (400 MHz, d-DMSO), δ (ppm): 8.16 (d, 1H, Aromatik), 7.95 (s, 2H, Aromatik), 5.37 (s, 1H, CH), 2.50, 3H, OCH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 258.2; bulunan: 281.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ için hesaplanan elementel analiz %: C, 60.47; H, 3.90; N, 10.85; bulunan %: C, 60.50; H, 3.88; N, 10.92.



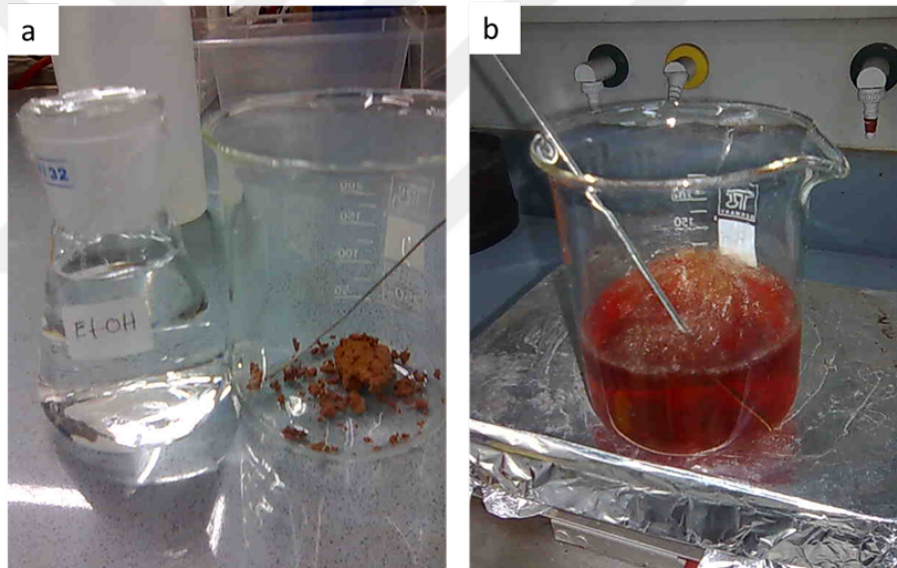
Şekil 3.1. 1 Bileşiğine ait sentez şeması.



Şekil 3.2. Sentez deney düzeneği.



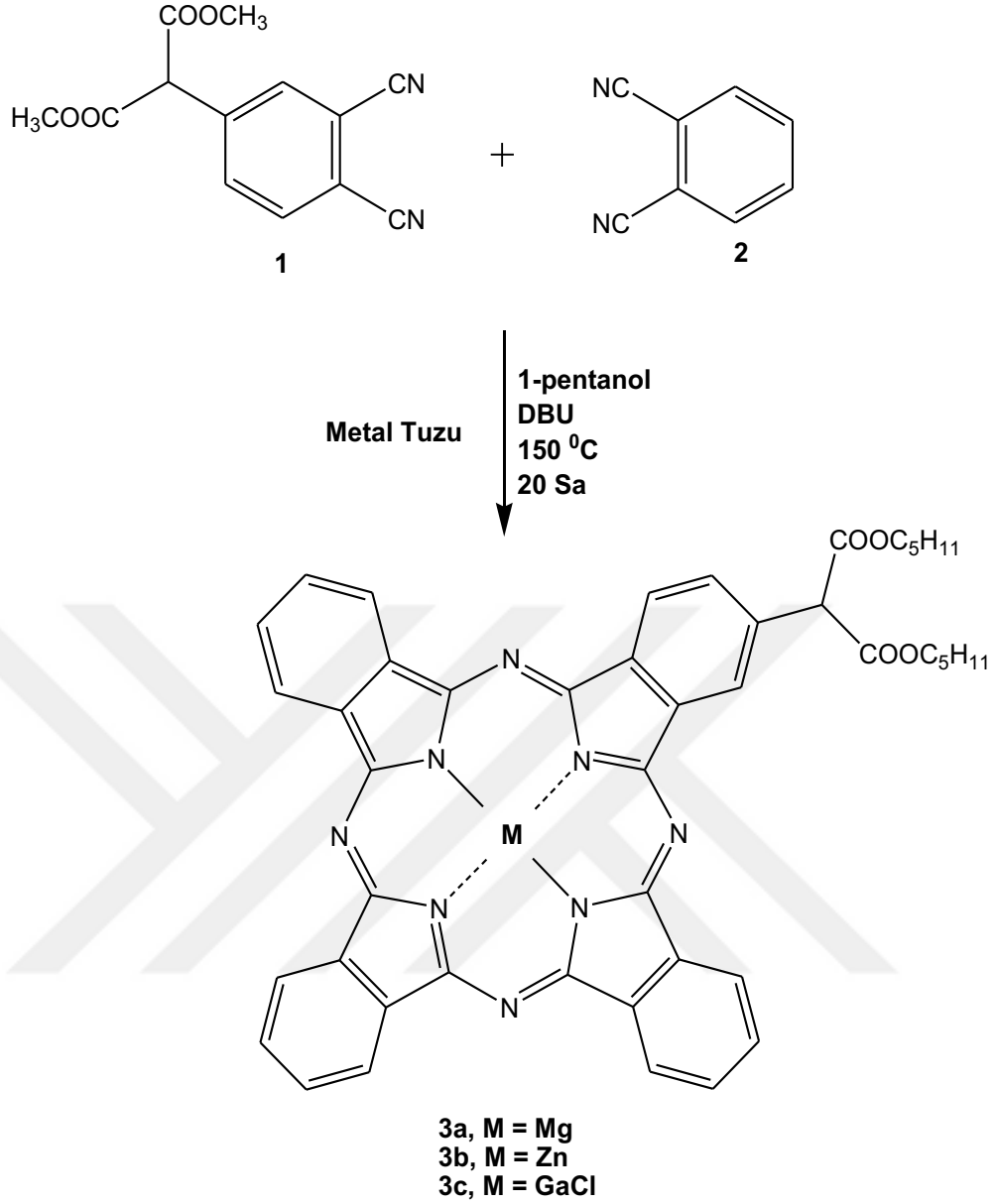
Şekil 3.3. a) Reaksiyon sonrası elde edilen karışım b) buzlu suya dökülen karışım.



Şekil 3.4. Reaksiyon sonrası elde edilen ürün a) reaksiyon sonrası elde edilen ürünün kurutulduktan sonraki hali b) kurutulmuş ürünün etanol-su karışımında kristallendirilmesi.

3.4 Ftalosiyanınların (3a, 3b ve 3c) Sentezi ve Karakterizasyonu

Öncelikle dimetil malonat süstitüe ftalonitril (1) literatüre göre sentezlenerek karakterize edildi ve bu dinitrilden uygun metal tuzları ile unsubstitüe ftalonitril kullanılarak asimetrik ftalosiyanınlar (Şekil 3.5) sentezlendi.



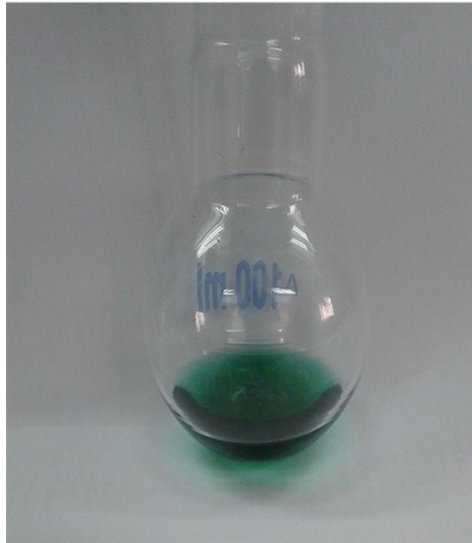
Şekil 3.5. Asimetrik ftalosiyanınların sentezlerinin şematik gösterimi.

Asimetrik ftalosiyanınların sentezleri için 100 mg (0.38 mmol) 1 bileşiği, 140 mg (1.1 mmol) 2 bileşiği ve yeterli miktarda metal tuzu (36 mg, 0.38 mmol $MgCl_2$, 83 mg, 0.38 mmol $Zn(Ac)_2$ ve 66 mg, 0.38 mmol $GaCl_3$) alınarak bir balona konuldu ve üzerlerine 5 mL 1-pentanol eklendi. Karışım azot gazı atmosferinde 110 °C'e kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta üzerine katalitik miktarda (10 μ L) DBU eklendi. Reaksiyon 150 °C'e kadar ısıtılarak azot gazı atmosferinde 20 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen kirlili yeşil renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 20 mL hekzan / su (1:1) karışımına döküldü (Şekil 3.6). Çöken kısım filtrasyonla ayrılarak kloroform / metanol (9:1) hareketli fazı ve silika sabit fazı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 3.7).

3a) Verim: 38 mg (% 13), UV/GB (DMSO) $\lambda_{\max/\text{nm}}$ ($\log \epsilon$): 673.9 (5.10). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3049 (CH, aromatik), 2921, 2852 (CH, alifatik), 1727 (C=O, ester). ^1H NMR (400 MHz, d-DMSO), δ (ppm): 9.05-7.50 (m, 15H, aromatik), 4.95 (s, 1H, CH), 4.12 (t, 2H, OCH₂), 1.52-1.21 (m, 6H, CH₂), 1.08 (t, 3H, CH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 779.1; bulunan: 780.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{Mg}$ için hesaplanan elementel analiz (%): C, 69.37; H, 4.92; N, 14.38; bulunan (%): C, 69.88; H, 4.83; N, 14.21.

3b) Verim: 46 mg (% 15), UV/GB (DMSO) $\lambda_{\max/\text{nm}}$ ($\log \epsilon$): 672.8 (5.09). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3074, 3049 (CH, aromatik), 2924, 2855 (CH, alifatik), 1734 (C=O, ester). ^1H NMR (400 MHz, d-DMSO), δ (ppm): 9.11-8.07 (m, 15H, aromatik), 5.78 (s, 1H, CH), 4.41 (t, 2H, OCH₂), 1.49-1.36 (m, 6H, CH₂), 0.88 (t, 3H, CH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 820.2; bulunan: 825 $[\text{M}+5\text{H}]^+$. $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$ için hesaplanan elementel analiz (%): C, 65.89; H, 4.67; N, 13.66; bulunan (%): C, 66.01; H, 4.72; N, 13.45.

3c) Verim: 26 mg (% 8), UV/GB (DMSO) $\lambda_{\max/\text{nm}}$ ($\log \epsilon$): 684 (4.98). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3084, 3010 (CH, aromatik), 2949, 2924 (CH, alifatik), 1726 (C=O, ester). ^1H NMR (400 MHz, d-DMSO), δ (ppm): 8.78-7.95 (m, 15H, aromatik), 5.53 (s, 1H, CH), 4.18 (t, 2H, OCH₂), 1.68-1.25 (m, 6H, CH₂), 1.08 (t, 3H, CH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 860; bulunan: 862 $[\text{M}+2\text{H}]^+$. $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{GaCl}$ için hesaplanan elementel analiz (%): C, 62.85; H, 4.45; N, 13.03; bulunan (%): C, 62.73; H, 4.34; N, 12.88.



Şekil 3.6. Sentezlenen yeşil renkli metalli ftalosiyanın.

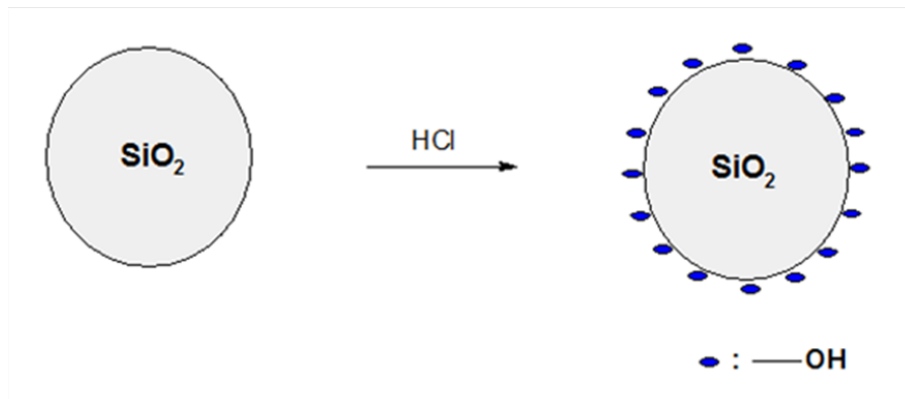


Şekil 3.7. Ftalosiyaninin kolon kromatografisi ile saflaştırma düzeneği.

3.5 Silikanın Aktifleştirilmesi

3.5.1 Silikanın HCl ile Aktifleştirilmesi

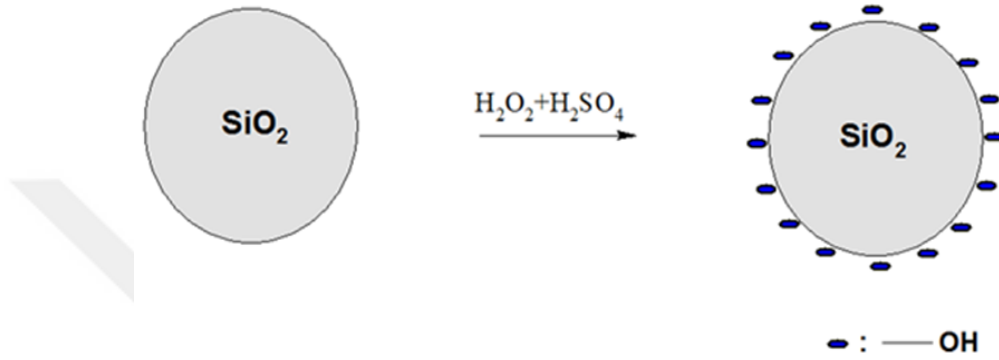
Silikanın yüzeylerinde silanol grublarının oluşması (Şekil 3.8) için kuvvetli asit olan HCl ile silikanın kimyasal tepkimesi gerçekleştirildi. 10 g (0.16 mol) silika 100 mL HCl ile geri soğutucu altında 110-120 °C 500 rpm de 24 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Soğuma işlemi bittikten sonra çözelti saf su ile 5 defa yıkandı. Daha sonra yıkanan silika etüvde 8 saat 100 °C kurutulmaya bırakıldı.



Şekil 3.8. Silikanın HCl ile aktifleştirilmesi.

3.5.2 Silikanın Pirana ile Aktifleştirilmesi

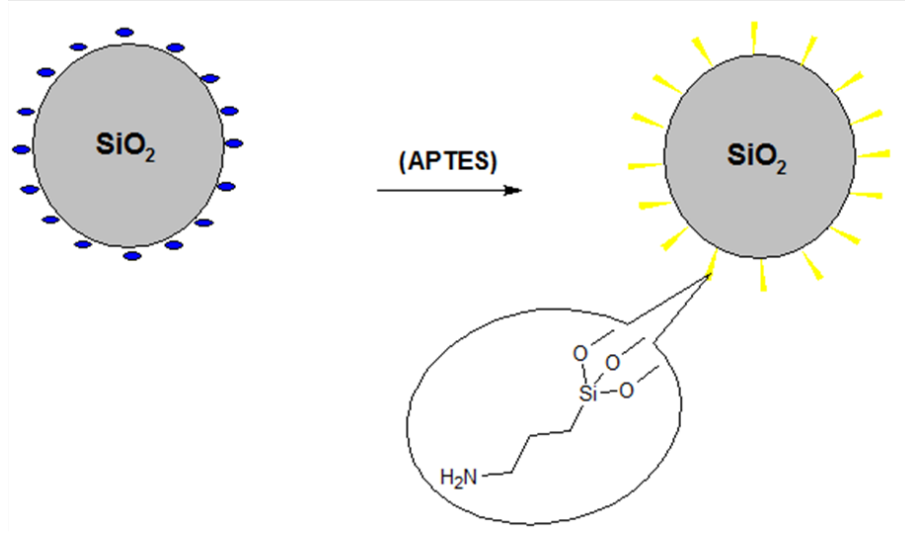
10 g (0.16 mol) silika 100 mL pirana (25 mL H₂O₂+75 mL H₂SO₄) ile 500 rpm’de 30 dakika boyunca kendiliğinden reaksiyona sokuldu (Şekil 3.9). Reaksiyon boyunca kaynama gözlemlendi ve ısı çıkışı gerçekleşti (ekzotermik). Tamamlanan reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Silika 5 defa saf su ile yıkandı ve daha sonra 100°C ‘de etüvde 8 saat kurutulmaya bırakıldı.



Şekil 3.9. Silikanın pirana ile aktifleştirilmesi.

3.6 Aktifleştirilen Silikaların APTES ile Modifikasyonu

Silikanın yüzeyinde oluşan silanol gruplarına 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) ile kimyasal tepkime ile silikanın yüzeyine bağlanması gerçekleştirildi (Şekil 3.10). 8 g aktif silika %10 luk (90 mL toluen 10 mL APTES) APTES ile geri soğutucu altında 24 saat 110-120 °C 500 rpm’de tepkimeye bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra modifiye edilmiş silika sırasıyla toluen, etanol ve saf su ile 3’er defa yıkandı. Daha sonra 8 saat boyunca silika 100 °C’ de kurutulmaya bırakıldı.



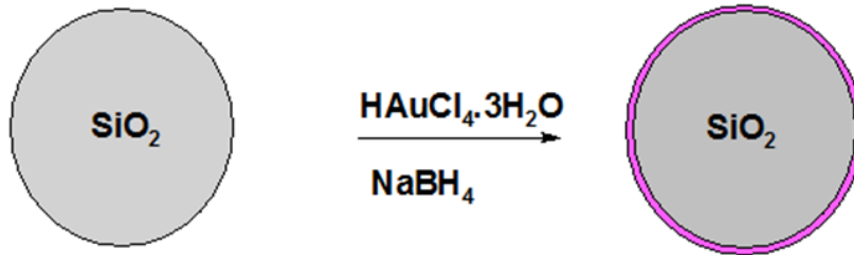
Şekil 3.10. Aktifleştirilen silikaların APTES ile modifikasyonun şematik gösterimi.

3.7 Silikanın Altın ve Gümüş ile Kaplanması

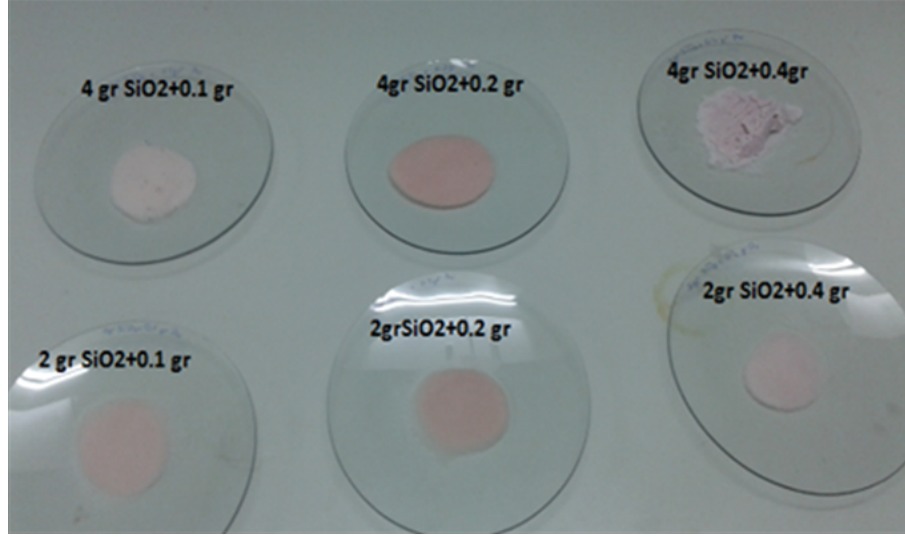
Silika mikroparçacıkların yüzeyi çekirdek kabuk şeklinde altın veya gümüş ile kaplanması için altın veya gümüş tuzunun öncelikle fiziksel olarak silika yüzeyine tutturulması ve daha sonra kimyasal indirgen yardımıyla nanometal oluşturularak yapılmaktadır. Literatüre bakıldığında silika parçacıklarının yüzey yükü ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Bazık ortamda negatif yüklü asidik ortamda pozitif yüklüdür. Gümüş kaplamalarda gümüş nitrat sulu çözeltisi kullanıldığından ortamın pH'ı 7 civarındadır ve bu pH'da silikanın yüzeyi negatif yüklüdür buna bağlı olarak silikayla muamale edilen gümüş nitrat çözeltisinin gümüş iyonları negatif yüklü olan silika yüzeyine elektrostatik olarak tutunmaktadır. Belirli bir süre karıştırıldıktan sonra indirgen yardımıyla gümüş iyonları metalik gümüşe indirgenerek silika üzerinde ince bir film şeklinde film kaplaması yapılmaktadır. Silikanın altın ile kaplamasında ise altının asidik tuzu kullanıldığından (HAuCl₄.3H₂O) ortamın pH'ı 4.3 olduğundan silika pozitif yüklüdür. Bu karışımdaki negatif yüklü AuCl₄⁻ iyonlar silika yüzeyine elektrostatik olarak tutunmaktadır ve daha sonra indirgen yardımıyla altın iyonları indirgenerek silika yüzeyinde ince film şeklinde altın kaplanmaktadır. Kaplamaların detaylı prosedürleri aşağıda verilmektedir.

