T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ ASİT GRUPLARIYLA SÜBSTİTÜE OLMUŞ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE NANO TİTANYUMDİOKSİTE DOPLAMA YAPILARAK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ARİF HIŞIR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN

DOÇ. DR. GÜLNUR KESER KARAOĞLAN

İSTANBUL, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ ASİT GRUPLARIYLA SÜBSTİTÜE OLMUŞ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE NANO TİTANYUMDİOKSİTE DOPLAMA YAPILARAK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Arif HIŞIR tarafından hazırlanan tez çalışması 16/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Gülnur Keser KARAOĞLAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Gülnur Keser KARAOĞLAN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof.Dr.----------

İstanbul Esenyurt Üniversitesi _____

Prof. Dr.----------

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2016-01-01-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın başından itibaren her türlü konuda destek olan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülnur Keser KARAOĞLAN'a;

Çalışmalarım esnasında benden desteğini bir an olsun esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleri ile benim yanımda olan Sayın Doç. Dr. Gülşah Gümrükçü KÖSE'ye, Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA'ya,

Deneysel çalışmalarımın Fotofiziksel ve Fotokimyasal ölçümlerinde bana yola gösteren, ihtiyaç duyduğum her an desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ali ERDOĞMUŞ'a,

Deneysel çalışma sürecinde aynı laboratuvarı paylaştığım, bana her konuda yardımcı olan arkadaşım Seher Neccaroğlu IŞIK'a;

Hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan, beni desteklemekten bir an olsun yılmayan ve bana olan inançlarını kaybetmeyen canım annem Zeliha HIŞIR'a ve kaybı ile büyük boşluk hissettiren canım babam Adnan HIŞIR'a;

Bu zorlu süreçte her türlü fedakarlığı gösteren, varlığı ile bana güç katan, sevgisini ve desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve bu çalışmanın bitmesinde en büyük destekçim olan canım eşim Veronika HIŞIR'a;

sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Mayıs, 2019

Arif HIŞIR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
ÇİZELGE LİSTESİ xix
ÖZET xx
ABSTRACT xxii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 4
BÖLÜM 2
FTALOSİYANİNLER 6
2.1 Ftalosiyanin Komplekslerinin Keşfi ve Yapısı 6
2.1.1 Ftalosiyanin Komplekslerinin Adlandırılması 11
2.2 Ftalosiyanin Komplekslerinin Karakteristik Özellikleri 12
2.2.1 Kimyasal Özellikleri 12
2.2.2 Fiziksel Özellikleri 13
2.2.3 Spektroskopik Özellikleri 17
2.2.3.1 Halka Genişlemesi 19
2.2.3.2 Halka Sübstitüsyonu 22
2.2.3.3 Agregasyon 23
2.2.3.4 Merkezi Metalin Etkisi 24

2.2.3.5 Benzer Tetrapirol Makrosikliklerin Spektrumları ile Karşılaştırılması 28
2.2.4 Ftalosiyanin Komplekslerinin Manyetik Özellikleri 29
2.3 Ftalosiyanin Komplekslerinin Elde Ediliş Yöntemleri 31
2.3.1 Metal İçermeyen Ftalosiyaninlerin (H_2Pc) Eldesi 34
2.3.2 Metal İçeren Ftalosiyaninlerin (MPc) Eldesi 36
2.3.3 Sübstitüe Olmuş Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi 39
2.4 Ftalosiyanin Komplekslerinin Saflaştırılması 42
2.5 Ftalosiyanin Komplekslerinin Başlıca Kullanım Alanları 43
2.5.1 Pigment ve Boyarmadde Olarak Kullanım 43
2.5.2 Sensörler, Işık Yayan Cihazlar ve Optik Bilgi Kayıt Ortamı 46
2.5.3 Fotodinamik Terapide Kullanım 47
2.5.4 Düşük Band Aralığına Sahip Güneş Pillerinde Kullanım 48
2.5.4.1 Yarıiletken Maddeler 50
2.5.5 Katalitik Süreçlerde 53
BÖLÜM 3
FOTOKATALİZ VE TiO_2 54
3.1 Fotokataliz Nedir? 54
3.1.1 Fotokatalizin Tanımı 56
3.1.2 TiO_2 Fotokatalizinin Prensibi 57
3.2 Titanyumdioksit Yapısı ve Özellikleri 59
3.3 Nanoyapılı Titanyumdioksit Sentez Yöntemleri 60
3.3.1 Hidrotermal Yöntem İle Sentez 61
3.3.2 Sol-Jel Yöntemi İle Sentez 62
3.3.3 Diğer Sentez Yöntemleri 64
3.3.3.1 Buhar Depolama Metodu 64
3.3.3.2 Elektrokimyasal Yaklaşımlar 65
3.3.3.3 Çözelti Yanma Metodu 65
3.3.3.4 Mikroemülsiyon Tekniği 66
3.3.3.5 Misel ve Ters Misel Metodu 66
3.3.3.6 Sonokimyasal Reaksiyonlar 67
3.3.3.7 Plazma Buharlaşma 68

BÖLÜM 4
FOTODİNAMİK TERAPİ 69
4.1 Fotodinamik Terapi Tanımı ve Ortaya Çıkışı 69
4.2 Fotodinamik Terapide Meydana Gelen Fotofiziksel Olaylar 71
4.2.1 Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömrü (τ_F) 71
4.3 Fotodinamik Terapide Meydana Gelen Fotokimyasal Olaylar 72
4.4 Singlet Oksijen Reaksiyonları ve Üretim Optimizasyonu 73
4.4.1 Singlet Oksijen Kuantum Verimi 74
4.4.2 Ağır Atomların Etkisi 74
4.4.3 Agregasyonun Önlenmesi 75
4.5 Fotoduyarlılaştırıcılar (PD) 75
4.5.1 Hematoporfirinler ve Türevleri 78
4.5.1.1 Fotofirin 79
4.5.1.2 Endojen Fotoduyarlılaştırıcılar 80
4.5.1.3 İkinci Nesil Porfirinler 81
4.5.2 Klorinler 82
4.5.2.1 Bakteriyoklorin 82
4.5.2.2 Klorin e6 (Ce6) 83
4.5.2.3 Klorofil Türevleri (CpD) 83
4.5.2.4 Temoporfin (mTHPC) 84
4.5.2.5 Talaporfin 85
4.5.3 Ftalosiyaninler 85
4.5.3.1 Çinko Ftalosiyaninler 88
4.5.3.2 Silisyum Ftalosiyaninler 90
BÖLÜM 5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 92
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Analiz Cihazları 92
5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 92
5.1.2 Kullanılan Analiz Cihazları 93
5.2 Ftalonitril ve Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi 93
5.2.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) Bileşiğinin Sentezi 93
5.2.2 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) Bileşiğinin Sentezi 94
5.2.3 Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1) 95

5.2.4 Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2).... 96
5.2.5 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin (Pc3) 96
5.2.6 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4)……97
5.2.7 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc5)……98
5.2.8 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (Pc6)……98
5.2.9 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato okso-titanyum (IV) (Pc7)……99
5.2.10 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8) 100
5.2.11 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9)……100
5.2.12 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10)……101
5.2.13 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato okso-titanyum (IV) (Pc11)..... 102
5.3 Nano Titanyumdioksit ve Pc-Titanyumdioksit Nanokompozitlerin Sentezlenmesi 102
5.3.1 Saf Titanyumdioksit (TiO_2) Sentezi..... 103
5.3.2 Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin Sentezi 104
5.4 Fotokatalitik Çalışmalar..... 105
5.4.1 Fotokatalitik Bozunma Deney Süreci 105
BÖLÜM 6
SONUÇ VE ÖNERİLER 106
6.1 Ftalonitril Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları..... 106
6.1.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) Bileşiğinin Karakterizasyonu……106
6.1.2 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril(L2) Bileşiğinin Karakterizasyonu……108
6.2 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyonu Çalışmaları..... 110
6.2.1 Bis-(3-(4-fenoksi) prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1) Kompleksinin Karakterizasyonu..... 111
6.2.2 Bis-(3-(4-fenoksi) propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2) Kompleksinin Karakterizasyonu..... 113

6.2.3 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin (Pc3) Kompleksinin Karakterizasyonu 116
6.2.4 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4) Kompleksinin Karakterizasyonu 118
6.2.5 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc5) Kompleksinin Karakterizasyonu 121
6.2.6 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (Pc6) Kompleksinin Karakterizasyonu 123
6.2.7 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato oksotitanyum (IV) (Pc7) Kompleksinin Karakterizasyonu 125
6.2.8 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8) Bileşiğinin Karakterizasyonu 127
6.2.9 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9) Bileşiğinin Karakterizasyonu 130
6.2.10 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10) Bileşiğinin Karakterizasyonu 132
6.2.11 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato oksotitanyum (IV) (Pc11) Bileşiğinin Karakterizasyonu 134
6.3 Sentezlenen Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 137
6.3.1 Fotofiziksel Ölçümler 137
6.3.1.1 Floresans Kuantum Verimleri (Φ_F) 137
6.3.1.2 Floresans Sönümleme Çalışmaları 141
6.3.2 Fotokimyasal Ölçümler 145
6.3.2.1 Singlet Oksijen Kuantum Verimleri (Φ_Δ) 145
6.3.2.2 Fotobozunma Kuantum Verimleri (Φ_d) 150
6.3.3 Agregasyon Çalışmaları 154
6.4 Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu 159
6.4.1 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin XRD Analizleri 159
6.4.2 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin FTIR Analizleri 165
6.4.3 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin FEG-SEM Analizleri 168
6.4.4 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin EDX Analizleri 176
6.4.5 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin UV-DRS Analizleri 181
6.4.6 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin BET Yüzey Alan Analizleri 185

6.5 Pc-TiO_2 Nanokompozitler İle Organik Molekülün Fotoparçalanma Çalışması 186
KAYNAKLAR 191
ÖZGEÇMİŞ 220

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
Å	Angstrom
B	Beta
θ	Bragg açısı
λ	Dalgaboyu
e	Elektron
hυ	Foton
υ	Frekans
A_{max}	Maksimum absorbans
ε	Molar absorbtivite katsayısı
M	Molarite
nm	Nanometre
h	Planck sabiti
λ_{Em}	Emisyon dalgaboyu
λ_{Ex}	Eksitasyon dalgaboyu
λ_{max}	Maksimum dalgaboyu
s	Saniye
Φ_{Δ}	Singlet oksijen kuantum verimi
Φ_{d}	Fotobozunma kuantum verimi
Φ_{F}	Floresans kuantum verimi
τ_{F}	Floresans ömrü
V	Volt
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

Ar	Aromatik Grup
CoPc	Kobalt Ftalosiyanin
CuPc	Bakır Ftalosiyanin
DCM	Diklorometan
DMF	N,N-Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
D_p	Nanometre Cinsinden Kristal Boyutu
DRS	Dağınık Yansıtma Spektroskopisi
DSSC	Boya İle Hassaslaştırılmış Güneş Pilleri
EDX	Enerji Dağılım X-Işınları Spektroskopisi
EtOH	Etanol
FTIR	Kızılötesi Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
H_2Pc	Metalsiz Ftalosiyanin
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
İPA	İzopropil Alkol
LC-MS	Sıvı Kromatoğrafisi Kütle Spektroskopisi
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbitali
MALDI-TOF	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyon-Uçuş Süresi Spektroskopisi
MeOH	Metanol
MPc	Metalli Ftalosiyanin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NY–TiO_2	Nano Yapılı Titanyumdioksit
Pc	Ftalosiyanin
PD	Fotoduyarlılaştırıcı
PDT	Fotodinamik Terapi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiPc	Silisyum Ftalosiyanin
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TiO_2	Titanyumdioksit
TiOPc	Titanyum okso-Ftalosiyanin
TNBT	Tetra N-Bütil Titanat
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür
ZnPc	Çinko Ftalosiyanin
XRD	X-Işınları Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Bitkilerdeki fotosentez ve TiO_2 fotokatalizi arasındaki karşılaştırma……3

Şekil 1.2 TiO_2 fotokatalizi tarafından eş zamanlı olarak uyarılan iki olay……3

Şekil 1.3 TiO_2'nin reaktif oksijen üretim şeması……5

Şekil 2.1 Ftalosiyaninlerin çeşitli porfirin kompleksleri ile ilişkisi……6

Şekil 2.2 Metalsiz ftalosiyanin moleküler yapısı……7

Şekil 2.3 Bakır ftalosiyaninin moleküler yapısı……7

Şekil 2.4 (a) Bir ftalosiyanin molekülünde en içteki 16 üyeli halka; (b) başlangıç modeli olarak ideal siklik polien dianyonu……10

Şekil 2.5 Klorofil a ve b ile Hem'in moleküler yapısı…… 10

Şekil 2.6 Ftalosiyanin kompleksinin numaralandırılması……11

Şekil 2.7 Bakır ftalosiyaninin (CuPc) polimorfizmi……13

Şekil 2.8 STM çizgi haritası. Tek bir CuPc molekülünün piezo sapması için düzeltme, öncesi (i) ve sonrası (ii)..... 14

Şekil 2.9 Robertson tarafından bildirilen CuPc kristal yapısının rapor edilen alfa ve beta modifikasyonlarında moleküler istiflenme şeması……..15

Şekil 2.10 Düzenlenmiş CuPC kristal yapısının görselleştirilmesi……16

Şekil 2.11 Metal içermeyen ve metal içeren ftalosiyaninlerin tipik absorpsiyon spektrumları……..17

Şekil 2.12 Gouterman'ın atomik orbital modelin dört yörüngesel doğrusal kombinasyonu……18

Şekil 2.13 Metalsiz tetraazaporfirin (H_2TAP), metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc), metalsiz naftalosiyanin (H_2Nc) ve metalsiz antrosiyanin (H_2Ac) moleküler yapıları……19

Şekil 2.14 Porfirin tipi komplekslerde halkanın genişlemesi sonucunda gözlenen absorpsiyon spektrumları……20

Şekil 2.15 Çeşitli ftalosiyanin dimer ve trimerlerin moleküler yapısı……21

Şekil 2.16 Agrega olmuş MPc komplekslerindeki geçişleri gösteren enerji seviyeleri……..…24

Şekil 2.17 Bir π-konjuge molekül (monomer) için H- ve J-agregatlarının tipik düzenlemeleri ve UV-Vis absorpsiyon spektrumlarındaki etkileri……24

Şekil 2.18 Bakır naftalosiyaninin moleküler yapısı……..…25

Şekil 2.19 4m kompleksinin molekül yapısı ……..…26

Şekil 2.20 4m kompleksi için merkezi metal türüne bağlı renk değişimleri……26

Şekil 2.21 Zn(tbpc) (siyah çizgi) ve H_2tbpc (kırmızı çizgi)'nin kloroformdaki optik absorpsiyon spektrumları……..27

Şekil 2.22 Metilen mavisi içeren etanolik çözeltinin absorbans ve transmitans optik absorpsiyon spektrumları……..27

Şekil 2.23 Diklorometan içinde Pc'nin (kırmızı çizgi), TPP'nin (mavi çizgi), TAP'nin (siyah çizgi), DMF içinde TBP (yeşil çizgi) ve etanolde klorin-e6'nın (turuncu çizgi) optik absorpsiyon spektrumları……28

Şekil 2.24 CuPc ince film yapılarının AFM görüntüleri: (i)CuPc/Kapton; (ii) CuPc/Kapton (tavlanmış) ve (iii) CuPcPTCDA/Kapton yapısı……..30

Şekil 2.25 Temel ftalosiyanin başlatıcıları……31

Şekil 2.26 Ftalosiyanin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile uyumsuz moleküler yapılara sahip bileşiklerin örnekleri……32

Şekil 2.27 Metal içermeyen ftalosiyanin (PcH) sentezi ……33

Şekil 2.28 Metal içeren ftalosiyaninlerin (PcM) sentezi.....34

Şekil 2.29 Metal içermeyen ftalosiyanin yapısındaki iç hidrojen atomlarının üç temel düzenlenme şablonu.....34

Şekil 2.30 Lokalize hidrojen atomlarını gösteren ilk ftalosiyanin yapıları……35

Şekil 2.31 İlave ligandların katılımı ile ftalosiyanin tarafından oluşturulan metal kompleksleri [32]……36

Şekil 2.32 İlave ligandların katılımı olmadan ftalosiyanin tarafından oluşturulan metal kompleks türleri [32]……37

Şekil 2.33 Ftalosiyanin sübstitüsyonu için potansiyel konumlar……40

Şekil 2.34 Tetrasübstitüe ftalosiyanin için dört yapısal izomer [38]……41

Şekil 2.35 Altı farklı sübstitüe edilmiş ftalosiyanin. A ve B, iki farklı sübstitüe izoindolin birimini temsil eder [38]……42

Şekil 2.36 Sülfonlanmış polyeter sülfon bileşiği……44

Şekil 2.37 CI Pigment green 7 ve CI Pigment Green 36'nın moleküler yapıları……44

Şekil 2.38 CI Direct Blue 86'nın moleküler yapısı……45

Şekil 2.39 (a) RuPc (32)'nin moleküler yapısı. (b) RuPc'nin farklı metal iyonları içeren bir çözeltisi…… 47

Şekil 2.40 Uyarılmış bir fotoduyarlaştırıcının çeşitli fotofiziksel süreçlerini gösteren modifiye edilmiş Jablonski diyagramı……48

Şekil 2.41 İletim bandı (CB) ve valans bandın (VB) bir metal, bir yarı iletken ve yalıtkan malzemeler için bant teorisi açısından gösterimi……50

Şekil 2.42 (a) n-tipi bir yarıiletken ve (b) bir p-tipi yarı iletken bant yapıları.....51

Şekil 2.43 Güneş ışımasının spektral dağılımı……51

Şekil 2.44 Eksiton oluşumunun gösterimi……53

Şekil 3.1 Bitkilerdeki fotosentez olayı ve TiO_2 fotokatalizi arasındaki karşılaştırma……55

Şekil 3.2 TiO_2 fotokatalizörlü yapı malzemelerinde TiO_2 fotokatalizi tarafından geliştirilen başlıca performans veya fonksiyonlar……56

Şekil 3.3 Bir elektronun fotoyükseltgenmesi, oksijenin indirgenmesi ve suyun oksidasyonu……59

Şekil 3.4 (A) rutil, (B) anataz ve (C) brokit birim hücreleri……59

Şekil 3.5 Hidrotermal reaksiyonlarda kullanılan bir reaksiyon kabı örneği……61

Şekil 3.6 Sol-Jel süreci……62

Şekil 3.7 Winsor I ve II mikroemülsiyon gösterimi……66

Şekil 3.8 Sonokimyasal sentez için deneysel kurulum……67

Şekil 4.1 Uyarılmış bir fotoduyarlaştırıcının çeşitli fotofiziksel süreçlerini gösteren modifiye edilmiş Jablonski diyagramı……70

Şekil 4.2 Terapötik pencere……71

Şekil 4.3 Tip I ve Tip II reaksiyon şeması……72

Şekil 4.4 Paladyum (II) bakteriyofeoforbid ve Etiopurinin kalay komplekslerinin moleküler yapıları……75

Şekil 4.5 Porfirinik olmayan fotoduyarlılaştırıcı örnekleri……77

Şekil 4.6 Hematoporfirin yapısı……77

Şekil 4.7 Fotofirin'in molekül yapısı……79

Şekil 4.8 Protoporfirin IX (Pp IX) molekül yapısı ……80

Şekil 4.9 Hem biyosentezinin basitleştirilmiş şeması……80

Şekil 4.10 Verteporfin'in molekül yapısı……82

Şekil 4.11 Klorin e6'nin molekül yapısı……83

Şekil 4.12 Temoporfin'in molekül yapısı……84

Şekil 4.13 Talaporfin'in molekül yapısı……85

Şekil 4.14 Hekzadeka-karboksi ftalosiyaninler 1.7 ve 1.8'nin moleküler yapısı……88

Şekil 4.15 İzosterik alkil sübstitüe çinko ftalosiyaninler 1.9 a-b'nin moleküler yapısı……89

Şekil 4.16 1,4-di-α-sübstitüe çinko ftalosiyanin 1.10-1.12'nin moleküler yapıları…89
Şekil 4.17 Silisyum (IV) ftalosiyanin, Pc4'ün sentez şeması……90
Şekil 4.18 Silisyum (IV) ftalosiyanin-rodamin B çiftinin moleküler yapıları.....91
Şekil 5.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) bileşiğinin sentez şeması…….94
Şekil 5.2 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) bileşiğinin sentez şeması……95
Şekil 5.3 Bis-(3-(4-fenoksi) prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1) bileşiğinin sentez şeması……95
Şekil 5.4 Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2) bileşiğinin sentez şeması……96
Şekil 5.5 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin (Pc3) bileşiğinin sentez şeması……97
Şekil 5.6 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4) bileşiğinin sentez şeması……97
Şekil 5.7 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc5) bileşiğinin sentez şeması……98
Şekil 5.8 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (Pc6) bileşiğinin sentez şeması……99
Şekil 5.9 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (Pc7) bileşiğinin sentez şeması……99
Şekil 5.10 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8) bileşiğinin sentez şeması……100
Şekil 5.11 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9) bileşiğinin sentez şeması……101
Şekil 5.12 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10) bileşiğinin sentez şeması……101
Şekil 5.13 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (Pc11) bileşiğinin sentez şeması……102
Şekil 5.14 Nano-Titanyumdioksit sentezinde kullanılan hidrotermal reaktör……..103
Şekil 6.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) bileşiği……..106
Şekil 6.2 L1 bileşiğinin FTIR spektrumu……107
Şekil 6.3 L1 bileşiğinin LC-MS spektrumu……107
Şekil 6.4 L1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……108
Şekil 6.5 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) bileşiği……108
Şekil 6.6 L2 bileşiğinin IR spektrumu……109
Şekil 6.7 L2 bileşiğinin LC-MS spektrumu……109
Şekil 6.8 L2 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……110

Şekil 6.9 Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1) bileşiği……111
Şekil 6.10 Pc1 bileşiğinin FTIR spektrumu……111
Şekil 6.11 Pc1 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……112
Şekil 6.12 Pc1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……112
Şekil 6.13 Pc1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……113
Şekil 6.14 Bis-(3-(4-fenoksi) propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2) bileşiği……113
Şekil 6.15 Pc2 bileşiğinin FTIR spektrumu……114
Şekil 6.16 Pc2 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……114
Şekil 6.17 Pc2 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……115
Şekil 6.18 Pc2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……115
Şekil 6.19 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin(Pc3) bileşiği.116
Şekil 6.20 Pc3 bileşiğinin FTIR spektrumu……116
Şekil 6.21 Pc3 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……117
Şekil 6.22 Pc3 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……117
Şekil 6.23 Pc3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……118
Şekil 6.24 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4) bileşiği……118
Şekil 6.25 Pc4 bileşiğinin FTIR spektrumu……119
Şekil 6.26 Pc4 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……119
Şekil 6.27 Pc4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……120
Şekil 6.28 Pc4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……120
Şekil 6.29 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc5) bileşiği……121
Şekil 6.30 Pc5 bileşiğinin FTIR spektrumu……121
Şekil 6.31 Pc5 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……122
Şekil 6.32 Pc5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……122
Şekil 6.33 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (Pc6) bileşiği……123
Şekil 6.34 Pc6 bileşiğinin FTIR spektrumu……123
Şekil 6.35 Pc6 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……124
Şekil 6.36 Pc6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……124
Şekil 6.37 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato-okso titanyum (IV) (Pc7) bileşiği……125

Şekil 6.38 Pc7 bileşiğinin FTIR spektrumu……125
Şekil 6.39 Pc7 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……126
Şekil 6.40 Pc7 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……126
Şekil 6.41 Pc7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……127
Şekil 6.42 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8) bileşiği….127
Şekil 6.43 Pc8 bileşiğinin FTIR spektrumu……128
Şekil 6.44 Pc8 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……128
Şekil 6.45 Pc8 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……129
Şekil 6.46 Pc8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……129
Şekil 6.47 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9) bileşiği……130
Şekil 6.48 Pc9 bileşiğinin FTIR spektrumu……130
Şekil 6.49 Pc9 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……131
Şekil 6.50 Pc9 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……131
Şekil 6.51 Pc9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……132
Şekil 6.52 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10) bileşiği……132
Şekil 6.53 Pc10 bileşiğinin FTIR spektrumu……133
Şekil 6.54 Pc10 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……133
Şekil 6.55 Pc10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……134
Şekil 6.56 2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato okso-titanyum (IV) (Pc11) bileşiği……134
Şekil 6.57 Pc11 bileşiğinin FTIR spektrumu……135
Şekil 6.58 Pc11 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu……135
Şekil 6.59 Pc11 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu……136
Şekil 6.60 Pc11 bileşiğinin UV-Vis spektrumu……136
Şekil 6.61 Pc1 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (683 nm), uyarılma (683 nm) ve emisyon (691 nm) spektrumları……138
Şekil 6.62 Pc1 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (684 nm), uyarılma (681 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları……138
Şekil 6.63 Pc2 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (684 nm), uyarılma (685 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları……139
Şekil 6.64 Pc2 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (686 nm), uyarılma (688 nm) ve emisyon (695 nm) spektrumları……139

Şekil 6.65 Pc4 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (680 nm), uyarılma (685 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları……..…140

Şekil 6.66 Pc4 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (678 nm), uyarılma (677 nm) ve emisyon (690 nm) spektrumları……..…140

Şekil 6.67 Pc1 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……142

Şekil 6.68 Pc1 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……142

Şekil 6.69 Pc1 kompleksininTHF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……142

Şekil 6.70 Pc2 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……143

Şekil 6.71 Pc2 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……143

Şekil 6.72 Pc2 kompleksinin THF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……143

Şekil 6.73 Pc4 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……144

Şekil 6.74 Pc4 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……144

Şekil 6.75 Pc4 kompleksinin THF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi……144

Şekil 6.76 Pc1 bileşiğinin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantumverimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……146

Şekil 6.77 Pc1 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……146

Şekil 6.78 Pc2 bileşiğinin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……147

Şekil 6.79 Pc2 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……148

Şekil 6.80 Pc4 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……149

Şekil 6.81 Pc4 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……149

Şekil 6.82 Pc1 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……150

Şekil 6.83 Pc1 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……151

Şekil 6.84 Pc2 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……152

Şekil 6.85 Pc2 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……152

Şekil 6.86 Pc4 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……153

Şekil 6.87 Pc4 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim……154

Şekil 6.88 Pc1 ftalosiyanin kompleksinin DMF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……155

Şekil 6.89 Pc1 ftalosiyanin kompleksinin DMSO içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……155

Şekil 6.90 Pc1 ftalosiyanin kompleksinin THF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……156

Şekil 6.91 Pc2 ftalosiyanin kompleksinin DMF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……156

Şekil 6.92 Pc2 ftalosiyanin kompleksinin DMSO içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……157

Şekil 6.93 Pc2 ftalosiyanin kompleksinin THF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……157

Şekil 6.94 Pc4 ftalosiyanin kompleksinin DMF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……158

Şekil 6.95 Pc4 ftalosiyanin kompleksinin DMSO içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği……158

Şekil 6.96 Saf TiO_2'in XRD spektrumu……160

Şekil 6.97 1-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu……160

Şekil 6.98 2-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu……161

Şekil 6.99 3-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu……161

Şekil 6.100 4-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu……162

Şekil 6.101 5-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu……162

Şekil 6.102 6-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu……163

Şekil 6.103 7-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu……163

Şekil 6.104 Tanecik boyutu ve kristal boyutu arasındaki ilişki……164

Şekil 6.105 Saf-TiO_2'in FTIR spektrumu……166

Şekil 6.106 1-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu……166

Şekil 6.107 2-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu……166

Şekil 6.108 3-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu……167

Şekil 6.109 4-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu……167

Şekil 6.110 5-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu……167

Şekil 6.111 6-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu……168
Şekil 6.112 7-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu……168
Şekil 6.113 Saf-TiO_2'in FEG-SEM görüntüleri……169
Şekil 6.114 1-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri……170
Şekil 6.115 2-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri……171
Şekil 6.116 3-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri……172
Şekil 6.117 4-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri……173
Şekil 6.118 5-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri……174
Şekil 6.119 6-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri……175
Şekil 6.120 7-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri……176
Şekil 6.121 Saf TiO_2'in EDX spektrumları……177
Şekil 6.122 1-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları……177
Şekil 6.123 2-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları……178
Şekil 6.124 3-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları……178
Şekil 6.125 4-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları……179
Şekil 6.126 5-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları……179
Şekil 6.127 6-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları……180
Şekil 6.128 7-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları……180
Şekil 6.129 Degussa P-25 ve Saf TiO_2'nin UVDRS spektrumları……181
Şekil 6.130 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 1-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları……181
Şekil 6.131 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 2-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları……182
Şekil 6.132 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 3-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları……182
Şekil 6.133 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 4-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları……182
Şekil 6.134 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 5-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları……183
Şekil 6.135 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 6-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları……183
Şekil 6.136 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 7-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları……183
Şekil 6.137 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin Kubelka-Munk fonksiyonuna dönüştürülmüş eğrileri……184
Şekil 6.138 Metilen mavisinin 10^{-5} M sulu çözeltisinin UV-Vis spektrumu……186

Şekil 6.139 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına Saf-TiO_2 etkisinin zamanla değişimi……187

Şekil 6.140 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 1-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi……187

Şekil 6.141 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 2-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi……188

Şekil 6.142 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 3-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi……189

Şekil 6.143 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 4-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi……189

Şekil 6.144 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 5-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi……190

Şekil 6.145 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 6-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi……191

Şekil 6.146 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 7-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi……191

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Yakın IR-absorplayıcı MPc komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları……..21

Çizelge 2.2 Metaloftalosiyaninlerdeki metal atomlarının stereokimyası……38

Çizelge 3.1 Farklı kristal yapılardaki TiO_2'in temel fiziksel özellikleri……60

Çizelge 5.1 Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin adlandırılması.....105

Çizelge 6.1 Pc1, Pc2, Pc4, Standard ZnPc ve $SiPcCl_2$ ftalosiyanin komplekslerinin DMF ve DMSO içerisindeki spektral değerleri……141

Çizelge 6.2 DMSO, DMF ve THF içerisindeki Pc1, Pc2, Pc4 ve standart ZnPc ftalosiyanin komplekslerinin floresans sönümleme değerleri……145

Çizelge 6.3 DMSO ve DMF içerisinde Pc1, Pc2 ve Pc4 ftalosiyanin komplekslerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri……154

Çizelge 6.4 Sentezlenen saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin hesaplanan kristal boyut değerleri……165

Çizelge 6.5 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin bant boşluk enerjileri……185

Çizelge 6.6 Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin ve saf TiO_2'in BET analiz sonuçları……186

ÖZET

DOYMAMIŞ ASİT GRUPLARIYLA SÜBSTİTÜE OLMUŞ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE NANO TİTANYUMDİOKSİTE DOPLAMA YAPILARAK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Arif HIŞIR

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gülnur KESER KARAOĞLAN
Eş Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA

Yirminci yüzyılın ilk yarısında gerçekleştirilen muhtemelen en önemli keşiflerinden birisi, mavi ve yeşil organik pigmentlerin en önemli grubu olarak kabul edilen ftalosiyaninlerin keşfidir. Tetrabenzoporfirinin tetraaza türevi olarak düşünülen ftalosiyanin sistemi düzlemseldir ve dört nitrojen atomu ile birbirine bağlanan 16 üyeli, 18 π elektrona sahip alternatif bir karbon ve azot atomu halkası oluşturan dört izoindol ünitesinden oluşur. Fonksiyonel renklendiriciler olarak; elektrokromik sistemlerde, elektrofotoğrafide, optik veri depolamada, organik güneş hücrelerinde ilgi duyulurlar. Ftalosiyaninler 400–800 nm görünür ışık bölgesinde oldukça kararlıdırlar. Bu bölgede yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler ve katalitik özellikler gösterirler.

Ftalosiyaninler (Pc) ve Pc-TiO_2 nanokompozitler için diğer önemli uygulama alanları ise, optik spektrumun kırmızı bölgesinde (yaklaşık 700 nm de) yoğun absorpsiyonu ve üstün fotofiziksel özellikleri nedeniyle fotodinamik tedavide fotoduyarlılaştırıcı olarak kullanılmaları ve son zamanlarda çokça ilgi duyulan, organik kirleticilerin görünür ışık altında TiO_2'nin aktivasyonu sağlanarak parçalanmasıdır. Bu özellik, Pc-TiO_2 nanokompozitlerin, atık sudaki organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasına neden olan mükemmel adaylar olmasını sağlar. Bu bağlamda, çeşitlilik ve ışığa duyarlılığın iyileştirilmesi için yeni Pc ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin sentezlenmesi halen daha büyük ilgi çekmektedir. Diğer taraftan Boyaya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSC) kullanılarak fosil temelli enerji kaynaklarına alternatif olarak güneşten elde edilen enerjinin veriminin arttırılması amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen ftalosiyanin türevlerinin farklı çözücüler içerisindeki fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri üzerine araştırmalar ve ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan katyonik boyar maddelerden birisi olan Metilen Mavisinin ftalosiyanin-TiO_2 nanokompozitler yardımıyla görünür ışık altında fotokatalitik olarak parçalanması yer almaktadır. Çalışmanın ilk bölümünde trans-4-Hidroksisinnamik asit ile 4-nitroftalonitril bileşikleri kullanılarak ftalonitril türevi olan L1 (4-(4-karboksietilenfenoksi)ftalonitril bileşiği sentezlendi ve sentezlenen bu başlangıç bileşiği kullanılarak periferal tetra sübstitüe metalsiz (Pc3, verim: %37), Çinko(II) (Pc4, verim: %62), Kobalt(II) (Pc5, verim: %37), Bakır(II) (Pc6, verim: %36), okso-Titanyum(IV) (Pc7, verim: %39) ftalosiyanin bileşikleri, Silisyum ftalosiyanin diklorür ile trans-4-Hidroksisinnamik asit kullanılarak eksenel substitüe Silisyum (IV) (Pc1, verim: %38) ftalosiyanin bileşiği sentezlendi. Ayrıca, 3-(4-hidroksifenil)propanoik asit ile 4-nitroftalonitril bileşikleri kullanılarak ftalonitril türevi olan L2 (4-4-karboksietilfenoksi) ftalonitril bileşiği sentezlendi ve sentezlenen bu ligant bileşiği kullanılarak periferal tetra sübstitüe metalsiz (Pc8, verim: %44), Çinko(II) (Pc9, verim: %60), Kobalt(II) (Pc10, verim: %35), okso-Titanyum(IV) (Pc11, verim: %40) ftalosiyanin bileşikleri, Silisyum ftalosiyanin diklorür ile 3-(4-hidroksifenil) propanoik asit kullanılarak eksenel sübstitüe Silisyum (IV) (Pc2, verim: %30) ftalosiyanin bileşiği sentezlendi. Çalışmanın ilk kısmında sentezlenen bileşiklerin yapısal analizleri, FTIR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, LC-MS ve MALDI-TOF MS teknikleri kullanılarak açıklandı.

Çalışmanın ikinci bölümünde, sentezlenen Silisyum (IV) (Pc1), Silisyum (IV) (Pc2) ve Çinko (II) (Pc4) komplekslerinin farklı çözüler (DMF ve DMSO) içerisindeki fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri), fotofiziksel (floresans kuantum verimleri ve floresans sönümleme çalışmaları) özellikleri, agregasyon ve fotodinamik terapide fotoduyarlılaştırıcı olarak uygunlukları incelendi. Çalışmanın son bölümünde ise, sentezlenmiş olan ftalosiyanin bileşiklerinin hidrotermal yöntem kullanılarak TiO_2 ile nanokompozitleri sentezlendi ve sentezlenen tüm nanokompozitlerin karakteristik özellikleri FTIR, XRD, FEGSEM, EDX, UVDRS, BET teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin görünür bölge ışık altında katyonik boyarmaddelerden birisi olan metilen mavisinin fotokatalitik parçalanması üzerine etkisi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, sentezlenen Silisyum ftalosiyanin kompleksleri karşılaştırıldığında, Pc2 kompleksi DMF (ϕ_Δ=0,41) ve DMSO (ϕ_Δ=0,43) içerisinde Pc1 kompleksinden (DMSO içerisinde ϕ_Δ=0,6, DMF içerisinde ϕ_Δ=0,23) daha yüksek singlet oksijen verime sahiptir. Pc4 kompleksi ise DMSO (ϕ_Δ=0,63) ve DMF (ϕ_Δ=0,46) içerisinde en yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahiptir. Böylelikle, sentezlenen Silisyum ve Çinko ftalosiyaninler fotoduyarlılaştırıcı olarak singlet oksijen üretiminde yeterlidir. Ftalosiyanin içermeyen TiO_2'in görünür bölge ışık etkisinde metilen mavisinin parçalanmasında aktivite göstermedi, aksine Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin görünür bölge ışık etkisinde metilen mavisinin parçalanmasında etkin rol aldığı gözlemlenmiş ve yaklaşık 130 dk içerisinde metilen mavisini tamamen parçalamışlardır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Fotodinamik terapi (PDT), Fotoduyarlılaştırıcı, Nanokompozit, Titanyumdioksit

ABSTRACT

SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES WITH UNSATURATED CARBOXYLIC ACID SUBSTITUENTS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES AFTER DOPING ON NANO TITANIUMDIOXIDE

Arif HIŞIR

Department of Chemistry
PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Gülnur KESER KARAOĞLAN
Co-Adviser: Asst. Prof. Oğuzhan AVCIATA

One of the most important discoveries made in the first half of the twentieth century is the discovery of the phthalocyanines, considered to be the most important group of blue and green organic pigments. The phthalocyanine system, considered as tetraaza derivative of tetrabenzoporphirin, is planar and consists of four isoindole units, which form an alternative carbon and nitrogen atom ring with 18 π electrons, with 16 members connected to each other with four nitrogen atoms. As functional colorants, they are interested in electrochemical systems, electrophotography, optical data storage, organic solar cells. The phthalocyanines are very stable in the visible light region of 400-800 nm. They have high molar absorption coefficient in this region and show catalytic properties. Other important application areas for Phthalocyanines (Pc) and Pc-TiO_2 nanocomposites are the intensive absorption of the optical spectrum in the red region (about 700 nm) and their use as photosensitizers in PDT (photodynamic therapy) due to superior photophysical properties. Recently, the organic polluters have been photocatalytic degradation with the activation of TiO_2 under the visible light. This feature ensures that Pc-TiO_2 nanocomposites are excellent candidates for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. In this context, the synthesis of new Pc and Pc-TiO_2 nanocomposites is still of great interest to improve diversity and sensitivity to light. On the other hand, using dye-sensitive solar cells (DSSC), it is aimed to increase the efficiency of solar energy as an alternative to fossil-based energy sources.

In this thesis, it is found the researches on the photochemical and photophysical properties of synthesized phthalocyanine derivatives in different solvents and also the

photocatalytic decomposition of methylene blue, which is one of the cationic dye used in textile industry, with the help of phthalocyanine -TiO_2 nanocomposite under visible light. In the first part of the study, L1 (4-(4-carboxyethylenephenoxy) phthalonitrile compound, which is a phthalonitrile derivate was synthesized by using trans-4-Hydroxycinnamic acid and 4-nitrophthalonitrile, and by using this synthesized starting compound, peripheral tetra-substituted metal free (Pc3, yield: 38%), Zinc(II) (Pc4, yield: 62%), Cobalt(II) (Pc5, yield: 37%), Copper(II) (Pc6, yield: 36%), oxo-Titanium(IV) (Pc7, yield: 39%) phthalocyanine compounds, axial substituted Silicon(IV) (Pc1, yield: 38%) by using Silicon phthalocyanine dichloride and trans-4-Hydroxycinnamic acid were synthesized. Also, L2 (4-(4-carboxyethylphenoxy) phthalonitrile compound, which is a phthalonitrile derivate was synthesized by using 3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid and 4-nitrophthalonitrile, and by using this synthesized starting compound, peripheral tetra-substituted metal free (Pc8, yield: 44%), Zinc(II) (Pc9, yield: 60%), Cobalt(II) (Pc10, yield: 35%), oxo-Titanium(IV) (Pc11, yield: 40%) phthalocyanine compounds, axial substituted Silicon(IV) (Pc2, yield: 30%) by using Silicon phthalocyanine dichloride and 3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid were synthesized. Structural analysis of the compounds synthesized in the first part of the study was described by using FTIR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, LC-MS ve MALDI-TOF MS techniques.

In the second part of the study, photochemical (singlet oxygen production, photodegradation quanyum yield) and photophysical (fluorescence quantum yield and lifetime and fluorescence quenching) properties, aggregation studies and suitability for photodynamic therapy as photosensitizer of the synthesized Silicon (IV) (Pc1), Silicon (IV) (Pc2) and Zinc (II) (Pc4) complexes in different solutions (DMF and DMSO) have been investigated. In the last part of the study, nanocomposites of synthesized phthalocyanine compounds were synthesized by using hydrothermal method with TiO_2 and the characteristic properties of all synthesized nanocomposites were elucidated using FTIR, XRD, FEGSEM, EDX, UVDRS, BET techniques. The effect of synthesized Pc-TiO_2 nanocomposites on photocatalytic decomposition of methylene blue, one of the cationic dyestuffs under visible region light, was investigated. The obtained results show that when compared the synthesized silicon phthalocyanines, Pc2 complex has higher singlet-oxygen yield in DMF ($\phi\Delta$=0.41) and DMSO ($\phi\Delta$=0.43) than Pc1 complex in DMSO ($\phi\Delta$=0.26) and DMF ($\phi\Delta$=0.23). Pc4 complex has the highest singlet oxygen yield (0.63 in DMSO and 0.46 in DMF) in the solutions. Thus, synthesized silicon and zinc phthalocyanines are efficient photosensitizers for singlet oxygen generation. Phthalocyanine-free TiO_2 did not show activity in the degradation of methylene blue under visible light, In contrast, Pc-TiO_2 nanocomposites have been shown to play an effective role in the degradation of methylene blue under visible light and they completely broke up the methylene blue within approximately 130 minutes.

Keywords: Phthalocyanine, Photodynamic Therapy (PDT), Photosensitizer, Nanocomposite, Titaniumdioxide

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Temel olarak iki karakteristik absorpsiyon bandı; Soret bandı (300-400 nm) ve Q-bandına (600-800 nm) sahip olan ftalosiyanin (Pc) kompleksleri ve türevleri, moleküler fonksiyonel malzemeler olarak önemli olmalarına neden olan ilgi çekici fizikokimyasal özellikler sergilerler. Boya ve pigment olarak geleneksel endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, yakın zamanda organik yarı iletkenler, fotodinamik terapi ilaçları, foto-oksidasyon için katalizörler, optik kayıt materyalleri, gaz sensörleri, hemoglobin ve klorofil gibi biyolojik olarak önemli kompleksler için model olarak kullanılmaları bu tetrapirol tür üzerinde büyük araştırma ilgisine neden olmaktadır [1].

Yeni ftalosiyanin moleküler materyallerin geliştirilmesi ve uygulamaları için birçok araştırmacı tarafından büyük çabalar sarf edilmektedir. Hem akademik araştırmalar hem de teknik alandaki çalışmalar, yeni ftalosiyanin türlerinin, moleküler elektroniğin, opto-elektroniklerin, boyaya duyarlı güneş pillerinin tasarımı ve sentezini arttırmıştır. Ftalosiyaninler hakkında göze çarpan incelemeler ve monograflar uzun süre önce yayınlanmış olsa da, muazzam ftalosiyanin kimyası alanında fotodinamik terapi gibi bir dizi yeni önemli gelişmenin araştırmasına ilgi artarak devam etmektedir [1].

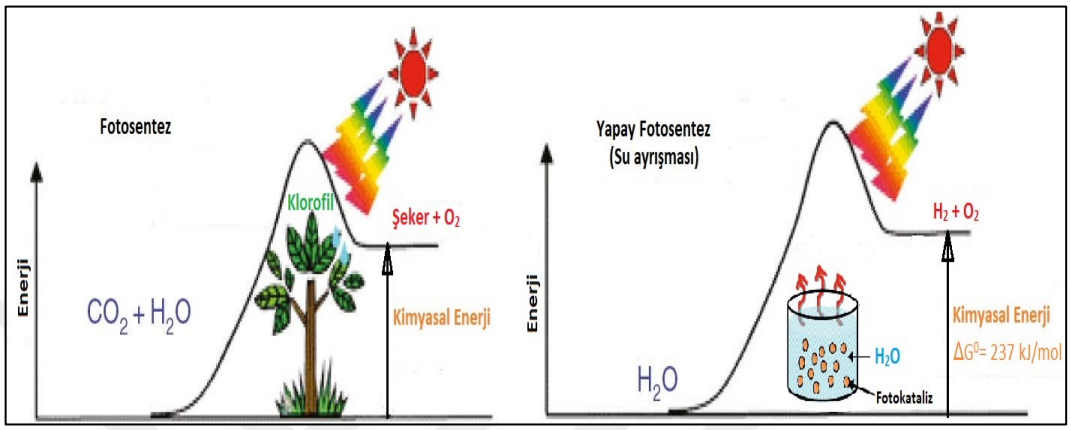
Ftalosiyaninler; kanser tedavisinde yeni nesil bir tedavi yöntemi olan fotodinamik terapide büyük önem arz etmeye başlamış ve ikinci nesil fotoduyarlılaştırıcı olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır [2]. Dört ek periferal benzen halkasına bağlı olarak, porfirinlere kıyasla daha uzun dalga boylarında absorpsiyona sahiptirler. Normalde

kırmızı-görünür bölgede olan bu absorpsiyonlar, dokulara daha derin bir ışık girişine izin verir. Bu nedenle, ftalosiyaninler, ilgi çekici fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu özellikler sıklıkla makrosikliğin periferal pozisyonlarında veya metal merkeze eksenel sübsitüentlerin farklılaştırılması sayesinde değiştirilebilir [3]. Bununla birlikte, ftalosiyaninler, singlet uyarılmış durumun ömrünü kısaltan ve dolayısıyla iç dönüşümler vasıtasıyla enerjiyi dağıtarak singlet oksijen kuantum verimini azaltan agregasyon eğilimindedir [4]. Bu problem, büyük sübstitüe grupların halkaya katılmasıyla veya mikro heterojen bir ortam oluşturmak için emülsifiye edici ajanlar kullanılarak ortadan kaldırılabilir [5], [6]. Bir diğer taraftan, ftalosiyaninlerin merkezi metal iyonları da fotofiziksel özellikler üzerinde etkili rol oynamaktadır. Ayrıca, agregasyon ışığa duyarlılığın etkisini azaltma eğilimindedir ve bu nedenle sulu ortamda moleküler agregasyonun etkinliğini azaltmak için hidrofilik ve agrega olmamış ftalosiyaninlerin sentezlenmesine pek çok çaba sarfedilmektedir [3].

Ftalosiyaninlerin bir diğer önemli uygulama alanlarından birisi ise Boyaya Duyarlı Güneş Panellerinde fotoduyarlılaştırıcı olarak kullanılmasıdır. Dünya nüfusunun hızlı ekonomik gelişmesi nedeniyle artan küresel enerji talebinin (günümüzde yaklaşık 15 Terawatt) 2050 yılına kadar iki katına ve 2100'e kadar da üç katına çıkması beklenmektedir. Bu muazzam enerji talebinin nasıl karşılanacağı bugün toplumun karşı karşıya kaldığı en acil ve zorlu görevlerden birisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Mevcut ana enerji kaynağı olan fosil yakıtlar, sadece sınırlı mevcudiyetleri yüzünden değil, aynı zamanda şu an için bile sanayi öncesi seviyenin %50'sinden fazlası durumda olan atmosferdeki CO_2 seviyesinin iklim değişikliği üzerinde yıkıcı sonuçlara yol açmadan daha fazla artıralamayacağı için uygulanabilir bir çözüm olarak düşünülemez [7].

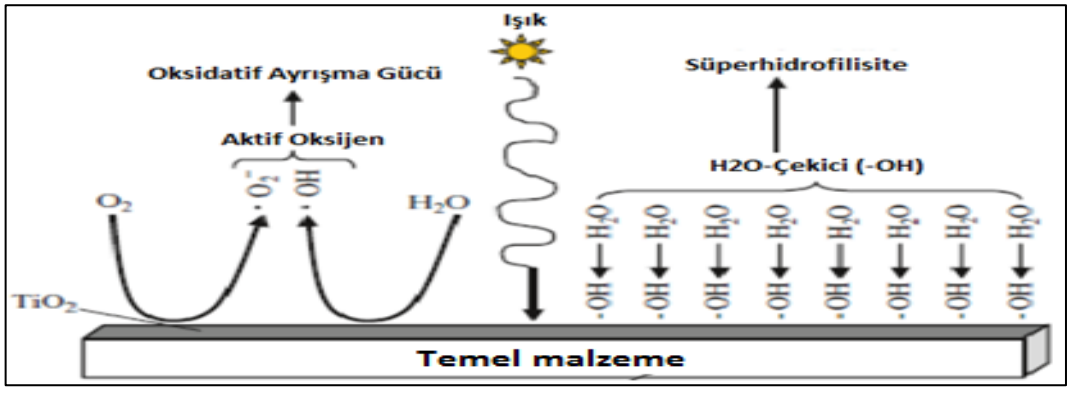
Enerji sorununa uzun vadeli bir çözümün; verimli, ucuz, çevre dostu ve coğrafi olarak yaygın olması gereken alternatif enerji kaynaklarının tanımlanmasına ve kullanılmasına bağlı olduğu açıktır. Bu gereksinimler açısından, güneş enerjisi mevcut en yenilenebilir enerji kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır. Doğada, biyolojik yaşamı sürdürmek için güneş enerjisinin kitlesel kullanımı, CO_2 ve suyu karbonhidrat ve oksijene dönüştürmek için yaklaşık 2 milyar yıl boyunca evrimleşen çeşitli fotosentetik organizmalar tarafından gerçekleştirilir. Işık enerjisini pratik yakıtlara (yapay fotosentez) verimli bir şekilde dönüştürebilen yapay sistemlerin geliştirilmesi enerji problemimizin kesin bir

çözümünü prensipte sağlayabilen büyük bir potansiyele sahip araştırma alanı olarak düşünülebilir [7]. Şekil 1.1'de görüldüğü üzere; fotokataliz, klorofilin karbondioksit ve sudan oksijen üretmek için bir katalizör görevi gördüğü mekanizmada bitkilerdeki fotosenteze benzer bir olaydır. Klorofil çok güçlü bir fotokatalizördür, fotokataliz sürecindeki fotokatalizör, fotosentez sürecindeki klorofile karşılık gelir.



Şekil 1.1 Bitkilerdeki fotosentez ve TiO_2 fotokatalizi arasındaki karşılaştırma

Titanyumdioksitin pratikte fotokataliz olarak uygulanabilirliğinin başlangıcı, 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından titanyumdioksit elektrotları üzerinde fotokatalitik su ayrıştırmalarının keşfi ile ortaya çıktı [8]. TiO_2'in yüksek oksitleyici etkisi nedeniyle 0.01 ila 10 ppm arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda bile organik ve inorganik bileşiklerin parçalanması sağlanabilir [9].



Şekil 1.2 TiO_2 fotokatalizi tarafından eş zamanlı olarak uyarılan iki olay

1. Hidroksil radikalleri (·OH) ve süperoksit iyonlarından ($\cdot O_2^-$) oluşan aktif oksijen nedeniyle fotokatalitik oksidatif bozulma gerçekleşir -Güçlü bozulma gücü etkisi.

2. Su çeken hidroksil grupları nedeniyle foto-indüklenmiş süperhidrofilikasyon-Yüksek ıslanabilirlik etkisi (Şekil 1.2).

Bu tür bir fotokataliz, floresans ışık ve çok az ultraviyole radyasyon ile de indüklenebilir. 2001 yılında, görünür ışık altında bir fotokataliz sağlamak için nitrojen katkılı TiO_2 fotokatalizörü geliştirilmiş [10] ve o zamandan beri görünür ışık ile aktivasyon çok fazla ilgi çekmektedir. Daha yakın zamanlarda ise C-katkılı fotokatalizörler geliştirildi [11]. Bu nedenle geçtiğimiz 20 yıl boyunca TiO_2 fotokatalizör veya fotokataliz teknolojisi hızla ilerlemiş ve kendi kendine temizlenebilen, hava veya su arıtımı ve antibakteriyel fonksiyonlar ile seramik karolar, bloklar, cam ve boya gibi yapı malzemelerinin geliştirilmesinde çok cazip hale gelmiştir [12].

1.2 Tezin Amacı

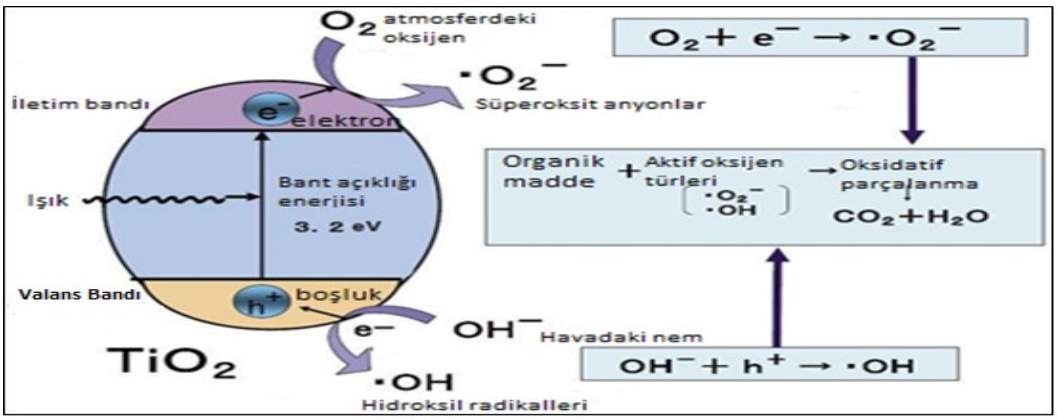
Periferal ve aksiyel sübstitüe gruplar ile sentezlenen ftalosiyanin komplekslerinin fotodinamik terapideki etkinliklerinin arttırılması, fotokimyasal ve fotofiziksel verimleri ölçülerek sübstitüe grupların verimleri nasıl etkilediği bilgisinin literatüre kazandırılması amaçlanmaktadır. Sentezlenen farklı kompleksler kapsamlı olarak incelenerek PDT üzerine etkileri tespit edilerek en iyi verimi sağlayan yapılar tespit edilerek ilerleyen çalışmalara ışık tutması amaçlanmaktadır. Ayrıca, TiO_2 yarı iletkeninin yüksek bant enerjisine (3.2 eV) sahip olmasından dolayı organik kirleticilerin parçalanması UV-bölge ışık ile sağlanıyorken bunun yerine görünür bölge ışık ile aktivasyon amaçlanmaktadır. Bu nedenle tez çalışmamda nano-TiO_2 fotokatalizörünün çeşitli ftalosiyanin bileşikleri ile nanokompozitlerinin oluşturulması ve bunun sonucunda görünür bölge ışığa duyarlı hale getirilmesi ve böylelikle görünür bölge dalgaboyuna sahip ışık etkisiyle fotokatalitik etki göstererek çevresel kirliliğe ve toplum sağlığına zarar veren başlıca etkilerden birisi olarak gösterebileceğimiz çok farklı alanlarda kullanılan boyarmaddelerden birisi olan katyonik yapılı metilen mavisinin en kısa sürede ve en verimli oranda parçalanması amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Ftalosiyanin komplekslerinin vücut sıvısına doğrudan uygulanabilmeleri için suda çözünür hale getirilmesi fotodinamik terapide büyük önem arz etmektedir. Suda

yüksek çözünürlük sağlanması fotoduyarlılaştırıcı kompleksler için avantaj yaratmasına karşın, su ortamında meydana gelebilecek agregasyon bir dezavantaj olarak görülmektedir. Agregasyon, ftalosiyanin komplekslerinin aksiyel ve periferal sübstitüsyonu sonucunda çözünürlüklerinin arttırılması ile azaltılabilir. Bu nedenle tez çalışmamda merkez metal iyonu ile koordine edilmiş aksiyel sübstitüe karboksil fonksiyonel gruplara sahip yeni Si(IV) (Pc1 ve Pc2) ftalosiyanin komplekslerinin ve periferal sübstitüe karboksil fonksiyonel gruplara sahip yeni Zn(II) (Pc4) ftalosiyanin sentezi ile agregasyonun azaltılabileceği düşünülmektedir.

TiO_2 fotokatalizörlerinin metal içeren ftalosiyaninler ile kompozitlerinin oluşturulması sonucunda daha düşük enerjili ışınlarla duyarlaştırılabilen fotokatalizörlerin üretimi ve görünür ışık altında fotokatalitik çalışmaların uygulanması oldukça önemlidir. Pc-TiO_2 nanokompozitler ile daha yüksek dalga boylu ışınların varlığında elektronlar titanyumdioksitin valans bandından iletim bandına uyarılır. Bu kuvvetli pozitif boşluklar daha sonra suyu reaktif oksijen türlerine (ROS) yükseltger. Bu moleküller, organik maddelerin yapısını bozarak parçalanmalarını sağlayan süperoksit anyonları ve hidroksil radikallerini içerir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 TiO_2'nin reaktif oksijen üretim şeması

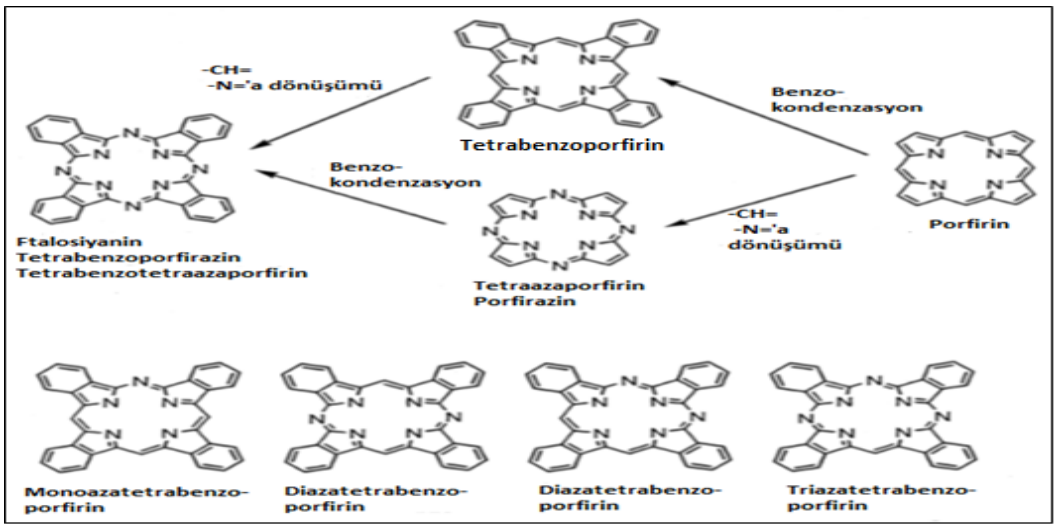
Saf titanyumdioksit bileşiğinin organik maddeler üzerinde ki fotobozunma etkilerinin farklı metal merkezli ve periferal sübstitüe ftalosiyaninler ile nano titanyumdioksit bileşiğinin yapmış oldukları kompozitler sayesinde titanyumdioksitin 3,2 eV olan geniş bant boşluğunun görünür bölge ışınlarıyla aktif olabilecek şekilde geliştirilebileceği ve bu sayede titanyumdioksitin görünür ışık altında fotokatalitik etkinliğinin artacağı öngörülmektedir.

BÖLÜM 2

FTALOSİYANİNLER

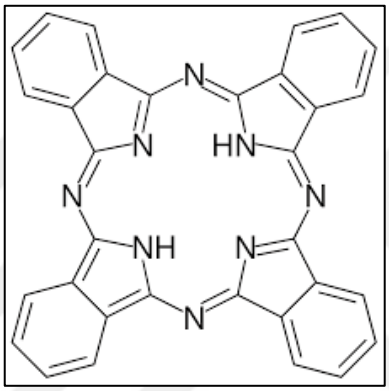
2.1 Ftalosiyanin Komplekslerinin Keşfi ve Yapısı

Yirminci yüzyılın ilk yarısında, yeni organik boya sınıfları ve pigmentler keşfedilmeye devam etti. Muhtemelen en önemli keşif, mavi ve yeşil renkli organik pigmentlerin en önemli grubunu oluşturan ftalosiyaninlerin keşfidir. Yıllar boyunca geliştirilen hemen hemen her yeni kromofor türünde olduğu gibi, ftalosiyaninlerin keşfide rastlantısal olmuştur [13], [14]. Ftalimidin endüstriyel üretiminde safsızlık olarak keşfedilen ftalosiyanin, sık sık porfirin ailesinin doğal bir üyesi olarak kabul edilen bir bileşiktir (Şekil 2.1.). Birçok önemli biyomolekülün bileşenleri olan porfirinler, Fischer'den bu yana organik sentez kimyacılarının sıkça çalıştığı bir alan olmuştur [15]. Aksine, ftalosiyaninler birçok faydalı özelliği barındırmasına rağmen, hayatın hassas mekanizmalarında yer almadıklarından dolayı yoğun bir dikkat çekmediler [16], [17], [18], [19], [20].



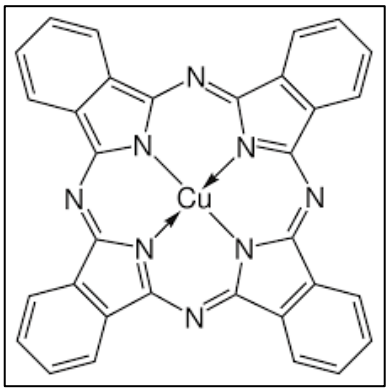
Şekil 2.1 Ftalosiyaninlerin çeşitli porfirin kompleksleri ile ilişkisi

Linstead'in öncü çalışmalarından sonraki on yıllar boyunca [21-24] ftalosiyanin ve türevlerinin sentezi, bu yapıların koordinasyon kimyasını araştırmak [25], [26] ve bir renklendirici olarak [27], [28], [29] özelliklerinden faydalanmak için kimya endüstrisindeki "ilkel mekanikleri" inorganik alanındaki meslektaşlarına bırakan organik kimyacılar tarafından göz ardı edildi. Ftalosiyanin olarak adlandırılan yapı, ilk olarak bazı orto-(1,2)-disübstitüe benzen türevlerinin kimyasal üretiminde renkli bir yan ürün olarak gözlendi. 1907'de, South Metropolitan Gaz Şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac, 2-siyanobenzamidin hazırlanması sırasında çözünmeyen koyu renkli bir madde bildirdi [30]. Bu bileşik metalsiz ftalosiyanindi (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Metalsiz ftalosiyanin moleküler yapısı

Benzer şekilde 1927 yılında, Fribourg Üniversitesinde Henri de Diesbach ve Edmond von der Weid, 1,2-dibromobenzen'in bakır(I)siyanür ile pridin içerisinde sekiz saat geri soğutucu altında kaynatılması sonrasında, makul bir verimle son derece kararlı olan mavi renkli bir maddeyi bildirdiler [31]. Bu madde bakır ftalosiyaninin ilk hazırlanışıydı (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Bakır ftalosiyaninin moleküler yapısı

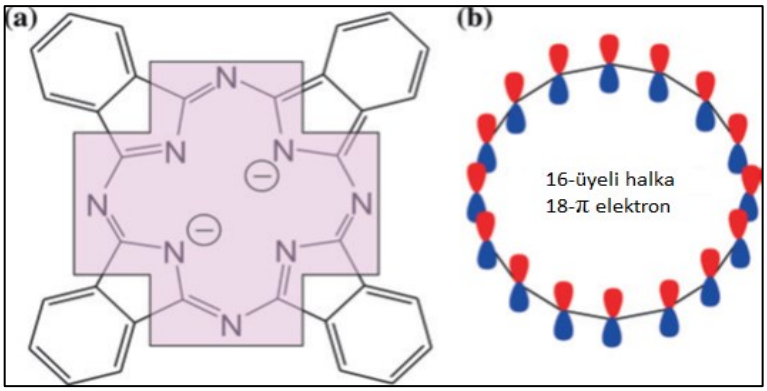
Sonunda ftalosiyanin yapısının tam olarak aydınlatılmasına yol açan olaylar zinciri, 1928 yılında Scottish Dyes'ın (daha sonra Imperial Chemical Industry, ICI, oldu) Grangemouth fabrikasında ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması sonrasında başladı [27], [28]. Proses, cam kaplı çelik kazanlarda, erimiş ftalik anhidrit içerisinden amonyak geçirilmesini içeriyordu. Belirli üretim partilerinde erimiş imid içerisinde koyu mavi renkli bir maddenin izleri bulundu. Bu madde kararlı, kristal yapılı ve konsantre sülfürik asit ile muamele edildiğinde bile giderilmeyen demir içermekteydi. Cam kaplı reaksiyon kazanının cam kaplaması çatlamış, dış çelik kaplama reaksiyona maruz kalarak kararlı ve çözünmeyen mavi-yeşil renkli bir maddenin oluşmasına neden olmuştur. Bu maddenin doğru zamanda ve doğru yerde oluştuğu düşünülebilir. Zira Scottish Dyes'in faaliyet alanı boyarmaddelerdi ve ticari çıkarları nedeniyle madde Dandridge ve Dunsworth adındaki iki araştırmacı tarafından incelendi. Ön çalışmalar, demir içeren bu yan ürünün bir pigment olarak potansiyele sahip olduğunu ortaya koydu. Maddenin akademik olarak ilgi çekici olduğu ortaya çıktığında, araştırılmasına 1929 yılında Profesör J. F. Thorpe ve ICI'nin Boyarmadde Grubu araştırma komitesi aracılığı ile başlandı [32].

Profesör Jocelyn F. Thorpe maddeyi yeni görevlendirilmiş dikkat çekici bir öğretim üyesi olan Reginald P. Linstead'e (1902-1966), "akademik değerinin olabileceği düşüncesiyle" verdi. Ftalosiyaninlerin yapısının aydınlatılması ise Linstead tarafından ftalosiyanin sisteminin kimyası ile ilgili yaptığı öncü araştırmalar sonucunda gerçekleşti. Şu anda bildiğimiz yapı ilk olarak, moleküler formülleri belirlenen bir dizi metal ftalosiyanin analizini ve bozunma ürünlerinin üzerine yapılan araştırılmalardan elde edildi. Linstead, dört iminoizoindolin ünitesinden oluşan yüksek oranda simetrik, 18 π-elektronlu aromatik makrosikliğin (ftalosiyanin), doğru yapısına ulaşmak için moleküler kütle tayini ve oksidatif bozunma gibi elemental analizin bir birleşimini kullanmıştır [32]. Böylelikle, Linstead ve ICI arasında, ftalosiyaninin yapısını ve bazı metal türevlerinin sentezini tanımlayan Journal of The Chemical Society'de altı makalenin yayınlanmasıyla sonuçlanan bir iş birliği başladı [21], [33-37].

Ftalosiyaninlerin, doğal olarak meydana gelen porfirin halka sistemi ile yakından ilişkili olduğu, dört benzo alt birimi ve dört mezo pozisyonunun her birinde azot atomları olan farklılıklarından bahsedilmişti. Linstead, çeşitli ftalik asit türevli başlatıcıları ve siyanin (mavi) ile bağlantıyı vurgulamak için, ftal- ön ekinin, aslında naftadan gelmekte, bir birleşimi olarak ftalosiyanin adını öne sürdü. Yapısal açıklamaya ek olarak, Linstead'in başlangıçtaki çalışmaları 2-siyanobenzamid ve ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin hazırlanması için deneysel detayları içermektedir [32]. Ftalosiyaninler daha sonra, yoğun ve parlak renkleri, yüksek kararlılıkları ve benzersiz moleküler yapısı nedeniyle, en çok çalışılan bileşik sınıflarından biri olarak ortaya çıkmıştır.

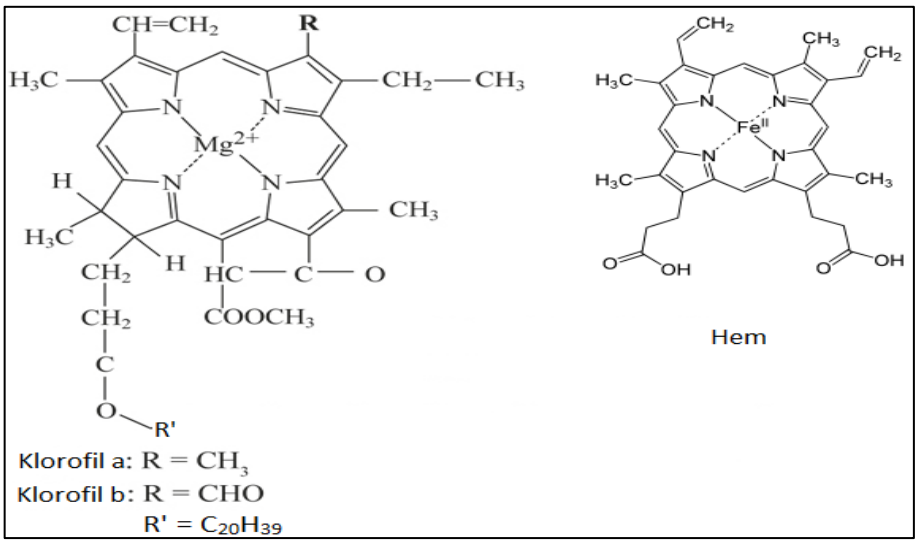
Linstead'in diğer sentetik zorluklara yönelmesinden sonra ftalosiyaninlerin sentezine akademik ilgi geriledi. Muhtemeldir ki ana yapının dikkate değer düşük çözünürlüğü potansiyel araştırmacıları vazgeçirmiştir. 1960'larda Luk'yanets (Rusya) grubu, ftalosiyaninlerin hazırlanmasında organik sentez tekniklerini yeniden uygulamaya başladı ve son derece yüksek çözünürlüğe sahip birçok ftalosiyanin türevinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. 1980'ler de Fransa (Simon), Almanya (Hanack, Wohrle), Kanada (Leznoff), Hollanda (Nolte), Japonya (Kobayashi), İspanya (Torres), Türkiye (Bekaroğlu), İngiltere (Cook) ve Amerika (Snow)'daki birçok grup bu alandaki araştırmaya katıldı. Bu araştırma grupları ve günümüzde halen dünya çapında çalışan birçok araştırmacı, isteğe özel olarak hazırlanan özellikleri ile (örneğin; çözünürlük, ışık absorpsiyonu, film oluşturma, vb.) bir diğer tanımlamayla, ısmarlama ftalosiyanin türevleri hazırlamak için sentetik kimyayı kullanmaktadır. Bununla birlikte, günümüzde ftalosiyanin türevlerini hazırlamak için kullanılan ana reaksiyonların aslında, bazı pratik değişiklikler olmasına rağmen 1930'larda Linstead, Wyler ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilenler olduğu dikkate alınmalıdır [32].

Tetrabenzoporfirinintetraaza türevi olarak düşünülebilen 18-π elektrona sahip, aromatik ftalosiyanin sistemi düzlemseldir, dört nitrojen atomu ile birbirine bağlanan 16 üyeli, bir alternatif karbon ve azot atomu halkası oluşturan dört izoindol ünitesinden oluşur (Şekil 2.4). Ftalosiyaninler; porfirinler ile birlikte, genel olarak aza[18]annulenler olarak adlandırılırlar, annulen terimi, methin grupların bir konjuge siklik sistemini ifade eder [13].



Şekil 2.4 (a) Bir ftalosiyanin molekülünde en içteki 16 üyeli halka; (b) başlangıç modeli olarak ideal siklik polien dianyonu

Ftalosiyaninler, periyodik tablodaki metallerin bir çoğundan türetilmiş, bir merkezi metal atomu içeren çok farklı yapılarda sentezlenebilirler. Merkezi metal atomu kare düzlem simetriye sahiptir. Ftalosiyaninler, porfirin türevleri olan doğal pigmentler klorofil ve Hem ile (hemoglobinin ve diğer bazı biyolojik moleküllerin protein olmayan kısmını oluşturan porfirin sınıfının demir içeren bir bileşiği) yapısal olarak ilişkilidir (Şekil 2.5). Bununla birlikte, sınırlı kararlılığa sahip olan bu doğal renklendiricilerden farklı olarak, ftalosiyaninler olağanüstü kararlılık sergilerler ve muhtemelen tüm sentetik organik renklendiricilerin en kararlı olanlarıdır [13]. Bu yüksek kararlılığı gösteren özellikler arasında, malzemenin 500 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bile bozunmadan süblimleşebilmesi ve konsantre sülfürik asitte parçalanma olmadan çözünmesi yer alır.



Şekil 2.5 Klorofil a ve b ile Hem'in moleküler yapısı

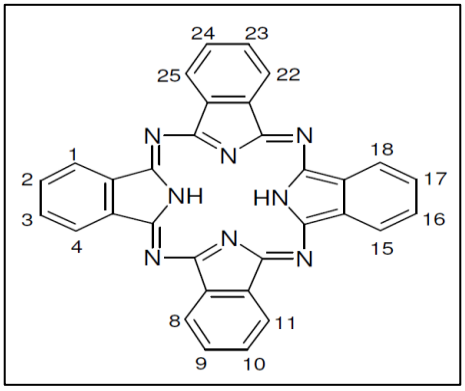
2.1.1 Ftalosiyanin Komplekslerinin Adlandırılması

Ftalosiyanin kompleks sisteminde sübstitüsyon için benzen molekülleri üzerinde 16 uygun nokta bulunmaktadır (Şekil 2.6). 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ise periferal olmayan (np) noktalardadır. Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel sübstitüsyon ise "a" kısaltmasını ile gösterilir. t- kısaltması ise genellikle dört izomerden meydana gelen periferal olarak tetra-sübstitüe bir ftalosiyanini ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H_2Pc-t-tb şeklinde kısaltılır. Pc kısaltmasından sonra komplekse bağlanan sübstitüentler bulunur.

a-(L)$_n$MPc-p/np

- Sübstitüentlerin konumları, t: tetra(periferal), op:oktaperiferal
- Pc: Ftalosiyanin, NPc: Naftlosiyanin
- Merkez katyon
- Merkez katyona bağlı aksiyel (a) ligantlar (L)

Bazı maddeler okta(o)-sübstitüe ftalosiyaninlerden oluşmuş olup periferal ve periferal olmayan sübstitüentlerin ikisini de taşırlar. Bu maddeler sırasıyla Op (Oktasübstitüte periferal) ve Onp (Oktasübstitüe nonperiferal) şeklinde kısaltmalarla gösterilirler. Kısaltılmış yapıdaki iyonlar merkez metal atomuna bağlı olan aksiyel ligandlardan sonra yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadodesiloksiftalosiyaninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)$_2$Si:Pc-op-OC$_{12}$ olarak kısaltılır.



Şekil 2.6 Ftalosiyanin kompleksinin numaralandırılması

2.2 Ftalosiyanin Komplekslerinin Karakteristik Özellikleri

2.2.1 Kimyasal Özellikleri

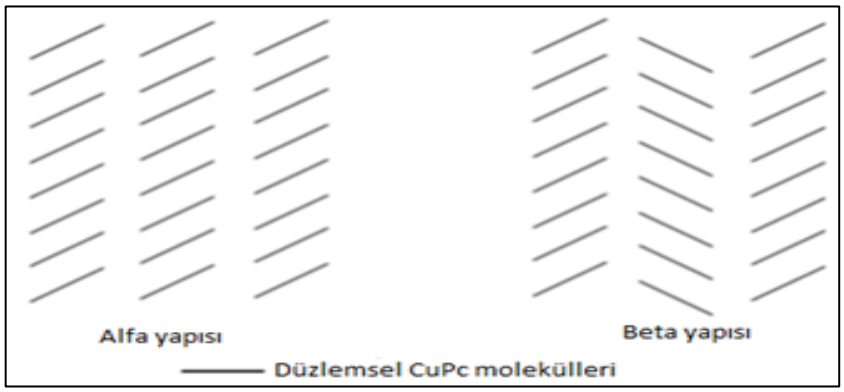
Farklı ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu ile çeşitli sübstitüe aromatik sistemlere sahip ftalosiyaninler oluşturulur [38]. Metalsiz ftalosiyanin ligandları, ftalonitrillerin ve diğer ftalosiyanin başlangıç materyallerinin metal alkolatlar ile tepkimesi sonucu oluşan kararsız alkali ve toprak alkali metal komplekslerinin demetalasyonu yoluyla hazırlanması eğilimindedir [25,39]. Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve muhtemelen ftalosiyanin başlatıcıların veya reaktif ara maddelerin adım adım polimerizasyonunu, ardından makrosikliğe merkezi metal iyonunun koordinasyonunu ve halka kapanmasını içerir [25], [39-43]. Halka kapanması sadece metal iyonunun template etkisiyle ve koordinasyonun içerdiği doğal kararlılıkla değil, aynı zamanda ftalosiyanin makrosikliğinin oluşumuyla ilgili termodinamik kararlılık ve ilave aromatiklik ile de yürütülür. Ftalosiyanin sisteminin aromatik karakteri, benzen için olandan 15 kat daha büyük olan manyetik anizotropisi ile açıkça kanıtlanmaktadır [44].

Kimyasal sentez yoluyla moleküler sistemlerin tasarımı, sınır yörüngesindeki enerji seviyeleri, kristal yapısı ve fiziksel özellikleri üzerinde kesin kontrol sağlar [45]. Bu değişiklikleri malzeme sistemlerine dönüştürme yeteneği molekülün davranışını bir yönüyle bilinçli olarak değiştirmesinin beklenmeyen etkilere sahip olabildiği gibi, yeni bir dizi sorun da ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) veya en düşük boş moleküler orbital (LUMO) durumlarının konumlarını değiştirmek için bir ftalosiyanin halkası etrafına elektron çekci subsitiüent olarak flor atomlarının eklenmesi, agregasyonu büyük ölçüde değiştirebilir [46], [47], [48].

2.2.2 Fiziksel Özellikleri

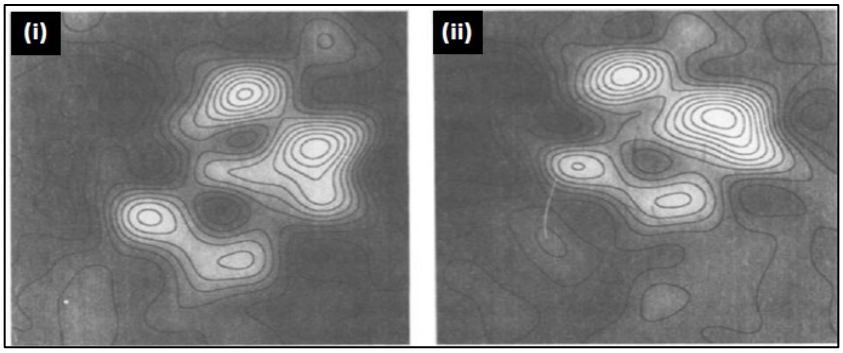
Büyük aromatik moleküllerde kristal yapısını etkilemek için yapılan aksiyel subsitüentlerdeki değişiklikler, transistörler gibi cihazlarda yük taşıma performansını etkileyebilir. Kimyasal veya fiziksel değişiklikler yapılmadan ve değerlendirilmeden önce, her bir malzeme sistemi kimyasal, elektronik ve yapısal bir bakış açısıyla anlaşılmalıdır. Bu amaçla çok sayıda araştırma, ultra yüksek vakumda hazırlanan ve muhafaza edilen filmlere çoklu teknik karakterizasyonunun etkili bir şekilde uygulanmasını içermektedir [49]. Örneğin bakır ftalosiyanin (CuPc), bir malzemenin farklı kristal yapısal düzenlemeleri veya fazları benimseme yeteneğini ifade eden polimorfizm sergiler. En önemli kristal fazlar α- ve β-formlarıdır. İki form farklı tonlar sergiler, α-form kırmızımsı-mavi, β-formu ise yeşilimsi mavidir. β-formu, özellikle organik çözücülere karşı daha kararlı formdur. α-formu örneğin, tek bir klor substitüe dahil edilmesiyle stabilize edilmedikçe belirli çözücülerin varlığında, tondaki meydana gelen değişiklik ile β-formuna dönüşme eğilimindedir.

α- ve β-fazları arasında basitleştirilmiş yapısal bir karşılaştırma Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Her iki durumda da, moleküller esas olarak $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleri ile tanımlanan moleküller arası etkileşimlere sahip yığınlar halinde düzenlenmiştir. β-CuPc, kristal yapısındaki moleküllerinin 'balıksırtı' düzenlemesinde, her molekülün merkezindeki bakır atomunun, çarpık bir oktahedron oluşturan bitişik moleküllerdeki azot atomlarına koordine edildiği bir koordinasyon geometrisine sahip olduğu öne sürülmüştür.



Şekil 2.7 Bakır ftalosiyaninin (CuPc) polimorfizmi

Ftalosiyaninlerin ilk moleküler çözünürlüklü görüntüleri (Şekil 2.8) Gimzewski ve arkadaşları tarafından Zürih'teki IBM araştırma laboratuarlarında elde edilen sonuçlardan yayınlanmıştır [48].

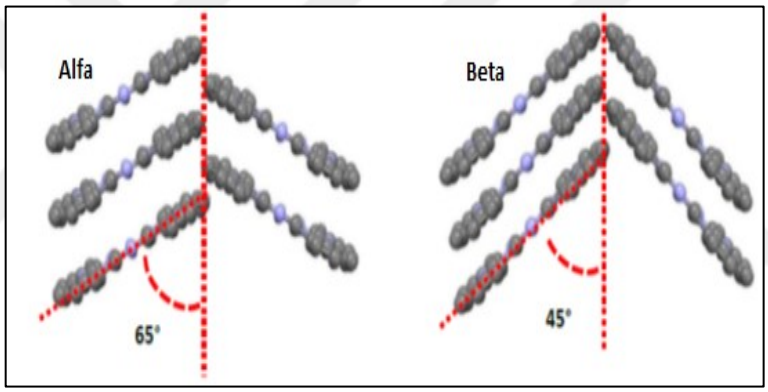


Şekil 2.8 STM çizgi haritası. Tek bir CuPc molekülünün piezo sapması için düzeltme, öncesi (i) ve sonrası (ii)

Ftalosiyaninlerin STM (taramalı tünelleme mikroskobu) görüntülerinin bulunduğu önemli teorik çalışmalar bölgesel yoğunluk durumu yaklaşımı kullanılarak simüle edilmiştir. Hesaplamalar, STM ucu tarafından görüntülendiğinde CuPc molekülünün merkezinde bir “boşluk” öngörmüştür. Ftalosiyanin ligandının LUMO'su, Fermi enerjisinden çok daha fazla olan (yaklaşık 1eV), bakır atomu üzerine mekezlenmiş olan dolu ve dolmamış orbitaller tarafından açıklanmıştır. Ftalosiyanin materyallerinin kristal yapı tayini, yaygın olarak araştırılmış, karmaşık ve çoğu zaman değişken bir araştırma alanıdır. Bunlardan bazıları, hazırlama koşullarına oldukça hassas olan büyük moleküllerin kristalografisi ile ilgili zorluklardan kaynaklanmaktadır ve benzer kristal yapılar üzerinde birkaç küçük farklılık sergilenir [48].

Ftalosiyanin kristal yapıları gibi bir bilgi, toz kırınım deneylerinden atomik konumlar olmaksızın, tek kristal birim hücrelerinden dolu yapıların bir karışımıdır ve kimyasal benzerliklerinden dolayı izo-yapısal olduğu varsayılan moleküllere kıyasla bir çıkarım yapılabilir [50]. Moleküler yapı, organik elektronikte kullanım için bir materyalin anlaşılmasında hayati öneme sahipken, moleküllerin bir kristal veya film içindeki katı hal düzenlenmesi, yük transferi gibi özellikler açısından eşit öneme sahiptir. İlk kristal yapılar, Robertson ve arkadaşları tarafından süblimasyon ile hazırlanan kristallerin metalsiz, nikel, bakır ve platin ftalosiyanin türevlerinin tek kristallerinden anlaşılmıştır [51].

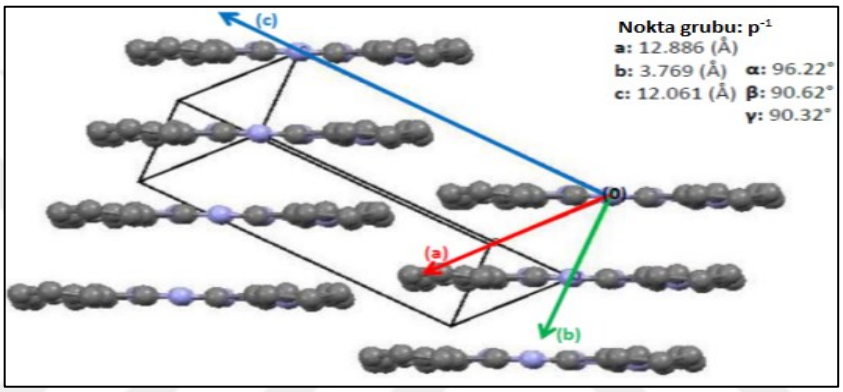
Mevcut ekipman ve analiz yöntemlerinin nispi basitliğinden dolayı atomik pozisyonlar oluşturulamamış olsada, herbir durumda birim hücre parametreleri belirlenmiştir. Geçiş metal merkezli ftalosiyaninler, X-ışını kırınımı ile kapsamlı bir şekilde çalışılmış, ancak büyük tek kristal örneklerin sonuçları, yöntemin hazırlanmasındaki zorluklardan dolayı önemli ölçüde değişmiştir [48]. Çok çalışılmış küçük moleküllü yarı iletken ftalosiyaninlerden birisi de bakır(II) ftalosiyanindir. Robertson, CuPc'nin orijinal deneylerinden $P2_1a$ simetrisi ile monoklinik olduğunu ve yüksek en-boy oranına sahip iğneler oluşturmak için kristallerde b ekseni (yüz yüze moleküler istifleme yönüne karşılık gelen) boyunca uzama eğilimi olduğunu bulmuştur. Birim hücrenin, moleküler eksen boyunca bakıldığında bir "balıksırtı" istifleme düzenlemesi (Şekil 2.9) oluşturmak üzere birbirine göre bir iç eğim açısı ile kare simetriye sahip iki düz molekül içerdiği bulunmuştur [52].



Şekil 2.9 Robertson tarafından bildirilen CuPc kristal yapısının rapor edilen alfa ve beta modifikasyonlarında moleküler istiflenme şeması (moleküler düzlem boyunca bakıldığında)

1968'de Brown ve arkadaşları, atomik pozisyonların hesaplanmasını sağlayan tek kristallere dayalı yapısal bir düzeltme yayınladı [53]. Bir kez daha, b ekseni boyunca kristali uzatmak için büyüme alışkanlığı eğilimi not edilmiş ve eğik bir balıksırtı yapısına sahip iki moleküllü bir birim hücre gözlemlenmiştir. Bu noktada sadece iki önemli çalışma yayınlanmışken, söz konusu belirli çoklu kristaller için birim hücrenin hacmi ve boyutları üzerinde benzer sonuçlar bulunmuştur. Aynı zamanda birim hücre içindeki moleküler düzlemlerin balıksırtı düzenlemesi olduğuda aynı sonuçlar ile teyit edilmiştir.

MPc kristal yapıları için önerilen çok çeşitli yapılar ve isimlendirmeler, çeşitli istifleme motifleri, moleküllerarası boşluklar ve orbital örtüşmeler 2003 yılına kadar literatürde çokca sunulmuştur. Yukarıda bahsedildiği gibi CuPc'nin beta düzenlenmesi, tek kristaller üzerinde yapılan XRD deneyleri ile tamamen karakterize edilmiştir. Alfa polimorfu, PtPc ve CuPc'nin aynı yapıyı paylaştığı varsayımıyla alkali halojenür substratlar üzerinde büyütülmüş kalın filmlerinin TEM analizleri ile kısmen analiz edilmiştir. Hoshino'nun SAED (seçilmiş alan elektron kırınımı) modelleri, balıksırtı düzenlenmesinden ziyade, moleküllerin kaymalı paralel istiflerde düzenlendiğini ileri sürdü [48].



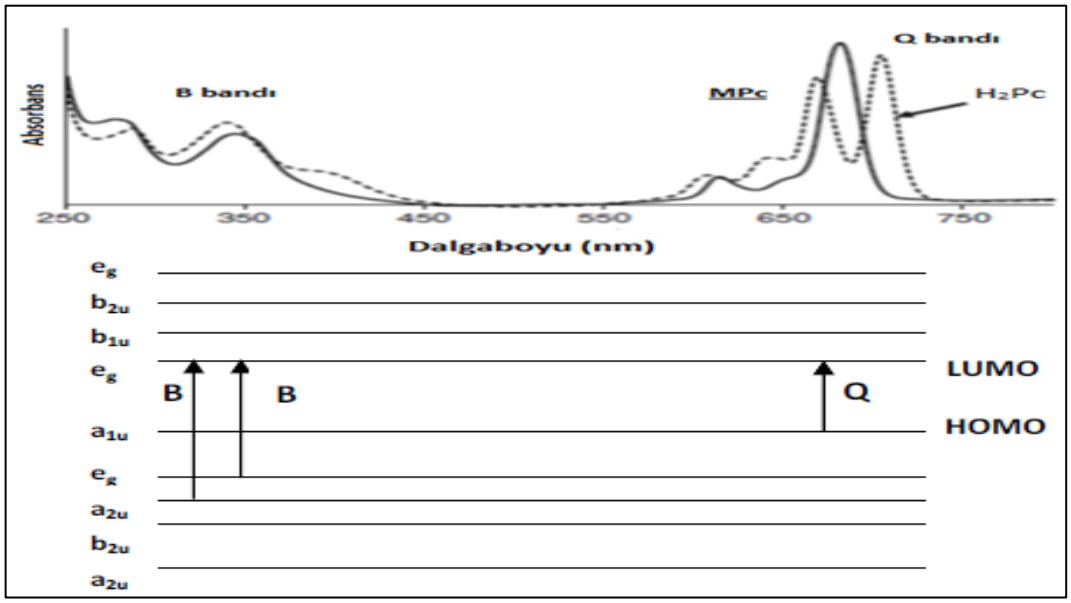
Şekil 2.10 Düzenlenmiş CuPC kristal yapısının görselleştirilmesi [54]

Kafes sabitleri, her bir birim hücrede tek bir molekülün bulunduğunu ortaya koydu. Böylece her molekül, kristal içinde aynı göreceli yönlendirmeye sahip olmalıdır düşüncesiyle düzlemsel ftalosiyanin moleküllerine geniş ölçüde uygulanabilecek, literatürde öne sürülenlerin aksine, dört benzersiz istifleme motifi tanımlanmıştır. Bununla birlikte, daha yakın tarihli pek çok makale, bu çıkarımı tanımamakta, filmlerde ve kristallerde orijinal alfa ve beta tabakalarına atıfta bulunmaktadır. Bu, ftalosiyaninlerin kristalografisinin kafa karıştırıcı hale gelmesinin açık bir örneğidir ve ftalosiyanin materyallerinin, özellikle yük transfer gibi kristal yapısına bağlı olan özelliklerin, cihazlarda uygulandıklarında analizini zorlaştırmaktadır [48].