3.7.1 Silikanın Altın ile Kaplanması

4 g (66 mM) silika tartılıp üzerine 3 farklı behere 0.1 g (2.54mM), 0.2 g (5 mM), ve 0.4 g (11.77mM) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alıp 100 mL'lik behere konulup 100 mL su ile tamamlandı. Oda sıcaklığında 5 dakika 500 rpm'de karıştırıldı. Üzerine %1'lik 10 mL NaBH_4 eklenerek 2-3 dakika daha karıştırılıp kaplanan silikalar su ile 5-6 defa yıkandı. Yıkama işleminden sonra etüve kurumaya bırakıldı. Kaplanan prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.11'de görülmektedir. Kaplanan silikalar kuruduktan sonra Şekil 3.12'de görüldüğü üzere pembemsi renk gözlemlendi. Altın ve gümüş gibi nanomalzemeler plazmonik özelliğe sahip olduğundan dolayı görünür bölge ışığını absorplama ve saçma özelliğine sahiptir. Bundan dolayı bu tür metallerin nano boyutları renklidir. Literatüre bakıldığında altın nanometaller veya nanoparçacıklar kırmızı pembemsi renkte görülmektedir. Bu veriler dikkate alındığında kaplamanın renkli olması silika üzerinde altın nanometallerin oluştuğu sonucuna varıldı. Yapılan literatür taraması sonucu 5 mM altın tuzu çözeltisi ile yapılan deney prosedürü tercih edilmektedir. Bizim gözlemlerimiz sonuçları da bunu desteklemektedir. Yani 4 g $\text{SiO}_2 + 0.2$ g altın tuzu (5mM) kullanılarak yapılan deneme sonucu silikaların daha iyi renklendiği yani kaplanıldığını gözlemlendi. Renk değişimi kaplamanın olup olmadığını göstermektedir. Ayrıca silika yüzeyindeki kaplamanın hem kalitatif hem de kantitatif tayini için taramalı elektron mikroskopu-enerji dispersif X ışınları (SEM-EDX) analizi yapıldı.



Şekil 3.11. Silikanın altın nanometal ile kaplanmasının şematik gösterimi

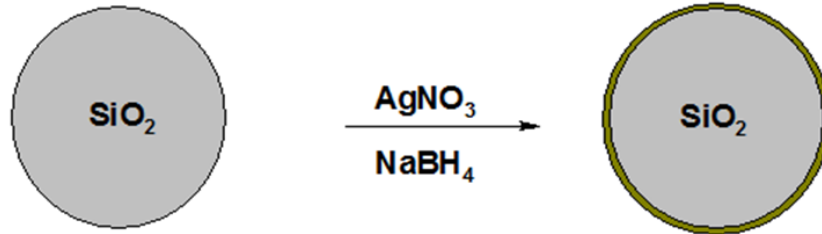


Şekil 3.12. Farklı miktarlarda altın tuzu kullanılarak kaplanan silika örnekleri.

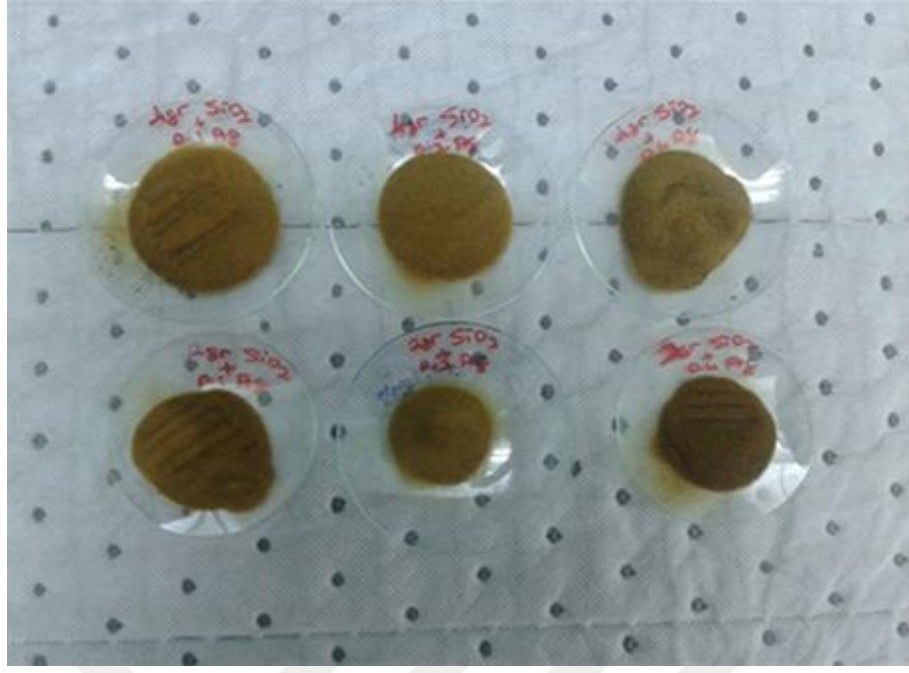
3.7.2 Silikanın Gümüş ile Kaplanması

4 g (66mM) silika tartılıp üzerine 0.1 g (5.88mM), 0.2 g (11.77mM), ve 0.4 g (23.54mM) AgNO_3 alıp 100 mL lik behere konulup 100 mL su ile tamamlandı. Oda sıcaklığında 5 dakika 500 rpm'de karıştırıldı. Üzerine %1'lik 10 mL'lik NaBH_4 eklenerek 2-3 dakika daha karıştırılıp kaplanan silikalar su ile 5-6 defa yıkandı. Yıkama işleminden sonra etüve kurumaya bırakıldı. Kaplanan prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.13'te görülmektedir. Kaplanan silikalar kuruduktan sonra Şekil 3.14'te görüldüğü üzere yeşilimsi renk aldığı gözlemlendi.

Yapılan literatür taraması sonucu 5 mM gümüş ile yapılan deney prosedürü tercih edilmektedir. Bizim gözlemlerimiz sonuçları da bunu desteklemektedir. Yani 4 g $\text{SiO}_2+0.1$ g AgNO_3 (5 mM) kullanılarak yapılan deneme sonucu silikaların daha iyi renklendiği yani kaplanıldığını gözlemlendi ve kaplanan silikalar ayrıca SEM-EDX ile cihazı ile analiz edildi.



Şekil 3.13. Silikanın gümüş nanometal ile kaplanmasının şematik gösterimi

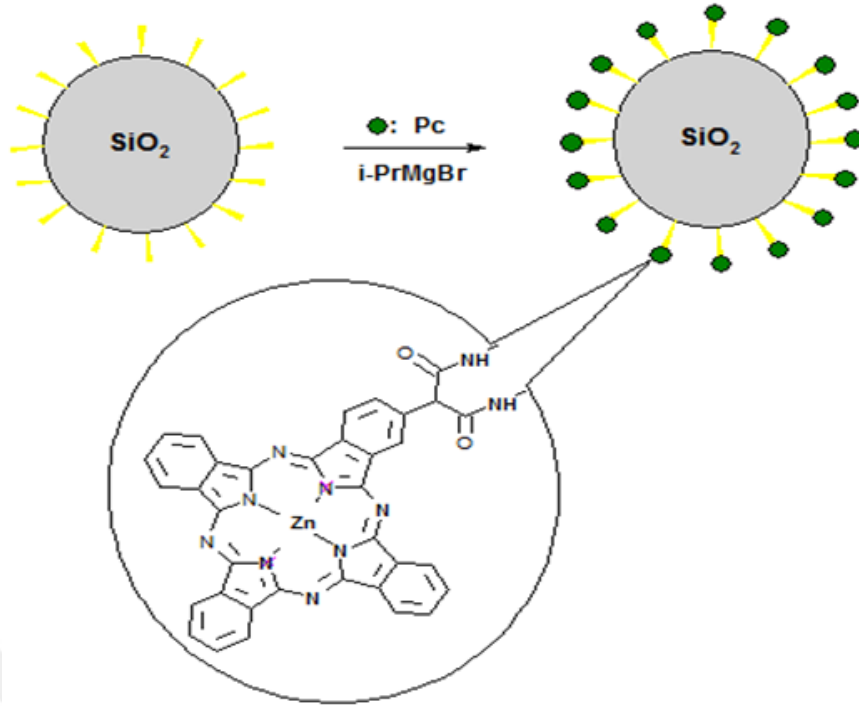


Şekil 3.14. Farklı miktarlarda gümüş tuzu kullanarak kaplanan silika örnekleri.

3.8 Hazırlanan Silikaların Sentezlenen Pc'ler ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

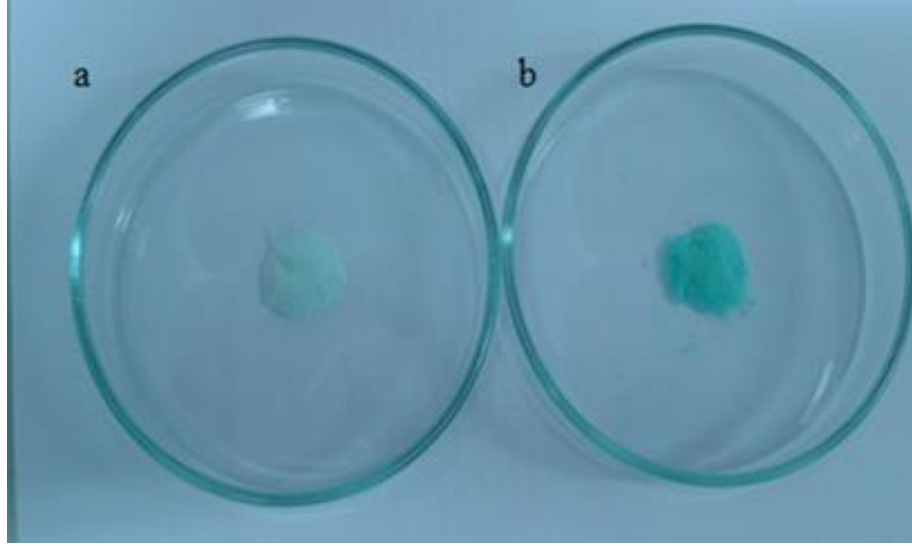
3.8.1 Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

0,1 g HCl veya Pirana ile aktifleştirilmiş ve APTES ile modifiye edilmiş silika tartılarak üzerine 1 mg (2a bileşiği) Mono-(diester) substitue asimetrik çinko ftalosiyanın, 5 mL çözücüsü THF ve katalizör olarak 150 μ L isopropil magnezyum bromür eklenip 30 dk boyunca karıştırıldı. 30 dk sonrasında THF ile 6 -7 defa yıkama yapılarak silikaların beyazdan yeşil renge döndüğü gözlemlendi. Şekil 3.15'te APTES ile modifiye edilen silikanın Pc ile modifikasyonunun şematik gösterimi verilmektedir.



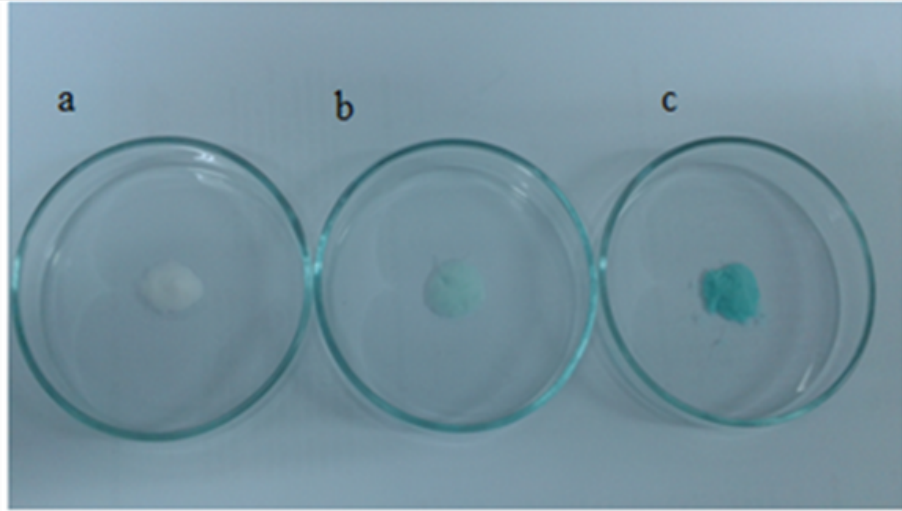
Şekil 3.15. Amin fonksiyonel silikanın ftalosiyanın ile modifikasyonu.

Daha sonra etüve kurumaya bırakıldı. Kurumaya bırakılan silikalar fiziksel olarak ftalosiyanın ile kaplanıldığı gözle görülebilir şekilde yeşil rengi aldı. Katalizör kullanılarak kaplama yapılan silikaların katalizör kullanılmadan yapılan silikalara göre daha koyu ve daha iyi kaplanıldığı gözlemlendi (Şekil 3.16). Katalizör kullanılmadan aynı oranda Pc eklenildiği zaman fiziksel adsorpsiyon nedeniyle azda olsa silika yüzeyine ftalosiyanın bağlanmaktadır. Ancak katalizör kullanıldığı zaman amin fonksiyonel silika ile Pc amid bağı yaparak yüzeye kimyasal olarak tutunmaktadır. Bu nedenle ne kadar amin grupları varsa buna bağlı olarak o kadar ftalosiyanın yüzeye bağlanmaktadır ve katalizör kullanılarak yapılan modifikasyon daha koyu yeşil rengi almıştır. Aynı şartlarda yapılan deney sonucunda her ne kadar fiziksel tutunma ile bir miktar yüzeye adsorpsiyon olsada katalizör yardımıyla yapılan çalışmada ftalosiyanınler yüzeye kovalent olarak bağlandı.



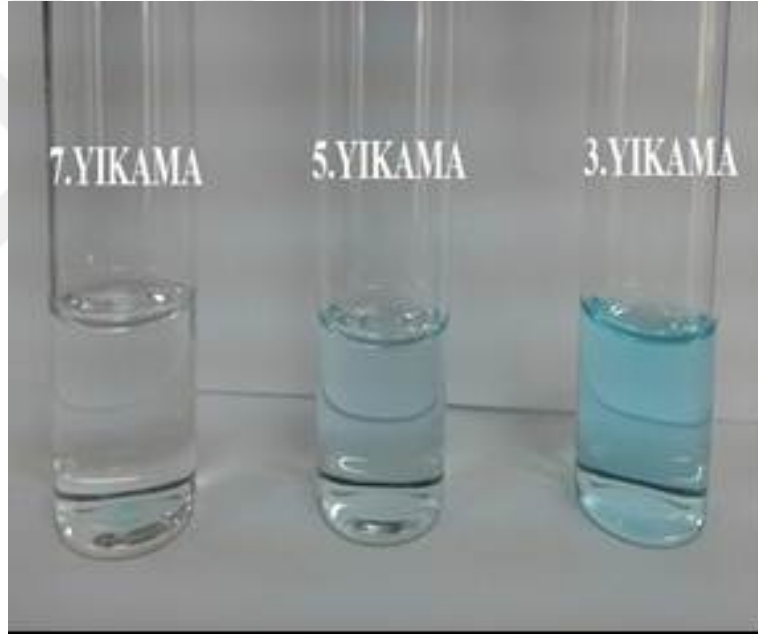
Şekil 3.16. APTES ile modifiye edilmiş silikanın ftalosiyanın ile modifikasyonu **a)** katalizör kullanılmadan kaplanan silika **b)** katalizör kullanılarak kaplanan silika

Şekil 3.17’de APTES ile modifiye edilmiş silika, katalizör kullanılarak ve kullanılmayarak ftalosiyanın ile kaplı 3 farklı silikanın renkleri görülmektedir. HCl ile aktifleştirilen silikanın rengi beyaz ve katalizör kullanılmayarak ftalosiyanın ile kaplanan silikanın renginin nerdeyse hiç değişmediği gözlemlendi. Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile kaplanan silikaların rengi beyazdan koyu yeşile döndüğü gözlemlendi.



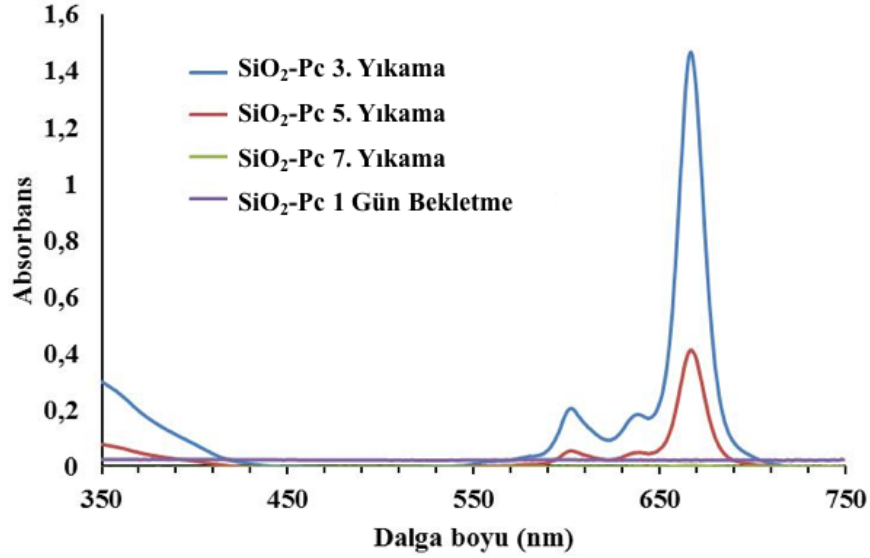
Şekil 3.17. APTES ile modifiye edilmiş silikanın ftalosiyanın ile modifikasyonu **a)** APTES ile modifiye edilmiş silika **b)** katalizör kullanılmadan kaplanan silika **c)** katalizör kullanılarak kaplanan silika.

APTES ile modifiye edilmiş silikalar ftalosiyanimler ile kaplandıktan sonra yüzeye bağlanmayan veya fiziksel adsorpsiyon ile tutunan fazla ftalosiyanimleri uzaklaştırmak için en az 7 defa THF ile yıkandı. THF ile yıkama yapılmasının sebebi tüm deneysel prosedürde çözücü olarak THF kullanılmasıydı. Yıkamalarda yıkamanın yeterli olup olmadığı UV/GB spektrofotometresiyle izlendi. İlk 2 yıkamada ftalosiyanim miktarı çok fazla olduğundan absorban ölçümleri yapılamadı. Ancak 3. yıkamadan sonra süpernetantda kalan ftalosiyanimlerin absorbanı ölçülebildi. Şekil 3.18’de farklı sayıdaki yıkamalarda elde edilen süpernetantın renk değişimleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi yıkama sayısı arttırıldıkça ftalosiyanimlerin rengi açılmakta ve 7. Yıkama sonunda renginin şeffaf olduğu görülmektedir. Çünkü 7. yıkama sonundaki silika üzerinde tutunmayan ve ya adsorbe olan ftalosiyanimlerin kalmadığı görülmektedir.



Şekil 3.18. Farklı sayıdaki yıkama sonucunda süpernetantların fotoğrafları.

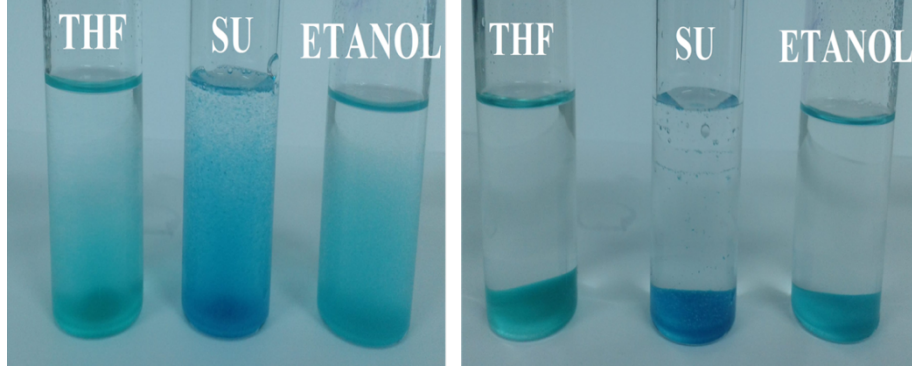
Yıkamalarda yıkamanın yeterli olup olmadığı UV/GB spektrofotometresiyle izlendi. İlk 2 yıkamada ftalosiyanim miktarı çok fazla olduğundan absorban ölçümleri yapılamadı. Ancak 3. yıkamadan sonra süpernetantda kalan ftalosiyanimlerin absorbanı ölçülebildi. Ayrıca son yıkama yapıldıktan sonra (7.) süpernetanat dökülerek üzerine çözücüsü eklenip 1 gün boyunca vorteks ile karıştırılarak bekletildi. 1 gün sonra bekletilen karışımın süpernetantı alınarak absorban spektrumu alındı. Şekil 3.19’da yıkama sayılarına bağlı ve 1 gün bekletme sonunda alınan absorban spektrumlarının sonucu görülmektedir.



Şekil 3.19. Farklı sayılarda yıkama sonrasında ve 1 gün THF ile bekletildikten sonra elde edilen süpernetantların absorbanans spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde 3. Yıkamada hala çok miktarda Pc(ftalosiyenin) molekülleri olduğu görülmektedir. Yıkama sayısı arttıkça Pc'lerin absorbanans değerleri düşmektedir ve bu sonuç bize ortamdaki Pc'lerin miktarının azaldığını göstermektedir. 7. yıkama sonunda absorbanansın sıfıra yakın olduğu görülmektedir. Bu da bize ortamda serbest Pc'lerin kalmadığını göstermektedir. Ayrıca 1 gün bekletme sonunda da alınan UV/GB spektrumları 7. yıkama sonunda alınan spektrumlara benzerdir. Bu da bize kaplamanın çözücü ortamında kararlı olduğunu göstermektedir.

Ayrıca Pc'ler ile modifiye edilmiş silikaların fotokatalitik çalışmaları su veya etanol ortamında yapılacağından THF yanında su ve etanoldeki kararlılıkları da test edildi ve bu amaç için 7 defa THF ile yıkanmış ftalosiyenin modifiye edilmiş silikalar üzerine 10 ml THF, su, etanol eklenerek 1 gün karıştırılarak bekletildi (Şekil 3.20). Sol resimde görüldüğü üzere modifiye edilmiş silikalar farklı çözücülerde karıştırılarak fotoğrafı alındı ve birkaç saniye sonrasında sağ resimde de görüldüğü üzere silikalar dibe çöktü. Dibe çöken silikaların renkleri değişmemiştir ayrıca çözücülerinin renkleri de şeffaf renktedir. Uzun bir süre bekletildikten sonrada bu sonuçlar değişmemiştir.