2.2.3 Spektroskopik Özellikleri

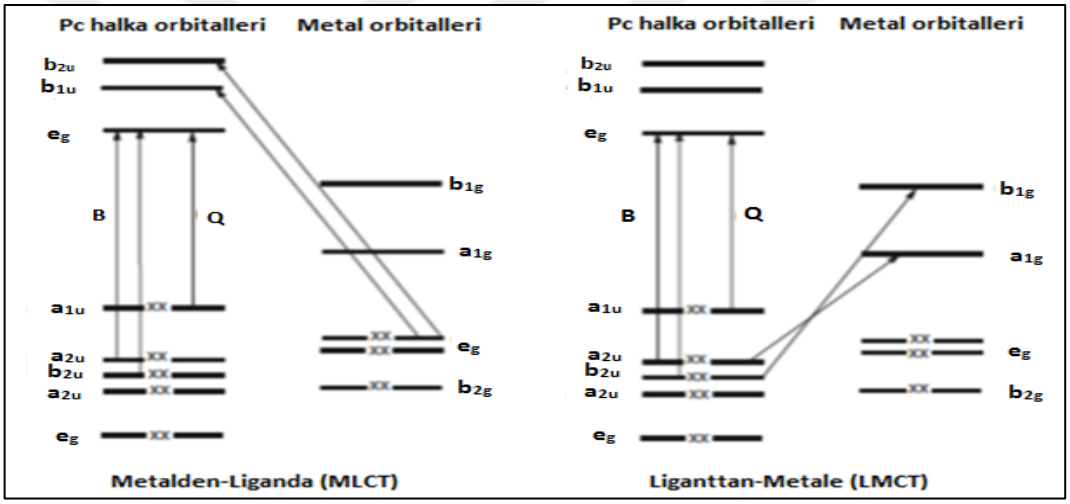
Valans bağ (rezonans) yaklaşımı, ftalosiyanin bileşiklerinin renklerini açıklamakta çok kolay uygulanamaz [13]. Ftalosiyaninler ve yapısal olarak ilgili sistemler, moleküler orbital yöntemlerle teorik olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve ab initio (’baştan sona’ anlamına gelen Latince bir terim) hesapları sayesinde yarı-ampirik yöntemlerden sistemin moleküler yapısı ve ışık absorplama özellikleri hakkında başarılı bir açıklama sağlanmıştır [55], [56], [57], [58].

Bu alt başlıkta, ftalosiyaninlerin optik absorpsiyon spektrumlarının teorik altyapısı, moleküler orbitallerine dayanılarak açıklanmaktadır. Solvent molekülleri ile etkileşimlerin dikkate alınması gerektiği doğrudur, bununla birlikte, kullanılan çözücü ilgili ftalosiyaninlerle belirli bir kimyasal reaksiyona katılmadığı ve indüklenmediği sürece ihmal edilebilir olarak kabul edilmektedir. Metal içeren ftalosiyaninler genelde parlak ve yoğun renkler gösterir [13]. MPc komplekslerinin spektrumları, Q bandı olarak adlandırılan 670 nm'ye yakın karakteristik bölgede yoğun bir absorpsiyon bandı ve Soret veya B bandı olarak adlandırılan 340 nm'ye yakın bölgede daha zayıf bir banttan oluşur (Şekil 2.11). Her ikisinde de π→π* geçişleri vardır. Daha yüksek enerjilerde, UV transparan çözücülerde ek π→π* geçişler (N, L ve C, artan enerji) gözlemlenebilir [59].



Şekil 2.11 Metal içermeyen ve metal içeren ftalosiyaninlerin tipik absorpsiyon spektrumları

Metal içermeyen ftalosiyaninler D_{2h} simetrisindedir. Molekülün düzlemini koruyan metalleme, simetriyi D_{4h}'ye arttırır. Yapının merkezi boşluğunun içerisine bir metal iyonunun girmesi, Q bandında hafif bir maviye kayma meydana getirecektir. Bu maviye kayma, metal iyonunun bağlanması ile elektron yoğunluğunun azalması sonucu oluşur. Metal iyonunun elektronegatifliği arttıkça maviye kaymanın daha fazla olduğu kanıtlanmıştır. Q bandı ise, A_{1u} simetrisinin temel durumundan e_u simetri olan ilk uyarılmış duruma geçişten kaynaklanmaktadır (Şekil 2.12). Geçiş metalleri için metal d orbitalleri, Pc ligandının HOMO ve LUMO'su arasında olabilir. Bu, metalden liganda (MLCT) veya liganttan metale (LMCT) yük transfer geçişlerine neden olabilir, (Şekil 2.12). Yük transferi absorpsiyon bantları, genel olarak B ve Q bantları arasında ve yakın IR bölgesinde meydana gelir [60].



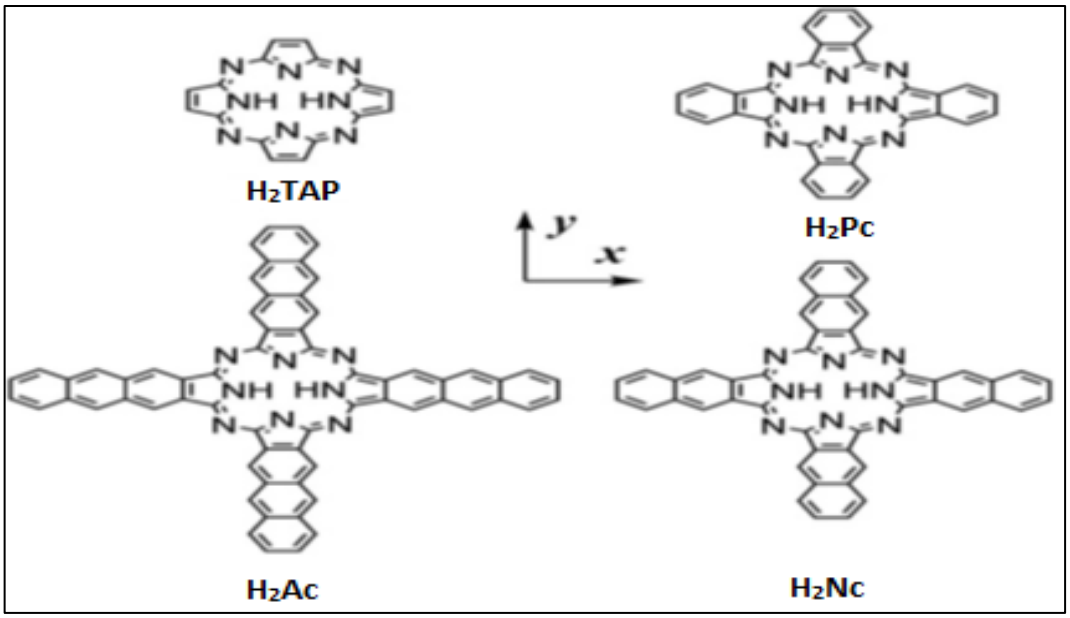
Şekil 2.12 Gouterman'ın atomik orbital modelin dört yörüngesel doğrusal kombinasyonu

Ftalosiyaninlerde absorpsiyon bantlarının pozisyonları; merkezi metal, eksenel ligant bağlanması, çözücüler, periferal ve periferal olmayan sübstitüsyon, agregasyon ve konjugasyonun uzaması ile belirli ölçülerde etkilenir [61], [62]. Eksenel bağlanma genel olarak sadece Q bandında küçük bir kaymaya neden olur. Ftalosiyanin ve diğer porfirazin moleküllerinin simetrisinin azaltılması, Q bandının yarılmasına (veya genişlemesine) neden olur [63]. Spektrumların yarılması, çeşitli ölçülerde LUMO'nun dejenerasyonunun kaldırılmasına bağlıdır. Pc ve eksenel ligandlar arasında etkileşime neden olan eksenel bağlanma, TiOPc'de Q bandın yarılmasına neden olur [64]. Bununla birlikte, metal içeren ftalosiyaninlerin ilgili spektrumları, metal içermeyen yapı ile

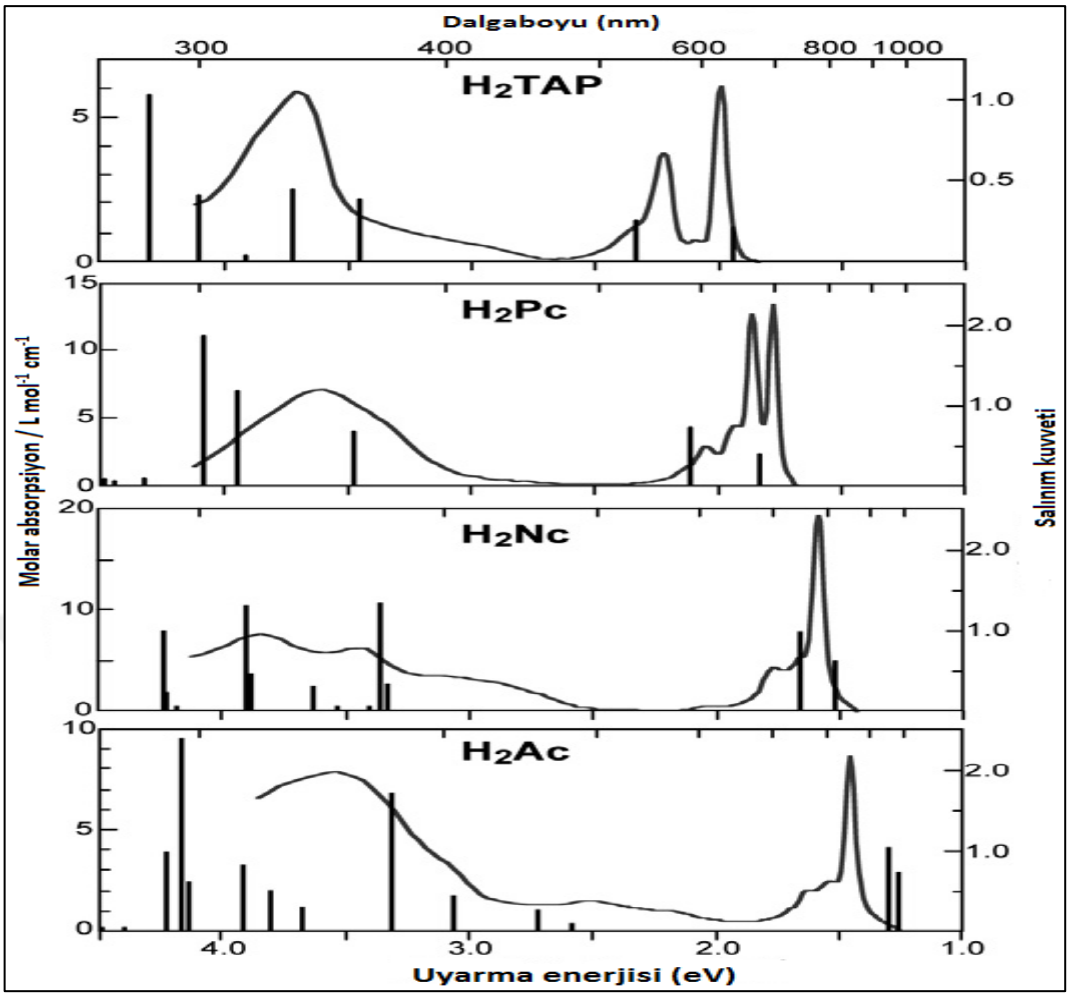
karşılaştırıldığında daha yüksek simetri ile açıklanmış olan tek bir dar ana absorpsiyon bandını göstermekte ve renklerinin şiddeti ve parlaklığı bu absorpsiyonun bir özelliği olarak açıklanmaktadır. Geleneksel ftalosiyanin boyaların ve pigmentlerin renkleri, son yıllarda, absorpsiyonu spektrumun yakın-kızılötesi bölgesine uzatılmış olan çeşitli türevlerinin geliştirilmesine rağmen, mavi ve yeşil renkler ile sınırlıdır.

2.2.3.1 Halka Genişlemesi

Ftalosiyaninlerde π konjugasyonun genişlemesinin (Şekil 2.13) Q bandını kırmızıya kaydırdığı bilinmektedir [63], [65], [66]. Metalsiz tetraazaporfirin (H_2TAP), metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc), metalsiz naftalosiyanin (H_2Nc) ve metalsiz antrosiyanin (H_2Ac) moleküler yapıları Şekil 2.13 de gösterilmiştir [67]. Konjugasyon sisteminin uzaması, mavi-yeşilden, kırmızı, kahverengi veya moru da kapsayan renklerde bir değişime neden olabilir. Ftalosiyanin türevleri, Nc(naftalosiyanin), BHc(benzohelisenosiyanin) ve Hc(helisenosiyanin), uzatılmış makrosikliklerinden dolayı genel olarak MPc'ye kıyasla kırmızıya kayan Q bantlarını göstermektedir. Hc kompleksleri, bükülmüş naftil gruplarından kaynaklanan kesik bir konjugasyon nedeniyle uygun Nc türevlerine kıyasla daha küçük kayma gösterir. Bununla birlikte, Nc, Hc ve BHc moleküllerinin kararlılıkları, genel olarak ftalosiyaninlere (Pc) kıyasla düşüktür [59].

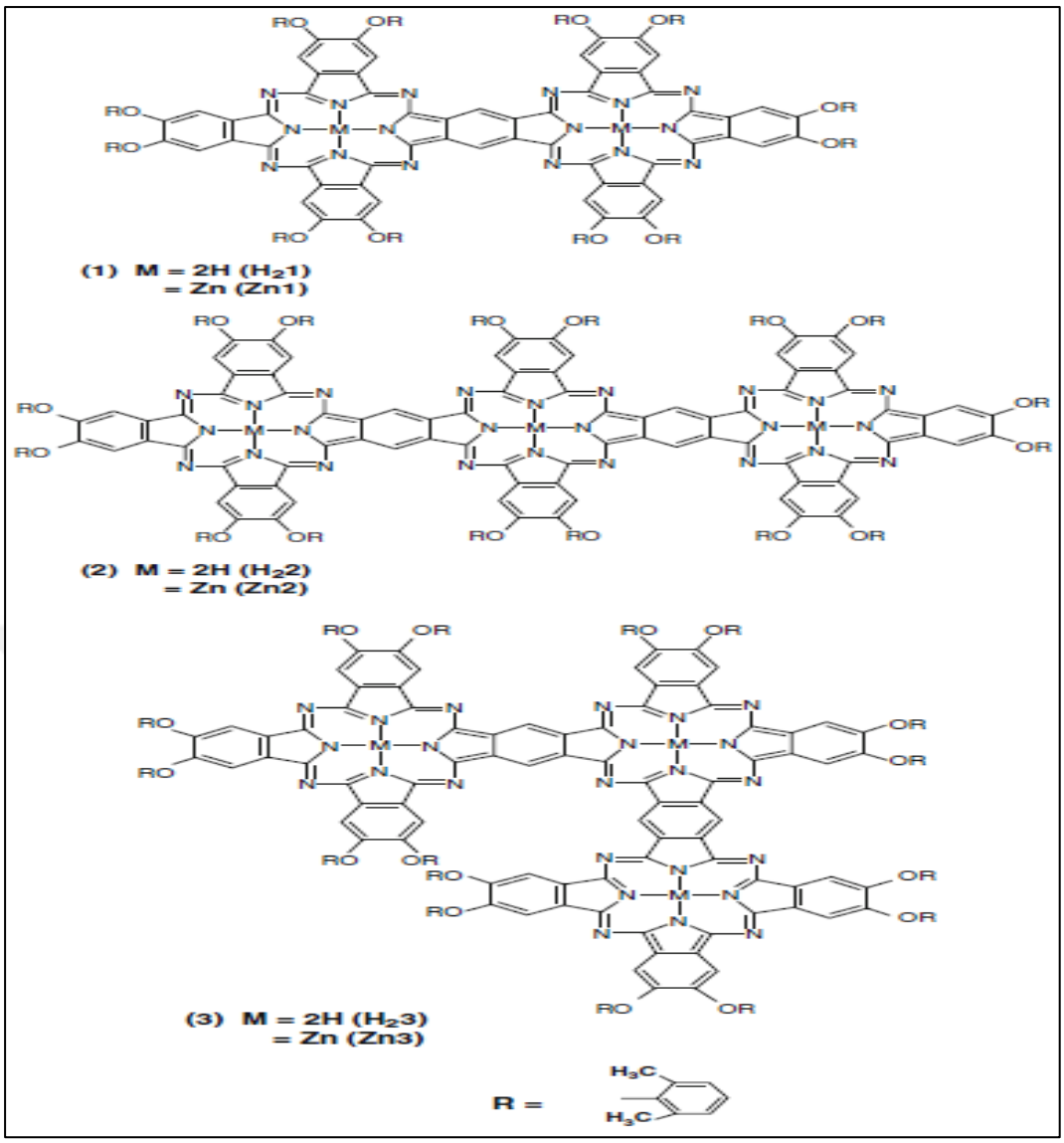


Şekil 2.13 Metalsiz tetraazaporfirin (H_2TAP), metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc), metalsiz naftalosiyanin (H_2Nc) ve metalsiz antrosiyanin (H_2Ac) moleküler yapıları [67]



Şekil 2.14 Porfirin tipi komplekslerde halkanın genişlemesi sonucunda gözlenen absorpsiyon spektrumları [67]

Kobayashi ve çalışma arkadaşları, ftalosiyanin ve ilgili moleküllerin moleküler orbitalleri üzerinde geniş çaplı hesaplamalar yapmışlar ve halka genişlemesinde kırmızıya kaymanın LUMO'nun stabilizasyonu yerine HOMO'nun destabilizasyonuna bağlı olduğunu göstermişlerdir [68]. π-sisteminin simetrik genişlemesi Q-bandını yarılma olmaksızın kırmızıya kaydırır, oysa asimetrik genişleme genellikle Q-bandın yarılmasına neden olur [63], [65], [69], [70]. Halkalı dinükleer ve trinükleer ftalosiyaninler (Şekil 2.15, Kompleks 1-3) Makarov ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır [63], [65], [69]. Dimerin Q bandı (Kompleks 1), karşılık gelen monomerden 150 nm daha fazla kırmızıya kayar ve üç Pc birimi içeren kompleks, iki ünite içerenlerden daha fazla kırmızıya kayar [63].



Şekil 2.15 Çeşitli ftalosiyanin dimer ve trimerlerin moleküler yapısı

Çizelge 2.1 Yakın IR-absorplayıcı MPc komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

KOMPLEKS	λ (nm) (Logε)	ÇÖZÜCÜ		REFERANS
$H_2$1	853 745	358	Toluen	[20, 21]
	944 887	362	Toluen	[21]
$H_2$2	833			
	760			
	907 (5,46)	420 (4,92)	THF	[18]
$H_2$3	810 (5,07)	357 (5,37)		
	773 (5,02)			
	729 (5,03)			
	688 (4,82)			
Zn2	942 (5,83)	365 (5,4)	THF	[18]
	885 (4,93)			

Çizelge 2.1 Yakın IR-absorplayıcı MPc komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları (devamı)

Zn2	832 (5,06)			
	746 (5,02)			
	709 (4,79)			
	648 (4,68)			
	607 (4,68)			
Zn3	894 (5,56)	364 (4,40)	THF	[18]
	787 (5,07)			
	849 (5,37)			
	715 (4,92)			
	644 (4,81)			
OVPc(SC_5H_{11})$_8$	850 (4,24)	344 (4,96)	DCM	[30]
	754 (3,46)			

Ayrıca, HOMO'nun destabilizasyonu, doğrusal bir şekilde Pc birimlerinin eklenmesiyle artar [63]. Kompleks 2'deki (Şekil 2.15) liner düzenlemeye kıyasla kompleks 3'deki üçüncü Pc halkasının diktörtgen biçimindeki halkaları, simetrinin azalması nedeniyle Q bandının bölünmesine neden olur; Çizelge 2.1'de $H_2$2 ve $H_2$3 veya Zn2 ve Zn3'ün karşılaştırılması yer almaktadır. Kompleks 3'ün ($H_2$3, Zn3) Q bandı aynı zamanda kompleks 2 ($H_2$2, Zn2)'ye kıyasla daha yüksek enerjiye kayar (Çizelge 2.1) [59]. Metal içermeyen Pc kompleksleri, LUMO (e_g) seviyesinin dejenerasyonunun kaldırılması nedeniyle Q bandında bir yarılma gösterir. Metal içermeyen ftalosiyaninler için tek Q bandı genellikle moleküler orbitallerin raslantısal dejenerasyonu olarak açıklanabilr [71].

2.2.3.2 Halka Sübstitüsyonu

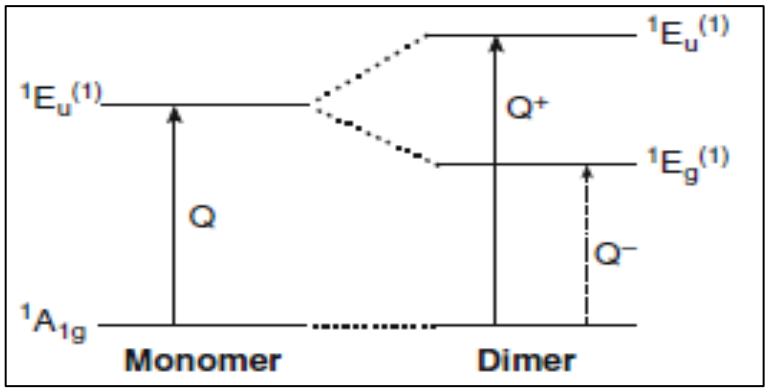
Ftalosiyanin komplekslerinin Q bandının konumu, uygun sübstitüentlerin halkanın periferal ve periferal olmayan pozisyonlarına eklenmesiyle, sübstitüentlerin doğası, boyutu ve sayısı değiştirilerek ayarlanabilir. Dış aromatik halkalar üzerindeki sübstitüentler, hemen hemen değişmez bir şekilde absorpsiyon bandını daha uzun dalga boylarına kaydırmaktadır. Ftalosiyaninlerde, absorpsiyon bandının optik veri depolama ve güvenlik baskısı gibi uygulamalar için yakın kızılötesi bölgeye uzatılmasına dikkate değer bir ilgi vardır. Pc halkasının periferal veya periferal olmayan pozisyonlarına -NH_2, -OR, -SR gibi elektron verici grupların eklenmesi yakın-IR

bölgesinde bir kırmızıya kayma neden olur [59]. Yukarıda belirtildiği gibi, halkanın sülfür içeren gruplar ile sübstitüsyonu, bu grupların yüksek elektron verici özelliği nedeniyle, Q bandının geniş bir kırmızıya kaymasına neden olur. Böylece, vanadyum kompleksinin (OVPc $(SC_5H_{11})_8$) 850 nm'de ki Q bandı (Çizelge 2.1), sübstitüe edilmemiş OVPc'ler ile karşılaştırıldığında yüksek oranda (160 nm kadar) kırmızıya kaydığı görülmektedir [72].

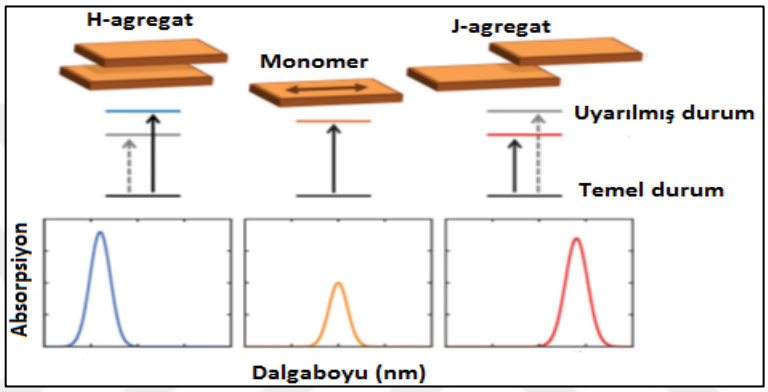
2.2.3.3 Agregasyon

Ftalosiyanin moleküllerinin agregasyonu, enerji ve elektron transferinde ve ışık toplayıcı sistemlerde önemli bir rol oynar. Agrega olmuş MPc komplekslerindeki geçişleri gösteren enerji seviyeleri Şekil 2.16'da gösterildi**.** Çözücüdeki düzlemsel makrosiklikler arasındaki kuvvetli etkileşimler nedeniyle ftalosiyaninlerin yığılma oluşturma eğilimi iyi bilinmektedir [73]. Makrosikliklerin göreceli geometrisi, agregatların spektroskopik davranışını belirler. Kasha'nın moleküler uyarım teorisine göre [74] monomerlerin polarizasyon eksenleri ile agregatın moleküler merkezinin sınırı arasındaki açı 54.7^o'den büyük olduğunda monomer bandına göre agregatların absorpsiyon bandı maviye kayar. Eğer açı 90^o ise, moleküller yüz yüze bir biçimdedir (H-tipi agregat olarak adlandırılır), açı 54.7^o'lik kritik açıdan daha küçük olduğunda ise agregat piki kırmızıya kayar (J-tipi agregat olarak adlandırılır) (Şekil 2.17). Eşyüzlü düzenlenme (çoğu Pc agregatlarında yaygındır) genellikle maviye kaymış H-agregatlarını verirken, oysaki J-agregatlarının uç uca düzenlemesi daha az yaygındır [59].

MPc kompleksleri üzerindeki metallerin periferal koordinasyonu, agregasyona ve spektrumların maviye kaymasına neden olur [75]. Hacimli sübstitüentlerin varlığı daha yaygın H-agregatlarının oluşumunu önlediği ileri sürülmüştür. Hacimli gruplar ile periferal olmayan sübstitüsyon, komşu benzen halkasının diğer 1,4-pozisyonlarındaki sübstitüentlerin sterik engellemesi ile karşılaşır [59].



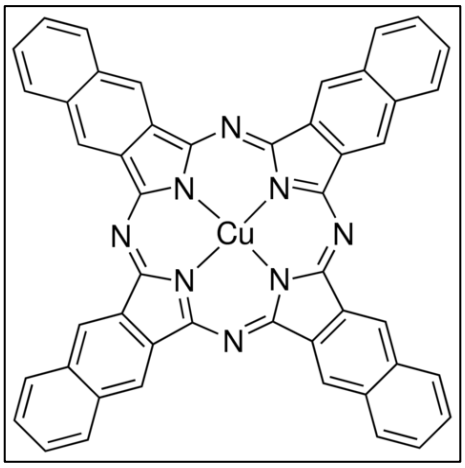
Şekil 2.16 Agrega olmuş MPc komplekslerindeki geçişleri gösteren enerji seviyeleri



Şekil 2.17 Bir π-konjuge molekül (monomer) için H- ve J-agregatlarının tipik düzenlemeleri ve UV-Vis absorpsiyon spektrumlarındaki etkileri (Kesiksiz oklar izin verilen (güçlü) geçişleri, kesikli oklar ise yasak (veya zayıf) geçişleri gösterir)

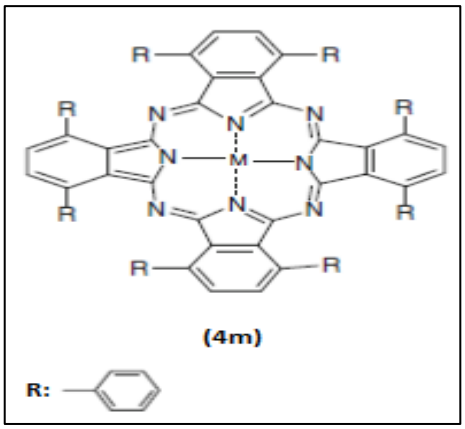
2.2.3.4 Merkezi Metalin Etkisi

En yaygın olarak incelenen ftalosiyaninler arasında ilk geçiş serisi metaller, demir, kobalt, nikel, bakır ve çinko kompleksleri bulunur. Bu seri içinde renk; merkezi metal iyonunun doğasından az etkilenir, bu durumda λ_{max} değerleri 670-685 nm aralığında bulunur. Sübstitüe edilmemiş metal ftalosiyanin serilerinin en hipsokromiği (maviye kayma) PtPc (λ_{max} 652 nm) iken en batokromiği (kırmızıya kayma) PbPc'dir (λ_{max} 714 nm). Bunlardan hiçbiri ticari, ekonomik ya da toksisite hususları nedeniyle ilgi çekici değildir, fakat vanadil türevinin (VOPc) (λ_{max} 701 nm) batokromik etkisi, ftalosiyaninlerin absorpsiyon aralığının genişletilmesi açısından ilgi çekicidir. Alternatif olarak, dış halka sisteminin halka açılarak uzatılması, absorpsiyon bandını batokromik olarak kaydırır. Örneğin, bakır naftalosiyanin (Şekil 2.18), 784 nm'de absorpsiyon yaparken, buna karşılık vanadil türevi, 817 nm'lik bir λ_{max} verir [13].

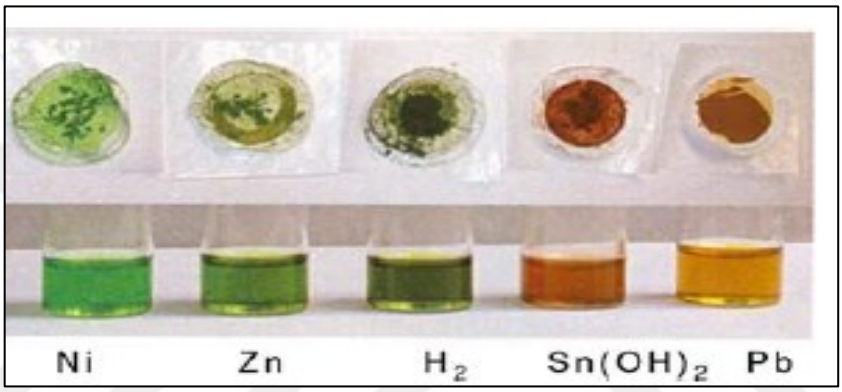


Şekil 2.18 Bakır naftalosiyaninin moleküler yapısı

Kırmızıya kaymış metal içeren ftalosiyanin (MPc) spektrumu elde etmenin bir başka yöntemi ise merkezi metalin seçimidir. Bununla birlikte, merkezi metalin MPc komplekslerindeki etkisi genellikle Mn, Sb, Bi ve V gibi birkaç metal haricinde küçüktür. Fe ve Co gibi geçiş metalleri ihtiva eden alkil veya ariltiyo MPc'ler, yakın-IR absorpsiyonu göstermezler ve periferal veya periferal olmayan sübstitüe edilip edilmedikleri göz önüne alınmadan mavi veya yeşil renkte kalırlar. Bununla birlikte, alkil veya ariltiyo sübstitüe Mn(III)Pc ve Ti(IV)Pc kompleksleri kırmızıya kayma gösterir. Absorpsiyon spektrumlarındaki değişiklikler, 700 nm'den düşük dalga boylarında Q bandı gösteren sübstitüe edilmemiş SnPc ve PbPc gibi moleküllerin düzlemselliği ile ilgilidir. Yüksek kırmızıya kayma, Pc molekülünün boşluğuna uymayan merkezi metallere bağlı olarak yüksek derecede deforme olmuş Pc iskeletine dayandırılır. Deforme olmuş Pc ligandı daha sonra çıkıntılı merkez metal ile etkileşir ve daha önce açıklandığı gibi, Pc ligandının deformasyonu ve sübstitüentlerin elektron verici doğası, Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur [13]. Örnek olarak, bir oktafenil ftalosiyanin kompleksi için (4m), (Şekil 2.19) merkezi metal türüne bağlı renk değişimleri Şekil 2.20'de gösterilmektedir.

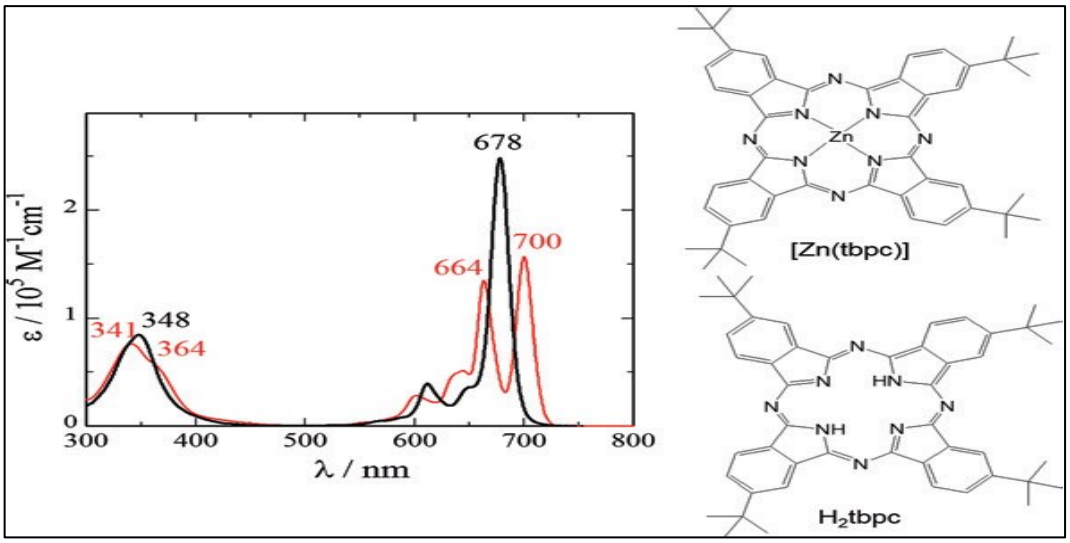


Şekil 2.19 4m kompleksinin molekül yapısı



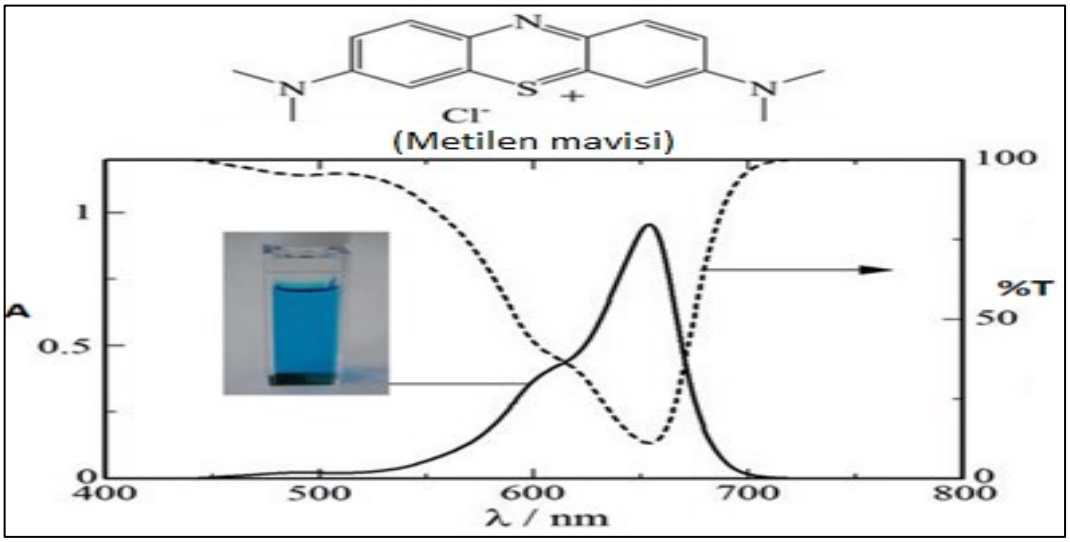
Şekil 2.20 4m kompleksi için merkezi metal türüne bağlı renk değişimleri [59]

Makrosiklikler, yaygın organik çözücüler içinde yüksek ölçüde çözünür olmalarını sağlamak için dört tert bütil (tBu) grubu ile sübstitüe edilmiştir (özellikle geniş spektral bir aralıkta saydam olan aromatik olmayan çözücüler). Bu sübstitüentler çok kullanışlıdır, çünkü ftalosiyaninlerin elektronik yapılarında ihmal edilebilir değişiklikler ile birlikte yaygın organik çözücüler içindeki çözünürlüklerini önemli ölçüde arttırırlar, bu nedenle ftalosiyaninlerin spektroskopik incelemeleri için oldukça sık kullanılmaktadırlar. Zn(tbpc) spektrumu, metalli ftalosiyaninlerin tipik bir örneğidir. Mavi kuşağında (1) daha az şiddet ile birlikte yaklaşık 670 nm'de (genellikle Q bandı olarak adlandırılır) yoğun (log ε= ~5) bir absorpsiyon bandının ortaya çıkması, (2) yaklaşık 350 nm'de (genellikle Soret veya B bandı olarak adlandırılır) daha az yoğun (log ε= ~4) fakat geniş bir bandın görünümü ve (3) diğer spektral bölgelerde (spektral pencere) saydamlık ile karakterize edilir [76].



Şekil 2.21 Zn(tbpc) (siyah çizgi) ve H_2tbpc (kırmızı çizgi)'nin kloroformdaki optik absorpsiyon spektrumları. Her bileşik için sadece bir regioizomer gösterilmektedir. "Tbpc", tetra(tert-bütil) ftalosiyanat dianyonun kısaltmasıdır [76]

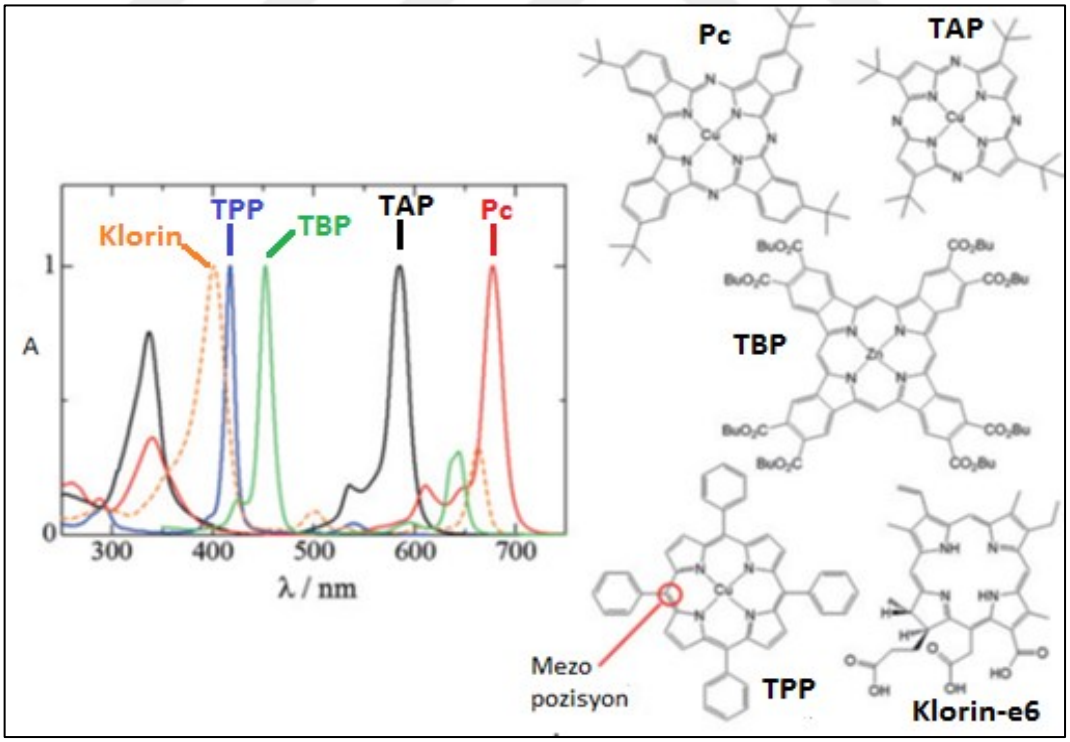
H_2tbpc'in spektral özelliği, [Zn(tbpc)] için gözlemlenen tek bir bant yerine Soret ve Q bantlarının iki bant halinde yarılmasını göz ardı edersek hemen hemen aynı yoğunluğa sahiptir, esas olarak [Zn(tbpc)] ile benzerdir. Böylece, her iki tür de yoğun olarak kırmızı ışığı absorbe eder ve diğer spektral bölgelerde (400-600 nm ve > 750 nm) saydamdır (Şekil 2.21). İki türün spektral bant genişlikleri metilen mavisi ile karşılaştırıldığında (Şekil 2.22) oldukça dardır, [Zn(tbpc)] için 484 cm^{-1}, H_2tbpc için 357 cm^{-1} (700 nm bandı için) ve 408 cm^{-1} (664 nm için) [76].



Şekil 2.22 Metilen mavisi içeren etanolik çözeltinin absorbans (siyak sürekli çizgi) ve transmitans (kesikli çizgi) optik absorpsiyon spektrumları

2.2.3.5 Benzer Tetrapirol Makrosikliklerin Spektrumları ile Karşılaştırılması

Şekil 2.23'de ftalosiyanin türevi (Pc4), tetraazaporfirin türevi (TAP), tetrafenilporfirin (TPP) ve tetrabenzoporfirin türevi (TBP) ve ayrıca metal içermeyen klorin-e6 metal komplekslerinin optik absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Tüm spektrumlar standartlaştırılmış en yoğun bant ile çizilmiştir. TPP ve Pc spektrumları, tetrapirol iskeletlerindeki benzerliğe rağmen önemli ölçüde farklılık göstermektedir. TPP spektrumu, yaklaşık 400 nm'de şiddetli bir bant ve yaklaşık 550 nm'de çok zayıf bantlar gösterir, bunlar genellikle sırasıyla Soret ve Q bantları olarak adlandırılır. Öte yandan, ftalosiyaninlerin metal komplekslerinin tipik Pc spektrumu, yaklaşık 670 nm'de en şiddetli bandı ve yaklaşık 350 nm'de daha az şiddetli bir bandı göstermektedir. TPP'den TBP'ye halka genişlemesi, Soret-bandı konumunda hafif bir kaymaya neden olur. Bu dört benzer makrosikliğin karşılaştırması, TAP ve TBP'nin yapısal ara maddeler olarak düşünülebileceğini göstermiştir. H_2tbpc'nin bölünmüş Soret ve Q bantları, boşluktaki imino protonların varlığına dayanan simetri düşürücü etkiye dayandırılır [76], [77], [78].



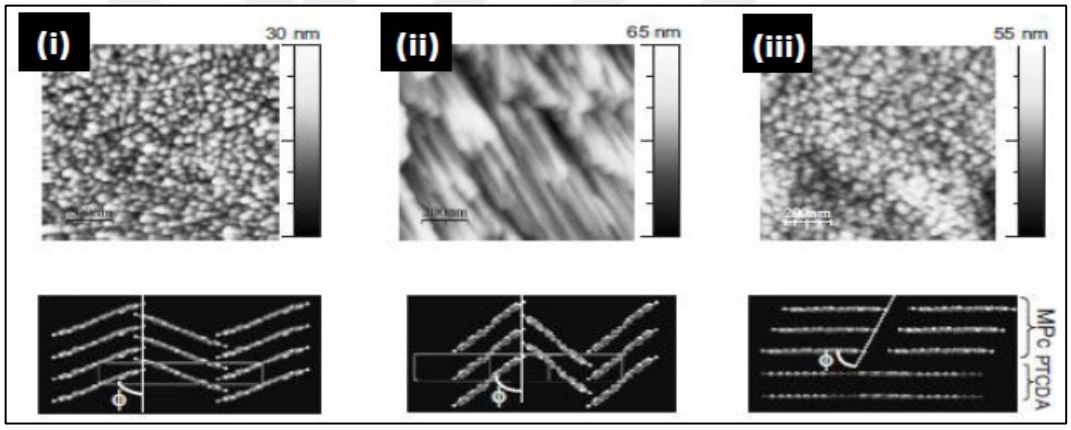
Şekil 2.23 Diklorometan içinde Pc'nin (kırmızı çizgi), TPP'nin (mavi çizgi), TAP'nin (siyah çizgi), DMF içinde TBP (yeşil çizgi) [77] ve etanolde klorin-e6'nın (turuncu çizgi) [78] optik absorpsiyon spektrumları

TPP deki "mezo-pozisyonlarında" fenil sübstitüe metin gruplarının azot atomları ile yer değiştirmesi TAP, dört pirol halkasının çevresine benzo gruplarının birleşmesi TBP, her ikisi de Pc meydana getirir. İlginç olarak, TAP ve TBP'nin spektral özellikleri de diğer iki yapının arasında yer almaktadır. TBP durumunda, bir benzo grubunun, pirol halkasının her birinin periferal konumlarına bağlanması üzerine, yukarıda belirtildiği gibi, Soret bandı hafifçe kayar. Bununla birlikte yaklaşık 630 nm'de, Pc spektrumunda Q bandını andıran yeni bir bant ortaya çıkar. Öte yandan, TPP'nin TAP'a modifikasyonu, önemli ölçüde artmış Q bant şiddeti meydana getirmekte ve Soret-bandı pozisyonunda geniş bir maviye kaymaya neden olmaktadır. Dolayısıyla, nitrojen atomlarının en içteki 16 üyeli halkaya girmesi, makrosikliğin elektronik yapısı üzerinde, benzen halkalarının pirol halkalarının periferal konumlarına bağlanmasından daha büyük etkiye sahip olduğu görülmektedir. Klorin-e6'nın, periferal etilen köprüsündeki π konjugasyon sisteminin bozulmasına rağmen, TPP türevine benzer bir spektrum göstermesi dikkat çekicidir. Buna karşılık, ftalosiyaninin en içteki 16 üyeli halkasındaki π-konjugasyon sisteminin bozulması, karakteristik Q bandının kaybolmasına yol açarken, bunun yerine 400-500 nm bölgede bir veya daha fazla geniş bant gözlenir. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin optik absorpsiyon spektrumlarını ve elektronik yapısını anlamak için porfirinlere uygulanan aynı yöntemin ftalosiyaninlere de uygulanabileceğini varsayabiliriz. En içteki 16 üyeli halka başlangıç noktası olmalı, azot atomlarının 16 üyeli halkaya girmesi ve benzen halkalarının bağlanması Soret ve Q bantları arasındaki şiddet dengesini belirlemede önemli rol oynar [76].

2.2.4 Ftalosiyanin Komplekslerinin Manyetik Özellikleri

Ftalosiyaninler, kullanışlı organik yarı iletkenler olarak belirlenmişken, manyetik özellikleri teknolojik uygulamalar için ilgi çekicidir. d-metal merkezli ftalosiyaninlerin manyetik özelliklerinin karakterizasyonu, önemli bir ilgi toplamış ve çeşitli teknikler kullanılarak bir çok araştırma yapılmıştır. Araştırmalar, esas olarak Mn ve Fe atomlarını merkezi boşluklarında barındıran ftalosiyaninler olmak üzere iki özel örnek üzerinde yoğunlaşmıştır [48]. CrPc [79], CoPc [80], NiPc [81], CuPc [80]'leri içeren diğer kompleksler araştırılmış olmasına karşın, kısacası araştırmaların ana odak noktası çoğu araştırmanın dayandığı iki ftalosiyanin yapısıdır. MPcs'in manyetik özelliklerine yönelik

sistematik incelemeler, Lever ve arkadaşlarının çalışmalarının en az 48 yıl öncesine dayanmaktadır [79]. Bu noktadan önce ölçümler yapılmakla birlikte, düzlemsel MPc sistemlerinin hem deneysel ölçümleri hem de teorik davranışını dikkate alan herhangi bir sistematik çalışma yapılmamıştır [48]. MnPc'ler, 1940'a kadar dayanan deneysel gözlemlerle manyetizma ile ilgili en yaygın karakterize edilmiş metaloftalosiyaninlerdir [82]. Çeşitli sıcaklıklarda ve manyetik alan güçlerinde MPc tek kristalleri, tozları ve ince filmlerini karakterize etmek için manyetik olarak duyarlı çeşitli teknikler kullanılmıştır (Şekil 2.24). Yöntemler ve sonuçlar arasındaki benzerlik ve farklılıklara odaklanmak yerine, bir bütün olarak bu konu hakkında eğilimler ve gözlemler literatürden sağlanabilir. Bu gözlemlerden en derin olanı, moleküllerarası etkileşimler sayesinde boşluktaki bir değişim vasıtasıyla doğrulanmış, kristal yapı üzerindeki manyetik özelliklerin açık bir şekilde kullanılmasıdır [83], [84].

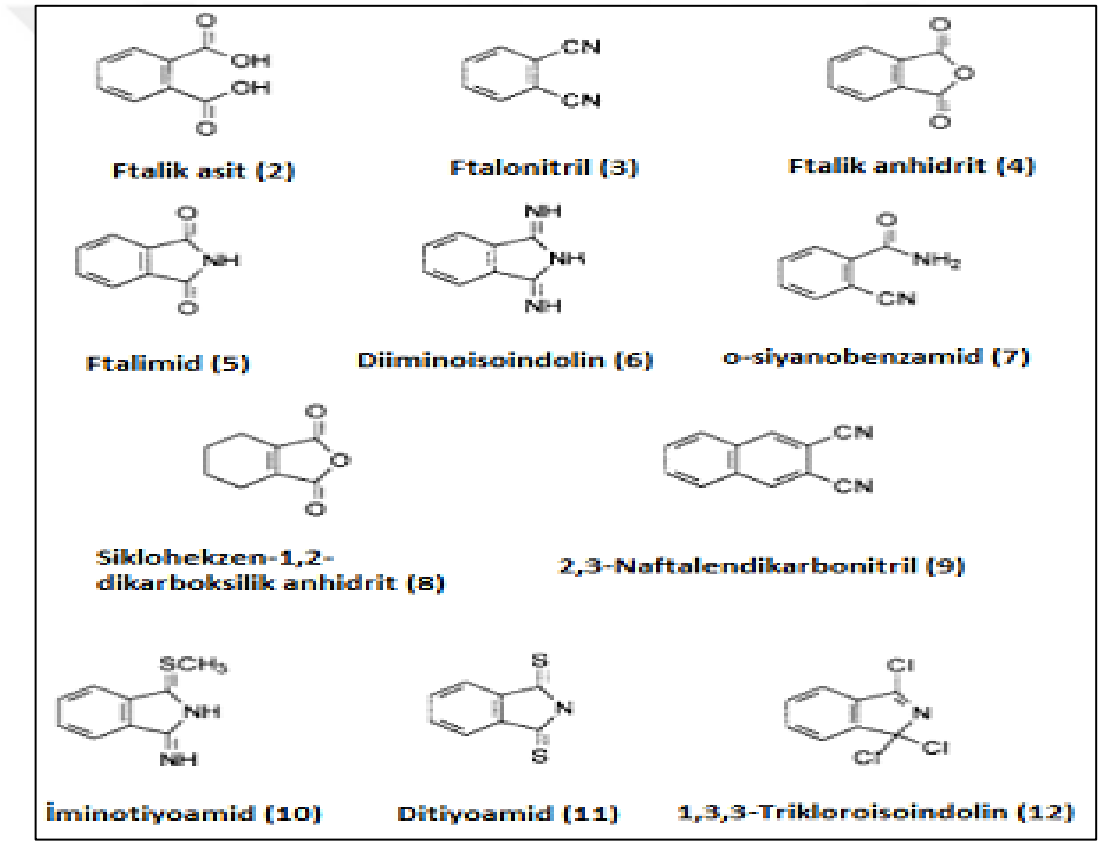


Şekil 2.24 CuPc ince film yapılarının AFM görüntüleri: (i) CuPc/Kapton; (ii) CuPc/Kapton (tavlanmış) ve (iii) CuPcPTCDA/Kapton(polyimid) yapısı. Her bir yapının altında bir kristal yapı şeması vardır [84]

Kısacası, alfa ve beta yapısal polimorflarındaki MnPc'ler, yaklaşık 0.2 nm moleküllerarası bir boşluk farkı ile ayırt edilebilr. Bu değişiklik antiferromanyetik tek boyutlu moleküler zincir yapısını (MnPc moleküllerinin π istifleme yönleri boyunca) güçlü bir ferromanyetik yapıya dönüştürmek için önerilir. Diğer MPc sistemleri (FePc, VOPc, CrPc ve CoPc gibi) manyetizma çalışmaları için dikkat çekerken, bu tür sert davranış değişiklikleri gözlenmemiştir. Nihayetinde manyetik özelliklere sahip kontrol edilebilir deneysellikle kararlı malzemeler üretilebilir [48].

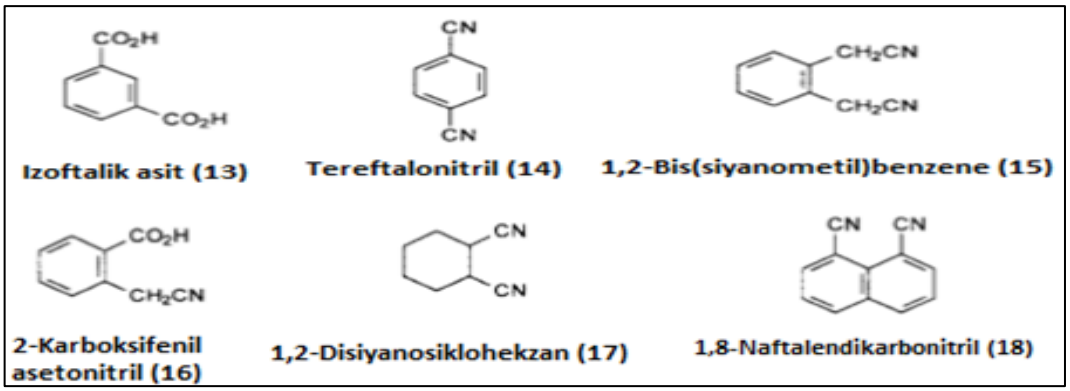
2.3 Ftalosiyanin Komplekslerinin Elde Ediliş Yöntemleri

Metaloporfirinlerin aksine, ftalosiyanin kompleksleri nadiren mevcut bir ftalosiyanin ligandından elde edilir. Daha sıklıkla, kompleks, bir metal-template siklotetramerizasyon reaksiyonu yoluyla başlatıcılardan oluşturulur [15]. Ftalosiyanin sisteminin aromatik karakteri, benzen için olandan 15 kat daha büyük olan manyetik anizotropisi (manyetik davranışın kristallografik yöne bağlı olması) ile açıkça kanıtlanmaktadır [85]. Ftalosiyaninler, aromatik orto-dikarboksilik asit türevlerinden hazırlanabilir ve bunlar, ftalik asitler (2), ftalonitriller (3), ftalik anhidritler (4), ftalimidler (5), diiminoizoindolinler (6) ve o-siyanobenzamidleri (7) içerir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 Temel ftalosiyanin başlatıcıları

Ayrıca, bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında bir çift bağ olmalı veya kondenzasyon reaksiyonu sırasında böyle bir çift bağ oluşturmak için yeniden bir düzenleme ihtimali bulunmalıdır. Aslında, izoftalik asit (13), tereftalonitril (14), 1,2-bis (siyanometil) benzen (15), 2-karboksifenilasetonitril (16) ve 1,2-disiyaniklohekzan (17) gibi bileşikler kompleks oluşumunu sağlayamazlar (Şekil 2.26) [15].

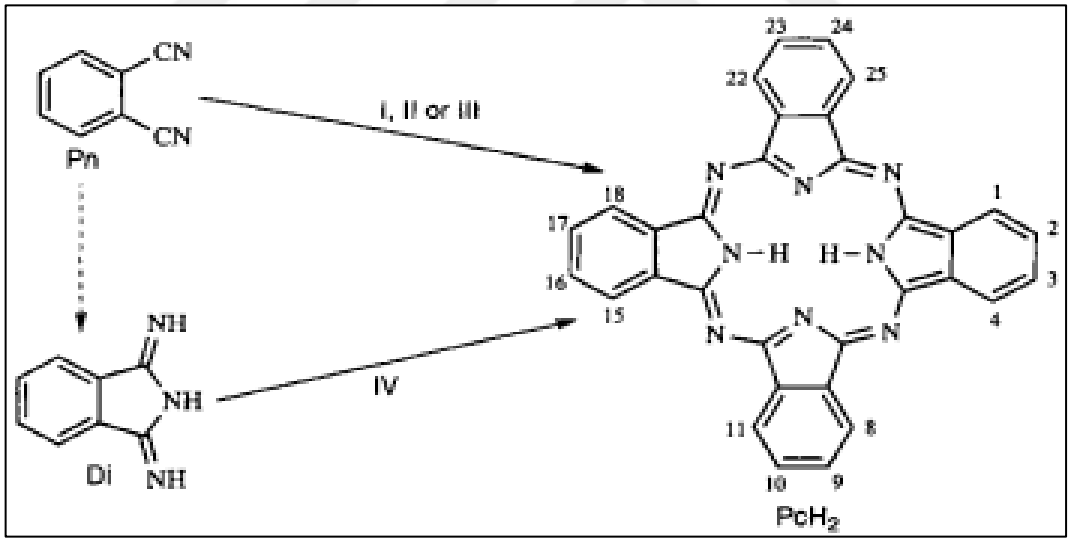


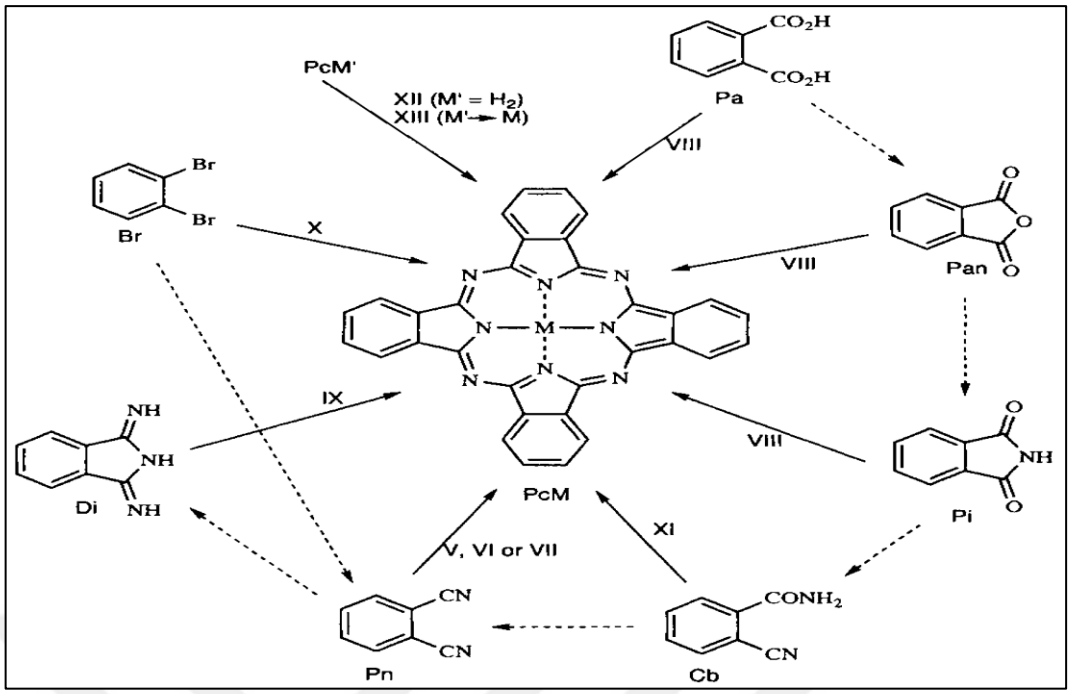
Şekil 2.26 Ftalosiyanin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile uyumsuz moleküler yapılara sahip bileşiklerin örnekleri

Halihazırda sözü edilen ftalik asit türevlerine ek olarak, o-halobenzonitril ve o-dihalobenzenler aynı zamanda bakır(I) siyanür varlığında ısıtıldığında ftalosiyaninler meydane getirir. Son olarak, ftalimid esaslı bir dizi özel olarak tasarlanmış başlatıcılar hazırlanmıştır. İminotiyoamidler, ditioimidler ve 1,3,3-trikloroizoindolinler, siklotetramerizasyon reaksiyonunun geometrisini değiştirerek siklotetramerizasyon reaksiyonunu kontrol etmeye çalışırlar. Bununla birlikte, daha kompleks bu başlangıç materyalleri hala o-dikarboksilik asit türevlerine dayanmaktadır. Ftalosiyanin sentezinde ki kısıtlayıcı ön koşullara rağmen, çok farklı ve faydalı fonksiyonel gruplara ve kimyasal kısımlara sahip uygun başlatıcıların hazırlanması için çeşitli kimyasal süreçler geliştirmiştir [15].

Metalsiz ftalosiyanin ve metal iyonu içeren türevleri için çeşitli 1,2-disübstitüe benzen başlatıcıları sırasıyla Şekil 2.27 ve 2.28'de gösterilmiştir. Yöntemlerin (I-XI) her biri için, reaktanlar ve koşullar, ftalosiyanin makrosikliğini oluşturmak için başlatıcı veya sübstitüe edilmiş türevinin bir siklotrimerizasyonunu desteklemektedir. Bu yöntemler, bir başlatıcı tipinin diğerinin siklotrimerizasyon reaksiyonunda çoğunlukla bir ara maddesi olduğu için ayrı değildir. Örneğin; ftalonitril, daha az zorlayıcı koşul altında, 1,2-dibromobenzen'in bakır(I) siyanür kaynaklı siklotetramerizasyonunda ara madde olduğu bilinmektedir. Bu, sübstitüe ftalonitrillerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Rosenmund von Braun reaksiyonu). Benzer şekilde, diiminoizoindolin, ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan hazırlanır ve daha zorlu koşullar altında amonyak tarafından indüklenen ftalonitrilin siklotetramerizasyonunda açıkca bir ara üründür [15].

Gerçektende, ftalosiyanin oluşumunun çeşitli mekanizmaları tartışıldığında netlik kazanacağı gibi, bazı iminoizoindolinin yapılarının her tip siklotetramerizasyon reaksiyonunda bir ara ürün olması büyük ölçüde muhtemeldir. Bu nedenle, bu bölüm için, "başlatıcı" ve "başlangıç materyali" terimleri, deneyselciler tarafından başlangıçta reaksiyon kabına yerleştirilen bileşik olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli başlatıcılar arasındaki sentetik ilişki Şekil 2.27 ve 2.28'de kesikli oklarla gösterilmiştir. Siklotetramerizasyon reaksiyonlarına ek olarak, istenen ftalosiyaninler, önceden oluşturulmuş ftalosiyanin türevleri üzerindeki sübstitüentlerin reaksiyonu ile hazırlanabilir. Ayrıca, önceden oluşturulmuş metal içermeyen bir ftalosiyaninin (Metod XII) merkezi boşluğuna bir metal yerleştirilmesi veya özellikle daha güçlü bir şekilde tutulan (Metod XIII) kararsız bir metal iyonunu değiştirmek yaygın bir uygulamadır. Aşağıdaki açıklamalar ftalosiyaninlerin hazırlanması için temel yöntemleri temsil eder. Yöntemlerin çoğunda ortak özellikler ve mekanizmalar vardır. Sınıflandırma, sadece kullanılan reaksiyon tipine kabaca bir model vermek için tasarlanmıştır [15].

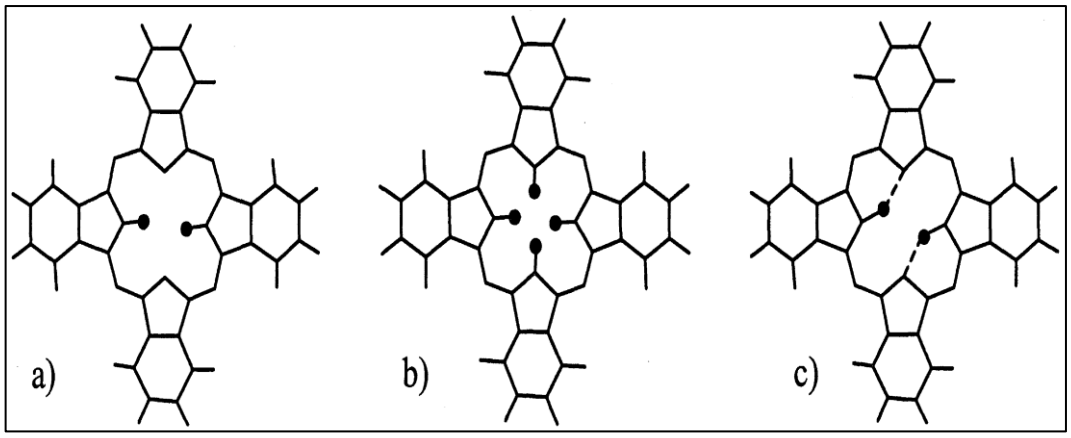

CN
CN
Pn
I, II or III
NH
NH
NH
Di
IV
N
N
N



Şekil 2.28 Metal içeren ftalosiyaninlerin (PcM) sentezi. Roma rakamları sentetik yöntemi ve noktalı oklar başlatıcılar arasındaki sentetik bağlantıyı gösterir [15]

2.3.1 Metal İçermeyen Ftalosiyaninlerin (H_2Pc) Eldesi

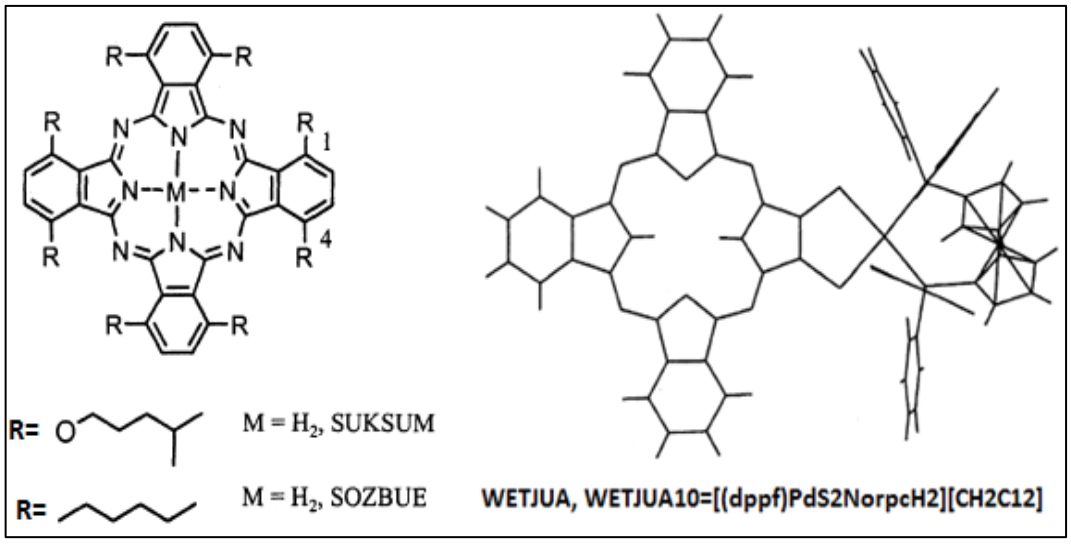
Metal içermeyen ftalosiyaninler, sodyum veya lityum gibi bazı kararsız metal türevlerinin asidik koşullara maruz bırakılmasıyla uygun şekilde hazırlanır [13]. Metal içermeyen ftalosiyanin, H_2Pc durumunda, iki merkezi atom, merkezi boşluğun içinde koordine olabilecek kadar küçük olan hidrojenlerdir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Metal içermeyen ftalosiyanin yapısındaki iç hidrojen atomlarının üç temel düzenlenme şablonu; (a) bölgesel [86], [87], (b) düzensiz, "yarı hidrojen" atomları olarak adlandırılan [88] ve (c) molekül içi hidrojen bağlı hidrojen atomları. İç hidrojen atomları siyah renkli daireler ile temsil edilir [89]

Hidrojen atomları, ya (a) bir grup sentro simetrik olarak ilişkili izoindol azot atomuna ya da (b) her iki gruba koordine edilir (Düzensiz yarı-hidrojen atomlar, her isoindol azot atomunun iç hidrojen atomlarından birinin %50'sine koordine olduğu anlamına gelir) [31-40]. Bu bozukluk eğer hidrojen atomlarının durmadan yer değiştirdiği bir moleküler özellik ise veya bozukluk statik ise, yani lokalize hidrojen atomlarına sahip moleküllerin düzensiz olduğu ve yalnızca X-ışını kırınımının istatistiksel bir bozukluk gördüğü moleküllerde olup olmadığını belirlemek için literatürde önemli tartışmalar olmuştur [89].

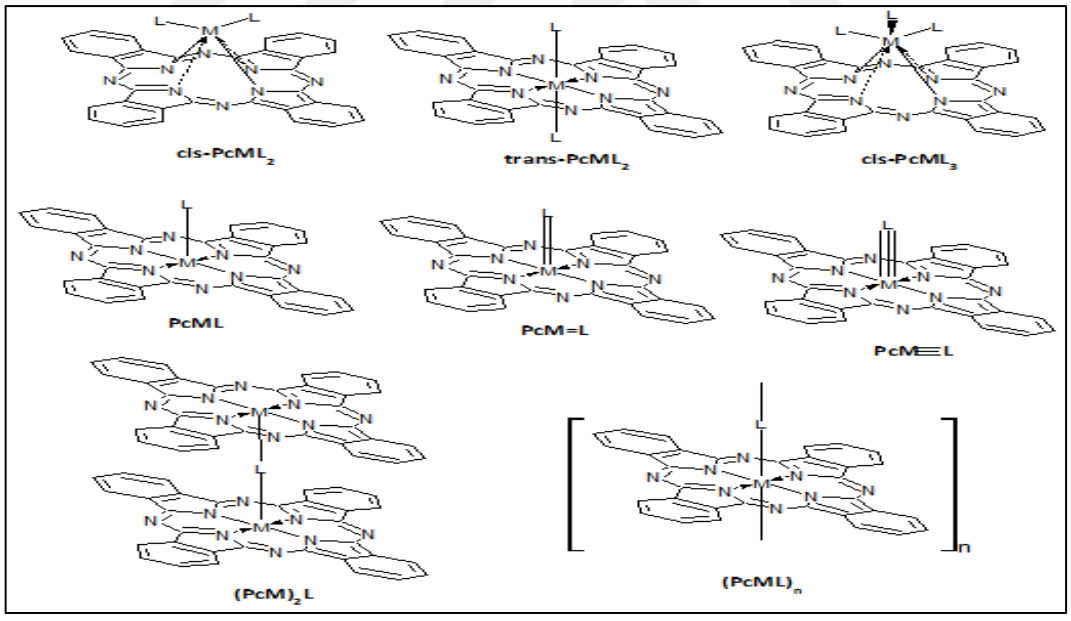
Mevcut düşünce bu bozukluğun moleküler bir özellik olduğunu içermektedir. Hidrojen atomlarının lokalize olduğu, yani, konumsal olarak düzenlendiği ve molekülün iki ayrı moleküler eksene sahip olduğu önerilmiştir . Hidrojen atomlarının daha sonra bunları yerleştirmek için yeterli boşluk sağlayan eksen üzerindeki pozisyonları tutması beklenir. İki eksen arasındaki artan farklılık, makrosikliğin artan deformasyonuna genellikle eşit olan bir parametredir, bu gibi dinamik bir dengenin iki durumu arasındaki aktivasyon enerjisi artacak ve lokalizasyon daha muhtemel hale gelecektir. Bölgesel hidrojen atomlarını gösteren ilk ftalosiyanin yapıları, iki oktasübstitüe ftalosiyanin (SUKSUM [90] ve SOZBUE [91]) ve norftalosiyanin olarak bilinen karışık bir ftalosiyanin-porfirazin makrosikliğidir (WETJUA [92], WETJUA10 [93]) (Şekil 2.30) [89].



Şekil 2.30 Lokalize hidrojen atomlarını gösteren ilk ftalosiyanin yapıları [89]

2.3.2 Metal İçeren Ftalosiyaninlerin (MPc) Eldesi

Metalli ftalosiyaninlerin sentezi esasen üç bileşenin varlığını gerektirir: ftalik anhidrit, ftalimid, ftalonitril veya o-siyanobenzamid gibi bir ftalik asit türevi, bir nitrojen kaynağı (ftalik asit türevinin yeterli nitrojen içermediği durumlarda) ve uygun bir metal türevi. Yaygın olarak, reaksiyon yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyar ve yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde gerçekleştirilir. Bu şekilde, uygun başlangıç materyalleri ve reaksiyon koşulları kullanılarak, neredeyse tüm metal ftalosiyanin çeşitleri hazırlanabilir [13]. Ftalosiyanin makrosikliğinin, daha aktif aktinitler gibi bazı metallerle komplekslerine karşın, metal ve yarı metal elementlerin hepsi olmasada, çoğuna bir ligand olarak davranabilir [94], [95]. Ftalosiyanin, bazen ilave ligandların katılımı ile uygun bir kompleks yapı oluşturmak için (Şekil 2.31) her bir metal türünün (M) gereksinimlerine uyarlanarak, çok yönlü bir makrosiklik olduğunu kanıtlamıştır. İlave ligandların katılımı olmadan ftalosiyanin tarafından oluşturulan metal kompleks türleri Şekil 2.32'de gösterildi.

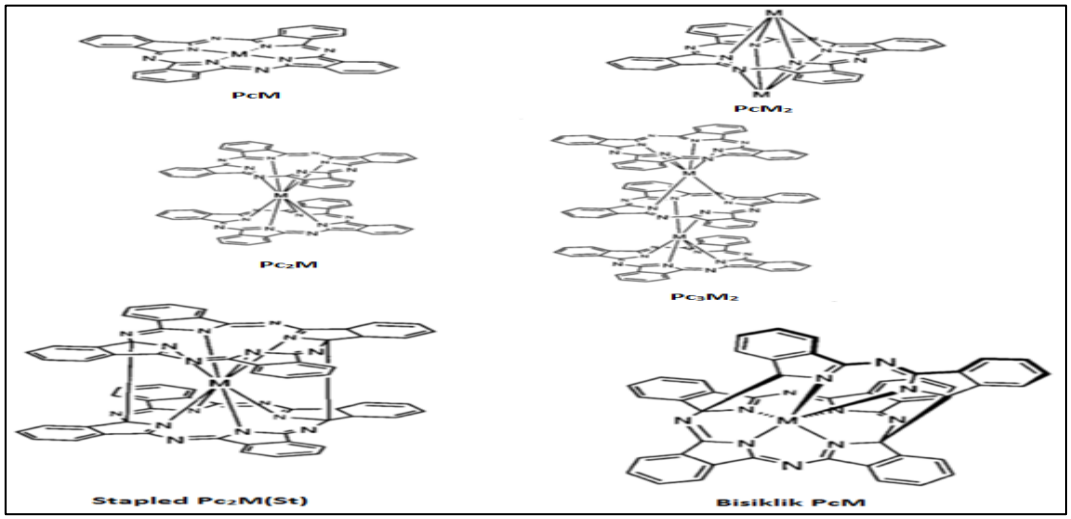


Şekil 2.31 İlave ligandların katılımı ile ftalosiyanin tarafından oluşturulan metal kompleksleri [32]

Ftalosiyanin makrosikliğinin normal oksidasyon durumu -2'dir. Bu nedenle, eğer M, +1 yükü olan bir iyonu temsil ederse, bu tür iki katyonun her bir ftalosiyanin halkası ile ilişkili olması muhtemeldir. H^+ haricinde, her iki katyonu da barındıracak merkezi boşlukta yeterli yer yoktur. Bu nedenle, alkali metal türevleri ile gösterildiği gibi, iyonlar

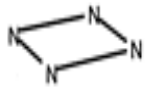
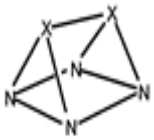
ftalosiyanin düzleminin dışında yer alır ve ftalosiyanin halkası ile daha büyük bir etkileşime sahip olan katyonlar ile kolayca yer değiştirirler [96], [97]. +2'lik bir yüke sahip metal iyonları için, normal ve stabil bir MPc kompleksi genellikle nötraliteyi korumak için ilave ligandlara gerek olmadığı için elde edilir. Pb^{2+} gibi büyük M^{2+} iyonları, makrosikliğin düzleminde yer alamaz, ancak ftalosiyanin ligandını bir "badminton topu" biçimini almaya zorlar. 3+ veya üzeri yüklü metal iyonları ilave "eksenel" ligandlara ihtiyaç duyar [98].

Daha büyük iyonlar, örneğin lantanit ve aktinit grubundan türetilenler için, ftalosiyanin halkası bunları tam olarak yerleştiremez [99], [100]. Bunun yerine, iki ftalosiyanin ligandı bir Pc_2M "sandviç" kompleksi oluşturmak için aynı iyonu sarabilir. Simetrik olmayan sandviç kompleksleri, iki farklı ftalosiyaninden, tablolarda $Pc_2M(U)$ olarak ya da bir ftalosiyanin ve bir porfirin (Por) makrosikliğinden oluşturulabilir [101]. Ek olarak, üç ftalosiyanin ligandını ve iki büyük metal iyonunu (Pc_3M_2) içeren "üç katlı sandviç" kompleksleri yaygın olarak karşılaşılmaktadır [102], [103]. İki porfirin halkası ve bir merkezi ftalosiyanin ligandından oluşan bir karışık metal üçlü kompleksi izole edilmiştir [104]. Büyük iyonlar tarafından oluşturulan diğer olağandışı kompleksler arasında altı izoindolin ünitesinden oluşan "bisiklik" ftalosiyaninler [105], [106], [107] veya sandviç kompleksinin "stabled, zımbalanmış" bir formu bulunur (Şekil 2.32) [108], [109], [110]. Bu düzenlemelerin her ikisi için "ftalosiyanin" birimi aromatikliğe sahip değildir [32]. Metaloftalosiyaninlerdeki metal atomlarının stereokimyası Çizelge 2.2'de gösterildi.



Şekil 2.32 İlave ligandların katılımı olmadan ftalosiyanin tarafından oluşturulan metal kompleks türleri [32]

Çizelge 2.2 Metaloftalosiyaninlerdeki metal atomlarının stereokimyası

Koordinasyon Sayısı	**Merkez Atomun Oksidasyon Durumu**	**Koordinasyon Geometrisi[a-d]**		**Simetri[a]**	**Örnekler**
4	2	Kare Düzlem		D_{4h}	PcCu
5	2,3,4,5	Kare Piramidal		C_{4v}	PcSn, PcTiO
6tr	4,5,6	Oktahedral		O_h	$PcSnCl_2$
6cis	4	Üçgen Prizma		D_{3h}	$PcTiCl_2$
7cis	5	Başlıklı Üçgen Prizma		C_{2v}	$PcNbCl_3$
8cis/8bis	3,4	Küp		O_h	$[Pc_2Nd][NBu_4]$
8cis/8bis	3,4	Kare Antiprizma		D_{4d}	Pc_3Zr

[1]Geometriler ve simetriler yaklaşık değerlerdir.
[2]Koordinasyon sayısı 7 olan başlıklı oktahedral (C_{3v}) geometriye sahip bir örnek bilinmemektedir.
[3]Koordinasyon sayısı 8 olan çift başlıklı üçgen prizma (C_{2v}, C_{3v}) geometrisine sahip bir örnek bilinmemektedir.
[4]'N' ve 'X', sırasıyla izoindol-azot ve bir eksenel ligandı belirtir.

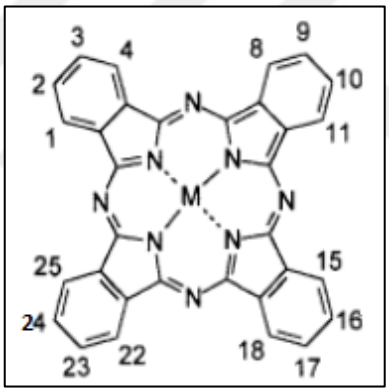
2.3.3 Sübstitüe Olmuş Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi

Ftalosiyaninlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için sübstitüentlerin eklenmesi varolan mevcut bir makrosikliğe ilave edilmek yerine, başlangıç materyali olarak uygun şekilde sübsitüe edilmiş bir ftalik asit türevi kullanılarak veya sübstitüe edilmemiş türevler üzerinde gerçekleştirilen yer değiştirme reaksiyonları kullanılarak hazırlanır. Ftalosiyaninlerin önemli bir dezavantajı, sübstitüe edilmemiş türevlerinin çözünürlüklerinin çok düşük olması. Bu, esas olarak, aromatik merkezin aşırı hidrofobikliği ve ftalosiyaninin düzlemselliğiyle açıklanabilir, bunun sonucunda da agregasyon eğilimi gözlenir ve yüksek moleküler kafes enerjileri olan yüksek kararlı kristal yapılara neden olur [111].

Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerin dimetil sülfoksit (DMSO), tetrahidrofuran (THF) ve N,N'-dimetilformamid (DMF) gibi daha organik çözücüler içinde çözünürlüğü ihmal edilebilir düzeydedir [25]. Kinolin ve 1-kloronaftalin gibi yüksek aromatik çözücüler bile nadiren 10^{-5} M'yi aşan konsantrasyonlarda çözeltiler verirler [111]. Tek etkili çözücü 8 M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda sülfürik asittir. Bununla birlikte, aza nitrojenlerin protonlanması yoluyla çözünürlük uyarılır, böylece makrosikliklerin özelliklerini modifiye eder ve bu çözeltilerin kullanışlılığını ciddi ölçüde sınırlar [111]. Örneğin, aza nitrojenlerin protonasyonu, Q bandında 80-120 nm'ye kadar güçlü bir batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [25].

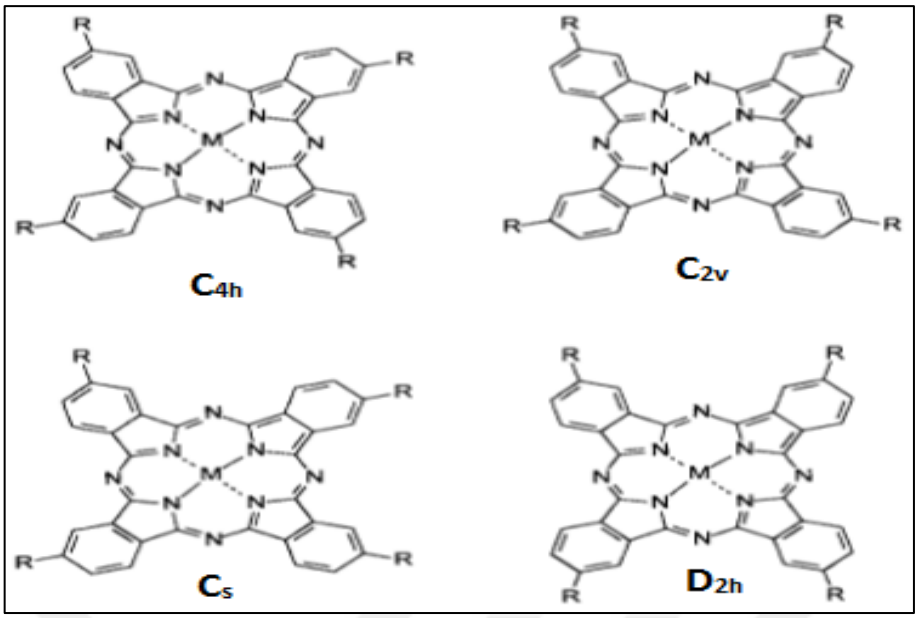
Çözünürlüğü sağlamak için, bir dizi fonksiyonel grup makrosikliklerin periferal benzen halkalarına bağlanarak Pc yapısına eklenmiştir. Ftalosiyaninlerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri, moleküle uygun sübstitüentler ve fonksiyonel grupların eklenmesiyle ayarlanabilir. Ftalosiyaninlerin genel özelliklerini iyileştirmek için alkil zincirleri ve eterler, aminler, tiyoller, halojenürler ve çeşitli asit grupları gibi basit fonksiyonel gruplar kullanılmıştır. Taç eterleri, dendrimerler, ferrosenler ve tetratiyafulvalenler gibi daha farklı sübstitüentler, makrosikliklere faydalarını arttıran başka özellikler sağlarlar [38], [39].

Bir ftalosiyanin üzerine sübstitüent eklenmesi, esas olarak iki temel yöntemden biri ile gerçekleştirilebilir. Birincisi, önceden var olan bir ftalosiyanin üzerine doğrudan sübstitüsyonu içerir. Bunun bir örneği, ftalosiyaninlerin sülfonlanmasıdır, "bu, oleum (dumanlı sülfürik asit) içinde bir ftalosiyanin makrosikliğinin ısıtılmasıyla gerçekleştirilebilir [112]. Yönlendirme sübstitüsyonu, boyarmadde endüstrisinde Pc'ye işlevsellik kazandırmak için tercih edilen yöntem olmakla birlikte, genel olarak kullanılan sert reaksiyon koşulları, kompleks izomerik karışımlarana ve ftalosiyanin üzerinde mevcut olan 16 pozisyonun herhangi birine veya tümüne eklenen sübstitüentler ile değişken sübstitüsyon derecelerine yol açar (Şekil 2.33) [27], [28]. Açıkça, ortaya çıkan ftalosiyanin karışımı, belirgin bir yapıya sahip değildir ve arzulanan ürünün izolasyonu ve saflaştırılması son derece zordur. Daha yüksek teknoloji alanlarında ihtiyaç duyulan iyi tanımlanmış ftalosiyaninler için bu metodolojinin kullanımı büyük ölçüde sınırlanmaktadır [111].



Şekil 2.33 Ftalosiyanin sübstitüsyonu için potansiyel konumlar

İkinci temel yöntem, sübstitüte edilmiş başlatıcıların kondenzasyonunu içerir. Örneğin, tetrasübstitüe ftalosiyaninlere yol açan monosübstitüe edilmiş başlatıcılar sübstitüsyon derecesine göre çok daha belirgin reaksiyonlara neden olur. Ayrıca, bu sübstitüentlerin temel pozisyonu, örneğin, 4,5-disübstitüe ftalonitriller 2,3,9,10,16,17,23,24-okta sübstitüe ftalosiyaninleri oluşturmak için yoğunlaşır. Bununla birlikte, sübstitüentlerin sayısı ve bunların ilgili konumları bilinirken, bu yöntem, simetrik olmayan sübstitüe başlatıcılar için yapısal izomerlere yol açar (Şekil 2.34) [111].

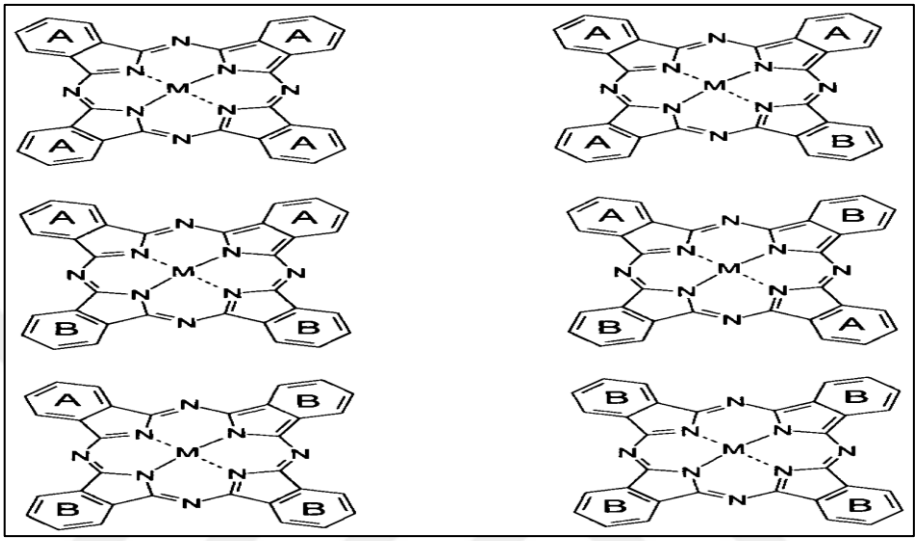


Şekil 2.34 Tetrasübstitüe ftalosiyanin için dört yapısal izomer. Belirtilen geometri, sübstitüentlerin doğasına bağlı olarak genel moleküler geometri ile ftalosiyanin makrosikliğinin kendisi içindir [38]

Bu öncelikle ftalosiyanin sentezinde kullanılan kondenzasyon reaksiyonunda yer alan simetriden kaynaklanır. İzomerlerin farklı geometrileri nedeniyle birbirinden ayrılması teorik olarak mümkün olsada, özel olarak tasarlanmış HPLC kolonları kullanılarak yalnızca spesifik ftalosiyaninler için başarılmıştır [113], [114], [115], [116]. Çoğu zaman, bu durumlarda bile, mümkün olan en iyi sonuçlar sadece zenginleştirilmiş izomerik fraksiyonları verir. Çoğu uygulama için genellikle bir izomerik karışım uygun olsada, doğrusal olmayan optikler gibi yüksek teknoloji uygulamalar belirgin moleküler geometrilere ihtiyaç duymaktadır. Bu da, tekli izomerlerin hazırlanması için yeni sentetik yöntemler ve özel olarak tasarlanmış ftalosiyanin başlatıcıların araştırılmasına yol açmıştır. Buna rağmen, sübstitüe başlatıcıların kondenzasyonunun açık dezavantajları olsada, ftalosiyaninlere sübstitüentlerin eklenmesi için hala çokça tercih edilen bir yöntemdir ve bu nedenle, sübstitüe başlatıcıların sentezi, geliştirilmiş özellikleri ve tasarlanmış kimyasal yapıları yeni ftalosiyanin türevlerinin hazırlanmasında hayati öneme sahiptir [111].

Ek olarak, hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımları taşıyan ampifilik ftalosiyaninlerin, fotodinamik terapi için fotoduyarlılaştırıcı olarak daha etkili olduğu gösterilmiştir [117]. Genel olarak, simetrik olmayan sübstitüe ftalosiyaninler, uygun bir şekilde sübstitüe

edilmiş başlatıcıların istatistiksel kondenzasyonu vasıtasıyla sentezlenir ve istenen ürünlerin kromatografik ayrımı tarafından takip edilirler. Bu yönteme karşın, deneme ve yanılma yoluyla, arzu edilen sübstitüsyon modeli ile zenginleştirilmiş ürünün reaksiyon karışımlarına yol açabilir, yine de mümkün olduğunda yapısal izomerleri içermeyen altı farklı şekilde sübstitüe ftalosiyaninlere neden olmaktadır (Şekil 2.35) [111].



Şekil 2.35 Altı farklı sübstitüe edilmiş ftalosiyanin, muhtemelen iki farklı sübstitüe başlatıcının bir karma kondenzasyon reaksiyonu sırasında oluşmuştur. A ve B, iki farklı sübstitüe izoindolin birimini temsil eder [111]

2.4 Ftalosiyanin Komplekslerinin Saflaştırılması

Kolon ve HPLC kromatografisi çoğu durumda istenen sübstitüe ürünü izole etmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, bu genellikle çok can sıkıcı ve zor bir durumdur ve farklı şekilde sübstitüe ftalosiyanin karışımlarının elde edilmesine neden olabilir. Bu şekilde, ftalosiyaninlerin kesin bileşim ve saf izomerik dağılım ile sentezlenmesi için yeni sentetik prosedürler avantajlı olabilecek ve bunu başarmak için bir takım yeni sentetik yaklaşımlar tasarlanmıştır [111]. Ftalosiyaninlerin sentezinde doğal olarak bulunan simetrinin, tasarlanmış ftalosiyanin başlatıcıları kullanılarak kırılması için girişimlerde bulunulmuştur [118], [119], [120], [121], [122]. Bu gibi başlatıcılar, kondenzasyon reaksiyonunun tek bir doğrultuda gerçekleşmesini zorlamaya çalışmaktadır, dolayısıyla sadece tek bir izomer veya sübstitüsyon şablonu üretmektedirler. Benzer bir şekilde, polimer destekli başlatıcılar [123], [124], [125], [126] ve bor subftalosiyaninler [127], [128], [129], [130], [131] çeşitli başarılar ile 3:1 asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerin

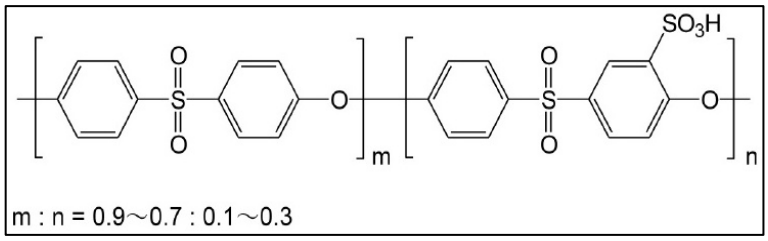
sentezi için başlangıç maddesi olarak araştırılmıştır. Bu metodolojiler belirli durumlarda bir miktar umut verici olsada, ftalosiyanin sentezini alanında daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Şüphesiz yeni ftalosiyanin başlatıcıların hazırlanması ve bu moleküllere yeni fonksiyonel grupların eklenmesi önemli bir amaç olmaya devam etmektedir [111].

2.5 Ftalosiyanin Komplekslerinin Başlıca Kullanım Alanları

Daha yakın zamanda ftalosiyaninler, elektrofotografide, mürekkep püskürtmeli baskıda ve fotokopi cihazlarında foto iletken maddeler olarak yüksek teknoloji uygulamalarında yer almışlardır. Ayrıca, ftalosiyaninlerin önemi ve potansiyeli birçok alanda hızla artmaktadır. Bunlar arasında kimyasal sensörler, elektrokromizm, moleküler metaller, Langmuir-Blodgett filmleri [132], sıvı kristaller [133], fonksiyonel polimerler, yarı iletkenler, fotodinamik terapi için foto-hassaslaştırıcılar ve doğrusal olmayan optik uygulamalar yer alır [16]. Çok çeşitli uygulamalara uyum sağlama potansiyeli, eşsiz kimyasal yapısı, yüksek derecede aromatiklik, benzersiz elektronik spektrumları ve ftalosiyaninlerin sentezinde yer alan esneklikten kaynaklanmaktadır. Ftalosiyaninler için önerilen çeşitli uygulamalar, bazı durumlarda farklı ve iyi tanımlanmış fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklere sahip bileşikler gerektirir.

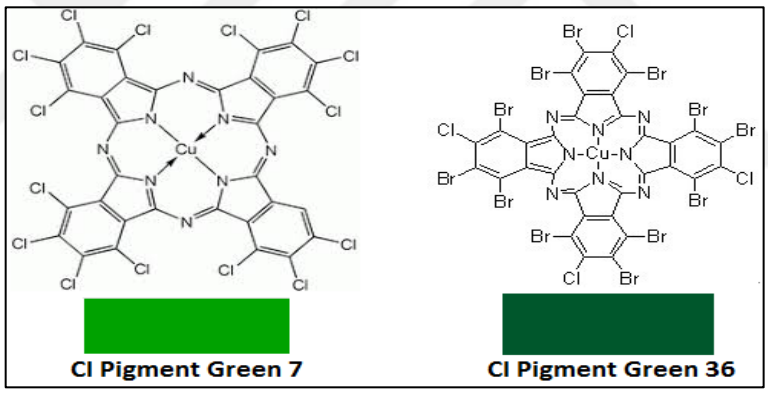
2.5.1 Pigment ve Boyarmadde Olarak Kullanım

Ftalosiyaninlerin pigment olarak potansiyeli, 1935 yılında Monastral Mavisi adı altında bakır(II) ftalosiyanin ticaretine başlayan ICI de hemen farkedildi. Ftalosiyaninin endüstriyel üretimi, Max Wyler tarafından Manchester'daki ICI araştırma merkezinde geliştirdiği metodolojiye dayanıyordu. Wyler yöntemi; üre, metal tuzu ve uygun katalizör (örneğin Amonyum molibdat) eriyiğinde ftalik anhidridin ısıtılmasını içerir ve bu yöntem hala ftalosiyanin boyarmaddelerinin endüstriyel ölçekli üretimi için tercih edilen bir yöntemdir. Sülfonatlı Pes (Polyeter sülfon, Şekil 2.36) bazlı suda çözünen boyalar ve daha sonrasında, 1950 ve 1960'larda kalıcı tekstil renklendirmesi için reaktif boyalar geliştirilmiştir [16], [29], [134], [135].



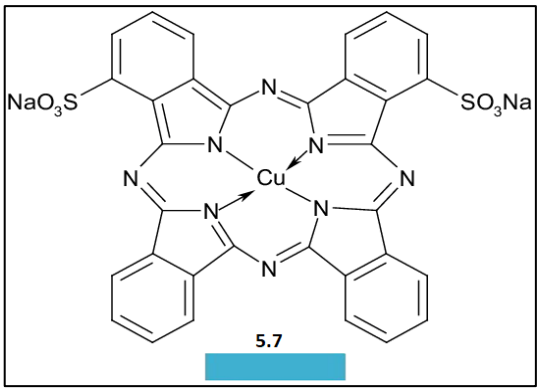
Şekil 2.36 Sülfonlanmış polyeter sülfon bileşiği

En önemli yeşil organik pigmentler, CuPc molekülünün 16 halka hidrojen atomu hemen hemen tamamen klor ile yer değiştirilmiş CI Pigment Green 7 ve bir dizi bromo- ve bromokloro-bakır ftalosiyanin içeren CI Pigment Green 36 halojenlenmiş bakır ftalosiyaninlerdir (Şekil 2.37). Bu pigmentlerin tonu, artan brom substitüsyonu ile giderek daha sarılaşır. Yeşil pigmentler, saf bir yapı olan sübstitüe olmamış mavi pigmentin aksine polihalojenlenmiş ürünlerin karmaşık istatistiksel karışımlarıdır ve sonuç olarak kristal formdaki farklılıklar gözlenmez [13].



Şekil 2.37 CI Pigment green 7 ve CI pigment green 36'nın moleküler yapıları

Ftalosiyaninlerin pigment olarak muazzam ticari önemi göz önüne alındığında, tekstil boyaları olarak sadece birkaçının önemli olması şaşırtıcıdır. Bu, esas olarak, birçok elyafın, özellikle sentetik elyafların ve poliakrilonitrilin içine nüfuz etmesine izin vermeyecek kadar büyük olan moleküllerin büyüklüğüne bağlı olarak değerlendirilir. Bununla birlikte, pamuk ve kağıt için turkuaz/siyan direkt boyaların kullanıldığı birkaç polisülfonlanmış bakır ftalosiyanin bulunmaktadır. Bu boyalar parlak renkler sağlar ve iyi ışık haslığına sahiptir. Pozisyonel izomerlerin bir karışımı olduğu halde, bir disülfonlanmış bakır ftalosiyanin olan CI Direct Blue 86 (Şekill 2.38) buna bir örnektir [13].



Şekil 2.38 CI Direct Blue 86'nın moleküler yapısı

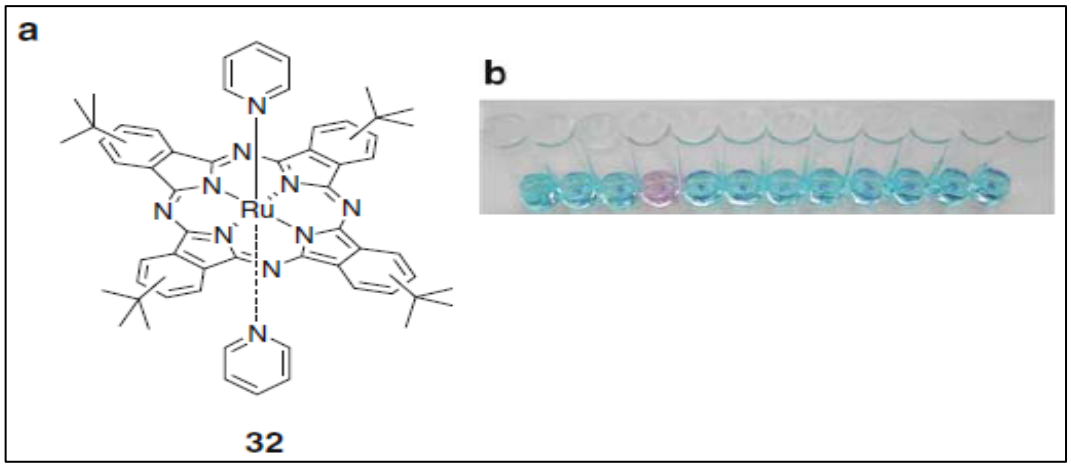
Ftalosiyanin yeşilleri, elde edildikleri mavi pigmentlerle aynı üstün renk ve teknik performansı sergiler ve boyaların, baskı mürekkeplerinin ve plastiklerin renklendirilmesinde yaygın kullanım alanı bulurlar. Ftalosiyanin kompleksleri periyodik tablodaki hemen hemen her metalik elementten hazırlanmış olsa da, büyük oranda bakır türevleri pigment olarak önemli bir ticari öneme sahiptir, çünkü bakır bileşikleri renk ve teknik özelliklerin en iyi kombinasyonunu verir [13]. Ayrıca, pamuk için turkuaz reaktif boyalar, kromoforik birim olarak bakır ftalosiyanin sistemini içerir. Ftalosiyaninlerin endüstriyel önemi pigmentler gibi geleneksel uygulamalarla ve daha az oranda da tekstil boyalarıyla domine edilirken, benzersiz ışık emilimi, elektronik ve kimyasal özellikleri ve yüksek stabiliteleri nedeniyle geniş bir yelpazedeki diğer uygulamalar için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [13].

Ayrıca çeşitli kimyasal algılama sistemlerinde ve reaksiyon katalizörleri olarak önemlidirler. Ftalosiyanin bazlı tekstil boyaları oldukça sınırlı olmakla birlikte, ftalosiyaninler en önemli mavi ve yeşil organik pigmentleri sağlarlar [136-141]. Özellikle, bakır ftalosiyanin; boya, baskı mürekkebi ve plastik uygulamalarında geniş bir yelpazede renklendirici olarak neredeyse evrensel kullanım sağlayan en önemli mavi pigmenttir. Aslında, tüm organik pigmentlerin en önemlisi olduğuna dair ikna edici bir argüman vardır. Bu baskın konumu, yoğun parlak mavi rengine ve mükemmel teknik performansına borçludur [13].

2.5.2 Sensörler, Işık Yayan Cihazlar ve Optik Bilgi Kayıt Ortamı

Ftalosiyanin esaslı cihazların ticari olarak geçerli sensörlere entegre edilme olasılığı, özellikle ftalosiyanin bazlı elektronik burunların geliştirilmesi için oldukça caziptir [142]. Hem metal içeren hem de metal içermeyen ftalosiyanin ince filmleri, yüzlerce ppb seviyesinde gaz duyarlılığına ulaşan, kimyasal dirençli gaz detektörleri olarak kullanılmıştır [143]. Bu sistemlerde iletkenlik, yük taşıyıcıları (boşluklar) oluşturan oksidan gazların varlığında artar ve beş veya altı farklı türün meydana geldiği bir süreçte yük taşıyıcılarını yakalayan elektron verici gazlarla azalır [144]. Pc filmlerin nitrik oksitlere veya H_2O_2'ye karşı gaz algılama kabiliyetine dair birkaç makale ortaya çıkmıştır [145-149]. Benzer şekilde, NH_3/O_3 veya NH_3/NO_2 gibi farklı niteliğe sahip gazın varlığına cevap verebilen Pc bazlı, çoklu modal gaz sensör sistemleri de rapor edilmiştir [150], [151]. Bu tür sistemlerde, film kalınlığının ve kristal morfolojisinin, cihazın gaz algılama özellikleri üzerinde derin bir etki yarattığı kanıtlanmıştır.

Metal iyonlarının algılanması için kolorimetrik moleküler probların üzerindeki artan ilgi, son yıllarda analitik cihazların geliştirilmesindeki potansiyel uygulamalarının bir sonucu olarak büyük ilgi çekmiştir [152], [153], [154]. Bu bağlamda, ftalosiyaninler, yüksek ışık ve termal kararlılık, ışık spektrumunun uzak görünür bölgesinde güçlü absorpsiyon gibi benzersiz fiziksel özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında, geri dönüşümlü redoks işlemlerinde ve sensör uygulamaları için en ilginç özellik olan, genellikle renklerindeki değişikliklerin eşlik ettiği ftalosiyanininlerin oksidasyon durumundaki değişikliklerin izlenmesinde kullanılmışlardır [155]. Ftalosiyaninlerin ince filmleri, oksidasyon durumlarına bağlı olarak tersine çevrilebilir elektrokromik değişikliklere uğradıkları görülmüştür [156], [157], [158]. Sulu çözelti içinde bir ftalosiyanin tarafından iyon tespitinin bir örneği de yakın zamanda rapor edilmiştir. Böyle bir sistemde, RuPc (32) (Şekil 2.39a), Cu(II)-yükseltgenmesinden dolayı, makrosikliğin tek elektronlu oksidasyonu nedeniyle göze çarpan bir renk değişimi sergiler, böylece, temiz sulu çözeltilerde bakır (II) iyonlarının seçici ve yüksek hassasiyetli kolorimetrik tespiti için yararlı bir araç sağlar (Şekil 2.39b) [159].

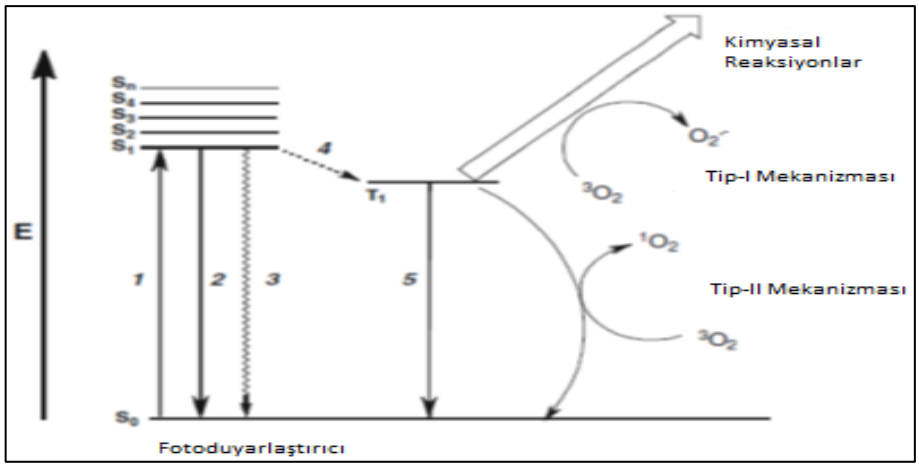


Şekil 2.39 (a) RuPc (32)'nin moleküler yapısı. (b) RuPc'nin farklı metal iyonları içeren bir çözeltisini temsil eder. Soldan sağa: iyon içermeyen, Hg (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II), Pb (II), Fe (III), Ni (II), Mg (II), Ca (II), Li (I), K (I). Tüm metal iyonlar su çözeltilerinden eklenmiştir (toplam konsantrasyon 30 mM) [1]

Ftalosiyaninlerin göze çarpan optik özellikleri, ftalosiyaninlerin aktif bileşenler olarak kullanıldığı organik ışık yayan cihazların (OLED) hazırlanması gibi teknolojik ve endüstriyel ilgi alanlarında da uygulama alanı bulmaktadır. Öte yandan, Ftalosiyaninler CD ve CVD teknolojilerinde de önemli bileşenlerdir. Bu konudaki bilgilerin çoğu patent biçiminde yayınlanmaktadır [160], [161], [162].

2.5.3 Fotodinamik Terapide Kullanım

Fotodinamik terapi (PDT), fotoduyarlılaştırıcı olarak bilinen toksik olmayan bir ilacın, lezyon taşıyan hastaya sistemik, lokal veya topikal olarak uygulanmasını içerir [163], [164]. Bir kuluçka periyodundan sonra, lezyon kırmızı görünür ışıkla aydınlatılır (620–690 nm). Oksijen varlığında sitotoksik reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumuna ve sonuç olarak hücre ölümüne ve doku yıkımına yol açar [165], [166]. PDT'de yer alan fotofiziksel süreçler Şekil 2.40'da gösterilmiştir.



Şekil 2.40 Uyarılmış bir fotoduyarlaştırıcının çeşitli fotofiziksel süreçlerini gösteren modifiye edilmiş Jablonski diyagramı (1: Emilim; 2: floresans; 3: iç dönüşüm; 4: sistemlerarası dönüşüm; 5: fosforesans)

Ftalosiyaninler, PDT için ikinci nesil fotoduyarlaştırıcı olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır [2]. Dört ek periferal benzen halkasına bağlı olarak, porfirinlere kıyasla daha uzun dalga boylarında absorpsiyonlara sahiptirler. Normalde kırmızı bölgede olan bu absorpsiyonlar, dokulara daha derin bir ışık geçişine izin verir. Q-band absorpsiyon maksimumlarının batokromik kaymasına ek olarak, Ftalosiyaninler, HpD (geliştirilen ilk fotoduyarlılaştırıcı, hematoporfirin türevi)'nin en uzun Q-bandı absorpsiyonundan iki kat büyüklükte daha yüksek molar sönüm katsayılarına sahiptir (Pc: $\varepsilon \sim 10^5$ $M^{-1}cm^{-1}$; HpD: $\varepsilon \sim 10^3$ $M^{-1}cm^{-1}$) [3]. Bu nedenle, ftalosiyaninler, ilgi çekici fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide kullanımları Bölüm 4'de detaylıca verildi.

2.5.4 Düşük Band Aralığına Sahip Güneş Pillerinde Kullanım

Artan dünya nüfusunun hızlı ekonomik gelişmesiyle yükselen küresel enerji talebinin (şimdi yaklaşık 15 TW) 2050 yılına kadar iki katına ve 2100'e kadar da üç katına çıkması bekleniyor. Bu muazzam enerji talebinin nasıl karşılanacağı bugün toplumun karşı karşıya olduğu en acil ve zorlu görevlerden birisidir. Mevcut ana enerji kaynağı olan fosil yakıtlar, sadece sınırlı mevcudiyetleri için değil, aynı zamanda atmosferdeki CO_2 seviyesinin (zaten sanayi öncesi değerin %50'sinden fazla) iklim değişikliği üzerinde yıkıcı sonuçlara yol açmadan daha fazla artıralamayacağı için, uygulanabilir bir çözüm olarak düşünülemez [7].

Enerji sorununa uzun vadeli bir çözümün, verimli, ucuz, çevre dostu ve coğrafi olarak yaygın olması gereken alternatif enerji kaynaklarının tanımlanmasına ve kullanılmasına bağlı olduğu açıktır. Bu gereksinimler açısından, güneş enerjisi (dünya yüzeyinde 120 000 TW ortalama aydınlanma) kendini mevcut en yenilenebilir enerji kaynağı olarak sunar. Doğada, biyolojik yaşamı sürdürmek için güneş enerjisinin kitlesel kullanımı, CO_2 ve suyu karbohidrat ve oksijene dönüştürmek için yaklaşık 2 milyar yıl boyunca evrimleşen çeşitli fotosentetik organizmalar (bitkiler, algler, siyanobakteriler) tarafından gerçekleştirilir. Işık enerjisini pratik yakıtlara (yapay fotosentez) verimli bir şekilde dönüştürebilen yapay sistemlerin geliştirilmesi, böylece enerji problemimizin kesin bir çözümünü prensipte sağlayabilen büyük bir potansiyele sahip bir araştırma alanı olarak düşünülebilir [7].

Önceki on yıllarda inorganik yarı iletkenlerde olduğu gibi, organik güneş pillerinin anlaşılması, elektronik cihazların daha fazla geliştirilmesine ve iç yüzünü anlamaya olanak sağlayabilen model sistemler üzerindeki ölçümlerin olgunluk noktasına ulaşmasıyla gerçekleşmiştir [167]. Kimyasal redoks reaksiyonları söz konusu olduğunda prensip olarak, yapay bir fotosentetik sisteme uygulanması için çeşitli şemalar hazırlanabilir. Bunların hepsi ideal substratların doğal olarak verimli moleküller olduğu ortak özelliğini paylaşırken, ilgili ürünler ya yüksek enerji içerikli kimyasallar olmalıdır ya da direkt olarak (örneğin yanma, yakıt hücreleri vb.) veya endüstriyel olarak uygun reaksiyon süreçleri için ara maddeler olarak kullanılmalılar [7]. Bazı örnekler, suyun ayrışması (Denklem 2.1), karbondioksitin (Denklem 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6) ve azotun indirgenmesi (Denklem 2.7) gibi işlemleri içerir.

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \quad (2.1)$$

$$CO_2 \rightarrow CO + {}^{1}/_{2}\, O_2 \quad (2.2)$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_2H + {}^{1}/_{2}\, O_2 \quad (2.3)$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO + O_2 \quad (2.4)$$

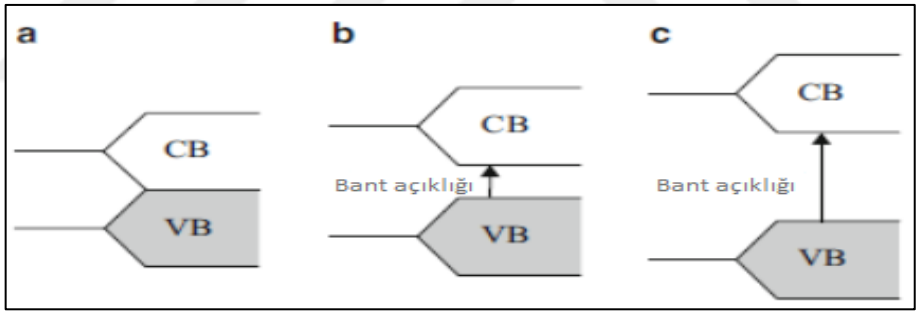
$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + {}^{3}/_{2}\, O_2 \quad (2.5)$$

$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 2O_2 \quad (2.6)$$

$$N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + {}^{3}/_{2}\, O_2 \quad (2.7)$$

2.5.4.1 Yarıiletken Maddeler

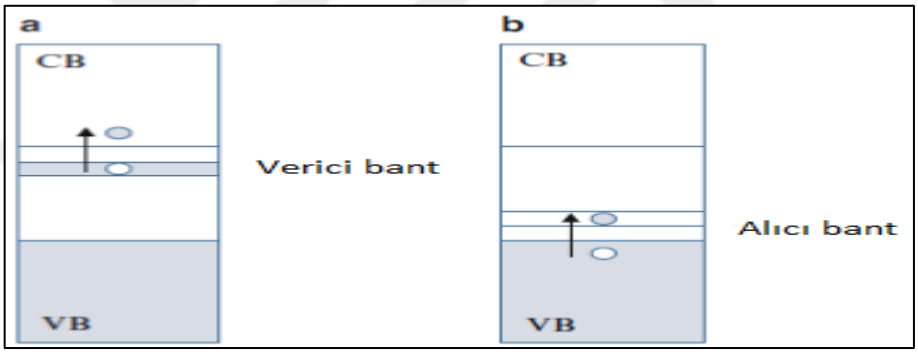
Göz önünde bulundurulması gereken aslında sonsuz sayıda atomdan dolayı, katıların elektronik yapısı tipik olarak, tek atomların atomik orbitallerinden oluşan enerji bantları açısından tartışılmaktadır. Bir bant içindeki elektronik enerjilerin aralığı, etkileşen çok sayıdaki orbitallerin bir sonucu olarak, belirli bir kuantum durumundan ortaya çıkan o kadar küçük bir enerji olur ki, bant sürekli bir enerji seviyesi olarak etkili bir biçimde göz önünde bulundurulabilir. Bununla birlikte, farklı atomik kuantum durumlarına karşılık gelen seviye grupları arasındaki enerji boşluğu korunur. Böylece, izin verilen elektronik enerjiler, bu bantlar arasındaki yasaklı boşluklarla, birbirine yakın seviyelerde olan enerji bantlarına bölünür. Moleküler orbitallerde olduğu gibi, çoğunlukla ilgi konusu olan enerji seviyeleri, en yüksek eşleşmiş (valans bandı, VB olarak tanımlanır) ve en düşük eşleşmemiş (iletim bandı CB olarak tanımlanır) bantlar olarak kabul edilir (Şekil 2.41). Malzemenin özelliklerini belirleyen bu bantlar arasındaki enerji boşluğu (bant açıklığı) bant boşluğudur [168].



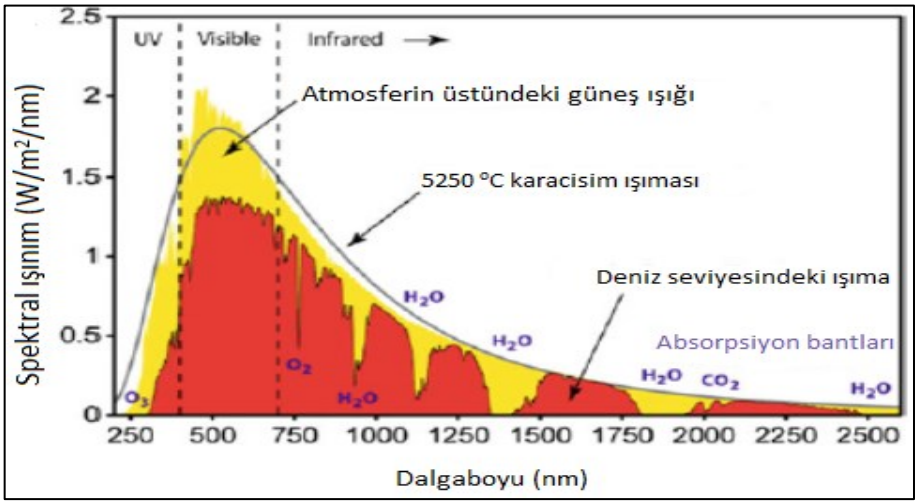
Şekil 2.41 İletim bandı (CB) ve valans bandın (VB) bir metal, bir yarı iletken ve yalıtkan malzemeler için bant teorisi açısından gösterimi

Yalıtkanlarda valans bandı dolu, iletim bandı boş ve bir elektrik alanının uygulanmasından kaynaklanan net yük hareketi yoktur. Bir metalde elektron içeren en üstteki enerji bandı sadece kısmen doldurulur veya doldurulmuş bir bant boş bir bantla çakışır. Bu elektronlar bir alanda hareket etmekte serbesttirler ve çok sayıda mevcut oldukları için çok yüksek iletkenliğe (10^4–10^6 $Ohm^{-1}cm^{-1}$) neden olurlar [168]. Yarı iletkenlerde durum, yalıtkanlarda olana benzerdir, ancak bant aralığı daha küçüktür ve elektronlar, iletim bandına termal veya optik olarak yükseltilebilir, daha az sayıda akım taşıyıcılar olduğu için, metallerinkinden daha küçük bir elektrik iletkenliği elde edilir

[169]. VB'den CB'ye elektronların taşınması, bir boşluk olarak adlandırılan VB'de ki bir pozitif yüklü boşluğa neden olur. Bu boşluklar bir elektronun boşluğa aktarılmasıyla boşlukta hareket ettirilebilir, bu nedenle boşluklar mobil olarak düşünülebilir. Verici bandından iletim bandına termal uyarım, negatif yük taşıyıcılarının (elektronlar) fazlalığı sayesinde daha iyi iletkenlik sağlar. Bu tür yarı iletken, n tipi (negatif) (Şekil 2.42a) yarı iletken olarak bilinir. Benzer şekilde, bir Si yarı iletken içinde bulunan Ga safsızlıkları, valans bandı kenarının yakınında elektron alıcı bantların oluşmasına yol açar. Bir elektronun valans bandından alıcı bandına uyarılması, valans bandına pozitif bir boşluk bırakır (Şekil 2.42b) Böylece elektronik iletim, boşlukların hareketi ile gerçekleşir ve bu iletim mekanizması ile karakterize edilen materyaller, p tipi yarı iletkenler olarak adlandırılır [168]. Birçok katı-hal elektronik cihazı için, Ga veya As gibi safsızlıklar, katı hal elektronik cihazlarında yarı iletken özellikleri için son derece önemli olan n ve p tipi katkılı yarı iletkenler üretmek için ultra saf Si veya Ge kontrollü seviyelerde kasıtlı olarak sokulur [170].



Şekil 2.42 (a) n-tipi bir yarıiletken ve (b) bir p-tipi yarı iletken bant yapıları



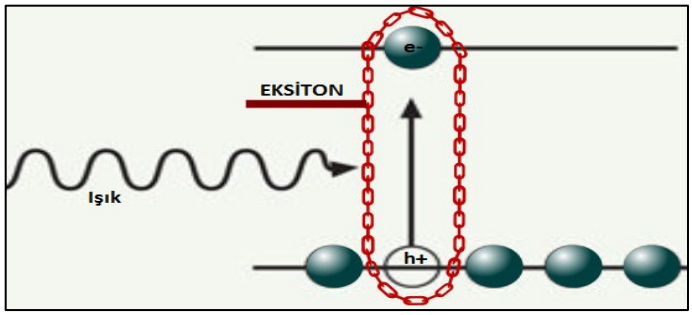
Şekil 2.43 Güneş ışımasının spektral dağılımı

Güneş ışığı, Güneş'in yüzey sıcaklığını yansıtan enerjileri olan fotonları içerir; elektron volt (eV) enerji biriminde, Dünya yüzeyine ulaşan solar fotonlar, yaklaşık 3,5 eV (350 nm)'dan 0,5 eV (2500 nm)'a enerji aralığında bulunmaktadır (Şekil 2.43) [171]. Görünür bölgenin enerjisi 3,0 (mor) ila 1,8 eV (kırmızı) arasındadır; Güneşin maksimum gücü, yaklaşık 2,5 eV'da görünür bölgenin sarı bölgesinde gerçekleşir [170]. Bulutsuz bir günde tam öğle saatlerinde, ortalama enlemlerde Dünya'nın yüzeyi metrekare başına 1000 watt güneş enerjisi alır (1 kW/m^2). Bu standart parlaklık, Hava Kütlesi 1,5 (AM 1,5) durumu olarak ifade edilir [172].

Fotovoltaik hücreler genellikle, belirli bir minimum foton enerjisinin üzerindeki solar fotonları emebilecek bir ışık absorplayıcısından oluşur. Bu minimum eşik enerjisi "enerji boşluğu" veya "bant-boşluk" (Eg) olarak adlandırılır; Bant boşluğunun altındaki enerjilere sahip fotonlar iletilirken, bant boşluğunun üstünde enerjileri olan fotonlar absorplanırlar. Işığın absorplanması üzerine oluşan elektronlar ve boşluklar, ohmik kontaklar tarafından toplandıklarında elektrokimyasal potansiyel değişimler sonrasında, hücre yapısının karşıt taraflarına doğru hareket ederler. Bu sürecin net etkisi, elektrik enerjisinin üretimine dönüşen bir foto gerilim ve bir foto akımın üretilmesidir [168]. Fransız fizikçi olan Edmund Becquerel, 1839'da, bir gümüş klorür elektrotun bir elektrolitik çözeltiye daldırıldığında ve bir karşı metal elektrota bağlandığında, beyaz ışıkla aydınlatıldığında bir voltajın ve akımın üretildiğini gözlemlediğinde fotovoltaik etkiyi keşfetti [173]. Bununla birlikte, PV güneş hücrelerinin modern çağının doğuşu, 1954 yılında Bell Laboratuvarında D. Chapin, C. Fuller ve G. Pearson'ın %5-6 verim ile tek kristal Si'da p-n bağlantılarına dayalı güneş pilleri kanıtlandığı zaman meydana gelmiştir [174].

Toplam küresel PV (veya güneş) hücresi üretimi, 1980 de 10 MWp/yıl'dan daha az olan üretim 2004'te 1200 MWp/yıl'a çıkmıştır; mevcut toplam global PV kurulu kapasitesi yaklaşık 200 GW olup önümüzdeki yıllar için daha fazla artış öngörülmektedir [174]. Organik moleküler yapılarda, fotonların enerjisi, ilk olarak, uyarılmış bir durum olarak adlandırılan moleküler sistemi aşmalıdır. Bu uyarılmış moleküler durumlar ayrıca ayrılmış elektronlar ve boşluklar oluşturabilir. Ayrıca, bazı organik polimerler ve diğer moleküler yapılar, organik PV cihazları için temel sağlayan organik yarı iletkenler

oluşturabilir [175]. İnorganik ve organik fotovoltaik hücreler arasındaki farklardan birisi, organik hücrelerde ki elektronların ve boşlukların ilk olarak eksiton olarak adlandırılan çiftler halinde birbirine bağlanmasıdır (Şekil 2.44). Elektrik üretmek ve elektronlar ile boşlukları ayırmak için bu eksitonlar ayrılmalıdır [175].



Şekil 2.44 Eksiton oluşumunun gösterimi

2.5.5 Katalitik Süreçlerde

Ftalosiyaninler çok sayıda kimyasal reaksiyon için bilinen katalizörlerdir. Aslında, benzin fraksiyonlarında kükürt bileşiklerinin oksidasyonu için Merox sürecinde kullanılan kobalt ftalosiyanin türevleri bir endüstriyel katalizör olarak kullanılan tek tetrapirolik bileşiktir [176]. Ftalosiyaninler ayrıca, organik sentezde [177], organik kirletici maddelerin (örneğin; 2,4-D asit, sentetik boyalar) bozunmasında [178], zararlı ve istenmeyen bileşiklerin (örneğin; Bisfenol A, fenoller, tiyoller) oksitlenmesinde [179] katalizör olarak yaygın olarak kullanılır. Sentezlenmesi ve ticari olarak temin edilmeleri nispeten kolaydır. Bazı moleküller, kataliz için aktif alanların sayısını büyük ölçüde azaltan agregasyona yatkındırlar. Pratik kullanımları için daha iyi bir strateji olarak uygun bir destek malzemesine bağlamak daha yaralı olabilir. Metal ftalosiyaninlerin katı bir destek üzerine adsorpsiyonu, homojen katalizörün eksikliklerini gidermek ve heterojen bir sistemin oluşturulmasında (katalizörün yüzey alanında artış, tekrar kullanma olasılığı) etkili bir yoldur. Bugüne kadar kullanılan adsorbanlar arasında zeolitler [180], silika [178], TiO_2 [181], karbon malzemeler [182], [183], polimerler [184] ve kumaşlar [185] bulunmaktadır.

BÖLÜM 3

FOTOKATALİZ VE TiO_2

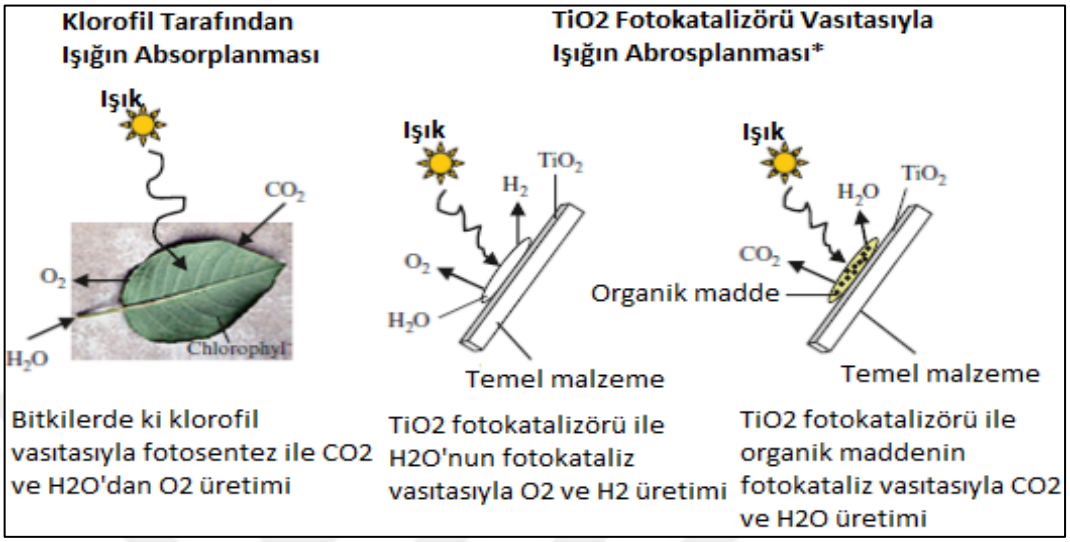
3.1 Fotokataliz Nedir?

Bir fotokataliz, yükseltgenme-indirgeme reaksiyonunda sonuçlanan ışık radyasyonu ile kimyasal olarak aktive edilebilen, yani bir fotokataliz eylemine veya fotoaktiviteye sahip olan yarı iletken bir maddedir [186]. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, fotokataliz, klorofilin karbondioksit ve sudan oksijen üretmek için bir katalizör görevi gördüğü mekanizmada bitkilerdeki fotosenteze benzer bir olaydır [9]. Klorofil çok güçlü bir fotokatalizördür. Fotokataliz sürecindeki fotokatalizör, fotosentez sürecindeki klorofile karşılık gelir.

Etkili fotokatalizörleri keşfetmek için günümüze kadar birçok araştırma yapılmıştır. Bununla birlikte, anataz tipi bir kristal yapıya sahip olan titanyumdioksit (TiO_2) şimdiye kadar endüstriyel kullanım sağlayan en etkili fotokatalizör olarak bulunmuştur. Titanyumdioksit, günlük yaşamımızdaki popüler endüstri veya mühendislik malzemelerinden biridir. Örneğin; boyalar, kozmetikler ve gıda maddeleri için yaygın olarak beyaz bir pigment olarak kullanılmıştır. Titanyumdioksitin fotoaktivitesi, uzun süre açık havaya maruz kaldıktan sonra titanyum dioksit içeren beyaz boyaların tebeşirlenmesi gibi bir fenomen nedeniyle son 60 yıl veya daha uzun süredir iyi bilinmektedir [187].

Titanyumdioksitin pratik olarak uygulanabilir fotokatalizinin başlangıcı, 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından titanyumdioksit elektrotları üzerinde fotokatalitik su ayrıştırmalarının bir keşfi ile ortaya çıkmaktadır [8], [188]. Titanyumdioksit; anataz, rutil ve brokit olarak üç kristal yapıya sahiptir. Anataz tipindeki titanyumdioksit genellikle

diğer titanyumdioksit türlerine kıyasla en yüksek fotoaktiviteyi gösterir. Bu nedenle, anataz tipi titanyumdioksit, etkili bir fotokatalizör olarak endüstriyel olarak kullanılmaktadır.



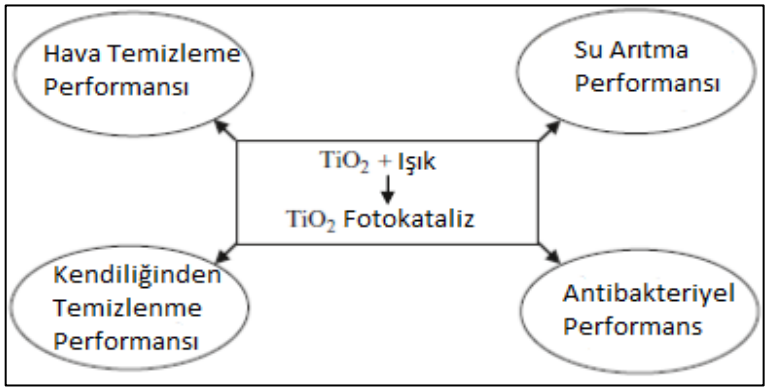
Şekil 3.1 Bitkilerde ki fotosentez olayı ve TiO_2 fotokatalizi arasındaki karşılaştırma

2001 yılında, görünür ışık altında bir fotokataliz sağlamak için nitrojen katkılı TiO_2 fotokatalizör geliştirildi [189]. O zamandan beri çok daha fazla ilgi çekti. Daha yakın zamanlarda C-katkılı fotokatalizörler geliştirildi [190]. TiO_2 fotokatalizörlü yapı malzemeleri, güçlü bozulma gücü ve yüksek ıslanabilirliğin her iki etkisi temelinde, Şekil 3.2'te gösterilen başlıca performans veya fonksiyonları içerir [9]. Geçtiğimiz 20 yıl boyunca TiO_2 fotokatalizör veya fotokataliz teknolojisi hızla ilerlemiş ve kendi kendine temizlenebilen, hava veya su arıtımı ve antibakteriyel fonksiyonları ile seramik karolar, bloklar, cam ve boya gibi yapı malzemelerinin geliştirilmesinde çok cazip hale gelmiştir. Sonuç olarak, TiO_2 fotokatalizinden yararlanarak çeşitli yapı malzemeleri geliştiriliyor. Fotokatalitik çimentolu malzemelerin olası uygulamalarının geniş bir listesi aşağıdaki gibi özetlenebilir [12].

Yatay uygulamalar

- Beton kaplama
- Kaldırım blokları ve kaldırım plakaları
- Kaldırımlar ve yollar için kaplama sistemleri (beyaz kaplamalar, kendinden yayılan harçlar…)

– Çatı kiremitleri ve panelleri
– Çimento esaslı kiremitler



Şekil 3.2 TiO_2 fotokatalizörlü yapı malzemelerinde TiO_2 fotokatalizi tarafından geliştirilen başlıca performans veya fonksiyonlar

3.1.1 Fotokatalizin Tanımı

Bir madde, tepken olarak tüketilmeden bir kimyasal reaksiyonu hızlandırdığı zaman bir katalizör olduğu düşünülür, bir başka ifadeyle, stokiyometrik denklemde görünmeden bir termal reaksiyonu tanımlaycı hız ifadesinde görünmektedir [191]. Bir katalizör, reaksiyonun serbest aktivasyon entalpisini azaltan bir bileşiktir [192]. O halde, fotokataliz, bir fotoreaksiyonun katalizörün varlığında hızlanması olarak tanımlanabilir. Bu tanım, fotoduyarlılık içeriğinde işaret edildiği gibi, fotoduyarlılaştırıcı olarak adlandırılan başka bir moleküler birim tarafından radyasyonun başlangıç emiliminin bir sonucu olarak bir moleküler birimde meydana gelen fotokimyasal değişimin bir sürecidir. Homojen çözeltide veya bir aydınlatılmış elektrotun yüzeyinde oluşup oluşmadığına bakılmaksızın bir stokiyometrik termik reaksiyonun foto hızlanmasını dahil etmez. Aksi takdirde, herhangi bir fotoreaksiyon katalizöre ait olabilecektir [193]. Belirli bir fotoreaksyona bağlı olarak, katalizör, substrat ile temel veya uyarılmış halde ve/veya birincil bir foto ürün ile etkileşime girerek fotoreaksiyonu hızlandırabilir [194]. Işık, katalizör C tarafından adsorbe edildiğinde, sistem iki farklı yol sayesinde maydana gelebilen bir duyarlılaştırılmış fotoreaksiyonu temsil eder:

1. Enerji aktarımı yoluyla, temel hallerinden daha kolaylıkla oksitlenebilen ilgili reaktanın aktive edilmiş bir halini oluşturarak, S:

$$\mathbf{C} \overset{\mathbf{h\nu}}{\rightarrow} {}^{*}\mathbf{C}$$

$$^{*}\mathbf{C} + \mathbf{S} \rightarrow {}^{*}\mathbf{S} + \mathbf{C}$$

$$^{*}\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{P}$$

2. Elektron transferi yoluyla, bir elektron verici veya alıcı olarak davranarak.

$$\mathbf{C} \xrightarrow{\mathbf{h\nu}} {}^{*}\mathbf{C}$$

$$^{*}\mathbf{C} + \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{S}^{-} + \mathbf{C}^{+}$$

$$\mathbf{S}^{-} \rightarrow \mathbf{P}^{-}$$

$$\mathbf{P}^{-} + \mathbf{C}^{+} \rightarrow \mathbf{P} + \mathbf{C}$$

Enerji transferi durumunda, ürün P, potansiyel enerji eğrisi boyunca aktive edilmiş substrattan oluşturulurken, fotoduyarlılaştırıcı bir elektronu substrata aktardığında yeni bir reaksiyon yolu açılır [193]. Uyarılmış-durum redoks reaktivitesi dikkate alındığında, özellikle organik fotokatalizde rol oynayanlar, elektron transferinin doğrudan oluşumu, enerji transferini içermekten daha büyük bir endişe kaynağı olacaktır. Duyarlılaştırılmış ve katalize edilmiş bir fotoreaksiyon arasındaki fark biraz keyfi olduğu için, farklı ve karmaşık mekanizmalar nedeniyle (statik ve dinamik duyarlılaştırma, bir fotoürün ile etkileşim, foto-indüklenmiş reaksiyonlar) fotokataliz terimi, herhangi bir özel mekanizmanın özel bir etkisi olmaksızın mümkün olduğu kadar geniş olarak tanımlanmıştır ve bir fotonun absorplanmasıyla fonksiyonu aktif olan bir maddenin eylemine atıfta bulunur [186]. Bir fotokatalizör, stokiyometrik ilişkisi olmadan bir fotokimyasal reaksiyon için kuantum verim ifadesinde yer alan birim olarak tarif edilebilir; daha kesin olarak, belirli bir uyarılmış durumdan stokiyometrik denklemdeki katsayısından daha büyük bir enerjiye tepki için kuantum verim ifadesinde görünür [195].

3.1.2 TiO_2 Fotokatalizinin Prensibi

TiO_2, organik ve inorganik bileşiklerin ayrışması için aktivasyon enerjisini azaltan güçlü bir oksitleyici madde olarak görev yapan yarı iletken malzemedir. TiO_2'in yüzeyinin aydınlatılması, iki tipte taşıyıcının ayrılmasına sebep olur: (1) bir elektron (e−) ve (2) bir boşluk (h+). Bu iki taşıyıcıyı üretmek için, yeterli enerji bir elektronun (e−) valans bandından iletim bandına iletilmesi için bir foton tarafından sağlanmalı ve değerlik bandında bir boşluk (h+) bırakmalıdır. Boşlukların ve elektronların yeniden

yapılandırılması, elektriksel olarak iletken malzemelere, yani yeniden yapılandırılmanın hemen gerçekleştiği metallere kıyasla TiO_2'de nispeten yavaştır [186], [196].

$$TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^-$$

Elektronların iletilmesi için fotonlar tarafından sağlanacak olan gerekli enerji, belirli malzemeler için bant boşluğuna bağlıdır. Bant aralığı, valans bandındaki elektron için izin verilen en yüksek enerji seviyesi ile iletim bandındaki izin verilen en düşük enerji seviyesi arasındaki enerji farkıdır. Bant aralığı, malzemeyi elektriksel olarak iletken hale getirmek için gerekli olan minimum ışık enerjisidir [197]. Bant boşluğu enerjisi, TiO_2 (anataz) için 3.2 eV'dir ve bu, 388 nm dalga uzunluğundaki fotonlara karşılık gelir [9]. Fotoindüklenen boşluk, TiO_2 yüzeyinde adsorbe edilen bir verici molekülü (D) oksitleyebilir [186].

$$D + h^+ \rightarrow \cdot D^+$$

İletim bandındaki elektron, bir alıcı molekülü (A) indirgeyebilir.

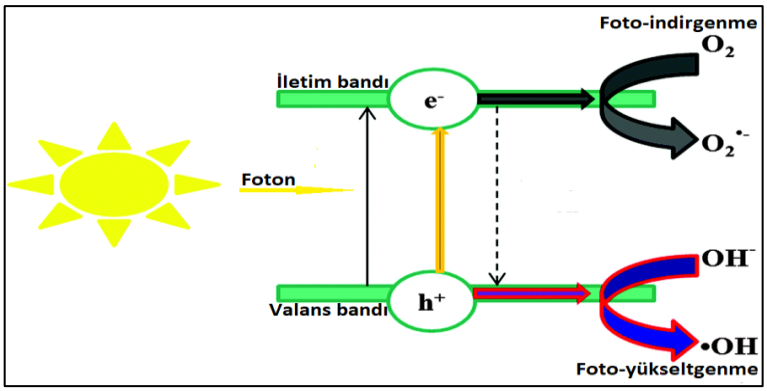
$$A + e^- \rightarrow \cdot A^-$$

Boşluğun güçlü oksidasyon enerjisi, bir hidroksil radikali ($\cdot OH$) üretmek için su ile bir elektron oksidasyon aşamasını mümkün kılar.

$$H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+$$

Oksijen, bir elektron alıcısı olarak davranabilir ve bir süperoksit iyonu ($\cdot O_2^-$) oluşturmak için iletim bandındaki yükseltilmiş elektron tarafından indirgenebilir. Süperoksit iyonu, organik maddeleri oksitleyebilen son derece reaktif bir parçacıktır. Yükseltgenme-indirgenme süreci Şekil 3.3'de gösterilmiştir

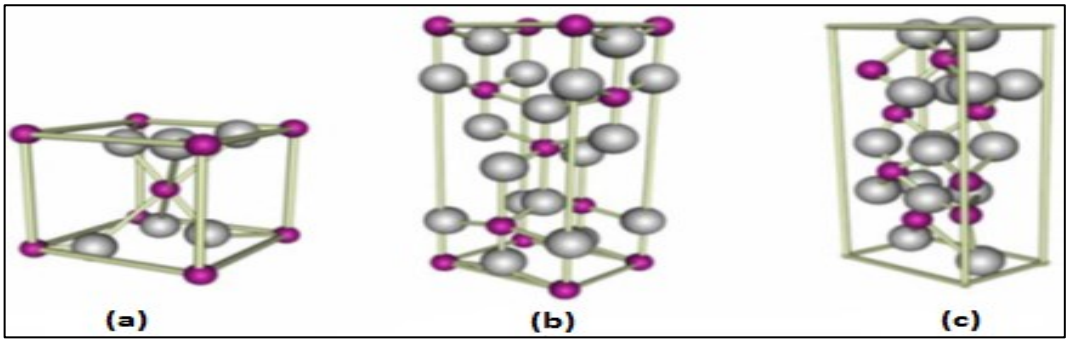
$$O_2 + e^- \rightarrow \cdot O_2^-$$



Şekil 3.3 Bir elektronun fotoyükseltgenmesi, oksijenin indirgenmesi ve suyun oksidasyonu

3.2 Titanyumdioksit Yapısı ve Özellikleri H_2O OH

Titanyumdioksit; anataz, rutil ve brookit olmak üzere üç kristal yapıya sahiptir (Şekil 3.4). Anataz tipindeki titanyumdioksit genellikle diğer titanyumdioksit türlerine kıyasla en yüksek fotoaktiviteyi gösterir. Etkili fotokatalizörleri keşfetmek için günümüze kadar birçok araştırma yapılmıştır. TiO_2'in başlıca avantajları, asidik ve bazik bileşiklere maruz bırakıldığında yüksek kararlılığı, toksik olmaması, nispeten düşük maliyetli ve yüksek oranda oksitleyici gücüdür ve bu da onu birçok fotokatalitik uygulama için rekabetçi bir aday haline getirmektedir. TiO_2'in farklı kristal yapılarının temel fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de listelenmiştir. Bu nedenle, anataz tipi titanyumdioksit, etkili bir fotokatalizör olarak fotokatalitik etkisi nedeniyle, kendi kendini temizleyen yüzeyler, atmosferik kirleticilerin parçalanması ve kendi kendini sterilize edebilen endüstriyel uygulamalar için kullanılabilir.



Şekil 3.4 (A) rutil, (B) anataz ve (C) brokit birim hücreleri. Gri ve kırmızı küreler sırasıyla oksijen ve titanyumu temsil eder [198]

Çizelge 3.1 Farklı kristal yapılardaki TiO_2'in temel fiziksel özellikleri

Kristal Yapı	Yoğunluk (kg/m^3)	Sistem	Nokta Grubu	Birim Hücre Parametreleri (nm)		
				a	b	c
Rutil	4240	Tetragonal	D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$	0,4584		0,2953
Anataz	3830	Tetragonal	D_{4h}^{19}-$I4_1/amd$	0,3758		0,9514
Brokit	4170	Rombohedral	D_{2h}^{15}-Pbca	0,9166	0,5436	0,5135

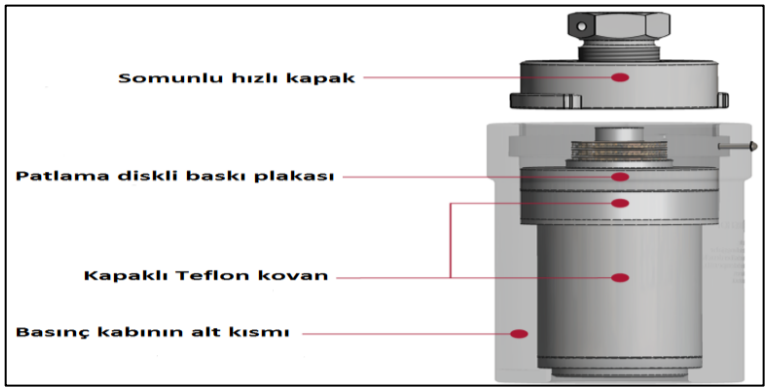
TiO_2'in yüksek oksitleyici etkisi onu, 0,01 ila 10 ppm arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda bile organik ve inorganik bileşiklerin bozulmalarına uygun hale getirir. TiO_2'in fotokatalitik etkisi, kendi kendini temizleyen yüzeyler için, atmosferik kirleticilerin parçalanması ve kendi kendini sterile edebilen uygulamalar için kullanılabilir. Titanyumdioksit, günlük yaşamımızdaki popüler endüstri veya mühendislik malzemelerinden birisi olarak, boyalar, kozmetikler ve gıda maddeleri için yaygın olarak beyaz bir pigment olarak kullanılmıştır.

3.3 Nanoyapılı Titanyumdioksit Sentez Yöntemleri

Nanobilimin hızlı gelişimi çerçevesinde, Nanoyapılı TiO_2 (NY-TiO_2) ve nano-titanatlar gibi malzemelerin etki alanı daha fazla akademik ve endüstriyel araştırma ve geliştirme çalışmalarına ihtiyaç duymaktadır [198]. Sentez yöntemleri, hızlı gelişen bu alanda başarılması gereken bir ön koşuldur. NY–TiO_2 ve nano-titanatlar üretmek için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; hidrotermal yöntem [199], [200], sol–jel tekniği [201], [202], kimyasal buhar depolama [203], [204] ve fiziksel buhar depolama [205], [206], solvotermal [207], [208], elektrokimyasal yaklaşımlar [209], [210], çözelti yakma [211], [212], mikroemülsiyon tekniği [213], misel ve ters misel yöntemleri [214], alev yakma–kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi [215], sonokimyasal reaksiyonlar [216] ve plazma buharlaştırma [217]. Bu üretim süreçleri arasında en başarılı olanlar sol-jel ve hidrotermaldir. Bu yöntemlerin avantajı, ürünlerin morfolojisini, parçacık boyutunu ve kristalliğini kontrol etme yeteneklerine dayanır. Aşağıdaki bölümlerde, NY–TiO_2 üretim yöntemleri tanımlanmakta, özellikle sol-jel ve hidrotermal teknikleri üzerinde durulmuştur.

3.3.1 Hidrotermal Yöntem İle Sentez

Bu yöntem nanokristal inorganik materyallerin elde edilmesi için verimli ve ekonomik bir yöntemdir [218], [219]. Yöntemin adından da anlaşıldığı üzere yüksek sıcaklıktaki su, başlangıç maddesinin dönüşümünde önemli bir rol oynar, çünkü reaktörün buhar basıncı çok daha yüksek olduğundan, yüksek sıcaklıktaki suyun yapısı oda sıcaklığında olduğundan farklıdır. Suda çözünürlüğü ve spesifik reaktiviteleri de dahil olmak üzere reaktantların özellikleri de yüksek sıcaklıklarda değişmektedir. Bu özellikler, düşük sıcaklıklarda mümkün olmayan nanoyapılı malzemeleri kontrol etmek için çok yönlülük sağlar [198]. Nanokristallerin üretimi sırasında, su basıncı, sıcaklık, işlem süresi ve ilgili başlatıcı-ürün sistemi gibi parametreler yüksek bir çekirdeklenme oranını ve uygun bir boyut dağılımını korumak için ayarlanabilir [219], [220]. Hidrotermal işlem metodu, nispeten düşük bir işlem sıcaklığında arzu edilen boyut, şekil, homojenlik ve yüksek bir kristallik derecesine sahip TiO_2 nanopartikülleri hazırlamak için önemli tekniklerden biridir. Parçacıklar arasındaki aglemarasyonu azaltıcı, dar parçacık boyut dağılımları, faz homojenliği ve kontrollü parçacık morfolojisi önemli özelliklerdir. Yöntem aynı zamanda, düzgün bir bileşim, yüksek ürün saflığı ve parçacıkların şekli ve boyutu üzerinde kontrol sağlar. Hidrotermal yöntemle NY–TiO_2 üretimi genellikle Teflon kovanlar içeren küçük Morey tipi otoklavlarda (Şekil 3.5) gerçekleştirilir [221], [222].



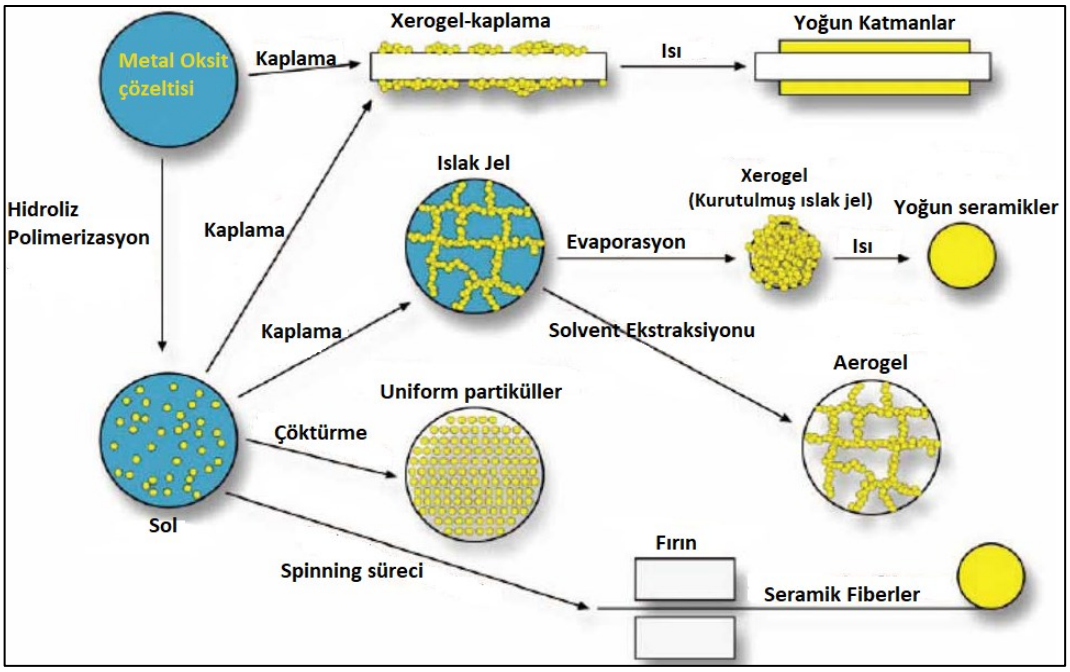
Şekil 3.5 Hidrotermal reaksiyonlarda kullanılan bir reaksiyon kabı örneği

NY–TiO_2 partiküllerinin üretimi için seçilen çalışma koşulları, 200 ° C'ye eşit veya daha düşük bir sıcaklıkta ve 100 bardan daha az bir basınçtadır. Bu basınç-sıcaklık koşulları sadece basit tasarımlı otoklavların kullanılmasına ihtiyaç duyar. Birkaç araştırmacı, NY-TiO_2'nin hafif hidrotermal üretimini ve sonuç üründe sıcaklık, proses süresi, basınç ve

pH gibi çeşitli parametrelerin etkisini incelemiştir [221], [222]. TiO_2 parçacıklarının büyüklüğünün, fotokatalitik aktivitede maddenin performansı için kritik bir faktör olduğunu belirtmek önemlidir. Deneysel veriler, partikül büyüklüğünün, nanokristal TiO_2'nin ultra yüksek yüzey alanından faydalanmayı dengeleyen elektron/delik (e/h+) yeniden birleşme sürecinin dinamiklerinde önemli olduğunu göstermektedir [198].

3.3.2 Sol-Jel Yöntemi İle Sentez

Bu yöntem nispeten daha uzun bir geçmişe sahiptir. Yaklaşık 30 yıl önce cam ve seramik gibi oksit malzemelerin işlenmesiyle başladı [223]. O zamandan beri, teknoloji sadece oksitlerin hazırlanmasında değil, aynı zamanda nitrürler, karbürler, florürler ve sülfürler gibi oksit olmayan materyallerin ve ayrıca oksinitrür ve oksikarbür camların hazırlanmasında da kullanılmıştır [198]. Organik-inorganik malzemelerin işlenmesi artık çok aktif bir araştırma alanıdır. Bu teknoloji, çok çeşitli metal oksit nanoyapılarının yeni özelliklerle üretilmesini mümkün kılan çok yönlü bir araçtır [223], [224]. Sol-jel monolitlerini üretmek için üç yaklaşım kullanılır: (1) kolloidal tozların çözeltisinin jelleşmesi; (2) alkoksit veya nitrat başlatıcılarının hidrolizi ve polikondenzasyonu, ardından jellerin hiperkritik olarak kurutulması ve (3) alkoksi başlatıcıların hidrolizi ve polikondensasyonunu takiben ortam atmosferinde yaşlanma ve kurutma (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Sol-Jel süreci

Soller bir sıvıda kolloidal parçacıkların dispersiyonudur (Kolloidler 1–100 nm çaplı katı partiküllerdir). Jel, ortalama boyutları mikrometre değerinden daha büyük olan polimerik zincirler ve mikronaltı aralıkta gözenekleri olan birbirine bağlı, sert bir ağdır [198]. "Jel" terimi, dört kategoride sınıflandırılabilen maddelerin birleşim çeşitliliğini kapsamaktadır: (1) iyi düzenlenmiş ince tabakalı yapılar; (2) tamamen düzensiz, kovalent polimerik ağlar; (3) ağırlıklı olarak düzensiz, fiziksel agregasyon yoluyla oluşan polimer ağlar ve (4) kısmen düzensiz yapılar [223]. Sol-jel işlemleri sayesinde, TiO_2'nin fiziko-kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin verimliliğini arttırmak için modifiye edilebileceği gösterilmiştir. Atmosferik basınç altında ortam sıcaklığında nanopartikülleri sentezlemenin basit ve kolay bir yolunu sağlar ve bu teknik karmaşık kurulum gerektirmez [198].

Bu yöntem bir çözelti süreci olduğundan, saflık, homojenlik, partikül büyüklüğü kontrolü, stokiyometri kontrolü, sürecin kolaylığı ve kompozisyon kontrolü açısından diğer hazırlama tekniklerine göre tüm avantajlara sahiptir. Sol-jel prosesi ile, nanometre boyutunda TiO_2 kolloidlerinin gelişimi, sulu bir ortamda titanyum alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonu tarafından etkili bir şekilde kontrol edilebilir [225], [226]. NY-TiO_2'nin sol-jel metodu ile hazırlanması, genellikle template edici maddelerin mevcudiyetinde titanyum içeren bileşiklerin çözeltilerinin kontrollü sol-jel hidrolizini ve takiben template agregatların yüzeyinde TiO_2'in birikmesi veya kendiliğinden oluşan template moleküllerinde TiO_2'in polimerizasyonunu içerir [198]. Ti-O-Ti zincirlerinin büyümesi, reaksiyon karışımındaki düşük su oranı, düşük hidroliz oranları ve aşırı titanyum alkoksit ile tercih edilir. Sık istifleme ile üç boyutlu polimerik iskeletler, Ti-O-Ti zincirlerinin büyümesinden kaynaklanmaktadır. $Ti(OH)_4$'ün oluşumu, ortalama miktarda su için yüksek hidroliz oranları ile tercih edilir. Çok miktarda Ti-OH varlığı ve üç boyutlu polimerik iskeletlerin yetersiz büyümesi, gevşek istiflenmiş birinci dereceden parçacıklara yol açar. Polimerik Ti-O-Ti zincirleri, çok fazla su varlığında büyütülür [198]. Sıkı istiflenmiş birinci derece parçacıklar, üç boyutlu olarak büyümüş bir jel iskeleti ile elde edilir [226], [227].

Deneysel sonuçlar; konsantrasyon, pH değeri, kalsinasyon süresi ve kalsinasyon sıcaklığı gibi hazırlama koşullarının nano-TiO_2 tozlarının özelliklerine çok fazla etki ettiğini göstermiştir. Bu faktörler arasındaki kalsinasyon sıcaklığı ve pH değerlerinin kalsinasyon süresi ve konsantrasyonuna kıyasla daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Tane boyutu, artan sıcaklık ve pH değeri ile artma eğilimi gösterir. Farklı kalsinasyon sürelerini, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak tane büyüklüğü üzerinde farklı etkiler yarattığı bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı ne kadar yüksek olursa, kalsinasyon süresinin tane büyüklüğü üzerindeki etkisi o kadar büyük olur [198]. Nanoparçacık boyutu, şekli, mikroyapısı yanı sıra faz, renk, kimyasal reaktivite ve katalitik davranış gibi nanokristal özelliklerini güçlü bir şekilde etkilediği bilinmektedir [228], [229]. Sol-jel değişkenleri ve partikül özellikleri arasındaki bağlantıyı ele alan önceki çalışmalar, sentez prosedürlerindeki küçük değişikliklerin, ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler sağlayabileceğini göstermiştir [230], [231]. Sugimoto ve arkadaşları, trietanolamin mevcudiyetinde üretilen titanya partiküllerinin morfolojisinin pH'a bağlı olduğunu belirtti. pH 9.6'da kübik parçacıklar üretilirken, pH 11,5'te elipsoidal parçacıklar üretildi [198]. Sentez değişkenleri ve ürün materyallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki bağlantıyı anlamak, nanopartiküllerin özellikleri üzerinde kontrol sağlamak için kritik öneme sahiptir [231].

3.3.3 Diğer Sentez Yöntemleri

3.3.3.1 Buhar Depolama Metodu

Son zamanlarda, buhar biriktirme yöntemleri NY–TiO_2 dahil olmak üzere çeşitli nanomateryalleri üretmek etmek için yaygın olarak araştırılmıştır. Tipik bir CVD işleminde, 30 nm'nin altında tanecik boyutuna ve 10 nm'den küçük TiO_2 nanopartiküllerine sahip yoğun kristalin TiO_2 filmleri, karışık helyum/oksijen atmosferinde titanyum izopropoksidin (TIP) pirolizi sayesinde hazırlanmıştır. Plazma ile güçlendirilmiş CVD ile 90 °C'nin altındaki sıcaklıklarda reaktörün soğuk bölgelerinde biriktirildiğinde, amorf TiO_2 nanopartikülleri elde edilmiş ve hacim oranına nispeten yüksek bir yüzey alanı ile kristalize edilmiştir [198]. Bu yöntemin dezavantajları, yöntemin yüksek sıcaklığı (~1000°C), ürünlerin önemli boyutsal değişimleri ve geometrik çarpıklıklarıdır [227].

3.3.3.2 Elektrokimyasal Yaklaşımlar

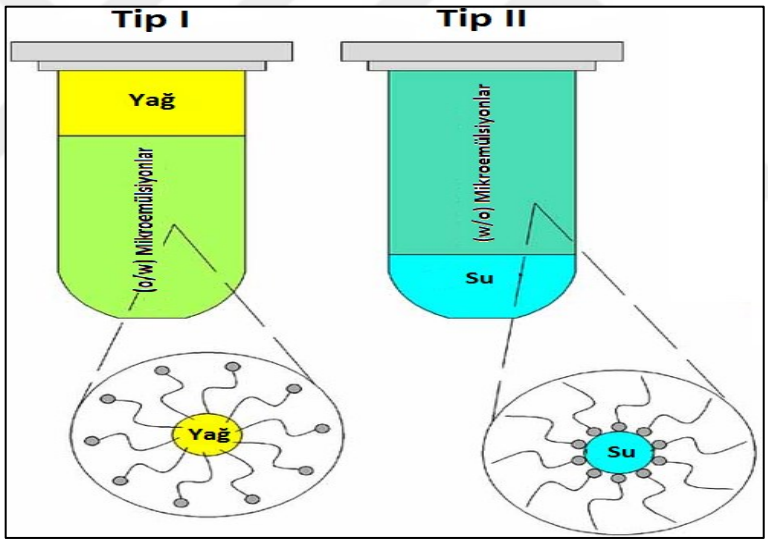
Elektrokimyasal yöntem genellikle katotta indirgeme yoluyla bir yüzey üzerinde metalik bir kaplama üretmek için kullanılır. Çeşitli elektrolitlerde titanyumun anodik oksidasyonu dikkat çekmiştir. Akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve anodik oksidasyon zamanı gibi sentez parametrelerinin etkisi kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [209], [210]. Anodik oksidasyon süreci üzerinde çalışan çeşitli gruplar arasında, Grimes ve çalışma arkadaşları, farklı konsantrasyonlarda sulu çözeltiler içeren HF'de bir anotlama işleminden sonra ince bir titanyum folyo üzerinde bir dizi titanya nanotüplerinin oluşumunu gözlemlemiştir [210], [232]. Değişken anot voltajları etkisiyle çeşitli çaplarda (25–65 nm) nanotüplerin sabit uzunluk dizileri üretilmiştir. Bu grup ayrıca voltajın arttırıldığında; iri parçacıklı veya boğumlu yapılar, kesikli-içi boş silindirik tüpler ve süngerler gibi gözenekli yapıları gözlemlemiştir [198].

3.3.3.3 Çözelti Yanma Metodu

Çözelti yanma yöntemi, yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküller üreten tek adımlı bir süreçtir. Bu yöntemle üretilen NY–TiO_2, UV ve güneş ışığı altında tekstil atıklarının fotodegradasyonunda başarıyla uygulanmış ve atıkları ticari Degussa P25 katalizöründen daha hızlı parçaladığı bulunmuştur [211]. Daha yüksek aktivite, katalizör yüzeyi üzerindeki yüksek hidroksil iyonu içeriğine, yüzeye kadar uzanan kristaliniteye ve azaltılmış enerji bant boşluğuna dayandırılır. Bu yöntemle elde edilen TiO_2, 8–12 nm arasında bir partikül büyüklüğüne ve 240 m^2/g'a eşit bir yüzey alanına sahiptir. Klasik hazırlama yöntemlerinden farklı olarak, proseste ulaşılan maksimum sıcaklık maddeyi kristalin yapan, kısa bir süre için 800 °C'dir [212]. Yüksek sıcaklığa kısa süreli maruz kalma nedeniyle, TiO_2'nin boyut büyümesi, rutil ve brookit gibi diğer fazlara faz geçişi engellenir [233], [234]. Tipik bir yanma sentezinde, katalizörün başlatıcısı, çözelti içindeki bir yakıt ile içten içe yandırılır. Bu, titanyumhidroksitin nitratlanmasıyla elde edilir. Titanil nitrat glisin redoks karışımının tamamen yanması için stokiyometrik miktardaki yakıt ve başlatıcı minimum miktarda su içinde çözülür. Bu karışımın homojen çözeltisi, 350 °C'de bir havalı fırında yakılır. Yanma prosesi dehidratasyonu ve ardından içten içe yanmayı içerir [198].

3.3.3.4 Mikroemülsiyon Tekniği

Mikroemülsiyon tekniği, ultra ince parçacıklar hazırlamak için yeni bir yöntemdir. Oluşan parçacıkların boyutunu kontrol etme ve agregasyonu önleme yeteneğine sahiptir. Tipik bir çalışmada, NY-TiO_2 hazırlamak için Winsor II tipi olarak bilinen bir su-yağ (W/O) mikroemülsiyonu seçilmiştir (Şekil 3.7) [198]. Bu teknik, su içinde yağ (O/W) veya Winsor I tipi mikroemülsiyondan çok daha küçük nano boyutta parçacıklar sağlayabilir. Bu su-yağ mikroemülsiyon tekniği ile ultra ince partikülleri hazırlama prosedürü, iki özdeş su-yağ mikroemülsiyonu ile başlar. Bir sistem reaktant 1'i çözerken, diğeri sulu merkezlerde reaktant 2'yi çözer. Bu iki mikroemülsiyon sisteminin karıştırılmasından sonra, her iki reaktant, mikroemülsiyonda asılı kalan küçük sıvı damlacıkların çarpışma ve birleşmesi sonucunda birbirleriyle reaksiyona girer [213], [235].



Şekil 3.7 Winsor I ve II mikroemülsiyon gösterimi

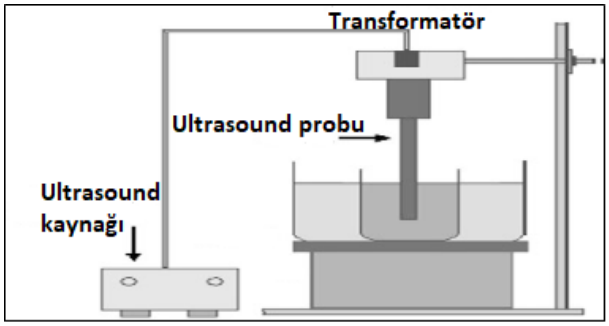
3.3.3.5 Misel ve Ters Misel Metodu

Son zamanlarda, yüzey aktif kendiliğinden oluşma, nanopartiküllerin boyut ve şeklini kontrol etmek için hassas bir yöntem olarak kullanılmıştır. Yüzey aktif madde molekülleri, hidrofilik ve lipofilik özelliklerinden dolayı çözelti içinde sıralı yapıları oluşturacak şekilde kendi kendine düzenlenebilirler. Yüzey aktif madde misellerini ve mikroemülsiyonları nanoreaktör olarak kullanmak yaygın bir şekil kontrollü metodolojiye dönüşmüştür [198]. Farklı yüzey aktif maddeler içeren miseller farklı

morfolojili nanopartiküller hazırlamak için kullanılmıştır: dairesel, altıgen, üçgen, çanak, nanotel, çubuk ve küre [214]. Ters misel sistemler (ya da su-yağ mikroemülsiyonları), büyüme sürecini kontrol ederek dar bir parçacık boyutu dağılımı ile ultra ince parçacıkları sentezlemek için mikroreaktörler olarak kullanılır [236]. Ters miseller, polar olmayan bir organik çözücü içinde oluşturulan kolloid biçimli yapılar ile ilişkili nanometre ölçekli sürfaktanlardır. Ters misellerin içi oldukça hidrofilik olduğundan, su gibi polar çözücüler ters misel içinde kolaylıkla çözünür. Ters misel sistemleri, termodinamik olarak kararlı ince bir yüzey aktif madde tabakasıyla ayrılan, saydam yağ ve su karışımlarıdır. Bu sistemler, nanopartiküllerin üretimi için mikro heterojen bir ortam sağlar [198].

3.3.3.6 Sonokimyasal Reaksiyonlar

Sıvılardaki kimyasal süreçleri uyarmak için güçlü bir ultrasonun kullanıldığı sonokimya, şu anda kimya ve malzeme biliminde odak noktasıdır. Kimyasal çözeltilerin sonikasyonu, sulu çözeltilerde yeni kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel değişimlere neden olur. Ultrasonun kimyasal değişimleri etkileme gücü, sıvıdaki kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve çöküşünü içeren kavitasyon olgusundan kaynaklanır. Kabarcıkların iç patlamalı çöküşü, çökmekte olan kabarcığın gaz fazında adiabatik basınç yoluyla bölgesel sıcak noktalar oluşturur [198]. Guo ve arkadaşları, düşük sıcaklıkta kısa bir süre için ses titreşimi kullanarak NY-TiO_2'nin doğrudan sentezi için basit bir yöntem tanımlamışlardır [216]. Tipik bir sentezde, deiyonize su etanol ile karıştırılır ve bir sonikasyon hücresinde dağıtılır. Daha sonra tetraizopropil titanat (TPT) ve etanolün bir karışımı, ortama damla damla eklenir. Sonikasyon işlemi sırasında, reaksiyon karışımının sıcaklığı yaklaşık 90 °C'ye yükselir [198].



Şekil 3.8 Sonokimyasal sentez için deneysel kurulum

3.3.3.7 Plazma Buharlaşma

Plazma buharlaştırma tekniğinde, bir metal tuz çözeltisi birkaç mikron boyutta küçük damlacıklar halinde püskürtülür. Damlacıklar, atmosferik basınçta üretilen bir radyo frekansına sokulur. Bu aşamada çözeltinin damlacıkları kısmen veya tamamen buharlaşır, parçalanır ve elementlerine iyonize edilir. Buharlaştırılmış maddelerin aşırı doygunluğu sınırlı bir çekirdek büyümesine neden olur. Bunlar daha sonra plazmanınkinden daha düşük bir sıcaklıkta substrat üzerinde yeniden düzenlenir ve biriktirilir [198]. Bu yöntem, yüksek biriktirme oranı, tek başlatıcı ve geniş bir kaynak malzeme seçimi gibi bazı önemli avantajlara sahiptir. Bu yöntemle anataz ve rutil NY–TiO_2 ince filmlerin hazırlanması rapor edilmiştir [217], [237].

BÖLÜM 4

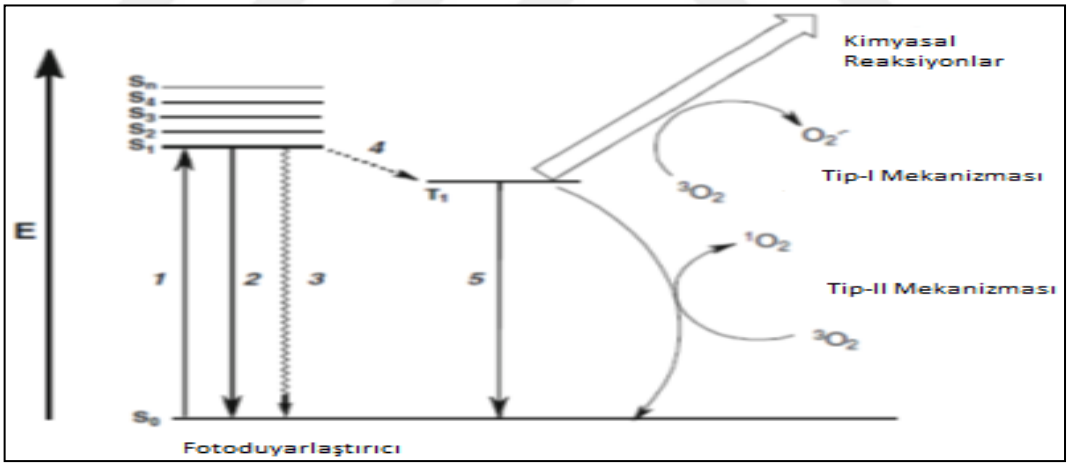
FOTODİNAMİK TERAPİ

4.1 Fotodinamik Terapi Tanımı ve Ortaya Çıkışı

Fotodinamik terapi, malign (kötücül) veya malign olmayan hastalıklar için gelişmekte olan bir tedavi yöntemidir [238], [239], [240]. Belirli bir dalga boyundaki ışığı absorplayabilen ve onu diğer enerji formlarına dönüştürebilen fotoduyarlılaştırıcı olarak bilinen toksik olmayan bir ilacın, çeşitli kanser türlerine ek olarak bakteriler, mantarlar ve virüsler tarafından kaynaklanan çeşitli enfeksiyonların iyileştirilmesi için sistemik, lokal veya topikal olarak uygulanmasını içeren bir tedavi yöntemi olarak ortaya çıkmıştır. [163], [241]. Eski Mısır, Hint ve Çin uygarlıkları, sedef hastalığı, raşitizm, akderi (vitiligo) ve cilt kanseri gibi çeşitli hastalıkları tedavi etmek için ışık kullandılar [242]. Modern PDT bilgileri ilk olarak on dokuzuncu yüzyılın sonlarında Finsen liderliğindeki çalışmalar sırasında ortaya çıktı. Finsen, kırmızı ışığın uygulanması sonrası çiçek hastalığı kabartılarının oluşumunun engellendiğini ve tedavi edildiğini buldu [243]. Ayrıca 1903 yılında Fizyoloji ve Tıp dalında Nobel Ödülü kazandığı deri tüberküloz tedavisinde karbon-ark lambasından ısı filtreli ışık kullanarak fototerapiyi başarılı bir şekilde kanıtlamıştır [244].

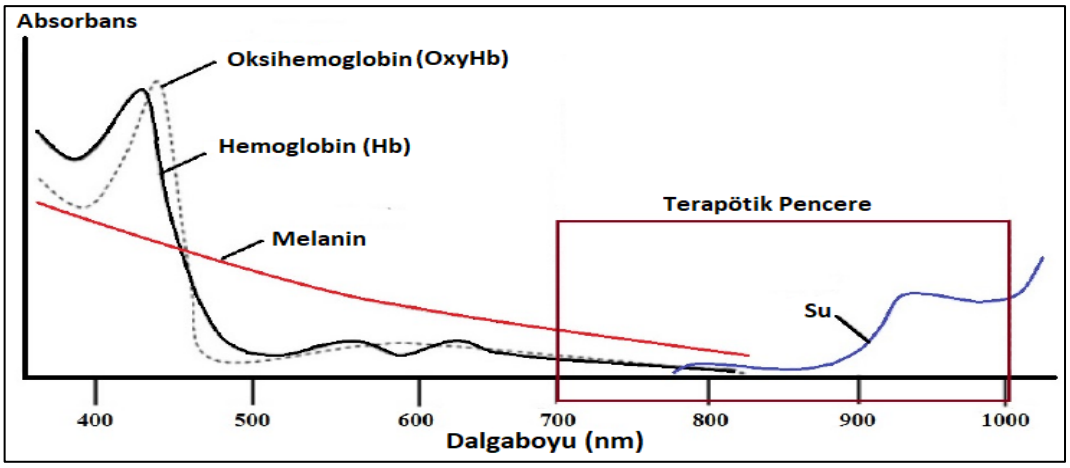
PDT'de yer alan fotofiziksel süreçler, Şekil 4.1'de gösterildi. Fotoduyarlılaştırıcının temel elektronik durumu S0'dır. Uygun dalga boyundaki ışığın absorpsiyonu sonrası (1), fotoduyarlılaştırıcı kısa ömürlü olan ilk uyarılmış duruma (S1) uyarılır. Fotoduyarlılaştırıcı, absorbe edilen enerjiyi floresans (2) veya iç dönüşüm (3) vasıtasıyla yayarak S0 durumuna dönebilir. Alternatif olarak, S1 fotoduyarlaştırıcısı, sistemlerarası

geçiş (4) vasıtasıyla ilk uyarılmış triplet durumuna (T1) dönüşebilir. Triplet durum ömürleri, mikrosaniye ile milisaniye aralığındayken, S1 durumu oldukça kısa ömürlüdür ve ömürleri için tipik değerler nanosaniyedir. Genel olarak, T1 durumu, S1 durumundan daha uzun ömürlüdür ve bu nedenle biyolojik olarak uygun fotokimyaya çoğu kez bu durum aracılık eder [245]. T1 fotoduyarlaştırıcı ayrıca fosforesans (5) yayarak S0 durumuna geri dönebilir. Triplet duyarlılaştırıcının çevreleyen moleküller ile etkileşimi, iki tip foto oksidatif reaksiyona neden olur. Tip I yolu; fotoduyarlılaştırıcının veya substratın radikal formlarını üreten elektronların veya hidrojen atomlarının transferini içerir. Bu ara maddeler ayrıca serbest radikal zincir reaksiyonlarını başlatan peroksitler, süperoksit iyonları ve hidroksil radikalleri oluşturmak için oksijen ile reaksiyona girebilir. Tip II mekanizması ise; singlet oksijen oluşumuna ve duyarlılaştırıcının temel duruma geri dönmesine yol açan, temel hal oksijen ile bir enerji transfer süreci tarafından aracılık edilir. Tip II yolu tarafından üretilen singlet oksijen, farklı biyomoleküllerle singlet oksijen türlerinin yüksek düzeyde etkileşimi nedeniyle fotodinamik sitotoksisitede merkezi bir rol oynadığı görünmektedir [246].



Şekil 4.1 Uyarılmış bir fotoduyarlaştırıcının çeşitli fotofiziksel süreçlerini gösteren modifiye edilmiş Jablonski diyagramı (1: absorpsiyon; 2: floresans; 3: iç dönüşüm; 4: sistemlerarası geçiş; 5: fosforesans)

Çeşitli dalga boylarında absorbe edici çok sayıda biyolojik bileşen nedeniyle, ideal fotoduyarlılaştırıcılar, görünür spektrumun yakın kızılötesindeki dar bir bölge dalgaboyu ile uyarılır. Bu dalgaboylarında uyarma, ek olarak dokuların daha derinlerine nüfuz etmenin avantajını sağlar. Bu dalgaboyları aralığı terapötik ışıma penceresi olarak adlandırılır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Terapötik pencere

4.2 Fotodinamik Terapide Meydana Gelen Fotofiziksel Olaylar

Belirli bir dalgaboyuna sahip ışık ile fotoduyarlılaştırıcı maddenin etkileşimi ile meydana gelen fotofiziksel olaylardır.

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

Uyarılmış bir singlet durumdan temel haldeki singlet bir duruma geçiş sırasında yayılan ışığa floresans ışık denir. Çoğu durumda, yayılan ışık, emilen ışığa göre daha uzun bir dalga boyuna sahiptir. Floresans; bir fotoduyarlılaştırıcının bir orbital elektronu daha yüksek bir kuantum durumuna uyarıldıktan sonra bir ışık fotonunu yayarak, kendi temel durumuna döndüğünde ortaya çıkar. Floresans kuantum verimi (Φ_F), floresans sürecinin verimliliğini verir. Yayılan foton sayısının absorplanan foton sayısına oranı olarak tanımlanır. Floresans kuantum verimleri birkaç parametreden etkilenir: agregasyonun varlığı ve doğası, solventin doğası, pH, foto-indüklenmiş elektron transferi veya elektronik enerji transferi. Floresans kuantum verimleri genellikle karşılaştırmalı bir yöntemle belirlenir, analiz edilen fotoduyarlılaştırıcı ile ilgili bir yapıya sahip bilinen bir standardın kullanılması, örneğin fotoduyarlı ftalosiyaninler durumunda sübstitüe olmamış ZnPc [247].

$$\Phi_F = \Phi_{F(std)} \frac{F * A_{std} * \eta^2}{F_{std} * A * \eta^2_{std}} \quad (4.1)$$

Burada;

Φ_F: Floresans kuantum verimi,

F: Emisyon eğrisi altında kalan alan,

A: Abrosbans değeri,

η: Çözücü kırılma indeksini ifade etmektedir.

Floresans ömrü, bir molekülün floresans öncesi uyarılmış halde kaldığı ortalama süreyi ifade eder ve değeri doğrudan floresans kuantum verimine bağlıdır; yani, daha uzun ömür, daha yüksek floresans kuantum verimi. Bir floroforun floresans ömrünü kısaltan herhangi bir faktör, dolaylı olarak Φ_F değerini azaltır. Bu faktörler, iç dönüşüm ve sistemler arası geçişi içerir. Floresans ömrü, maddenin kuantum verimi ile doğal radyasyon ömrünün çarpımı ile elde edilir [247].

$$\tau_F = \Phi_F * \tau_0 \quad (4.2)$$

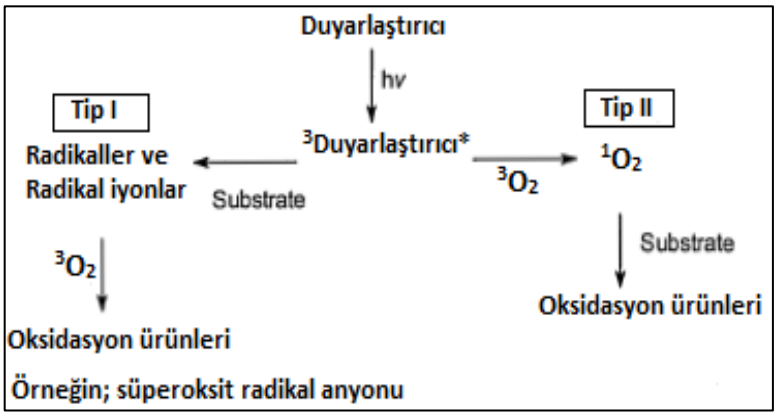
Burada;

τ_F: Floresans ömrü,

τ_o: Doğal radyasyon ömrünü ifade eder.

4.3 Fotodinamik Terapide Meydana Gelen Fotokimyasal Olaylar

Fotoduyarlılaştırıcı maddenin belirli dalga boyundaki ışık ile etkileşimi bazı fotokimyasal reaksiyonları tetikler. Bu tepkimeler genel olarak Tip I ve Tip II olmak üzere iki başlık altında açıklanabilir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 PDT'de ki Tip I ve Tip II reaksiyon şeması

Triplet duruma uyarılmış fotoduyarlılaştırıcı Tip I reaksiyonunda, hücre zarı veya molekülü gibi bir substrat ile doğrudan reaksiyona girebilir ve sırasıyla bir radikal anyon veya radikal katyon oluşturmak için bir proton veya elektron transfer edebilir. Bu radikaller, reaktif oksijen türleri üretmek için oksijenle reaksiyona girebilir. Alternatif olarak, Tip II reaksiyonunda, triplet fotoduyarlılaştırıcı, uyarılmış singlet oksijen oluşturmak için enerjisini doğrudan moleküler oksijene aktarabilir. Hem Tip I hem de Tip II reaksiyonları aynı anda gerçekleşebilir ve bu süreçler arasındaki oran kullanılan fotoduyarlılaştırıcı türüne, substrat ve oksijen konsantrasyonlarına bağlıdır [248].

Tip I yolları sıklıkla, triplet fotoduyarlılaştırıcıdan moleküler oksijene elektron aktarımıyla süperoksit anyonun başlangıç üretimini içerir. Süperoksit biyolojik sistemlerde özellikle reaktif değildir ve kendi başına çok fazla oksidatif hasara neden olmaz, ancak süperoksit dismutaz enzimi tarafından katalize edilebilen "dismutasyon" olarak bilinen bir reaksiyon, hidrojen peroksit ve oksijen üretmek için reaksiyona girebilir. Birçok biyolojik molekülle doğrudan reaksiyona girebilen oksitleyici ajanlar olan reaktif oksijen türleri, singlet oksijen ile birlikte Tip II yolu ile üretilebilir [248].