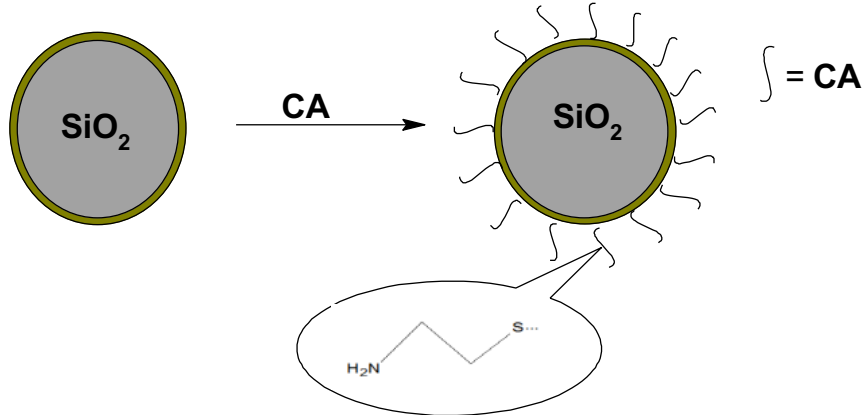


Şekil 3.20. Farklı çözücü ortamında 1 gün bekletilen ftalosiyenin kaplı silikaların fotoğrafları.

Yukarıdaki veriler de dikkate alındığında (spektrum ve fotoğraflar) silikaların ftalosiyeninler ile kovalent olarak bağlanıldığı ve kaplamanın kararlı olduğu sonucuna varıldı.

3.8.2 Amin Fonksiyonel Altın veya Gümüş Kaplı Silikanın Ftalosiyenin ile Modifikasyonu

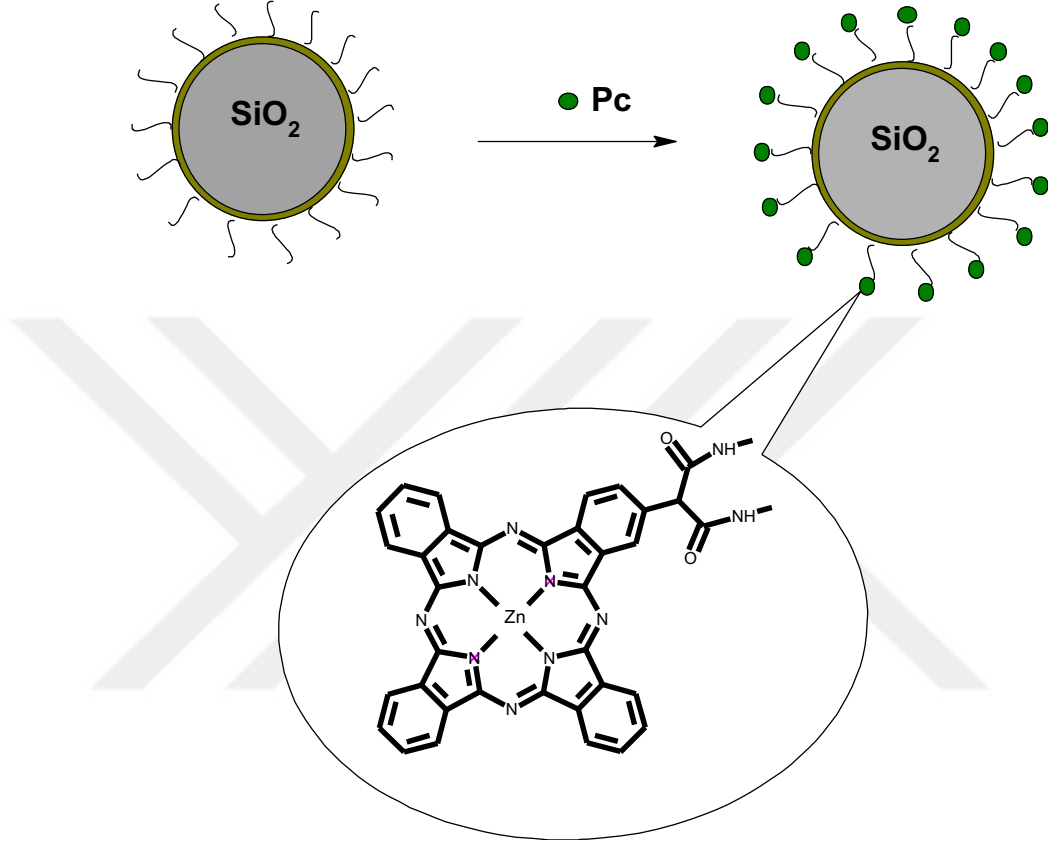
0.2 g $\text{SiO}_2@Au$ ve $\text{SiO}_2@Ag$ tartılarak ilk olarak nanometal yüzeyinde amin ($-\text{NH}_2$) fonksiyonel grubu oluşturmak için 10 mL 1mM sistamin çözeltisi içerisine eklenerek 30 dakika karıştırıldı (Şekil 3.21).



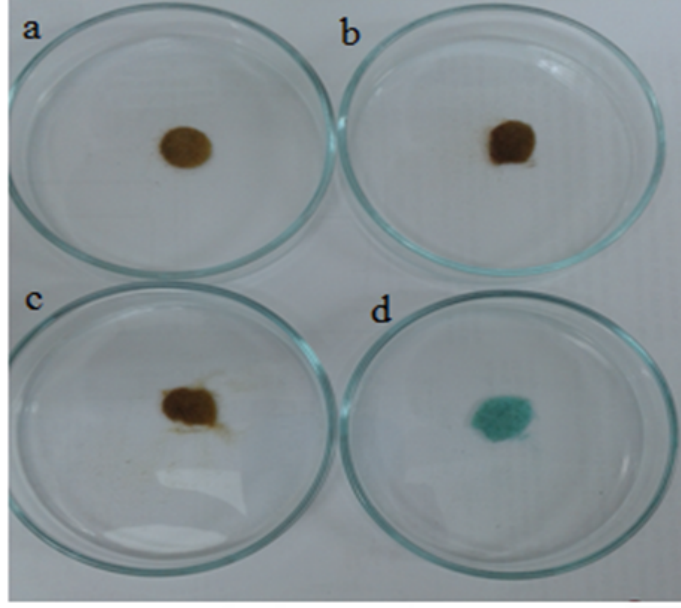
Şekil 3.21. Gümüş kaplı silikalara sistamin moleküllerinin bağlanılmasının şematik gösterimi.

30 dakika sonrasında silikalar etanol ile 5-6 kez yıkanarak üzerine 1 mg (2a bileşiği) Mono-(diester)substitue asimetrik çinko ftalosiyenin, 5 mL THF ve katalizör olarak 150 μL isopropil magnezyum bromür eklenip 30 dakika boyunca karıştırıldı. 30 dk sonrasında THF ile 6 -7 defa yıkama yapıldı. Ftalosiyeninlerin amin fonksiyonel gümüş kaplı silikalara bağlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.22’de görülmektedir.

Şekil 3.23'te ise kullanılan silikaların ve modifiye edilen silikaların renk farklılıkları verilmektedir. Amin fonksiyonel gümüş kaplı silika ftalosiyanın ile kaplanırken katalizörlü ve katalizörsüz olarak ftalosiyanınler modifiye edildi. Katalizör kullanılmayan silikaların ftalosiyanın ile kaplanmadığı yani yüzeye ftalosiyanınlerin bağlanmadığı gözlemlendi (Şekil 3.23).

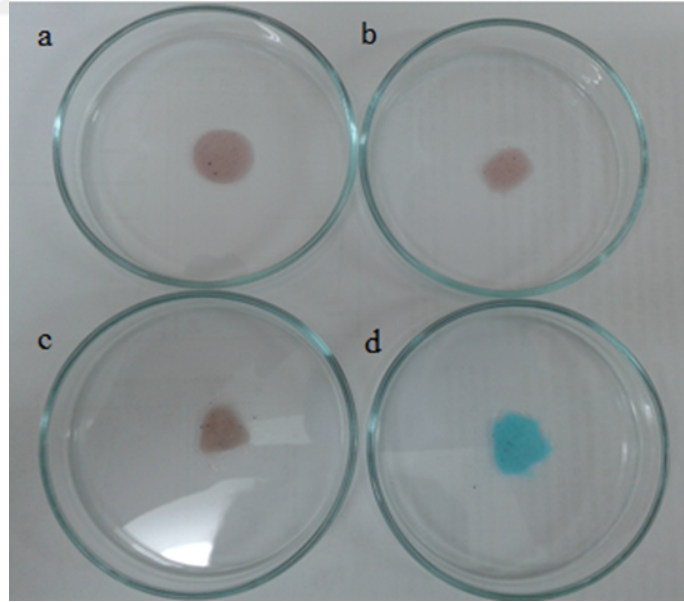


Şekil 3.22. Gümüş kaplı ve amin fonksiyonel silikaların ftalosiyanın ile modifiye edilmesi.



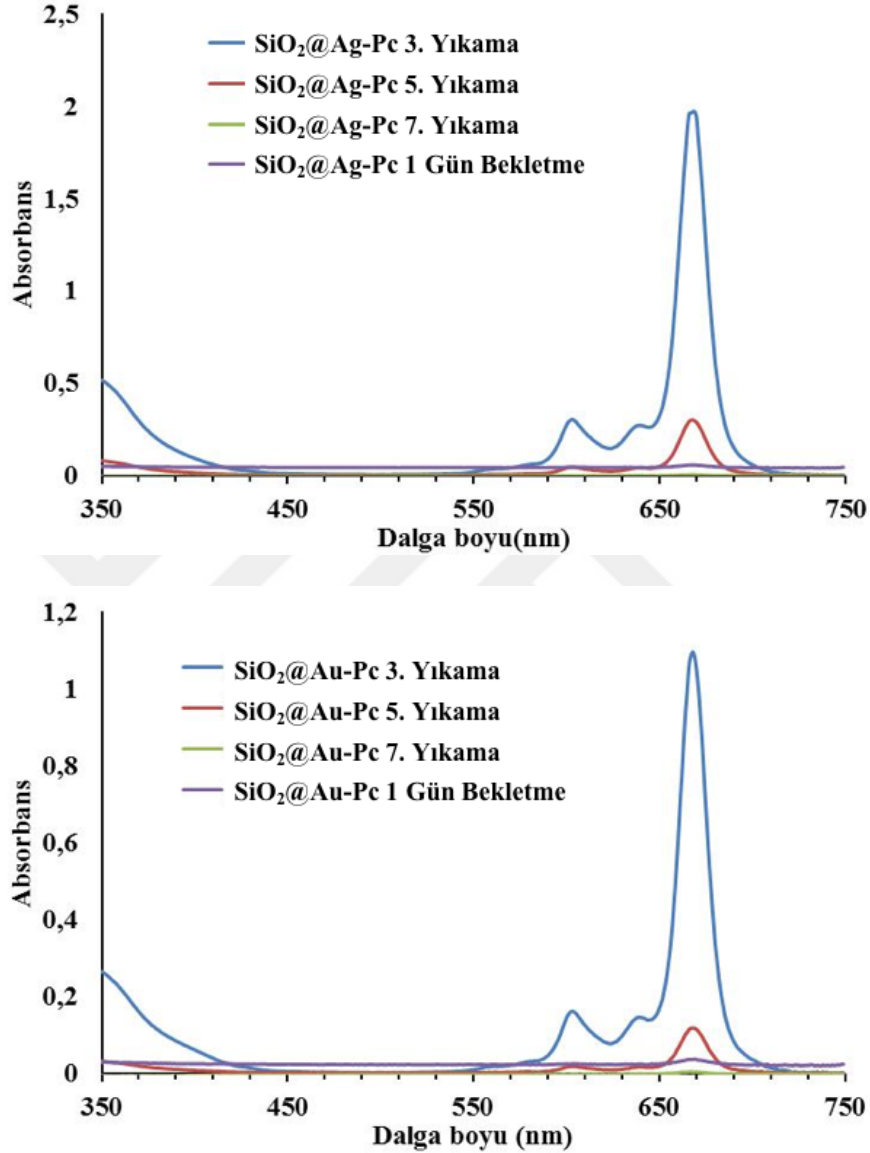
Şekil 3.23. a) Gümüş ile kaplanmış silika b) $-NH_2$ fonksiyonel grubu bağlanmış silika c) Katalizör kullanılmadan ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika d) Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika.

Altın ile kaplanmış silikaya da yukarıdaki aynı işlemler uygulanarak ftalosiyanın ile modifiye edildi. Pembe renkli olan altın nanoparçacıklarla kaplanmış silika ftalosiyanın ile kaplanınca mavi renge dönüştü (Şekil 3.24).



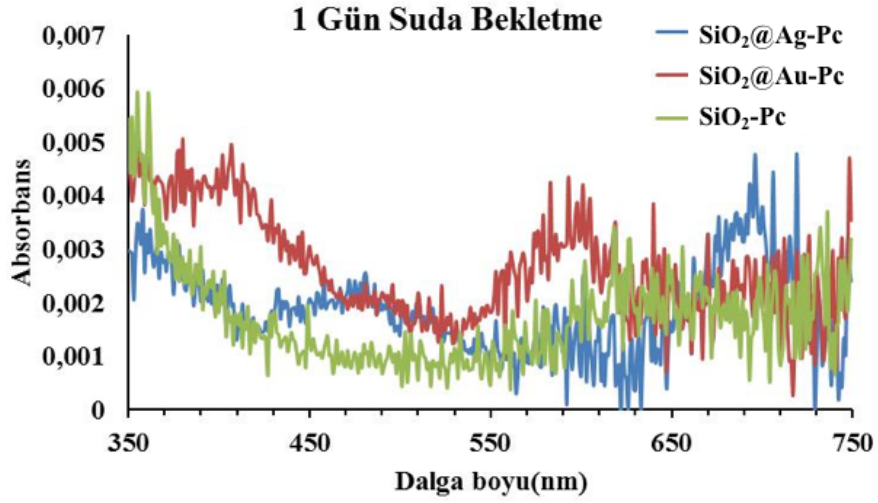
Şekil 3.24. a) Altın ile kaplanmış silika b) $-SH$ fonksiyonel grubu bağlanmış silika c) katalizör kullanılmadan ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika d) Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika.

Yine altın veya gümüş kaplı silikaların ftalosiyaninler ile modifikasyonundan sonra THF içerisindeki tutunmayan ftalosiyaninlerin ve 1 gün bekleme sonundaki kararlılıklarını belirlemek için UV/GB spektrofotometresi kullanıldı. Şekil 3.25'te farklı yıkamalardaki absorbans ölçüm spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.25. Altın ve gümüş kaplı silikaların ftalosiyaninler ile modifiye edildikten sonra THF ile farklı yıkama sayısı sonrasında ve 1 gün bekletildikten sonra alınan absorbans spektrumu.

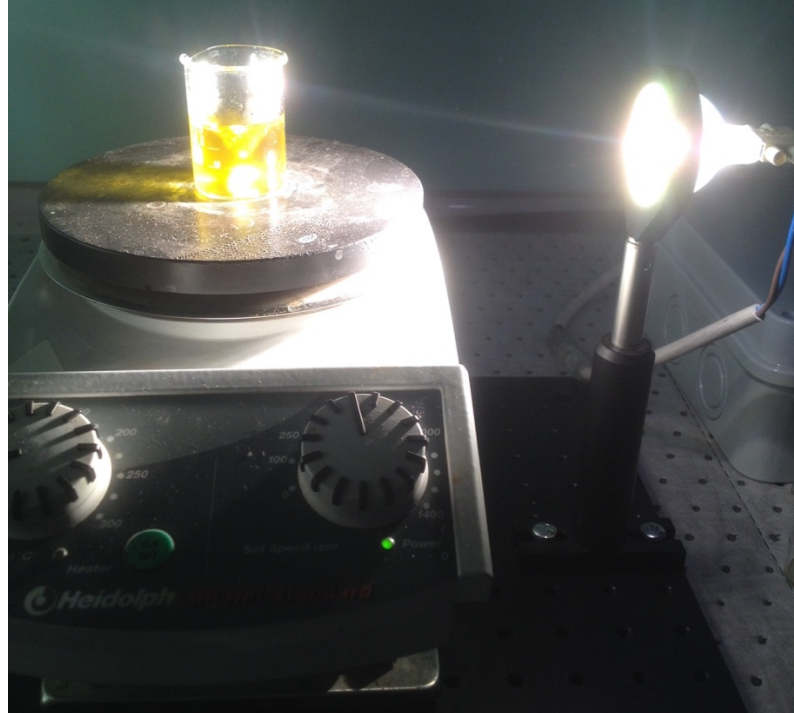
Ayrıca son olarak çoğu çalışmalar sulu ortamda yapılacağından elde edilen tüm ftalosiyanin kaplı silikaların kararlılık deneyleri yapıldı ve bu amaç için su içerisinde 1 gün bekletilen ftalosiyanin kaplı silikaların absorbans spektrumları alındı. Alınan sonuçlarda sulu çözeltilerde 3 kaplı silikanında hiçbir şekilde su içerisine ftalosiyanin molekülleri bırakmadığı gözlemlendi (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. Altın, gümüş ve APTES ile modifiye edilmiş silikalarnın ftalosiyanınler ile modifiye edildikten ve yıkanıldıktan sonra 1 gün su içerisinde karıştırılarak beklenip alınan absorbans spektrumları.

3.9 Pc Bazlı Kompozitlerin Fotokatalitik Performansları

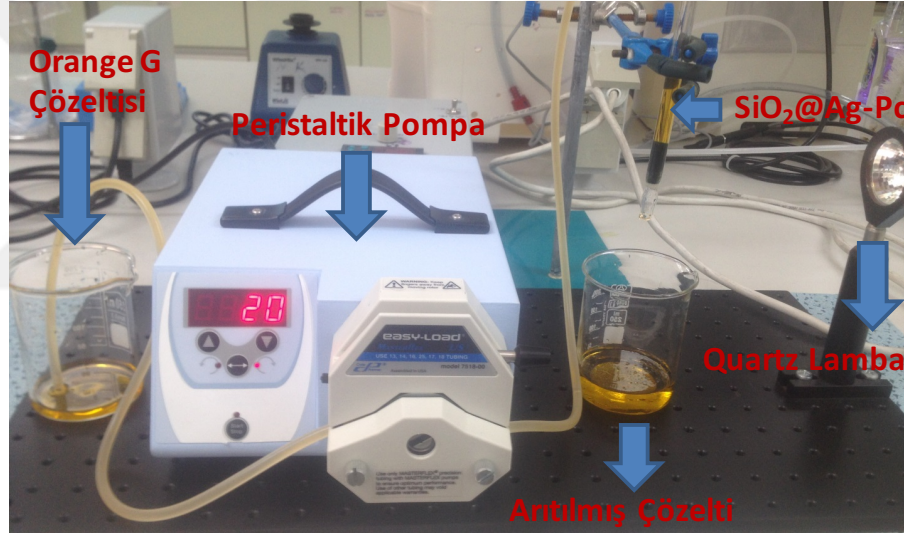
Çalışmada heterojen katalizör olarak kullanılacak Pc ile modifiye edilen (SiO₂-Pc, SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc) SiO₂ parçacıklarının performans karşılaştırılması için öncelikle batch yöntemi kullanıldı. Şekil 3.27’de batch yöntemi için kullanılan deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.27. Batch yönteminde kullanılan deney düzeneği.

Bu yöntemde 300 W gücünde quartz lamba kullanıldı. Lambanın numuneye mesafesi 15 cm idi. Voltaj ayarlayıcısı ile lambanın 90V olarak numune üzerine gönderildi. Fotokatalitik çalışmalarda öncelikle hazırlanan katalizörlerin performanslarını karşılaştırmak için her bir katalizörden 50 mg alınarak 50 mL'lik beher içerisine konuldu ve üzerine 20 mL 1.0×10^{-4} M orange G çözeltisi eklendi. Hazırlanan karışım (fotokatalizör+orange G) balık yardımı ile 500 rpm'de karıştırıldı. Fotokatalizör homojen karıştırıldıktan sonra 5 dk ara ile toplam 25 dk ışığa maruz bırakıldı. Her 5 dk sonrasında ortamdaki heterojen katalizörler santrifüj ile çöktürülerek üzerindeki kalan orange G çözeltisinin derişimi Thermo Scientific Evaluation 201 serili UV/GB spektrofotometre ile belirlendi.

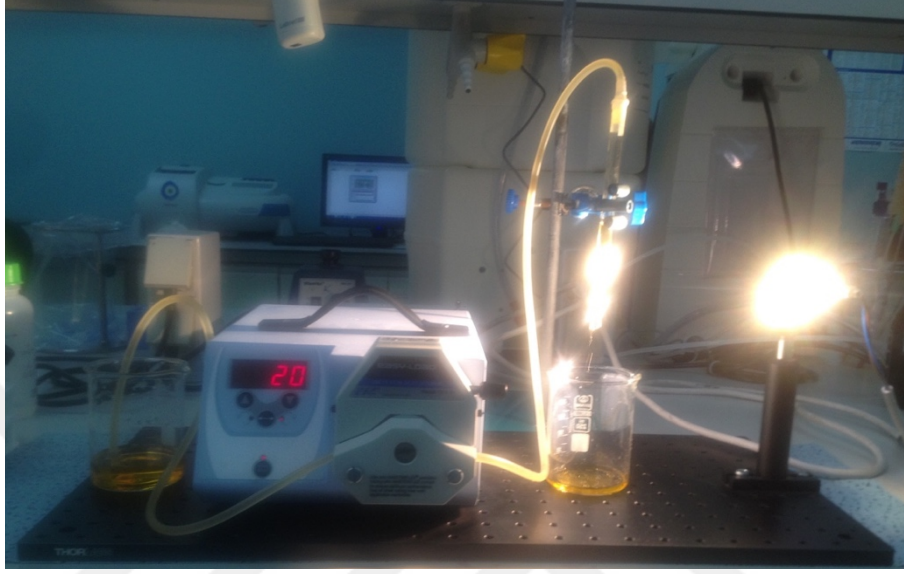
Bu tez kapsamına kullanılan deney düzeneği laboratuvarımızda kurulmuş olup fotoğrafı Şekil 3.28'de görülmektedir.