4.4 Singlet Oksijen Reaksiyonları ve Üretim Optimizasyonu

Singlet oksijen ($^1O_2$), reaktif oksijen türlerinden biri olarak bilinir ve $^3O_2$'den çok daha zararlıdır. Lipid veya protein kısımları üzerinde $^1O_2$ saldırısı ile indüklenen membran hasarı oldukça zararlı olabilir. Moleküler yapıları, normalde soluduğumuz üçlü oksijen ile aynıdır, ancak sadece spin halleri farklıdır. $^1O_2$ üretmek için $^3O_2$'yi doğrudan uyarmak zor olsa da fotouyarılmış boya molekülleri, komşu $^3O_2$'yi enerji transferiyle $^1O_2$ dönüştürebilir [76]. Temel elektronik durumunda ki fotoduyarlılaştırıcılar ve oksijen arasındaki sistemler arası geçişler aracılığıyla singlet oksijen üretimine yol açan elektronik olaylar çeşitli modifikasyonlar sayesinde optimize edilebilir. Singlet oksijen kuantum veriminin ve ömrünün ölçülmesiyle olayın faydası nicelik açısından saptanabilir.

4.4.1 Singlet Oksijen Kuantum Verimi

Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ); fotoduyarlılaştırıcıların, foton halindeki enerjiyi, temel durumundaki oksijeni fotodinamik terapide kullanışlı olan reaktif tür singlet oksijene dönüştürmek için kullanabilecekleri etkinliğin nicel bir ölçümüdür. Fotoduyarlılaştırıcıların singlet oksijen kuantum verimleri farklı solventlerde ölçüldüğünde farklılık gösterir. Tipik olarak, duyarlılaştırıcı tarafından absorplanan foton sayısı başına üretilen singlet oksijen moleküllerinin sayısı olarak tanımlanmaktadır. Singlet oksijen çalışmalarında kullanılmak üzere bir dizi $^1O_2$ kimyasal yakalayıcı madde araştırılmıştır. En iyi bilinenlerden biri ise 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) bileşiğidir.

$$\Phi_\Delta = \Phi_\Delta^{std} \frac{R * I_{abs}^{std}}{R^{std} * I_{abs}} \quad (4.3)$$

Burada;

Φ_Δ: Singlet oksijen kuantum verimi,

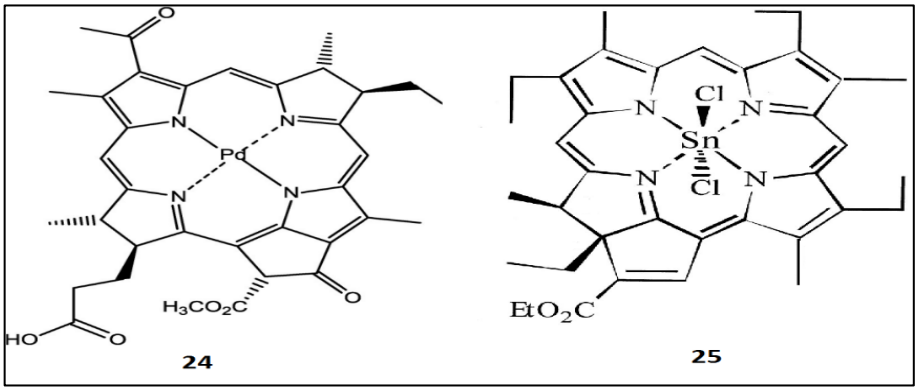
R: Madde ve yakalıyıcı ile hazırlanan çözeltinin absorbansında meydana gelen değişim,

I_{abs}: Maddenin absorpladığı ışık miktarını ifade eder.

4.4.2 Ağır Atomların Etkisi

Fotoduyarlı yapıların temel özellikleri, ağırlıklı olarak ağır atomların dahil edilmesiyle özel olarak şekillendirilebilir [249]. Sistemlerarası geçişi artıran bu olumlu etki [250], çok çeşitli pirolik ve pirolik olmayan fotoduyarlılaştırıcılar [251] üzerinde in vitro olarak kanıtlanmıştır. Halojen atomlarının 5,10,15,20-tetrakis-(3-hidroksifenil) porfirin gibi fotoduyarlılaştırıcılar üzerindeki etkisinin kapsamlı bir şekilde araştırıldığı görülmüştür [252] ve daha etkin bir sistemlerarası geçiş sayesinde fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini optimize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sistematik araştırma amaçlı halojenli bakteriyoklorin kütüphanesi oluşturulmuştur [253]. Platin ve paladyum gibi ağır metaller fotofiziksel özellikleri arttırmak için fotoduyarlılaştırıcılar üzerine bağlanır. İki örnek şu anda gelişmiş klinik deneme aşamasındadır: Salomon ve Scherz

tarafından Paladyum (II) bakteriyofeoforbid kompleksi: TOOKAD (24) ve Etiopurinin (25) kalay kompleksi tasarlanmıştır (Şekil 4.4) [254], [255], [256].



Şekil 4.4 Paladyum (II) bakteriyofeoforbid (24) ve Etiopurinin kalay (25) komplekslerinin moleküler yapıları

4.4.3 Agregasyonun Önlenmesi

Agregasyon, singlet oksijeni oluşturmak için gereken elektronik transferleri bastırır ve bu nedenle fotofiziksel özellik üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Bu yığılma eğilimi, diğer fotoduyarlılaştırıcılardan çok daha fazla özellikle ftalosiyaninler ile ilişkilidir. Yaygın bir agregasyon-azaltma etkisi, fotoduyarlılaştırıcıların yığılmasını sterik olarak engelleyen hacimli sübstitüentler tarafından sağlanır. Bu, elektronik olayların istenmeyen sönümlenmesini önler veya sınırlar. Merkezi metallerin ya da psödo-metallerin eksenel sübstitüsyonu benzer bir etkiye sahiptir. Alüminyum ve silisyum ftalosiyaninlerin düşük bir agregasyona bağlı olarak arttırılmış bir etkinlik sergiledikleri bilinmektedir [257].

4.5 Fotoduyarlılaştırıcılar (PD)

Birkaç bileşik PDT'de duyarlılaştırıcı olarak onaylanmıştır [258]. Bununla birlikte, daha iyi özelliklere sahip yeni bileşiklerin araştırılması hala çok aktif bir araştırma alanıdır ve yeni nesil porfirinlerin [259], [260], [261], klorinlerin [261], [262], ftalosiyaninlerin [263], [264], [265], sentetik boyaların [266], [267] ve iki foton PDT için fotoduyarlılaştırıcıların [268], [269] keşiflerine yol açmıştır. Diğer bazı çalışmalar ise, fotoduyarlılaştırıcının lokalizasyonunu veya ışıkla etkileşimini iyileştirmek için nanopartiküllerin ve nanoyapıların duyarlılaştırıcı olarak kullanımını içerir. [270], [271].

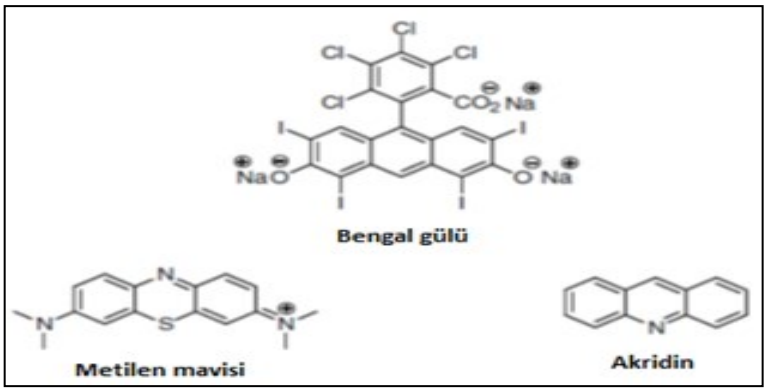
PDT'de kullanılan fotoduyarlılaştırıcılar, aşağıdaki bakış açıları ile birbirlerinden farklılaşırlar:

1. Kimyasal özellikleri (molekül ağırlığı, hidrofilisite, elektrik yükü),
2. Absorpsiyon maksimumu ve özellikle reaktif oksijen türleri (ROS) ve singlet oksijen oluşumu için kuantum verimliliği gibi fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri,
3. Hücresel alım mekanizması, tümör seçiciliği ve hücre içi lokalizasyonu gibi biyolojik özellikleri [272], [273], [274].

En iyi klinik sonuca ulaşmak için hangi ışıkta duyarlılaştırıcının gerekli şartları karşıladığını anlamak önemlidir. Allison ve arkadaşları [275] klinik olarak uygun PS'ler için üç geniş kimyasal sınıf önerdi;

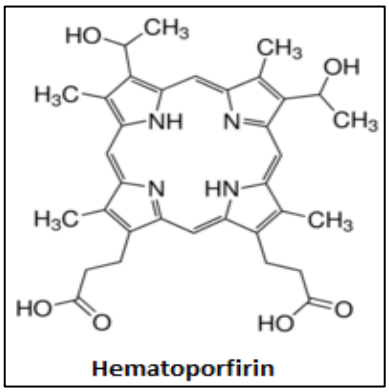
1. Porfirinler (örneğin hematoporfirin türevi (HpD) ve 5-aminolevulinik asit (ALA) başlatıcısından birçok hücre tipinde içsel olarak üretilmiş protoporfirin IX (PPIX);
2. Klorofil türevleri (örn., mezo-tetra hidroksifenil klorin (mTHPC), bakteriyoklorinler).
3. Boya maddeleri (örneğin ftalosiyaninler ve naftalosiyanin) [276].

Bir boyayı fotoduyarlılaştırıcı olarak kullanma fikri 1897–1898 kışında Münih Ludwig Maximilian Üniversitesi Farmakoloji Enstitüsünde Profesör H. Tappeiner'in öğrencisi Oscar Raab'ın gözleminden ortaya çıktı. Akridin boyasının paramesyum (bir protozoa türü) üzerindeki toksik etkisinin, normal bir günde etkinliği ile karşılaştırıldığında şimşekli bir günde minimum olduğunu kaydetti. Bu gözlemden; ışığın, bir şekilde akridin boyasını paramesyumu öldürmek için harekete geçirdiği sonucuna vardı. Başka bir deyişle; akridin boyasının ışığı aktif bir kimyasal enerjiye dönüştürdüğünü, bunun da PDT'nin temelini oluşturan bir bulgu olduğunu varsaydı [277]. Metilen mavisi, bengal gülü ve akridin gibi porfirinik yapılı olmayan bileşiklerde fotoduyarlılaştırıcı özellikler sergileyebilirler (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Porfirinik olmayan fotoduyarlılaştırıcı örnekleri

Profesör H. Tappeiner, fotobiyolojinin öncülerinden biri olarak kabul edilir. 1904'te ‘‘Fotodinamik Etki’’ (Photodynamische Wirkung) terimini ortaya koydu. 1903-1905 yıllarında von Tappeiner'in grubu, eosin, floresein, sodyum dikloroantrasen disülfonat gibi farklı boyalar kullanılarak PDT'nin tümörler ve deri veremi gibi cilt hastalıkları üzerindeki etkinliğini araştırmaya başladı. Bu boyalar çoğunlukla topikal olarak uygulanırken, bazı durumlarda tümör içine de enjekte edildiler [277]. Tappeiner'in grubu daha sonra PDT hakkında çeşitli çalışmalar yaptı ve PDT mekanizmasının altında yatanın bu tür bir tedavi için oksijenin gerekli olduğunu ima ederek ROS'u içerdiğini buldular. [278]. PDT'nin ilerlemesindeki en önemli olay hematoporfirin keşfi ve gelişmesidir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Hematoporfirin molekül yapısı

1841 yılında sülfürik asit ilavesiyle kurutulmuş kandan demiri ayırdığı zaman Scherer tarafından saf olmayan bir form olarak üretilmiştir. Daha sonra 1867'de bu bileşiğin spektrumu ve floresansı Thudichum tarafından tanımlanmıştır ve 1871 yılında da Hoppe-Seyler Hematoporfirin ismini verdiler. HpD'nin fotodinamik özellikleri, 1908-

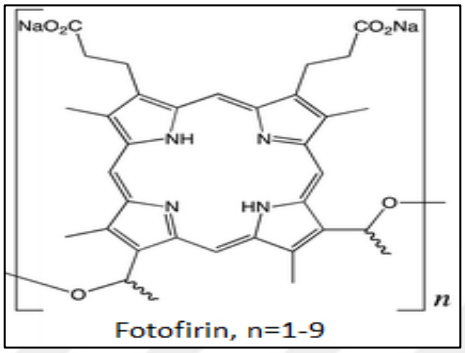
1913 döneminde güneş ışığına maruz bırakıldıktan sonra paramesyum, eritrositler, fareler ve insanlar üzerinde çalışıldı [277]. Son zamanlarda, fotoduyarlılaştırıcılar doğrudan kimyasal yapılarına göre üç genel sınıfta kategorize edildi: Porfirin, Klorinler ve Boyalar. İlk sınıf, hematoporfirin (HpD) ve türevlerinden meydana gelmektedir, örneğin; Fotofirin, Photosan ve Photocan [279]. Fotosentez işleminden (ışık içeren temel doğal süreç) ikinci sınıf, klorinler olarak adlandırılan klorofil benzeri maddeler keşfedildi. Bakteri ve alglerde klorofil bozunma ürünleri purinler ve klorofil benzeri maddeler, örneğin; bakteriyoklorinlerin ayrıca mükemmel fotoduyarlılaştırıcı özelliklere sahip olduğu bulundu. Daha önce keşfedilmiş ancak hala büyük bir potansiyele sahip olan üçüncü sınıf ise fotodinamik terapi üzerindeki etkileri Raab tarafından 1897'de keşfedilmiş olan ftalosiyanin ve naftalosiyanin boyalardır [279]. Bu sınıflar ayrıca üç nesil olarak kategorize edilebilir. Porfirin ailesinden birinci jenerasyon fotoduyarlılaştırıcı örnekleri hematoporfirindir (ve türevleri), ikinci jenerasyon fotoduyarlılaştırıcı örnekleri Klorin e6 ‘‘Ce6’’, Ftalosiyanin ve Naftalosiyaninlerdir (Boyalar), üçüncü nesil ise gelişmekte olan kanser hücreleri üzerindeki bir antijene seçici olarak bağlanan monoklonal antikorları içerir [275], [280].

4.5.1 Hematoporfirinler ve Türevleri

Hematoporfirin (HpD), bilinen en önemli ve yaygın kullanılan fotoduyarlılaştırıcılardan birisidir. Bu nedenle, bu fotoduyarlılaştırıcıların farklı uygulamalar üzerindeki etkisini araştırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Hematoporfirin kullanılan çalışmalar; Perria ve arkadaşlarının insan beyin tümörlerinin tedavisinde PDT'yi ilk kez kullandıkları 1980'lerin başlarına kadar geri gider [278]. 2003 yılında, Szurko ve arkadaşları farklı tipteki porfirinlerin fotodinamik etkisinin, hücre ölümü nekrozdan kaynaklandığı zaman, toksik olmayan konsantrasyonlarda melanom (deri kanseri) büyümesini önleyebildiğini keşfettiler [281]. Yapılan en son çalışmalardan biri ise 2013 yılında Li ve arkadaşları tarafından, köpek meme kanseri hücrelerinin mitokondrilerinde umut verici bir porfirin bağlı fotoduyarlılaştırıcı olan hematoporfirin monometil eter ‘‘HMME’’ aracılı PDT'nin etkisini inceleyen çalışmadır. Sonuçlar mitokondriyal fonksiyon bozukluğuna ve mitokondriyal yapının zarar görmesine dayandırılmıştır [282].

4.5.1.1 Fotofirin

Her ne kadar hematoporfirin önemli bir fotoduyarlılaştırıcı olsa da diğer fotoduyarlılaştırıcıların önemini de göz ardı edemeyiz. Hematoporfirinin yaygın olarak kullanılan türevlerinden biri ise Fotofirindir (Şekil 4.7). 1980'lerden günümüze kadar pek çok çalışmada dikkat çekildi.

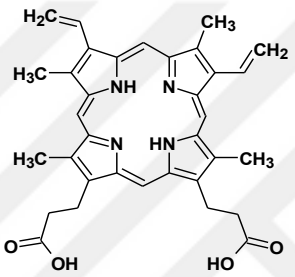


Şekil 4.7 Fotofirin'in molekül yapısı

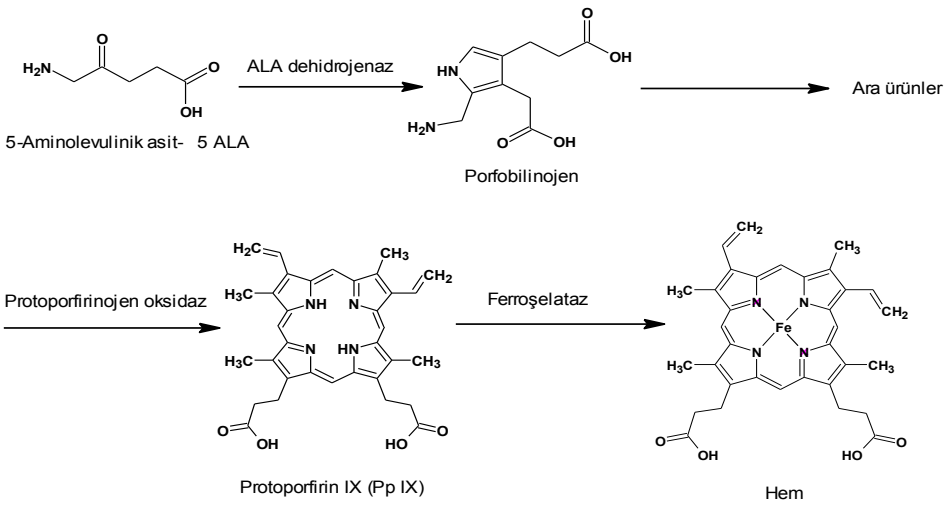
1995 yılında Muller ve Wilson tarafından yapılan bir çalışmada, Fotofirin-PDT'nin kötü huylu beyin tümörleri olan hastaların sağ kalımını uzattığı gösterilmiştir [278]. 2000 yılında Marks ve arkadaşları tarafından tekrarlayan hipofiz adenomu olan hastalarda faz I/II denemelerini gerçekleştirilmiş ve fonksiyonel adenom hastalarında hormon düzeylerinin ve tümör hacminde azalma ile birlikte hastaların çoğunda görme keskinliği ya da alan kusurlarının gelişmesi ile tatmin edici sonuçlara varıldığını açıklamışlardır [283]. Saczko ve arkadaşları, 2005 yılında insan Beidegröm Melanom ‘‘BM’’ hücre dizilerindeki apoptotik hücrelerin yüzdesinin, ışınlama ve fotofirin yoğunluğu arttığında arttığını gösteren in vitro bir çalışma yürütmüşlerdir [284]. Ayrıca, 2006 yılında Gomer ve arkadaşları fotofirin aracılı PDT'nin tümör mikro çevresinde anjiyojenik (damar oluşturucu) büyüme faktörlerini, proteazları (Proteinlerin parçalanmasından sorumlu enzim grubu) ve Siklooksijenaz-2 ‘‘COX2'' türevli prostaglandinleri (hayvanların vücudunda önemli görevleri olan yağ asitlerinden enzimatik olarak türeyen lipid bileşenleridir) güçlü bir şekilde aktive ettiğini gösterdiler. Bu nedenle, PDT'nin etkinliğini arttırmak için, bu tür anjiyojenik (damar oluşturucu) yolların inhibitörlerinin kullanılması gerektiği bildirilmiştir [285].

4.5.1.2 Endojen Fotoduyarlılaştırıcılar

Endojen fotoduyarlılaştırıcılar vücutta bulunan fotoduyarlılaştırıcıların en ilginç türlerinden birisidir. Ribofalvin (vitamin B12) [286] ve Protoporfirin IX (PpIX, Şekil 4.8) bu fotoduyarlılaştırıcıların örneklerindendir. PpIX, hem sentezinin (Şekil 4.9) bir ara ürünüdür; fizyolojik konsantrasyonu, hem konsantrasyonu üzerinden geri besleme yoluyla kontrol edilen 5-Aminolevulinik asit başlatıcısının kontrollü tanımlanması nedeniyle düşüktür. ALA, enzimatik olarak aktif fotoduyarlışaltırıcı PpIX'e dönüştürülen bir ön ilaçtır. ALA'nın dış kaynaklı uygulaması, geri besleme kontrolünü bozar ve PpIX birikmesine neden olur [280].



Şekil 4.8 Protoporfirin IX (PpIX) molekül yapısı



Şekil 4.9 Hem biyosentezinin basitleştirilmiş şeması

2003 yılında, Stummer ve arkadaşları normal radikal cerrahi yöntem ile (radikal cerrahi; cerrahi işlem sırasında kan kaynağı, lenf düğümleri ve bazen hastalıklı bir organ veya tümörün bitişik yapılarının uzaklaştırılmasını ifade eder) kolayca elde edilemeyen kötü huylu beyin tümörlerinin tamamen çıkarılması için yeni bir yöntem incelediler.

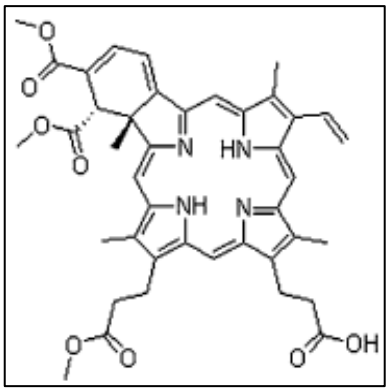
Karmakar ve arkadaşları tarafından fotoduyarlılaştırıcı ALA üzerinde 2007 yılında daha ileri çalışmalar yapıldı. İnsan kötü huylu glioblastomunun (primer kötü huylu beyin tümörüdür) apoptozunu (programlanmış hücre ölümü) fotodinamik olarak uyarmak ve apoptozun altında yatan mekanizmayı incelemek için ALA kullandılar. Deney sonuçları, proteolitik (proteinleri parçalama yeteneğinde) yolların ve araştırılan etki mekanizmasının aktivasyonunu gösterdi [287].

4.5.1.3 İkinci Nesil Porfirinler

Birinci jenerasyon porfirinlerle karşılaşılan problemleri aşmak ve PDT'nin etkinliğini arttırmak amacıyla hem ikinci jenerasyon porfirinler ve porfirin türevleri ile hem de üçüncü kuşak fotoduyarlılaştırıcılar ortaya çıktı. 1999 yılında, Schmidt ve arkadaşları, LED teknolojisi kullanılarak PDT'de benzoporfirin türevi ‘‘BPD‘‘ denilen ikinci nesil bir fotoduyarlılaştırıcının olası kullanımını araştırdı. Elde edilen sonuçlar; BPD ve LED ışık kaynaklarının, uygun konsantrasyonlarda ve hafif dozlarda kullanıldığında, in vitro olarak beyin tümörü hücre apoptozuna yol açabildiği dozlarda normal beyin dokusunun toksisitesini en aza indirdiğini göstermiştir. Sonuçlar; BPD'nin kötü huylu beyin bozukluklarının tedavisinde kullanılabilecek yeni nesil bir fotoduyarlılaştırıcı olduğunu ileri sürdü [288].

Verteporfin

Verteporfin (Şekil 4.10) üzerinde, yaşa bağlı sarı nokta hastalığı, patolojik miyopluk veya koroid (gözün damar tabakası) melanomu gibi konvansiyonel tedaviye cevap vermeyen göz içi tümörlerini tedavi etmek için çalışmalar yapılıdı [289]. Verteporfin koroid damarlarında birikir, laser ışığı ile aktive olur (689 nm laser ışığı 600 mW/cm^2, 50 J/cm^2, 83 saniye) ve reaktif oksijen ürünleri ortaya çıkar. Bunlar lokalize endotel hücrelerine tutunur, trombositleri bağlayarak agregasyona yol açarlar. Sonuçta bu damarlarda akım durur, ardından neovaskülarizasyon (olgun bir damar yatağının anatomik sınırları aşıp doku ve boşlukları istila edecek şekilde gelişmesidir) küçülmeye uğrar [280].



Şekil 4.10 Verteporfin molekül yapısı

4.5.2 Klorinler

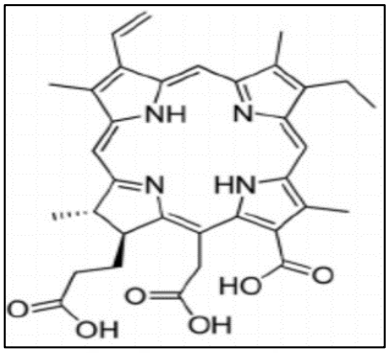
Yıllarca, birinci kuşak bakteriyoklorinler veya klorin e6 gibi ikinci ve üçüncü kuşak fotoduyarlılaştırıcılar gibi farklı klorofil analogları keşfedilmiş ve geliştirilmiştir.

4.5.2.1 Bakteriyoklorin

Bu klorofil benzeri yapıları kullanan bazı çalışmalar deri kanserine odaklanmıştır. 2010 yılında, Baldea ve arkadaşları deri kanserine karşı PDT'nin bir tedavi yöntemi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bununla birlikte, deri kanserlerindeki yüksek melanin seviyeleri PDT etkinliğini olumsuz olarak etkileyebilir ve melanin absorpsiyonu mavi ışık bölgesinde olduğundan, bu absorpsiyon bölgesindeki fotoduyarlılaştırıcılar ile fotodinamik etkinlik önemli ölçüde azalır. Bir başka sebep melaninin bilinen antioksidan yeteneği ve onun ROS inhibisyonudur [290]. Aynı yıl içinde Mroz ve arkadaşları, yeni geliştirilen üç bakteriyoklorinin başarılı bir şekilde deri kanseri direncinin üstesinden geldiğini gösteren bir çalışma gerçekleştirdiler. Bakteriyoklorinlerin fotofirin gibi diğer fotoduyarlılaştırıcılardan üstün olduklarını da kanıtlamışlardır [291]. Dabrowski ve arkadaşları 2012 yılında, fotoduyarlılaştırıcıların doğrudan karın boşluğu içine uygulandığı fareler üzerinde sülfonamid bakteriyoklorinin melanoma üzerindeki etkisini incelemiştirler ve sülfonamid bakteriyoklorinin daha iyi seçiciliğinin yanı sıra tümör büyümesindeki gecikmeyi ilerlettiği gözlenmiştir [292].

4.5.2.2 Klorin e6 (Ce6)

Klorin e6 (Şekil 4.11), ikinci ve üçüncü nesil fotoduyarlılaştırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [293] İndirgenmiş bir porfirindir, bu yüzden yapısal olarak benzerler.



Şekil 4.11 Klorin e6 molekül yapısı

Ce6, klorin grubunun [294] umut verici bir üyesidir, çünkü düşük toksisite, kolay sentez ve üretim, hedef dokuda hızlı ve yeterince seçici birikim, porfirin ve fotofirin üzerinde daha yüksek fotoduyarlılaştırma etkisi gibi birçok avantajı vardır [293]. Bu nedenlerden dolayı, birçok araştırmacı Ce6'yı tek başına ve farklı taşıyıcılarla hazırlamak ve kullanmak için çaba sarf etmekte. 2001'de yapılan bir çalışmada, Hamblin ve arkadaşları, Ce6'nın polietilen glikol ‘‘PEG’'e bağlandığında yumurtalık kanseri hücrelerinde fototoksisiteyi arttırdığını keşfetti [295]. 2004 yılında, Ce6'nın deri metastazları üzerindeki etkisini değerlendiren Sheleg ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmanın sonucu, tek ya da çoklu PDT süreçlerinden sonra çalışma süresince metastazların tamamen gerilediği ve tekrarlanmadığını göstermiştir [296]. Jeong ve arkadaşları, 2011 yılında, insan serum albümini ‘‘HSA’’ ile bağlanan Ce6'nın, tümör dokularında daha spesifik bir biyolojik dağılıma ve serbest formla karşılaştırıldığında artırılmış terapötik sonuçlara sahip olduğunu gösteren bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [297].

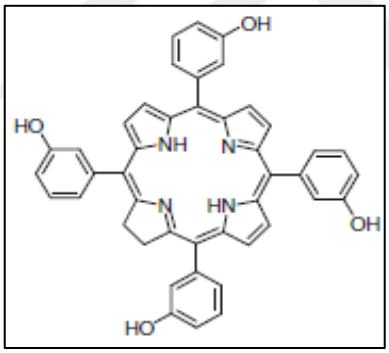
4.5.2.3 Klorofil Türevleri (CpD)

Bu tür fotoduyarlılaştırıcılar ilgi çekicidir çünkü doğal kaynaklardan kolayca elde edilebilirler. CpD'nin diğer fotoduyarlılaştırıcılara göre birçok avantajı vardır. CpD'ye uygun dalga boyunun (670 nm), HpD'den (630 nm) daha uzun olduğu bulunmuş ve

böylelikle CpD'nin doku penetrasyonunun HpD'den daha iyi olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, CpD kullanıldığında üstün sitotoksisite ve daha yüksek hücresel konsantrasyon not edilmiştir [298]. 2012 yılında Gomaa ve arkadaşları bir göğüs kanseri hücre dizesinde CpD kullanarak PDT'nin etkinliğini incelediler. Sonuçlar; klorofil türevlerinin, tümör hücresinin yok edilmesinde ve aynı zamanda normal hücreler üzerindeki güvenliğinin daha yüksek olmasından ötürü, meme kanseri hücre toksisitesi için daha iyi bir aday olduğunu kanıtladılar. Çalışmadaki kromozom özelliklerinin belirlenmesi sonuçlarından görüldüğü gibi, CpD'nin mutajenik ve canlı hücreler üzerinde toksik olmadığı görülmektedir [299].

4.5.2.4 Temoporfin (mTHPC)

Temoporfin, m-tetrahidroksifenilklorin ‘‘mTHPC'' (Şekil 4.12), esas olarak baş ve boyundaki yassı hücreli karsinomu tedavi etmek için PDT'de kullanılan bir ikinci nesil fotoduyarlılaştırıcıdır (klorin temellidir).

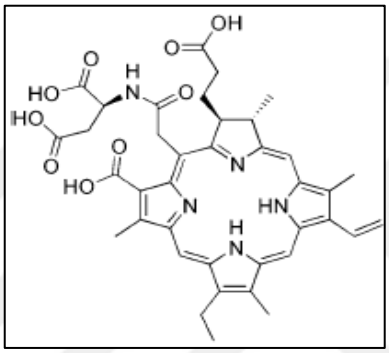


Şekil 4.12 Temoporfinin molekül yapısı

Avrupa Birliği'nde Foscan markası ile sunulmaktadır. Temoporfin, 652 nm'de kırmızı ışık ile fotoaktive edilir. Birçok açıdan mTHPC, ideal bir fotoduyarlılaştırıcının gereksinimlerinin çoğunu karşılamaktadır ve bu yüzden Fotofirin'den “daha iyi” olarak kabul edilebilir. Kimyasal olarak saf bir bileşik olarak hazırlanabilirler. Ek olarak; mTHPC, arzu edilen PDT yanıtını elde etmek için uygulamada daha az miktar, daha kısa tedavi süreleri ve daha düşük bir ışık dozu istemektedir [300]. 2002 yılında Biel ve arkadaşları tekrarlayan baş ve boyun kanseri olan hastalarda Foscan-PDT kullanarak tümör yanıtını değerlendirdiler. Sonuçlar, ileri derecede kafa ve boyun kanserli hastalara kayda değer yarar sağlayacak terapötik bir seçenek olarak bulundu [301].

4.5.2.5 Talaporfin

Beyin tümörlerinde PDT'nin potansiyel kullanımı için 2008 yılında daha fazla fotoduyarlılaştırıcı araştırıldı. Bunlardan birisi klorofilden türetilen ikinci nesil fotoduyarlılaştırıcı olan Talaporfirin'di (Şekil 4.13). Namatame ve arkadaşları Talaporfin sodyum ''TS''nin bir kombinasyonunu araştırmış ve Talapofrin-PDT'nin fare beyin tümöründe pıhtılaşma nekrozunun yanı sıra apoptoza neden olduğu sonucuna vardılar [302]. Ayrıca, 2013 yılında Tsutsumi ve arkadaşları, talaporfin sodyum, TS uyarılmış beyin tümörü hücre dizisinde apoptozun doza bağımlı olduğunu gösterdiler [303].



Şekil 4.13 Talaporfinin molekül yapısı

4.5.3 Ftalosiyaninler

Daha önce de belirtildiği gibi Oscar Raab, boyaların fotoduyarlılaştırıcı olarak kullanılmasını öneren ilk kişi oldu. Daha sonra, von Tappeiner, PDT'nin etkinliğini incelemek için farklı boya tiplerini kullanarak çalışmalar yaptı. Şu anda kullanılan en yaygın boyalar, ikinci nesil fotoduyarlılaştırıcılara ait ftalosiyaninlerdir [304]. Ftalosiyaninler, dört ek periferal benzen halkasına bağlı olarak, porfirinlere kıyasla daha uzun dalga boylarında (650–800 nm aralığında) absorpsiyonlara sahiptirler. Normalde kırmızı görünür bölgede olan bu absorpsiyonlar, dokulara daha derin bir ışık penentrasyonuna izin verir. Q-band absorpsiyon maksimumlarının batokromik kaymasına ek olarak, ftalosiyaninler, Hematoporfirin'in (geliştirilen ilk fotoduyarlılaştırıcı) en uzun Q-bandı absorpsiyonundan iki kat büyüklükte daha yüksek molar absorptivite katsayılarına sahiptir (Pc: $\varepsilon\sim 10^5$ $M^{-1}cm^{-1}$; HpD: $\varepsilon\sim 10^3$ $M^{-1}cm^{-1}$). Bu nedenle, ftalosiyaninler, ilgi çekici fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Çok sık olarak bu özellikler, makrosikliğin periferal pozisyonlarında veya metal merkeze

eksenel pozisyonlarda bağlı sübsitüentlerin makul değişikliği sayesinde değiştirilebilir [305]. Ayrıca, ftalosiyaninlerin merkezi metal iyonları, fotofiziksel özellikleri üzerinde de etkili rol oynamaktadır. Normal olarak, Zn^{2+}, Al^{3+} ve Ga^{3+} gibi kapalı bir d kabuk ve diyamanyetik metal merkezi içeren ftalosiyaninler daha yüksek triplet durum kuantum verimine (Φ_t> 0,4) ve daha uzun ömürlere (τ_T> 200 µs) sahiptir [306]. Bu bileşiklerin triplet halleri, yüksek kuantum verimleri (0,3-0,5) ile singlet oksijen (94,5 $kJmol^{-1}$) oluşturmak için yeterli olan 110 ila 126 $kJmol^{-1}$ enerjide çeşitlilik gösterir [307]. Makrosikliğin periferal konumlarında yüksek yük yoğunluğuna (OH, COOH ve SO_3H) sahip bazı sübstitüentlerin mevcudiyeti bunların polar ortamda çözünür olmasını sağlar [111], [308], [309]. Daha yüksek sayıda π-elektron ve bunların delokalizasyonu PDT etkisinin gelişmesine yol açar. PDT uygulamaları için, sülfonasyon, en düşük yerleşimli triplet durumun kısa ömür süresine bağlı olarak, oksijen ile etkileşimin etkinliğini azaltır [310].

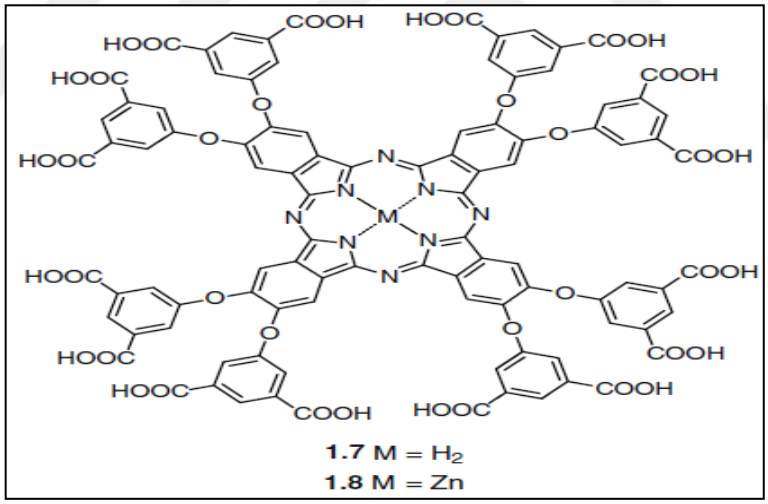
Ftalosiyaninler porfirin türevleri olarak kabul edilmesine rağmen, büyük ölçüde artmış olan aromatik karakter, bu bileşiklerin ana porfirin çekirdeğininkiyle karşılaştırıldığında daha yoğun yakın kızıl ötesi absorpsiyonunu açıklamaktadır. Metal içermeyen ftalosiyaninler, paramanyetik metaller içeren ftalosiyaninler gibi kötü PDT aktivitesi gösterirler. Tersine, diamanyetik metal içerenler, triplet durumların uzun ömürlü olmasından dolayı daha aktiftirler [311]. Bir fotoduyarlılaştırıcının O-O bandından yola çıkarak singlet oksijen üretme kabiliyetini tahmin etmek için bir kural olarak, en düşük uyarılmış singlet ve triplet durumlar arasında yaklaşık 15 kcal/mol bir enerji boşluğu gereklidir [312], [313]. Fotoduyarlılaştırıcılar olarak ftalosiyaninler, metilen mavisi gibi standart fotoduyarlılaştırıcıdan daha yüksek singlet oksijen verimi üretirler. İç nitrojen atomlarında elektron yoğunluğunu azaltan metalasyon, metalin elektronegatifliğine bağlı olan hipsokromik bir kayma meydana getirir. Ftalosiyaninler, kısa singlet ve uzun triplet hal ömürlerine sahip olduklarında iyi bir duyarlılaştırıcıya dönüşürler [314]. Pc komplekslerinin tipik floresans spektrumları yaklaşık 700 nm civarında meydana gelir ve merkezi atomlara bağlıdır [315]. Merkezi atom birinci veya ikinci sıra elementler (H_2, Mg, Al ve Si) olduğunda, floresans kuantum verimi yüksektir (0,57-0,85) [316]. Bu floresans kuantum verimi üçüncü ve dördüncü sıra elementler halinde önemli ölçüde azalır. Triplet ömürler metal içeren kompleksler için, özellikle diyamanyetik metaller

için yüksek iken Cu, Ni gibi paramanyetik metal içeren kompleksler çok kısa triplet ömürlere sahiptirler. Metal içeren ftalosiyaninler (MPc), metal içeren porfirinlerden daha kısa triplet hal ömürlerine sahiptir. Ftalosiyaninlerin floresans davranışı, moleküllerin uyarılmış halleri üzerindeki farklı metallerin etkileriyle ilgili genel kabul görmüş fikirle uyum içindedir. Mg, Cd, Zn kompleksleri için ancak kuvvetli hipsokromik kayma ile bazı makul floresans bantları gözlemlenebilir. d^{10} veya d^{0} metalli porfirinlerin veya metalli ftalosiyaninlerin singlet ve triplet durumlarının ömürlerinin küçük değerleri hızlı ışıma olmayan uyarma veya π-π* durumlarından dolayıdır (Bir d-d veya halka-metal yük transferi uyarılmış durumuyla oluşturulur). Uzun ömürlü triplet hal, verimli fotoduyarlılaşmaya neden olur, bu nedenle Zn gibi diyamagnetik metal içeren ftalosiyaninler, PDT için paramanyetik metallere göre daha uygun görünmektedir. Metalden ziyade ftalosiyanin halkasının π-elektronları, yük ayırma işlemine katılır ve böylece boya etkinliğine katkıda bulunurlar.

Sadece metaller PDT etkisini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda ışık tepkisine sahip ana moleküler çekirdeğe bağlı olan perifeal gruplar da arttırabilir. Pc, alüminyum (diyamanyetik metal) gibi metallerle bağlandığında, fototoksisitesi artar [317]. Alüminyum, Zn'ye kıyasla Pc makrosikliğinin fotodinamik aktivitesi için yüksek bir potansiyele sahip gibi görünmektedir ve sülfonasyon, PDT aktivitesini aşamalı olarak arttırmaktadır [318], [319]. Triplet durumu, singlet oksijen, fotoağartma ve floresans kuantum verimleri ve MPc komplekslerinin triplet ömürleri büyük ölçüde sübstitüentlerin doğasından ve komplekslerin agregasyon davranışından etkilenir. Bu parametreler, sürfaktanlarının eklenmesi ve döteryumlama ile etkilenir [318], [319]. İyi bir duyarlılık aktivitesi için, floresans singlet hal ve sübstitüentler arasındaki bir ilişki kaçınılmazdır. Sulu çözeltilerde, ayrıca organik çözücüler içinde, serbest temel porfirinler ve bunların Mg, Zn, Cd türevleri, 550-750 nm aralığında bir ya da iki orta yoğunlukta farklı floresans bantları gösterir ve yüksek kuantum verimleri ve uzun triplet uyarılmış hal ömürleri sergilerler. VIII ve IB gruplarının geçiş metalli porfirinleri, $e_g(d_p)$ orbitallerinin doldurulması ile ilişkili düşük floresans kuantum verimleri gösterir. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı, merkezi nitrojen atomlarının π elektronları ile katyonun boş ns, np ve (n-1)d veya nd orbitallerinin doldurulmasını içeren dört eşdeğer N→metal bağının oluşmasına bağlıdır [320].

4.5.3.1 Çinko Ftalosiyaninler

Sübstitüe olmamış çinko (II) ftalosiyanin (ZnPc) hazırlanması, ftalonitrilin çinko asetat varlığında tek adımlı ve basit bir kondenzasyon reaksiyonunu içerir [16], [17]. Bu bileşik hemen hemen tüm organik çözücüler ve sulu ortamlarda yüksek oranda çözünmez ve bu nedenle, biyolojik kullanımlar için emülsiyonlar veya proteinler ile konjuge edilmiş şekilde formüle edilmesi gerekmektedir. Silisyum (IV) ftalosiyaninlerin aksine, ZnPcs için, özellikle sulu ortamlarda, Zn^{2+} iyonu SiPcs gibi iki eksenel ligandı desteklemediğinden, agregasyon çok yaygın bir olgudur. Daha önce bahsedildiği gibi, agregasyon ışığa duyarlılığın etkisini azaltma eğilimindedir ve bu nedenle sulu ortamda moleküler agregasyonu inhibe etmek için hidrofilik ve agrega olmamış ftalosiyaninlerin sentezlenmesine pek çok çaba gösterilmiştir. Ng ve arkadaşları, NaOH varlığında dikkate değer bir su çözünürlüğü sergileyen iki heksadeka-karboksi ftalosiyanin bildirdi (Şekil 4.14) [321].

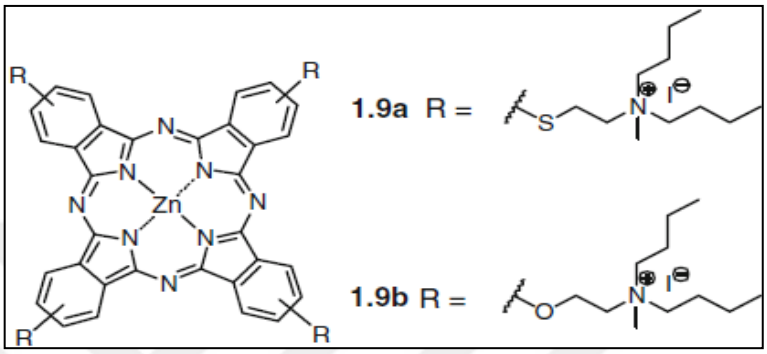


Şekil 4.14 Hekzadeka-karboksi ftalosiyaninler 1.7 ve 1.8'nin moleküler yapısı

Her iki bileşik de (deprotonlanmış formlarında), muhtemelen yüksek derecede negatif yüklü moleküllerin doğal itişlerinden dolayı pH=7 olduğunda sulu ortamda önemli ölçüde agrega olmamışlardır. Her iki bileşiğin (deprotonlanmış biçimlerinde) in vitro fotodinamik aktiviteleri, fareye ait makrofaj J774 (maktofaj hücreleri beyaz kan hücrelerinin bir türüdür. Hücre yıkımı sonrası oluşan enkazı, mikropları, kanser hücrelerini yutan ve sindiren hücrelerdir) ve insan hepatokarsinom HepG2 (karaciğer parenkima hücrelerinden gelişen kötü huylu tümör) olmak üzere iki farklı hücre

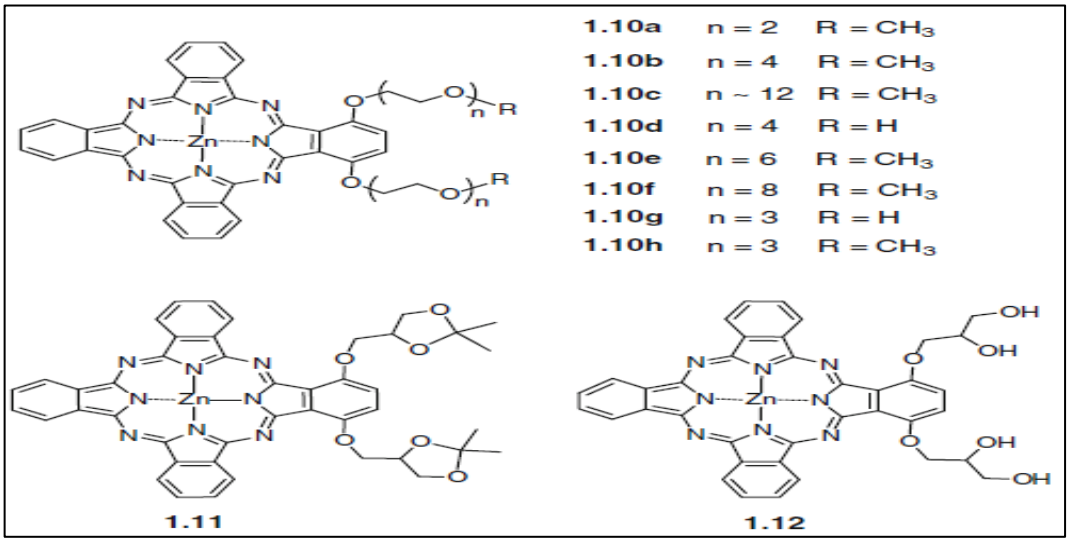
serisine karşı araştırıldı. Çinko (II) türevinin (1.8), J774 hücrelerine karşı yüksek ve seçici bir fototoksisite sergilediği, HepG2 hücrelerine karşı ise fototoksisite sergilemediği bulundu [322], [323]. Sonuç, bir poli-inosinik asit deneyi tarafından desteklenmiştir.

Awruch, iki yeni eşdeğerlikli katyonik çinko(II) ftalosiyanin bildirdi [324]. Her iki ftalosiyaninin fotodinamik etkisi ve hücresel alımı, insan üstyutak KB karsinom hücreleri üzerinde değerlendirilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 İzosterik alkil sübstitüe çinko ftalosiyaninler 1.9 a-b'nin moleküler yapısı

Ftalosiyanin 1.9a ışığa (4,7 Jcm^{-2}, 1,96 $mW\ cm^{-2}$), maruz kaldığında, önceki ftalosiyanin için 1,45 µM ve ikinci ftalosiyanin için 10,5 µM IC_{50} (Hücrelerin %50'sini öldürmek için gerekli boya konsantrasyonu olarak tanımlanır) değerleri ile 1.9b'den daha yüksek bir sitotoksisite göstermiştir [3]. Buna ek olarak, 1.9a nispeten yüksek bir hücresel alım ve daha verimli ROS üretimi göstermiştir. Ng ve arkadaşları ayrıca bir dizi 1,4-di-α-sübstitüe çinko ftalosiyanin 1.10-1.12 bildirdi (Şekil 4.16) [325], [326].

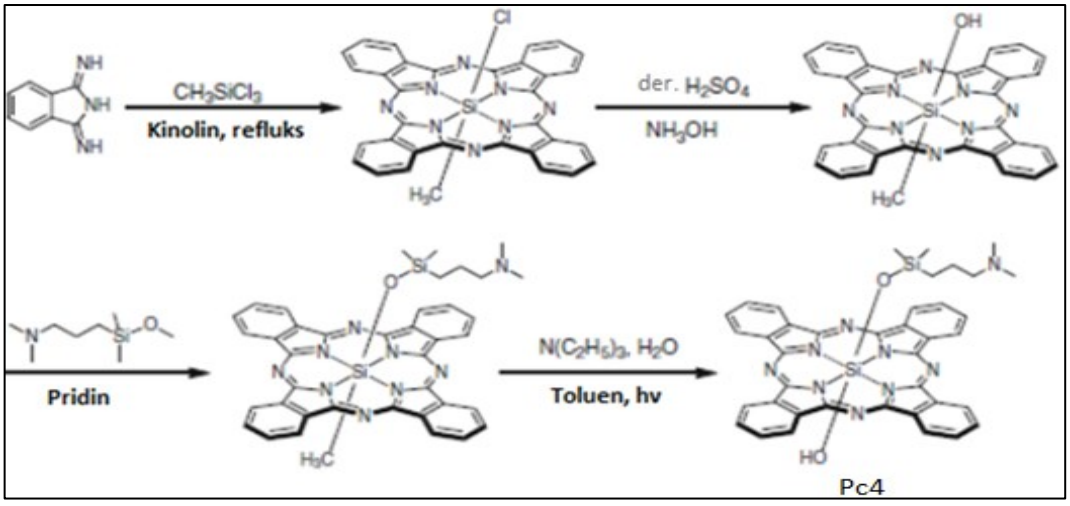


Şekil 4.16 1,4-di-α-sübstitüe çinko ftalosiyanin 1.10-1.12'nin moleküler yapıları

Bu ftalosiyaninler, büyük ölçüde çözünürdür ve N,N-dimetilformamit (DMF) içinde agrega olmamış halde kalırlar. Sübstitüe edilmemiş ZnPc'ye kıyasla, bu 1,4 di-α sübstitüe edilmiş analoglar, kırmızıya kaymış bir Q-bandı (689-701 nm) sergiler. Işığa (48 Jcm^{-2}, 40 $mWcm^{-2}$) maruz bırakıldıklarında, bu ftalosiyaninler, insan kolon adenokarsinom HT29 ve insan hepatokarsinom (insan karaciğer parankima hücrelerinde gelişen kötü huylu tümör) HepG2 hücrelerine karşı yüksek oranda sitotoksiktir ve IC_{50} değerleri 0,02 µM'ye kadar düşüktür. Bu bileşiklerin yüksek fotodinamik aktivitesi, yüksek hücresel alımına, biyolojik ortamda düşük agregasyon eğilimine ve ROS oluşturmada yüksek verimliliğe bağlanabilir [3].

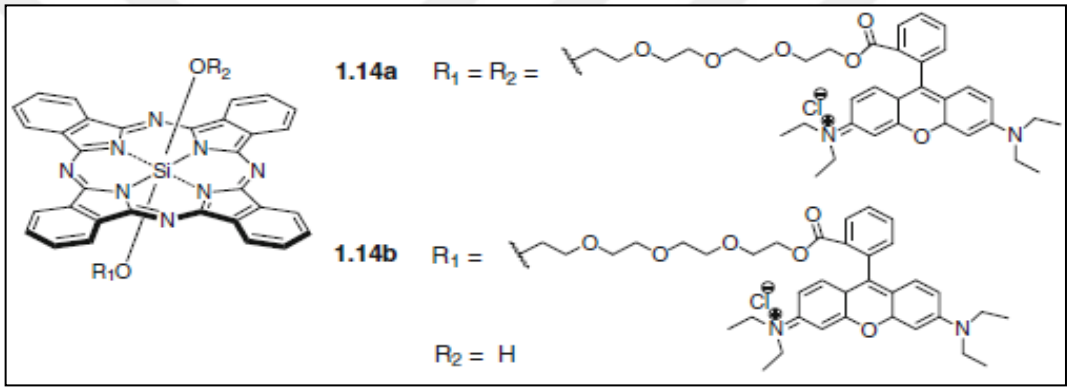
4.5.3.2 Silisyum Ftalosiyaninler

Büyük bir ilgi gören ftalosiyaninlerin bir başka sınıfı ise silisyum (IV) ftalosiyaninlerdir. Silisyum (IV) ftalosiyaninlerde hidrofilik veya amfifilik grupların (hem hidrofilik hemde hidrofobik uçlar taşıyan) eksenel sübstitüsyonu, biyolojik ortamlarda çözünürlük, agregasyon davranışı ve hedefleme özellikleri gibi makrosikliklerin özelliklerini ayarlayabilir. Kenney ve arkadaşları tarafından geliştirilen fotodinamik terapi için umut verici ftalosiyaninler arasında, bir amin ucu taşıyan alkilsilil eksenel ligandı ile sübstitüte olmuş silisyum (IV) ftalosiyanin Pc4 bulunmaktadır ve bu bileşik 2001 yılında klinik deneylere girmiştir. Şekil 4.17, Pc4 bileşiğini hazırlamak için kullanılan sentetik yolu gösterir [327].



Şekil 4.17 Silisyum (IV) ftalosiyanin Pc4'ün sentez şeması

Yüksek fotodinamik aktivitesi sayesinde, Pc4 yoğun olarak çalışılmıştır. HIV ve kanla taşınan parazitlerin öldürülmesinde etkilidir, bu nedenle bileşik kırmızı kan hücrelerinin ve trombositlerin konsantrelerinin fotosterilizasyonunda kullanılır [328]. Pozitif yüklü rodamin B'nin özellikle canlı hücrelerin mitokondrisinde birikmesi gerçeğine dayanarak Wong ve arkadaşları yakın zamanda iki eksenel sübstitüe silisyum (IV) ftalosiyanin-rodamin B çifti 1.14 a–b (Şekil 4.18) tasarlamışlardır [329]. Doğrusal ve iki-foton fotofiziksel özellikleri, hücre altı yerleşimleri ve fotositotoksiteleri çalışılmıştır. Bu konjugatlar, neredeyse sadece insan üst yutak HK-1 kanser hücreleri ve insan rahim ağzı kanseri HeLa hücrelerinde ki mitokondriye yerleşmişlerdir. Ek olarak, rodamin B kromoforunun iki-foton uyarımı ile önemli PDT aktiviteleri gösterirler [3].



Şekil 4.18 Silisyum (IV) ftalosiyanin-rodamin B çiftinin moleküler yapıları

2007 yılında, Kolarova ve arkadaşları yarı iletken bir lazerle birlikte (ışık dozu olarak) Kloro-Alüminyum ftalosiyanin ‘‘ClAlPcS’’ kullanarak bir çalışma yaptılar. Bu deneme ile melanoma hücreleri üzerinde yıkıcı bir etkisi olduğu gösterilmiştir [330]. Robertson ve arkadaşları, 2010 yılında, lazerle birlikte kombine yeni metal içeren ftalosiyanin fotoduyarlılaştırıcı ‘‘MPc’’nın kötü huylu deri kanseri yıkımında daha iyi bir sonuç ürettiği ve ideal fotoduyarlılaştırıcı özelliklerine sahip olduğu sonucuna varmışlardır [331]. 2011 yılında Maduray ve arkadaşları, suda çözünebilir fotoduyarlılaştırıcı çinko tetrasülfoftalosiyaninlerin ‘‘ZnTSPc’’ olası sitotoksik etkilerini araştırmak amacıyla farklı hücreler üzerinde in vitro bir çalışma gerçekleştirdi. ZnTSPc'nin düşük konsantrasyonlarda kullanıldığı ve doğru ışık dozu ile aktive edildiği zaman sağlıklı dokuları hasarlardan korurken melanom hücrelerinin ölümü ile sonuçlandığı sonucuna varılmıştır [332].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Analiz Cihazları

5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metanol (MeOH), etanol (EtOH), n-pentanol, n-hekzanol, n-hekzan, aseton, tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), N,N'-dimetilformamid (DMF), izopropil alkol (IPA) ve silika jel tabaka (ince tabaka kromatografisi için) MERCK firmasından satın alınmıştır.

4-nitroftalonitril, trans-4-Hidroksisinnamik asit, 3-(4-hidroksifenil)propiyonik asit, silisyum (IV) ftalosiyanin diklorür, standart olarak kullanılan çinko (II) ftalosiyanin, potasyum karbonat (K_2CO_3), çinko (II) asetat, kobalt (II) klorür, bakır (II) klorür, 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU), titanyum (IV) isopropoksit, fotodinamik terapi ölçümlerinde kullanılan asimetrik dimetilarjinin (ADMA) ve 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Tüm kimyasallar yüksek saflıkta temin edilmiş olup herhangi bir ileri saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

5.1.2 Kullanılan Analiz Cihazları

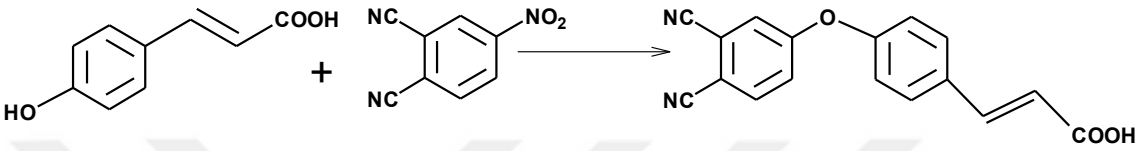
Infrared spektrometresi (FT-IR)	Perkin Elmer Spektrum One
Ultraviyole-Vis spektrometresi	Shimadzu 2001 UV
^{1}H-NMR	Varian UNITY INOVA 500 MHz
Elementel Analiz	Thermo Electron Corporation Flashea 1122 Series
LC-MS Kütle Spektrometresi	Agilent 6890N LC Sistemi ve 5973 kütle Seçici Detektör İçeren Spektrometre
MALDI-TOF Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spektrometre
Erime Noktası Tayini Cihazı	Electrothermal IA 9100
X-ışınları Kırınımı Cihazı	Rigaku Geigerflex D Max/B Model
Elektron Mikroskobu	Phillips XL-30S FEG-SEM
EDS Cihazı	Phillips XL-30S FEG-SEM EDAX
Yüzey Alanı Ölçüm cihazı	Quantachrome NOVA Touch LX4
Diffüz Reflektans Spektroskopisi	Shimadzu 2600 UV

5.2 Ftalonitril ve Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi

5.2.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) Bileşiğinin Sentezi

Trans-4-hidroksisinnamik asit (1,64 g, 10 mmol), 45 ml kuru DMF içerisinde argon gazı atmosferinde, oda sıcaklığında tamamen çözününceye kadar karıştırıldı ve daha sonra 4-nitroftalonitril (1,73 g, 10 mmol) bu karışıma ilave edildi. 10 dk oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra karışan homojen çözeltinin içerisine kurutulmuş K_2CO_3 (4,69 g, 34 mmol) eklendi. Bu işlemden sonra, reaksiyon kabının sıcaklığı 70-75 °C'ye ayarlandı ve argon atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 200 ml buzlu saf suyun içerisine döküldü ve %25'lik HCl asit ile pH=1 oluncaya kadar asitlendirme yapıldı. Asitlendirme sonrasında ligant çökmesi için bir süre bekletildi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve nötr hale gelinceye kadar saf

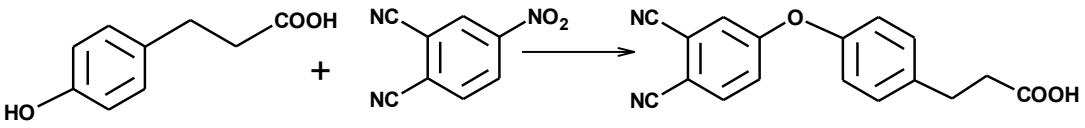
su ile yıkandı. Elde edilen krem renkli ürün MeOH içerisinde kristallendirildi ve oluşan toz halindeki ürün süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Son ürün aseton, MeOH, EtOH, DCM, DMF, DMSO ve $CHCl_3$ içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 2,58 g (%89), E.N: 140-145°C, $C_{17}H_{10}N_2O_3$ (290,069 g/mol). Elementel analiz sonuçları: Teorik, %: C, 69,86; H, 4,14; N, 9,58; Deneysel, %: C, 69,55; H, 4,02; N, 9,30. Ligant bileşiği literatür ile uyumlu bir şekilde sentezlendi [333]. Bileşiğe ait FT-IR, LC-MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.1 4-(4-(karboksietilen)fenoksi) ftalonitril (L1) bileşiğinin sentez şeması

5.2.2 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) Bileşiğinin Sentezi

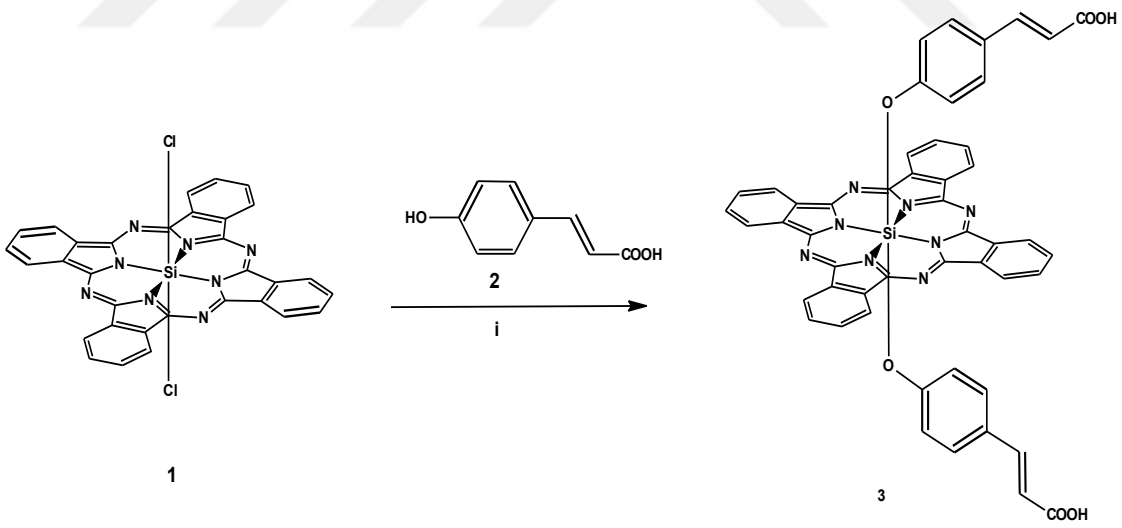
3-(4-Hidroksifenil)propiyonik asit (1,66 g, 10 mmol), 45 ml kuru DMF içerisinde argon gazı atmosferinde, oda sıcaklığında tamamen çözününceye kadar karıştırıldı ve daha sonra 4-nitroftalonitril (1,73 g, 10 mmol) bu karışıma ilave edildi. 10 dk oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra karışan homojen çözeltinin içerisine kurutulmuş K_2CO_3 (4,69 g, 34 mmol) eklendi. Bu işlemden sonra, reaksiyon kabının sıcaklığı 70-75°C'ye ayarlandı ve argon atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 200 ml buzlu saf suyun içerisine döküldü ve %25'lik HCl asit ile pH=1 oluncaya kadar asitlendirme yapıldı. Asitlendirme sonrasında ligant çökmesi için bir süre bekletildi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve nötr hale gelinceye kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen krem renkli ürün MeOH içerisinde kristallendirildi ve oluşan toz halindeki ürün süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen son ürün aseton, MeOH, EtOH, DCM, DMF, DMSO ve $CHCl_3$ içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 2,54 g (%87), E.N: 140-145°C, $C_{17}H_{12}N_2O_3$ (292,069 g/mol). Elementel analiz sonuçları: Teorik, %: C, 69,86; H, 4,14; N, 9,58; Deneysel, %: C, 69,52; H, 4,01; N, 9,32. Ligant bileşiği literatür ile uyumlu bir şekilde sentezlendi [334]. Bileşiğe ait FT-IR, LC-MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.2 4-(4-(karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) bileşiğinin sentez şeması

5.2.3 Bis-(3(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1)

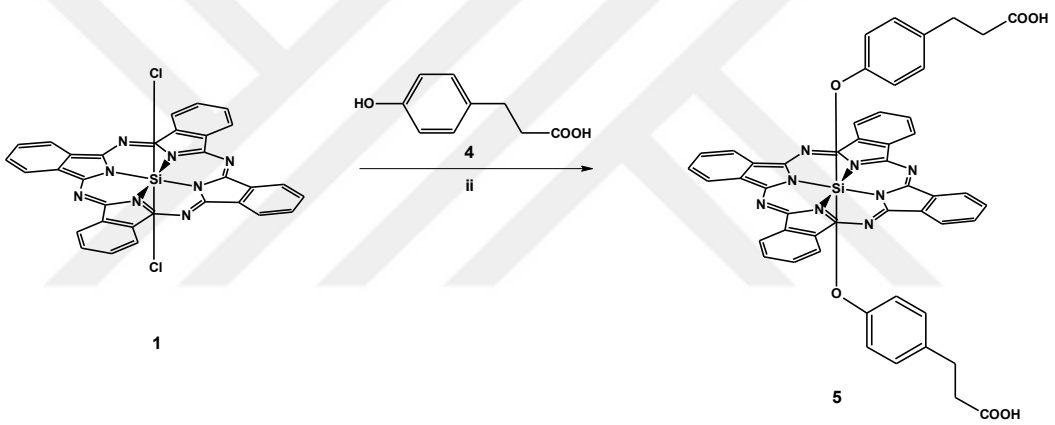
Silisyum ftalosiyanin diklorür (**1**) (0,15 g, 0,24 mmol) ve (2E)-3-(4-hidroksifenil akrilik asit) (**2**) (0,079 g, 0,48 mmol) susuz toluen (10 mL) içerisinde argon atmosferinde 15 dk karıştırıldı. Daha sonra, aşırı sodyum hidrür (0,024 g, 1,00 mmol) karışıma eklendi. 110 °C de 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve reaksiyon karışımı 0,1 M HCl çözeltisi ile asitlendirildi, oluşan çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Meydana gelen yeşil renkli madde alüminyum oksit üzerinden THF:Etanol (100:1) ile kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı. Elde edilen son ürün $CHCl_3$, DMF, DMSO, THF ve EtOH içerisinde tamamen çözünmektedir Verim: 0,079 g (%38).), E.N. >200 °C, $C_{50}H_{30}N_8O_6Si$ (866,91 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.3 Bis-(3(4-fenoksi)prop-2-enoik asit)ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1) bileşiğinin sentez şeması

5.2.4 Bis-(3(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2)

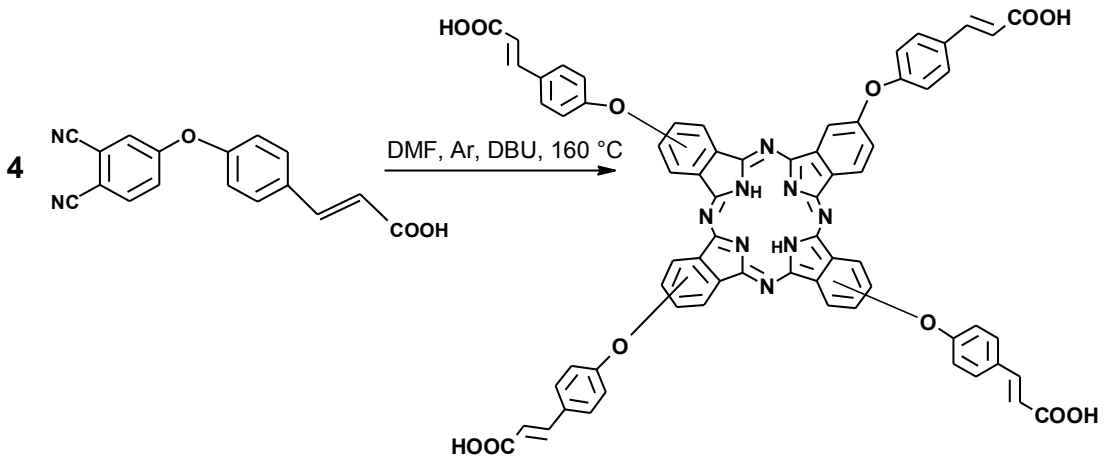
Silisyum ftalosiyanin diklorür (**1**) (0,15 g, 0,24 mmol) ve 3-(4-hidroksifenil) propanoik asit) (**4**) (0,080 g, 0,48 mmol) susuz toluen (10 mL) içerisinde argon atmosferinde 15 dk karıştırıldı. Daha sonra, aşırı sodyum hidrür (0,024 g, 1,00 mmol) karışıma eklendi. 110 °C de 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve reaksiyon karışımı 0,1 M HCl çözeltisi ile asitlendirildi, oluşan çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Meydana gelen yeşil renkli madde alüminyum oksit üzerinden THF:Etanol (100:1) ile kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı. Elde edilen son ürün $CHCl_3$, DMF, DMSO, THF ve EtOH içerisinde tamamen çözünmektedir Verim: 0,063 g (%30). E.N. >200 °C, $C_{50}H_{34}N_8O_6Si$ (870,94 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.4 Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2)bileşiğinin sentez şeması

5.2.5 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin (Pc3)

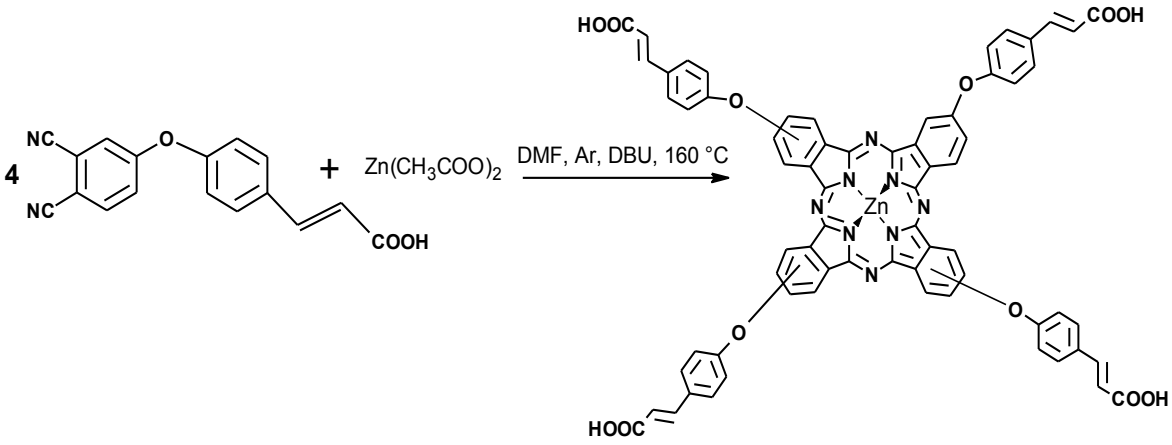
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1.0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,07 g (%37). E.N.> 200 ^oC, $C_{68}H_{50}N_8O_{12}$ (1163,12 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.5 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin (Pc3) bileşiğinin sentez şeması

5.2.6 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4)

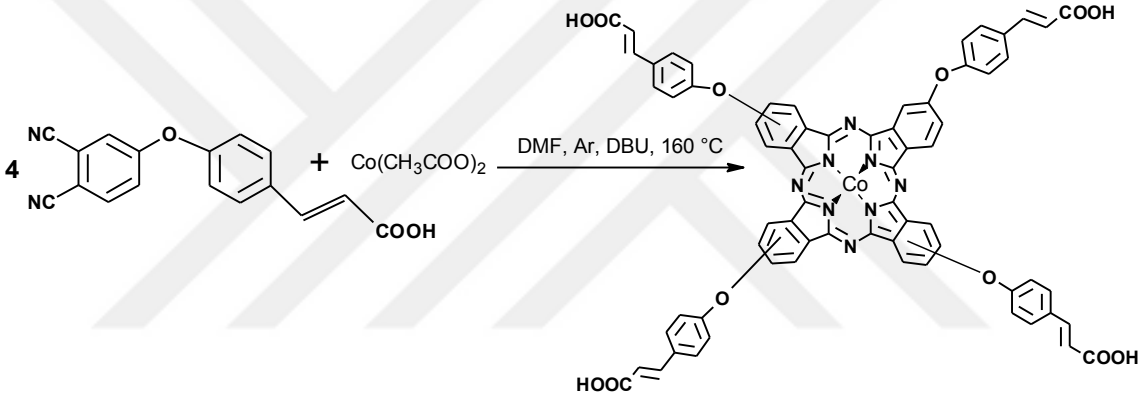
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1.0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $Zn(AcO)_2$ (0,46 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,07 g (%62), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{48}N_8O_{12}Zn$ (1226,48 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.6 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4) bileşiğinin sentez şeması

5.2.7 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc5)

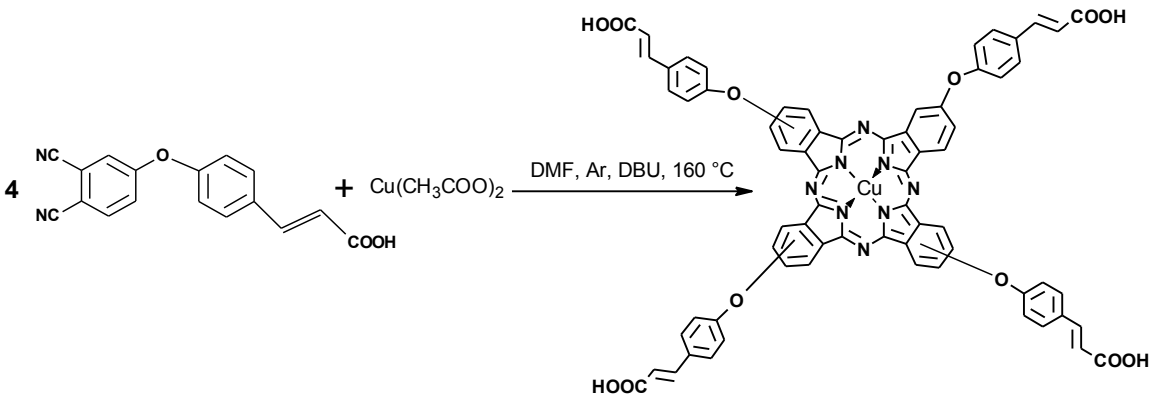
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $Co(AcO)_2$ (0,43 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,13 g (%37), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{48}N_8O_{12}Co$ (1220,02 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.7 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc5) bileşiğinin sentez şeması

5.2.8 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (Pc6)

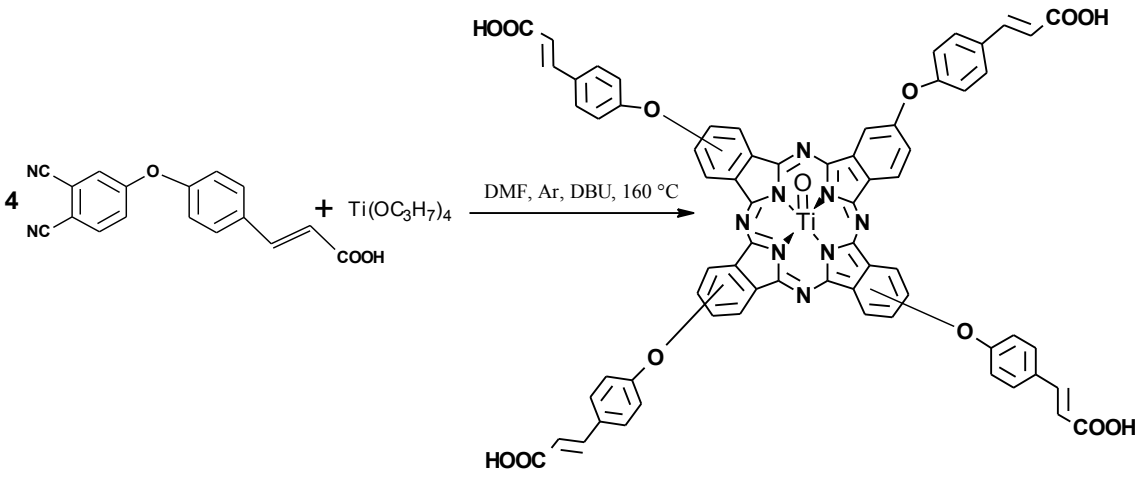
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1.0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $Cu(AcO)_2$ (0,46 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,10 g (%36), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{48}N_8O_{12}Cu$ (1224,64 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.8 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (Pc6) bileşiğinin sentez şeması

5.2.9 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (Pc7)

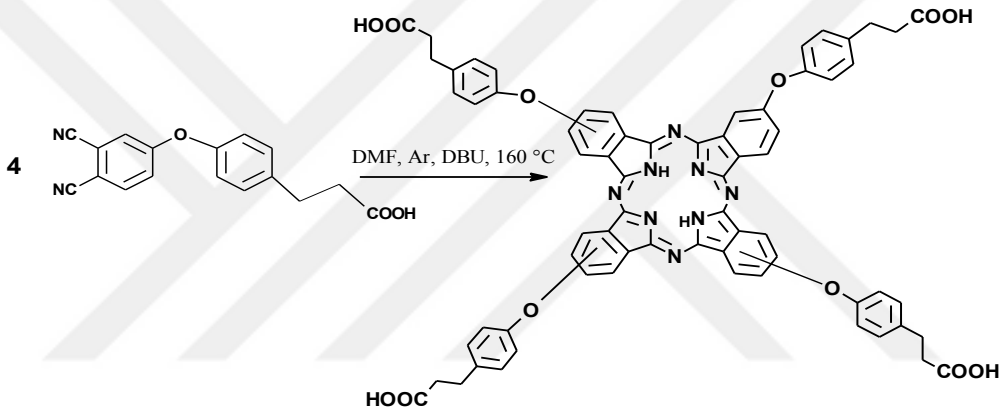
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz $Ti(OCHCH_3CH_3)_4$ (0,85 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,20 g (%39), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{48}N_8O_{13}Ti$ (1224,95 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.9 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato okso-titanyum (IV) (Pc7) bileşiğinin sentez şeması

5.2.10 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8)

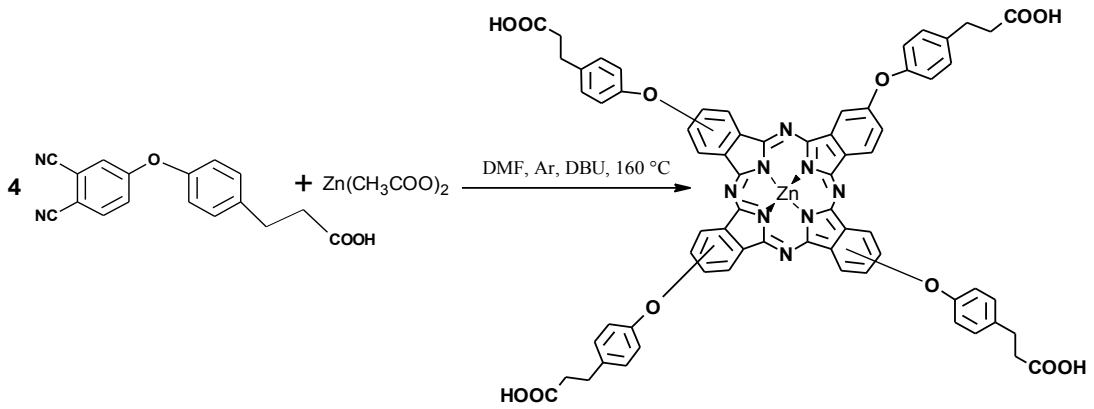
4-(4-karboksietilfenoksi)ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,30 g (%44), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{50}N_8O_{12}$ (1171,17 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.10 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8) bileşiğinin sentez şeması

5.2.11 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9)

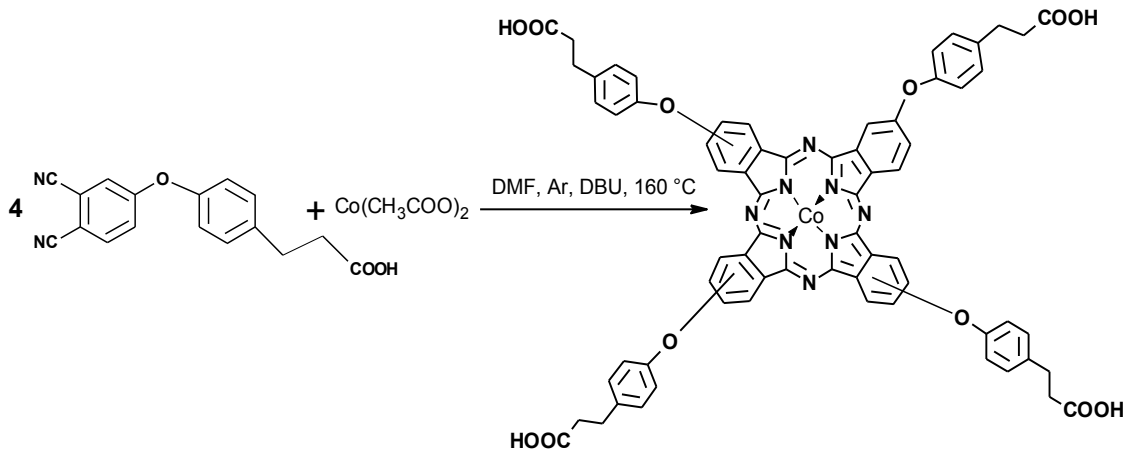
4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $Zn(AcO)_2$ (0,46 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,85 g (%60), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{48}N_8O_{12}Zn$ (1234,54 g/mol). Pc9 kompleksi literatür ile uyumlu bir şekilde sentezlendi [334]. Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.11 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9) bileşiğinin sentez şeması

5.2.12 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi)ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10)

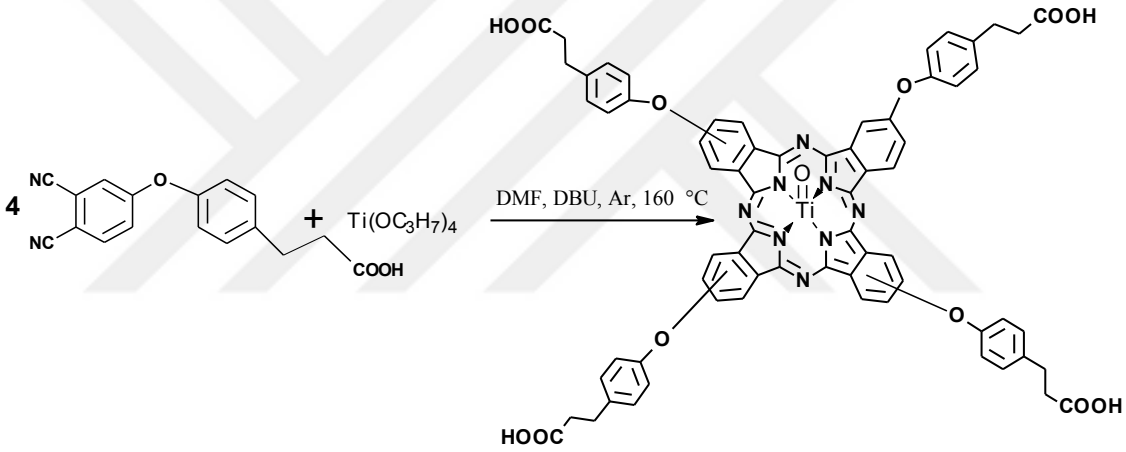
4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $Co(AcO)_2$ (0,43 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,07 g (%35), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{48}N_8O_{12}Co$ (1228,08 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.12 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10) bileşiğinin sentez şeması

5.2.13 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi)ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (Pc11)

4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz $Ti(OCHCH_3CH_3)_4$ (0,46 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, meydana gelen çökelti santrifüj edildi ve üst faz atıldı. Elde edilen çökelti ilk olarak saf su ile daha sonra metanol ve etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Oluşan koyu yeşil madde DMF ve DMSO içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 1,22 g (%40), E.N.>200 °C, $C_{68}H_{48}N_8O_{12}Zn$ (1233,02 g/mol). Bileşiğe ait FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF MS ve NMR sonuçları 6. bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.13 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (Pc11) bileşiğinin sentez şeması

5.3 Nano Titanyumdioksit ve Pc-Titanyumdioksit Nanokompozitlerin Sentezlenmesi

Saf nano Titanyumdioksit partikülleri ve Pc-TiO_2 nanokompozitleri Sol-Jel ve Hidrotermal yöntemlerinin bir kombinasyonu kullanılarak üretildi. İlk olarak alkoksit (Titanyum (IV) izopropoksit), alkol (İzopropil alkol) ve saf su kullanılarak hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon adımları üzerinden Titanyumdioksit (TiO_2) jel yapısını sentezlendi, sol-jel reaksiyonu sonrasında jel karışımı yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrotermal yöntem üzerinden nano boyutta saf Titanyumdioksit partikülleri ve Pc-TiO_2 nanokompozitleri üretildi.

5.3.1 Saf Titanyumdioksit (TiO_2) Sentezi

Titanyum(IV) izopropoksit (25 ml) 2-propanol (75 ml) içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde ve oda sıcaklığında 20 dakika süreyle homojen olacak şekilde çözüldü ve berrak bir çözelti elde edildi. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra büret yardımı ile deiyonize su (2,5 ml) ultrasonik banyo içerisinde karışmakta olan alkoksit çözeltisi içerisine damla damla eklendi ve şiddetli bir şekilde karışması sağlandı, beyaz renkli bir karışım elde edildi. Saf su ilavesi sonrası karışımın 2 saat süre ile şiddetli bir şekilde karışması sağlandı, karıştırma işlemi sonrası karışım hızlı bir şekilde 250 ml'lik teflon kap içerisine aktarıldı ve hidrotermal yöntem için yüksek sıcaklık ve basınç reaktörüne yerleştirildi. Reaktörlerdeki reaksiyonun sıcaklığının 215°C'ye ulaşması için beklenildi ve reaksiyon bu sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Süre tamamlandıktan sonra sistemin ısıtıcısı kapatıldı ve oda sıcaklığına gelmesi için beklenildi. Oda sıcaklığına soğumuş olan reaktörlerin kapakları özel anahtar yardımı ile açıldı. Kapaklar açılırken reaksiyon sırasında oluşan ve içeride hapsolmuş gaz çıkışı gözlemlendi. Daha sonra sistemden teflon kap çıkarıldı ve beyaz renkli tozun kapların dibinde çökmüş olduğu görüldü. Toz dışında ortamda bulunan diğer sıvılar dekantasyon ile ayrıldı. Kalan katı kısım önce su sonra etil alkol ile 2 şer defa yıkandı ve sonrasında 6000 rpm'de santrifüj edilerek ayrıldı. Elde edilen beyaz toz kurutulması için önce oda sıcaklığında 1 gün daha sonra 60 °C'lik vakum etüvünde 1 gün bekletildi. Kurutma işleminden sonra oluşan tozlar agat havanda homojen oluncaya kadar öğütüldü ve karakterizasyon işlemlerine geçildi.



Şekil 5.14 Nano-Titanyumdioksit sentezinde kullanılan hidrotermal reaktör

5.3.2 Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin Sentezi

Sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri ile hidrotermal yöntem kullanılarak 7 farklı Pc-TiO_2 nanokompozit sentezlendi. Titanyum (IV) izopropoksit (25 ml), 2-propanol (75 ml) içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde ve oda sıcaklığında 20 dakika süreyle homojen olacak şekilde çözüldü ve berrak bir çözelti elde edildi. Bu işlem devam ederken 25 mg ftalosiyanin bileşiği 1 ml DMF içeresinde çözülerek bu karışımın içerisine damla damla ilave edildi ve berrak çözelti yeşil-turkuaz bir renk aldı. Çözelti homojen bir görünüm alıncaya kadar karıştırma işlemine davam edildi. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra büret yardımı ile deiyonize su (2,5 ml) ultrasonik banyo içerisinde karışmakta olan alkoksit-Pc çözeltisi içerisine damla damla eklendi ve şiddetli bir şekilde karışması sağlandı, yeşilimsi-mavimsi renkli bir karışım elde edildi. Saf su ilavesi sonrası karışımın 2 saat süre ile şiddetli bir şekilde karışması sağlandı, karıştırma işlemi sonrası karışım hızlı bir şekilde 250 ml'lik teflon kap içerisine aktarıldı ve hidrotermal sentez için yüksek sıcaklık ve basınç reaktörüne yerleştirildi. Reaktörlerdeki reaksiyonun sıcaklığının 180 °C'ye ulaşması için beklenildi ve reaksiyon bu sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Süre tamamlandıktan sonra sistemin ısıtıcısı kapatıldı ve oda sıcaklığına gelmesi için beklenildi. Oda sıcaklığına soğumuş olan reaktörlerin kapakları özel anahtar yardımı ile açıldı. Kapaklar açılırken reaksiyon sırasında oluşan ve içeride hapsolmuş gaz çıkışı gözlemlendi. Daha sonra sistemden teflon kap çıkarıldı ve yeşil-mavi renkli tozun kapların dibinde çökmüş olduğu görüldü. Toz dışında ortamda bulunan diğer sıvılar dekantasyon ile ayrıldı. Kalan katı kısım önce su sonra etil alkol ile 2 şer defa yıkandı ve sonrasında 6000 rpm'de santrifüj edilerek ayrıldı. Elde edilen toz kurutulması için önce oda sıcaklığında 1 gün daha sonra 60 °C'lik vakum etüvünde 1 gün bekletildi. Kurutma işleminden sonra oluşan tozlar agat havanda homojen oluncaya kadar öğütüldü ve karakterizasyon işlemlerine geçildi.

Çizelge 5.1 Sentezlenen Pc-TiO_2 nankompozitlerin adlandırılması

Nanokompozit Sentezinde Kullanılan Ftalosiyanin Bileşiklerinin İsmi	**Sentezlenen Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin Adlandırılması**
2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) **(Pc4)**	**1**-TiO_2
2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) **(Pc5)**	**2**-TiO_2
2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) **(Pc6)**	**3**-TiO_2
2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) **(Pc7)**	**4**-TiO_2
2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) **(Pc9)**	**5**-TiO_2
2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) **(Pc10)**	**6**-TiO_2
2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) **(Pc11)**	**7**-TiO_2

5.4 Fotokatalitik Çalışmalar

5.4.1 Fotokatalitik Bozunma Deney Süreci

Fotokatalitik bozunma deneylerinde katyonik organik boyarmadde Metilen Mavisi kullanıldı. Sentezlenen Pc-TiO_2 fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerini incelemek için aynı deneysel süreç takip edildi. İlk olarak balon joje içerisinde Metilen Mavisinin saf su ile 10^{-5} Molarlık çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan Metilen Mavisi çözeltisinin içerisine 0,2 g Pc-TiO_2 fotokatalizörü eklendi, kararlı bir süspansiyon haline gelmesi için ultrasonik banyoda 20 dk karışması sağlandı. Süspansiyon karışımdan 3 ml alındı ve 0,22 µm CE kartuş filtre ile filtre edildi, fotokatalizörün çözelti ortamından uzaklaştırılması sağlanarak Metilen Mavisi çözeltisinin berrak bir çözeltisi elde edildi. Alınan örnek ölçüm için kuvars UV küvetine konularak UV-Vis spektroskopisi ile absorbans ölçümü alındı. Daha sonra fotokatalizör süspansiyon çözeltisi fotoreaktöre yerleştirilerek görünür ışığa maruz bırakıldı ve belirli zaman aralıkları ile şırınga yardımı ile 3 ml'lik çözelti alınarak 0,22 µm CE kartuş filtre üzerinden süzüldü ve çözeltinin UV-Vis absorpsiyon ölçümü gerçekleştirildi. UV-Vis absorpsiyon ölçümüne ortamda bulunan Metilen Mavisinin absorbansı 0 oluncaya kadar devam edildi ve böylece fotokatalizörün parçalama süresi ve görünür ışık altındaki aktivitesi tespit edildi.

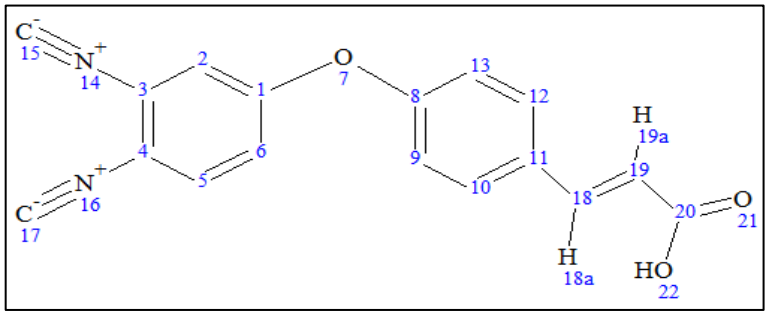
BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

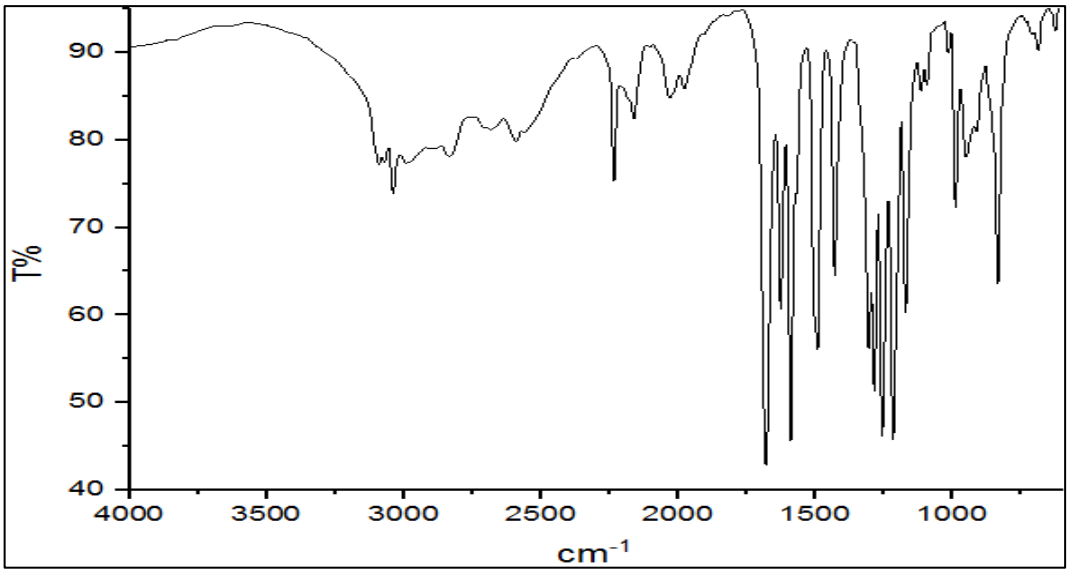
6.1 Ftalonitril Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (**L1,** Verim: %89) ve 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (**L2,** Verim: %87) ligandları sırasıyla, trans-4-hidroksisinnamik asit ve 3-(4-hidroksifenil) propiyonik asit bileşiğinin 4-nitroftalonitril bileşiği ile argon atmosferinde susuz DMF ortamında ve K_2CO_3 varlığında aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu sentezlendi. Kristallendirme basamağında MeOH çözücüsü kullanılarak sentezlenen bileşik saflaştırıldı. Elde edilen bileşikler Aseton, MeOH, EtOH, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücüde tamamen çözünmektedir. Ftalosiyanin komplekslerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılacak **L1** ve **L2** bileşiklerinin yapısı; Elementel analiz, FTIR, ^{1}H-NMR ve LC-MS spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

6.1.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) Bileşiğinin Karakterizasyonu

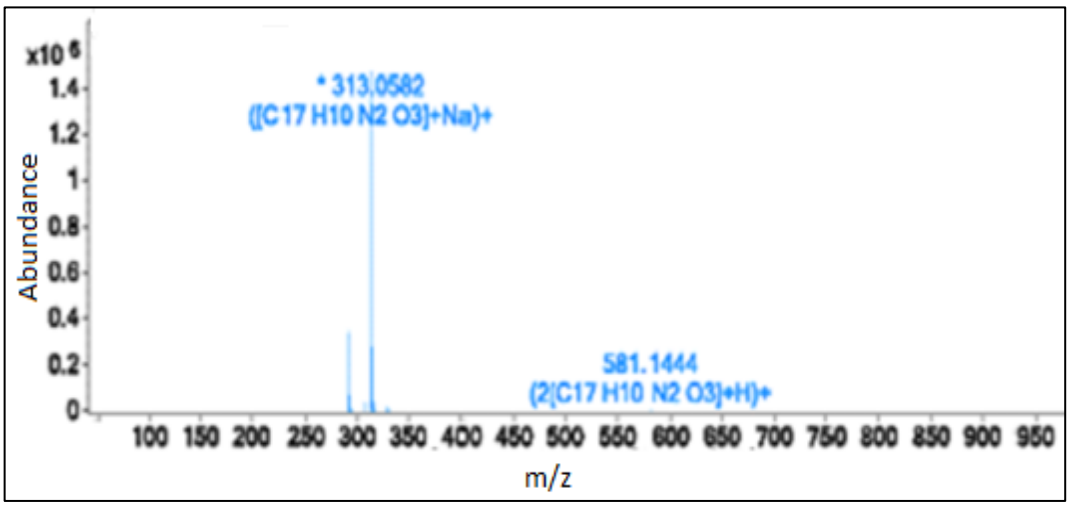


Şekil 6.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (**L1**) bileşiği



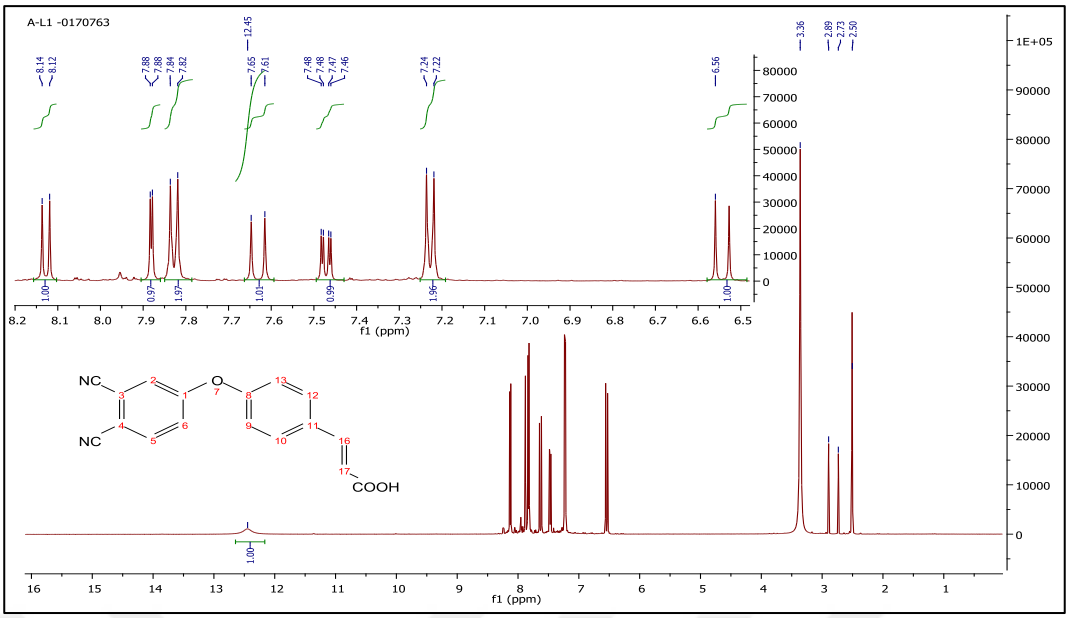
Şekil 6.2 L1 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2820-3267 (Karboksilik-OH), 3027 (Aromatik-CH), 2984-2835 (Alifatik-CH), 2232 (-C≡N), 1674 (C=O), 1623-1503 (C=C) ve 1251-1168 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 1540 ve 1360'da karakteristik -NO_2 pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.3 L1 bileşiğinin LC-MS spektrumu

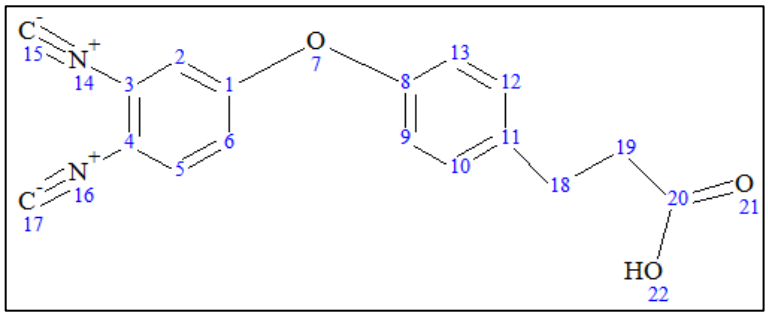
KÜTLE SPEKTRUMU (ESI-MS), m/z: Hesaplanan kütle; 290,273 g/mol. L1 bileşiğinin kütle spektrumundan 313,05 g/mol, $[M+Na]^+$ iyon piki elde edildi.



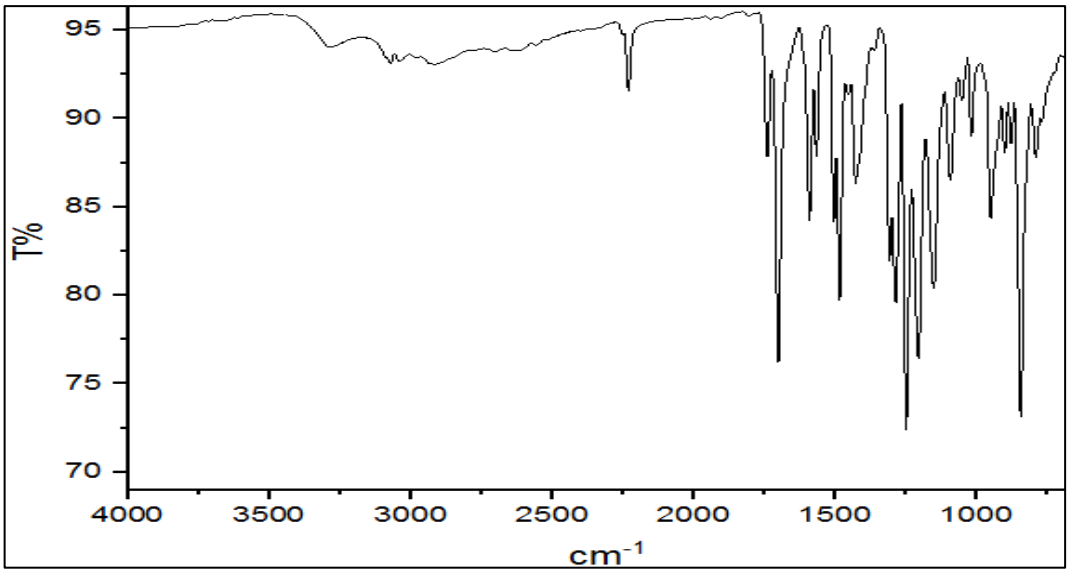
Şekil 6.4 L1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 6,54 (1H, d, J=16 Hz, -CH), 7,23 (2H, d, J=8,5 Hz, Ar-H), 7,47 (1H, dd, J=2,5 ve 9 Hz, Ar-H), 7,63 (1H, d, J=16 Hz, -CH), 7,83 (2H, d, J=8,5 Hz, Ar-H), 7,88 (1H, d, J=2,5 Hz, Ar-H), 8,13 (1H, d, J=9 Hz, Ar-H), 12,45(1H, s, -OH) toplam 10 adet proton bulundu.

6.1.2 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) Bileşiğinin Karakterizasyonu

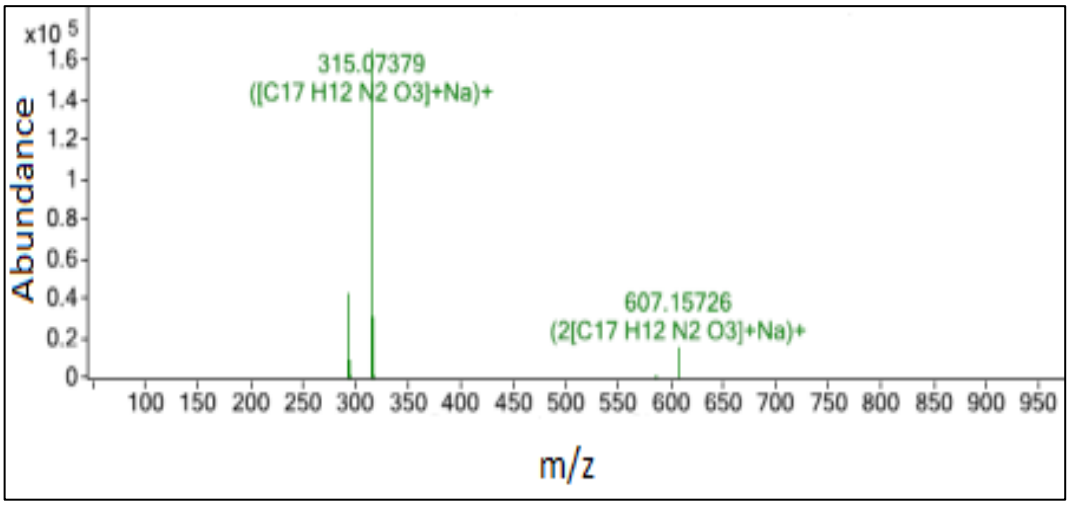


Şekil 6.5 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) bileşiği



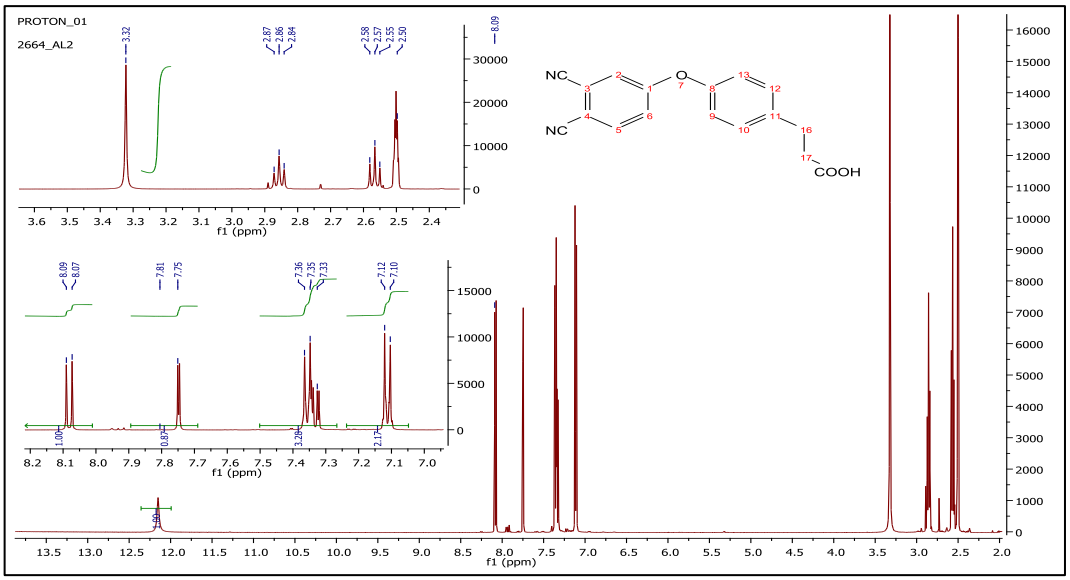
Şekil 6.6 L2 bileşiğinin IR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2800-3287 (Karboksilik-OH), 3072 (Aromatik-CH), 2990-2835 (Alifatik-CH), 2232 (-C≡N), 1674 (C=O), 1623-1503 (C=C) ve 1251-1168 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 1540 ve 1360'da karakteristik -NO_2 pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.7 L2 bileşiğinin LC-MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (ESI-MS), m/z: Hesaplanan kütle; 292,273 g/mol, L2 bileşiğinin kütle spektrumundan 315,07 g/mol, $[M+Na]^+$ iyon piki elde edildi.



Şekil 6.8 L2 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

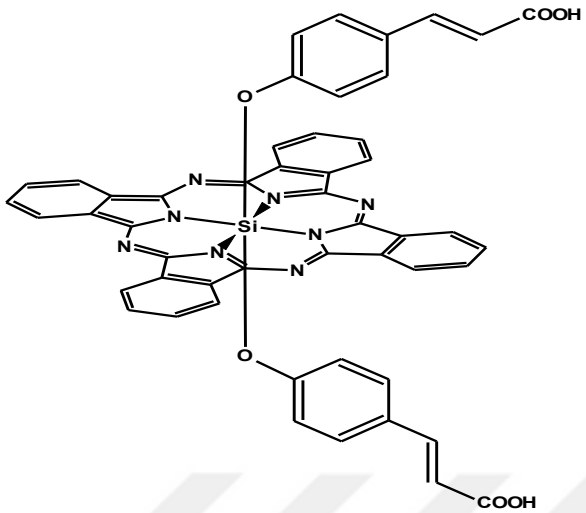
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,56 (2H, t, J=8,75 Hz, -CH2), 2.86(2H, t, J=8,75 Hz, -CH2), 7,11 (2H, d, J=8,5 Hz, Ar-H), 7,36-7,32 (3H, m, Ar-H), 7,75 (1H, d, J=2,5 Hz, Ar-H), 8,08 (1H,d, J=8,5 Hz, Ar-H), 12,15 (1H, s, -OH) toplam 12 adet proton bulundu.

6.2 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyonu Çalışmaları

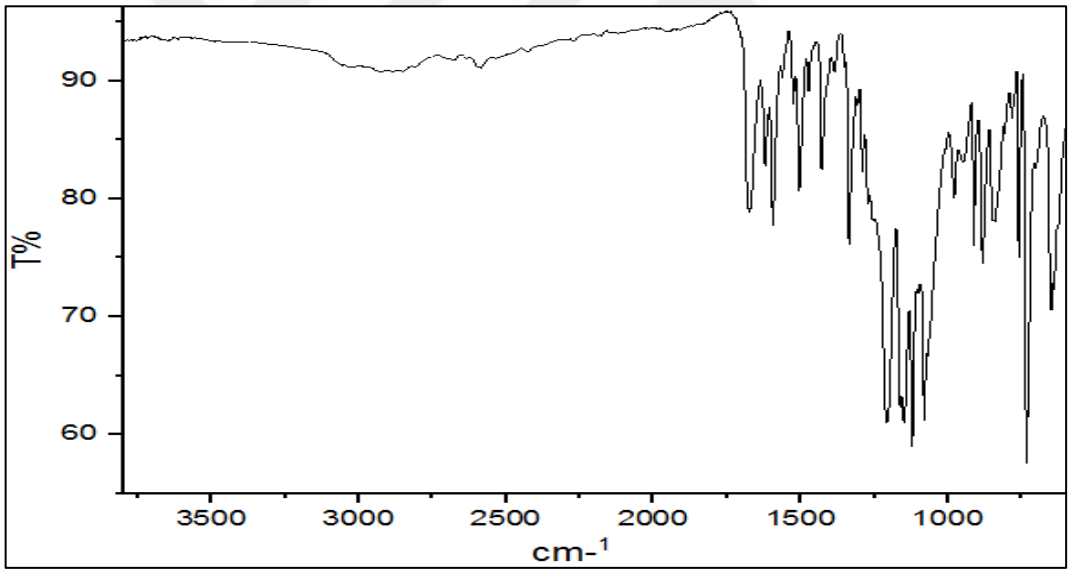
Ftalosiyanin bileşiklerinin sentezinde ilk olarak, Silisyum ftalosiyanin diklorürün (2E)-3-(4-hidroksifenil) akrilik asit ve 3-(4-hidroksifenil) propanoik asit ile reaksiyonu sonucu sırasıyla %38 ve %30 verim ile **Pc1** ve **Pc2** bileşikleri sentezlendi. Elde edilen **Pc1** ve **Pc2** kompleksleri $CHCl_3$, DMF, DMSO, THF ve EtOH içerisinde tamamen çözünmektedir.

Sonraki çalışmada 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (**L1**) bileşiğinin $Zn(AcO)_2$, $Co(AcO)_2$, $Cu(AcO)_2$, $Ti(OC_3H_7)_4$ ile reaksiyonu sonucu sırasıyla %62, %37, %36, %39 verimle **Pc4**, **Pc5**, **Pc6**, **Pc7** ve %37 verimle metalsiz Pc3 bileşikleri sentezlendi. 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitrilin (**L2**) bileşiğinin $Zn(AcO)_2$, $Co(AcO)_2$, $Ti(OC_3H_7)_4$ ile reaksiyonu sonucu sırasıyla %60, %35, %40 verimle **Pc9**, **Pc10**, **Pc11** ve %44 verimle metalsiz **Pc8** bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen tüm ftalosiyanin bileşikleri DMF, DMSO ve THF içerisinde çözünmektedir. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin yapısı; FTIR, ^{1}H-NMR, MALDI-TOF MS, UV- Vis spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

6.2.1 Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1) Kompleksinin Karakterizasyonu

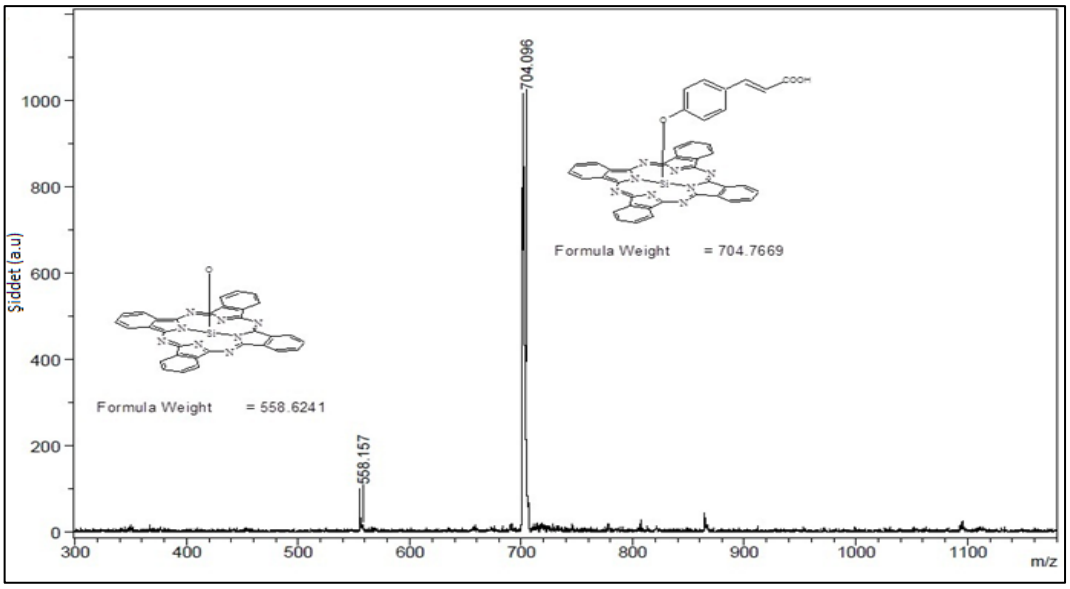


Şekil 6.9 Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (**Pc1**) bileşiği



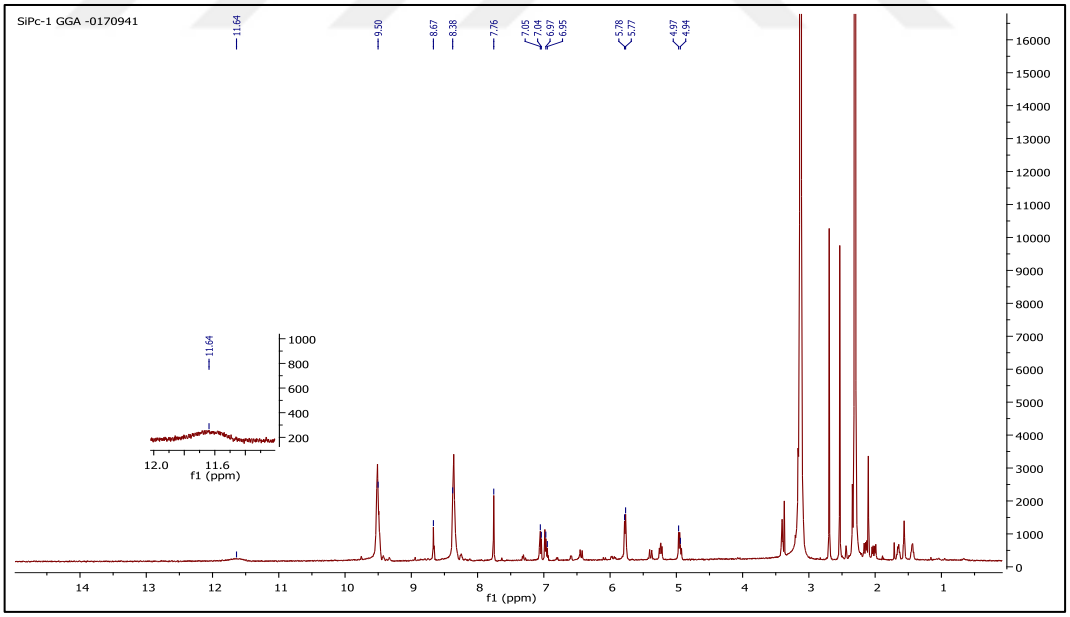
Şekil 6.10 Pc1 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2800-3240 (Karboksilik-OH), 3029 (Aromatik-CH), 2940-2888 (Alifatik-CH), 1682 (C=O), 1594-1429 (C=C), 1290 (Ar-O-Ar) ve 1080 (Si-O-C) piklerinin bulunması, 1257'de (2E)-3-(4-hidroksifenil)akrilik asite ait -OH pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



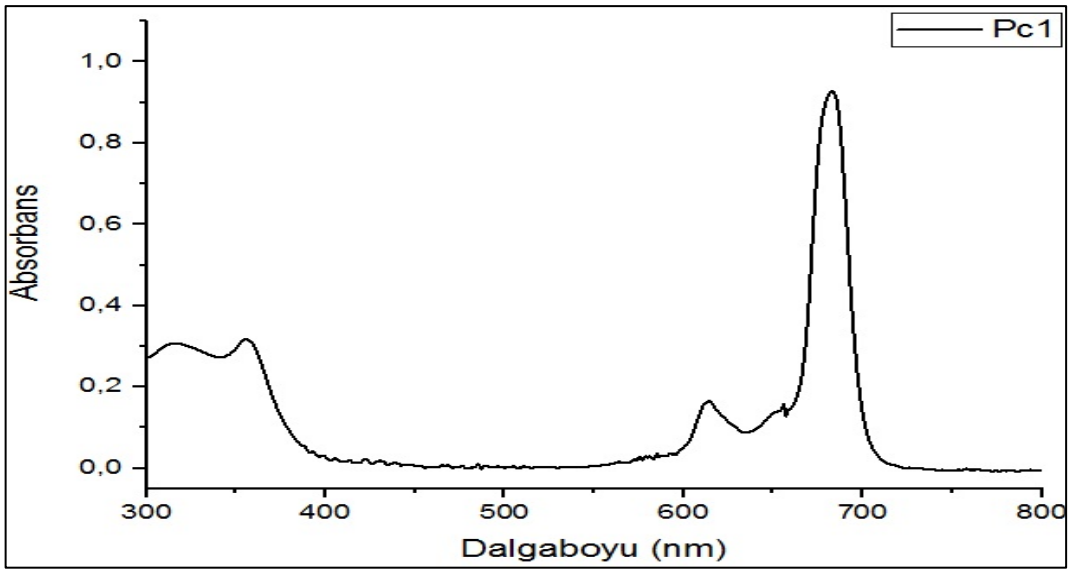
Şekil 6.11 Pc1 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 866,91 g/mol. Pc1 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon pikleri; 558,15 g/mol [M-($C_9H_7O_3$)-($C_9H_7O_2$)]$^+$ ve 704,09 g/mol[M-($C_9H_7O_3$)]$^+$ olarak bulundu.



Şekil 6.12 Pc1 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

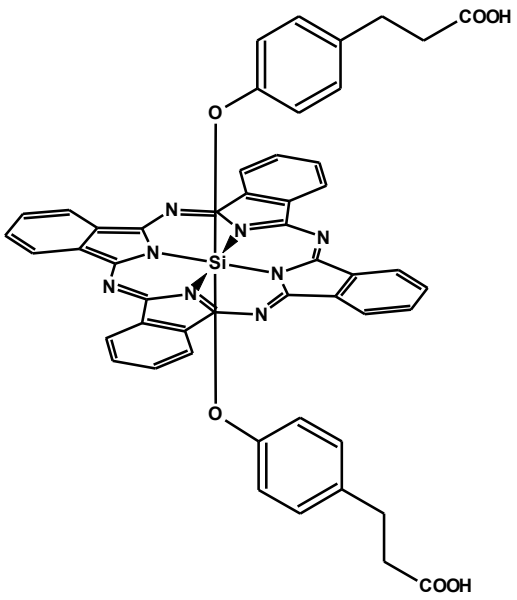
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 5,78 (2H, brd, -CH), 4,96 (2H, brd, -CH), 6,95-9,50 (24H, m, Ar-H), 11,64 (2H, s, OH) toplam 30 adet proton bulundu.



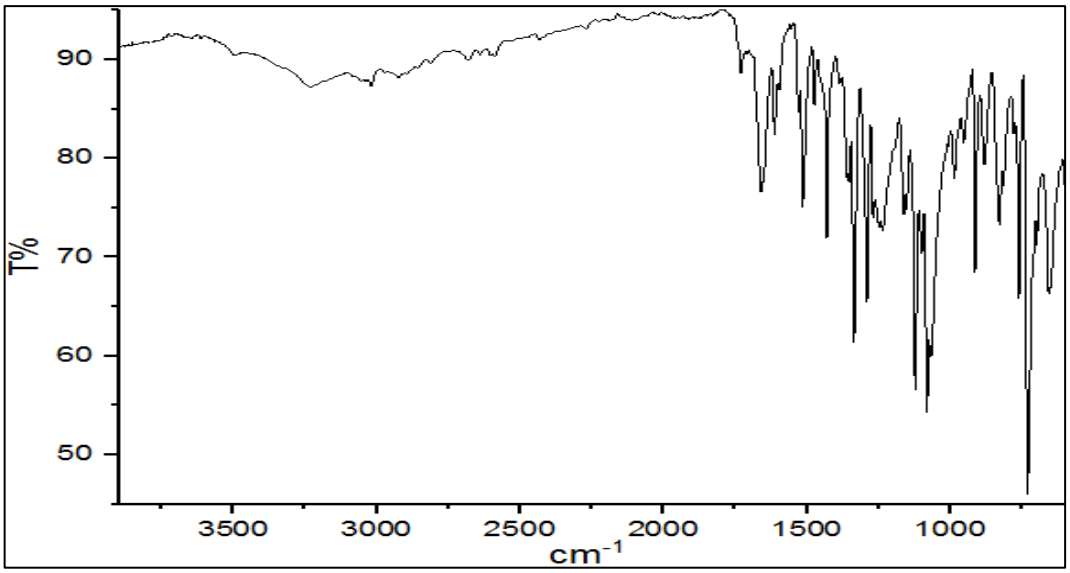
Şekil 6.13 Pc1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc1 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 683 nm'de (logƐ: 4,97 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 614 nm'de (logƐ: 4,22 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 357 nm'de (logƐ: 4,50 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.2 Bis-(3-(4-fenoksi) propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2) Kompleksinin Karakterizasyonu

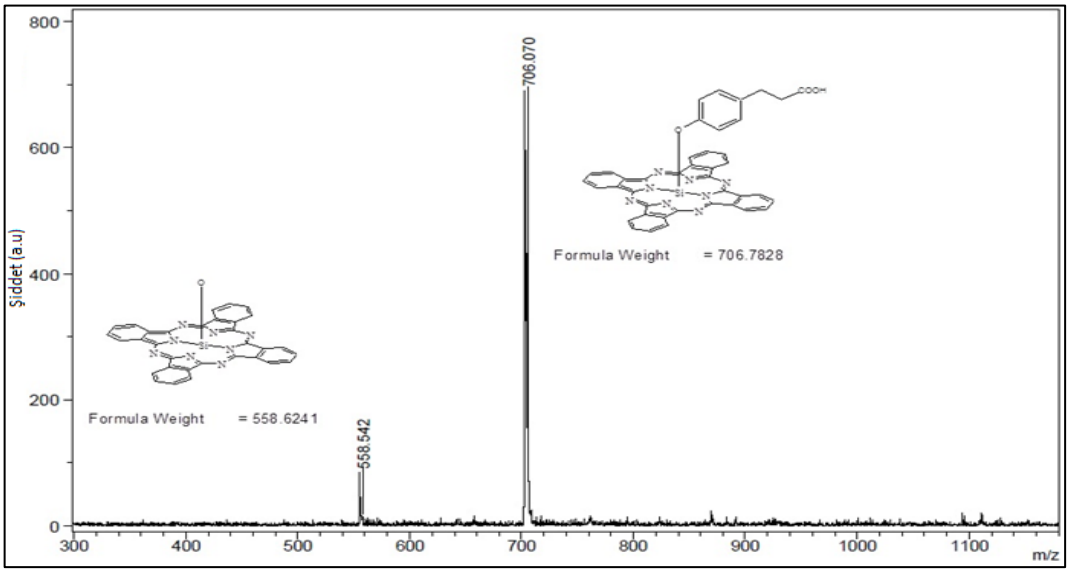


Şekil 6.14 Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (**Pc2**) bileşiği



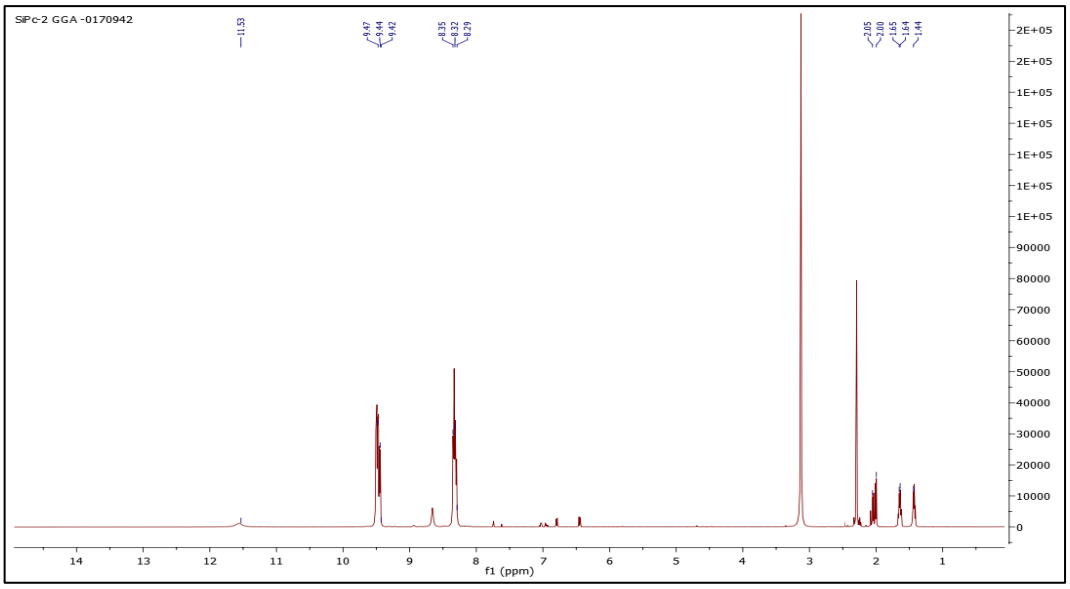
Şekil 6.15 Pc2 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 3400-2400 (Karboksilik-OH), 3020 (Aromatik-CH), 2930-2878 (Alifatik-CH), 1702 (C=O), 1610-1429 (C=C), 1290 (Ar-O-Ar) ve 1080 (Si-O-C) piklerinin bulunması, 1282'de 3-(4-hidroksifenil)propanoik asite ait -OH pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



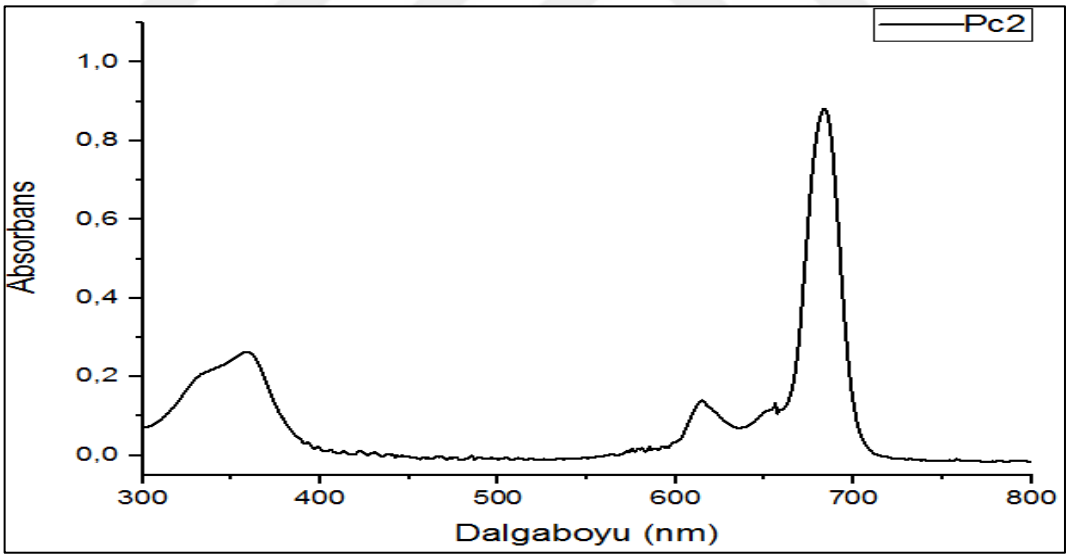
Şekil 6.16 Pc2 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 870,50 g/mol. Pc2 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon pikleri; 558,54 g/mol $[M-(C_9H_9O_3)-(C_9H_9O_2)]^+$ ve 706,78 g/mol $[M-(C_9H_9O_3)]^+$ olarak bulundu.



Şekil 6.17 Pc2 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

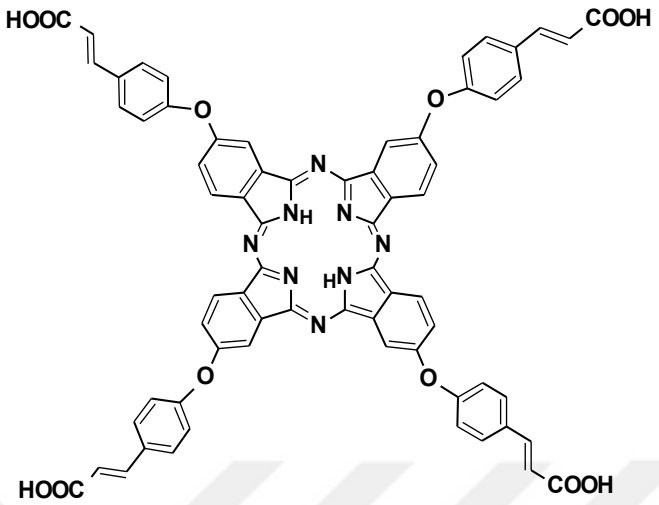
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 1,44-2,05 (8H, m, -CH_2), 8,29-9,47 (24H, m, Ar-H), 11,53 (2H, s, -OH) toplam 34 adet proton bulundu.



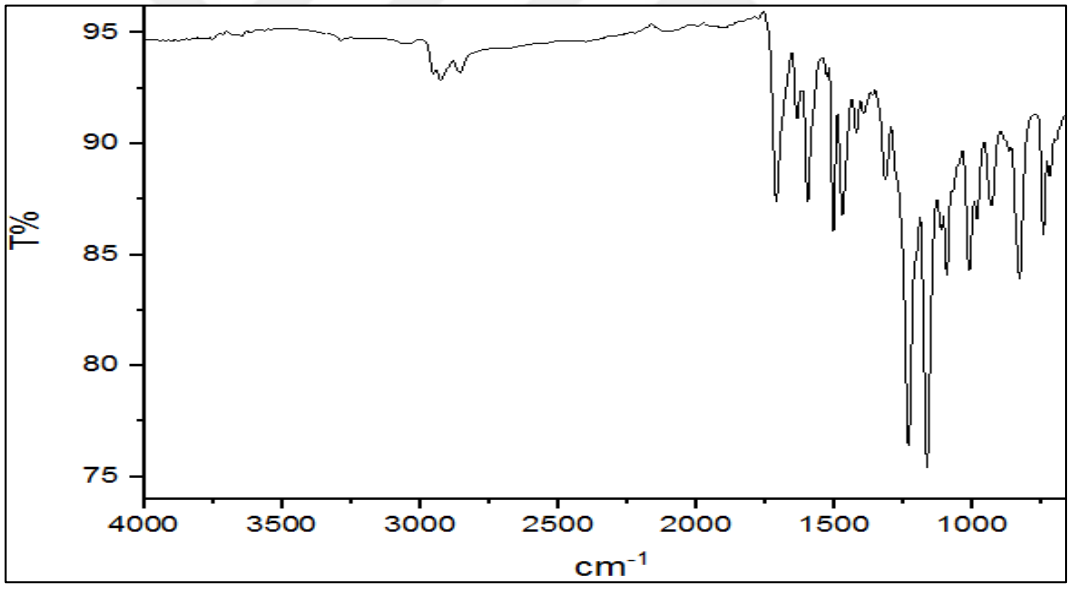
Şekil 6.18 Pc2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc2 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 684 nm'de (logƐ: 4,94 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 615 nm'de (logƐ: 4,15 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 359 nm'de (logƐ: 4,42 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.3 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin (Pc3) Kompleksinin Karakterizasyonu

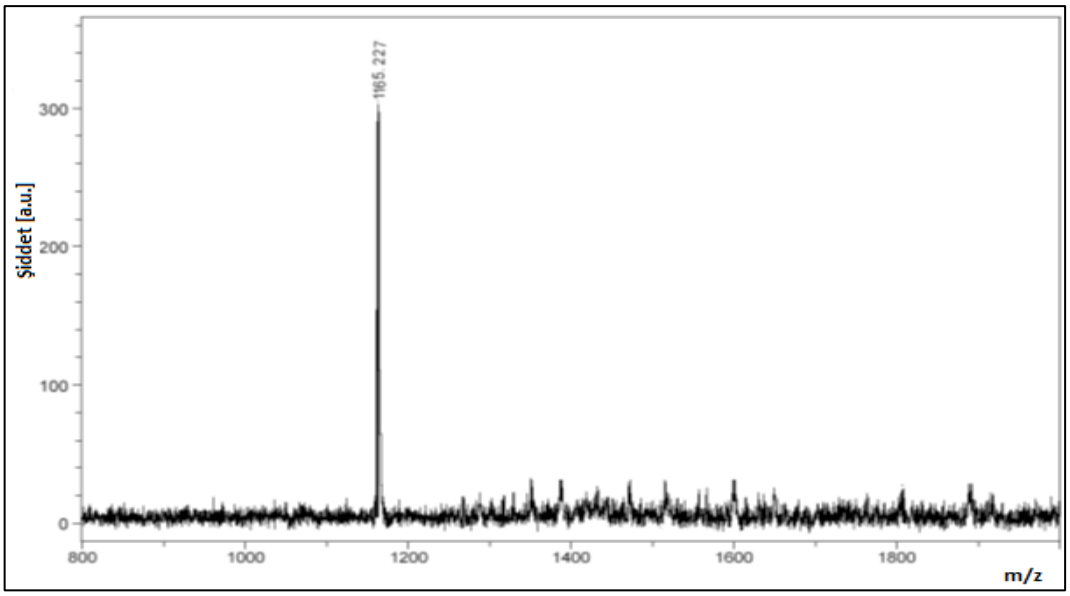


Şekil 6.19 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanin (**Pc3**) bileşiği



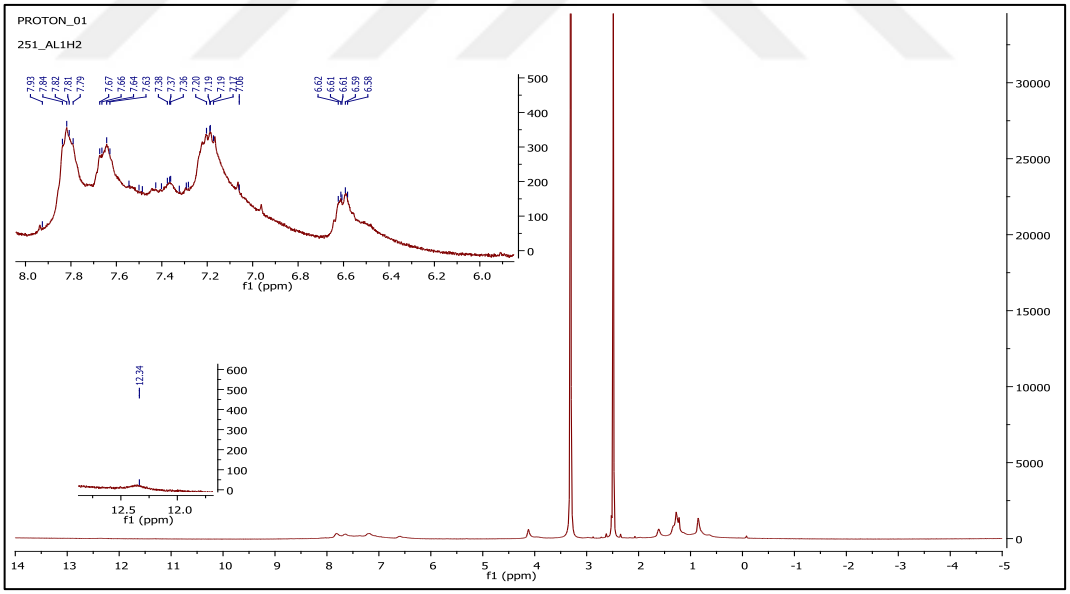
Şekil 6.20 Pc3 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 3290 (-NH grubu), 2333-3431 (Karboksilik-OH), 3020 (Aromatik-CH), 2927-2855 (Alifatik-CH), 1709 (C=O), 1635-1469 (C=C), 1230 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



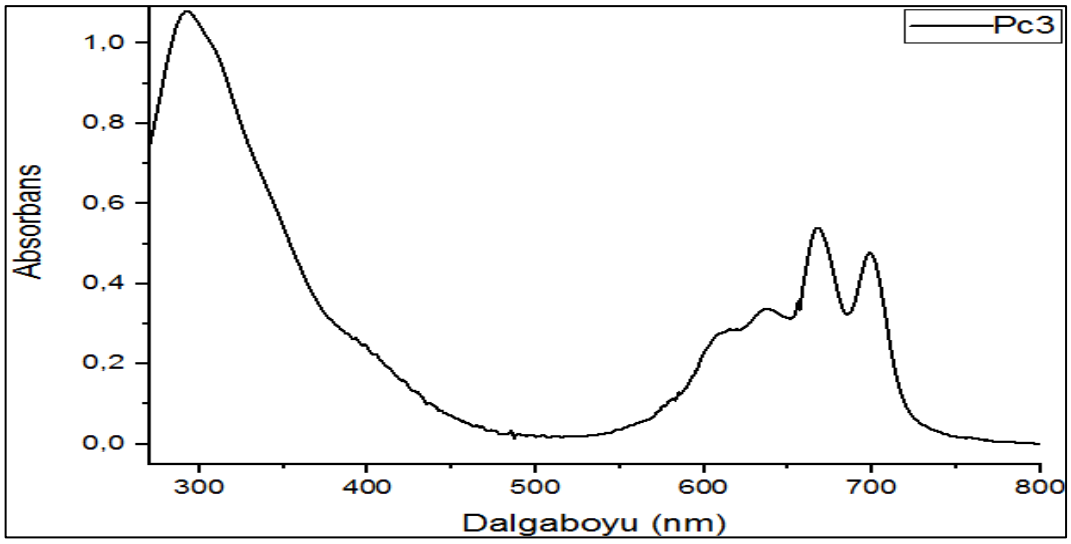
Şekil 6.21 Pc3 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1163,12 g/mol. Pc3 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1165,23 g/mol $[M+2H]^+$olarak bulundu.



Şekil 6.22 Pc3 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

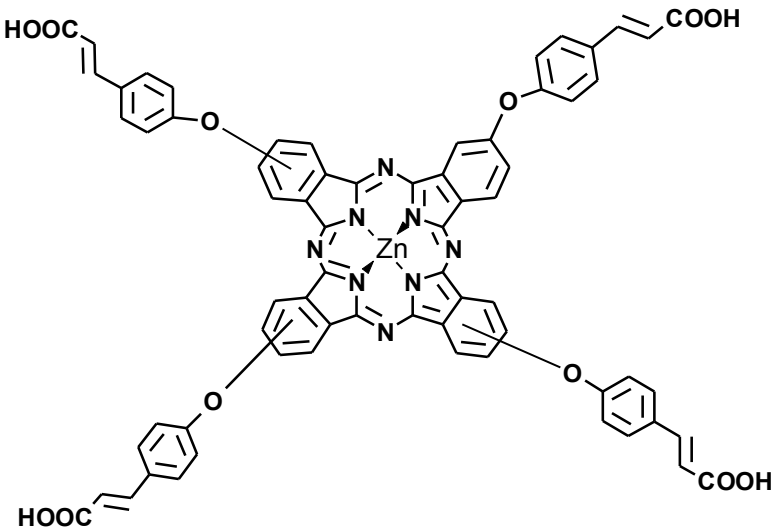
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 6,62-6,58 (8H, m, -CH), 7,17-7,93 (28H, m, Ar-H), 12,34 (4H, s, -COOH) toplam 40 adet proton görülmektedir. NH pikleri gözükmedi.



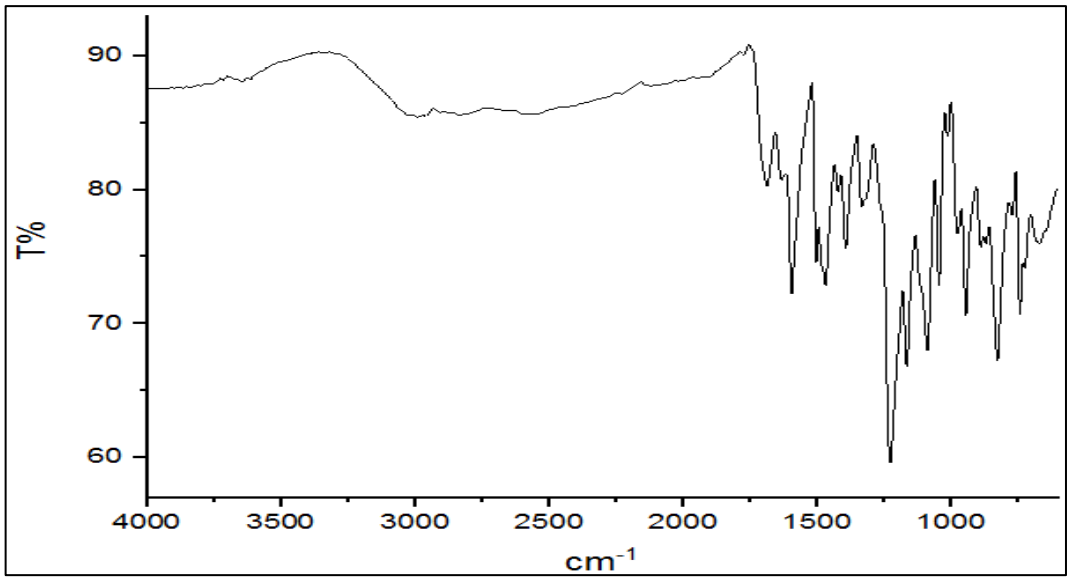
Şekil 6.23 Pc3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc3 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 699 nm (logƐ: 4,97 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve 677 nm'de (logƐ: 4,22 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 636 nm'de (logƐ: 4,50 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 292 nm'de (logƐ: 4,49 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içermeyen ftalosiyanin bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.4 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4) Kompleksinin Karakterizasyonu

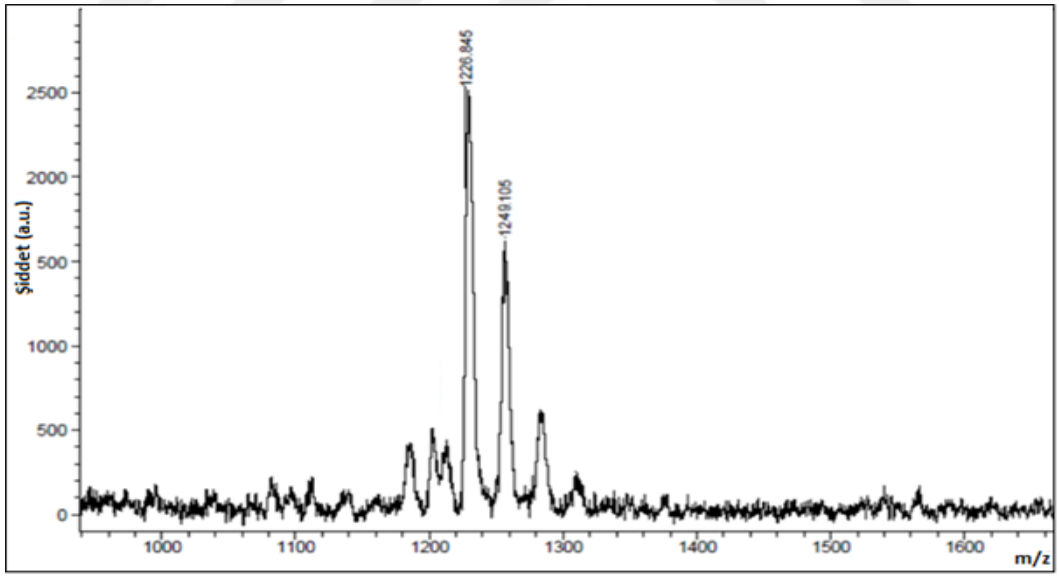


Şekil 6.24 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**Pc4**) bileşiği



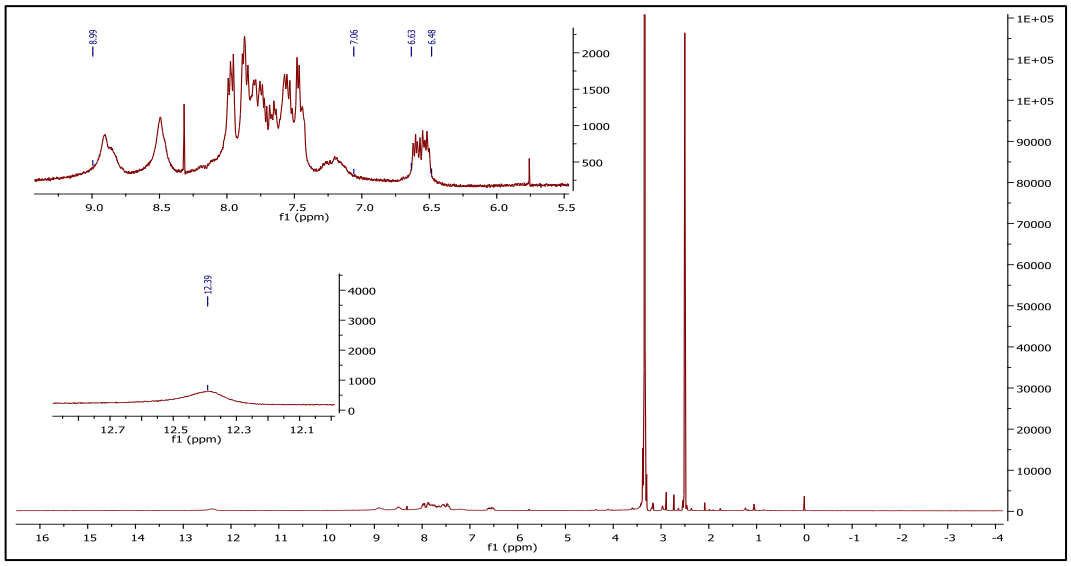
Şekil 6.25 Pc4 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2500-3600 (Karboksilik-OH), 3063 (Aromatik-CH), 2930-2878 (Alifatik-CH), 1713 (C=O), 1596-1470 (C=C), 1229 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



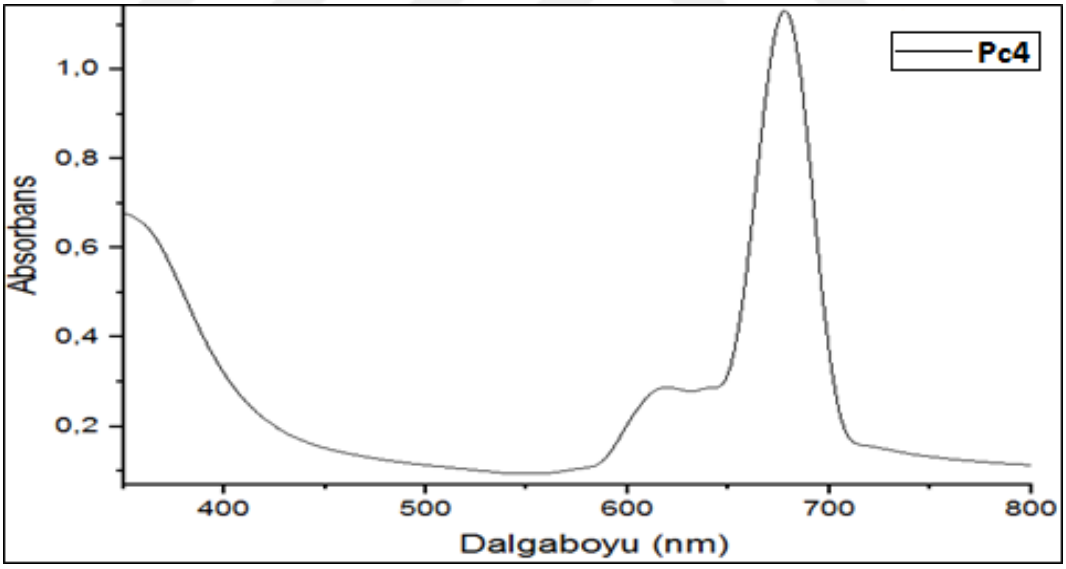
Şekil 6.26 Pc4 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1226,48 g/mol. Pc4 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1226,84 g/mol $[M]^+$ olarak bulundu.



Şekil 6.27 Pc4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

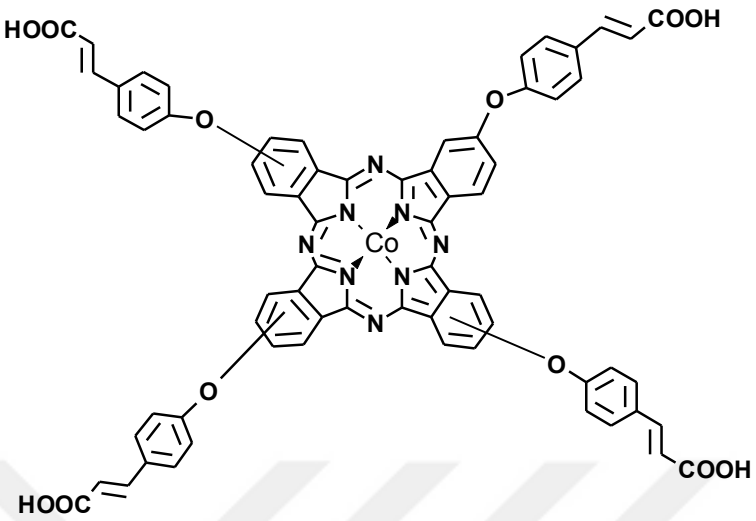
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 6,63-6,48 (8H, m, -CH), 8,99-7,06 (28H, m, Ar-H), 12,39 (4H, s, -OH) toplam 40 adet proton görülmektedir



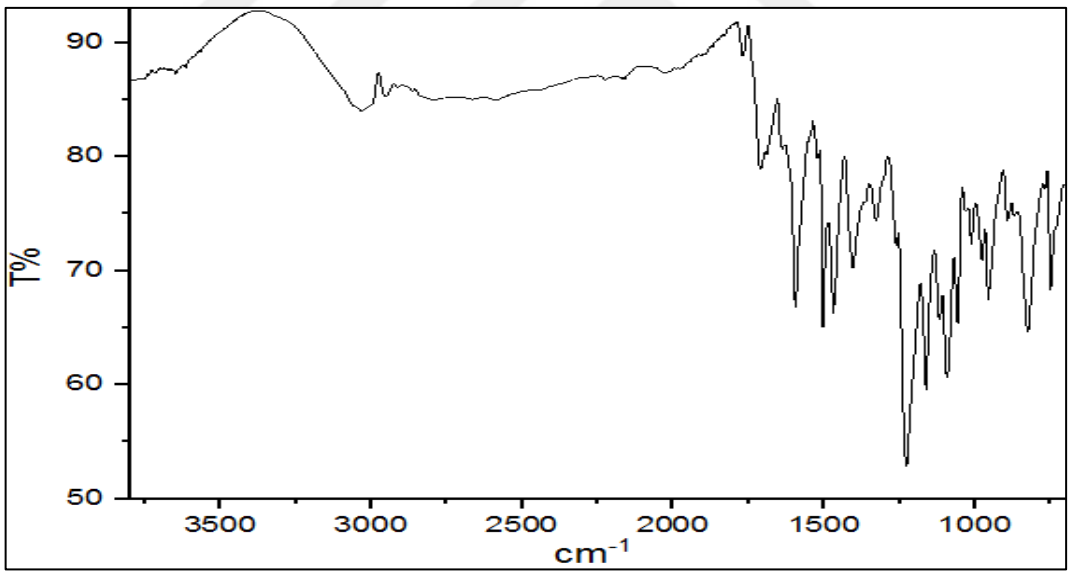
Şekil 6.28 Pc4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc4 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 678 nm'de (logƐ: 4,86 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 616 nm'de (logƐ: 4,17 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 364 nm'de (logƐ: 4,47 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.5 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc5) Kompleksinin Karakterizasyonu

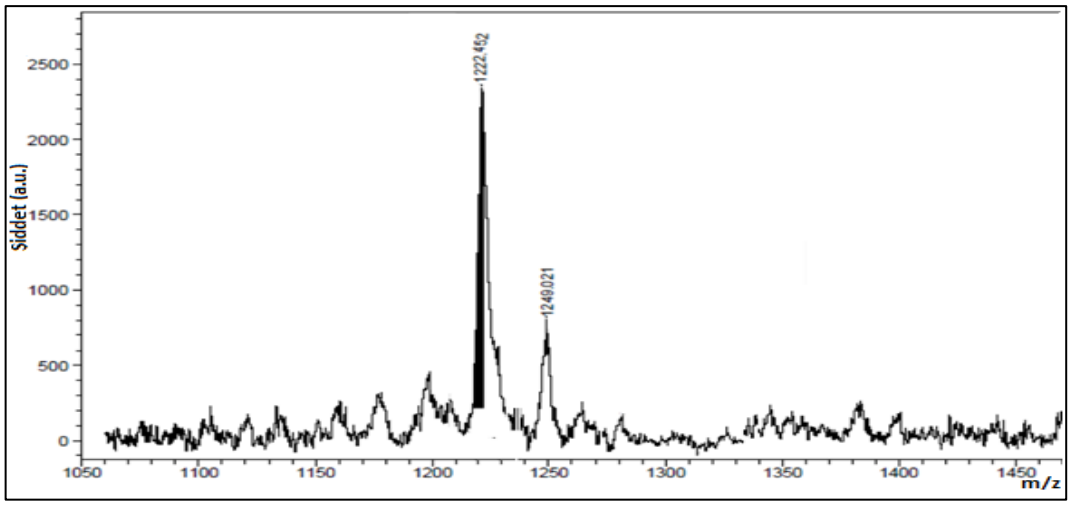


Şekil 6.29 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (**Pc5**) bileşiği



Şekil 6.30 Pc5 bileşiğinin FTIR spektrumu

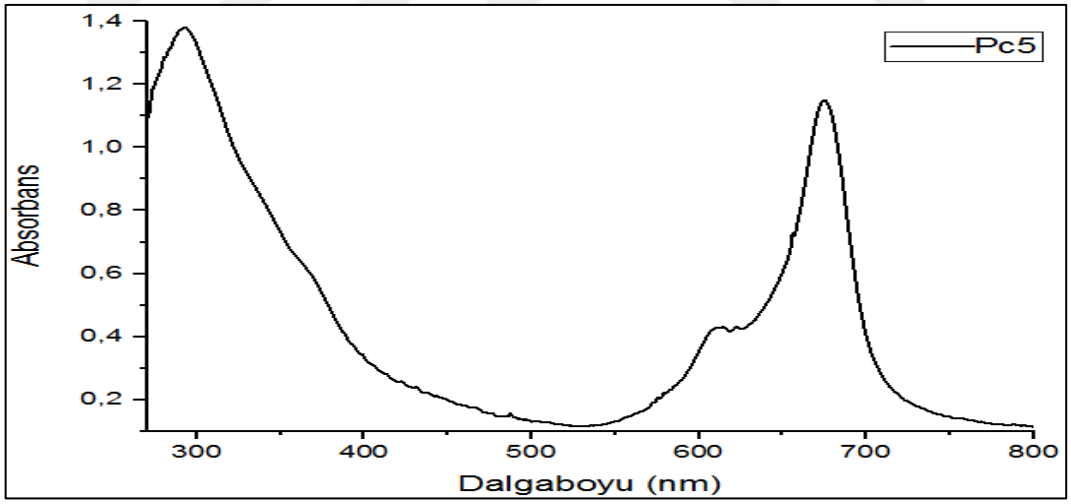
FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2275-3364 (Karboksilik-OH), 3031 (Aromatik-CH), 2924-2863 (Alifatik-CH), 1711 (C=O), 1594-1469 (C=C), 1228 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.31 Pc5 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1220,02 g/mol. Pc4 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1222,45 g/mol $[M+2H]^+$ ve 1249, 02 gr/mol $[M+Na+6H]^+$ olarak bulundu.

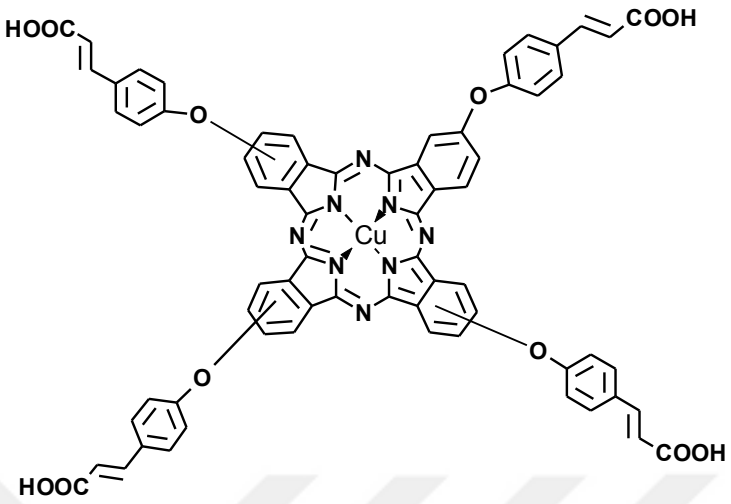
Paramanyetik metal, Co içeren Pc5 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmamıştır.



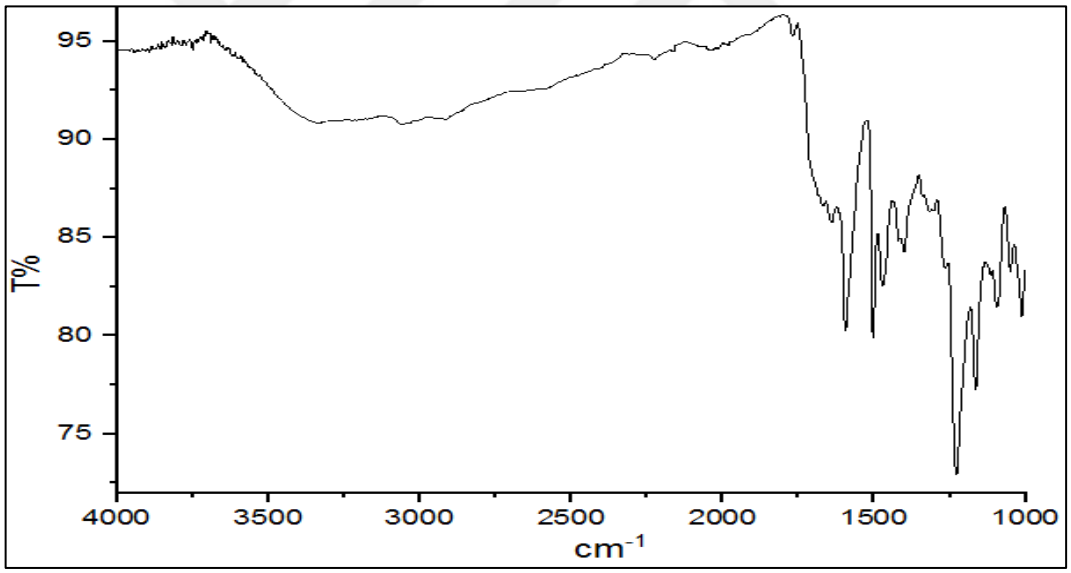
Şekil 6.32 Pc5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc5 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 659 nm'de (logƐ: 4,97 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 589 nm'de (logƐ: 4,72 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 320 nm'de (logƐ: 5,06 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.6 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (Pc6) Kompleksinin Karakterizasyonu

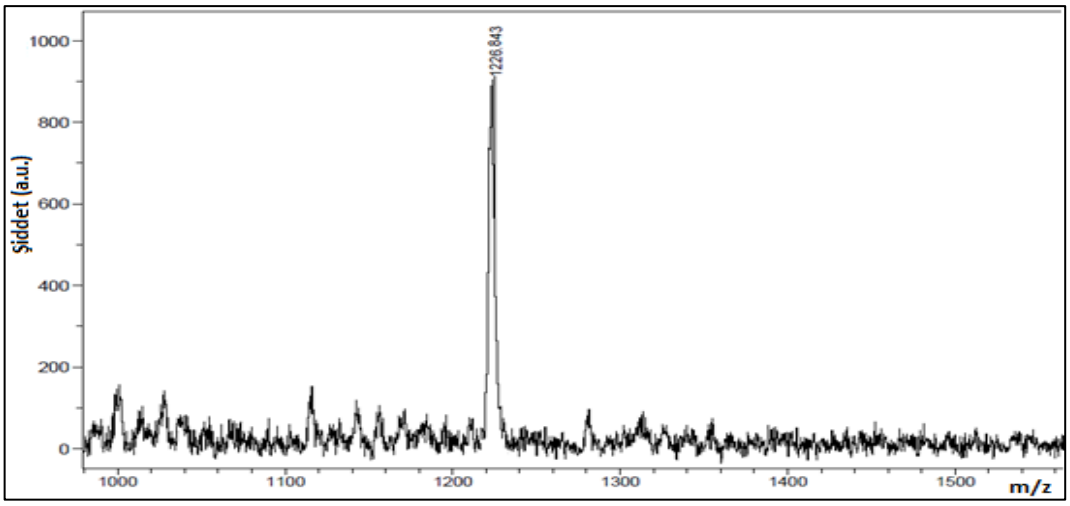


Şekil 6.33 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato bakır (II) (**Pc6**) bileşiği



Şekil 6.34 Pc6 bileşiğinin FTIR spektrumu

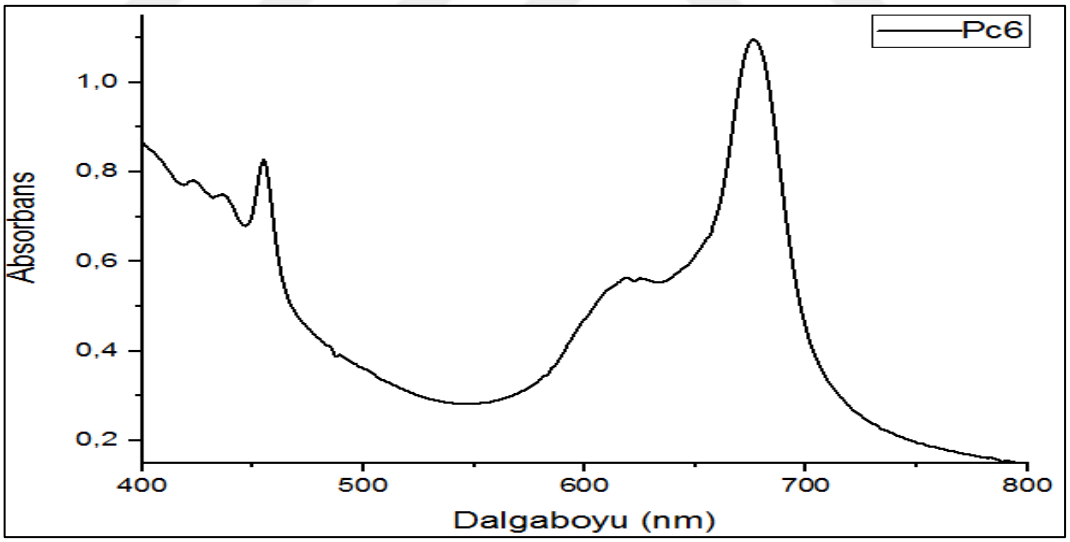
FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2396-3510 (Karboksilik-OH), 3063 (Aromatik-CH), 2929-2864 (Alifatik-CH), 1713 (C=O), 1594-1471 (C=C), 1229 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.35 Pc6 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1224,64 g/mol. Pc4 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1226,84 g/mol $[M+2H]^+$olarak bulundu.

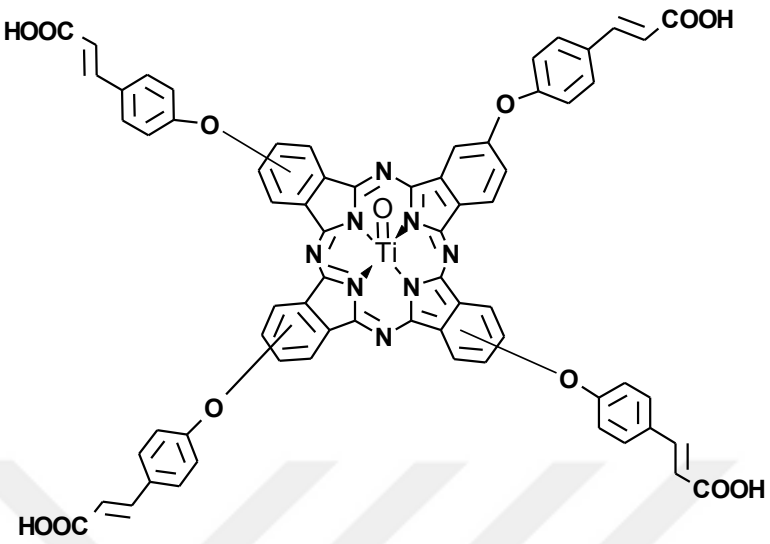
Paramanyetik metal, Cu içeren Pc6 kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmamıştır.



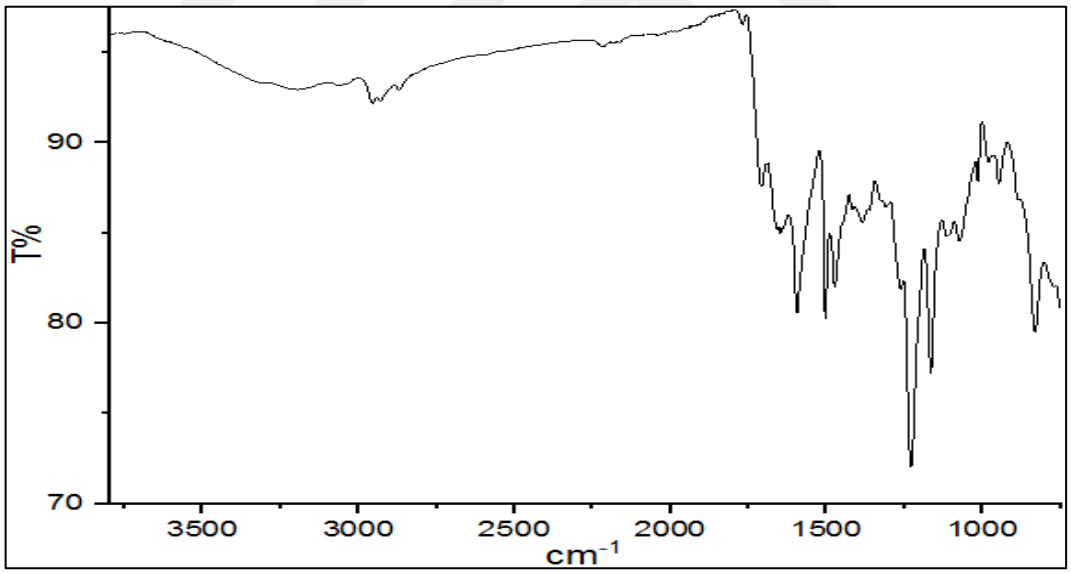
Şekil 6.36 Pc6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc6 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 680 nm'de (logƐ: 5,03 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 616 nm'de (logƐ: 4,74 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 287 nm'de gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.7 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (Pc7) Kompleksinin Karakterizasyonu

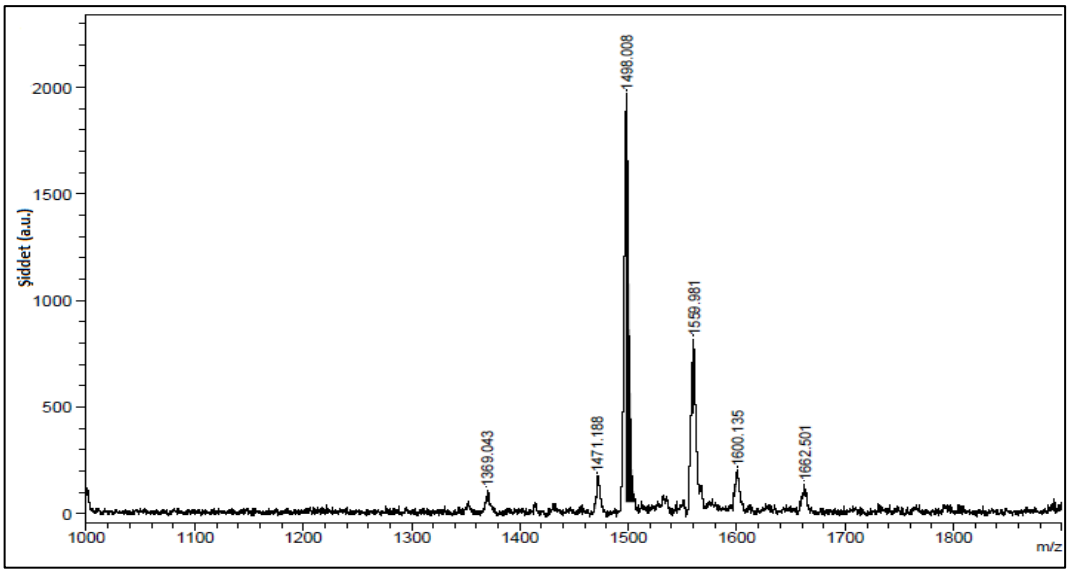


Şekil 6.37 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (**Pc7**) bileşiği



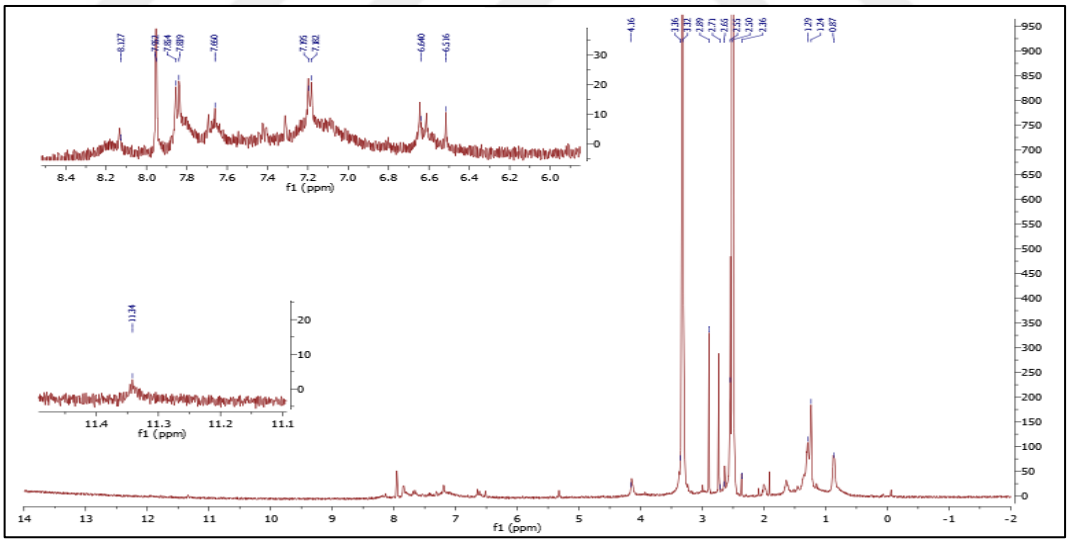
Şekil 6.38 Pc7 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2413-3595 (Karboksilik-OH), 3063 (Aromatik-CH), 2958-2863 (Alifatik-CH), 1713 (C=O), 1594-1473 (C=C), 1229 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



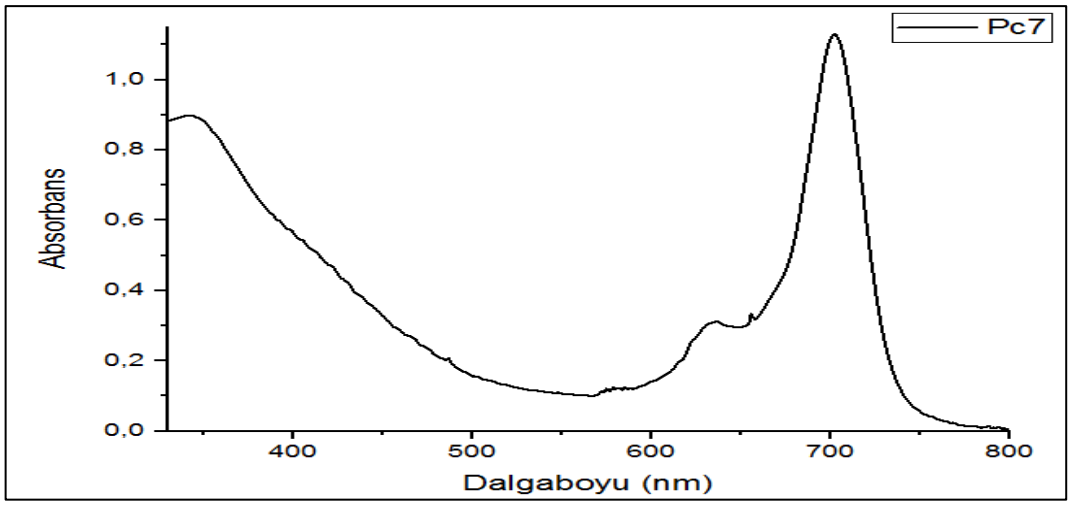
Şekil 6.39 Pc7 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1224,95 g/mol. Pc7 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1498,30 g/mol $[M+Matriks(C_{17}H_{18}N_2)+Na]^+$ olarak bulundu.



Şekil 6.40 Pc7 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

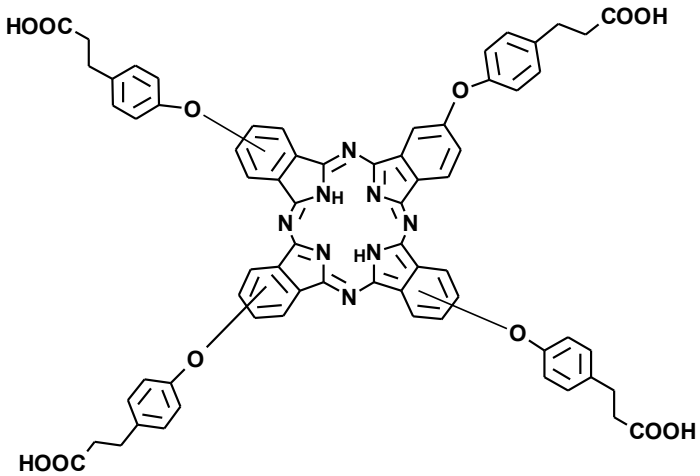
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 6,50 (4H, d, -CH,), 6,65 (4H, d, -CH), 7,10-8,18 (28H, m, Ar-H), 11,35 (4H, s, -OH,) toplam 40 adet proton bulundu.



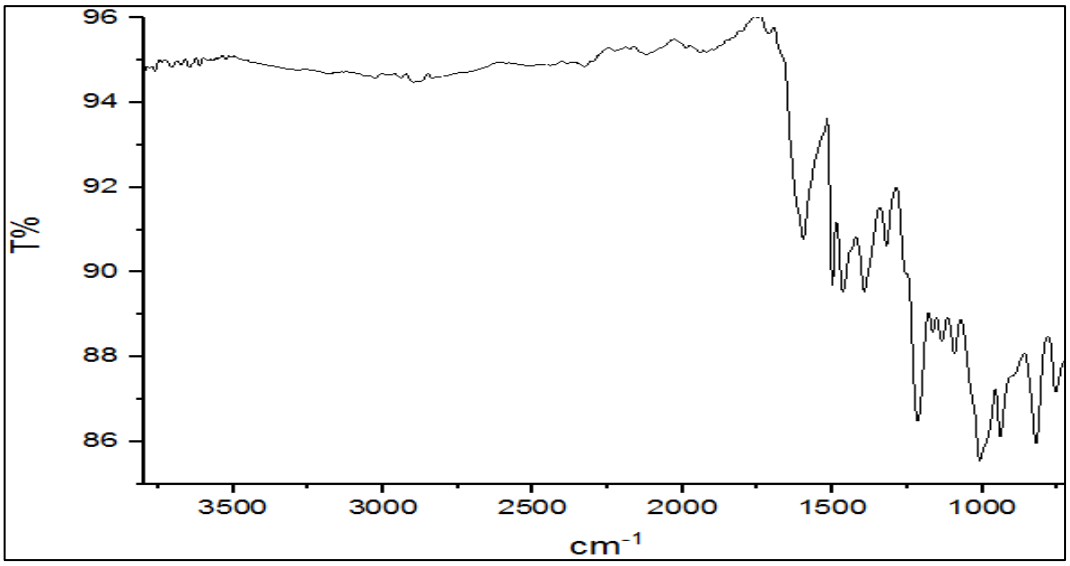
Şekil 6.41 Pc7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc7 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 703 nm'de (logƐ: 5,05 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 636 nm'de (logƐ: 4,49 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 343 nm'de (logƐ: 4,95 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.8 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8) Bileşiğinin Karakterizasyonu

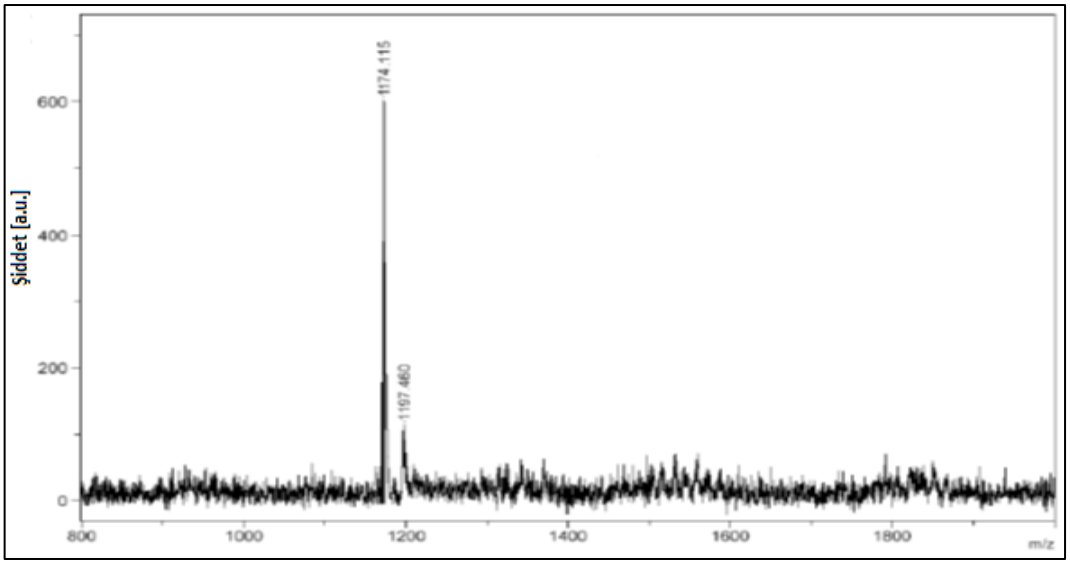


Şekil 6.42 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanin (Pc8) bileşiği



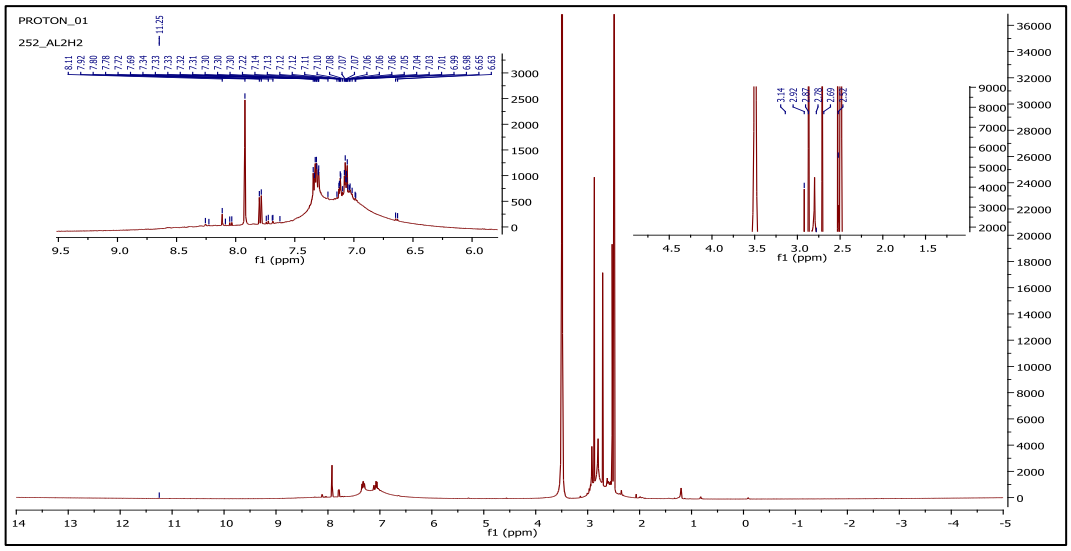
Şekil 6.43 Pc8 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 3182 (-NH grubu), 3439-2414 (Karboksilik-OH), 3026 (Aromatik-CH), 2943-2830 (Alifatik-CH), 1709 (C=O), 1596-1394 (C=C), 1213 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



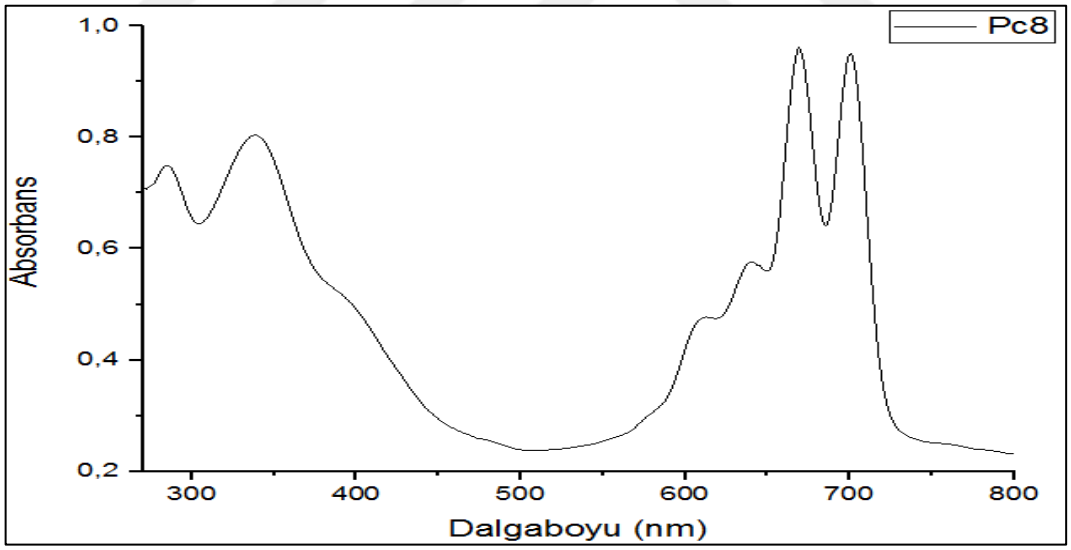
Şekil 6.44 Pc8 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1171,17 g/mol. Pc8 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1174,11 g/mol $[M+3H]^+$olarak bulundu.