Şekil 3.28. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.

Bu düzenekte öncelikle singlet oksijen üretimi için gerekli olan ışık kaynağı olarak 300 W gücünde quartz lamba kullanıldı. Singlet oksijeni üretecek olan Pc moleküllerini içeren katı destek ise cam kolon içerisine konuldu. Bu çalışmada en yüksek fotokatalitik aktivite gösteren Pc molekülleri ile modifiye edilmiş $\text{SiO}_2@Ag-Pc$ parçacıkları heterojen katalizör olarak kullanıldı. Bu düzenekte kullanılan peristaltik pompa ise artılmak/parçalanmak istenen çözeltilerin belirli bir zamanda belirli bir hacminin kolona gönderilmesi için kullanıldı. Bu akış hızı olarak ifade edilmektedir ve birimi ise mL/dk'dır. Bu akış hızı peristaltik pompanın dönüş hızı (rpm) ve kullanılan silikon hortumun iç çapına bağlıdır. Cihaz ile birlikte bu parametreleri içeren dokümanda bilgiler bulunmaktadır. Sol tarafta bulunan boya

çözeltisi hortum yardımı ile belirli bir hızda peristaltik pompa aracılığıyla heterojen katalizör içeren kolona taşındı. Kolondan çıkan çözelti (arıtılmış/parçalanmış) bir behere toplandı. Fotokatalitik performans ise elde edilen çözeltilerin absorbans değerleri ölçülerek belirlendi. Şekil 3.29'da ise deney sırasında çekilen deney düzeneğinin fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 3.29. Düzeneğin deney sırasındaki fotoğrafı.

Yapılan tüm fotokatalitik çalışmalarda heterojen katalizör olarak en yüksek aktivite gösteren $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ parçacıkları kullanıldı. Heterojen katalizör miktarı quartz lambanın çapına yaklaşık eşit olacak şekilde kolona dolduruldu. Bu yapılan çalışmalarda 0,5 g heterojen katalizör kullanıldığı zaman quartz lambanın çapına eşit bir yükseklik elde edilmektedir. Bu da ışık ile katalizörün etkileşiminin maksimum olması için yapıldı. Ayrıca lamba ile kolon arası ise 15 cm olarak ayarlandı. Voltaj ayarlayıcı düzenek ile deneyler 90 V'da yapıldı. Bu çalışmada projede kullanılacak olan kirlilikler (Orange G, Metil oranj ve 4-Klorofenol) belirli değişimlerde çözeltileri hazırlandı. İç çapı 3 mm olan ve et kalınlığı 1.5 mm olan silikon hortum ile kolona transfer edildi. Bu sırada iç çapa bağlı olarak ve pompanın devir hızına bağlı olarak akış hızı değişmektedir. Tüm çalışmalarda akış hızı 16 mL/dk olacak şekilde ayarlandı. Bunun için ise pompanın devir hızı 20 rpm olarak ayarlandı. Tüm çalışmalarda aynı hız kullanıldı.

BÖLÜM 4

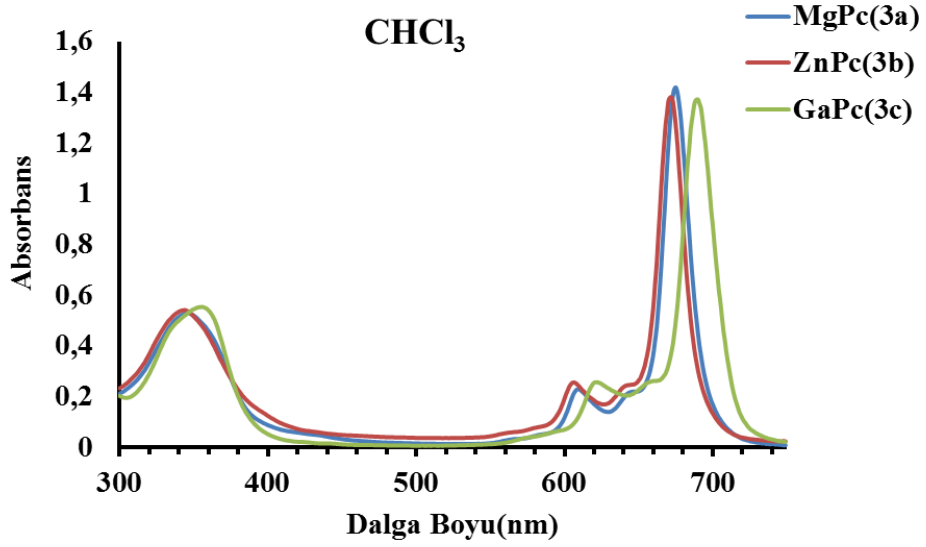
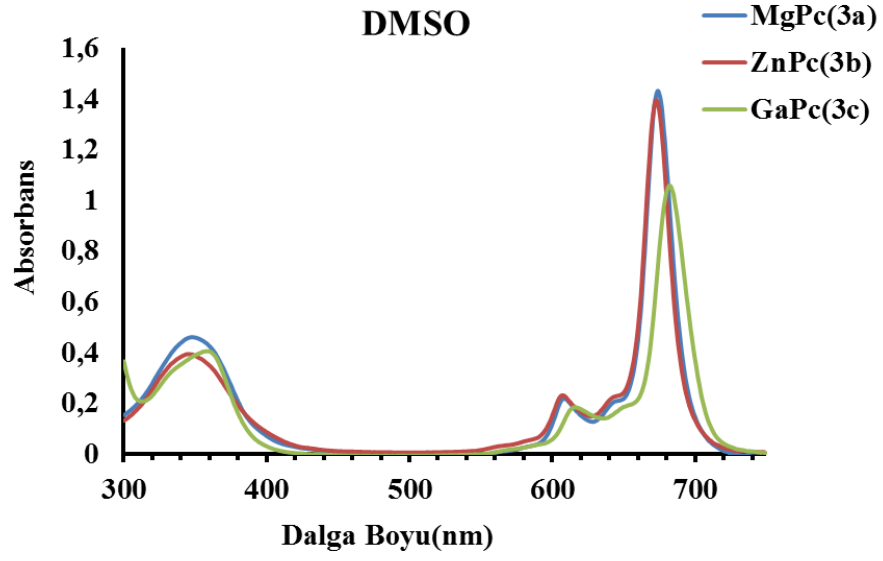
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin (1, 3a, 3b ve 3c) Karakterizasyonu

Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması Şekil 3.5'te verilmektedir. 1 bileşiği literatürdeki verilere göre sentezlenip karakterize edildi. Bileşik için yapılan karakterizasyon tekniklerinden elde edilen sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğu tespit edildi.

1 bileşiği, 2 bileşiği (unsüstitüe ftalonitril) ve deneysel kısımda verilen miktarlarda metal tuzlarının 1-pentanol içerisinde ve azot gazı atmosferindeki reaksiyonundan asimetric metallo ftalosiyeninler (3a, 3b ve 3c) sentezlendi. Hazırlanan bu asimetric ftalosiyeninler kolon kromatografi yardımı ile saflaştırılarak spektroskopik yöntemler ve elementel analiz kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon verilerinden çıkarılan sonuca göre yapıda bulunan metil ester grupları 1-pentanol ortamında ve yüksek sıcaklık sebebi ile transesterfikasyona uğrayarak pentil esterine dönüşmüştür. Ftalosiyeninler, bağlı ester grupları sebebi ile DMSO, DMF, toluen, kloroform, diklorometan ve aseton gibi yaygın organik çözücülerde çok iyi çözüldüğü gözlemlendi.

3a, 3b ve 3c komplekslerinin UV/GB spektrumları DMSO, DMF, THF, kloroform ve toluen gibi çözücülerde alındı. Kloroform ve DMSO'da alınan spektrumlar örnek olarak Şekil 4.1'de verilmiştir. Diğer spektrumlardan elde edilen veriler ise Tablo 4.1'de verilmektedir.

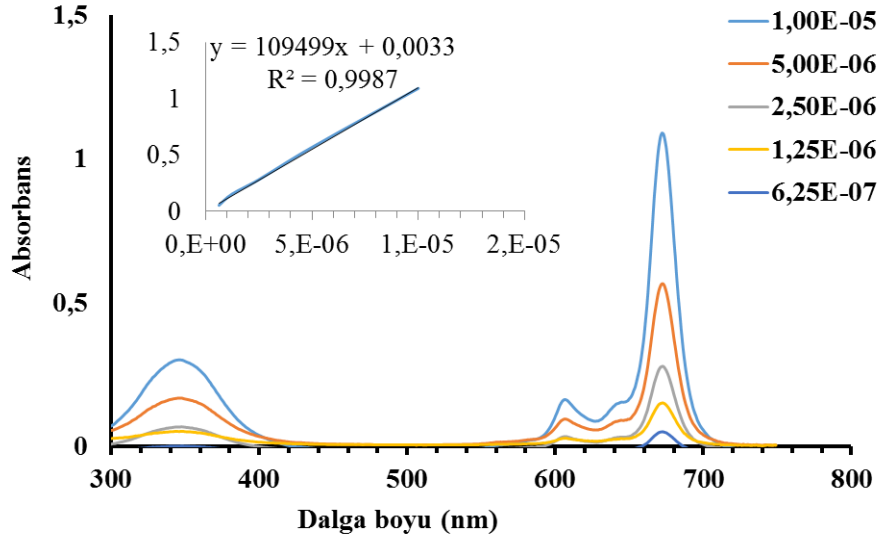


Şekil 4.1. 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait DMSO'da ve kloroform'da UV/GB spektrumları.

Tablo 4.1: 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin UV/GB spektrumundan elde edilen değerleri.

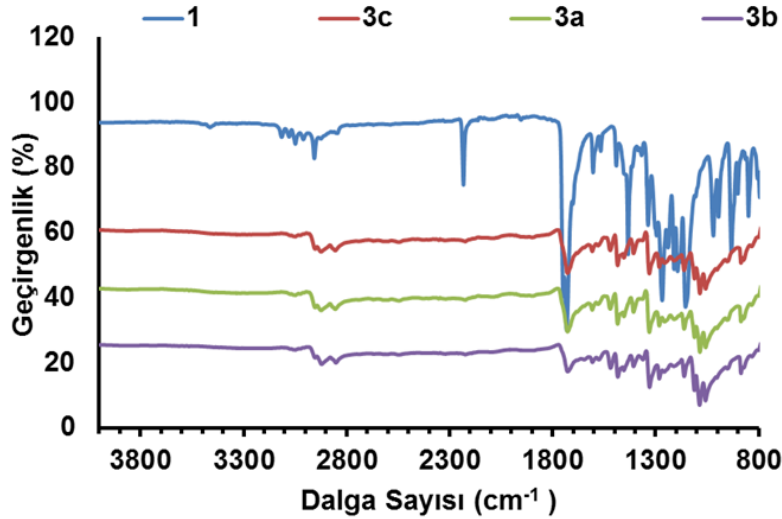
Bileşik	Çözücü	λ_{\max}	log (e)
3a	DMSO	673.958	5.15
	DMF	670.213	5.15
	THF	672.729	5.13
	CHCl ₃	674.795	4.98
	Toluen	674.631	5.03
3b	DMSO	672.805	5.05
	DMF	668.898	5.12
	THF	666.187	4.99
	CHCl ₃	671.602	4.95
	Toluen	671.946	5.02
3c	THF	680.154	5.21
	CHCl ₃	689.587	5.15

Bu bileşikler için Beer Lambert kanunu $1 \times 10^{-5} - 6.25 \times 10^{-7}$ konsantrasyon aralığında DMSO içerisinde uygulanmış ve bu konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyona rastlanmamıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Beer-Lambert kuralının 3b bileşiğine uygulanması.

Komplekslerin IR spektrumları ATR tekniği kullanılarak alındı. Sentezlenen bu dört bileşiğin (1, 3a, 3b, 3c) IR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.3) 1 bileşiğinde bulunan $C\equiv N$ grubuna ait pikin kaybolduğu ve elde edilen ftalosiyanınların asimetrik olması sebebi ile ester $C=O$ grubuna ait pikin şiddetinin azaldığı tespit edildi. Diğer aromatik ve alifatik CH gruplarına ait pikler aynı şekilde durmakla birlikte bir miktar kaymaların olduğu tespit edildi (Tablo 4.2).

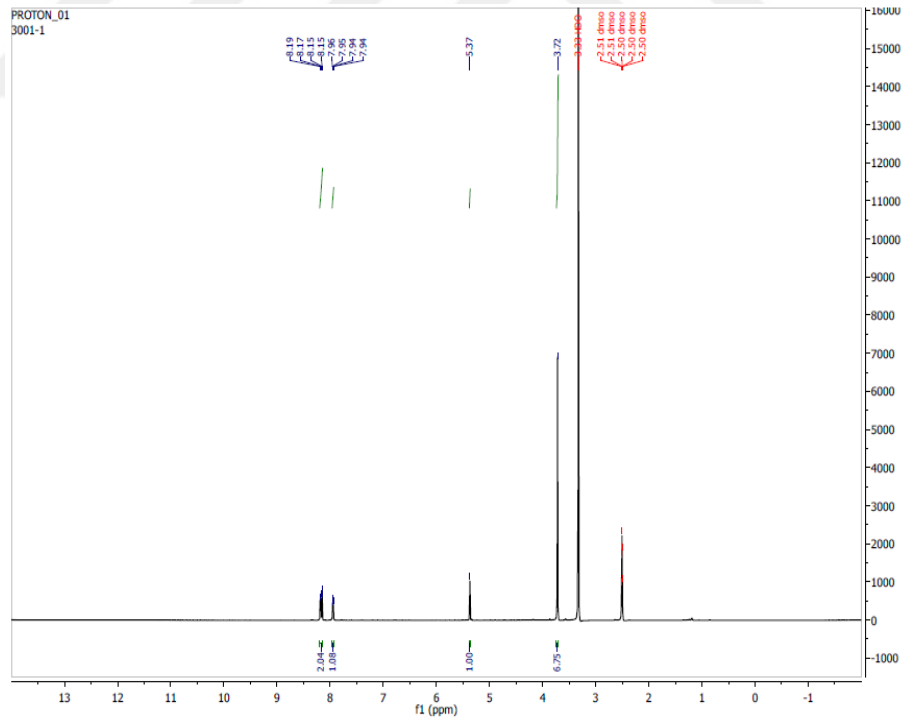


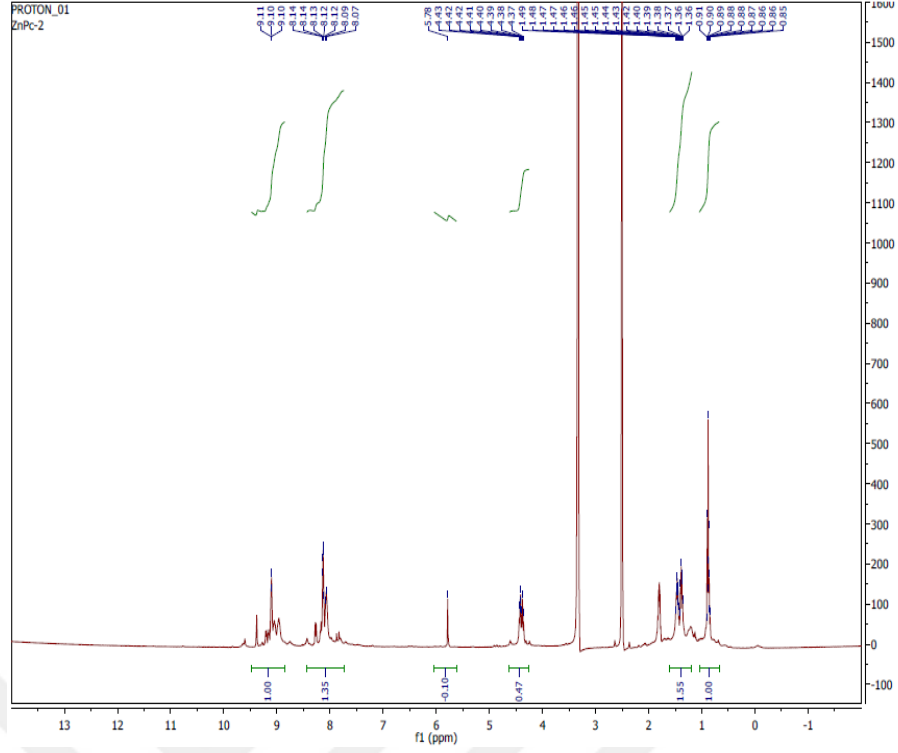
Şekil 4.3. 1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait IR spektrumları.

Tablo 4.2: 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin bazı IR spektrum değerleri.

Bileşik	Aromatik-CH	Alifatik-CH	C≡N	C=O
1	3080,3115 cm ⁻¹	2900,2800 cm ⁻¹	2233 cm ⁻¹	1700,1720 cm ⁻¹
3a	3049 cm ⁻¹	2921,2852 cm ⁻¹	—	1727 cm ⁻¹
3b	3074,3049 cm ⁻¹	2924,2855 cm ⁻¹	—	1734 cm ⁻¹
3c	3010,3084 cm ⁻¹	2949,2924 cm ⁻¹	—	1726 cm ⁻¹

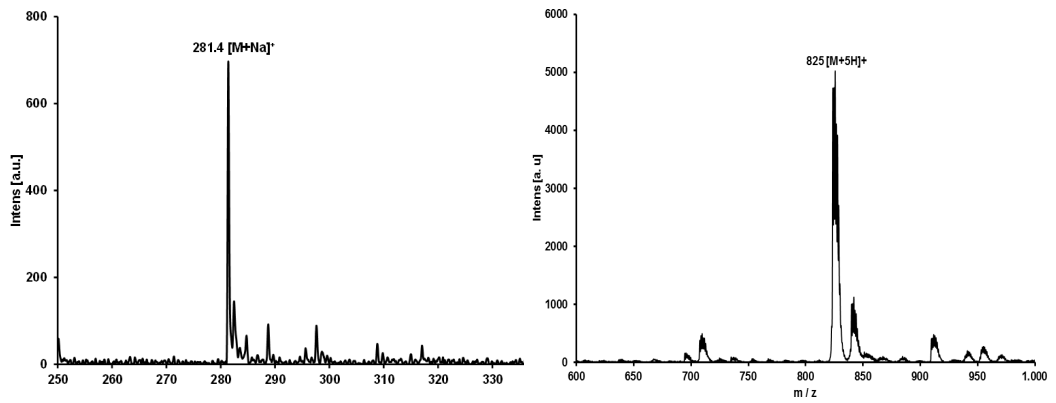
1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerin ¹H NMR spektrumları 400 MHz'lik bir cihazda ve d-DMSO çözücüsünde alındı. Bileşiklerden elde edilen spektrumlar incelendiğinde aromatik ve alifatik protonların beklenen kayma değerlerinde olduğu tespit edildi. Şekil 4.4'te sırası ile 1 ve 3b bileşiğine ait ¹H NMR spektrumları örnek olarak verilmektedir.





Şekil 4.4. 1 ve 3b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumları.

1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin MS spektrumları ise MALDI TOF tekniği ile alındı. Bu ftalosiyanınlerin moleküler iyon pikleri beklenildiği bölgede görüldü (Tablo 4.3) ve 1 (sol) ve 3b (sağ) bileşikleri için elde edilen kütle spektrumları örnek olarak Şekil 4.5'te verilmektedir.



Şekil 4.5. 1 ve 3b bileşikleri için elde edilen kütle spektrumları.

Tablo 4.3: 1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait hesaplanan ve bulunan MALDI TOF MS analiz sonuçları.

Bileşik	m / z Hesaplanan	m / z Bulunan
1	258.2	281.4 [M+Na] ⁺
3a	779.1	780.2 [M+H] ⁺
3b	820.2	825 [M+5H] ⁺
3c	860	862 [M+2H] ⁺

Ayrıca bileşiklere (1, 3a, 3b ve 3c) ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.4 verilmektedir ve teorik olarak hesaplanan sonuçlarla uyum içerisindedir.

Tablo 4.4: 1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait teorik ve bulunan elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Kapalı Formül	Hesaplanan			Bulunan		
		% C	% H	% N	% C	% H	% N
Dinitril (1)	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄	60.47	3.90	10.85	60.50	3.88	10.92
MgPc (3a)	C ₄₅ H ₃₈ N ₈ O ₄ Mg	69.37	4.92	14.38	69.88	4.83	14.21
ZnPc (3b)	C ₄₅ H ₃₈ N ₈ O ₄ Zn	65.89	4.67	13.66	66.01	4.72	13.45
GaClPc (3c)	C ₄₅ H ₃₈ N ₈ O ₄ GaCl	62.85	4.45	13.03	62.73	4.34	12.88

Yapılan tüm bu karakterizasyon teknikleri bize hedeflediğimiz moleküllerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

4.2 Sentezlenen Pc'lerin Fotofizikokimyasal Özellikleri

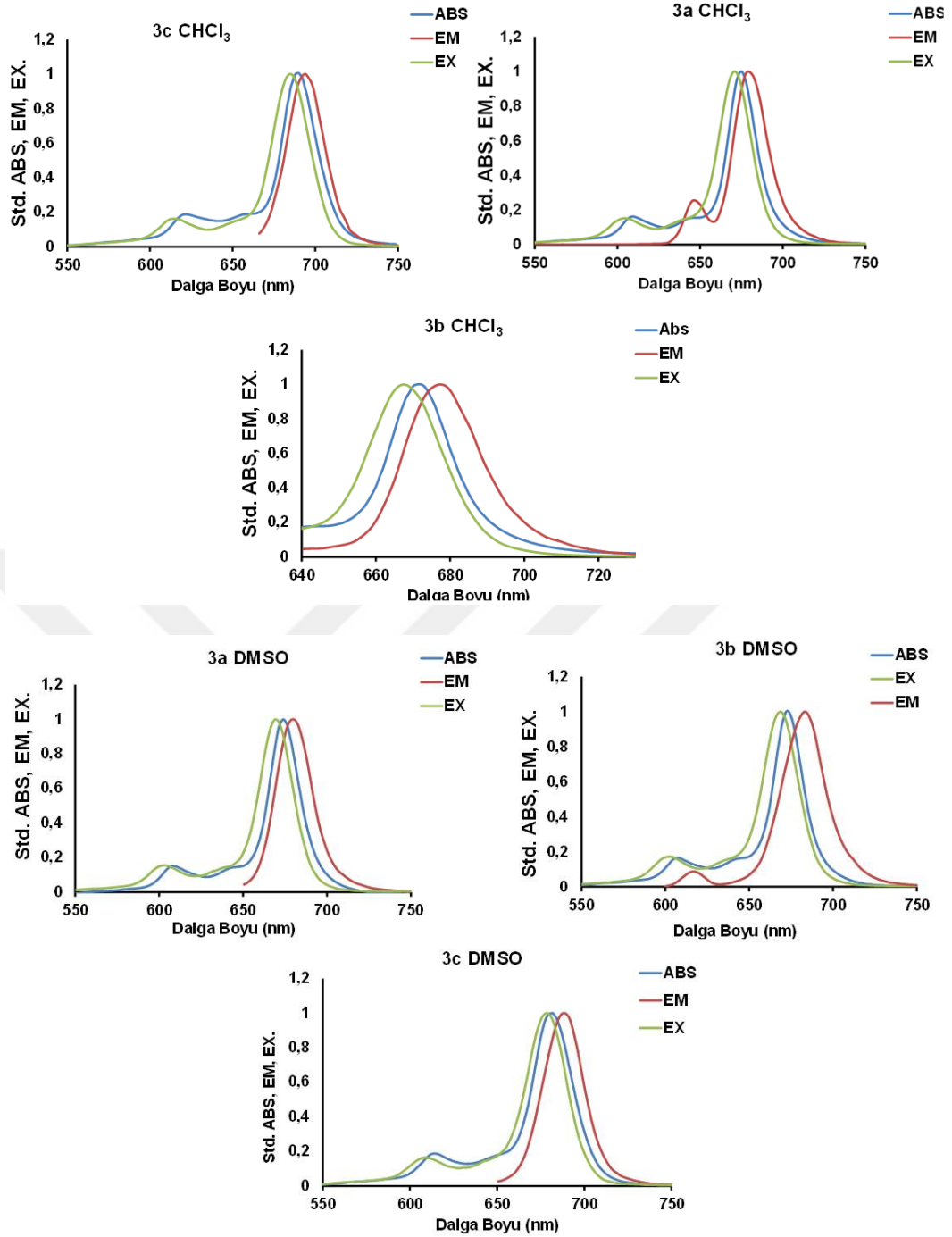
4.2.1 Fotofiziksel Özellikleri

Yapmış olduğumuz bu çalışmada fotofiziksel ölçüm olarak sentezlenen ftalosiyanın floresans spektrumları (uyarılma ve emisyon) alınarak floresans kuantum verimleri (Φ_F) ve ömürleri hesaplandı. Floresans kuantum verimleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Eşitlik 1) ve floresans ömürleri ise PhotochemCAD isimli program yardımı ile hesaplandı.

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \dots\dots\dots(1)$$

Burada F ve F_{Std} sırasıyla örneğin ve standardın (unsüstitüe çinko ftalosiyanın, ZnPc) floresans emisyon grafiklerinin alanlarını, A ve A_{Std} ise sırası ile örneğin ve standardın uyarılma dalga boylarını, n^2 ve n_{Std}^2 terimleri de kullanılan çözücülerin refraktik indekslerini ve son olarak Φ_F (Std) ise standardın floresans kuantum verimini göstermektedir.

Sentezlenen bu yeni ftalosiyanın ve standardın 2.3×10^{-7} M konsantrasyonda DMSO ve CHCl_3 içerisinde çözeltileri hazırlandı ve floresans emisyon ve uyarılma spektrumları alındı (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin kloroform ve DMSO’da alınan standartlaştırılmış absorpsiyon, emisyon ve uyarılma spektrumları.

Emisyon ve uyarılma spektrumlarının birbirlerinin ayna görüntüsü oldukları tespit edildi. 3a bileşiğinin DMSO’da floresans emisyon piki 680 nm’de, 3b bileşiğinin emisyon piki 683 nm’de ve 3c bileşiğinin emisyon piki ise 688 nm’de görüldü. Diğer taraftan ‘Stokes’ kaymasının (yaklaşık 10 nm civarında) ftalosiyaninler için görülen normal aralıklarda olduğu tespit edildi (Tablo 4.5).

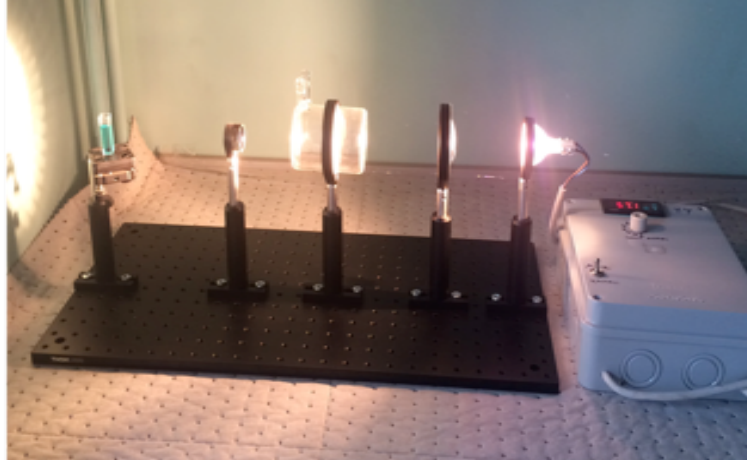
Tablo 4.5: Ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO ve CHCl₃ içerisindeki spektral parametreleri.

Bileşik	Çözücü	Uyarılma $\lambda_{\max}(\text{nm})$	Emission $\lambda_{\max}(\text{nm})$	Stokes Kayması $\delta_{\text{stokes}}(\text{nm})$
3a	DMSO	669.5	680	10.5
	CHCl ₃	671	679	8
3b	DMSO	668.5	683.5	15
	CHCl ₃	667.5	677.5	10
3c	DMSO	678.5	688.5	10
	CHCl ₃	685	694	9

Bu bileşiklerin floresans kuantum verimleri Eşitlik 1 yardımıyla ZnPc standardına karşı hesaplandı. Floresans kuantum verimi hesaplarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verilmektedir. En yüksek floresans kuantum verimi 3a bileşiğinden elde edilirken en düşük floresans kuantum verimi de 3c bileşiğinden elde edildi. Komplekslerin floresans ömürleri PhotochemCAD isimli program kullanılarak ve bileşiklerin absorban spektrumları ile emisyon spektrumları yardımıyla hesaplandı. 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin floresans ömürleri sırası ile 2.38, 3.49 ve 1.15 ns olarak hesaplandı ve bu değer de yaygın monomerik ftalosiyaninler için normal sınırlarda olduğu görülmektedir.

4.2.2 Fotokimyasal Özellikleri

Bu çalışmada fotokimyasal işlem olarak sentezlenen ftalosiyaninlerin singlet oksijen kuantum verimleri hesaplandı. Bu deney için Şekil 4.7'deki optik düzenek ve UV/GB spektrofotometresi kullanıldı.



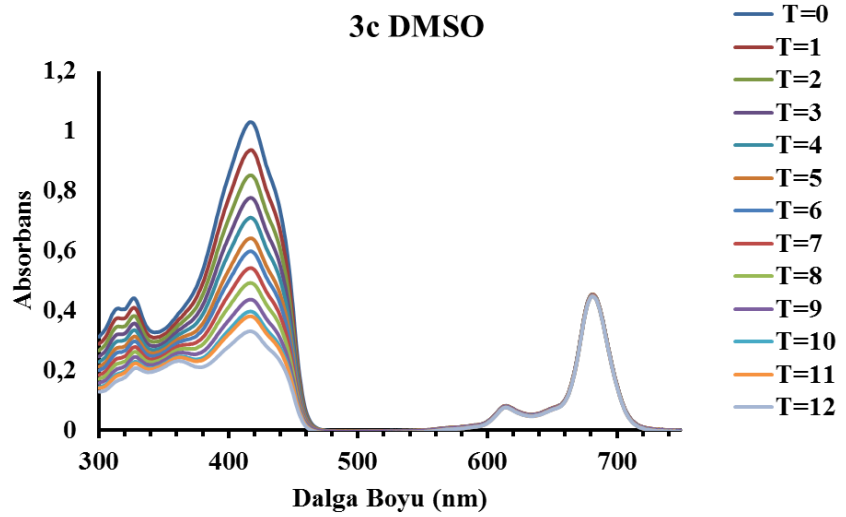
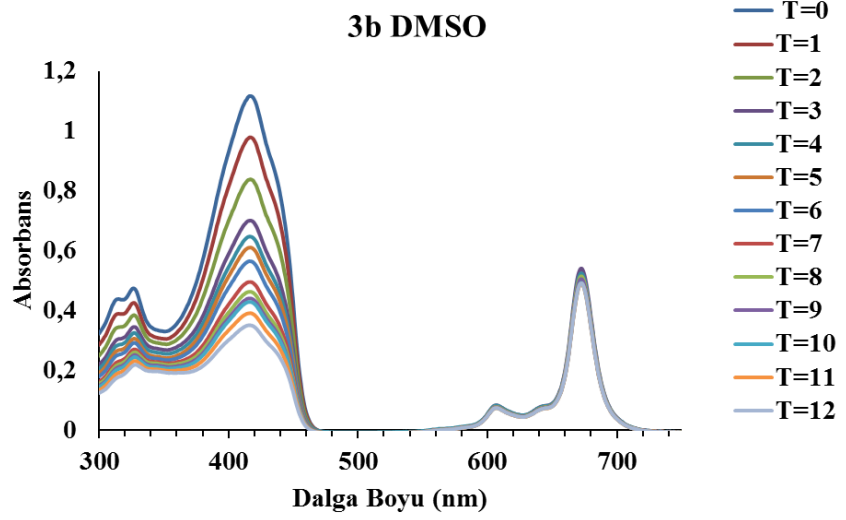
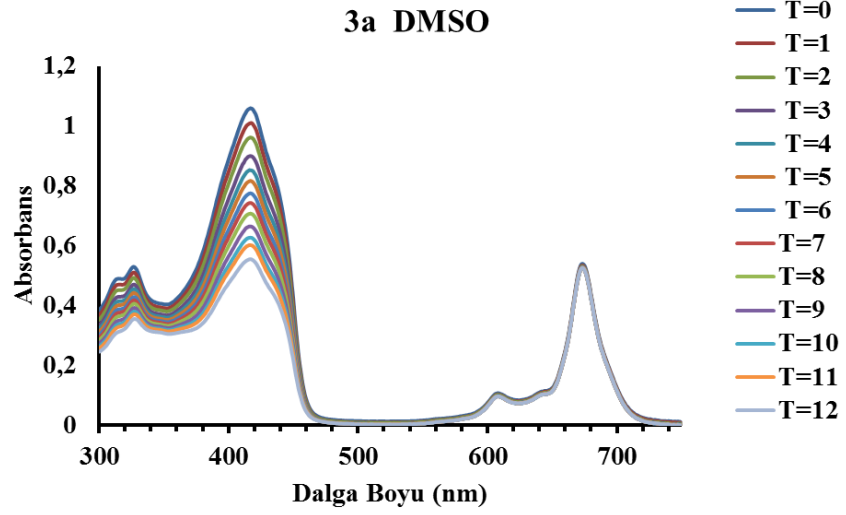
Şekil 4.7. Singlet oksijen kuantum verimini hesaplamak için kullanılan optik düzeneğin fotoğrafı.

Standart olarak ZnPc ve singlet oksijen söndürücü olarak ise 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF) kullanıldı. Singlet oksijen kuantum verimi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (Eşitlik 2).

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{Std}} \cdot \frac{R_{\text{DPBF}} \cdot I_{\text{abs}}^{\text{Std}}}{R_{\text{DPBF}}^{\text{Std}} \cdot I_{\text{abs}}} \dots\dots\dots(2)$$

Burada R_{DPBF} ve $R_{\text{DPBF}}^{\text{Std}}$ sırasıyla örnek ve standart varlığında DPBF molekülün parçalanma oranları, I_{abs} ve $I_{\text{abs}}^{\text{Std}}$ ise sırasıyla örnek ve standart tarafından absorplanan ışığın oranını, $\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}$ sembolü de standardın singlet oksijen kuantum verimini ($\Phi_{\Delta}^{\text{Std}}=0.67$ DMSO’da) göstermektedir.

Bu çalışma için $\sim 2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda DPBF ve $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonda ftalosiyanimler DMSO içerisinde çözeltileri hazırlanarak eşit hacimlerde bir UV küvetine konuldu. Daha sonra bu karışımın UV/GB spektrumu alınarak T=0 olarak kaydedildi. Spektrumda 680 nm civarlarında çıkan pik ftalosiyanimlerin Q bandı ait, 417 nm’de gözükten pik ise DPBF molekülüne ait piktir. Karışımın olduğu küvet 5 saniye (sn) süre ile yukarıda bahsettiğimiz optik masa yardımıyla ışığa maruz bırakıldı ve tekrar UV/GB. spektrumu alınarak bu spektrum da T=5 sn olarak kaydedildi. Toplam 5 sn aralıklarla 12 ölçüm alındı. Sentezlenen 3 farklı MPc için elde edilen UV/GB spektrumları Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.8. Sentezlenen MPc moleküllerinin singlet kuantum verimini hesaplamak için elde edilen UV/GB spektrumları.

Spektrumlara bakıldığında ışığa maruziyet sonucu ftalosiyanın tarafından üretilen singlet oksijen ile DPBF molekülünün absorbansının zamanla orantılı olarak azaldığı, yani molekülün parçalandığı gözlemlendi. Böylece DPBF molekülünün absorbansındaki azalma da kullanılarak yukardaki eşitlik (Eşitlik 2) yardımı ile kullanılan ftalosiyanın singlet oksijen kuantum verimi hesaplandı. Hesaplanan singlet oksijen kuantum verimleri Tablo 4.6’da verilmektedir.

Tablo 4.6: Ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde fotofizikokimyasal parametreleri.

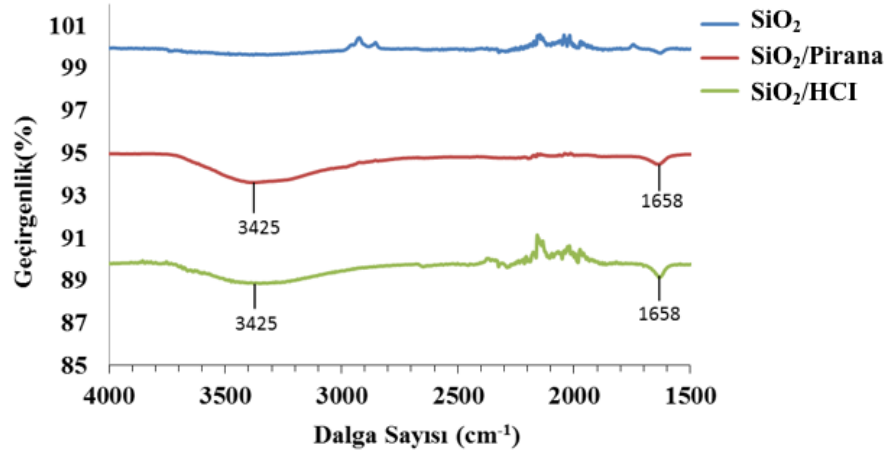
Bileşik	Φ_F	$\tau_{F(ns)}$	Φ_{Δ}
3a	0.49	2.38	0.48
3b	0.35	3.49	0.62
3c	0.19	1.15	0.66

Tabloda görüldüğü üzere en yüksek singlet oksijen kuantum verimi 3c bileşiğinden elde edilirken, en düşük singlet oksijen miktarı 3a bileşiğinden elde edildi.

4.3 Hazırlanan Silikaların Karakterizasyonu

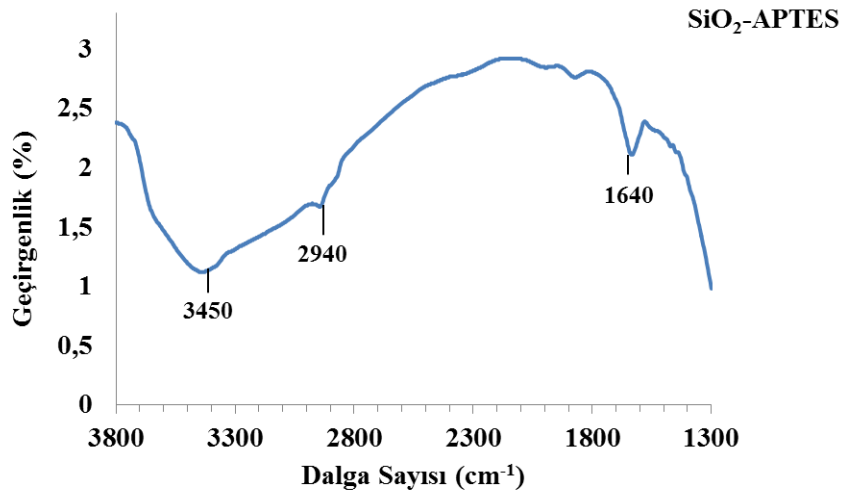
4.3.1 Aktifleştirilen ve APTES ile Modifiye Edilen Silikaların Karakterizasyonu

HCl ve pirana ile aktifleştirilmiş silika FTIR’da ATR modunda karakterize edildi. Silanol gruplarına ait O-H gerilme titreşim bandı 3425 cm^{-1} ’de ve O-H eğilme titreşim bandı ise 1658 cm^{-1} ’de gözlemlendi (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. HCl ve Pirana ile aktifleştirilen silikanın FTIR spektrumu.

Aktifleştiren silika yüzeyine Pc moleküllerinin bağlanabilmesi için amin fonksiyonel hale getirmek için APTES ile modifiye edildi. APTES ile modifiye silikalar yine FTIR ile karakterize edildi. Şekil 4.10'da APTES ile modifiye olan silikalardan elde edilen FTIR spektrumu görülmektedir.



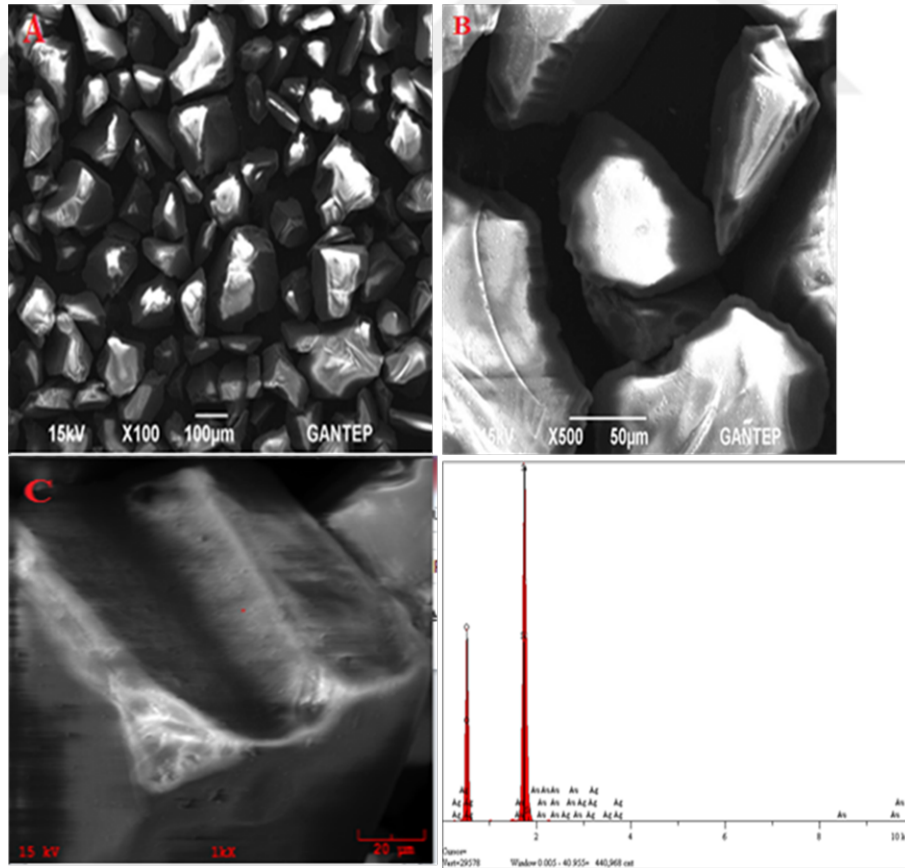
Şekil 4.10. APTES ile modifiye edilen silikalardan elde edilen FTIR spektrumu.