Şekil 6.45 Pc8 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

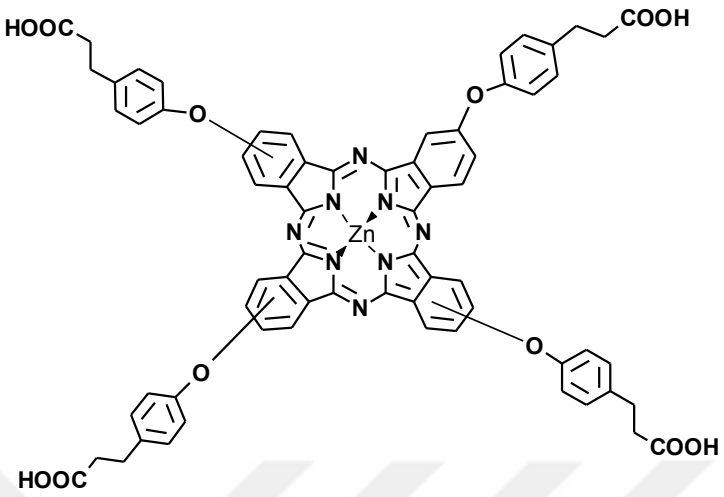
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,52-3,14 (16H, m, -CH2), 7,07-8,23 (28H, m, Ar-H), 11,25 (4H, s, -COOH) toplam 48 adet proton bulundu. NH pikleri gözükmedi.



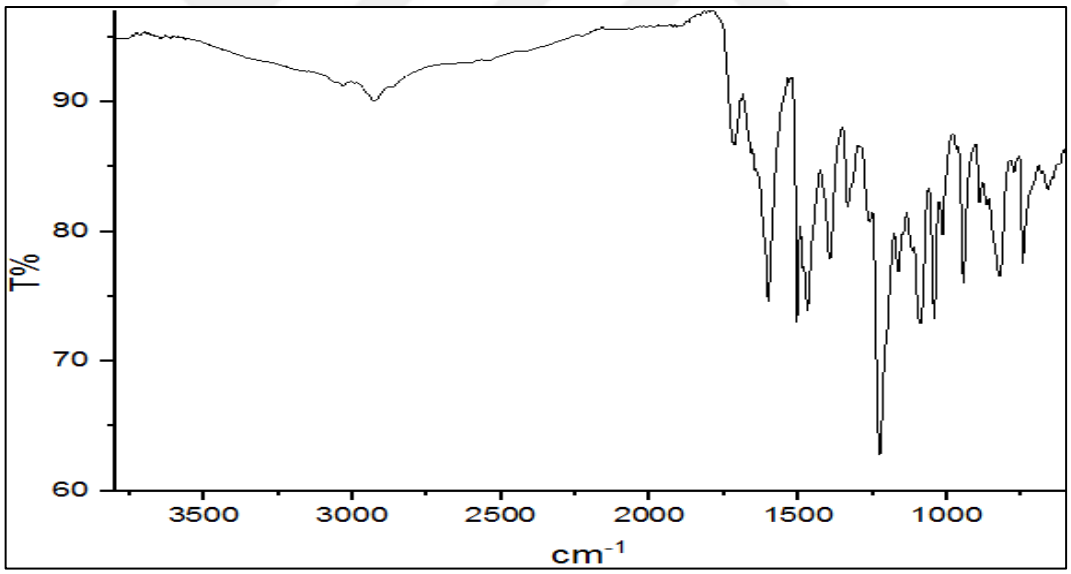
Şekil 6.46 Pc8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc8 bileşğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 700 nm (logƐ: 4,99 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve 669 nm'de (logƐ: 4,99 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 641 nm (logƐ: 4,76 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve 612 nm'de, B bandı ise 338 nm (logƐ: 4,9 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve 284 nm'de gözlendi. Bu sonuçlar metal içermeyen ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.9 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9) Bileşiğinin Karakterizasyonu

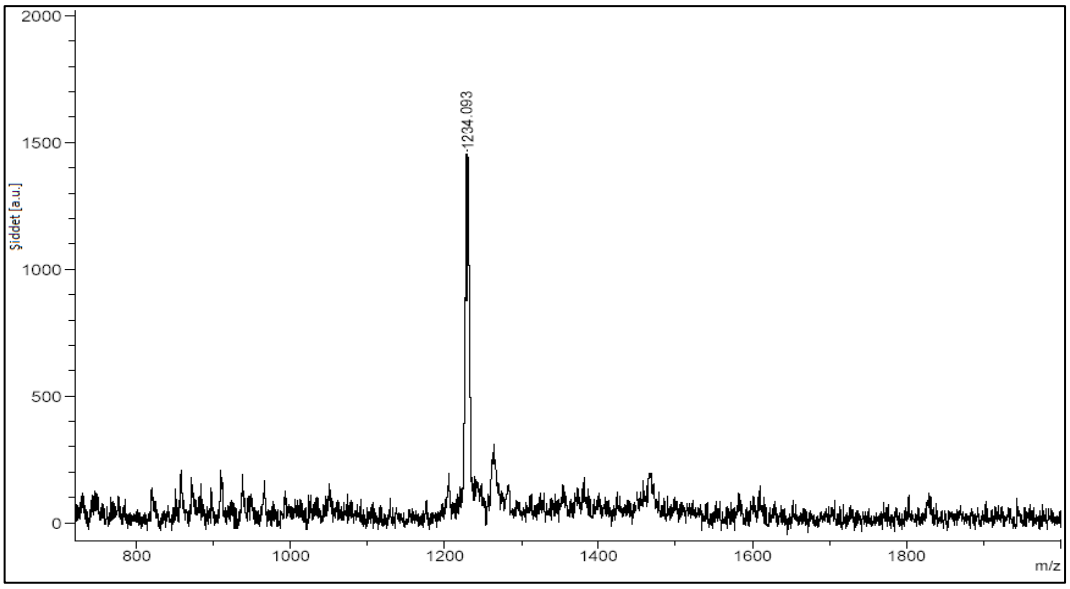


Şekil 6.47 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (**Pc9**) bileşiği



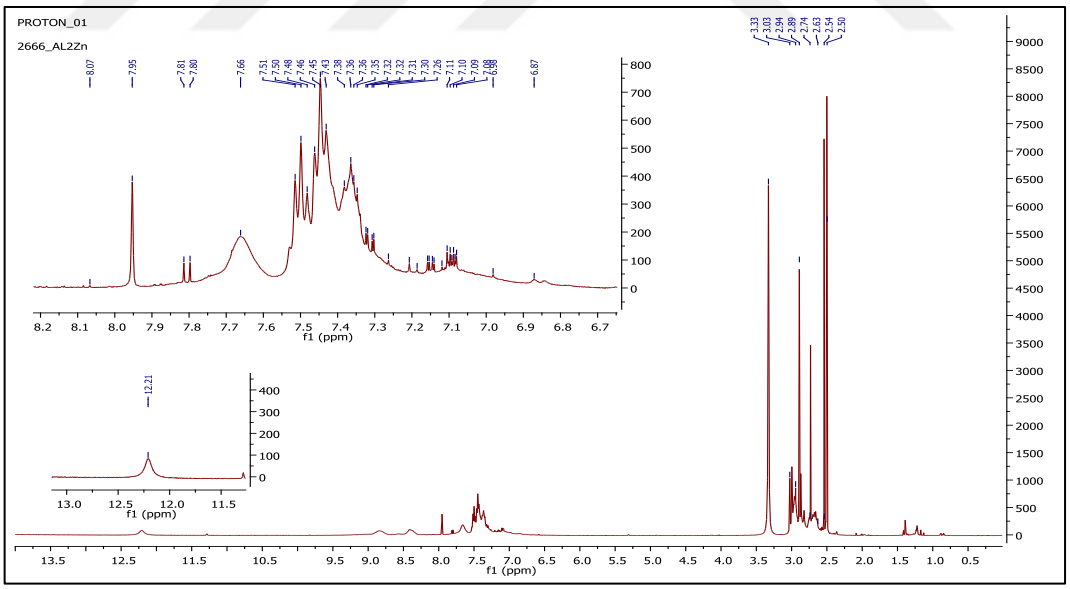
Şekil 6.48 Pc9 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2417-3456 (Karboksilik-OH), 3059 (Aromatik-CH), 2928-2869 (Alifatik-CH), 1717 (C=O), 1606-1469 (C=C), 1228 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



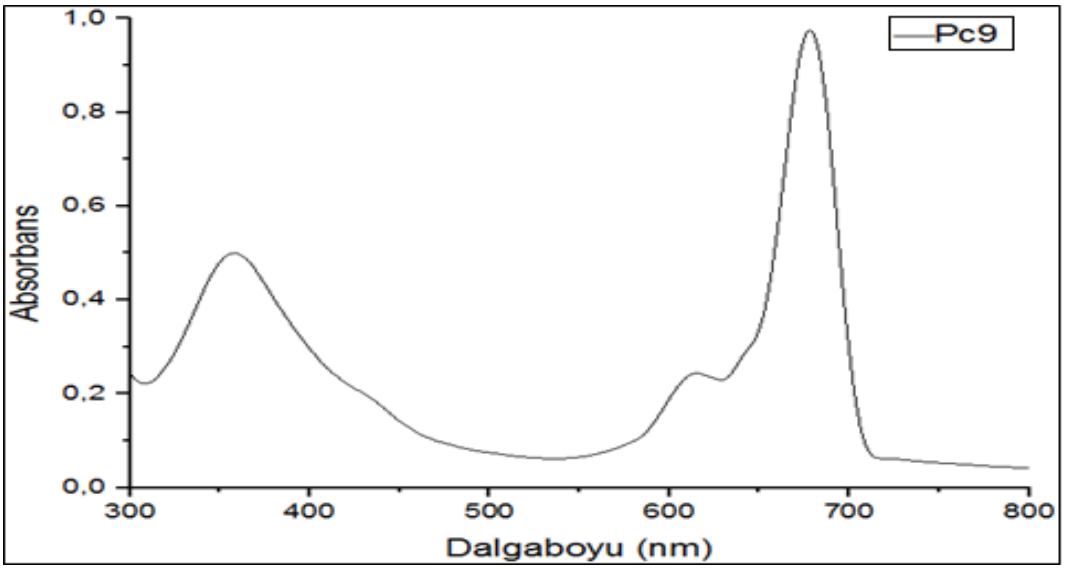
Şekil 6.49 Pc9 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1234,54 g/mol. Pc9 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1234,09 g/mol $[M]^+$ olarak bulundu.



Şekil 6.50 Pc9 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

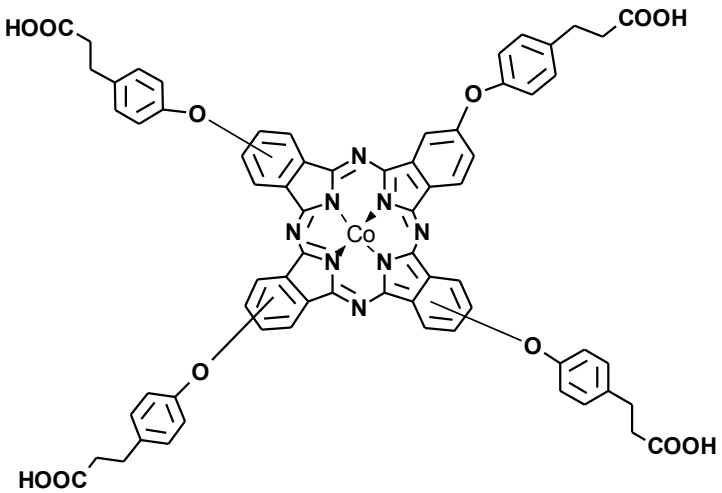
^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,89-2,63 (8H,m, -CH_2), 3,03-2,94 (8H,m,-CH_2), 7,10-8,87 (28H, m, Ar-H), 12,21 (4H, s, -OH) toplam 48 adet proton bulundu.



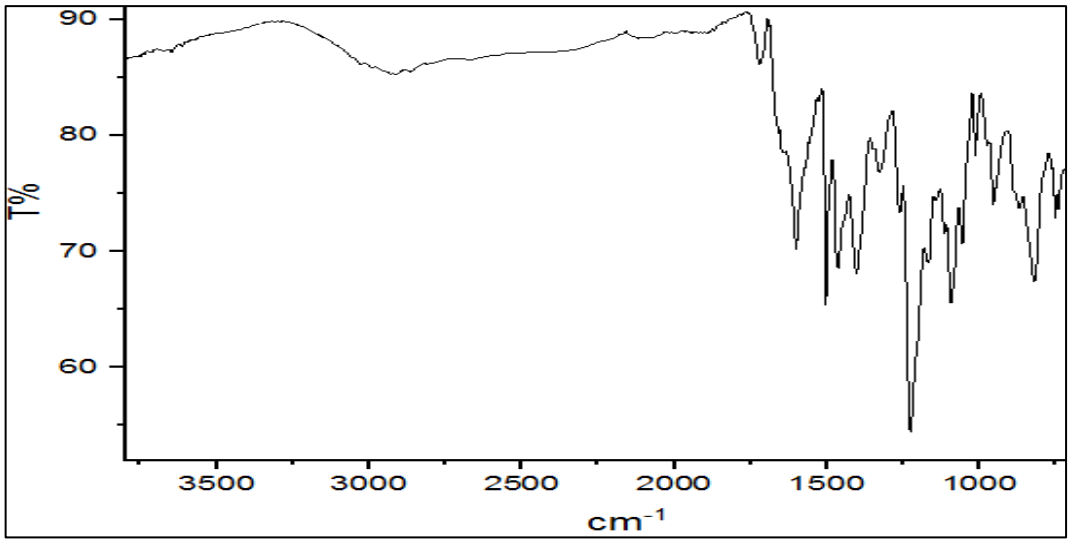
Şekil 6.51 Pc9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc9 bileşğinin DMF içerisindeki 10^{-5} M çözeltisinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 678 nm'de (logƐ: 5,05 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 615 nm'de (logƐ: 4,42 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 357 nm'de (logƐ: 4,71 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.10 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10) Bileşiğinin Karakterizasyonu

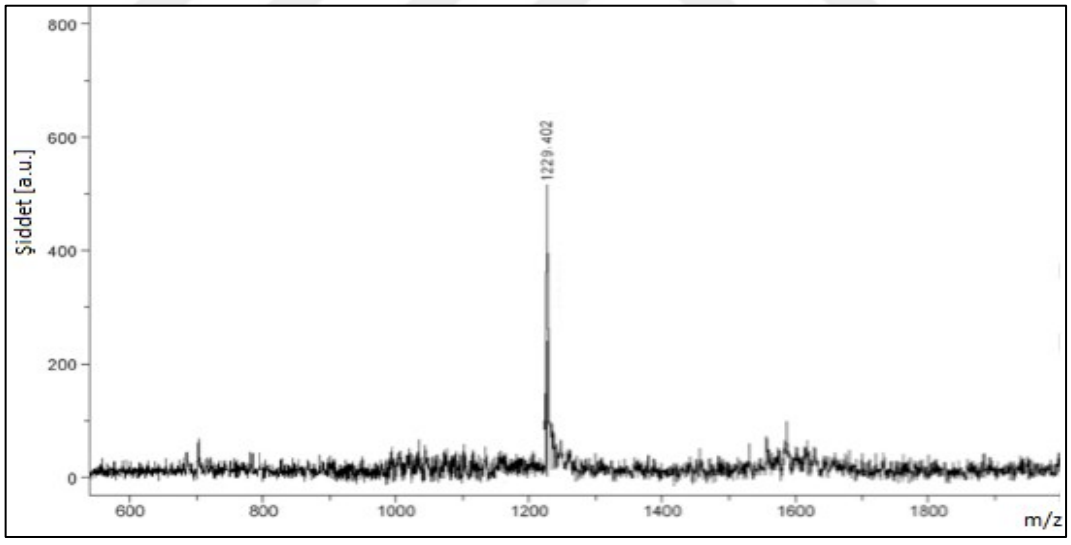


Şekil 6.52 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi)ftalosiyaninato kobalt (II) (**Pc10**) bileşiği



Şekil 6.53 Pc10 bileşiğinin FTIR spektrumu

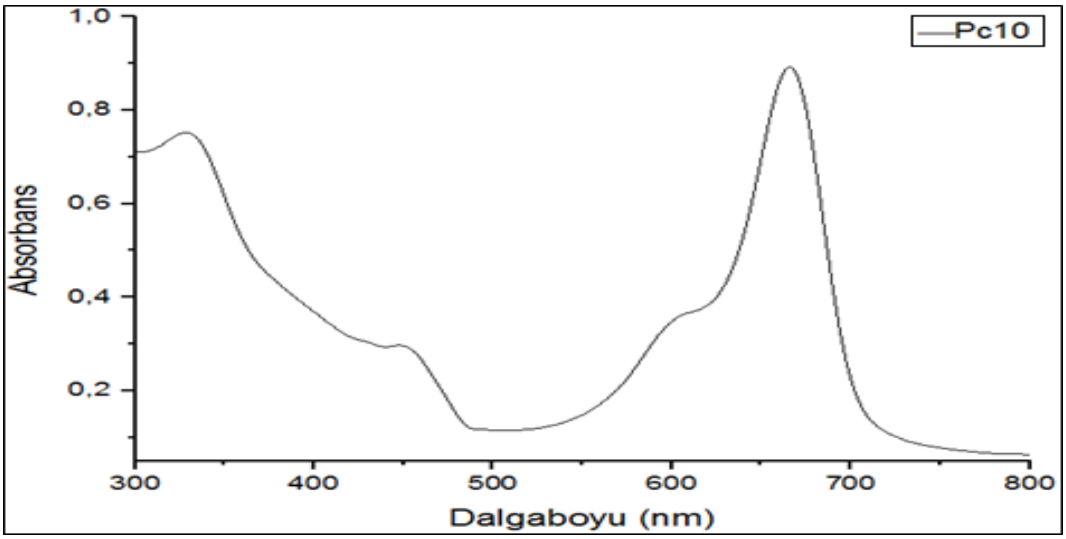
FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2244-3276 (Karboksilik-OH), 3027 (Aromatik-CH), 2988-2805 (Alifatik-CH), 1720 (C=O), 1600-1401 (C=C), 1222 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.54 Pc10 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1228,08 g/mol. Pc10 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1229,40 g/mol $[M+H]^+$ olarak bulundu.

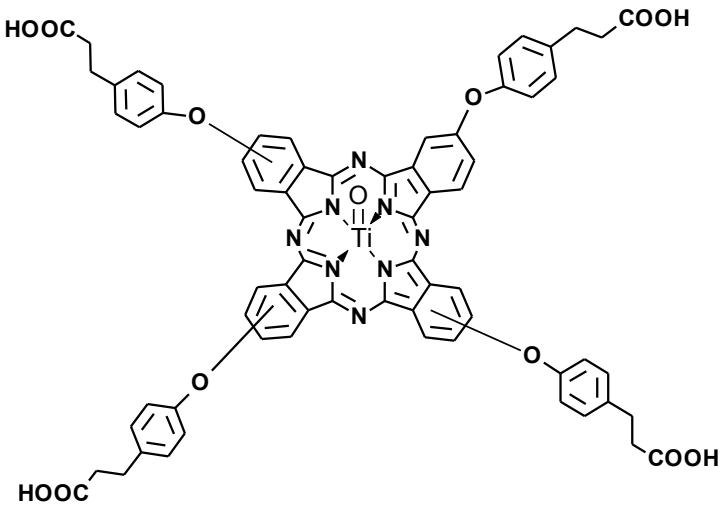
Paramanyetik metal, Co, içeren Pc10 kompleksinin H-NMR spektrumu alınmamıştır.



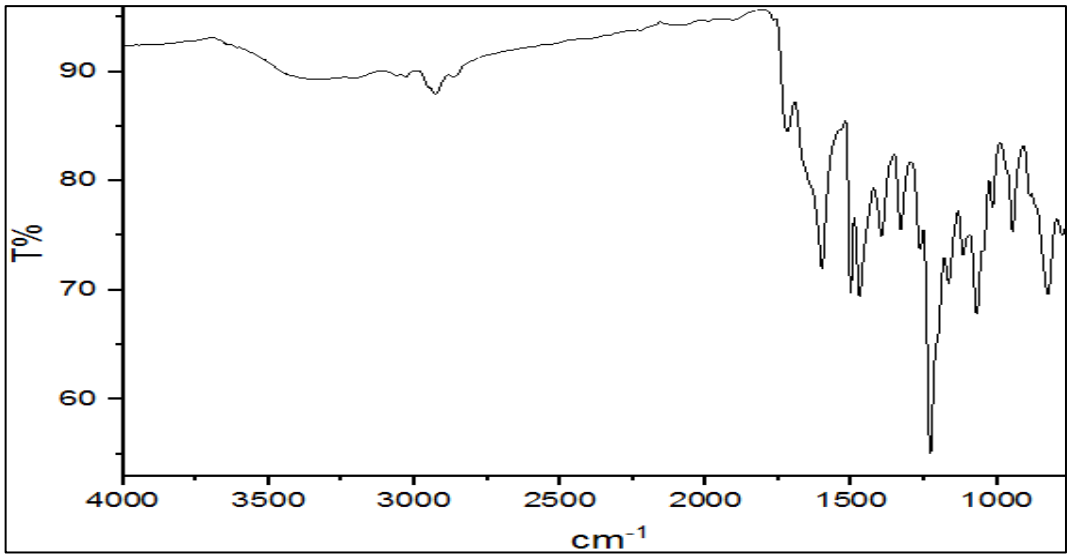
Şekil 6.55 Pc10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc10 bileşğinin DMF içerisindeki 10^{-5} M çözeltisinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 665 nm'de (logƐ: 4,97 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 604 nm'de (logƐ: 4,88 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 328 nm'de (logƐ: 4,55 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.2.11 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (Pc11) Bileşiğinin Karakterizasyonu

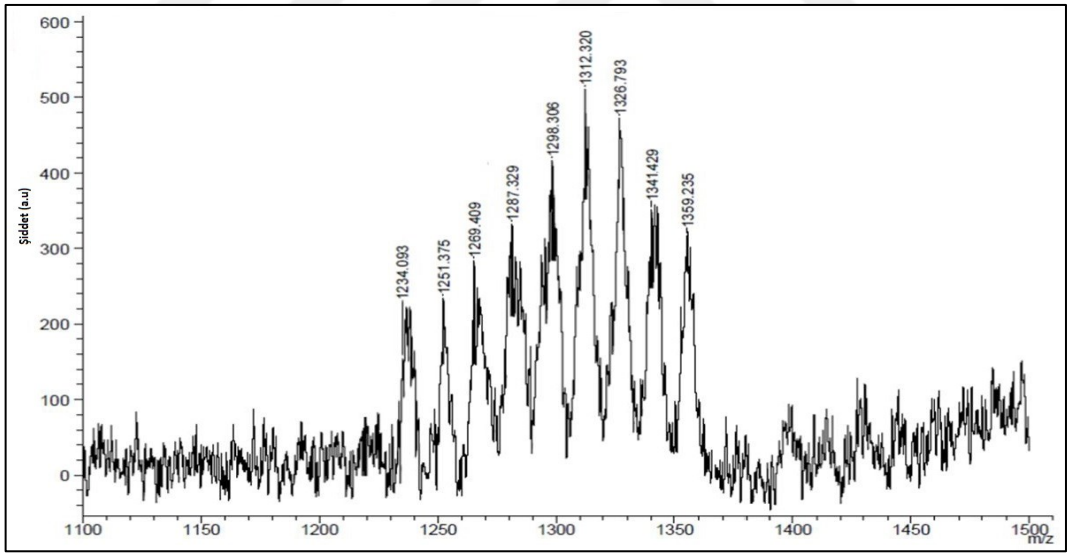


Şekil 6.56 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato-okso-titanyum (IV) (**Pc11**) bileşiği



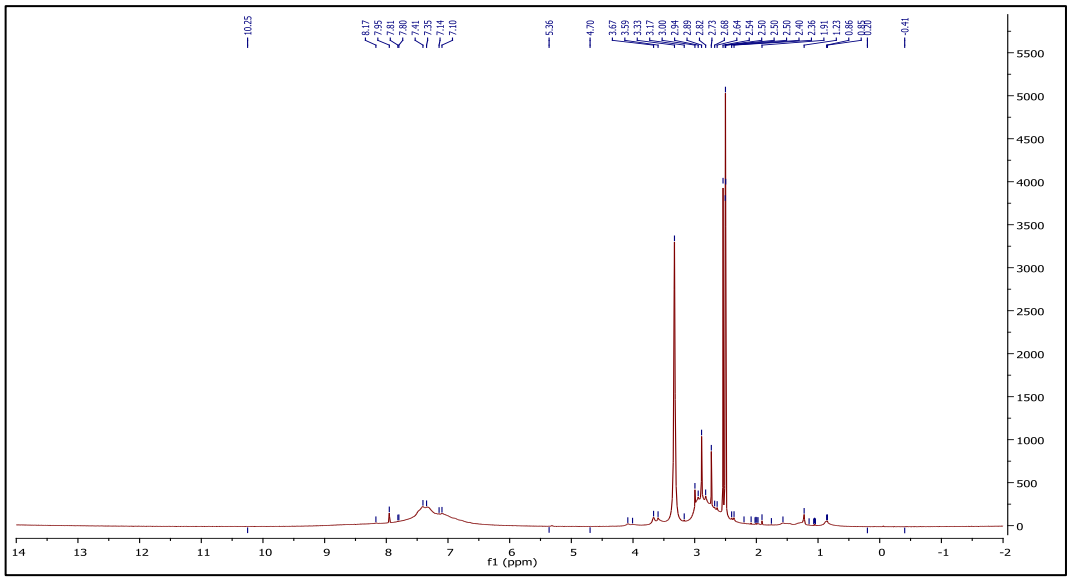
Şekil 6.57 Pc11 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (ν_{max}/cm^{-1}): 2527-3658 (Karboksilik-OH), 3060 (Aromatik-CH), 2926-2865 (Alifatik-CH), 1716 (C=O), 1599-1398 (C=C), 1223 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de -C≡N pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



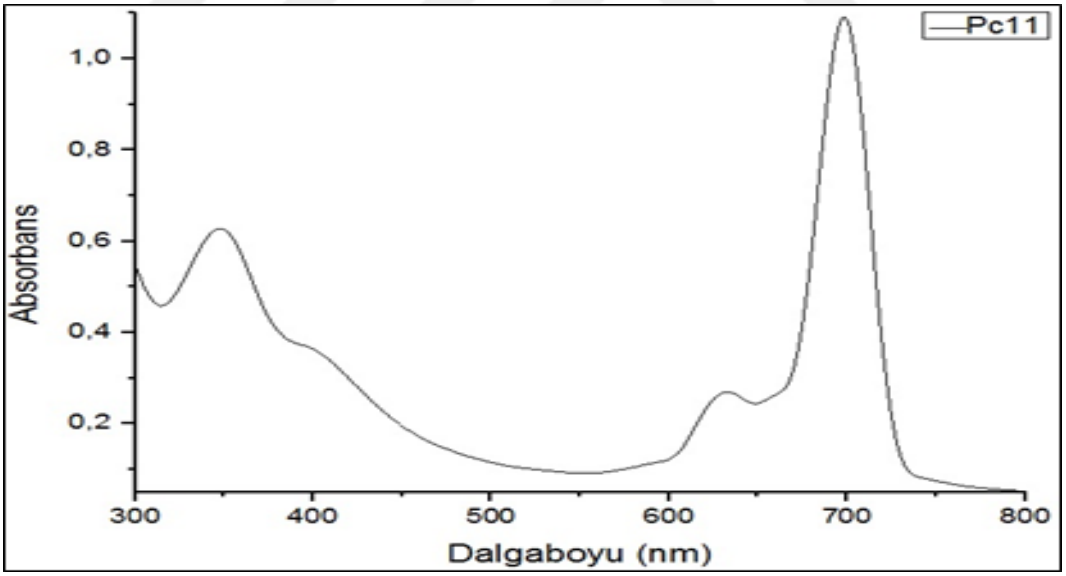
Şekil 6.58 Pc11 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1233,02 g/mol. Pc11 ftalosiyanin kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki; 1234,09 g/mol $[M+H]^+$ olarak bulundu. $[M+H]^+$ iyon piki yanı sıra, 1251,38 g/mol $[M+H_2O]^+$, 1269,41 g/mol $[M+2H_2O]^+$, 1287,33 g/mol $[M+3H_2O]^+$, 1326,79 g/mol $[M+5H_2O]^+$, 1341,43 g/mol $[M+6H_2O]^+$ ve 1359,23 g/mol $[M+7H_2O]^+$ iyon pikleri bulundu.



Şekil 6.59 Pc11 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,54-3,01 (16H, m, -CH_2), 7,10-8,17 (28H, m, Ar-H) toplam 44 adet proton bulundu.



Şekil 6.60 Pc11 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λmax/nm): Pc11 bileşğinin DMF içerisindeki 10^{-5} M çözeltisinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 698 nm'de (logƐ: 5,08 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 632 nm'de (logƐ: 4,46 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) ve B bandı ise 347 nm'de (logƐ: 4,81 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) gözlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.3 Sentezlenen Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen aksiyel sübstitüe karboksilik asit grubu içeren silisyum (IV) ftalosiyaninler (Pc1 ve Pc2) ve periferal sübstitüe karboksilik asit grubu içeren çinko (II) ftalosiyanin (Pc4) bileşiğinin fotodinamik terapide kullanımlarının uygunluğunu analiz etmek için UV-Vis ve Floresans spektrofotometre teknikleri kullanılarak, DMF ve DMSO çözücüleri içerisinde fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri), fotofiziksel (floresans kuantum verimleri ve floresans sönümleme çalışmaları) ve agregasyon özellikleri incelenmiştir.

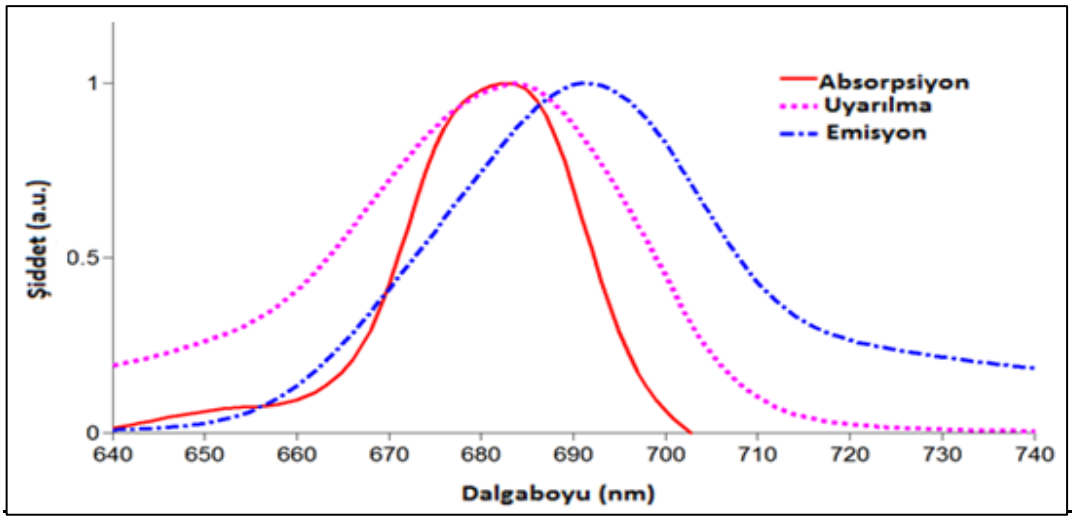
6.3.1 Fotofiziksel Ölçümler

6.3.1.1 Floresans Kuantum Verimleri (Φ_F)

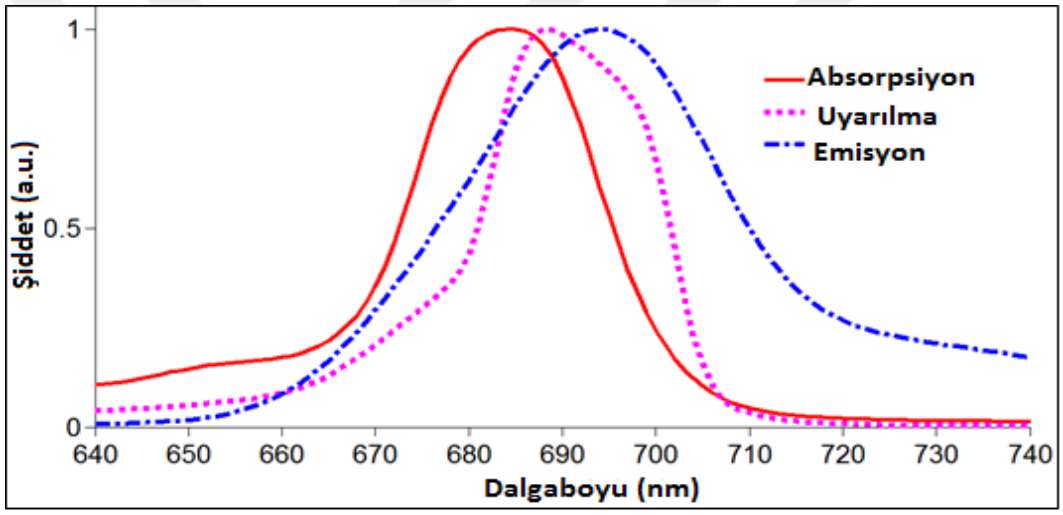
Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin DMF ve DMSO içerisindeki 10^{-5}M'lık çözeltilerinden oda sıcaklığında floresans ölçümleri alınarak absospsiyon, uyarılma ve emisyon grafikleri çizildi. Floresans kuantum verimleri ilgili matematiksel denklem, Denklem 4.1, yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerine ait floresans kuantum verimleri Çizelge 6.1'de gösterildi.

Bis-(3(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1)

Pc1 ftalosiyanin bileşiğine ait floresans kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_F =0,033, Φ_F = 0,031 olarak Denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. Floresans ölçümleri için standart olarak kullandığımız ZnPc ve $SiPcCl_2$ komplekslerinin floresans kuantum verimleri sırasıyla; DMSO içerisinde Φ_F = 0,20 ve Φ_F = 0,44, DMF içerisinde Φ_F = 0,17 ve Φ_F = 0,52'dir [335]. Ftalosiyanin bileşiklerinin sübstitüe karboksilik asit grupları içermesi floresans kuantum verimlerini oldukça azalttığı gözlendi. Kompleksin Absorpsiyon, Emisyon, Uyarılma (Eksitasyon) ve Stokes kayma değerleri Çizelge 6.1'de, floresans spektrumları ise Şekil 6.61 ve Şekil 6.62'de verildi.



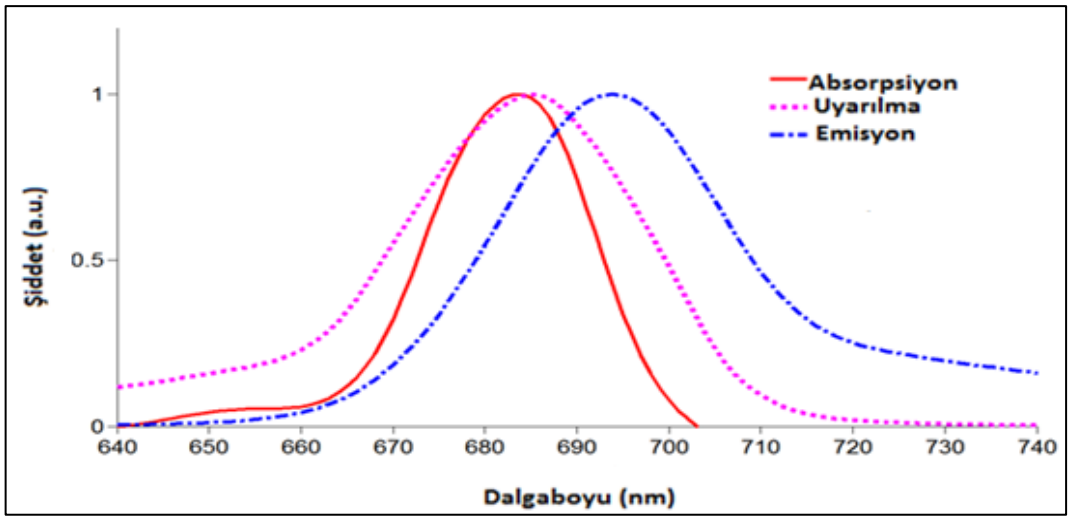
Şekil 6.61 Pc1 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (683 nm), uyarılma (683 nm) ve emisyon (691 nm) spektrumları



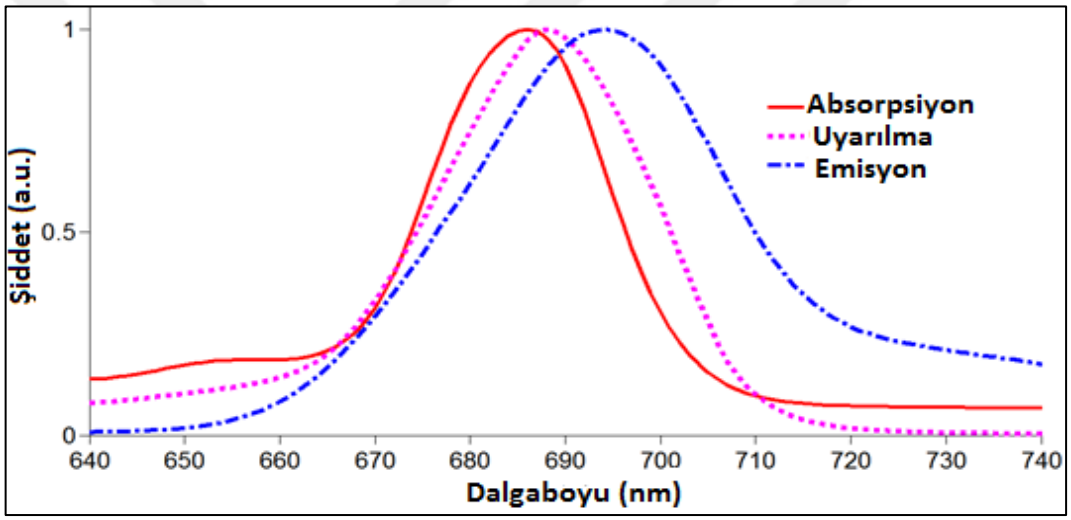
Şekil 6.62 Pc1 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (685 nm), uyarılma (687 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları

Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2)

Pc2 ftalosiyanin bileşiğine ait floresans kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_F =0,058, Φ_F = 0,088 olarak Denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. **Pc2** ftalosiyanin bileşiğine ait floresans kuantum verimleri floresans ölçümleri için standart olarak kullanılan ZnPc ve $SiPcCl_2$ komplekslerinin floresans kuantum verimlerinden düşük olduğu gözlendi. Ftalosiyanin bileşiklerinin sübstitüe karboksilik asit grupları içermesi floresans kuantum verimlerini oldukça azalttığı gözlendi. Kompleksin Absorpsiyon, Emisyon, Uyarılma (Eksitasyon) ve Stokes kayma değerleri Çizelge 6.1'de, floresans spektrumları ise Şekil 6.63 ve Şekil 6.64'de verildi.



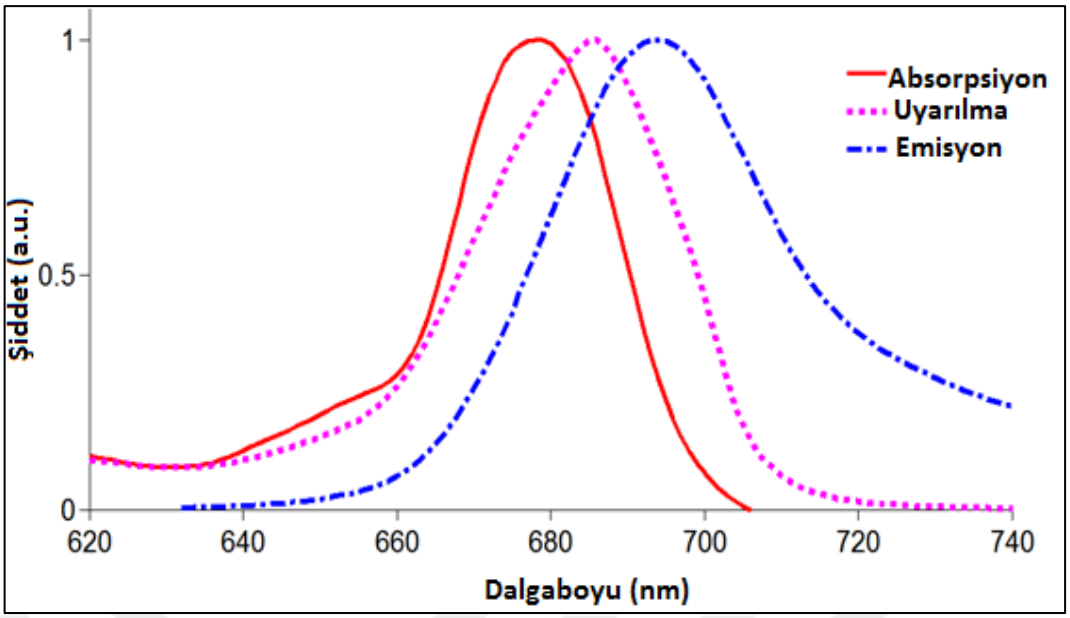
Şekil 6.63 Pc2 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (684 nm), uyarılma (685 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları



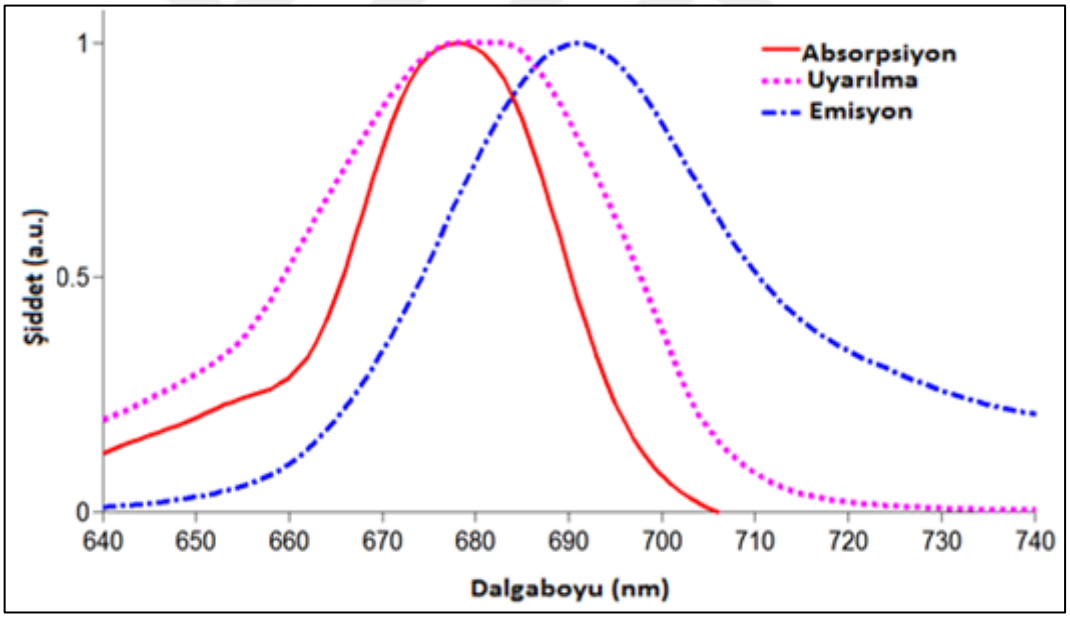
Şekil 6.64 Pc2 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (686 nm), uyarılma (688 nm) ve emisyon (695 nm) spektrumları

2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4)

Pc4 ftalosiyanin bileşiğine ait floresans kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_F =0,1110, Φ_F = 0,083 olarak Denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. **Pc4** ftalosiyanin bileşiğine ait floresans kuantum verimleri floresans ölçümleri için standart olarak kullanılan ZnPc ve $SiPcCl_2$ komplekslerinin floresans kuantum verimlerinden düşük olduğu gözlendi. Ftalosiyanin bileşiklerinin sübstitüe karboksilik asit grupları içermesi floresans kuantum verimlerini oldukça azaltdığı gözlendi [336]. Kompleksin Absorpsiyon, Emisyon, Uyarılma (Eksitasyon) ve Stokes kayma değerleri Çizelge 6.1'de, floresans spektrumları ise Şekil 6.65 ve Şekil 6.66'da verildi.



Şekil 6.65 Pc4 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (680 nm), uyarılma (685 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları



Şekil 6.66 Pc4 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (678 nm), uyarılma (678 nm) ve emisyon (690 nm) spektrumları

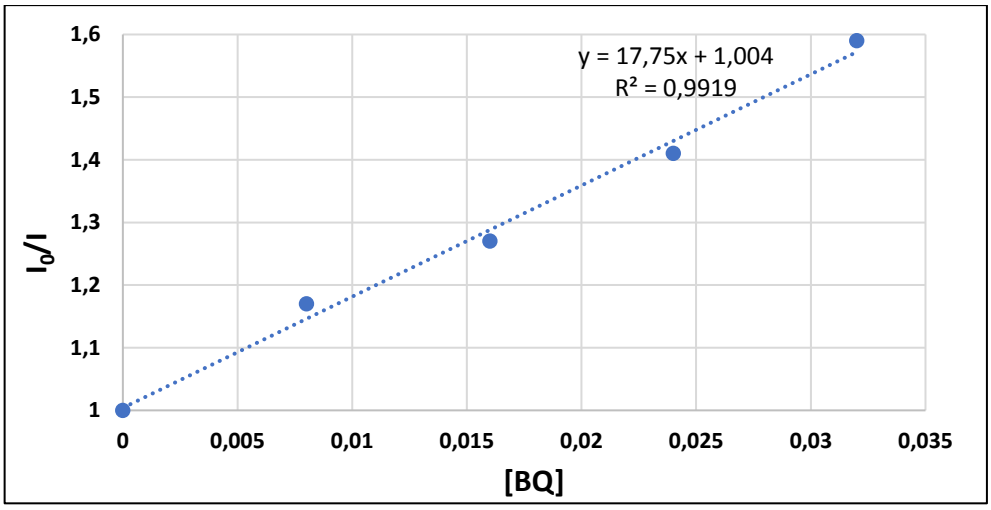
Çizelge 6.1 Pc1, Pc2, Pc4, standard ZnPc ve $SiPcCl_2$ ftalosiyanin komplekslerinin DMF ve DMSO içerisindeki spektral değerleri [335]

Kompleks	Çözücü	Q Band	Uyarılma	Emisyon	Stokes Kayması
		λ_{max}, nm	λ_{ex}, nm	λ_{em}, nm	Δ_{stokes}, nm
Pc1	DMSO	685	687	694	9
	DMF	683	683	691	9
Pc2	DMSO	686	688	695	9
	DMF	684	685	694	11
Pc4	DMSO	680	685	694	14
	DMF	678	678	690	12
Std-ZnPc [337], [338]	DMSO	672	672	682	10
	DMF	670	670	676	6
Std-$SiPcCl_2$ [339]	DMSO	672	672	678	6
	DMF	697	700	709	9

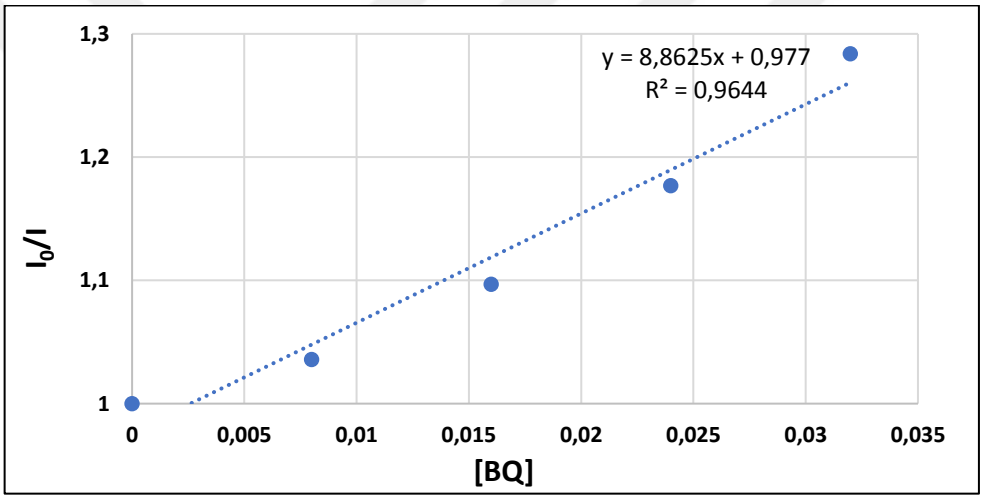
6.3.1.2 Floresans Sönümleme Çalışmaları

Pc1, **Pc2** ve **Pc4** komplekslerinin floresans sönümlere çalışmaları, komplekslerin sabit konsantrasyondaki çözeltilerine (1×10^{-5}mol.dm^{-3}), farklı konsantrasyonlarda benzokinonun eklenmesiyle gerçekleştirildi. Benzokinon'un ftalosiyanin kompleks çözeltilerindeki konsantrasyonları 0, 0,008, 0,016, 0,024, 0,032 ve 0,040 mol.dm^{-3} olarak belirlendi. Her bir benzokinon konsantrasyonunda **Pc1**, **Pc2** ve **Pc4**'ün floresans spektrumları kaydedilerek, benzokinon konsantrasyonuna bağlı floresans şiddetindeki değişimler Stern-Volmer (S-V) denklemi (6.1) kullanılarak grafiksel olarak gösterildi (Şekil 6.67-6.75).

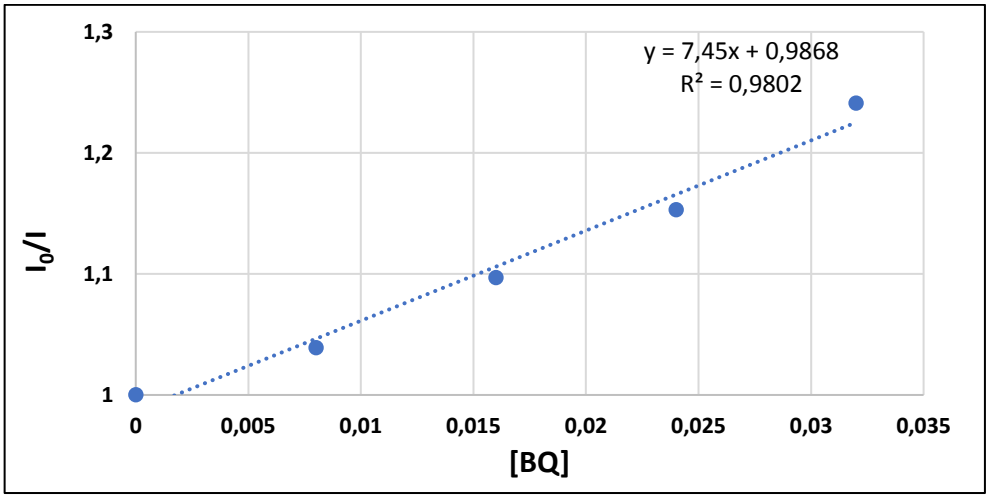
$$\frac{\mathrm{Io}}{\mathrm{I}} = 1 + \mathrm{K_{sv}}[\mathrm{BQ}] \qquad (6.1)$$



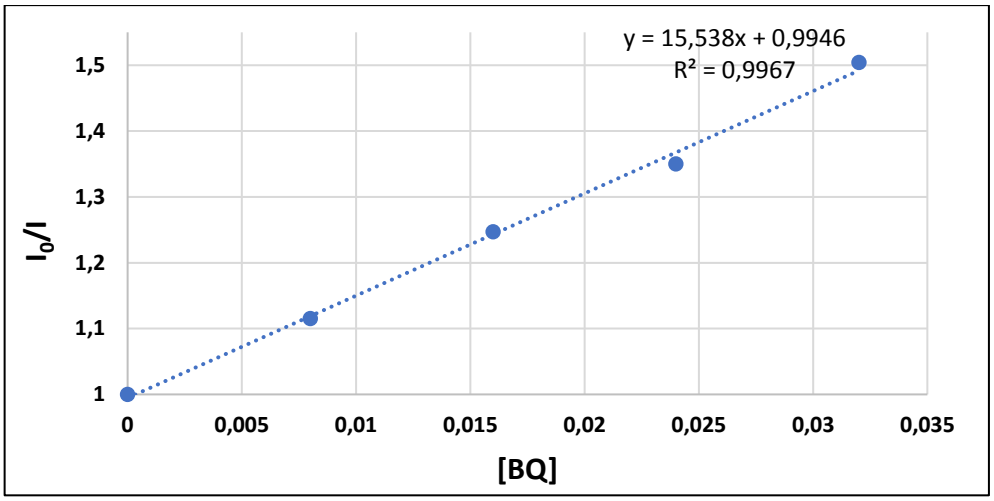
Şekil 6.67 Pc1 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



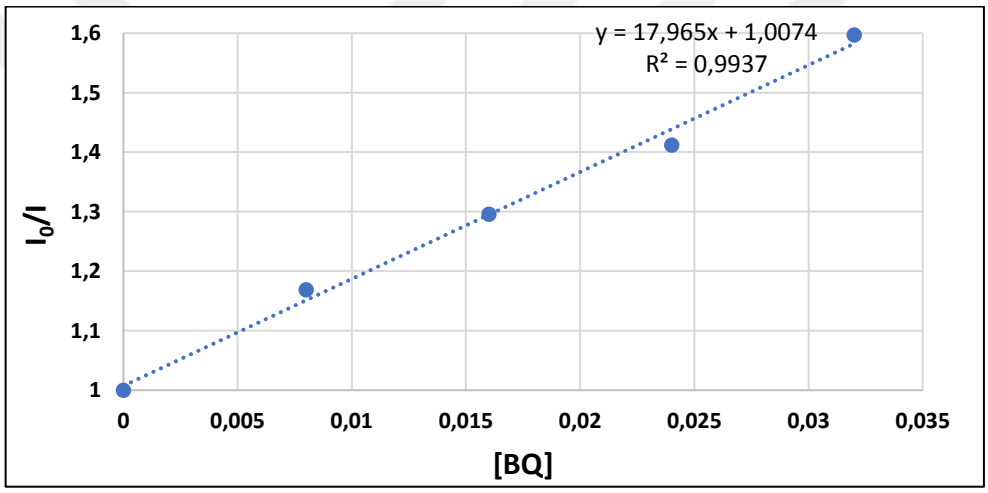
Şekil 6.68 Pc1 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



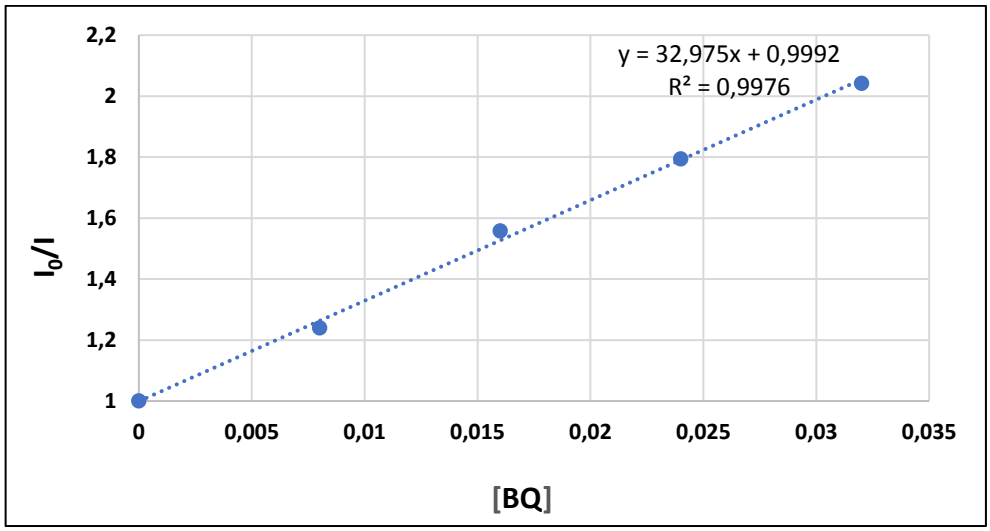
Şekil 6.69 Pc1 kompleksininTHF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



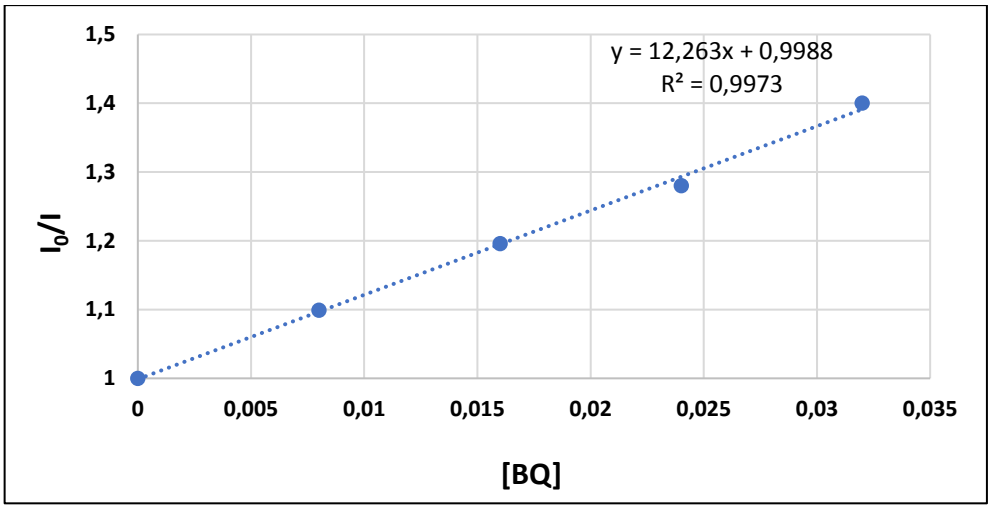
Şekil 6.70 Pc2 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



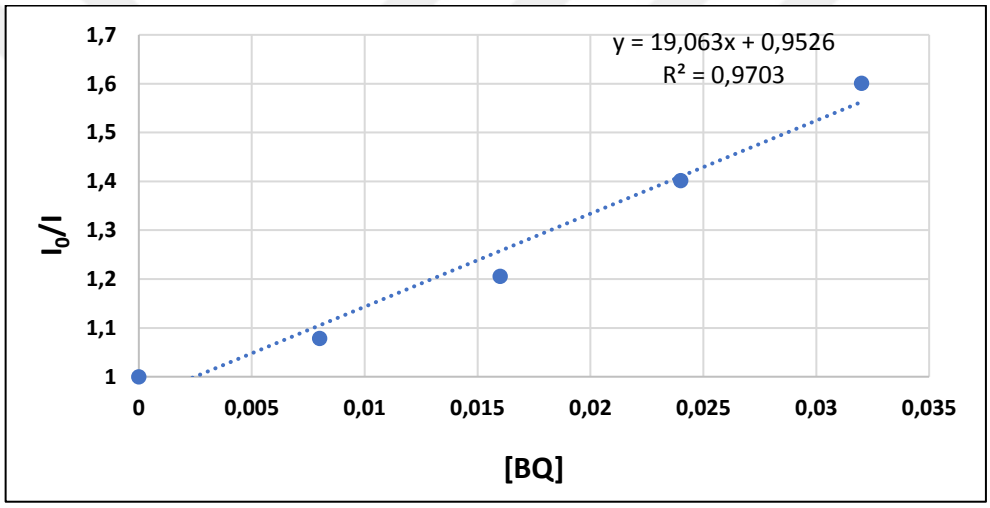
Şekil 6.71 Pc2 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



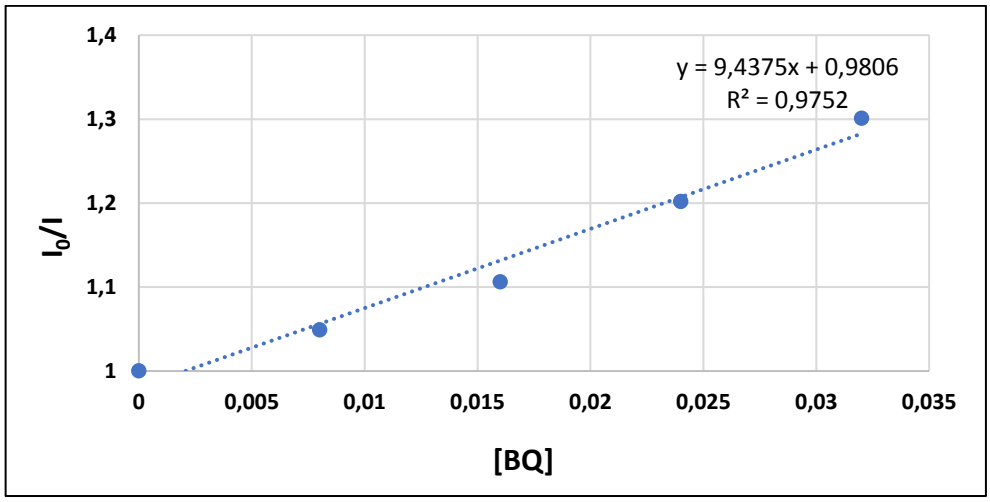
Şekil 6.72 Pc2 kompleksinin THF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



Şekil 6.73 Pc4 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



Şekil 6.74 Pc4 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



Şekil 6.75 Pc4 kompleksinin THF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi

Çizelge 6.2 DMSO, DMF ve THF içerisindeki Pc1, Pc2, Pc4 ve standart ZnPc ftalosiyanin komplekslerinin floresans sönümleme değerleri [335]

Kompleks	K_{sv} (M^{-1})		
	DMSO	**DMF**	**THF**
Pc1	17,75	8,86	7,45
Pc2	19,54	17,96	32,97
Pc4	12,26	19,06	9,44
Std-ZnPc	31,90 [337]	57,60 [338]	48,48 [340]

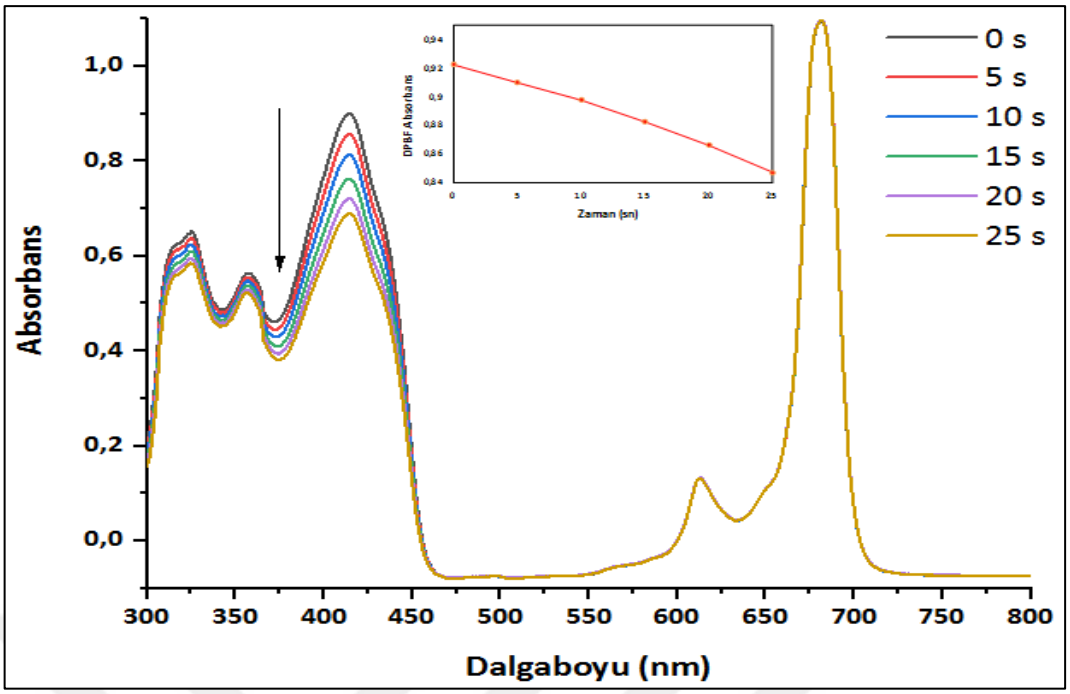
6.3.2 Fotokimyasal Ölçümler

6.3.2.1 Singlet Oksijen Kuantum Verimleri (Φ_Δ)

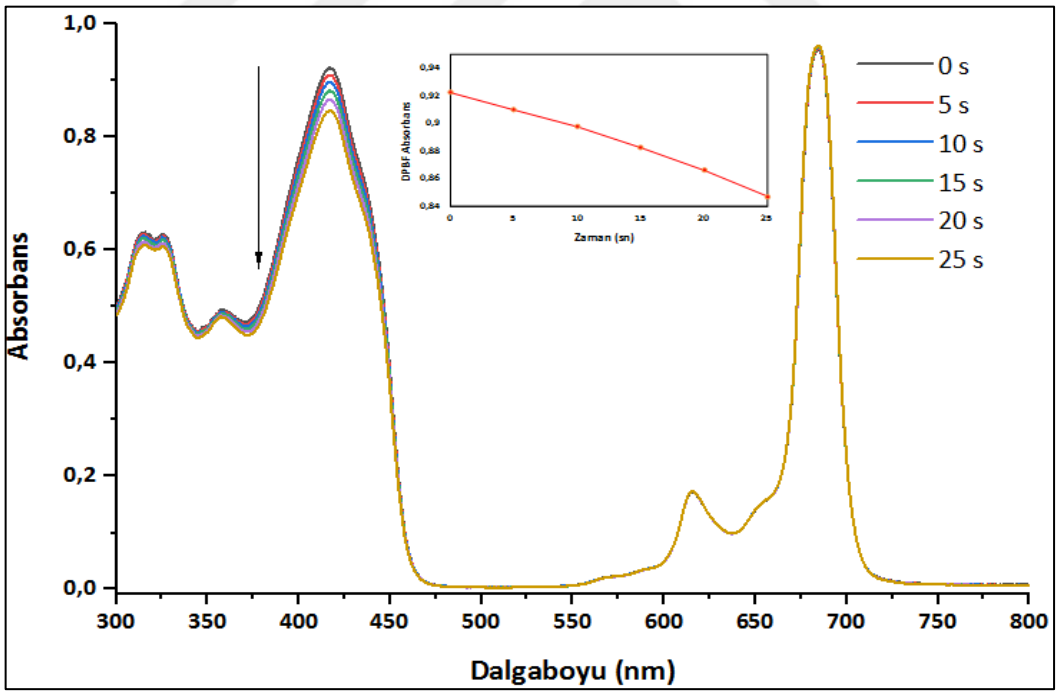
Sentezlenmiş olan ftalosiyanin komplekslerinin, standart ZnTSPc (suda), standart ZnPc (organik çözücüde) ve sübstitüe grup içermeyen $SiPcCl_2$ kompleksinin DMSO ve DMF içerisinde hazırlanan çözeltilerine singlet oksijen söndürücü olarak 1,3-difenilizonbenzofuran (DPBF) ilave edilerek singlet oksijen kuantum verimleri Denklem 4.3 yardımıyla ölçüldü. Ölçümler için tüm çözeltiler 5'er saniye aralıklar ile $7,05x10^{15}$ foton $s^{-1}cm^{-2}$ şiddetindeki ışığa maruz bırakıldı ve DPBF bileşiğinin 417 nm'de sahip olduğu absorpsiyon şiddetindeki değişim UV-Vis spektrumlarından elde edildi. Işığa karşı kararsız olup, bozunmaya uğrayan DPBF bileşiği nedeniyle tüm ölçümler karanlık ortamda alındı.

Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1)

Pc1 bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_Δ= 0,26, Φ_Δ=0,23 olarak Denklem 4.3 yardımıyla hesaplandı. Elde edilen verimlerin, çalışılan tüm çözücülerde $SiPcCl_2$ kompleksinden daha yüksek olduğu gözlemlendi [336]. **Pc1** için **Pc2**'den daha düşük singlet oksijen üretimi gözlendi. Bu, **Pc1** sübstitüe gruplarında var olan çift bağ sebebiyle olabilir [336]. Kompleks **Pc1** ışığa maruz bırakıldığında, singlet oksijenin bir kısmı çözelti içindeki DPBF molekülleri yerine sübstitüe gruplarındaki karbon-karbon çift bağı ile yarılır. Çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en yüksek verimin DMSO'da gerçekleştiği görüldü. Bunun sebebi DMF'de bulunan azot atomunun singlet oksijeni sönümleme girişimi olabileceği düşünüldü [335]. **Pc1** bileşiğine ait singlet oksijen spektrumları Şekil 6.76 ve Şekil 6.77'de verildi.



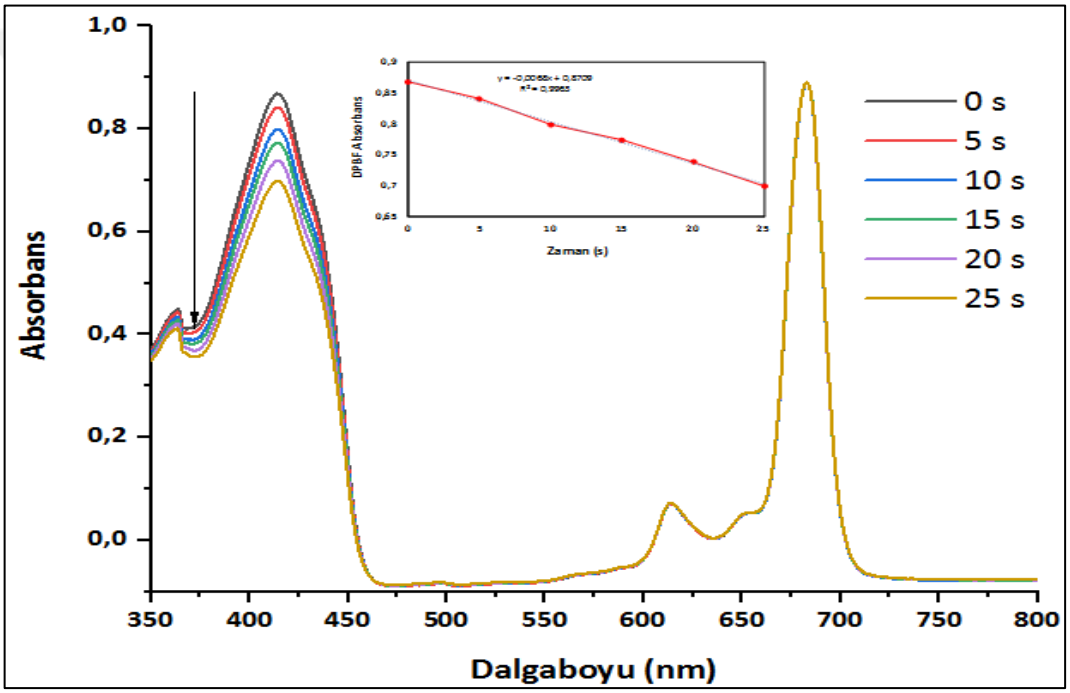
Şekil 6.76 Pc1 bileşiğinin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



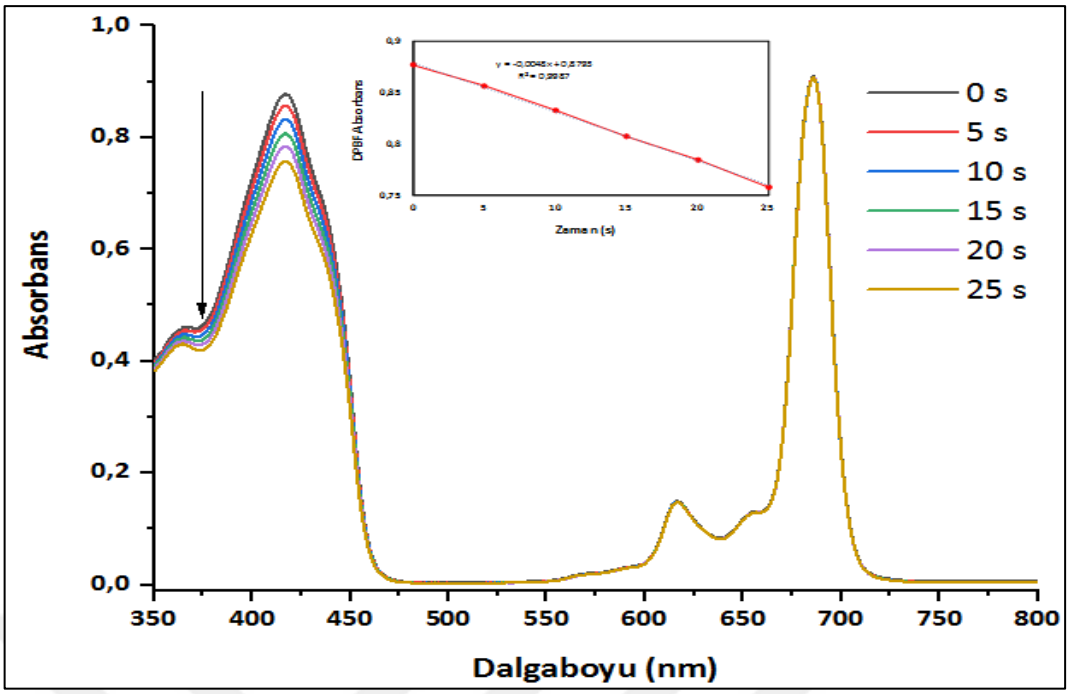
Şekil 6.77 Pc1 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2)

Pc2 bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_{Δ}= 0,43, Φ_{Δ}=0,41 olarak Denklem 4.3 yardımıyla hesaplandı. Elde edilen verimlerin, çalışılan tüm çözücülerde $SiPcCl_2$ kompleksinden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Bu durumda aksiyel olarak bağlanan hacimli karboksil grup sübstitüent olarak pozitif etki göstermiştir. Çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en yüksek verimin DMSO'da olduğu görüldü. Bunun sebebi DMF'de bulunan azot atomunun singlet oksijeni sönümleme girişimi olabileceği düşünüldü [335]. **Pc2** bileşiğine ait singlet oksijen spektrumları Şekil 6.78 ve Şekil 6.79'da verildi.



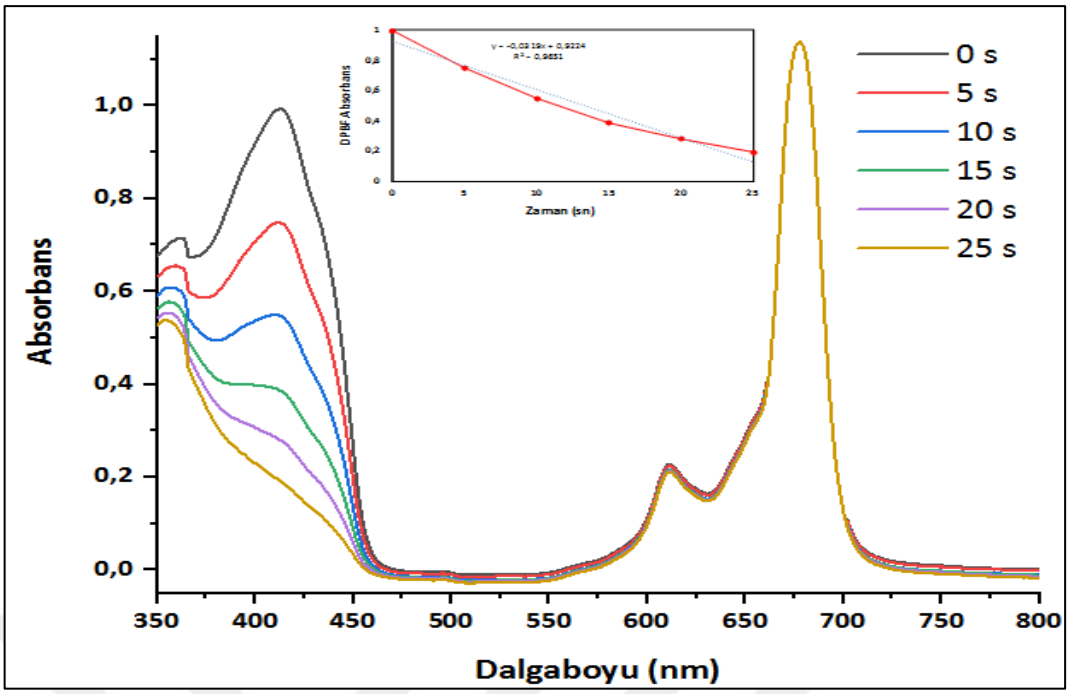
Şekil 6.78 Pc2 bileşiğinin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



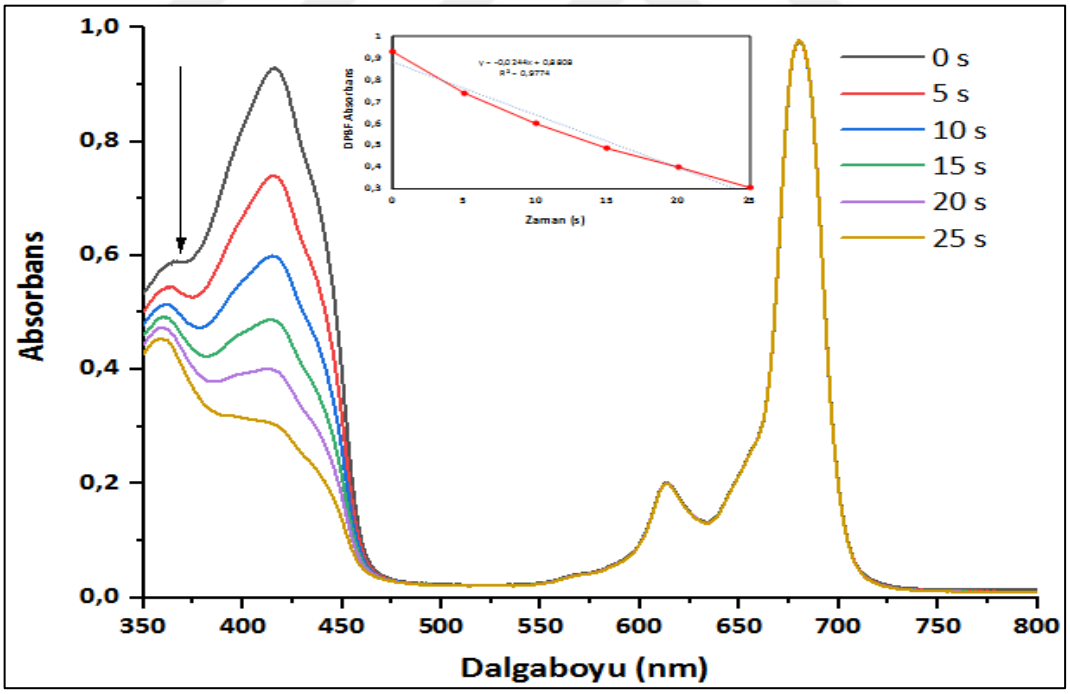
Şekil 6.79 Pc2 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4)

Pc4 bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_Δ= 0,63, Φ_Δ=0,46 olarak Denklem 4.3 yardımıyla hesaplandı. Elde edilen verimler, çalışılan tüm çözücülerde sübstitüe olmamış standart ZnPc'ye (Φ_Δ= 0,67, DMSO'da) göre biraz daha düşük gözlendi. Çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en yüksek verimin DMSO'da olduğu görüldü. Bunun sebebi DMF'de bulunan azot atomunun singlet oksijeni sönümleme girişimi olabileceği düşünüldü [335]. **Pc4** bileşiğine ait singlet oksijen spektrumları Şekil 6.80 ve Şekil 6.81'de verildi.



Şekil 6.80 Pc4 bileşiğinin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



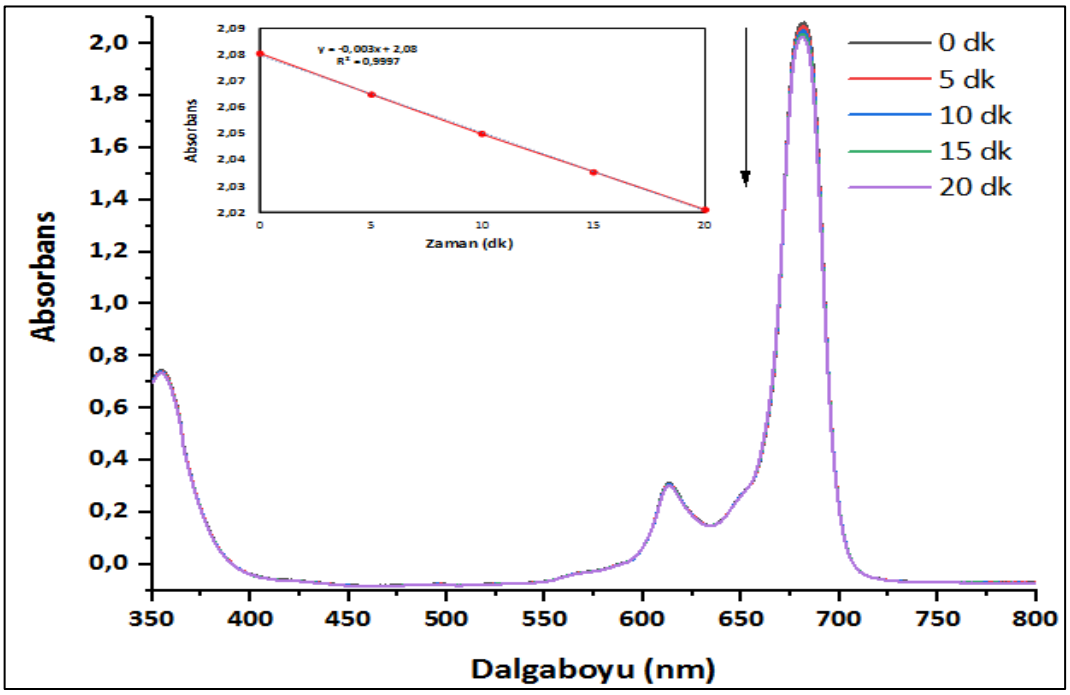
Şekil 6.81 Pc4 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

6.3.2.2 Fotobozunma Kuantum Verimleri (Φ_d)

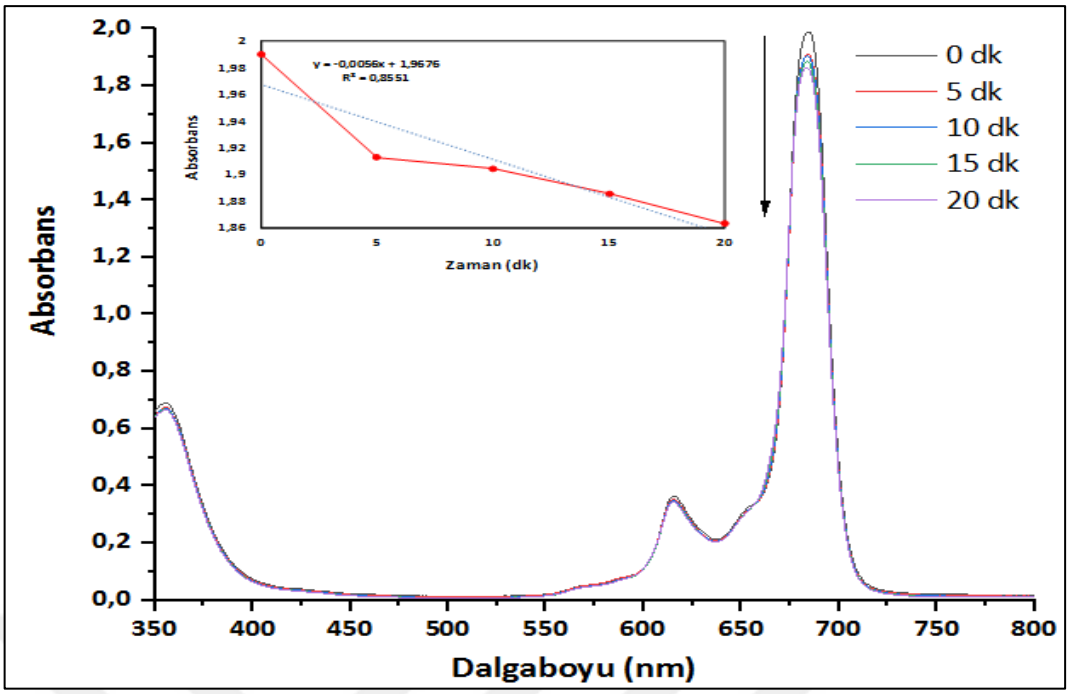
Çalışmanın bu kısmında, sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ışığa karşı fotokimyasal kararlılıklarını gösteren fotobozunma kuantum verimleri ölçülmüştür. Bunun için sentezlenen tüm ftalosiyaninler DMSO ve DMF içerisinde çözüldükten sonra 5'er dakika aralıklarla 2,42x10^{16} $s^{-1}cm^{-2}$ foton şiddetindeki ışığa maruz bırakılmış ve Q bandına ait 600-700 nm aralığındaki absorbsiyonun değişimi kaydedilerek UV-Vis spektrumları elde edildi. Sentezlenen bileşiklere ait fotobozunma kuantum verimleri Çizelge 6.3'de verildi.

Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc1)

Pc1 bileşiğinin fotobozunma kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_d= 6,0x10^{-4}, Φ_d =9,0x10^{-4} olarak hesaplandı. Sübstitüent etkisini incelediğimizde elde edilen tüm verimlerin $SiPcCl_2$ (Φ_d=4,0×10^{-3}) kompleksinden küçük olduğunu yani DMF içerisindeki **Pc1** molekülünün sübstitüentinin molekülü kararlı hale getirdiği görülmüştür. Bileşik çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en kararlı halin DMSO içinde, en kararsız halin ise DMF içerisinde olduğu görülmüştür. **Pc1** bileşiğine ait fotobozunma spektrumları Şekil 6.82 ve Şekil 6.83'de verildi.



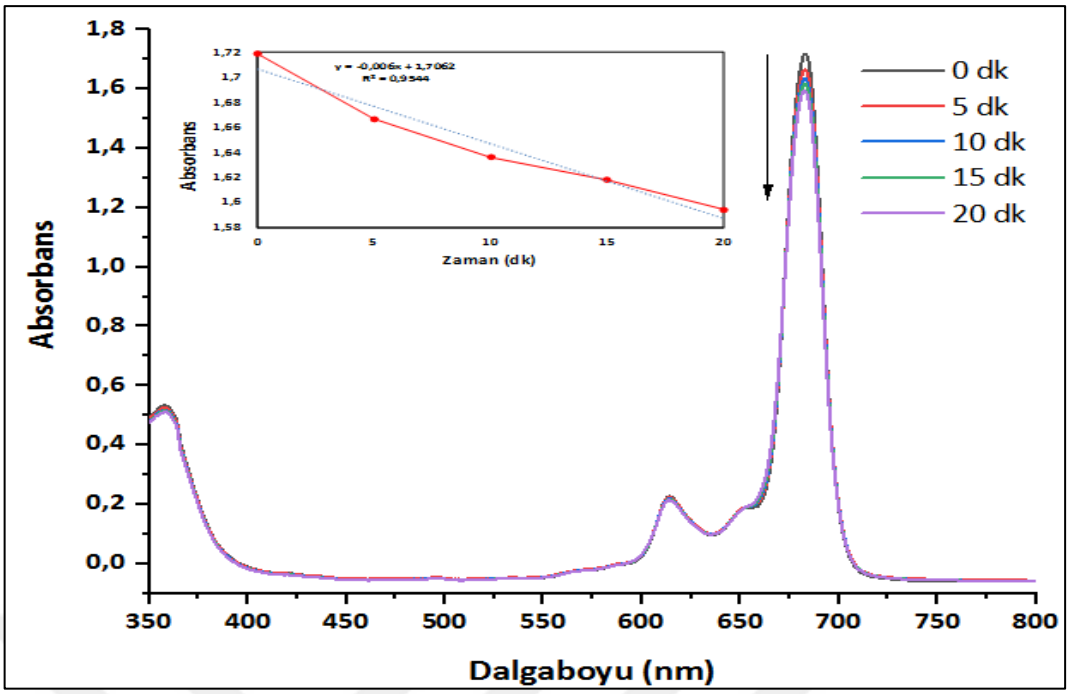
Şekil 6.82 Pc1 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



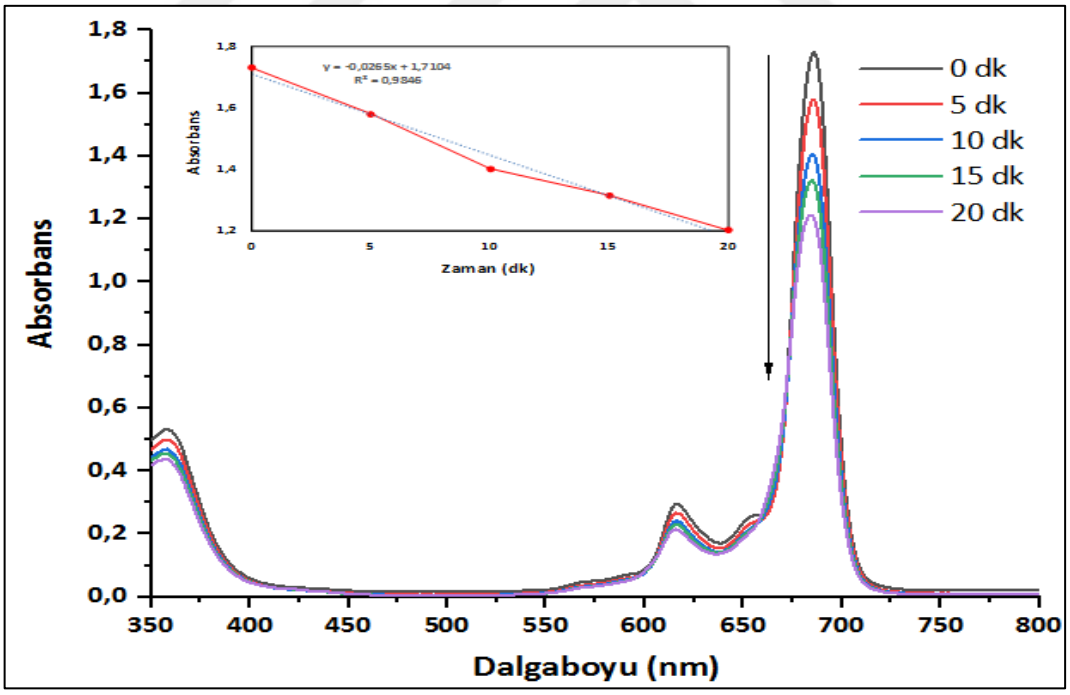
Şekil 6.83 Pc1 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

Bis-(3-(4-fenoksi) propanoik asit) ftalosiyaninato silisyum (IV) (Pc2)

Pc2 bileşiğinin fotobozunma kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_d= 4,9x10^{-4}, DMF içinde Φ_d =5,7x10^{-4} olarak hesaplandı. Sübstitüent etkisini incelediğimizde elde edilen tüm verimlerin $SiPcCl_2$ (Φ_d=4,0×10^{-3}) kompleksinden küçük olduğunu yani DMF içerisindeki **Pc2** molekülünün sübstitüentinin molekülü kararlı hale getirdiği görülmüştür. Bileşik çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en kararlı halin DMSO içinde, en kararsız halin ise DMF içerisinde olduğu görüld **Pc2** bileşiğine ait fotobozunma spektrumları Şekil 6.84 ve Şekil 6.85'de verildi.