APTES ile modifikasyon yapıldıktan sonra silikanın yüzeyinde bulunan silanol grupları azalarak NH₂ ve -CH₂ pikleri gözlemlendi. Literatürde de belirtildiği gibi FTIR ile yapılan karakterizasyon sonrasında 2940 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹'de C-H gerilme pikleri ile 3450 cm⁻¹'de ise N-H eğilme pikleri çok zayıf bir şekilde gözlemlendi. Silikalar APTES ile modifiye edilerek amin fonksiyonel hale getirildi.

4.3.2 Altın ve Gümüş Nanometal ile Kaplanan Silikaların SEM-EDX analizi

Altın ve gümüş ile kaplanan silikalar modifiye edildiği fiziksel olarak gözlemlendiği deneysel kısımda bahsedildi. Buradaki kaplama çok ince film şeklinde nanoboyutta kaplama yapılmaktadır. Burada silika yüzeyinde herhangi bir nanoparçacık oluşumu yoktur sadece tüm silika yüzeyi altın veya gümüş nanometal ile homojen olarak kaplanmaktadır. Bilindiği üzere elektron mikroskoplarında numune elektronlarla bombardıman edildiğinde X ışınları floresans oluşturmaktadır. Eğer elektron mikroskopunda X ışınlarını ölçebilecek bir dedektör bulunduğunda (EDX-Enerji Dispersif X Işınları) numunenin tek bir noktasında bir çizgi boyunca veya seçilen belirli bir alandan hem kalitatif hem de kantitatif elementel analiz yapılabilmektedir. Bu nedenle en iyi kaplamanın olduğu 5 mM altın ve gümüş kullanılarak kaplanan silika parçacıklarının hem kalitatif hem de kantitatif altın ve gümüş tayini için SEM-EDX analizi yapıldı.

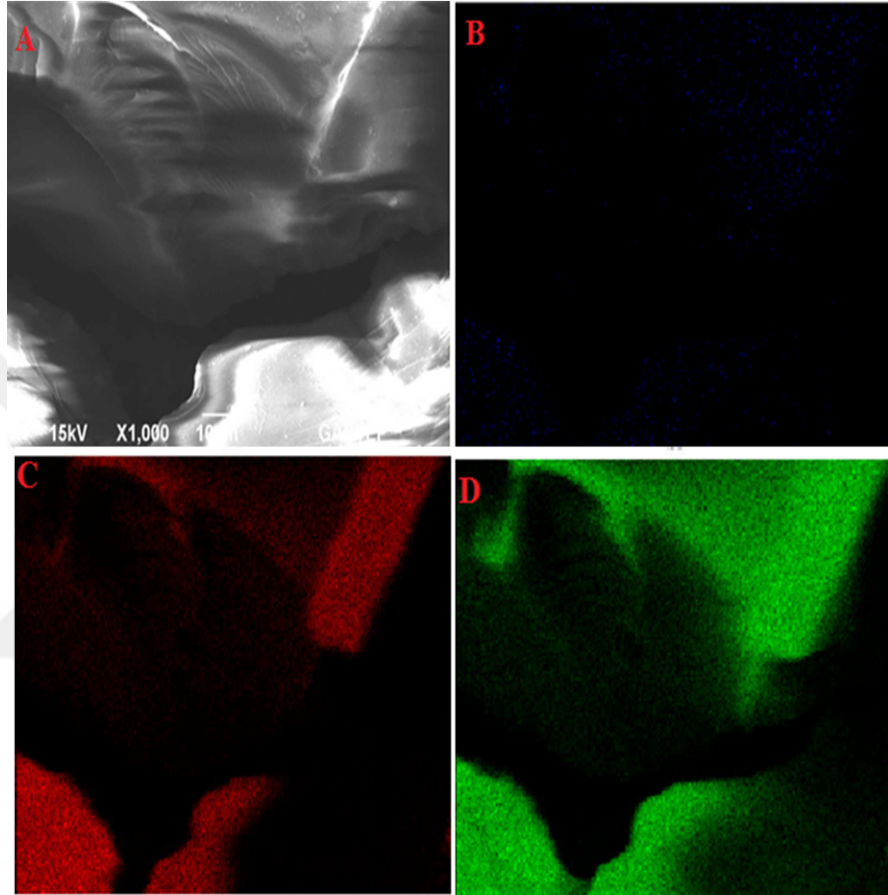
Şekil 4.11’de saf silikanın SEM görüntüleri ve bir noktadan alınmış EDX sonucu görülmektedir.



Şekil 4.11. Saf silikanın SEM görüntüleri ve EDX analizi.

Saf silikadan elde edilen EDX analiz sonucunda silika yüzeyinde herhangi bir metal olmadığı gözlemlendi.

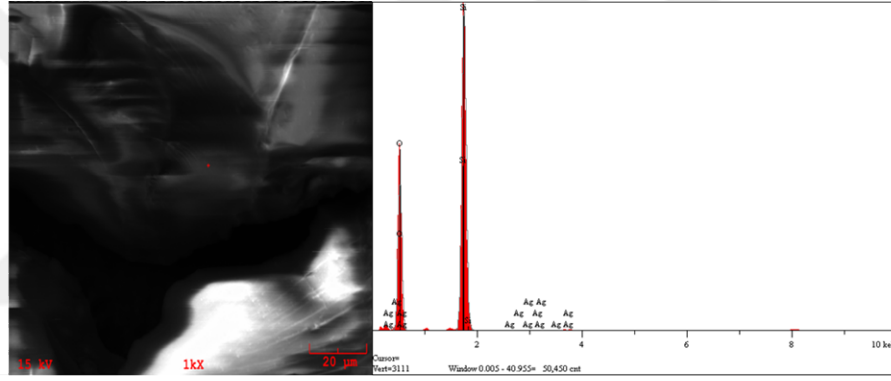
Şekil 4.12’de gümüş ile kaplanan silika parçacıkların SEM ve kalitatif ve kantitatif gümüş tayini için EDX analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.12. A) Gümüş kaplı silikanın SEM görüntüsü B) gümüş C) oksijen D) silisyum elementlerinin EDX haritalama (mapping) görüntüsü.

Örnekten EDX analizi yapılırken haritalamadan alınan bilgilerin doğru olup olmadığını anlamak için SEM görüntüsü alınırken belirli büyütmede hem silika parçacıkların olduğu hem de boşlukların olduğu alanlar tercih edildi. Şekil 4.12 A’ya bakıldığında SEM görüntüsünde ortada boşluklar bırakılmıştır. Şekil 31 A’daki yüzeyin SEM görüntüsünün tamamının haritalama ile EDX analizi yapıldığında Şekil 4.12 B-D’ki görüntüler elde edildi. Haritalama sırasında örnekte bulunan her bir element için (silisyum, oksijen, gümüş) EDX görüntüsü alındı. Şekil 4.12 C ve D’ye bakıldığı zaman renklerin şiddetli (miktarı fazla olduğu için) ve silika parçacıklarının SEM görüntüsü (Şekil 4.12 A) ile örtüşmektedir. Bu da alınan EDX haritalama

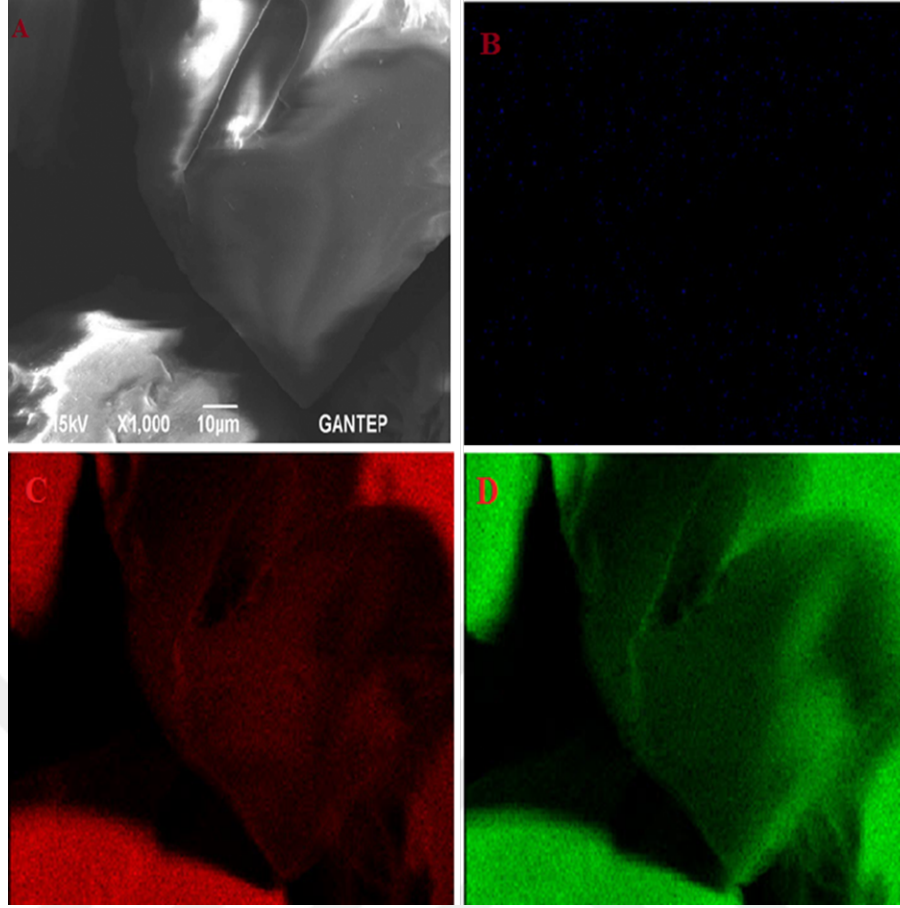
görüntüsünün doğru olduğunu göstermektedir. Gümüş kaplamanın varlığı yine EDX haritalama ile Şekil 4.12 B’de görülmektedir. Şekil 4.12B’de görülen renk (mavi) diğer EDX görüntülerinde ki kadar belirgin değildir. Çünkü silisyum ve oksijenden alınan EDX sonuçları silikadan kaynaklandığı için miktar olarak daha fazladır. Bu da rengin daha şiddetli olmasına neden olmaktadır. Ancak gümüş kaplamanın çok ince olmasından dolayı EDX görüntüsünde görülen mavi olan alan çok şiddetli değildir. Ancak ekran açısına göre şiddeti zayıf olduğundan çok iyi görünmemektedir. Görülen mavi bölgelerin hem oksijen hem silisyum EDX görüntüleri ile örtüştüğü görülmektedir. Bu da kaplamanın sadece belli bir bölgede olmadığını tamamen silika yüzeyinin ince bir film şeklinde kaplanıldığını göstermektedir. Şekil 4.13’de gümüş kaplı olan silika parçacığının bir noktasında (kırmızı nokta) EDX analiz sonucu (kantitatif) görülmektedir.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Conc	Units	Error 2-sig	MDL 3-sig	
O	Ka	130.74	51.939	wt.%	0.845	0.163	
Si	Ka	311.65	47.717	wt.%	0.565	0.081	
Ag	La	0.91	0.344	wt.%	20.011	0.189	
			100.000	wt.%			Total

Şekil 4.13. Gümüş kaplı silikanın SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları.

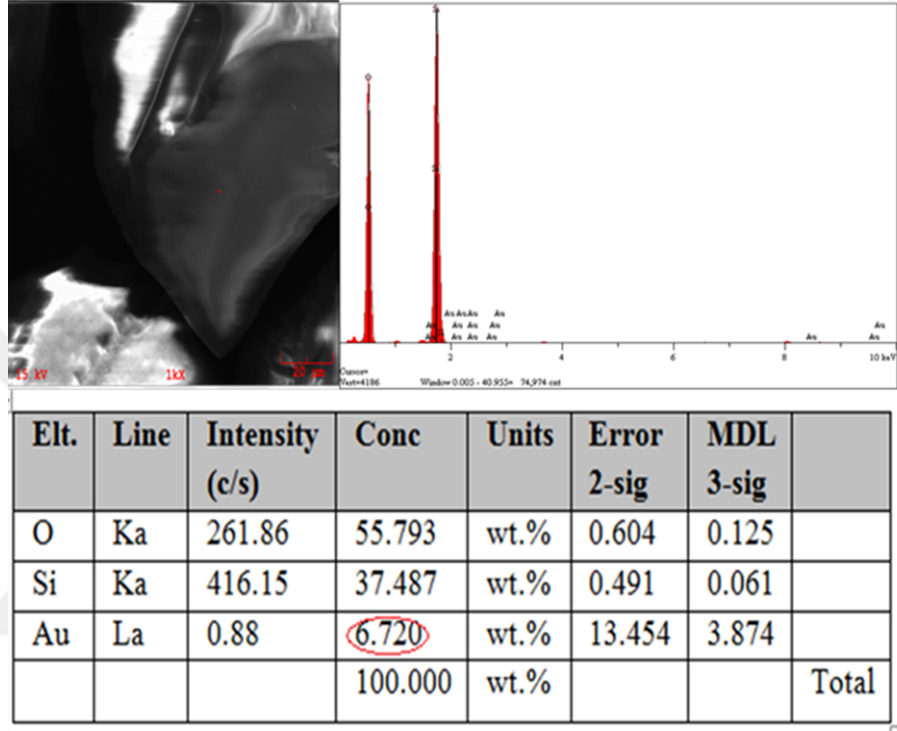
Şekil 4.13’de görülen EDX analiz sonuçlarına bakıldığında kantitatif olarak da gümüş elementinin silika yüzeyinde çok az miktarda olduğu (%0,344) görülmektedir. Bu nedenle de haritalama görüntüsünde çok zayıf renk görülmektedir (Şekil 4.12 B) Şekil 4.14’te ise altın ile kaplanan silika parçacıklarının SEM ve kantitatif ve kantitatif gümüş tayini için EDX analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.14. A) Altın kaplı silikanın SEM görüntüsü B) altın C) oksijen D) silisyum elementlerinin EDX haritalama (mapping) görüntüsü.

Örnekten EDX analizi yapılırken haritalamadan alınan bilgilerin doğru olup olmadığını anlamak için SEM görüntüsü alınırken belirli büyütmede hem silika parçacıklarının olduğu hem de boşlukların olduğu alanlar tercih edildi. Şekil 4.14 A'ya bakıldığında SEM görüntüsünde ortada boşluklar bırakıldı. Şekildeki yüzeyin SEM görüntüsünün tamamının haritalama ile EDX analizi yapıldığında Şekil 4.14'B-D' ki görüntüler elde edildi. Haritalama sırasında örnekte bulunan her bir element için (silisyum, oksijen, altın) EDX görüntüsü alındı. Şekil 4.14 C ve D ye bakıldığı zaman renklerin şiddetli (miktarı fazla olduğu için) ve silika parçacıklarının SEM görüntüsü (Şekil 4.14A) ile örtüşmektedir. Bu da alınan EDX haritalama görüntüsünün doğru olduğunu göstermektedir. Altın kaplamanın varlığı yine EDX haritalama ile Şekil 4.14B'de görülmektedir. Şekilde görülen renk (mavi) diğer EDX görüntülerinde ki kadar belirgin değildir. Çünkü silisyum ve oksijenden alınan EDX sonuçları silikadan kaynaklandığı için miktar olarak daha fazladır. Bu da rengin daha şiddetli olmasına neden olmaktadır. Ancak altın kaplamanın çok ince olmasından

dolayı EDX görüntüsünde görülen mavi olan alan çok şiddetli değildir. Görülen mavi bölgelerin hem oksijen hem silisyum EDX görüntüleri ile örtüştüğü görülmektedir. Bu da kaplamanın sadece belli bir bölgede olmadığını tamamen silika yüzeyinin ince bir film şeklinde kaplanıldığını göstermektedir. Şekil 4.15'te altın kaplı olan silika parçacığının bir noktasında (kırmızı nokta) EDX analiz sonucu (kantitatif) görülmektedir.



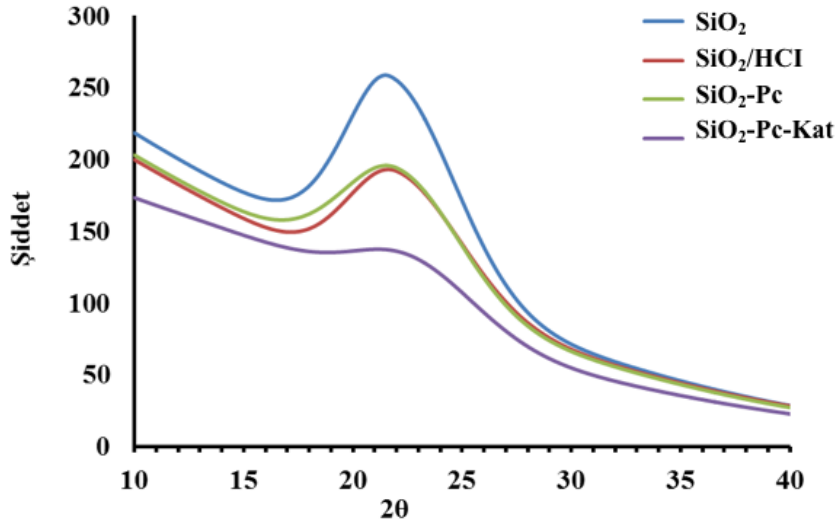
Şekil 4.15. Altın kaplı silikanın SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları.

Şekil 4.15'de görülen EDX analiz sonuçlarına bakıldığında kantitatif olarak da altın elementinin silika yüzeyinde çok az miktarda olduğu (%6,720) görülmektedir.

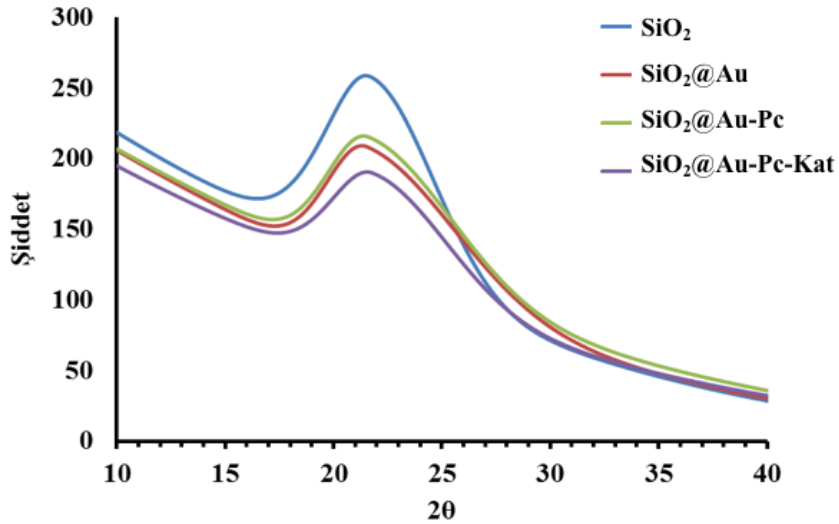
SEM ve EDX analiz sonuçlarına bakıldığında silikanın hem altın ile hem de gümüş ile tamamen ve homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Ancak kaplama kalınlığı hakkında bu tür numunelerde bilgi alınabilecek bir analitik yöntem yoktur. Bu tezde temel olarak amaç kaplamanın kalınlığı değil önemli olan kaplamanın olup olmadığı ve kaplamanın türünün (altın, gümüş) fotokatalizör olarak kullanılacak olan ftalosiyanın singlet oksijen miktarının etkisinin araştırılmasıdır.

4.4. Hazırlanan Silikaların Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

Hazırlanan tüm silikalar (SiO_2 , $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au}$) ftalosiyanın ile modifiye edildiğinde gözle görülebilir bir renk değişimi oldu ve buda kaplamanın olduğunu göstermektedir. Bununla ilgili sonuç ve yorumlar deneysel kısımda detaylı olarak yapıldı. Ayrıca ftalosiyanın ile modifiye edilen silikalar XRD analiz yöntemi ile de karakterize edildi (Şekil 4.16-17).



Şekil 4.16. Pc ile modifiye edilen silikaların XRD spektrumları.