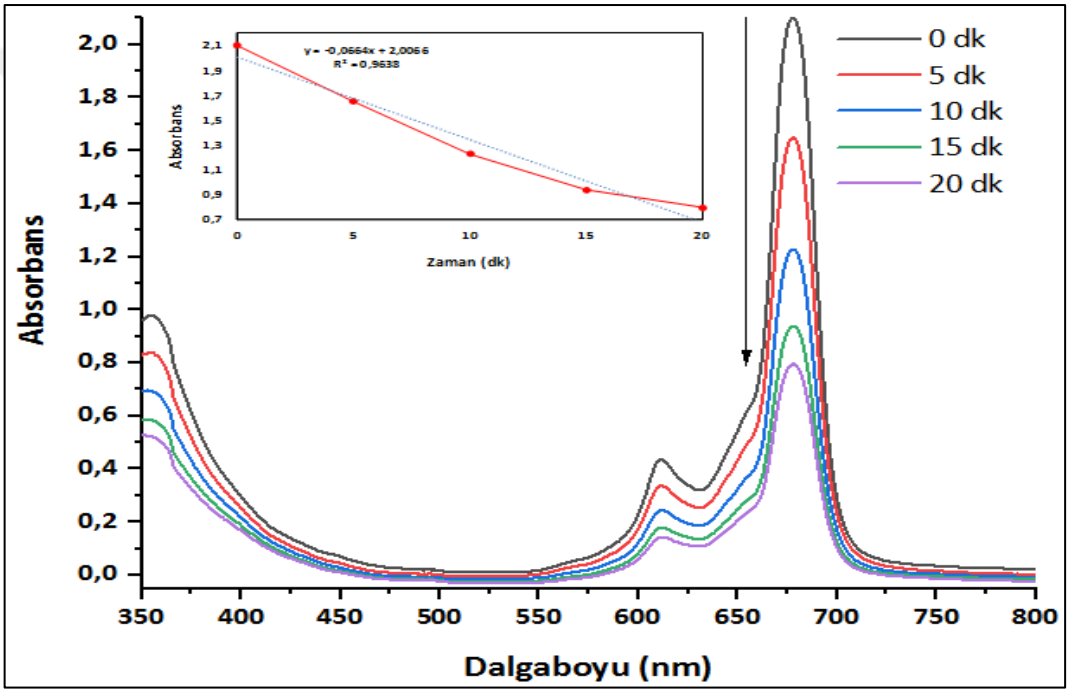
Şekil 6.84 Pc2 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



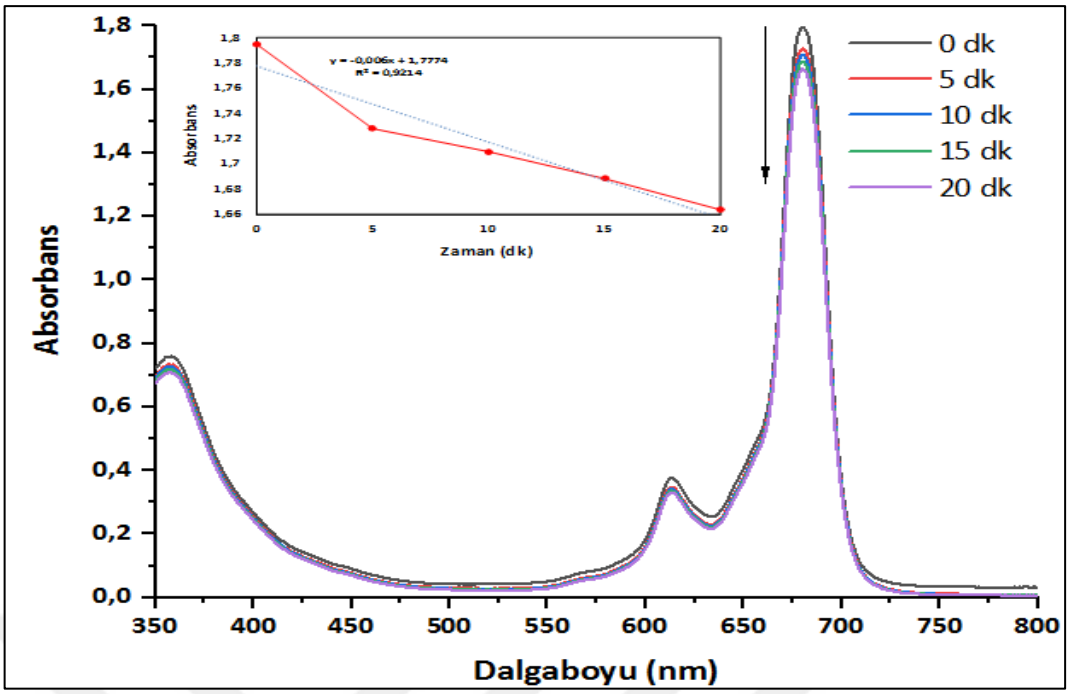
Şekil 6.85 Pc2 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc4)

Pc4 bileşiğinin fotobozunma kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; Φ_d= 7,0x10^{-4}, Φ_d =88x10^{-4} olarak hesaplanmıştır. Sübstitüent etkisini incelediğimizde elde edilen tüm verimlerin sübstitüte olmamış standart ZnPc (Φ_d=2,61×10^{-4}) kompleksinden büyük olduğu yani DMF içerisindeki **Pc4** molekülünün sübstitüentinin molekülü daha az kararlı hale getirdiği görülmüştür. Bileşik çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en kararlı halin DMSO içinde, en kararsız halin ise DMF içerisinde olduğu görülmüştür. **Pc4** bileşiğine ait fotobozunma spektrumları Şekil 6.86 ve Şekil 6.87'da verildi.



Şekil 6.86 Pc4 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



Şekil 6.87 Pc4 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişimi

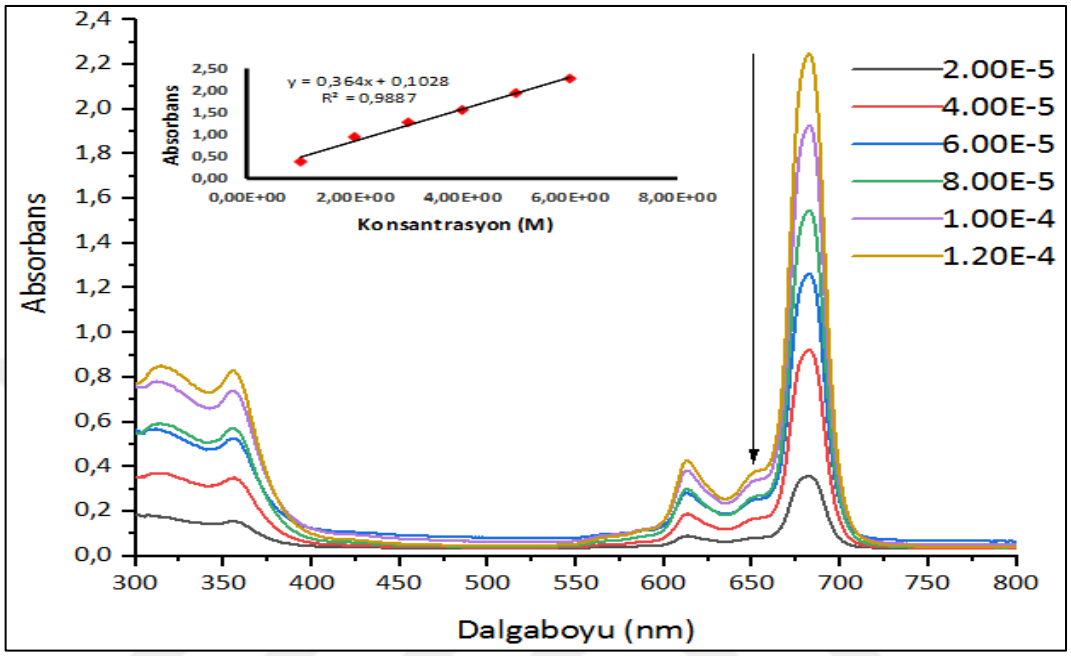
Çizelge 6.3 DMSO ve DMF içerisinde Pc1, Pc2 ve Pc4 ftalosiyanin komplekslerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri

Kompleks	Çözücü	Φ_F	Φ_d (10^{-4})	Φ_Δ
Pc1	DMSO	0,033	6,0	0,26
	DMF	0,031	9,0	0,23
Pc2	DMSO	0,058	49	0,43
	DMF	0,088	57	0,41
Pc4	DMSO	0,110	7,0	0,63
	DMF	0,083	88	0,46
Std-ZnPc [341]	DMSO	0,20	-	0,67
	DMF	0,17	2,61	0,56
$SiPcCl_2$ [335]	DMSO	0,44	-	0,15
	DMF	0,52	40	0,12

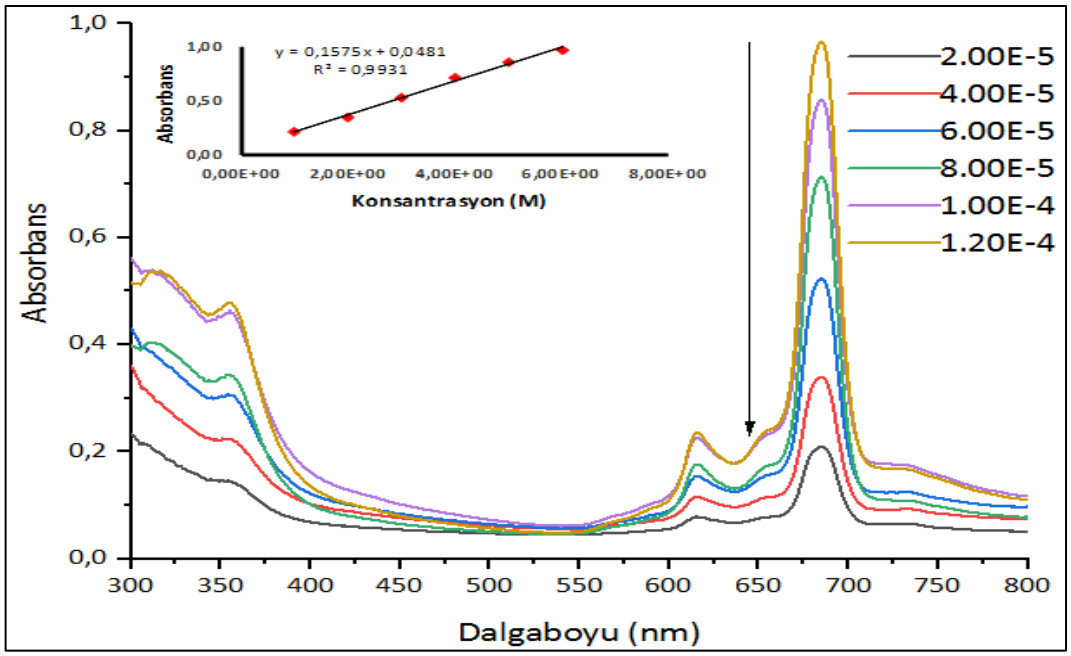
6.3.3 Agregasyon Çalışmaları

Aksiyel pozisyonda 3-(4-fenoksi)propan-2-enoik asit ve 3-(4-fenoksi)propanoik asit disübstitüe silisyum ftalosiyanin kompleksleri (**Pc1**, **Pc2**) ve periferal 3-(4-fenoksi) propan-2-enoik asit tetrasübstitüe çinko ftalosiyanin kompleksinin (**Pc4**) DMSO, DMF ve THF çözücülerindeki agregasyon davranışları UV-Vis spektroskopisiyle incelendi. Aksiyel ve periferal hacimli karboksilik asit grupları nedeniyle **Pc1**, **Pc2** ve **Pc4** ftalosiyanin kompleksleri DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda agregasyon

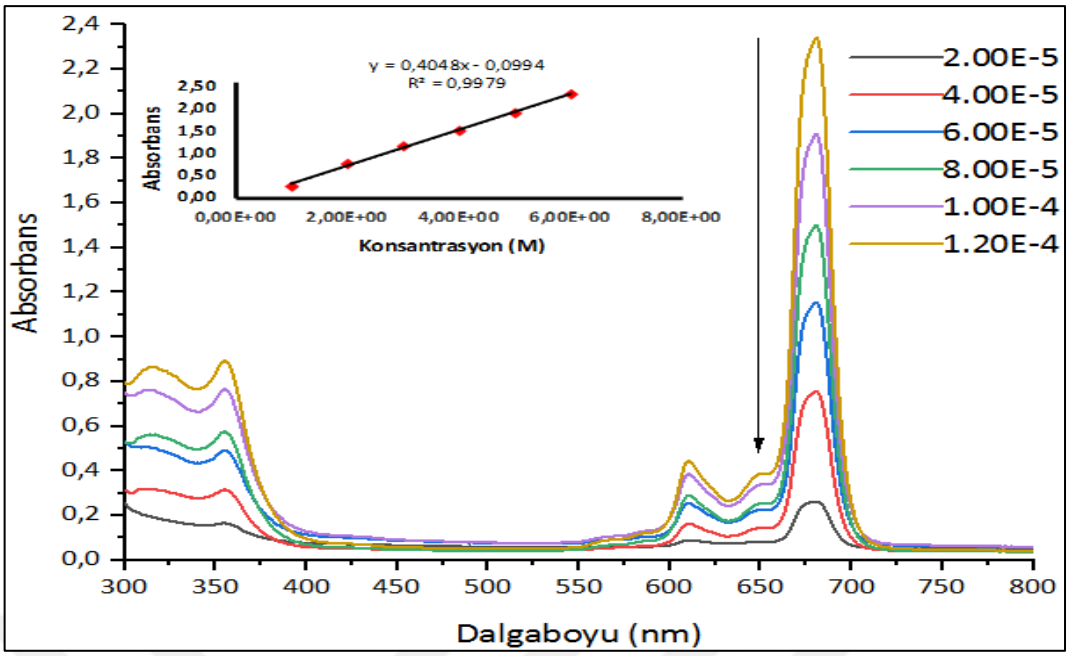
göstermedi. DMSO'da çinko türevine kıyasla diaksial silisyum ftalosiyaninler için daha yüksek bir molar absorbsiyon katsayısı gözlendi. Bu, aksiyel sübstitüenlere bağlı olarak çözelti içindeki silisyum ftalosiyaninlerin (**Pc1** ve **Pc2**) daha az agregasyon göstermelerinden kaynaklanabilir.



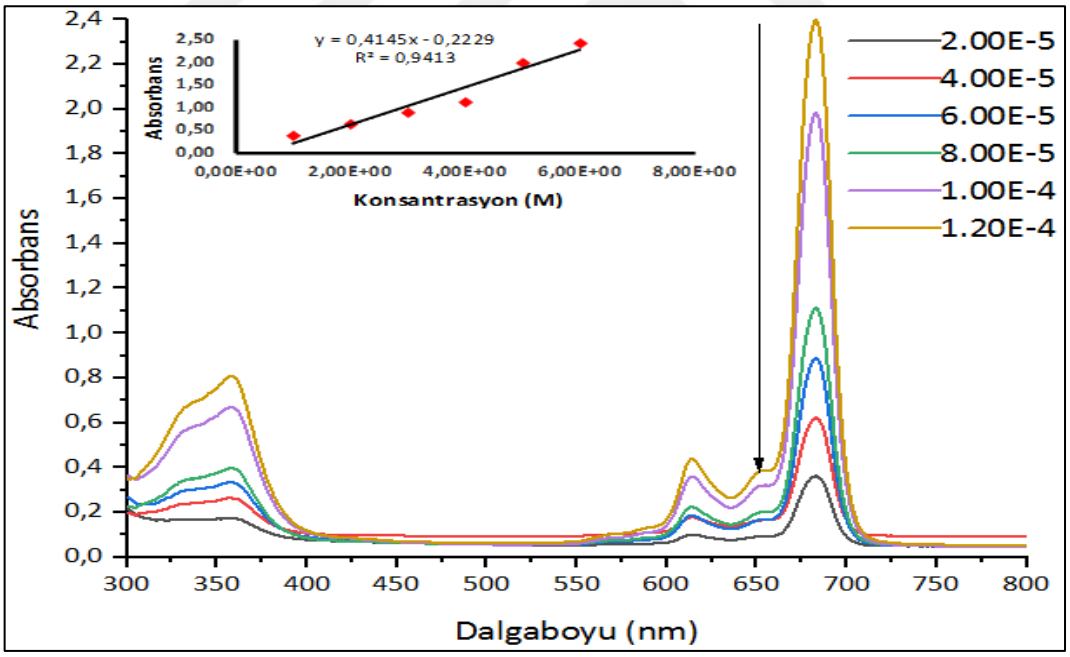
Şekil 6.88 Pc1 ftalosiyanin kompleksinin DMF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



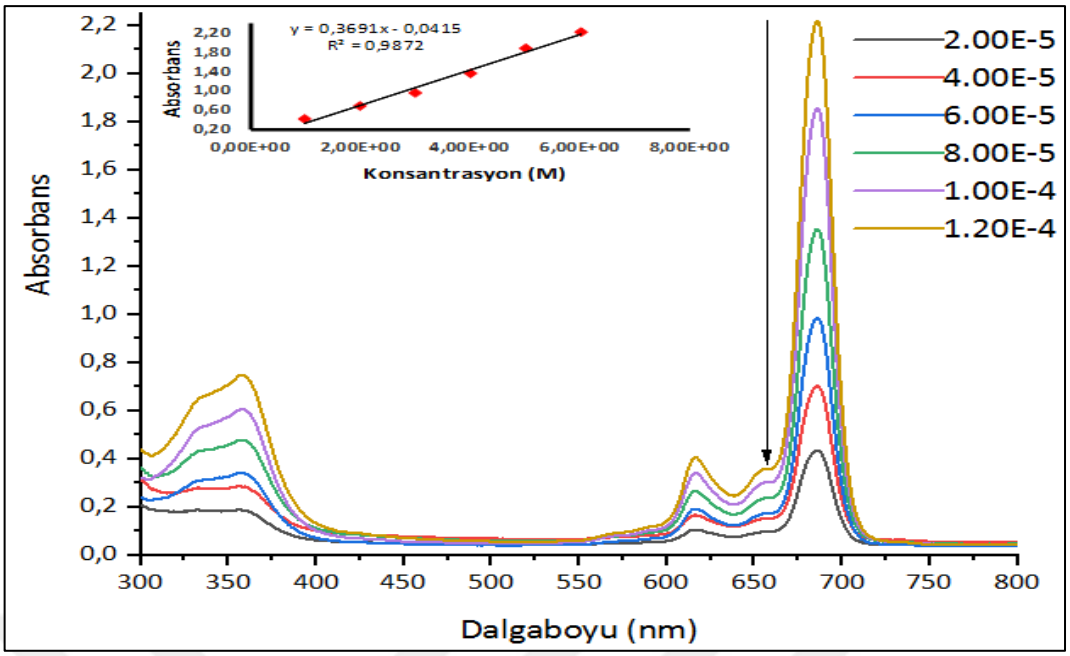
Şekil 6.89 Pc1 ftalosiyanin kompleksinin DMSO içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



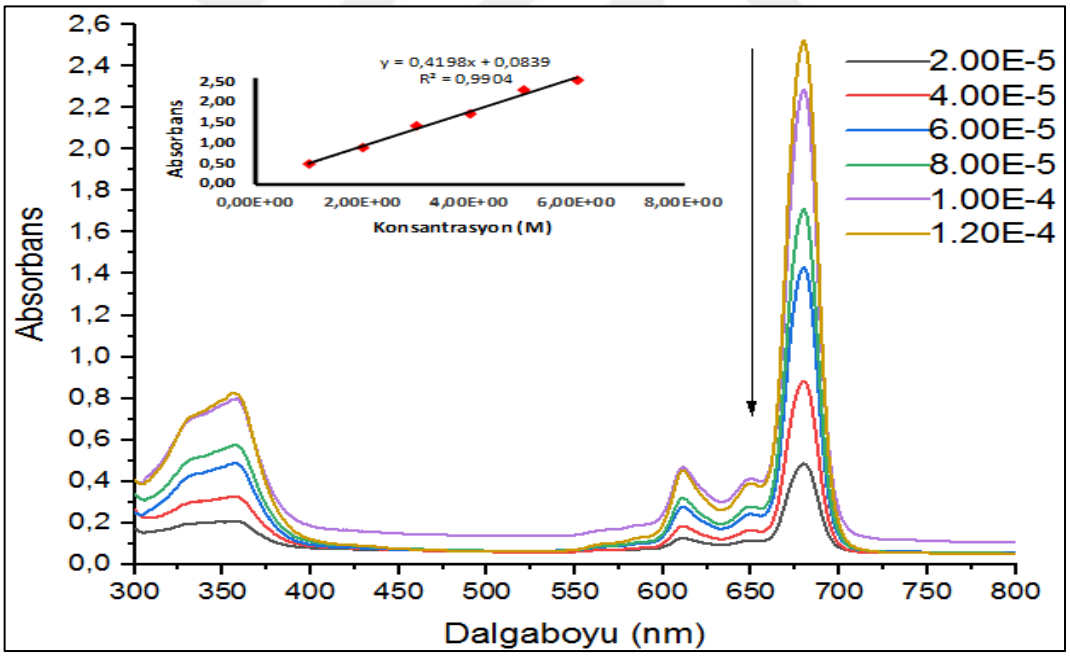
Şekil 6.90 Pc1 ftalosiyanin kompleksinin THF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



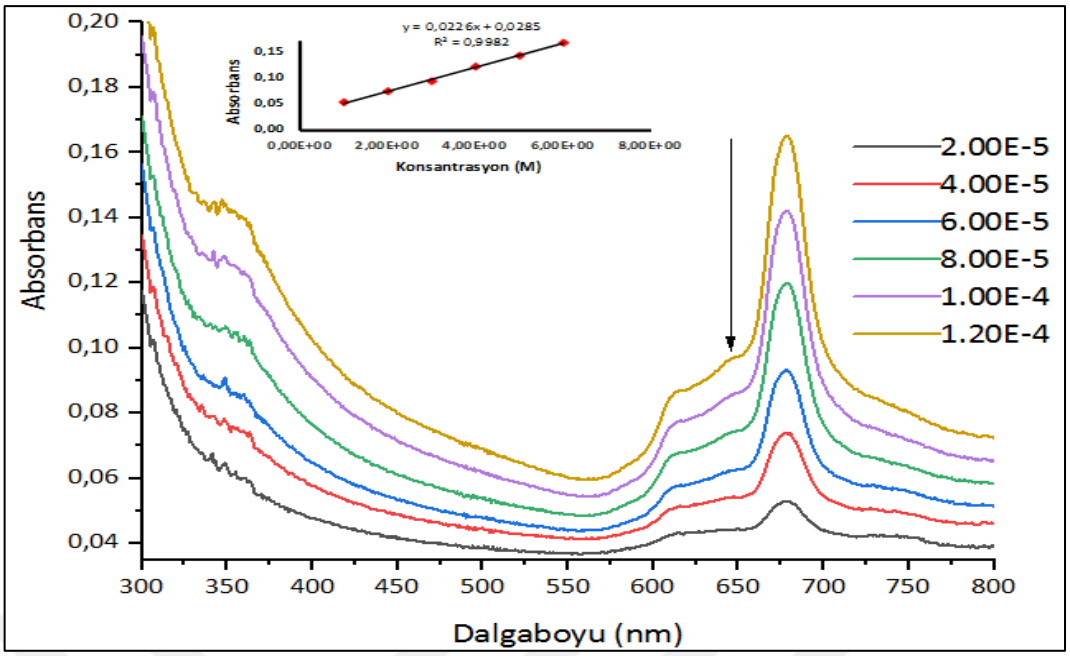
Şekil 6.91 Pc2 ftalosiyanin kompleksinin DMF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



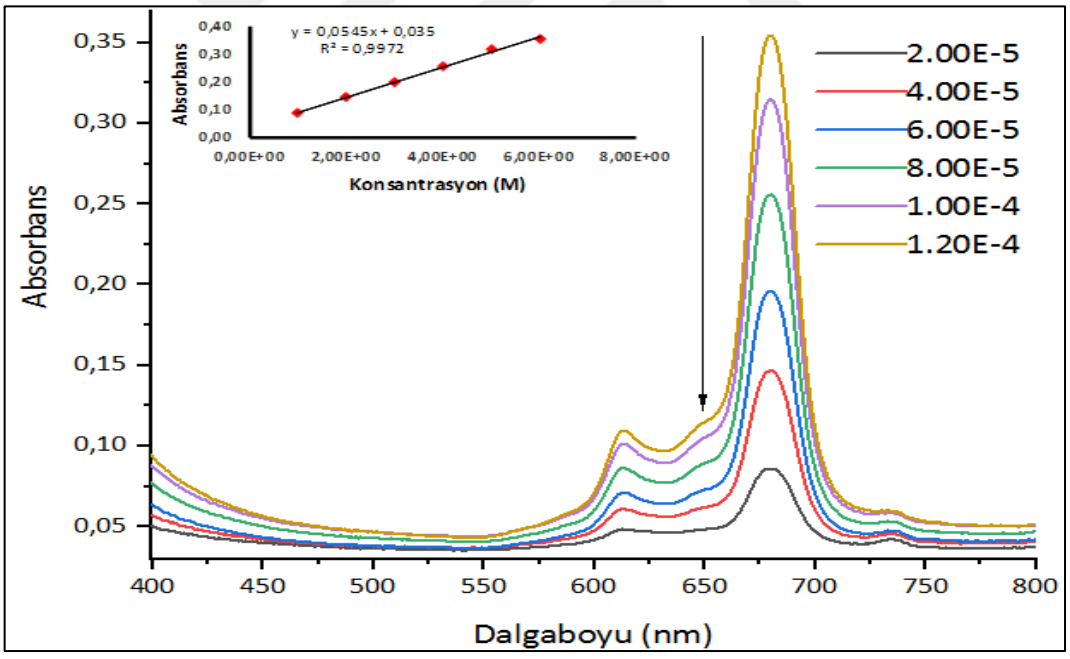
Şekil 6.92 Pc2 ftalosiyanin kompleksinin DMSO içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



Şekil 6.93 Pc2 ftalosiyanin kompleksinin THF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



Şekil 6.94 Pc4 ftalosiyanin kompleksinin DMF içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



Şekil 6.95 Pc4 ftalosiyanin kompleksinin DMSO içerisindeki faklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği

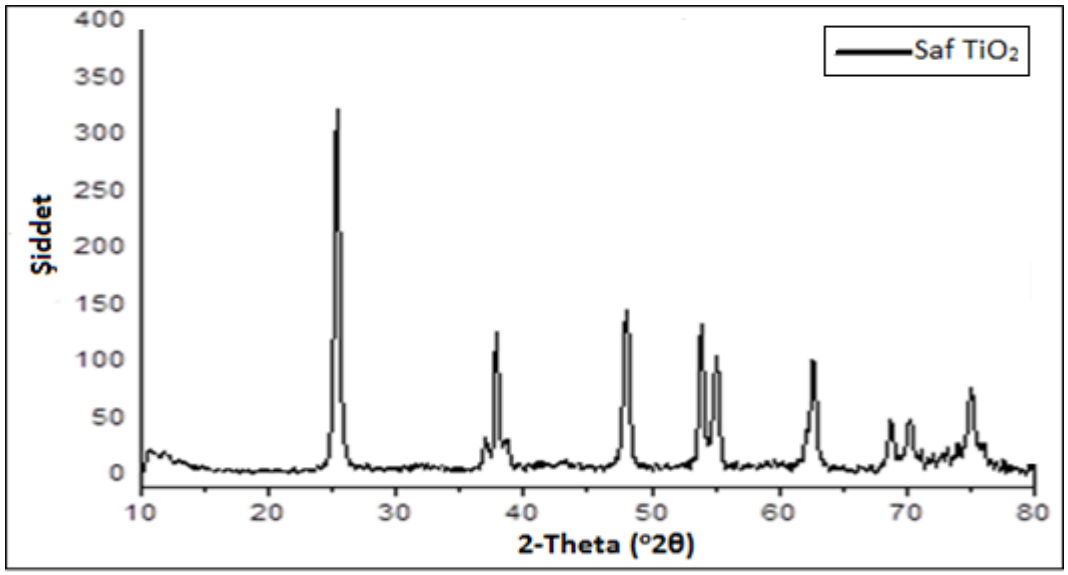
6.4 Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentezlenen Pc-TiO_2 nankompozitlerin karakterizasyon çalışmaları ve özellikleri; XRD, FTIR, FEG-SEM, EDS, UV-DRS, BET ölçüm teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

6.4.1 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin XRD Analizleri

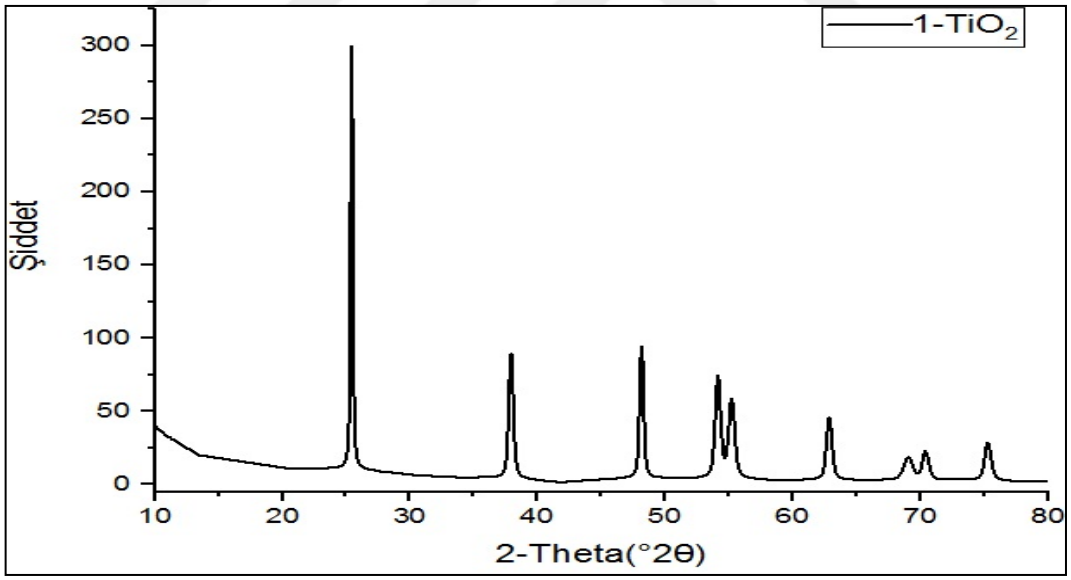
Titanyumdioksitin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan yöntemlerden birisi X-ışınları kırınımı yöntemidir. Sentezlenen saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin kristal yapılarının belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için X-ışınları kırınımı yöntemi kullanıldı. Saf Titanyumdioksit kristalinin XRD spektrumu incelendiğinde, en şiddetli pik $2\theta = 25{,}346^o$ (1 0 1) düzleminde gözlemlendi. Gözlemlenen diğer pikler ise; $2\theta = 37{,}860^o$ (0 0 4), $2\theta = 48{,}003^o$ (2 0 0), $2\theta = 53{,}911^o$ (1 0 5), $2\theta = 55{,}06^o$ (2 1 1), $2\theta = 62{,}67^o$ (2 0 4), $2\theta = 68{,}75^o$ (1 1 6), $2\theta = 70{,}25^o$ (2 2 0) ve $2\theta = 75{,}07^o$ (2 1 5) olarak gözlemlendi. Elde edilen sonuçların varlığı ve konumları TiO_2 anataz yapısını kanıtlamaktadır. Kristal yapı içerisinde TiO_2 rutil yapısına ait herhangi bir pike rastlanmadı. Böylelikle fotokatalitik parçalama aktivitesinin en yüksek olduğu titanyum dioksit anataz fazı sentezinin gerçekleştirildiği kanıtlandı.

Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin XRD spektrumları incelendiğinde, elde edilen sonuçların varlığı TiO_2 anataz yapısını kanıtlamaktadır. Hem Saf TiO_2 hem de sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin XRD spektrumlarındaki pik şiddetlerinde küçük artış ve azalışlar dışında belirgin bir fark görülmedi. Pc-TiO_2 nanokompozitlerin kristal yapısı içerisinde TiO_2 rutil yapısına ait herhangi bir pike rastlanmadı. Böylelikle fotokatalitik parçalama aktivitesinin en yüksek olduğu titanyumdioksit anataz fazın sentezinin gerçekleştirildiği kanıtlandı. Ayrıca ftalosiyanin kompleksinin titanyumdioksitin kristal yapısında herhangi bir ek faz oluşturmadığı görülmektedir. Bunun nedeninin Pc-TiO_2 nanokompozitlerin sentezi sırasında çok düşük konsantrasyonda ftalosiyanin komplekslerinin kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [342].



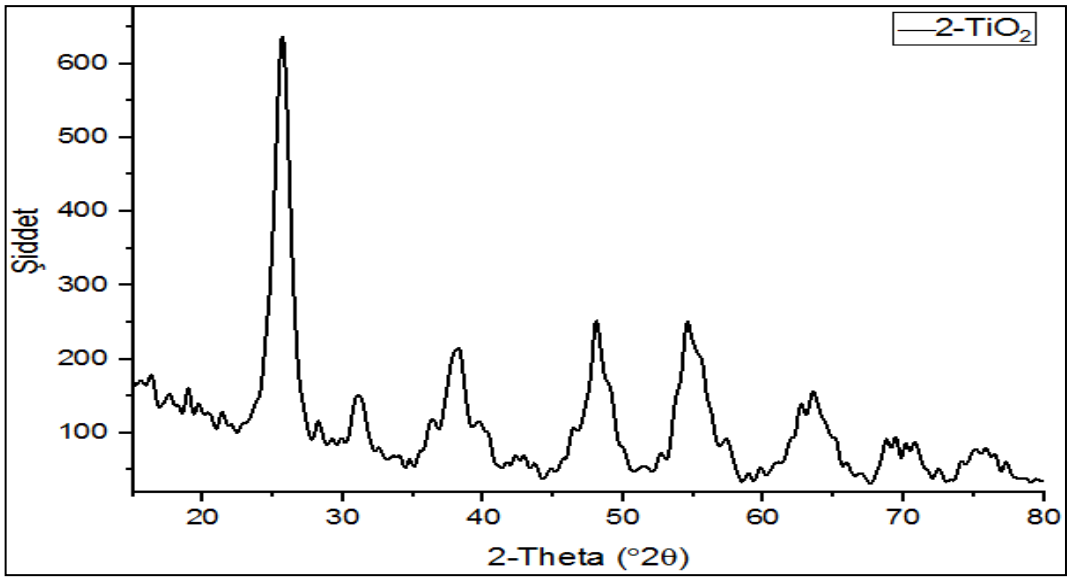
Şekil 6.96 Saf TiO_2'nin XRD spektrumu

2θ= 25,346° (1 0 1), 37,860° (0 0 4), 48,003° (2 0 0), 53,911° (1 0 5), 55,06° (2 1 1), 62,67° (2 0 4), 68,75° (1 1 6), 70,25° (2 2 0) ve 75,07° (2 1 5).



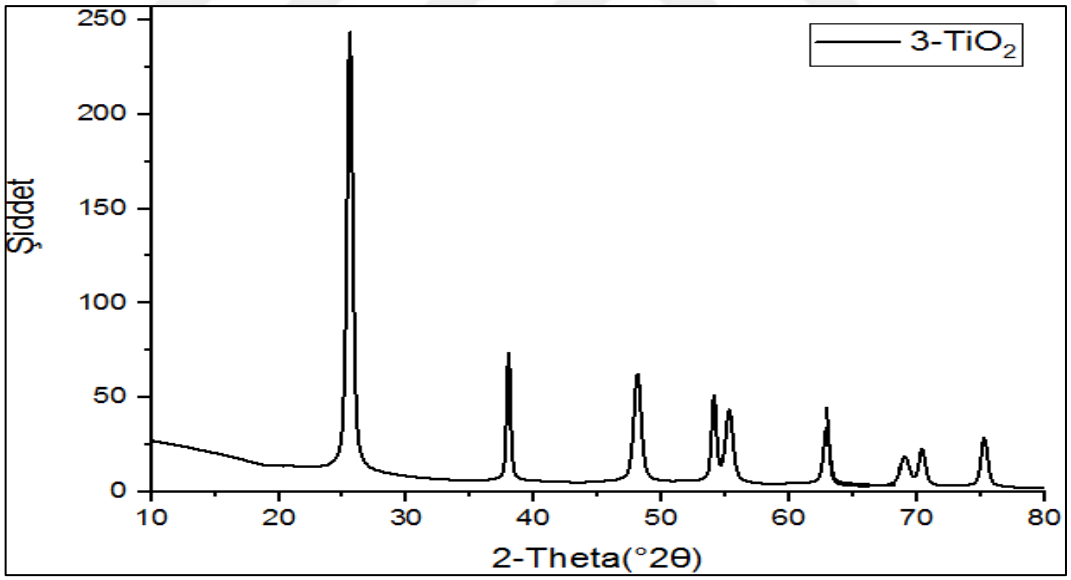
Şekil 6.97 1-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu

2θ= 25,418° (1 0 1), 37,898° (0 0 4), 48,126° (2 0 0), 54,102° (1 0 5), 55,172° (2 1 1), 62,821° (2 0 4), 69,003° (1 1 6), 70,359° (2 2 0) ve 75,236° (2 1 5). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



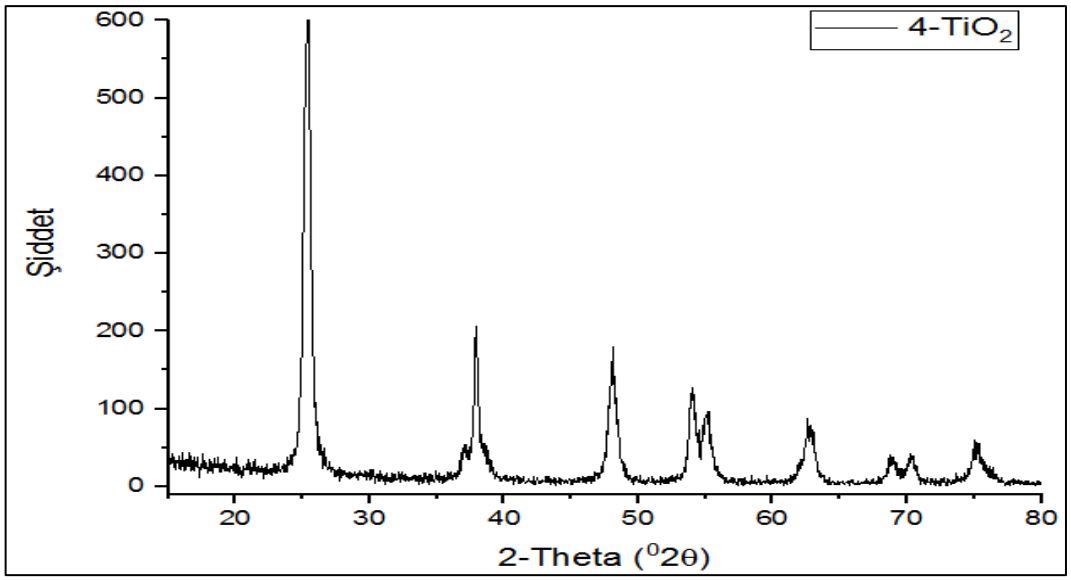
Şekil 6.98 2-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu

2θ= 25,715° (1 0 1), 38,080° (0 0 4), 48,056° (2 0 0), 54,573° (1 0 5), 63,534° (2 1 1), 69,408° (1 1 6), 70,811° (2 2 0) ve 75,858° (2 1 5). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



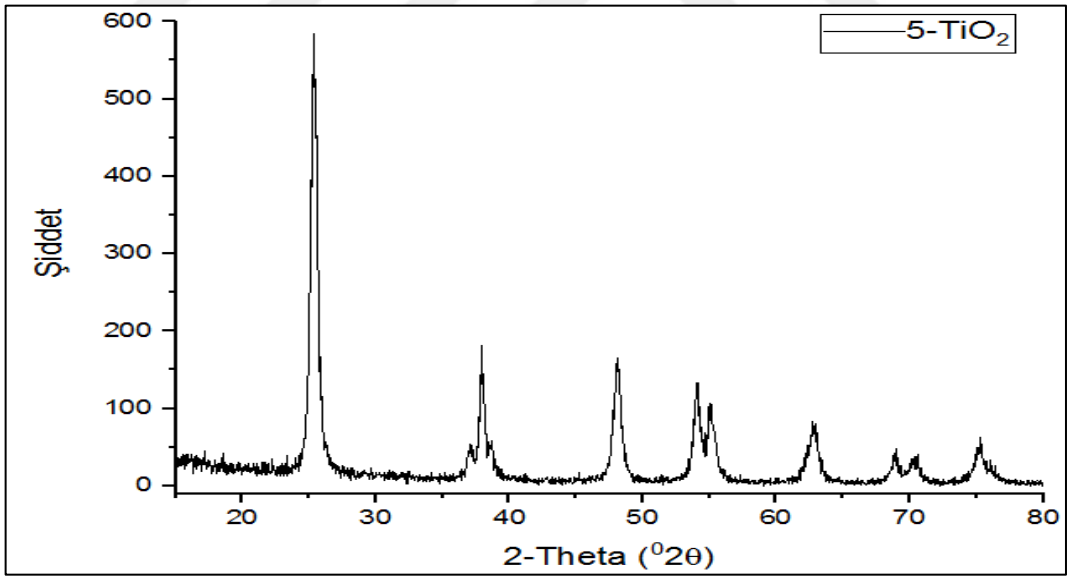
Şekil 6.99 3-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu

2θ= 25,544° (1 0 1), 37,980° (0 0 4), 48,074° (2 0 0), 54,070° (1 0 5), 55,253° (2 1 1), 62,889° (2 0 4), 69,069° (1 1 6), 70,463° (2 2 0) ve 75,157° (2 1 5). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



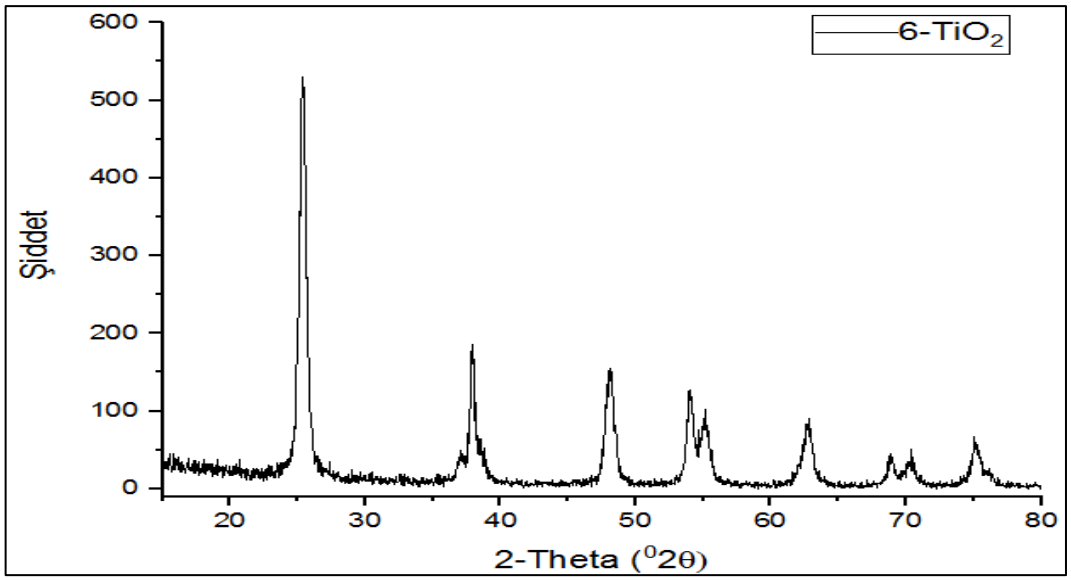
Şekil 6.100 4-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu

2θ= 25,408° (1 0 1), 36,977° (0 0 4), 48,059° (2 0 0), 54,021° (1 0 5), 55,172° (2 1 1), 62,760° (2 0 4), 68,855° (1 1 6), 70,388° (2 2 0) ve 75,145° (2 1 5). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



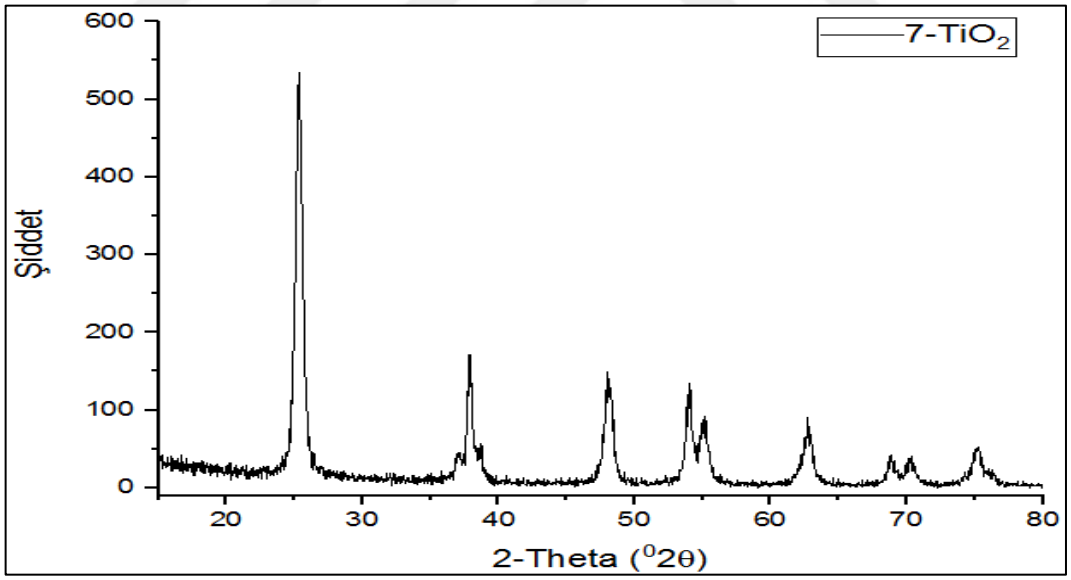
Şekil 6.101 5-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu

2θ= 25,269° (1 0 1), 36,934° (0 0 4), 48,117° (2 0 0), 54,023° (1 0 5), 55,048° (2 1 1), 62,839° (2 0 4), 68,873° (1 1 6), 70,394° (2 2 0) ve 75,236° (2 1 5). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



Şekil 6.102 6-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu

2θ= 25,372° (1 0 1), 37,897° (0 0 4), 48,110° (2 0 0), 53,955° (1 0 5), 55,072° (2 1 1), 62,694° (2 0 4), 68,932° (1 1 6), 70,411° (2 2 0) ve 75,142° (2 1 5). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).

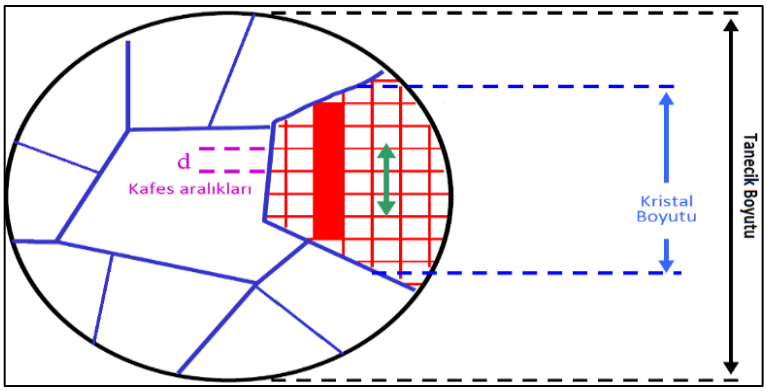


Şekil 6.103 7-TiO_2 nanokompozitinin XRD spektrumu

2θ= 25,346° (1 0 1), 37,879° (0 0 4), 48,002° (2 0 0), 54,039° (1 0 5), 55,054° (2 1 1), 62,704° (2 0 4), 68,824° (1 1 6), 70,314° (2 2 0) ve 75,175° (2 1 5). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).

Sentezlenen saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği (Denklem 6.2) kullanılarak belirlendi. Kristal boyutları, XRD ölçümü sonucu elde edilen en şiddetli pike ait FWHM değerleri kullanılarak hesaplandı. Denklem 6.2'de; λ, Cu-Kα ışıması sonucu elde edilen X-ışınının dalgaboyu (= 0,15418 nm), 0,94 sabit değer, $\beta_{1/2}$ en şiddetli pikin tam tepe noktasından tabana çizilen doğrunun yarısının (FWHM) genişliğinin radyana dönüştürülmesiyle elde edilen açı değeridir, θ kırınım açısı, Bragg açısıdır, Dp ise nanometre cinsinden kristal boyutu olarak tanımlanır. Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin kristal boyutları Çizelge 6.4'de verildi. Nanokompozitlerin kristal boyutu hemen hemen birbirlerine yakın olarak elde edildi. Kristal boyutlar arasında gözlemlenen küçük farklılıklar ftalosiyanin kompleksleri ile titanyumdioksit nanopartiküllerinin etkileşimi ile ilgi olabilmektedir [343]. Partikül boyutu ile kristal boyutu kavramları birbirinden farklıdır. Pek çok kristal bir araya gelerek tanecikleri meydana getirmektedir (Şekil 6.104), bir malzemenin tanecik boyutu µm olabilirken, aynı malzemenin kristal boyutu nm boyutunda olabilmektedir.

$$D_p = \frac{0{,}94\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \qquad (6.2)$$



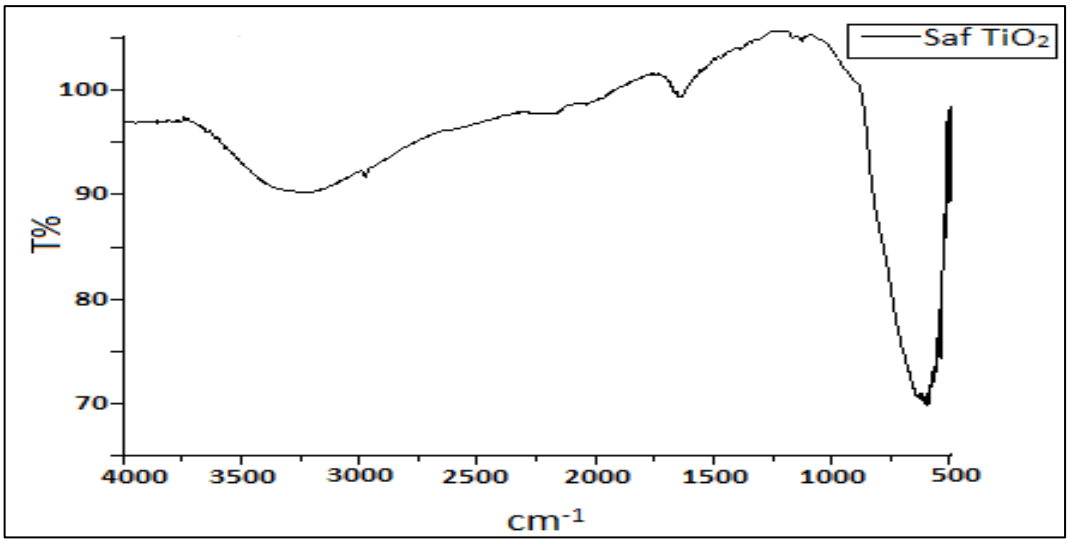
Şekil 6.104 Tanecik boyutu ve kristal boyutu arasındaki ilişki

Çizelge 6.4 Sentezlenen saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin hesaplanan kristal boyut değerleri

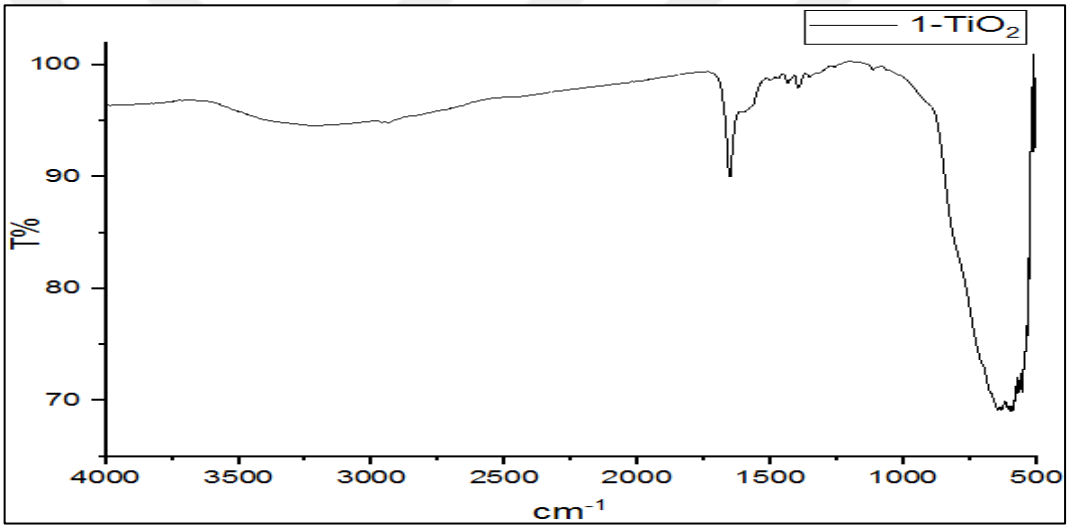
Fotokatalizör	Kristal Boyutu (nm)
Saf TiO_2	19,86
1-TiO_2	43,69
2-TiO_2	8,96
3-TiO_2	16,38
4-TiO_2	15,02
5-TiO_2	33,78
6-TiO_2	16,89
7-TiO_2	16,90

6.4.2 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin FTIR Analizleri

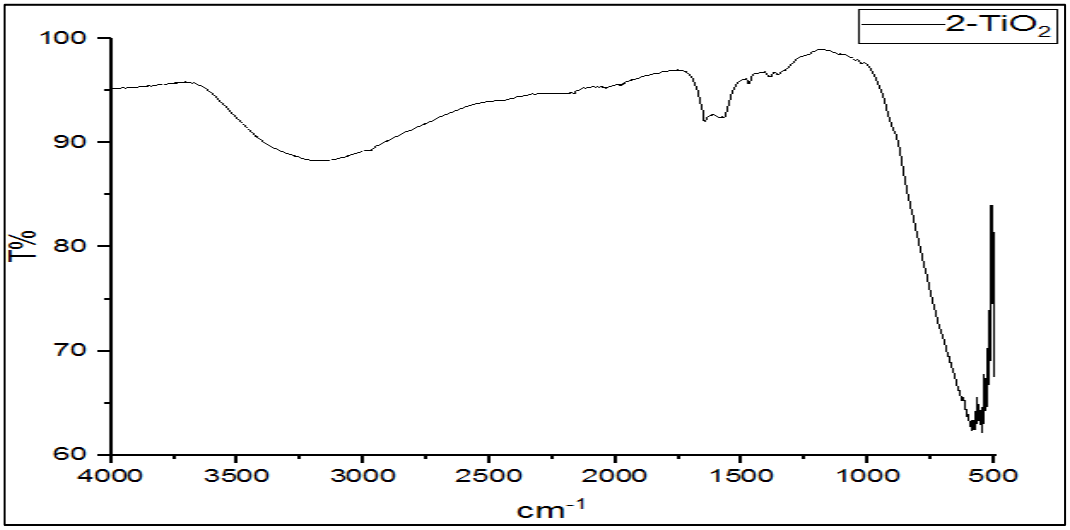
Ayrıca, sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin ve saf TiO_2 yapılarının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanıldı. Saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin FTIR spektrumları aşağıda yer almaktadır. Spektrumlar incelendiğinde 500-600 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan pikler, Ti-O ve Ti-O-Ti bağlanmasına aittir ve TiO_2 yapısının meydana geldiği kanıtlandı [344]. Ek olarak, 1630 cm^{-1} civarında gözlenen pik Ti-OH grubunun varlığını göstermektedir. 3300 cm^{-1} civarında gözlenen yayvan pik ftalosiyanin yapısında bulunan karboksil gruplarına aittir. Tüm sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, 3040-2950 cm^{-1} civarında gözlenen pikler aromatik ve alifatik CH gruplarının varlığını, 1600-1490 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C=C gruplarının varlığını ve 1450 cm^{-1} civarında gözlenen pikler ise C-O-C gruplarının varlığını göstermektedir. Bu piklerin spektrumda gözlenmesi ftalosiyanin komplekslerinin TiO_2 yüzeyinde bulunduğunu desteklemektedir.



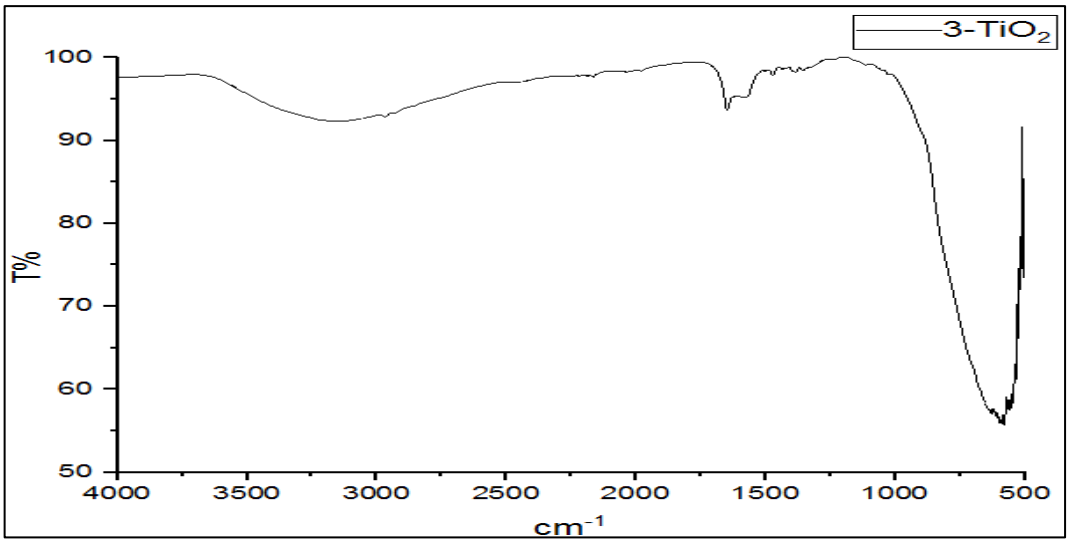
Şekil 6.105 Saf-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu



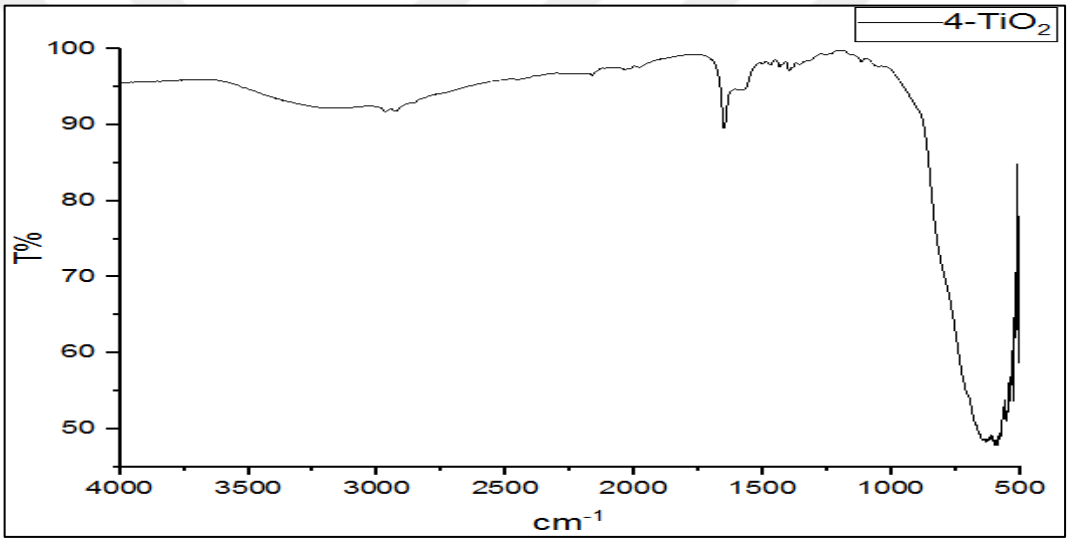
Şekil 6.106 1-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu



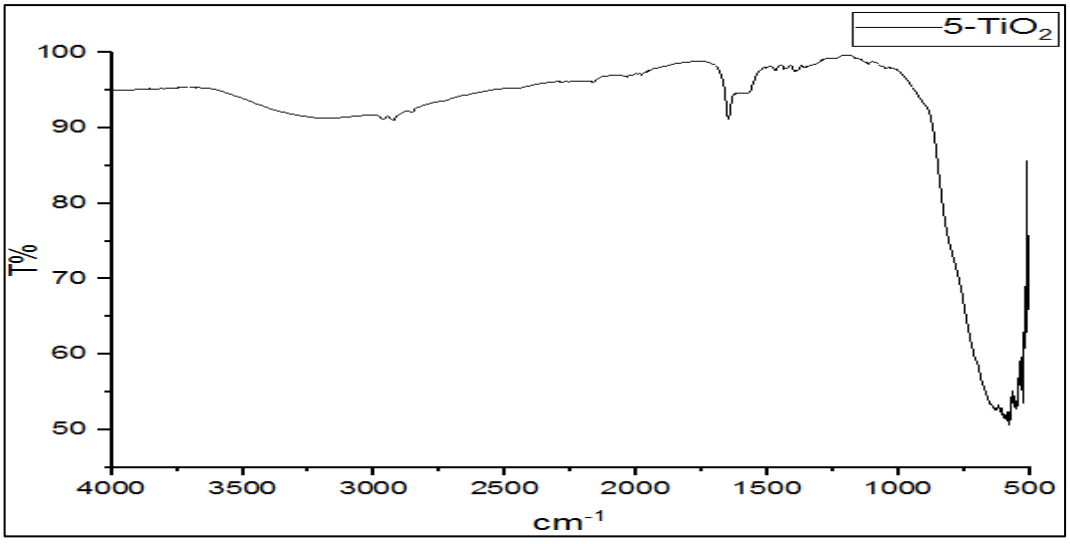
Şekil 6.107 2-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu



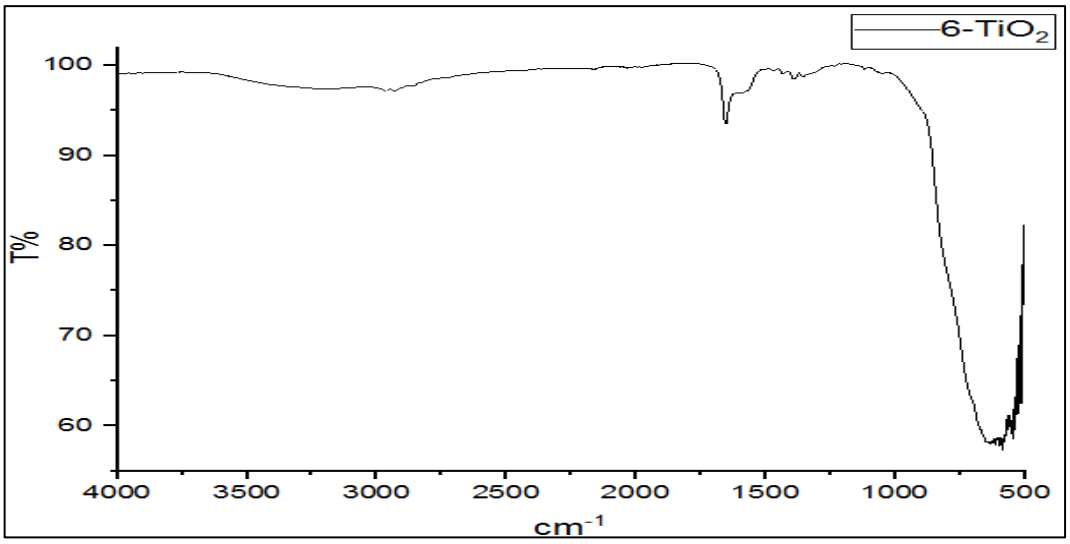
Şekil 6.108 3-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu



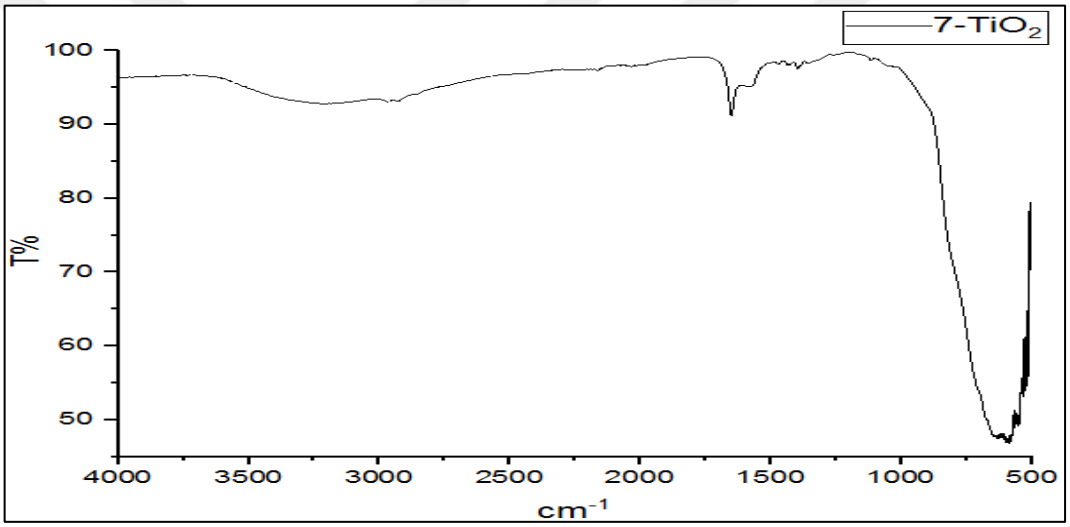
Şekil 6.109 4-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu



Şekil 6.110 5-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu



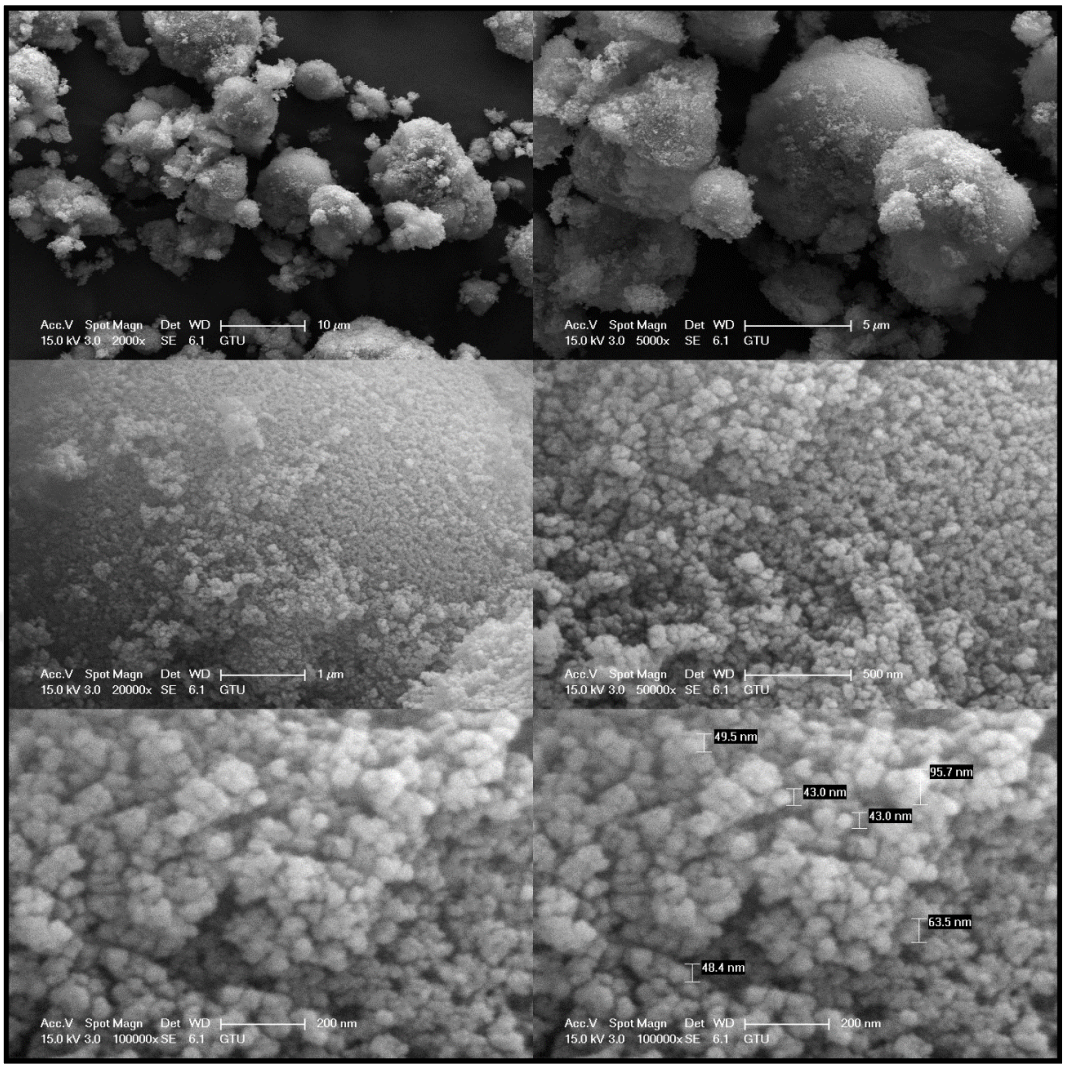
Şekil 6.111 6-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu



Şekil 6.112 7-TiO_2 nanokompozitinin FTIR spektrumu

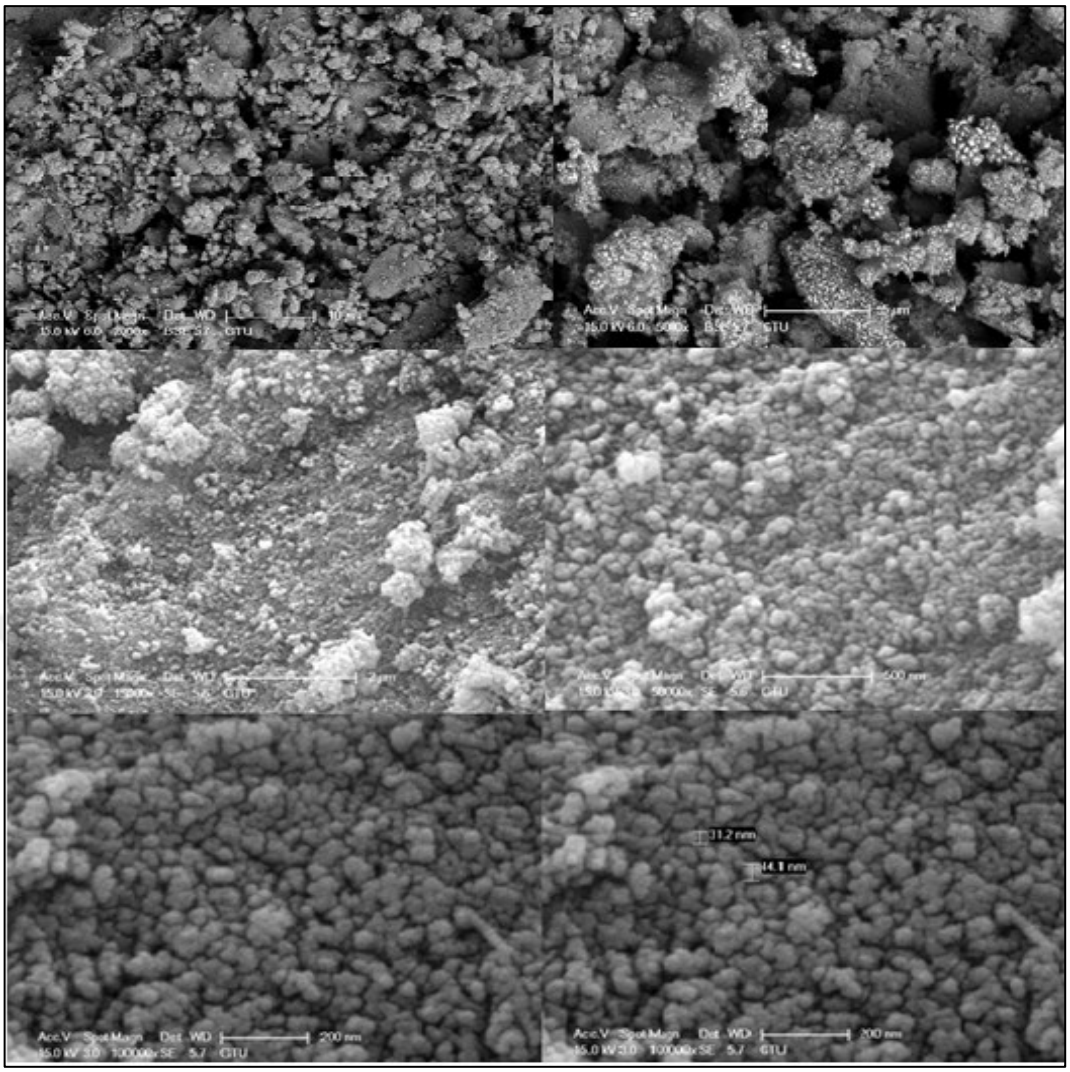
6.4.3 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin FEG-SEM Analizleri

Farklı büyütme oranlarında (5000X-100000X aralığında) FEG-SEM analizleri saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemlemek, yüzey özelliklerini incelemek için gerçekleştirildi. Saf TiO_2'nin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin homojen olduğu, yüzeyde yer alan grupların küresel olarak kümeler halinde bulunduğu gözlemlendi. Pc-TiO_2 nanokompozitlerin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ise, tüm nanokompozit numunelerinin yüzey özelliklerinin birbirlerine benzerlik gösterdiği, parçacıkların homojen olarak dağıldığı, saf TiO_2 yüzeylerinden farklı olarak ise ftalosiyanin komplekslerinin varlığından dolayı yüzeye tutunan parçacıkların varlığı gözlemlendi.



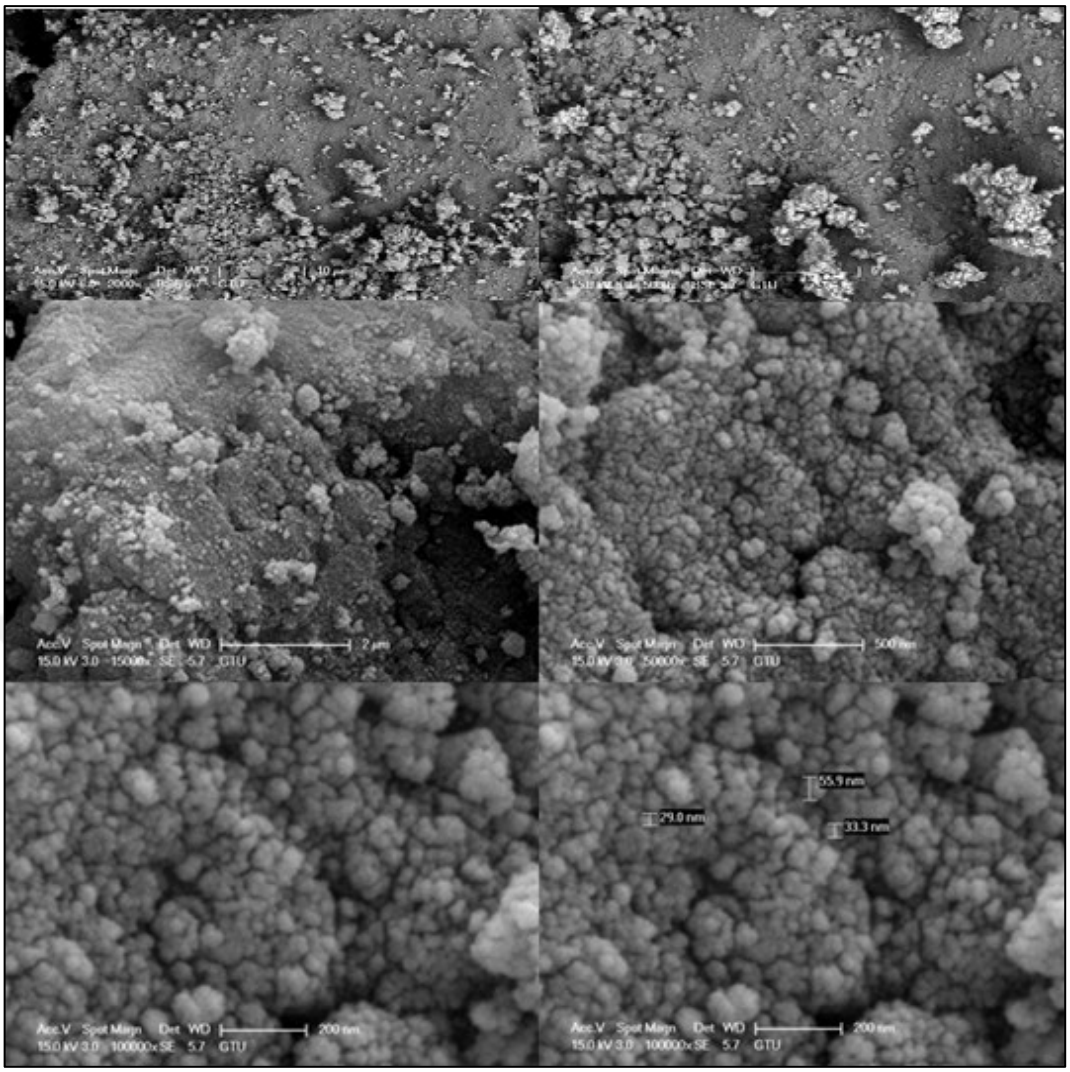
Şekil 6.113 Saf-TiO_2'nin FEG-SEM görüntüleri

Saf-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 43-63,5 nm aralığında olduğu tespit edildi.



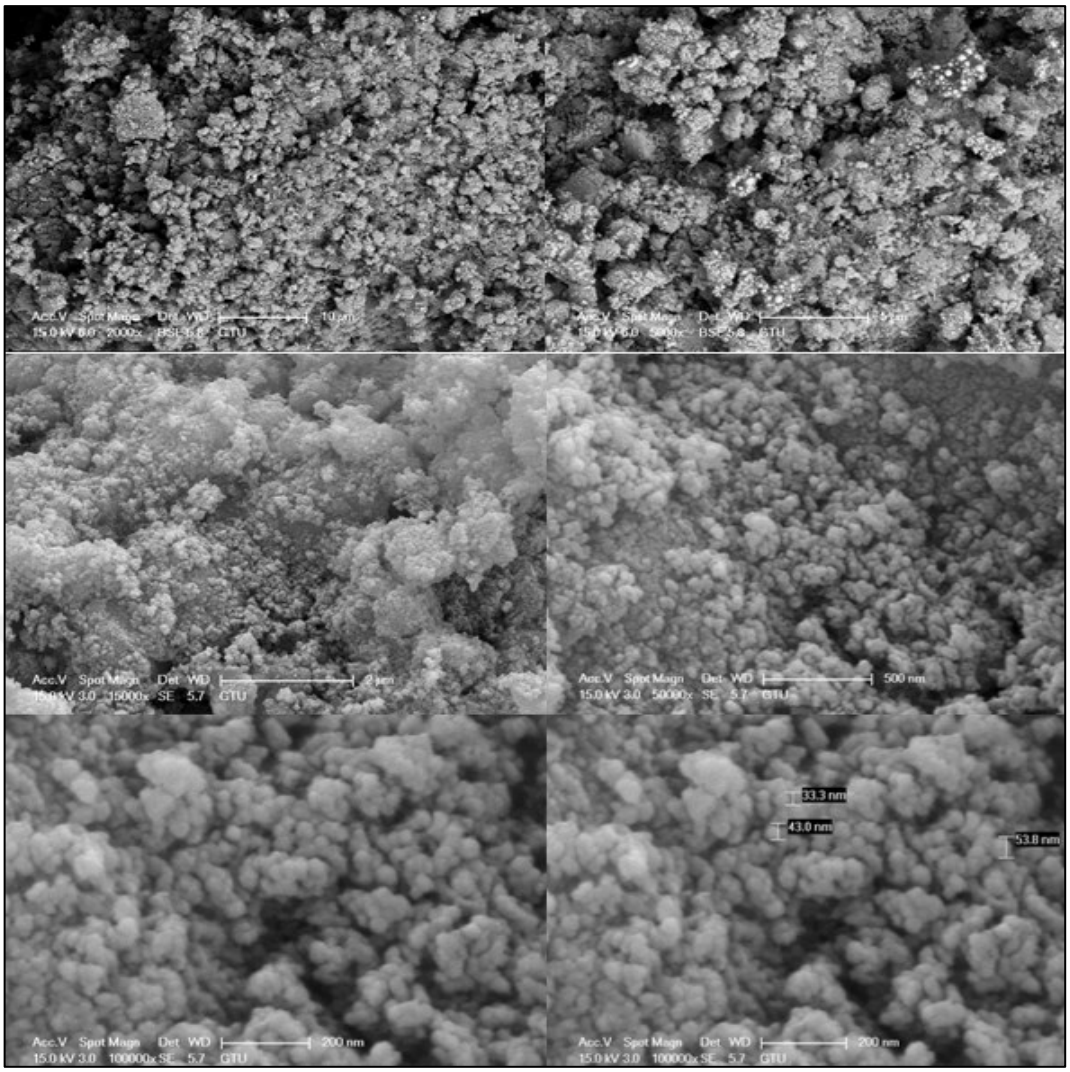
Şekil 6.114 1-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

1-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 31,2-41,4 nm aralığında olduğu tespit edildi.



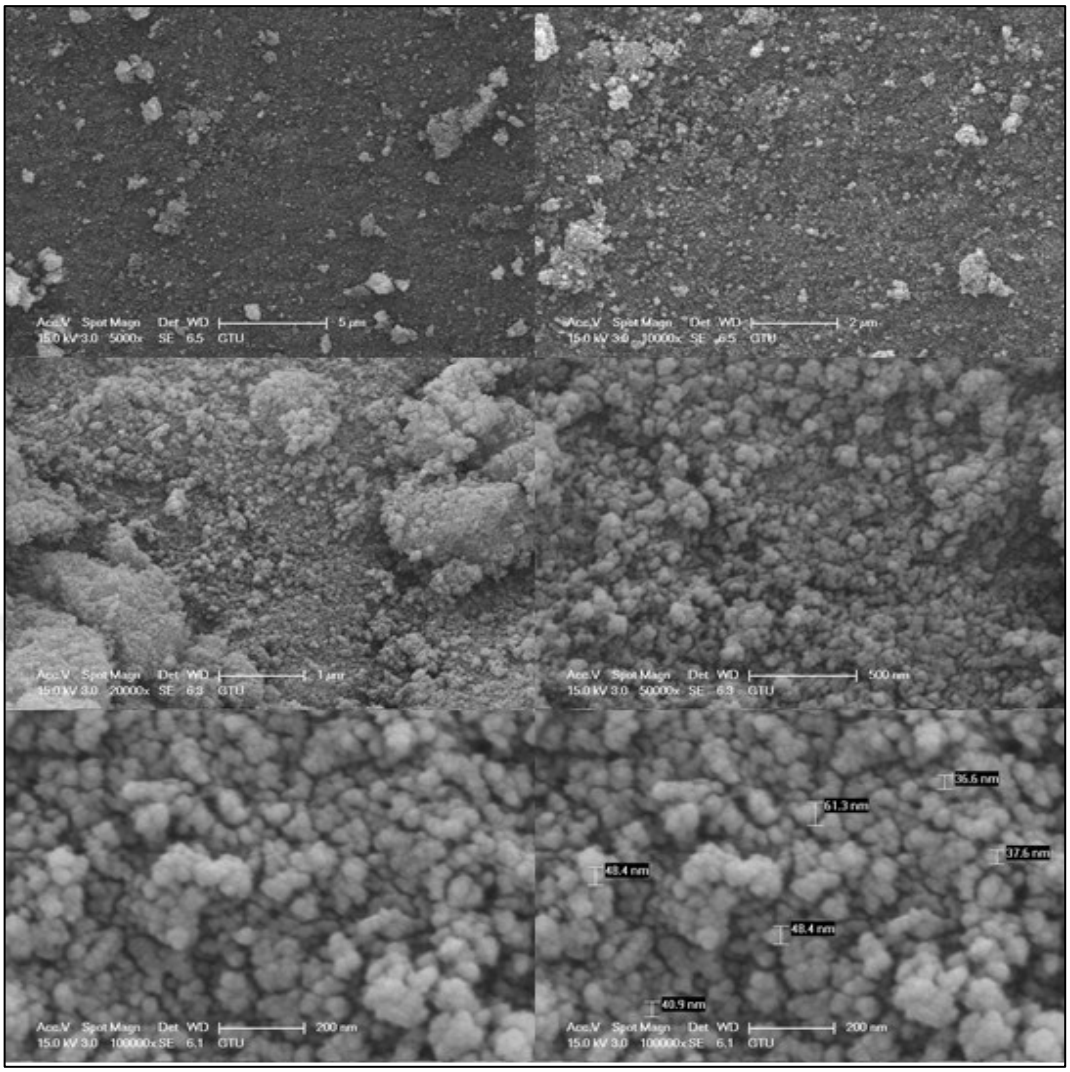
Şekil 6.115 2-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

2-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 29,0-55,9 nm aralığında olduğu tespit edildi.



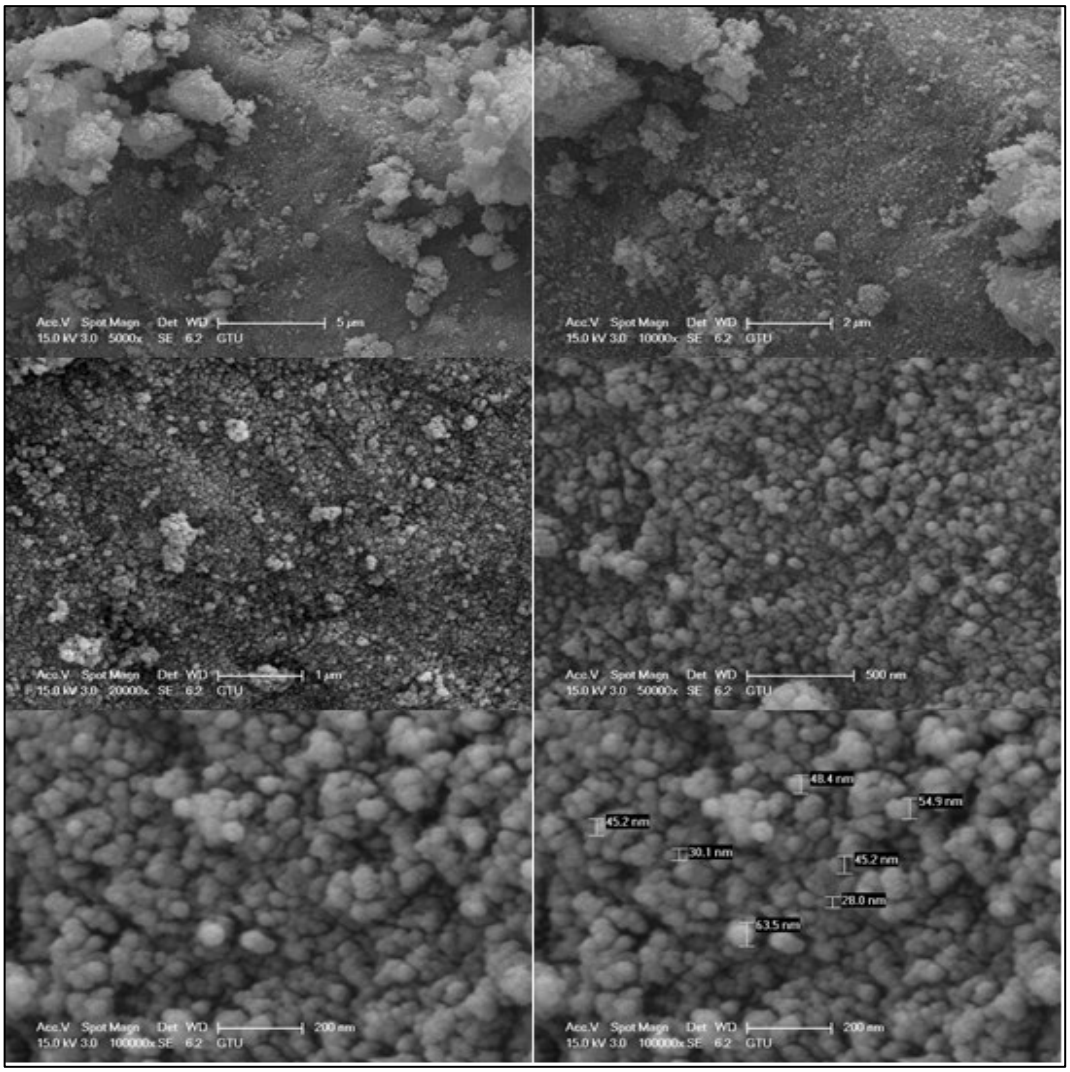
Şekil 6.116 3-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

3-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 24,7-42,0 nm aralığında olduğu tespit edildi.