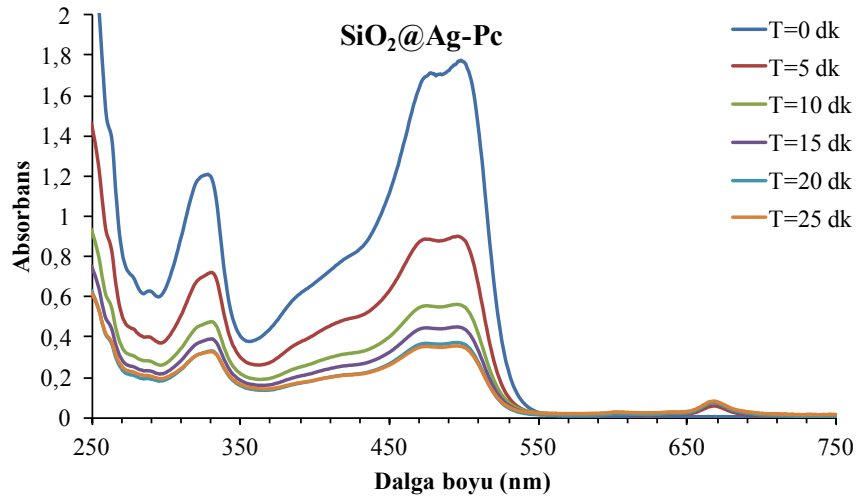
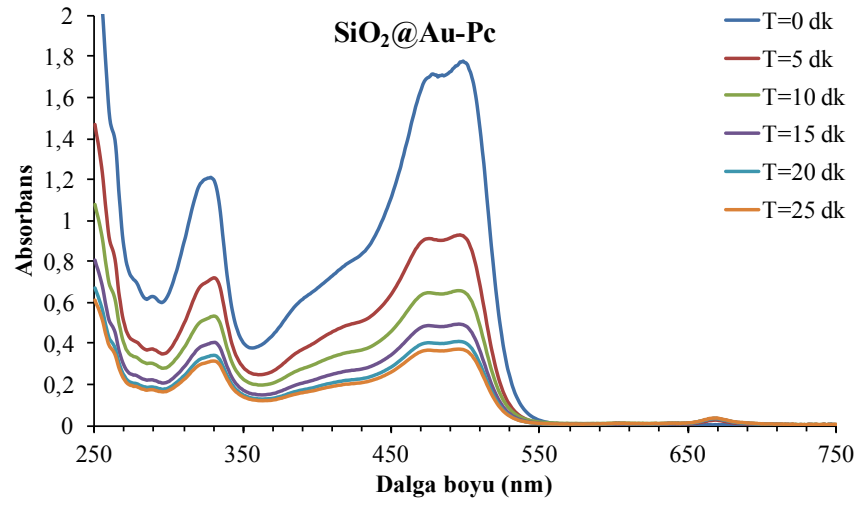
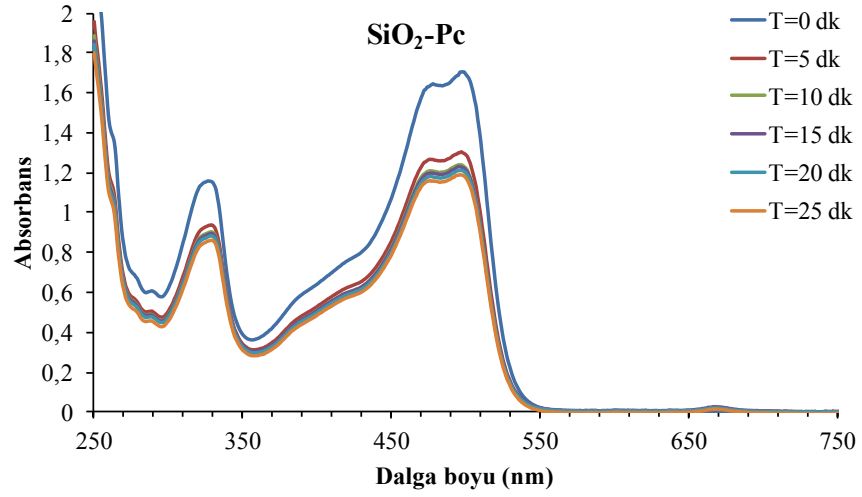


Şekil 4.17. Pc ile modifiye edilen altın kaplı silikaların XRD spektrumları.

Pc ile modifiye edilen silikaların XRD sonuçlarına bakıldığında Pc ile modifiye edilen silikaların serbest silikalara göre 2θ açısında kayma elde edildi. Saf silikada $2\theta=21,98^\circ$ iken Pc ile modifiye olan silakaların $2\theta=22,32^\circ$ dir. Ayrıca altın nanokaplı silikalar ftalosiyanin ile modifiye edildiğinde $2\theta=21,53^\circ$ den $2\theta=21,75^\circ$ ye kaymaktadır. Literatüre bakıldığında kimyasal olarak Pc moleküllerinin silikaya yüzeyine bağlanması ile 2θ açısında kayma olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum göstermektedir.

4.5 Hazırlanan Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Performansları

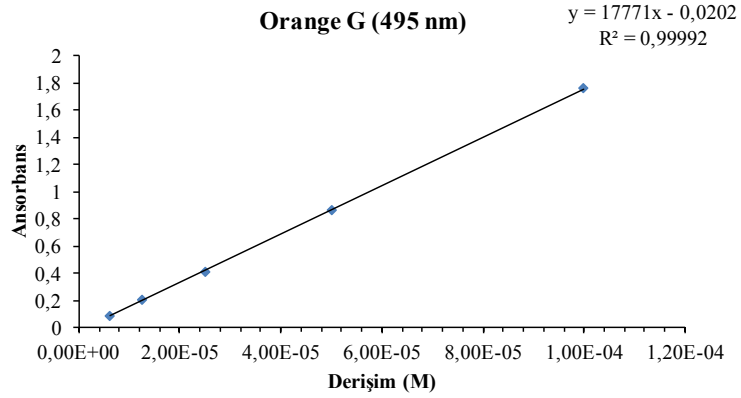
Tez kapsamında hazırlanan $\text{SiO}_2\text{-Pc}$, $\text{SiO}_2\text{@Ag-Pc}$ ve $\text{SiO}_2\text{@Au-Pc}$ fotokatalizörlerin fotokatalitik performansları deneysel kısımda bahsedilen yöntemlerle belirlendi. Şekil 4.18’de üç farklı heterojen katalizör kullanılarak yapılan fotokatalitik çalışmalarda elde edilen orange G çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasından sonra elde edilen çözeltilerin UV/GB spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.18. Orange G çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasından sonra elde edilen çözeltilerin UV/GB spektrumları.

Şekilde görüldüğü gibi hazırlanan tüm fotokatalizörlerde zamana bağlı olarak orange G derişimde azalma görülmektedir. Bu da hazırlanan fotokatalizörlerin orange G moleküllerini parçaladığını göstermektedir. Ancak hazırlanan katalizörlerin

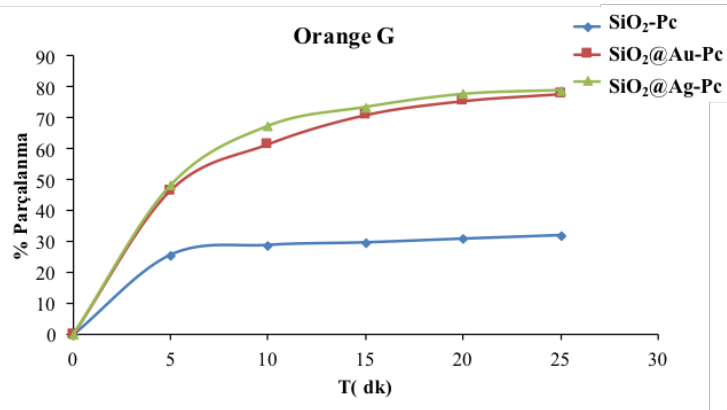
performanslarını karşılaştırmak için her bir fotokatalizörlerin % parçalanma değerleri hesaplandı. Bunun için öncelikle orange G çözeltisi için kalibrasyon eğrisi çizildi. Bu amaç için $1,0 \times 10^{-4}$ M'dan başlayarak her seferinde %50 seyrelterek en son $6,25 \times 10^{-6}$ M olarak şekilde 5 derişim hazırlandı. Şekil 4.19'da farklı derişimler hazırlanarak elde edilen kalibrasyon eğrisi görülmektedir. Kalibrasyon eğrisi elde etmek için orange G'nin maksimum absorbands dalga boyu olan 495 nm kullanıldı.



Şekil 4.19. Orange G çözeltisinin kalibrasyon eğrisi.

Elde edilen kalibrasyon eğrisi denkleminde faydalanarak her bir ölçüm sonrasında elde edilen absorbands değerlerinden, ortamda kalan orange G çözeltisinin derişimleri belirlendi. Elde edilen derişimler ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak fotokatalizörlerin zamana bağlı olarak % parçalanmaları hesaplandı. **Parçalanma (%)** : $((C_0 - C_t)/C_0) \times 100$. C_0 : ilk derişim; C_t : belirli bir süre sonrasındaki derişim.

Yukarıdaki eşitlik ve kalibrasyon eğrisi yardımı ile her bir fotokatalizörün fotokatalitik performansları hesaplandı ve Şekil 4.20'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

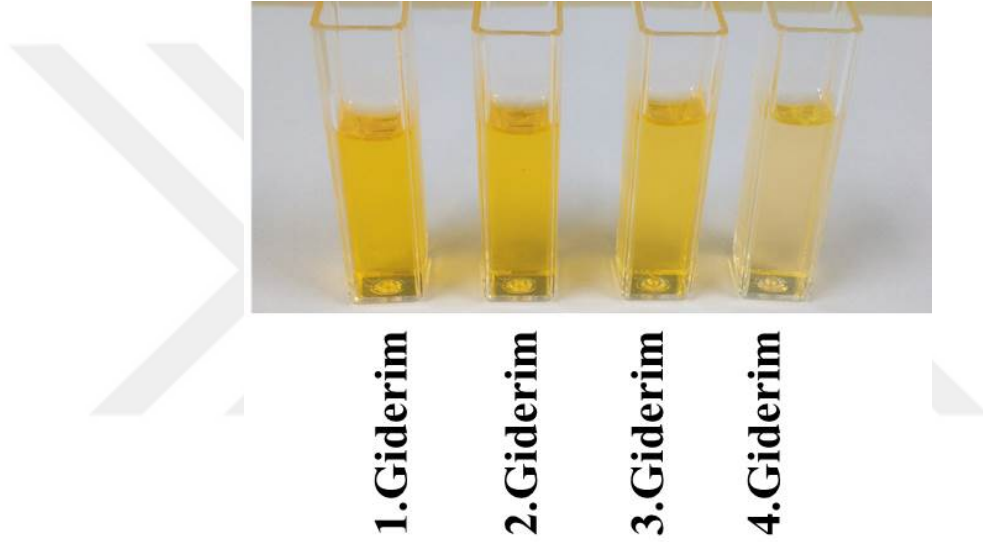


Şekil 4.20. Hazırlanan fotokatalizörlerin fotokatalitik performanslarının karşılaştırması.

Şekilde görüldüğü gibi SiO₂ parçacıkları Au veya Ag (SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc) ile kaplandığında bariz bir şekilde fotokatalitik performansında artış olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde Au veya Ag nanoyapıları kullanıldığında Pc'lerin fotokatalitik performansında artış görülmektedir. Fotokatalitik performansındaki artışın ağır atom etkisinden olduğu belirtilmektedir. Ağır atomlar sistemler arası geçişe neden olduğu ve buna bağlı olarak fosforesans quantum veriminde bir artış olarak ortamda oluşan singlet quantum verimini artırmaktadır. Bu etkiden dolayı da SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc parçacıkların fotokatalitik performansları, ürettikleri singlet oksijen miktarı SiO₂ göre daha fazla olduğu için aynı miktarda heterojen katalizör kullanılmasına rağmen daha fazla aktivite göstermektedir. Ayrıca Au ve Ag gibi metaller plazmonik özelliklere de sahiptir. Literatür incelendiğinde plazmonik nanomalzemelerin hem floresansı söndürme hem de zenginleştirme özelliğine sahiptir. Bu molekülün plazmonik yapıya ne kadar yakın ya da uzak olduğu ile ilgilidir. Eğer molekül plazmonik yapıya 10 nm kadar yakınsa floresansı söndürme, 10 nm'den daha uzak ise floresansı zenginleştirme özelliğine sahiptir. Hazırlanan SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc parçacıklar plazmonik özelliklere sahip olduğundan ağır atom etkisi yanında plazmonik özelliklerde singlet oksijen üretimine etkisi olduğu düşünülmektedir. Pc molekülleri tiyol ucu yardımı ile (SH) yüzeye kovalent olarak bağlı olduğundan Pc molekülleri plazmonik yüzeylere (Au ve Ag) yakındır. Dolayısı ile floresansı söndürme özelliğine sahiptir. Floresans söndüğü zaman kuantum veriminde bir düşüş buna bağlı olarak fosforesans quantum veriminde bir artış olmaktadır. Fosforesans quantum verimi de singlet oksijen üretimi ile doğru orantılıdır. Buna bağlı olarak düşük floresans quantum verimi (yüksek fosforesans quantum verimi) elde edildiğinde singlet oksijen üretim miktarı fazladır. Bu çalışmada kullanılan Au ve Ag plazmonik yapılar olduğundan, SiO₂ göre SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc parçacıklardan daha yüksek fotokatalitik etki (yüksek singlet oksijen üretimi) elde edildi. SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc karşılaştırıldığında SiO₂@Ag-Pc parçacıkların az da olsa daha yüksek performans gösterdiği görülmektedir. SiO₂@Ag-Pc parçacıkları hem Ag'nin ucuz hem de az da olsa daha yüksek performans gösterdiğinden dolayı sonraki çalışmalarda kullanıldı.

Deneysel kısımda bahsedilen düzenek ile yapılan ön denemelerde akış hızının en düşük olmasına rağmen fotokatalitik performansın tek bir defa kolondan geçirilmesi ile yeterli olmadığı tespit edildi. Bu nedenle kolondan çözeltilerin birden fazla

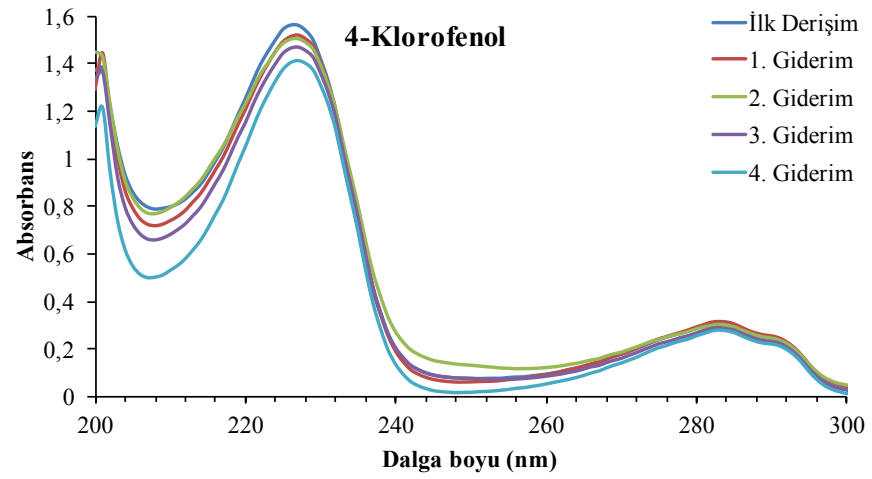
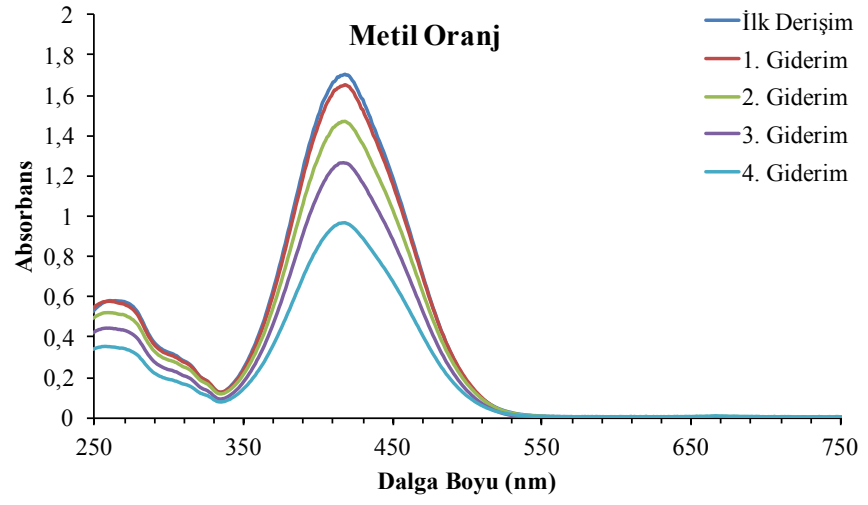
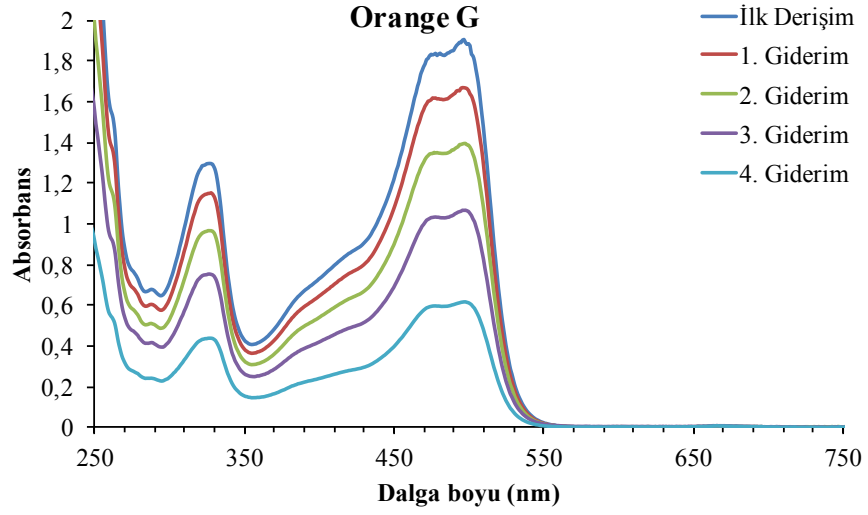
geçirilmesi gerektiğine karar verildi. Bu amaç için her bir çözelti için kolondan 4 defa geçirilerek daha fazla arıtılması/parçalanması sağlandı. Bu çalışmaları yaparken öncelikle ilk derişimdeki kirlilik çözeltileri kolona taşınarak ışık yardımı ile parçalanması sağlandı. Bu 1. Giderim olarak ifade edildi. Daha sonra elde edilen 1. Giderim sol tarafa alınarak tekrardan kolondan geçmesi sağlandı ve elde edilen sağ taraftaki çözeltiye 2. Giderim olarak ifade edildi. Bu şekilde çözeltiler tekrar tekrar kolondan geçirilerek daha fazla arıtılması/parçalanması sağlandı. Her bir çözelti için bu 4 defa yapıldı. Ayrıca her bir giderimden sonra kolonda kalan çözeltiler yıkanarak uzaklaştırıldı. Şekil 4.21’de metil oranj çözeltilisinin her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerdeki renk değişimi görülmektedir.



Şekil 4.21. Metil oranj çözeltilisinin her bir giderimden sonraki renk değişimleri.

Şekilde görüldüğü gibi çözeltilerin renkleri giderim sayısı arttıkça açılmaktadır. Bu da fotokatalitik olarak üretilen singlet oksijenden dolayı metil oranj molekülerinin parçalandığını göstermektedir.

Kolondaki heterojen katalizörün fotokatalitik performansını belirlemek için tez kapsamında kullanılan tüm kirlilikler de aynı şartlarda kolona taşındı. Şekil 4.22’de kullanılan çözeltilerin ve her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerin UV/GB absorbans spektrumları görülmektedir.

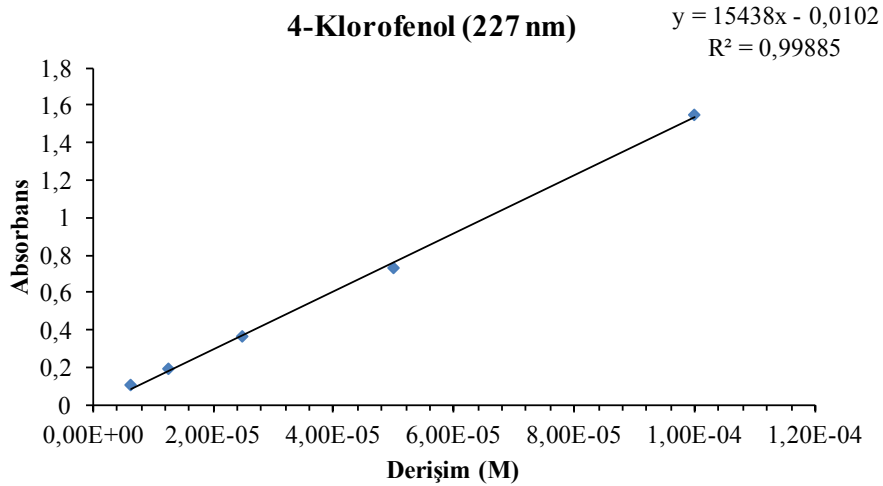
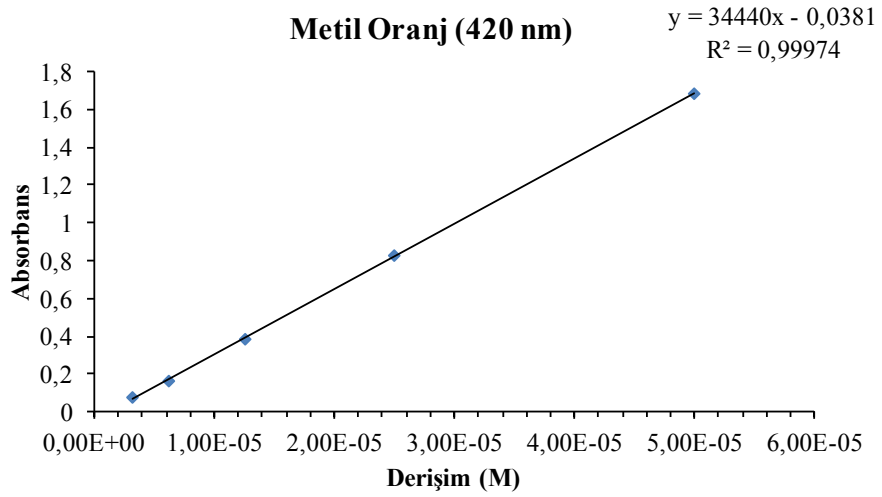


Şekil 4.22. Kullanılan çözeltilerin ve her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerin UV/GB absorbans spektrumları.

Elde edilen absorbans spektrumları incelendiğinde tüm çözeltiler için ilk giderimlerde absorbans düşmesinin az olduğu görülmektedir. Buda ilk parçalanmalarda çözelti derişimi yüksek olduğu içindir. Ancak 3. ve 4. giderimde

kullanılan çözelti içerisindeki moleküllerin zaten bir kısmı parçalanmış olduğundan aynı miktardaki heterojen katalizörün aktivitesi artmaktadır. Yani molekül başına düşen katalizör miktarı artmaktadır Buna bağlı olarakta seyreltik çözeltilerde aktivite daha yüksek elde edilmektedir.

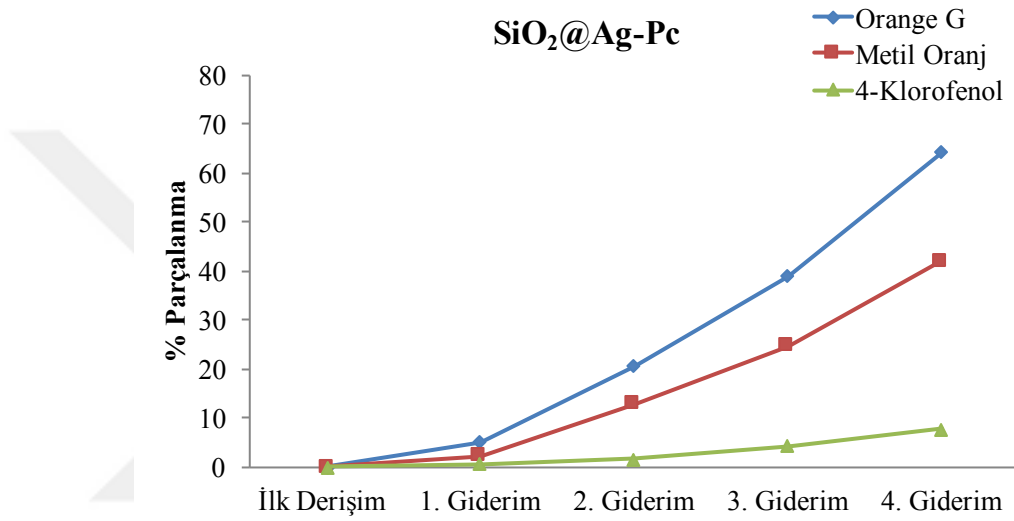
Kolona doldurulan heterojen katalizörün fotokatalitik performansını belirlemek için yine % parçalanma hesaplandı. Ayrıca daha önce kalibrasyon eğrisi bulunmayan metil oranj ve 4-klorofenol için de yine 5 farklı derişimler hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Şekil 4.23'te elde edilen kalibrasyon eğrileri verilmektedir. Kalibrasyon eğrileri hazırlanırken moleküllerin maksimum absorbands yaptığı değerler kullanıldı ve bu değerler grafiğin üzerinde görülmektedir.



Şekil 4.23. Metil oranj ve 4-klorofenol için çizilen kalibrasyon eğrileri.

Elde edilen kalibrasyon eğrisi denkleminde faydalanarak (Orange G eğrisi yukarıda verilmişti) her bir giderim sonrasında elde edilen absorpsiyon değerlerinden ortamda kalan orange G, metil oranj ve 4-klorofenol çözeltilerinin derişimleri belirlendi. Elde edilen derişimler ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak fotokatalizörlerin giderim sayısına bağlı olarak % parçalanmaları hesaplandı.

Yukarıdaki eşitlik ve kalibrasyon eğrisi yardımı ile fotokatalizörün ($\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$) her bir çözelti için fotokatalitik performansları hesaplandı ve Şekil 4.24'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.24. $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ fotokatalizörün orange G, metil oranj ve 4-klorofenol için giderim sayısına bağlı olarak elde edilen parçalanma yüzdeleri.

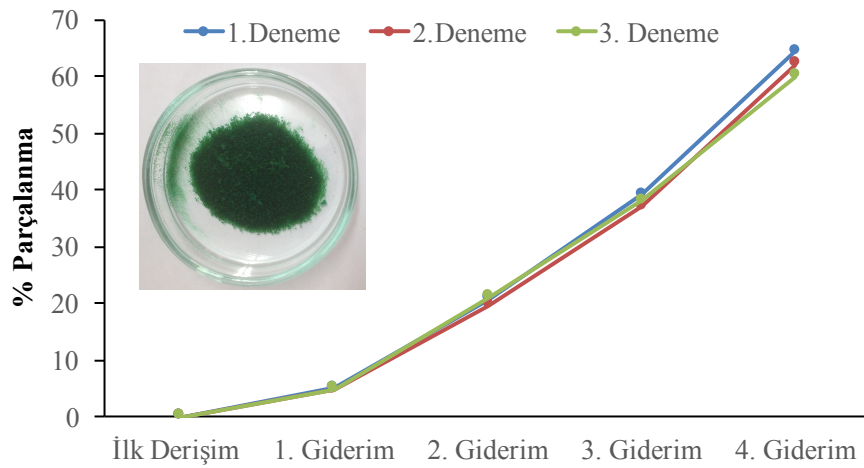
Grafik detaylı bir şekilde incelendiğinde her bir giderimden sonra % parçalanma giderek artmaktadır. Tüm çözeltiler için bu trend elde edildi. Ayrıca kullanılan çözeltilere bağlı olarak katalizörün fotokatalitik performansı farklılık göstermektedir. Bu durumun çözeltide var olan moleküllerin kimyasal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tablo 4.7'de her bir giderimden sonra hesaplanan %parçalanma verilmektedir.

Tablo 4.7: Her bir giderimden sonra hesaplanan % parçalanma değerleri.

% Parçalanma

	Orange G	Metil Oranj	4-Klorofenol
İlk Derişim	0	0	0
1. Giderim	5,06	2,25	0,70
2. Giderim	20,68	12,90	1,56
3. Giderim	39,01	24,80	4,24
4. Giderim	64,36	41,97	7,80

Ayrıca son olarak hazırlanan fotokatalizörün tekrar-tekrar kullanımı test etmek için orange G çözeltisi kullanılarak yine aynı şartlarda 3 defa deneme yapıldı. Şekil 4.25'te yapılan deneyler sonucunda her bir kullanım için elde edilen %parçalanma değerlerini içeren grafik görülmektedir. Ayrıca 3 tekrar denemesi yapıldıktan sonra heterojen katalizör yıkanarak kurutuldu ve heterojen katalizörün fotoğrafı da 4.25'te görülmektedir. Kullanılan heterojen katalizörün 3 deneme sonrasında katı destek üzerinde Pc moleküllerinin hala kovalent olarak bağlı olduğundan dolayı renginde bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.



Şekil 4.25. Hazırlanan heterojen katalizörün tekrar-tekrar kullanılması sonrasında elde edilen fotokatalitik performanslarının karşılaştırılması.

BÖLÜM 5

5. SONUÇ

Tez kapsamında öncelikle silikayı modifiye edebilmek için ester grubu taşıyan ftalosiyanimler başarılı bir şekilde sentezlenip çeşitli spektroskopik teknikler ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Daha sonra silika değişik yöntemlerle aktifleştirildi (yüzeyinde silanol gruplarının oluşturulması) ve APTES yardımıyla amin fonksiyonel hale getirilerek karakterize edildi. Diğer taraftan yine silika nanometaller ile (Au/Ag) kaplanarak nanometal kaplamanın karakterizasyonları yapıldı. Ayrıca nanometal kaplı silikaları amin fonksiyonel hale getirmek için bir ucu tiyol (SH) diğer ucu amin (NH₂) olan sistamin kullanıldı. Elde edilen tüm amin fonksiyonel silika parçacıklar sentezlenen esterik uçlu yeni ftalosiyanimlerle modifiye edildi. Ftalosiyanimler üzerinde bulunan esterik gruplar ile silika yüzeyinde bulunan amin grupları katalizör yardımıyla amid bağları oluşturarak ftalosiyanimler silika yüzeyine kovalent olarak bağlandı. Hazırlanan ftalosiyanim bazlı heterojen fotokatalizörler çeşitli yöntemlerde karakterize edildi. Heterojen katalizörlerde en önemli parametre tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Bu nedenle katı destek üzerine bağlı olan ftalosiyanimlerin kararlılığını test etmek için hem yıkamalar hem de farklı çözücü ortamlarında bekletme işlemi yapıldı. Yıkama ve bekletme sonundaki çözücüye geçen ftalosiyanimlerin varlığı ya da yokluğu UV/GB spektrofotometresi ile izlendi. Yapılan deneyler sonucunda projede hazırlanan tüm heterojen katalizörlerin stabil oldukları belirlendi. Pc ile modifiye edilen tüm silikaların (SiO₂-Pc, SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc) fotokatalitik performans karşılaştırılması batch yöntemi ile orange G kullanılarak yapıldı. Elde edilen sonuçlara bakıldığında SiO₂@Ag-Pc ve SiO₂@Au-Pc performanslarının daha yüksek olduğu saptandı. SiO₂@Ag-Pc parçacıkları hem Ag'nin ucuz hem daha yüksek performans gösterdiğinden tezde önerilen düzenekte kullanıldı. Yapılan ön denemelerde akış hızının en düşük olmasına rağmen fotokatalitik performansın tek bir defa kolondan geçirilmesi ile yeterli olmadığı tespit edildi. Bu nedenle kolondan çözeltilerin birden fazla geçirilmesi gerektiğine karar verildi. Kirliliklerin 4 defa

kolondan geçmesi sağlanarak daha iyi bir giderim sağlandı. Ayrıca kullanılan çözeltilere bağlı olarak katalizörün fotokatalitik performansı farklılık gösterdiği gözlemlendi. Son olarak ise hazırlanan fotokatalizörün tekrar-tekrar kullanımı 3 tekrar ile test edildi. Elde edilen sonuçlar her defasında benzer fotokatalitik performans gösterdi. Ayrıca kullanılan heterojen katalizörün 3 deneme sonrasında katı destek üzerinde Pc moleküllerinin hala kovalent olarak bağlı olduğundan dolayı renginde bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. Bu tez kapsamında hazırlanan ftalosiyenin bazlı nanofotokatalizörler ve kullanılan düzenek renk giderimi ve organik kirliliklerin parçalanmasında birçok alanda heterojen katalizör olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Linstead, R. P. (1934). A new type of synthetic colouring matter. *J. Chem. Soc.*, 1016-1017.
- [2] McKeown, N. B. 1998. Phthalocyanine Materials-Synthesis. Structure and Function. Cambridge: Cambridge University Press.
- [3] Gilbert, A., Baggott, J. 1995. Essentials of Molecular Photochemistry. USA: Library of Congress.
- [4] Allen, C. M., Sharman, W. M., Van Lier, J. E. (2001). Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer. *J. Porphyrins Phthalocyan.* **5**, 161-169.
- [5] Ishii, K., Kobayashi, N. in: Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R. 2003. The Porphyrin Handbook. Chapter 1. Vol. 16. Elsevier.
- [6] Lukyanets, E. A. (1999). Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer. *J. Porphyrins Phthalocyan.* **3**, 424-432.
- [7] Zhang, X. F., Xu, H. J. (1993). Influence of halogenation and aggregation on photosensitizing properties of zinc phthalocyanine (ZnPc). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 3347-3351.
- [8] McKeow, N. B. 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. London: Cambridge University Press, pp. 32-149.
- [9] Wöhrle, D., Suvorova, O., Gerdes, R., Bartels, O., Lapok, L., Baziakina, N., Makarov, S., Slodek, A. (2004). Efficient Oxidations and Photooxidations with Molecular Oxygen using Metal Phthalocyanines as Catalysts and Photocatalysts. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* **8**, 1020-1041.
- [10] Marais, E., Klein, R., Antunes, E., Nyokong, T. (2007). Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **261**, 36-42.
- [11] Tang, S., Shao, C., Liu, Y., Li, S., Mu, R. (2007). Electrospun nanofibers of poly(ethylene oxide)/teraaminophthalocyanine copper(II) hybrids and its photoluminescence properties. *J. Phys. Chem. Solids.* **68**, 2337-2340.
- [12] Tombe, S., Antunes, E., Nyokong, T. (2013). Electrospun fibers functionalized with phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates for photocatalytic applications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **371**, 125-134.

- [13] Qiana, W., Weia, W., Hong, M., Jianfenga, C., Guangwen, C., Haikui, Z. (2014). Microwave assisted synthesis of ZnPc-COOH and SiO₂/ZnPc-COOH nanoparticles: Singlet oxygen production and photocatalytic property. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **443**, 52–59.
- [14] Huang, Z., Zheng, B., Zhu, S., Yao, Y., Ye, Y., Lu, W., Chen, W. (2013). Photocatalytic activity of phthalocyanine-sensitized TiO₂-SiO₂ microparticles irradiated by visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.014>. 29.03.2017.
- [15] Ogunbayo, T. B., Nyokong, T. (2011). Photocatalytic transformation of chlorophenols under homogeneous and heterogeneous conditions using palladium octadodecylthio phthalocyanine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **350**, 49–55
- [16] Modisha, P., Nyokong, T., Antunes, E. (2013). Photodegradation of Orange-G using zinc octacarboxy phthalocyanine supported on Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **380**, 131–138.
- [17] Hussain, H., Graham, S., Wang, Z., Tan, B., Sherrington, D. C., Rannard, S. P., Cooper, A. I., Brust, M. (2005). Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16398-9.
- [18] Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A. (2008). Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1578-86
- [19] Hone, D. C. Walker, P.I. (2002). Generation of Cytotoxic Singlet Oxygen via Phthalocyanine-Stabilized Gold Nanoparticles: A Potential Delivery Vehicle for Photodynamic Therapy. *Langmuir*. **18**, 2985-87.
- [20] Dulkeith, E., Morteani, A. C., Niedereichholz, T., Klar, T. A., Feldmann, J. (2002). Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. *Physical Review Letters*. **20**, 1-4.
- [21] Nyokong, T., Antunes, E. (2013). Influence of nanoparticle materials on the photophysical behavior of phthalocyanine. *Coordination Chemistry Reviews*. **257**, 2401–2418.
- [22] Sharma, R. K., Gulati, S., Pandey, A. (2013). Polyfluorinated-zinc(II)phthalocyanine complex immobilized on silica: A novel, highly selective and recyclable inorganic-organic hybrid catalyst for the synthesis of biologically important 1,5-benzodiazepines. *Inorganica Chimica Acta*. **397**, 21–31.
- [23] Tian, B., Wang, T., Dong, R., Bao, S., Yang, F., Zhang, J. (2014). Core-shell structured -Fe₂O₃@SiO₂@AgBr:Ag composite with high magnetic separation efficiency and excellent visible light activity for acid orange 7 degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. **147**, 22–28.

- [24] De Diesbach, H., Von der Weid, E. (1927). Quelques sels complexes des odinitrilesavec le cuivre et la pyridine. *Helv. Chim. Acta* **10**, 886-888.
- [25] Gregory, P., (2000). Industrial applications of phthalocyanines. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. **4**, 432-437.
- [26] Linstead, R. P., Lowe, A. R. (1934). Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *J. Chem. Soc.* 1031-1033.
- [27] Berezin, B. D. (1959). Investigation of metal phthalocyanines in solution. *Khim. Tekhnol.* **2**, 165-172.
- [28] Hanack, M., Lang, M. (1995). Synthesis and Electrical Properties of Metallophthalocyanines and Related. *Macrocycles. Chemtracts*. **8**, 131-165.
- [29] Simon, J., Andre, J. 1985. *Journal of Molecular Semiconductors*. Chapter 3: Berlin: Springer.
- [30] Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev, A.D., Mantareva, V.N., Krastev K.K. (1993). Liposome-delivered Zn(II)-2,3-naphthalocyanines as potential sensitizers for PDT: synthesis, photochemical, pharmacokinetic and phototherapeutic studies. *Photochem. Photobiol. B*. **21**, 155-165.
- [31] Nalwa, H. S., Shirk, J. S. 1996. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Vol. 4: 79-181. New York: VCH.
- [32] Gregory, P. 1991. *High Technology Applications of Organic Colorants*. NewYork: Plenum.
- [33] Van der Pol, J. F., Neeleman, E., Zwikker, J. W., Nolte R. J. M., Drenth W., Aerts, J., Visser, R., Picken, S. J. (1989). Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa-n-alkoxyphthalocyanines. *Liq. Crys.* **6**, 577-592.
- [34] Law K.Y. (1993). Basic steps in the xerographic process. *Chem. Rev.* **93**, 449-486.
- [35] Kuder J. E. (1988). Organic active layer materials for optical recording. *Journal of Imaging Science*. **32**, 51-56.
- [36] Lever, A. B. P., Hempstead, M. R., Leznoff, C. C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W. A., Seymour, P. (1986). Recent studies in phthalocyanine chemistry. *Pure App. Chem.* **58**, 1467-1476.
- [37] Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D., Jaeger, N. I. (1991). Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin Film Electrodes of VariousPorphyrins. *J. Phys. Chem.* **95**, 1745-1748.
- [38] Takano, S., Enokida, T., Kambata, A. (1984). A New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine. *Chem. Lett.* **12**, 2037-2040.

- [39] Battenberg, A., Breidt, V. F., Vahrenkamp, H. (1996). Synthesis and test of organometallic materials as sensitive layers on quartz microbalance devices. *Sensors & Actuators B*. **30**, 29-34.
- [40] Gouterman, M. 1978. In *The Porphyrins*, (Ed. D. Dolphin), Part A. Physical Chemistry. New York: Academic Press.
- [41] McHugh, A. J., Gouterman, M., Weiss, C. (1987). Porphyrins and Related Ring Systems. *Theoret. Chim. Acta*. **24**, 346-370.
- [42] Schaffer, A. M., Gouterman, M., Davidson, E. R. (1973). Porphyrins XXVIII. Extended hückel calculations on metal phthalocyanines and tetrazaporphins. *Theoret. Chim. Acta*. **30**, 9-30.
- [43] Gilbert, A., Baggott, J. 1995. *Essentials of Molecular Photochemistry*. USA: Library of Congress.
- [44] Ogunsipe, A., Chen, J., Nyokong, T. (2004). Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives-effects of substituents and solvents. *New. J. Chem.* **28**, 822-827.
- [45] IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 1997. 2nd edition. www.iupac.org/goldbook/L03515.pdf.
- [46] Du, H., Fuh, R. C. A., Li, J., Corkan, L. A., Lindsey, J. S. (1998). PhotochemCAD: A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry. *Photochem. Photobiol.* **68**, 141-142.
- [47] Strickler, S. J., Berg, R. A. (1962). Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *J. Chem. Phys.* **37**, 814-822.
- [48] Kubát, P., Mosinger, J. (1996). Photophysical properties of metal complexes of meso-tetrakis(4-sulphonatophenyl)porphyrin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **96**, 93-97.
- [49] Durmuş, M., Nyokong, T. (2007). Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetra- and octa-substituted gallium and indium phthalocyanines. *Polyhedron*. **26**, 3323-3325.
- [50] Durmuş, M., Nyokong, T. (2007). Synthesis photophysical and photochemical properties of aryloxy tetra-substituted gallium and indium phthalocyanine derivatives. *Tetrahedron*. **63**, 1385-1394.
- [51] Harriman, A., Porter, G., Richoux, M. C. (1980). Attempted photoproduction of hydrogen using sulphophthalocyanines as chromophores for three-component systems. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **76**, 1618-1626.
- [52] McVie, J., Sinclair, R. S., Truscott, T. G. (1978). Triplet states of copper and metal-free phthalocyanines. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **74**, 1870-1879.

- [53] Merkel, P. B., Kearns, D. R. (1973). Determination of rate constants of reaction and lifetimes of singlet oxygen in solution by a flash photolysis technique. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 375-379.
- [54] Robertson, J. M. (1936). Quantitative structure determination of the metal- free compound. *J. Chem. Soc.* 1195-1209.
- [55] Idowu, M., Nyokong, T. (2007). Photophysical and photochemical properties of zinc and aluminum phthalocyanines in the presence of magnetic fluid. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **188**, 200-206.
- [56] Chidawanyika, W., Ogunsipe, A., Nyokong, T. (2007). Syntheses and photophysics of new phthalocyanine derivatives of zinc, cadmium and mercury. *New J. Chem.* **31**, 377-384.
- [57] Schnurpfeil, G., Sobbi, A., Spiller, W., Kliesch, H., Wöhrle, D. (1997). Photooxidative stability and its correlation with semi-empirical MO calculations of various tetraazaporphyrin derivatives in solution. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1**, 159-167.
- [58] Şişman, F. Y. (2007) Süperkritik CO₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [59] Wilson, K. ve Walker, J. 2005 Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology, Cambridge: Cambridge University Press.
- [60] Shriver, D. F. ve Atkins, P. W. 1999. Anorganik Kimya (Çeviri Editörü: Özkar, S.), Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [61] Anas, K. (2013). New Supported Transition Metal Complexes: Synthesis, Characterization and Application as Catalysts for Oxidation, Hydrodesulfurization Reactions, Doctor thesis, Cochin University of Science and Technology, Department of Applied Chemistry, Kochi-22, India.
- [62] Sharma, R. K., Shikha G., Amit P., Alok A. (2012). Novel, efficient and recyclable silica based organic–inorganic hybrid Nickel catalyst for degradation of dye pollutants in a newly designed chemical reactor. *Applied Catalysis B: Environmental.* **125**, 247– 258.
- [63] Phillimon, M., Tebello, N., Edith, A. (2013). Photodegradation of Orange-G using zinc octacarboxyphthalocyaninesupported on Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **380**, 131– 138.
- [64] Wang, Q., Wu, W., Meng, H., Chen, J., Chu, G., Zou, H. (2014). Microwave assisted synthesis of ZnPc-COOH and SiO₂/ZnPc-COOH nanoparticles: Singlet oxygen production and photocatalytic property. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **443**, 52– 59.

- [65] Mpho, L., Nkosiphile, M., Tebello, N., Edith, A. (2015). Surface modification of silica-coated gadolinium oxide nanoparticles with zinc tetracarboxyphenoxy phthalocyanine for the photodegradation of Orange G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **403**, 64–76.
- [66] Phillimon, M., Tebello, N. (2014). Fabrication of phthalocyanine-magnetic nanoparticles hybrid nanofibers for degradation of Orange-G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **381**, 132–137.
- [67] Phindile, K., Tebello, N. (2014). Photocatalytic behavior of phthalocyanine-silver nanoparticle conjugates supported on polystyrene fibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **395**, 34–41.