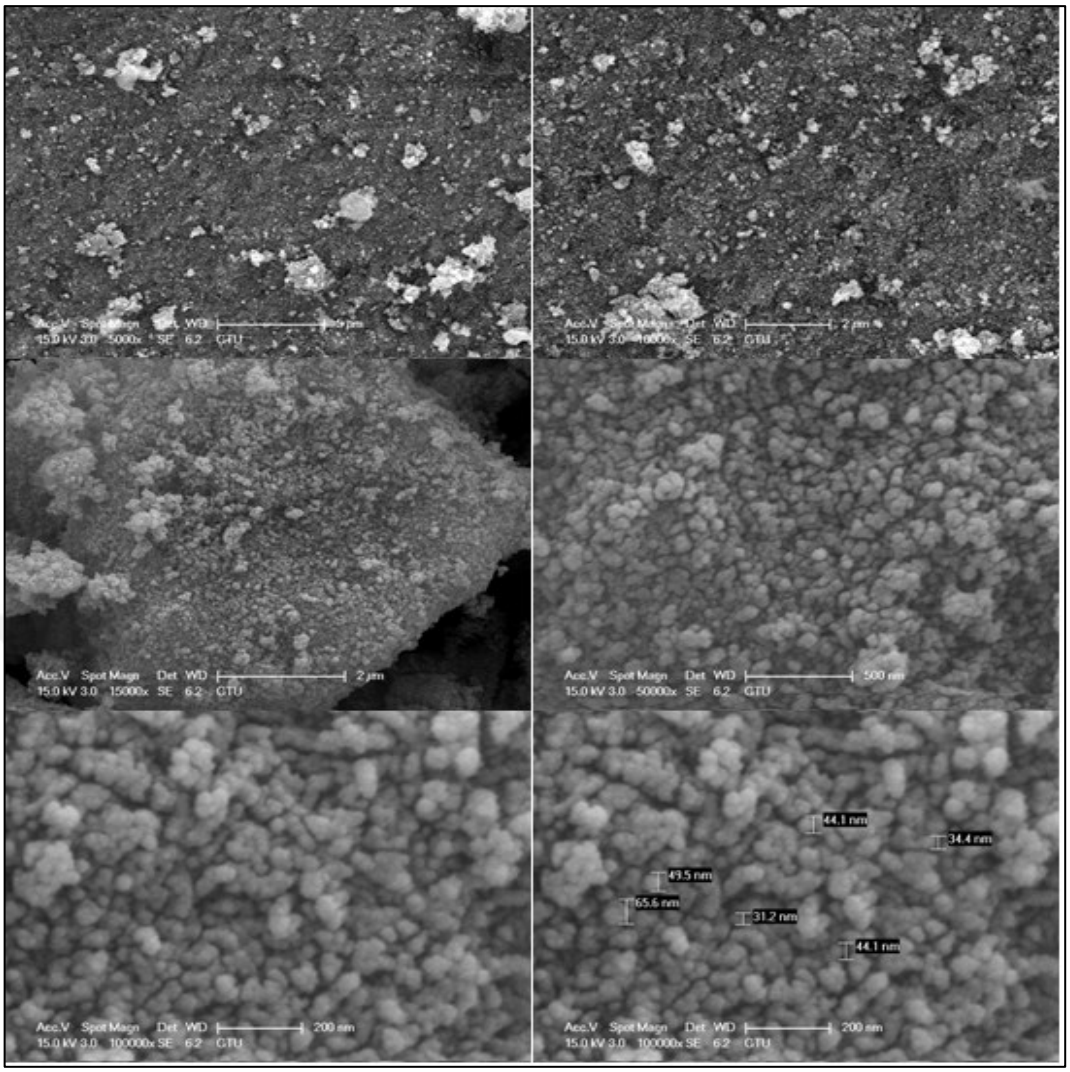
Şekil 6.117 4-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

4-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 32,3-67,8 nm aralığında olduğu tespit edildi.



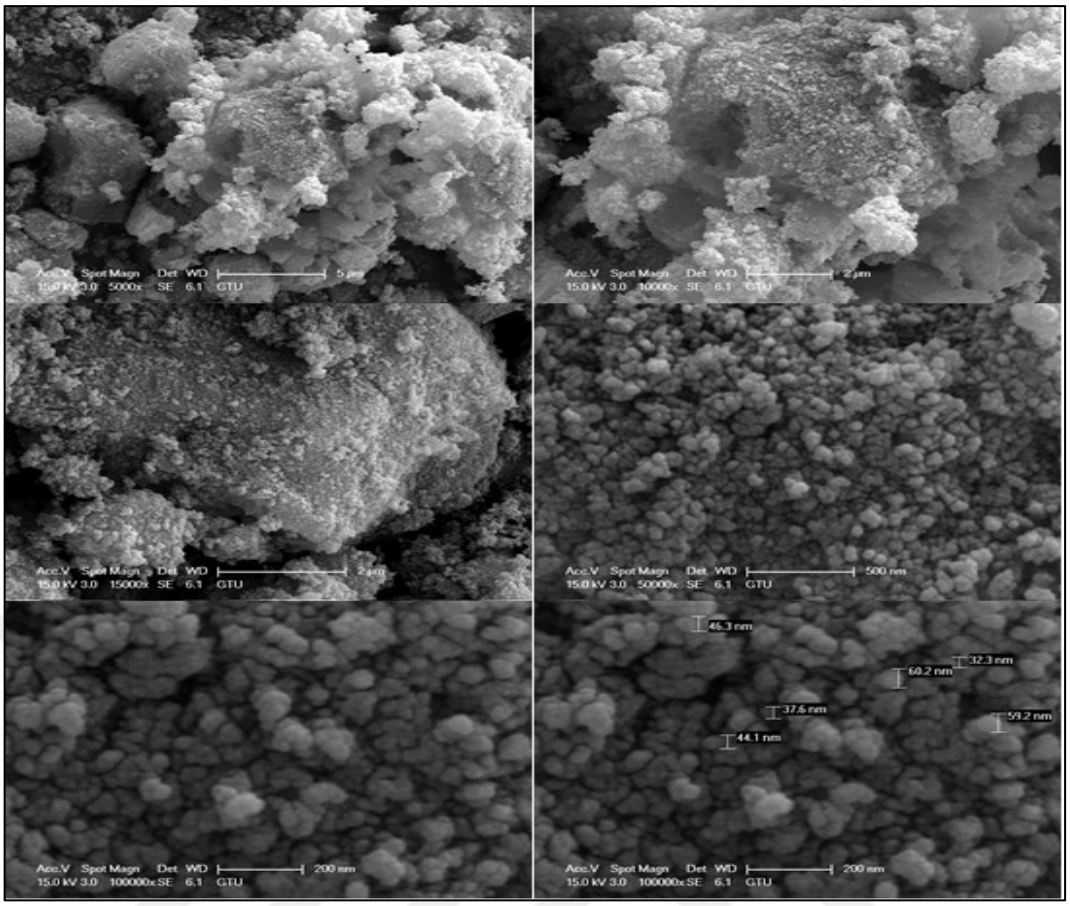
Şekil 6.118 5-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

5-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 28,0-63,5 nm aralığında olduğu tespit edildi.



Şekil 6.119 6-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

6-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 31,2-65,6 nm aralığında olduğu tespit edildi.

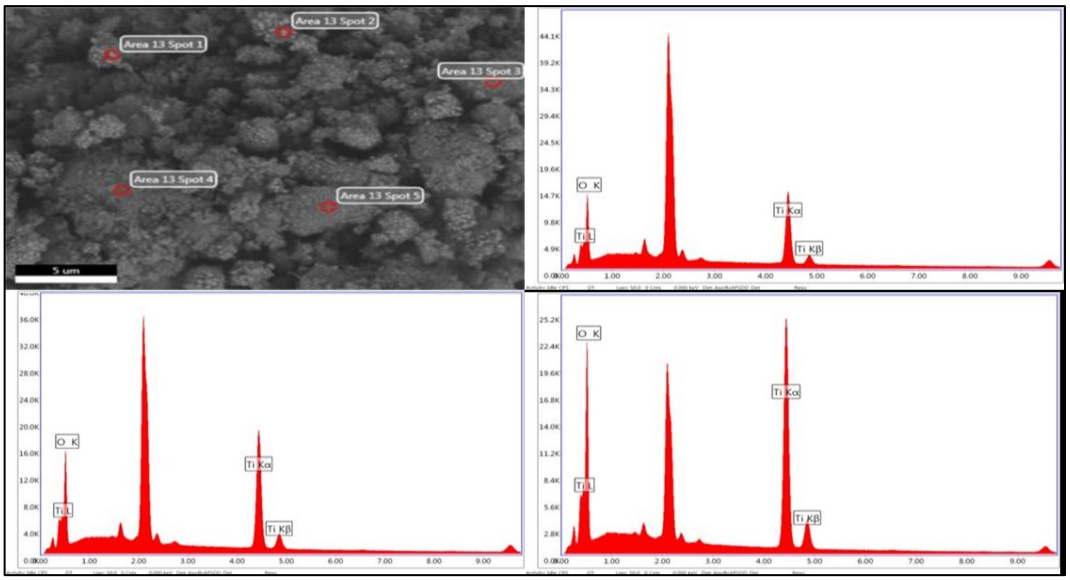


Şekil 6.120 7-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

7-TiO_2 nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 29,0-64,5 nm aralığında olduğu tespit edildi.

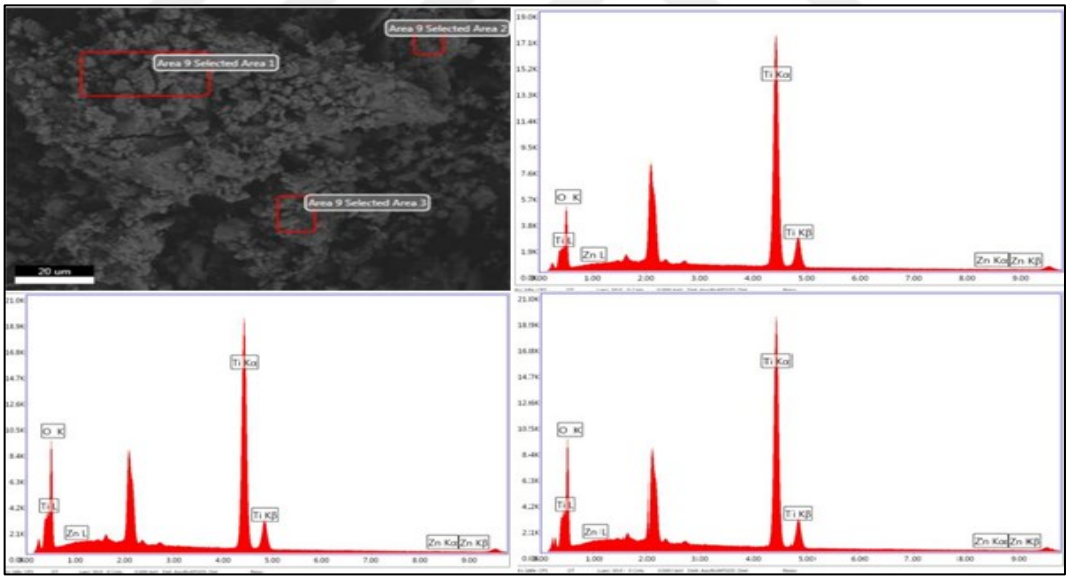
6.4.4 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin EDX Analizleri

EDX analizleri gerçekleştirilerek ftalosiyanin kompleksinin TiO_2 yüzeyinde tutulup tutulmadığı hakkında bilgi edilinebilir. Sentezlenen saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin element içeriğini saptamak için gerçekleştirilen EDX spektrumları aşağıda yer almaktadır. EDX ile saf TiO_2 numunesinin 5 farklı bölgesi incelendiğinde Ti ve O elementlerine ait piklerin varlığı bulundu ve ayrıca başka bir elemente ait pik varlığı görülmedi. Pc-TiO_2 nanokompozitlerin EDX spektrumları incelendiğinde ise Ti ve O elementlerinin pikleri ile birlikte ftalosiyanin halkasının içerdiği (1-TiO_2 için Zn, 2-TiO_2 için Co, 3-TiO_2 için Cu, 4-TiO_2 için Ti, 5-TiO_2 için Zn, 6-TiO_2 için Co ve 7-TiO_2 için Ti) metale ait pikler gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki tüm Pc-TiO_2 nanokompozitleri ftalosiyanin ihtiva etmektedir.



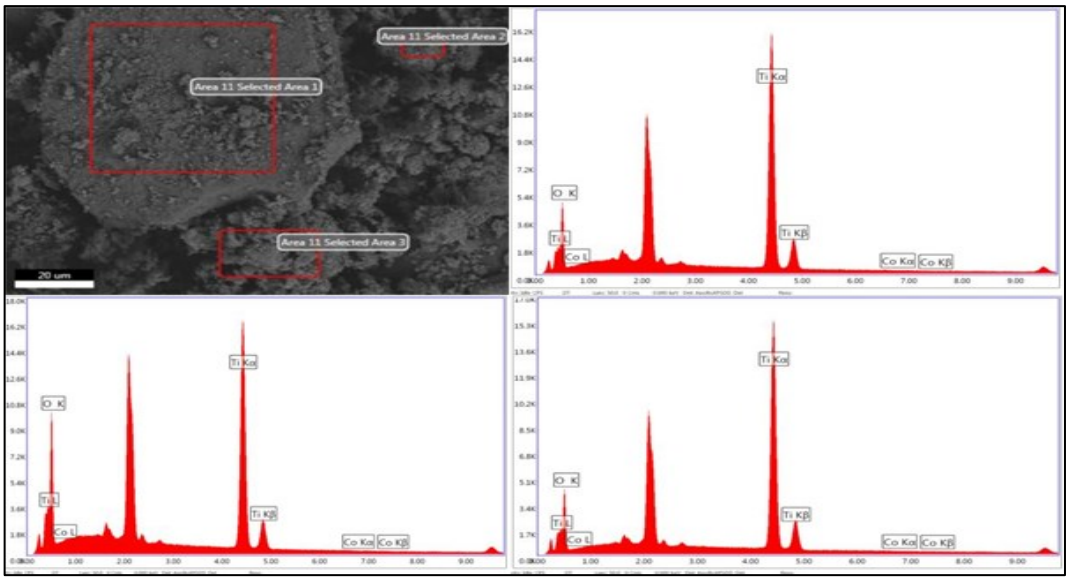
Şekil 6.121 Saf TiO_2'nin EDX spektrumları

Saf-TiO_2'ye ait farklı bölgeler üzerinde yapılan analizler sonucunda yapıda sadece Ti ve O elementleri olduğu gözlemlendi.



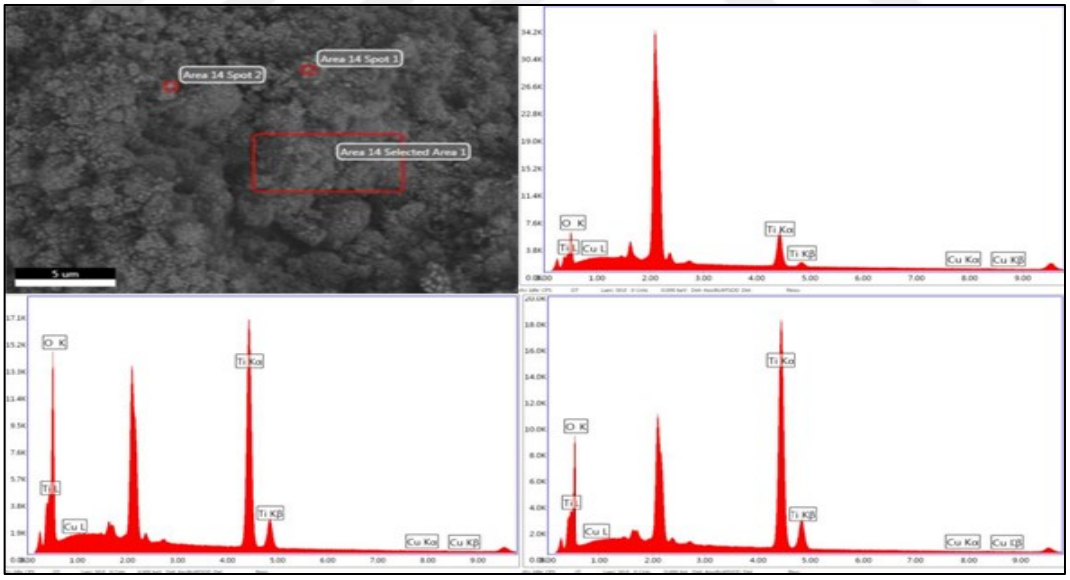
Şekil 6.122 1-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

1-TiO_2'ye ait farklı bölgeler üzerinde yapılan analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Zn elementi varlığı da tespit edildi. Farklı alanlardan elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



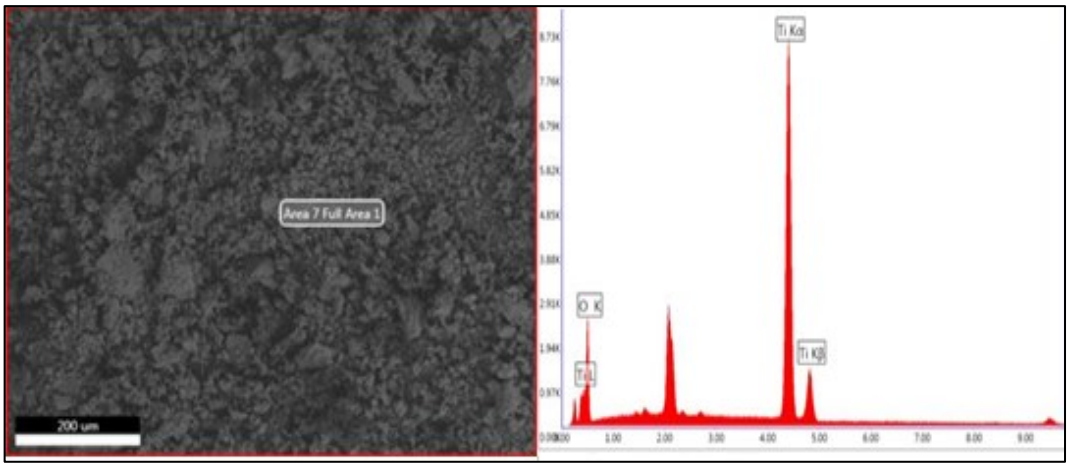
Şekil 6.123 2-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

2-TiO_2'ye ait farklı bölgeler üzerinde yapılan analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Co elementi varlığı da tespit edildi. Farklı alanlardan elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



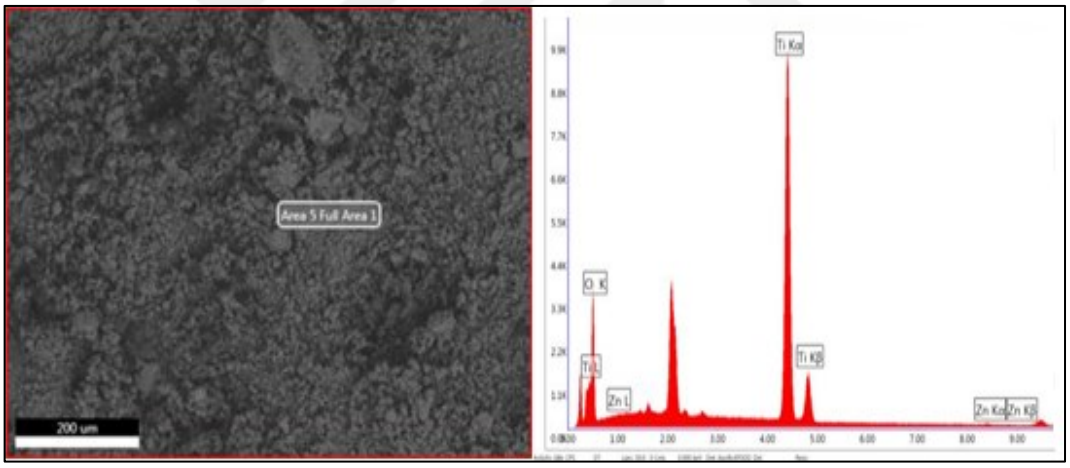
Şekil 6.124 3-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

3-TiO_2'ye ait farklı bölgeler üzerinde yapılan analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Cu elementi varlığı da tespit edildi. Farklı alanlardan elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



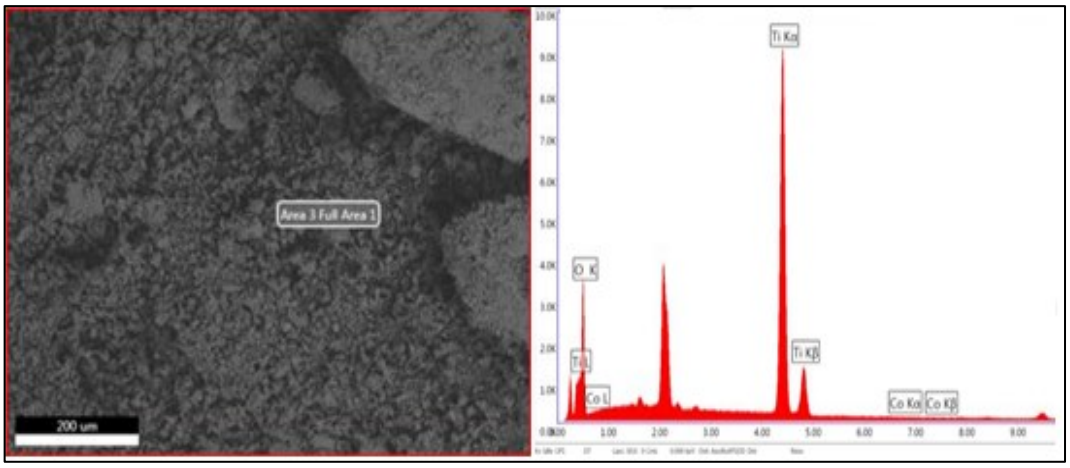
Şekil 6.125 4-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

4-TiO_2'ye ait analiz sonucunda yapıda Ti ve O elementleri tespit edildi (4-TiO_2'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, faklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



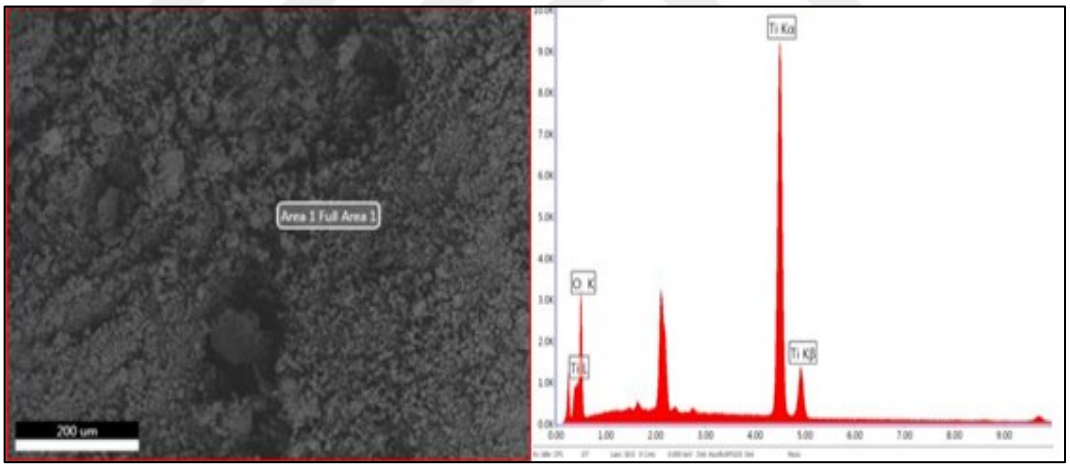
Şekil 6.126 5-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

5-TiO_2'ye ait analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Zn elementi varlığı da tespit edildi (5-TiO_2'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, faklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



Şekil 6.127 6-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

6-TiO_2'ye ait analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Co elementi varlığı da tespit edildi (6-TiO_2'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, faklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.

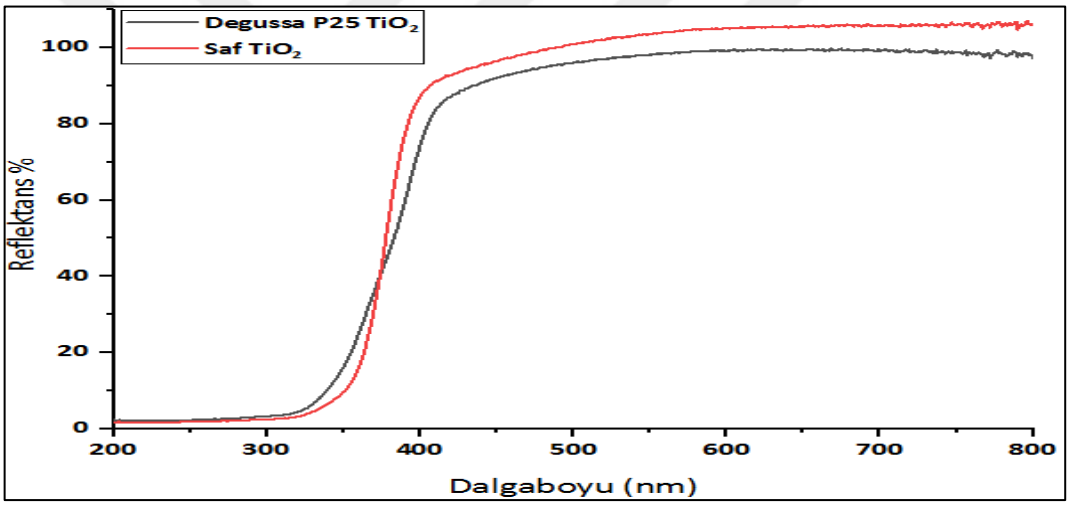


Şekil 6.128 7-TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

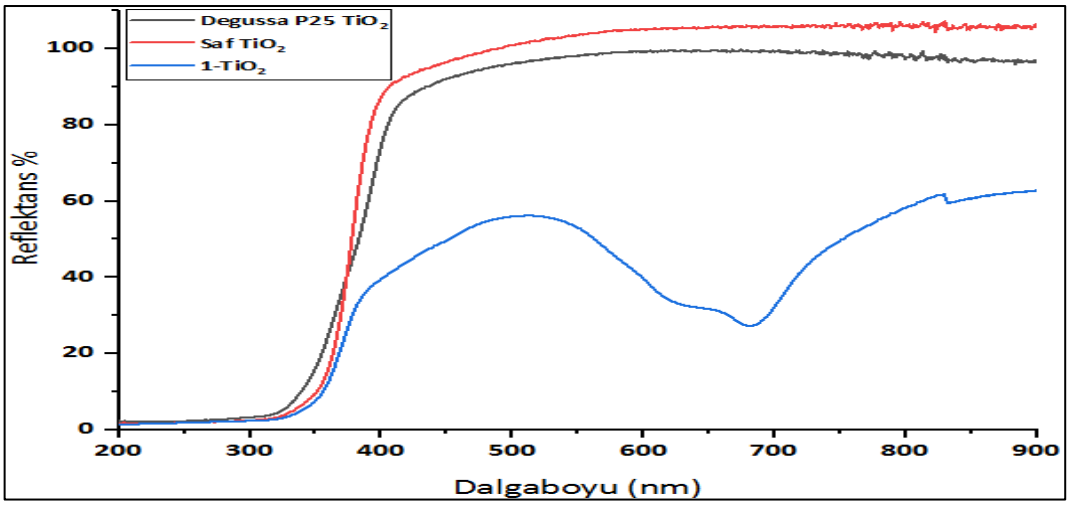
7-TiO_2'ye ait analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri tespit edildi (7-TiO_2'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, faklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.

6.4.5 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin UV-DRS Analizleri

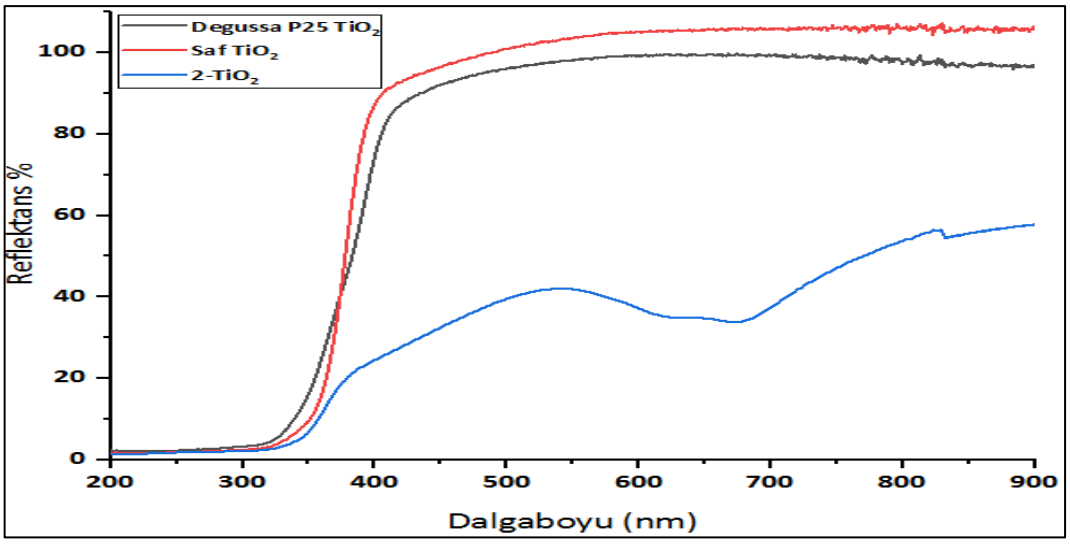
Sentezlenen saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin ışığı soğurma özelliklerinin incelenmesi amacıyla UV-DRS spektroskopisi kullanılarak analizler yapıldı ve elde edilen spektrumlar aşağıda yer almaktadır. Saf TiO_2 görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon göstermez, bu durum TiO_2'nin band enerjisinin büyük olmasından kaynaklanmaktadır (3,2 eV). Tüm Pc-TiO_2 nanokompozitlerin UVDRS spektrumları incelendiğinde, saf TiO_2'den farklı olarak Q band absorpsiyon spektrumu ile ilgili 600-700 nm aralığında bir absorpsiyon bantına sahip oldukları görülmektedir. Q band absorpsiyonu ilgili konjuge moleküllerin π→π* geçişlerine dayandırılır [345]. Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin görünür bölgede ışık absorplama yeteneğinin artması ile hazırlanan nanokompozitler görünür bölge ışığına duyarlı hale geldiği söylenebilir.



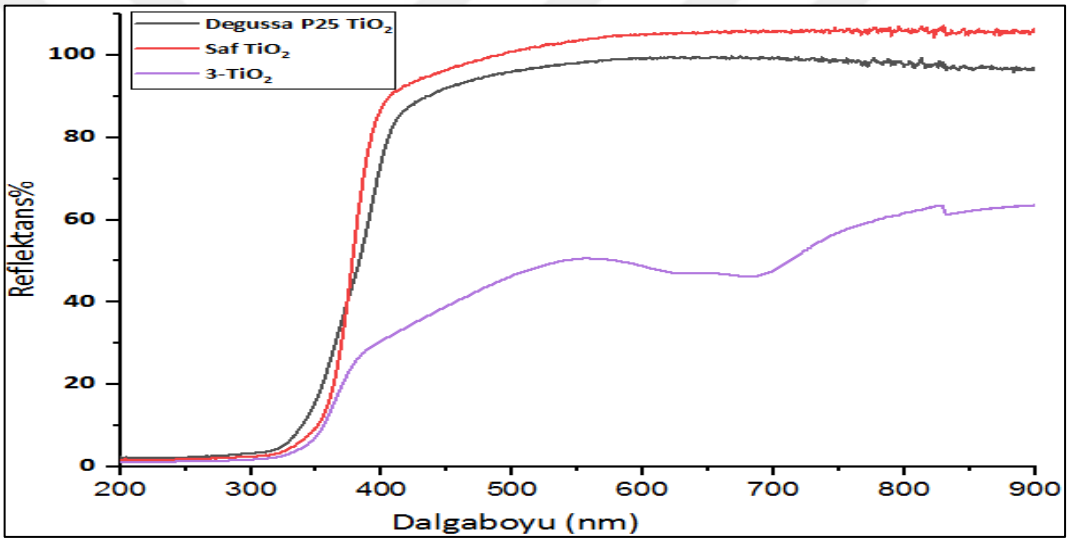
Şekil 6.129 Degussa P-25 ve Saf TiO_2'nin UVDRS spektrumları



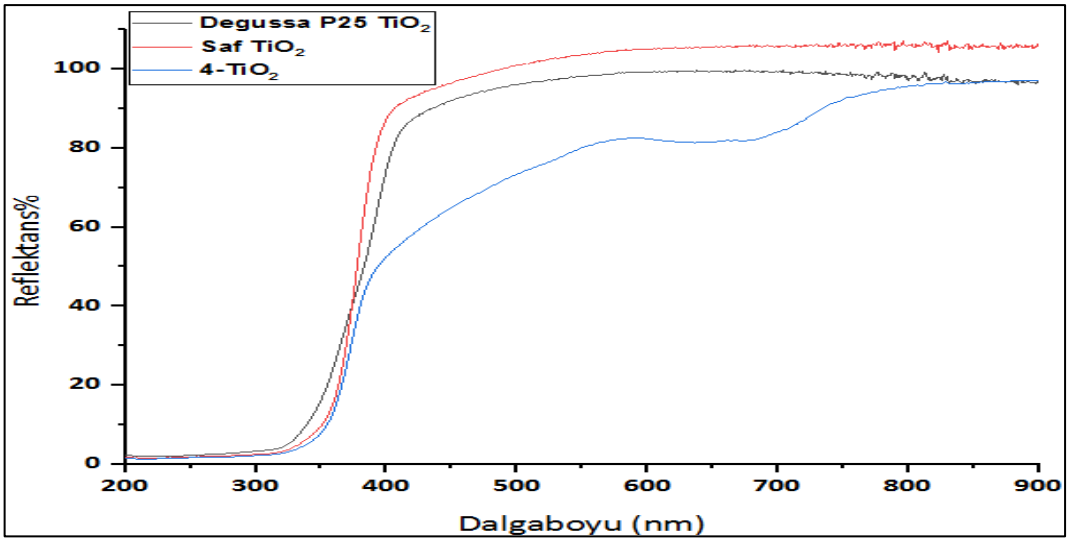
Şekil 6.130 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 1-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



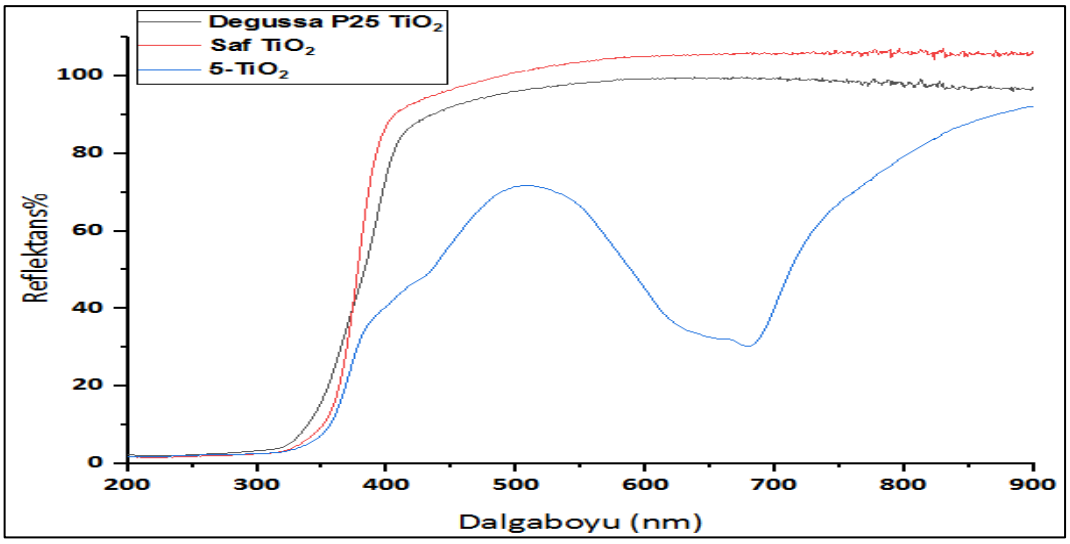
Şekil 6.131 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 2-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



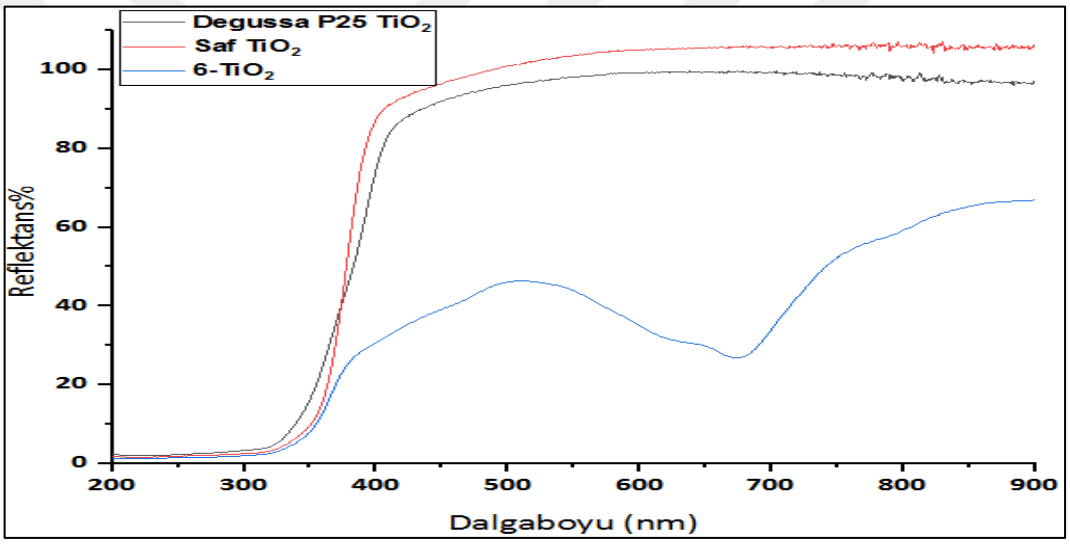
Şekil 6.132 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 3-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



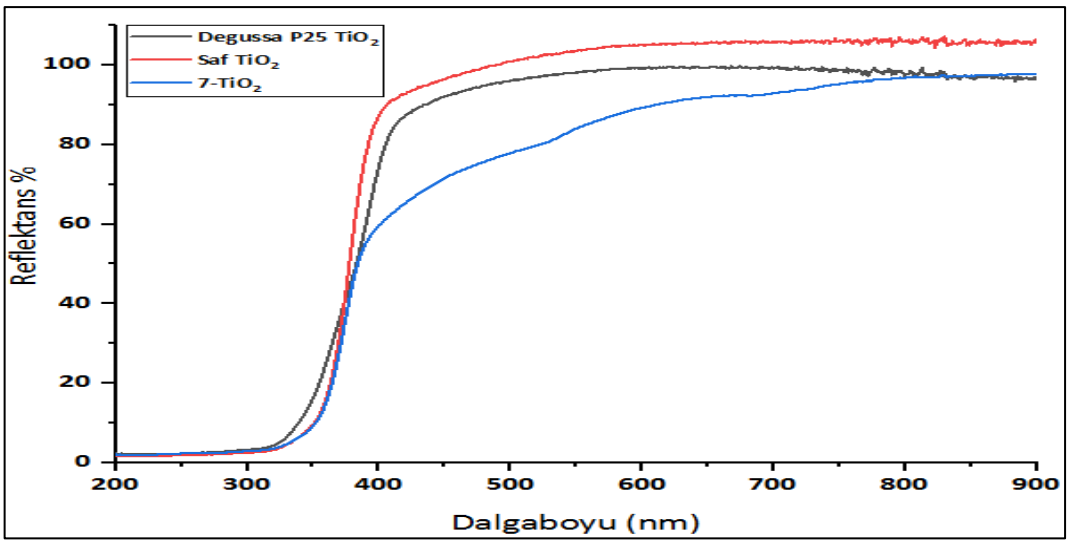
Şekil 6.133 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 4-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



Şekil 6.134 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 5-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları

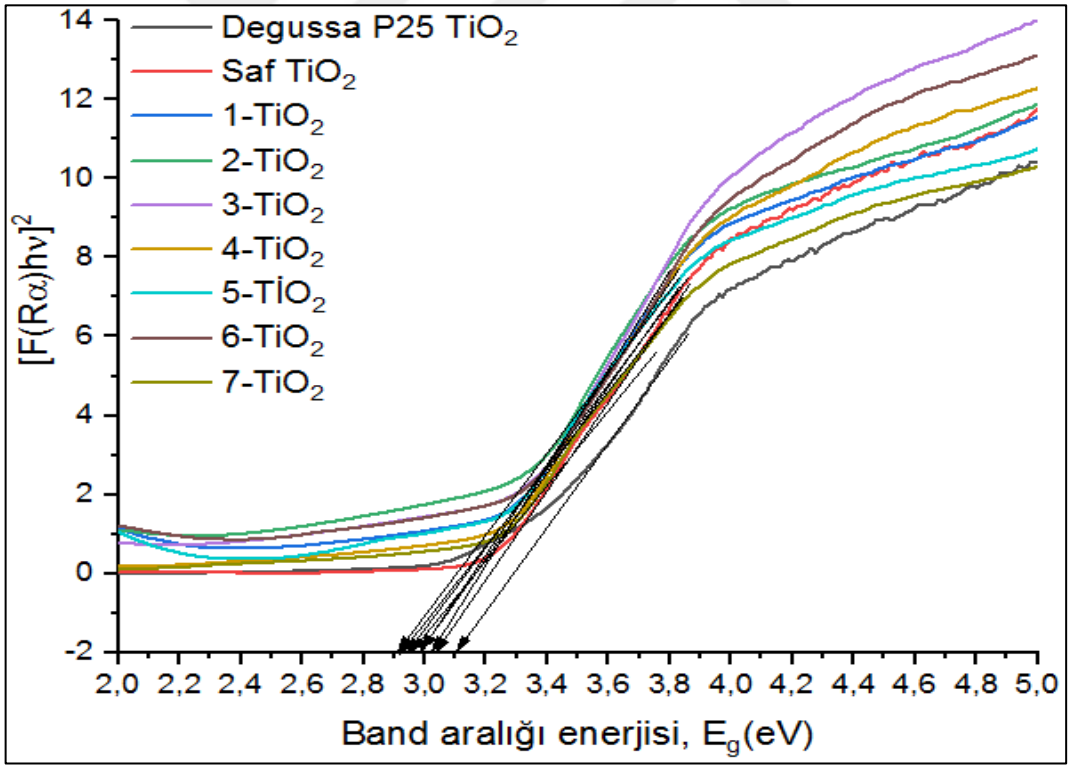


Şekil 6.135 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 6-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



Şekil 6.136 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 7-TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları

Sentezlenen tüm Pc-TiO_2 nanokompozitlerin UVDRS spektrumları kullanılarak bant boşluk enerjileri hesaplandı (Şekil 6.137). Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen tüm Pc-TiO_2 nanokompozitlerin bant boşluk enerjilerinin saf TiO_2'nin bant boşluk enerjisinden küçük olduğu tespit edildi. Bant boşluk enerjileri Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak bulundu. UVDRS spektrumundan elde edilen veriler Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak absorbans-enerji formatına dönüştürüldü ve absorpsiyon eğrisinin dönüm noktasına çizilen teğetin x-eksenini kestiği noktadan bant boşluk enerji değerlerini okundu [346]. İlgili bant boşluk enerjileri Çizelge 6.5'de gösterildi. Sentezlenen tüm Pc-TiO_2 nanokompozitlerin kristal boyutları ve faz bileşimleri birbirlerine çok yakındı, bu nedenle bant boşluk enerji değerleri de birbirlerine yakın çıktı. Sentezlenen tüm Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin bant boşluk enerjilerinin saf TiO_2'den düşük çıkması ile nanokompozitlerin daha düşük enerjili fotonlardan etkin olarak yararlanabileceği ve görünür bölge ışık ile daha etkin olacağı sonucuna varıldı.



Şekil 6.137 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin Kubelka-Munk fonksiyonuna dönüştürülmüş eğrileri

Çizelge 6.5 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin bant boşluk enerjileri

Fotokatalizör	Bant boşluk enerjisi (eV)
Degussa TiO_2	3,10
Saf TiO_2	3,23
1-TiO_2	2,82
2-TiO_2	2,78
3-TiO_2	2,87
4-TiO_2	2,83
5-TiO_2	2,77
6-TiO_2	3,02
7-TiO_2	3,01

Çizelge 6.5'de sentezlenen saf TiO_2 ve Pc-TiO_2 nanokompozitlerin bant boşluk enerjilerini yer almaktadır. Çizelge 6.5'de yer alan değerler incelendiğinde görülmektedir ki, saf TiO_2'nin bant boşluk enerjisi anataz TiO_2'nin bant boşluk enerjisi ile hemen hemen aynı değere sahiptir. Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin bant boşluk enerjileri ise saf TiO_2'ye göre daha düşük çıkmıştır. En düşük bant boşluk enerjisine 5-TiO_2 (2,77 eV) nanokompoziti sahipken, en yüksek bant boşluk enerjisine ise 6-TiO_2 (3,02 eV) nanokompoziti sahiptir. Diğer Pc-TiO_2 nanokompozitleri ise bu iki nanokompozitin bant boşluk enerjileri arasında bir değere sahiptir. Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin bant boşluk enerjilerinin düşmesi görünür bölge dalgaboyuna sahip ışık ile aktivasyonunun sağlanabileceği sonucunu ortaya koymaktadır.

6.4.6 TiO_2 ve Pc-TiO_2 Nanokompozitlerin BET Yüzey Alan Analizleri

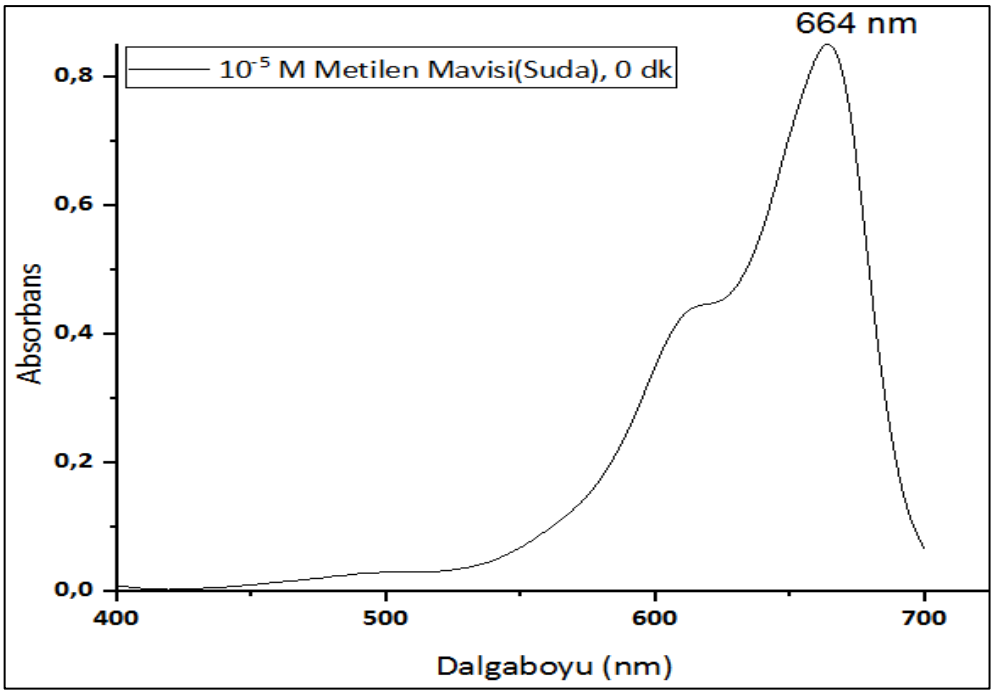
Sentezlenen tüm Pc-TiO_2 nanokompozitler ile saf TiO_2'nin yüzey alan özelliklerinin belirlenmesi için BET (Brunauer–Emmett–Teller) tekniği kullanıldı. Yüzey alanı analizi gerçekleştirilecek numune ilk olarak vakum altında 200 ^oC'de 12 saat boyunca gazdan giderme (degas işlemi) işlemine tabi tutuldu. Sonrasında analizi yapılacak olan numune cihaza verildi ve azot gazının 77 K sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyon temeline dayanarak ölçümler yapıldı. Ayrıca BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu ile tüm sentezlenen nanokompozitlerin toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları tespit edildi. İlgili maddelere ait BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları Çizelge 6.6'da verildi. Çizelge 6.6'da yer alan değerler incelendiğinde, sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerinin yüzey alanlarının saf TiO_2'den yüksek çıkması

fotokatalitik süreçte nanokompozitlerin katalizör olarak daha etkin rol alacaklarının göstergesidir. Sentezlenen fotokatalizörlerin gözenek hacimlerinin saf TiO_2'ye kıyasla azalması ise hidrotermal metot ile sentezlenen fotokatalizörde ftalosiyanin komplekslerinin gözenekleri kısmen kapatarak gözenek hacminin düşmesine neden olduğu ile açıklanabilir.

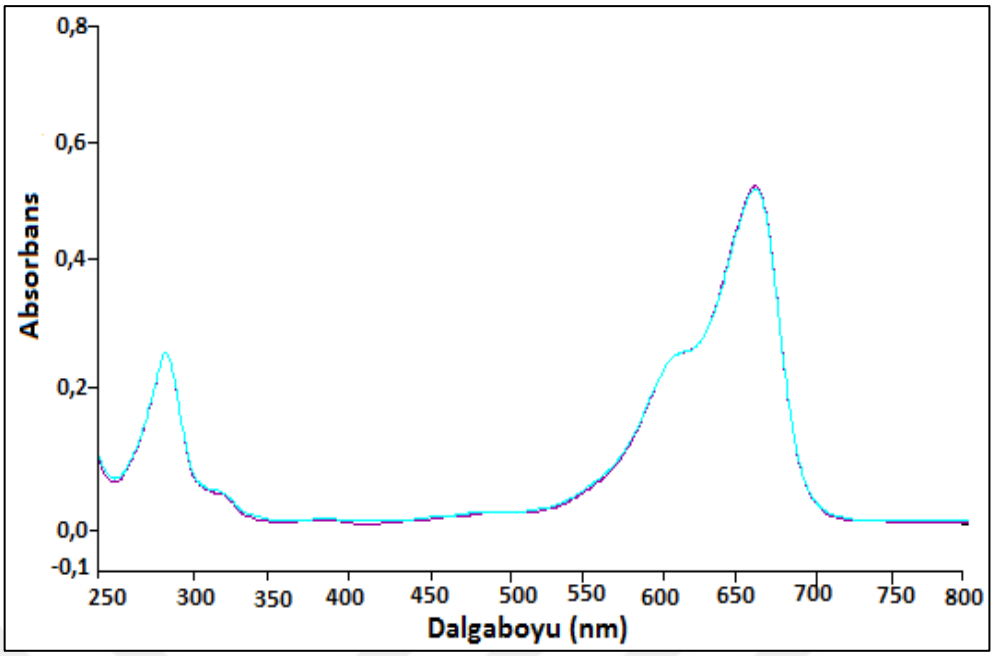
Çizelge 6.6 Sentezlenen Pc-TiO_2 nanokompozitlerin ve saf TiO_2'nin BET analiz sonuçları

Fotokatalizör	**S_{BET} Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Gözenek Boyutu (nm)**	**Gözenek Hacmi (cm^3/g)**
Saf TiO_2	84,148	10,12	0,45
1-TiO_2	87,53	11,07	0,24
2-TiO_2	184,02	6,59	0,30
3-TiO_2	131,66	9,39	0,31
4-TiO_2	98,97	12,38	0,30
5-TiO_2	98,56	11,49	0,28
6-TiO_2	101,0	15,39	0,39
7-TiO_2	97,25	11,88	0,29

6.5 Pc-TiO_2 Nanokompozitler İle Organik Molekülün Fotoparçalanma Çalışması

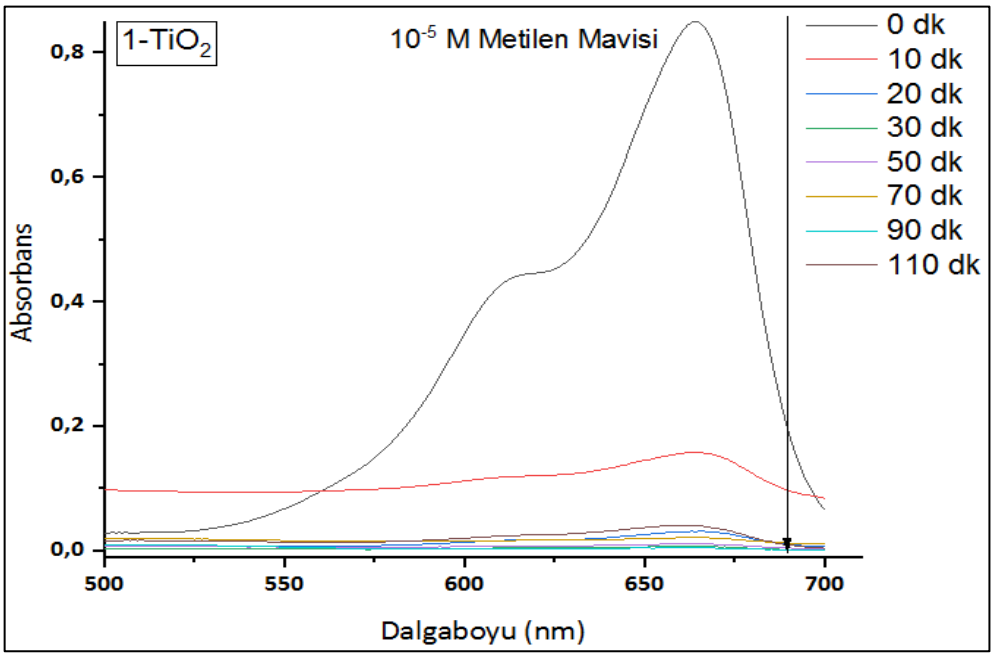


Şekil 6.138 Metilen mavisinin 10^{-5} M sulu çözeltisinin UV-Vis spektrumu



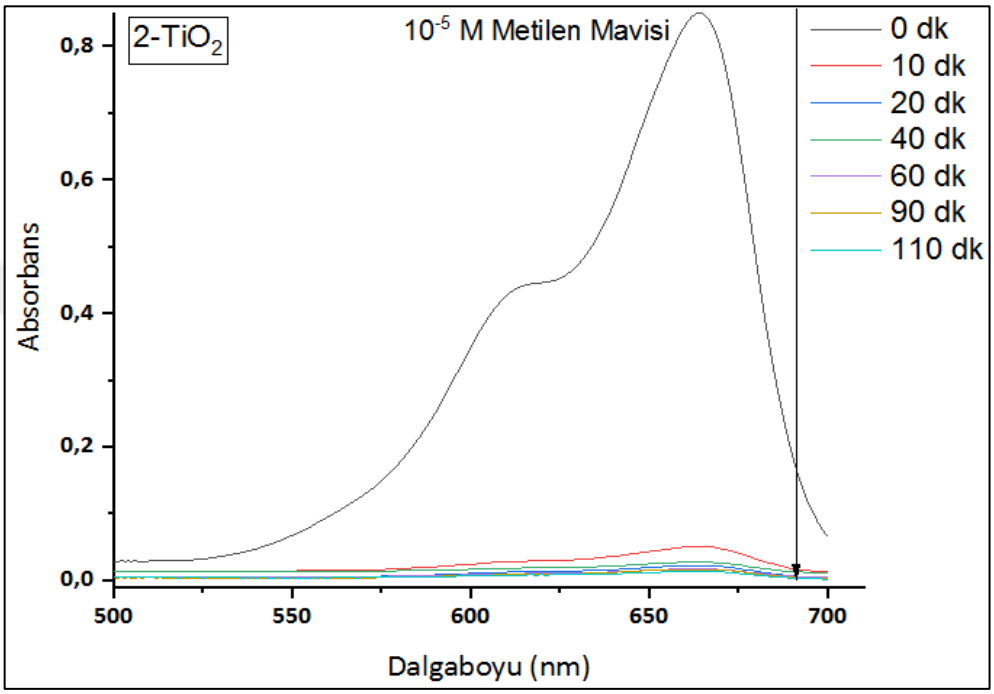
Şekil 6.139 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına Saf-TiO_2 etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.139 incelendiğinde metilen mavisinin görünür ışık etkisi ile derişiminin zamanla değişmediği görülmektedir. Yüksek band enerjisine sahip (3.2eV) olan saf TiO_2'in görünür bölgede fotokatalitik aktiviteye sahip olmadığı böylelikle doğrulandı.



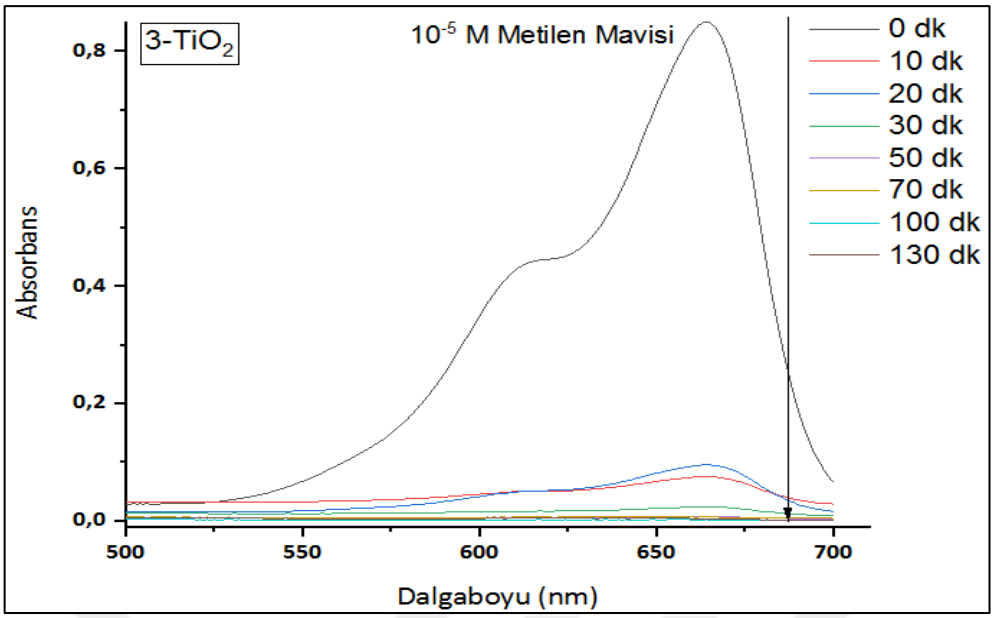
Şekil 6.140 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 1-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.140 incelendiğinde 1-TiO_2 fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin duyarlılaştırılması ile TiO_2 band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO_2 nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



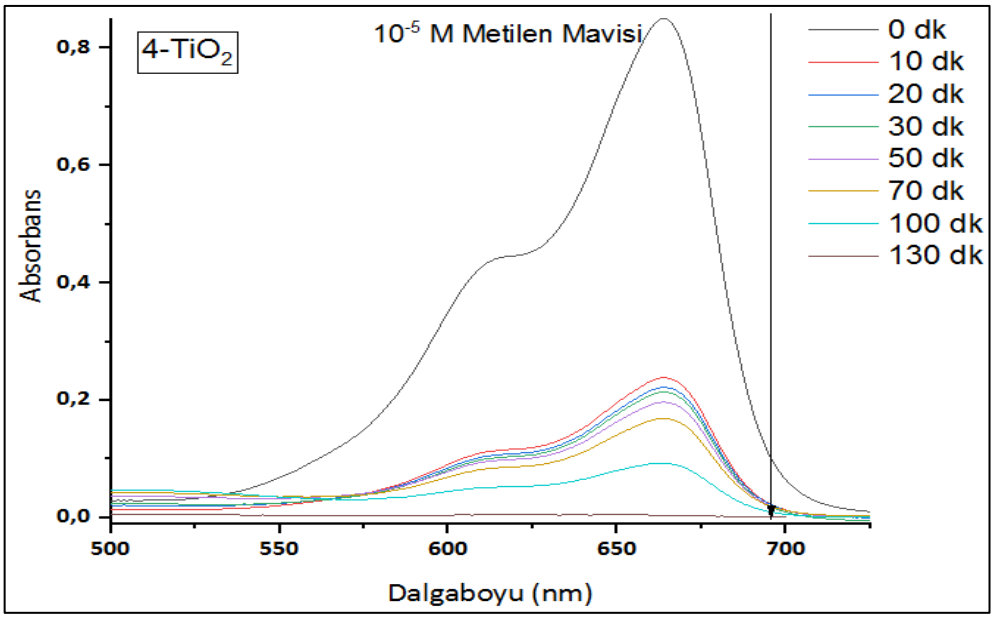
Şekil 6.141 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 2-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.141 incelendiğinde 2-TiO_2 fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin duyarlılaştırılması ile TiO_2 band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO_2 nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



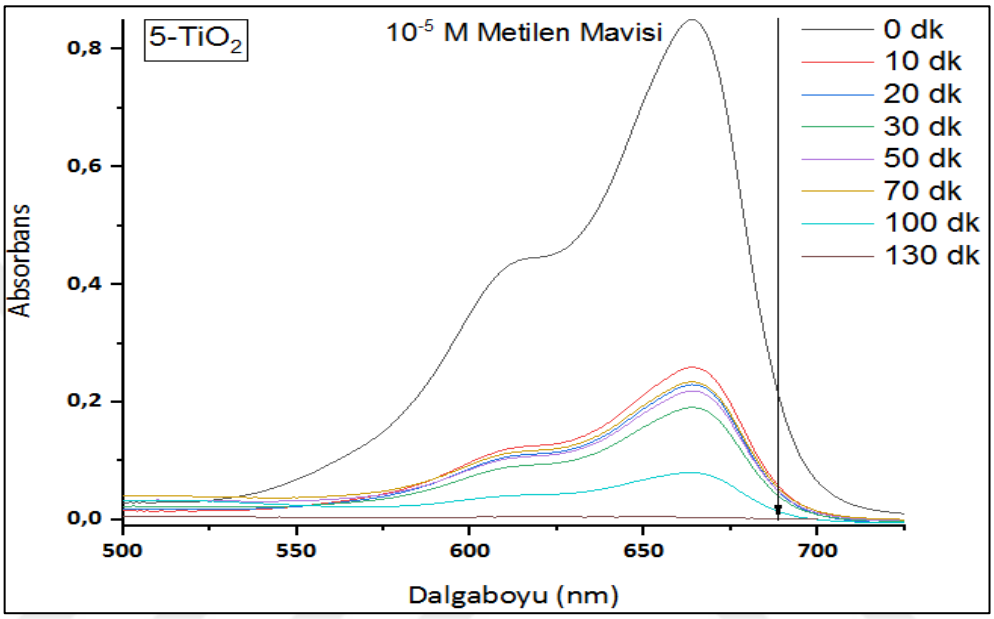
Şekil 6.142 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 3-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.142 incelendiğinde 3-TiO_2 fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin duyarlılaştırılması ile TiO_2 band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO_2 nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



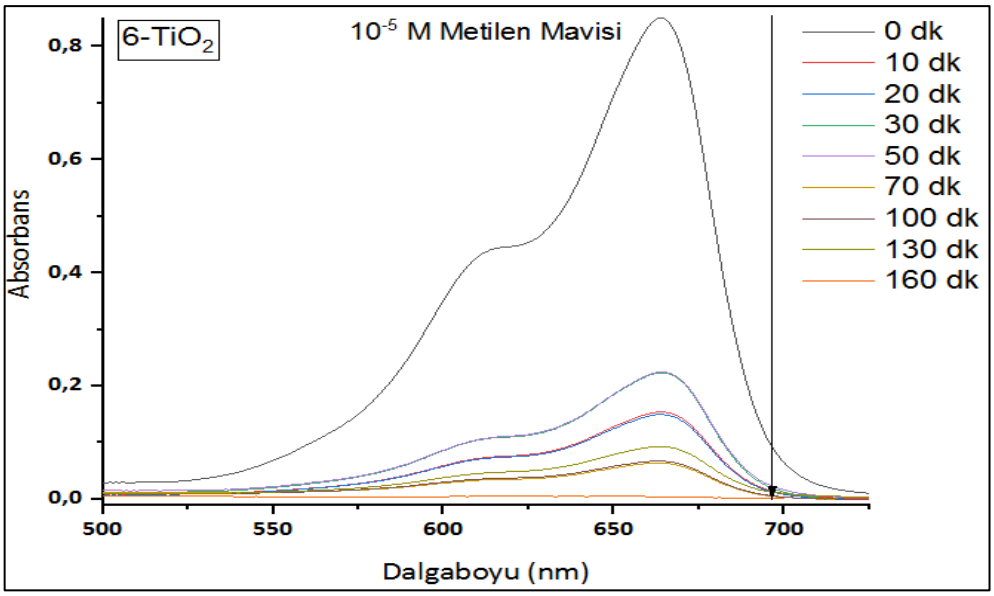
Şekil 6.143 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 4-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.143 incelendiğinde 4-TiO_2 fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin duyarlılaştırılması ile TiO_2 band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO_2 nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



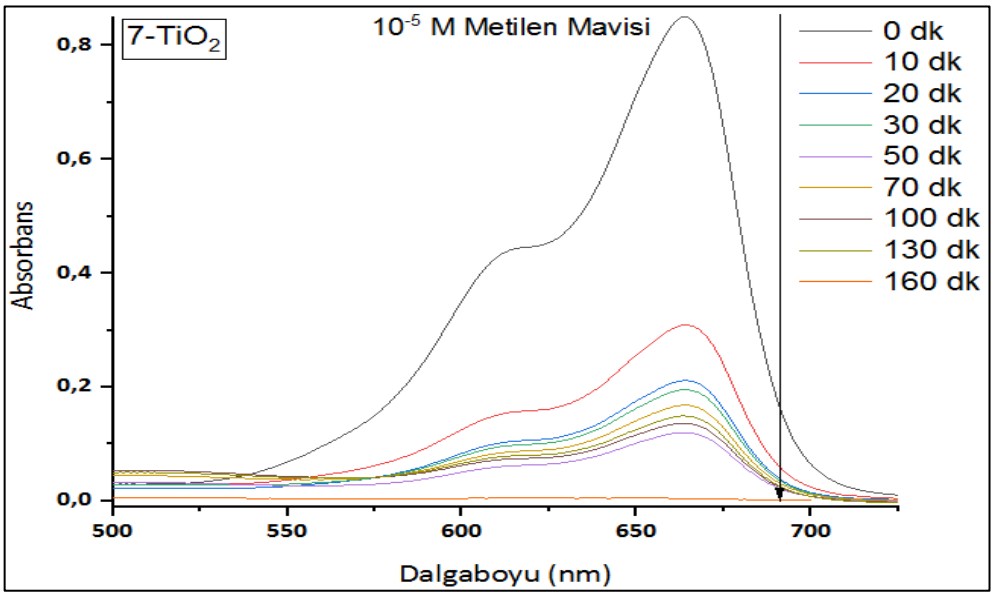
Şekil 6.144 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 5-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.144 incelendiğinde 5-TiO_2 fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin duyarlılaştırılması ile TiO_2 band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO_2 nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



Şekil 6.145 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 6-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.145 incelendiğinde 6-TiO_2 fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin duyarlılaştırılması ile TiO_2 band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO_2 nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



Şekil 6.146 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 7-TiO_2 fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.146 incelendiğinde 7-TiO_2 fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin duyarlılaştırılması ile TiO_2 band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO_2 nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.

Pc-TiO_2 nanokompozitlerin fotokatalitik etkileri birçok parametre tarafından etkilenir. Bu etkiler arasında; TiO_2 yüzeyine adsorbe olan Pc miktarı, Pc-TiO_2 nanokompozitlerin yüzey alanları, kristal boyutu ve yapısı, bant boşluk enerjisi bulunmaktadır. Çok sayıda etki mekanizması nedeniyle, sentezlenen Pc-TiO_2 fotokalizörlerinin fotokatalitik etkilerini tek bir etkene bağlıyarak açıklamak pek mümkün değildir. Metilen mavisinin görünür ışık altında Pc-TiO_2 fotokatalizörleri ile parçalanmasına dair veriler incelendiğinde benzer sonuçlarla karşılaşılması fotokatalizörlerin yapısal olarak hemen hemen benzer özellikler sergilemesinden kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyanin kompleksinin temel hal elektronları foton absorplayarak uyarılır ve TiO_2'in iletime bandına aktarılır. Bunun sonucunda, son derece reaktif hidroksit (OH•) ve süperoksit ($\bullet O_2^-$) radikal iyonları TiO_2 yüzeyinde meydana gelir. Oluşan bu reaktif oksijen türleri organik moleküller ile reaksiyona girerek parçalanmalarını sağlar.

$$\mathrm{Pc - TiO_2 + h^+ \rightarrow Pc^* - TiO_2} \quad (6.3)$$

$$\mathrm{Pc^* - TiO_2 + O_2 \rightarrow Pc - TiO_2 + 1O_2} \quad (6.4)$$

$$\mathrm{Pc^* - TiO_2 \rightarrow Pc - TiO_{2\,(CB)}^*} \quad (6.5)$$

$$\mathrm{Pc - TiO_{2\,(CB)}^* + O_2 \rightarrow Pc - TiO_2 + \cdot O_2^-} \quad (6.6)$$

$$\mathrm{\cdot O_2^- + H_2O \rightarrow HOO\cdot + OH^-} \quad (6.7)$$

$$\mathrm{HOO\cdot + H_2O \rightarrow 3(\cdot OH)} \quad (6.8)$$

$$\mathrm{Boya(MB) + \cdot O_2^- (veya\ OH^-) \rightarrow Bozunma\ ürünleri} \quad (6.9)$$

KAYNAKLAR

[1] Jianzhuang, J., (2010). Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Structure and Bonding, 135, Springer-Verlag, Heidelberg.

[2] Lau, J.T.F., Lo, P.C., Fong, W.P. ve Ng, D.K.P., (2011). ''Preparation and Photodynamic Activities of Silicon(IV) Phthalocyanines Substituted with Permethylated β-Cyclodextrins'', Chem. Eur. J., 17(27):7569-7577.

[3] Lau, J.T.F., (2013). Towards Dual and Targeted Cancer Therapy with Novel Phthalocyanine-Based Photosensitizers, Doctoral Thesis, The Chinese University of Hong Kong, Shatin.

[4] Howe, L. Ve Zhang, J.Z.J., (1997). ''Ultrafast Studies of Excited-State Dynamics of Phthalocyanine and Zinc Phthalocyanine Tetrasulfonate in Solution'', Phys. Chem. A, 101(18):3207-3213.

[5] Dhami, S., Cosa, J.J., Bishop, S.M. ve Philips, D., (1996). ''Photophysical Characterization of Sulfonated Aluminum Phthalocyanines in a Cationic Reversed Micellar System'', Langmuir 12(2):293-300.

[6] Xi-you, Li., Xu, H., Ng, A.C.H., Wu, C. ve Ng, D. K. P., (2000). ''Influence of Surfactants on the Aggregation Behavior of Water-Soluble Dendritic Phthalocyanines'', Macromolecules 33(6):2119-2123.

[7] Natali, M., ve Scandola, F., (2016). Chapter:1 Supramolecular Artificial Photosynthesis, eds. Bergamini, G., Silvi, S., Applied Photochemistry When Light Meets Molecules, Lecture Notes in Chemistry, 92, Springer International Publishing, Switzerland.

[8] Fujishima, A. ve Honda, H., (1972). ''Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode'', Nature 238(5358):37–38.

[9] Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., (1999). ''TiO_2 Photocatalysis – Fundamentals and Applications'', BKC, Tokyo.

[10] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. ve Taga, Y., (2001). ''Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides'', Science 293(5528):269–271.

[11] Blöß, S.P. ve Elfenthal, L., (2007). ‘’Doped titanium dioxide as photocatalyst for UV and visible light’’, eds. Baglioni, P. ve Casssar, L., International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials–TDP, RILEM Publications, Floence.

[12] Casssar, L., Beeldens, A., Pimpinelli, N. ve Guerrini, G., (2007). ‘’Photocatalysis of cementitious materials’’, eds. Baglioni, P. ve Casssar, L., International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials–TDP, RILEM Publications, Florence.

[13] Christie, R., M., (2015). Colour Chemistry, Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[14] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1983). Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim.

[15] Kadish, K. M., Smith, K. M. ve Guilard, R., (2003). The Porphyrin Handbook, 15, Phthalocyanines: Synthesis, Elsevier Science, California.

[16] McKeown, N. B., (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.

[17] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1993). Phthalocyanines: Properties and Applications, Volume 2, VCH, New York.

[18] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1993). Phthalocyanines: Properties and Applications, Volume 3, VCH, New York.

[19] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, Volume 4, VCH, New York.

[20] McKeown, N. B., (1999). Chem. Ind., 92, 10.

[21] Linstead, R. P. J., (1934). ‘’212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters’’, J. Chem. Soc., 0:1016-1017.

[22] Anderson, J. S., Bradbrook, E. F., Cook, A. H. ve Linstead, R. P., (1938). ‘’212. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIII. Absorption spectra’’, J. Chem. Soc. 0:1151-1156.

[23] Barrett, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P. J., (1936). ‘’382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives’’, J. Chem. Soc., 0:1719-1736.

[24] Barrett, P. A., Frye, D. A. ve Linstead, R. P. J., (1938). ‘’213. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives’’, J. Chem. Soc., 0:1157-1163.

[25] Berezin, B. D., (1981). Coordination Compounds of the Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley, New York.

[26] Lever, A. B. P., (1965). ‘’The Phthalocyanines’’, Adv. Inorg. Radiochem., 27: 27-114.

[27] Gregory, P., (1999). ‘’Steamrollers, sports cars and security: phthalocyanine progress through the ages’’, J. Porphyr. Phthalocyanines, 3(6-7):468-476.

[28] Gregory, P., (2000). ''Industrial applications of phthalocyanines'', J. Porphyr. Phthalocyanines, 4(4):432-437.

[29] Moser, F. H. ve Thomas, A. L., (1963). Phthalocyanine Compounds, Reinhold, New York.

[30] Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907). Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40:2709.

[31] de Diesbach, H. ve von der Weid, E., (1927). ''Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine'', Helv. Chim. Acta, 10(1):886-888.

[32] Kadish, K.M., Smith, K.M. ve Guilard, R., (2003). ''The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines'',The Porphyrin Handbook, Elsevier Science, California.

[33] Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934). ''213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide'', J. Chem. Soc., 1017-1022.

[34] Dent, C. E. ve Linstead, R. P., (1934). ''215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines'', J. Chem. Soc., 0:1027-1031.

[35] Dent, C. E., Linstead, R. P. ve Lowe, A.R., (1934). ''217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines'', Chem. Soc., 0:1033-1039.

[36] Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934). ''214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile'', J. Chem. Soc., 0:1022-1027.

[37] Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., (1934). '' 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine'', J. Chern. Soc., 0:1031-1033.

[38] Şener, M. K., Gül, A. ve Koçak, M. B., (2003). ''Synthesis of tetra (tricarbethoxy) and tetra (dicarboxy)-substituted soluble phthalocyanines'', Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 7(09):617-622.

[39] Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1989). ''Phthalocyanines: Properties and Applications'', Volume 1, VCH, Weinheim.

[40] Dent, C. E., (1938). ''1. Preparation of phthalocyanine-like pigments related to the porphyrins'', J. Chem. Soc., 0:1-6.

[41] Owen, J. E. ve Kenney, M. E., (1962). ''Phthalocyaninoaluminum Compounds'', Inorg. Chem. 1(2):331-333.

[42] Hurley, T. J., Robinson, M. A. ve Trotz, S. I., (1967). ''Complexes derived from 1,3-diiminoisoindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine'', Inorg. Chem., 6(2):389-392.

[43] Gaspard, S. ve Maillard, P., (1987). ''Structure des phtalocyanines tetra tertio-butylees: mecanisme de la synthese'', Tetrahedron 43(6):1083-1090.

[44] Lonsdale, K. Y., (1937). ''Magnetic anisotropy and electronic structure of aromatic molecules'', Proc. Roy. Soc., 159(896):149-161.

[45] Anthony, J. E., Brooks, J. S., Eaton, D. L. ve Parkin, S. R., (2001). ''Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order'', Journal of the American Chemical Society, 123:9482–9483.

[46] De Oteyza, D. G., El-Sayed, A., Garcia-Lastra, J. M.; Goiri, E.; Krauss, T. N., Turak, A., Barrena, E., Dosch, H., Zegenhagen, J., Rubio, A., Wakayama, Y. ve Ortega, J. E., (2010). ''Copper-phthalocyanine based metal-organic interfaces: the effect of fluorination, the substrate, and its symmetry'', The Journal of Chemical Physics, 133(21):214703.

[47] Koudia, M., Abel, M., Maurel, C., Bliek, A., Catalin, D., Mossoyan, M., Mossoyan, J.-C. ve Porte, L., (2006). ''Influence of chlorine substitution on the self-assembly of zinc phthalocyanine'', The Journal of Physical Chemistry B, 110(20):10058–10062.

[48] Rochford, L. A., (2013). Structural, electronic and magnetic properties of metal phthalocyanines, PhD thesis, University of Warwick, Department of Chemistry, Coventry.

[49] Wang, Y., Wu, K., Kröger, J. ve Berndt, R., (2012). ''Review Article Structures of phthalocyanine molecules on surfaces studied by STM'', AIP Advances, 2(4): 041402.

[50] Engel, M. K. ve Hokoku, K. R. K., (1997). ''Single crystal and solid state molecular structures of phthalocyanine complexes'', Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku, 11-54.

[51] Selvaraj, T. ve Rajalingam, R., (2018). ''Theoretical Studies of the Zeolite-Y Encapsulated Chlorine Substituted Copper(II)phthalocyanine Complex on the Formation Glycidol from Allyl Alcohol'', ACS 3:9613−9619.

[52] Robertson, J. M., (1935). ''136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metalfree, nickel, copper, and platinum compounds'', Journal of the Chemical Society, 0:615-622.

[53] Brown, C. J., (1968). ''Crystal structure of Beta-copper phthalocyanine'', Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 0:2488-2493.

[54] Hoshino, A., Takenaka, Y. ve Miyaji, H., (2003). ''Redetermination of the crystal structure of α-copper phthalocyanine grown on KCl'', Acta Crystallographica Section B Structural Science, 59:393–403.

[55] Christie, R. M. ve Freer, B. G., (1994). ''Colour and constitution relationships in organic pigments: Part 3—phthalocyanines'', Dyes Pigments, 24(2):113-124.

[56] Tverdova, N. V., Girichev, G. V. ve Giricheva, N. I., (2011). ''Accurate molecular structure of copper phthalocyanine ($CuN_8C_{32}H_{16}$) determined by gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations'', Struct. Chem., 22(2):319-325.

[57] Li, F., Zheng, Q., Yang, G., Da, N. ve Peixiang, L., (2008). ''Spectrum of copper phthalocyanine: Experiments and semi-empirical quantum chemical calculations'', Phys. B-Condensed Matter, 403(10-11):1704-1707.

[58] Maslov, V. G., (2006). ''Interpretation of the electronic spectra of phthalocyanines with transition metals from quantum-chemical calculations by the density functional method'', Opt. Spectrosc., 101(6):853-861.

[59] Nyokong, T., (2010). ''Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines'', ed. Jiang, J., Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Volume 135, Springer-Verlag, Berlin.

[60] Mack, J. ve Stillman, M. J., (2001). ''Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations'', Coord. Chem. Rev., 219–221:993–1032.

[61] Mack, J. ve Stillman, M. J., (2003). ''Chapter 103 Optical spectra and electronic structure of metallophthalocyanines and metalloporphyrins'', eds. Kadish, K. M., Smith, K. M. ve Guilard, R., Porphyrin Handbook, Phthalocyanine Properties and Materials, Volume 16, Academic Press, New York.

[62] Muranaka, A., Okuda, M., Kobayashi, N., Somers, K. ve Ceulemans, A., (2004). ''Recognition of chiral catechols using oxo-titanium phthalocyanine'', J. Am. Chem. Soc., 126(14):4596–4604.

[63] Makarov, S. G., Suvorova, O. N., Litwinski, C., Ermilov, E. A., Roeder, B., Tsaryova, O., Duelcks, T. ve Woehrle, D., (2007). ''Linear and rectangular trinuclear phthalocyanines'', Eur. J. Inorg. Chem., 2007(4):546–552.

[64] Kobayashi, N., Muranaka, A. ve Ishii, K., (2000). ''Symmetry-lowering of the phthalocyanine chromophore by a C2 type axial ligand'', Inorg. Chem., 39(11):2256–2257.

[65] Makarov, S. G., Piskunov, A. V., Suvorova, O. N., Schnurpfeil, G., Domrachev, G. A. ve Woehrle, D., (2007). ''Near-infrared absorbing ligand-oxidized dinuclear phthalocyanines'', Chem. Eur. J., 13(11):3227– 3233.

[66] Chen, Y., Hanack, M., Blau, W. J., Dini, D., Liu, Y., Lin, Y. ve Bai, J., (2006). ''Soluble axially substituted phthalocyanines: synthesis and nonlinear optical response'', J. Mater. Sci. 41(8):2169–2185.

[67] Fukuda, R., Ehara, M. ve Nakatsuji, H., (2011). ''Electronic excited states of macrocyclic compounds: direct SAC-CI study'', Procedia Computer Science, 4(2011):1129–1134.

[68] Kobayashi, N. ve Konami, H., (1999). ''Molecular orbitals and electronic spectra of phthalocyanine analoques'', eds. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines: properties and applications, Volume 4, VCH, New York.

[69] Makarov, S. G., Maksimova, K. N., Baranov, E. V., Fukin, G.K., Suvorova, O. N., Woehrle, D. ve Domrachev, G. A., (2006). ''Synthesis and electronic spectra of dimeric phthalocyanines'', Russ. Chem. Bull., 55(10):1748–1754.

[70] Nyokong, T. ve Isago, H., (2004). ''The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins'', J. Porphyrins Phthalocyanines, 8(9):1083–1090.

[71] Jin, S., Cheng, G., Chen, G. Z. ve Ji, Z., (2005). ''Tuning the maximum absorption wavelengths of phthalocyanine derivatives'', J. Porphyrins Phthalocyanines, 9(1):32–39.

[72] Mbambisa, G., Nyokong, T., (2008). ''Synthesis and electrochemical characterization of a near infrared absorbing oxo vanadium (IV) octa pentyl thio-phthalocyanine'', Polyhedron, 27(13):2799–2804.

[73] Snow, A. W., (2003). ''Chapter 109 Phthalocyanine aggregation'', Porphyrin handbook, phthalocyanine properties and materials, volume 17, Academic Press, New York.

[74] Kasha, M., Rawls, H. R. ve El-Bayoumi, M. A., (1965). ''Exciton model in molecular spectroscopy'', Pure Appl. Chem., 11(3–4):371–392.

[75] Yarasir, M. N., Kandaz, M., Koca, A., Salih, B., (2006). ''Functional alcohol-soluble double-decker phthalocyanines: synthesis, characterization, electrochemistry and peripheral metal ion binding'', J. Porphyrins Phthalocyanines, 10(8):1022–1033.

[76] Isago, H., (2015). Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds, Chapter 2, National Institute for Materials Science, Springer, Japan.

[77] Finikova, O. S., Cheprakov, A. V., Beletskaya, I. P., Carroll, P. J. ve Vinogradov, S. A., (2004). ''Novel Versatile Synthesis of Substituted Tetrabenzoporphyrins'', J. Org. Chem. 69(2):522–535.

[78] Nyman, E. S. ve Hynninen, P. H., (2004). ''Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy'', J. Photochem. Photobiol. B Biol. 73(1-2):1–28.

[79] Lever, A. B. P., (1965). ''The magnetic behaviour of transition-metal phathalocyanines'', Journal of the Chemical Society, 0:1821-1829.

[80] Miyoshi, H., (1974). ''The Magnetic Properties of Manganese(II) Phthalocyanine'', II. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 47:561-565.

[81] Senff, H. ve Klemm, W., (1939). ''Magnetochemische Untersuchungen, XXXV. Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins'', Journal fur Praktische Chemie, 154(3-5):73–81.

[82] Ishikawa, N., (2010). ''Phthalocyanine-Based Magnets, 211-218'', Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Structure and Bonding, Volume 135, Springer, Heidelberg.

[83] Wu, W., Kerridge, A., Harker, A. ve Fisher, A., (2008). ''Structure-dependent exchange in the organic magnets Cu(II)Pc and Mn(II)Pc'', Physical Review B, 77(18):184403.

[84] Heutz, S., Mitra, C., Wu, W., Fisher, A. J., Kerridge, A., Stoneham, M., Harker, A. H., Gardener, J., Tseng, H.-H., Jones, T. S., Renner, C. ve Aeppli, G., (2007). ''Molecular Thin Films: A New Type of Magnetic Switch'', Advanced Materials, 19(21):3618–3622.

[85] Lonsdale, K. Y., (1937). ''Magnetic anisotropy and electronic structure of aromatic molecules'', Proc. Roy. Soc., 159(896):149-161.

[86] Matsumoto, S., Matsuhama, K., ve Mizuguchi, J., (1999). ''β Metal-free phthalocyanine'', Acta Crystallographica Section C, 55(1):131-133.

[87] Mizuguchi, J. ve Matsumoto, S., (1999). ''Molecular distortion and exciton coupling effects in β metal-free phthalocyanine'', The Journal of Physical Chemistry A, 103(5): 614-616.

[88] Mason, S. A., (1971). Doctoral thesis, University of Melbourne, Australia.

[89] Engel, M. K., (2003). ''Single-Crystal Structures of Phthalocyanine Complexes and Related Macrocycles '', eds. Kadish, K. M., Smith, K. M. ve Guilard, R., The Porphyrin Handbook, Volume 20, Elsevier Science, USA.

[90] Cook, M. J., McMurdo, J. ve Powell, A. K., (1993). ''X-Ray crystal structure of 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-iso-pentyloxyphthalocyanine'', J.Chem. Soc. Chem. Commun., 0: 903-904.

[91] Chambrier, I., Cook, M. J., Helliwell, M. ve Powell, A. K. J., (1992). ''X-Ray crystal structure of a mesogenic octa-substituted phthalocyanine'' Chem. Soc. Chem. Commun., 0:444-445.

[92] Baumann, T. F., Sibert, J. W., Olmstead, M. M., Barrett, A. G. ve Hoffman, B. M., (1994). ''Solitaire Porphyrazines: X-ray Crystal Structure and Spectroscopy of [1, 1'-Bis (diphenylphosphino) ferrocene][(norphthalocyanine) dithiolato] palladium (II)'', Journal of the American Chemical Society, 116(6):2639-2640.

[93] Baumann, T. F., Nasir, M. S., Sibert, J. W., White, A. J. P., Olmstead, M. M., Williams, D. J., Barrett, A. G. M., Hoffman, B. M., (1996). '' Solitaire-Porphyrazines: synthetic, structural, and spectroscopic investigation of complexes of the novel binucleating norphthalocyanine-2, 3-dithiolato ligand'', J. Amer. Chem. Soc., 118(43):10479-10486.

[94] Lever, A. P., (1965). ''The phthalocyanines'', Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 7:27-114.

[95] Kasuga, K., Ando, M., Morimoto, H. ve Isa, M., (1986). ''Preparation of new phthalocyanine complexes of yttrium (iii) and some lanthanoid (iii) ions'', Chemistry Letters, 15(7):1095-1098.

[96] Ziolo, R. F. ve Extine, M., (1981). ''New alkali metal phthalocyanine (Pc) complexes. Structure of the quasi-multimacrocycle K2Pc (DMF) 4 and the KPcK template'', Inorganic Chemistry, 20(8):2709-2711.

[97] Ziolo, R. F., Guenther, W. ve Troup, J. M., (1981). ''Planar, pleated, and saddle-shaped structures of the phthalocyanine dianion in two novel multidentate oxygen-donor complexes of dipotassium phthalocyanine'', Journal of the American Chemical Society, 103(15):4629-4630.

[98] Ukei, K., (1973). ‘’Lead phthalocyanine’’, Acta Crystallographica Section B, 29(10):2290-2292.

[99] Tomilova, L. G., Chernykh, E. V. ve Lukyanets, E. A., (1982). Zh. Obshch. Khim. J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 52:2304.

[100] Lux, F., Dempf, D. ve Graw, D., (1968). ‘’Bis (phthalocyaninato) thorium (IV) unduran (IV)’’, Angewandte Chemie, 80(19):792-793.

[101] Chabach, D., Tahiri, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R. ve Bibout, M. E. M., (1995). ‘’Tervalent-metal porphyrin-phthalocyanine heteroleptic sandwich-type complexes. synthesis, structure, and spectroscopic characterization of their neutral, singly-oxidized, and singly-reduced states’’, Journal of the American Chemical Society, 117(33):8548-8556.

[102] Sokolova, T. N.; Lomova, T. N.; Morozov, V. V. ve Berezin, B. D., (1994), Koord. Khirn. 1994, 20, 637; Russ. J. Coordination Chern. (Engl. Transl.), 1994, 20, 603.

[103] Benihya, K., Mossoyan-Déneux, M., Hahn, F., Boucharat, N. ve Terzian, G., (2000). ‘’Synthesis, crystal structure and spectral characterization, of a new phase of tris (phthalocyaninato) dibismuth (III), $B_{i2}(Pc)_3$’’, European Journal of Inorganic Chemistry, 2000(8):1771-1779.

[104] Chabach, D., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R. ve Bibout, M. E. M., (1996). ‘’Mixed-Metal Triple-Decker Sandwich Complexes with the Porphyrin/Phthalocyanine/Porphyrin Ligand System’’, Angewandte Chemie International Edition in English, 35(8):898-899.

[105] Janczak, J. ve Kubiak, R., (1994). ‘’Synthesis and crystal structure of an indium (III) complex with a bicyclic phthalocyanine at 300 K’’, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 0(17):2539-2543.

[106] Janczak, J. ve Kubiak, R., (1995). ‘’Synthesis and Crystal Structure of Thallium (Ill) Bicyclic Phthalocyanine’’, Acta Chemica Scandinavica, 49:871-877.

[107] Janczak, J. ve Kubiak, R., (1995). ‘’Gadolinium (III) bicyclic phthalocyanine’’, Acta Crystallographica Section C, 51(10):2039-2042.

[108] Capobianchi, A., Ercolani, C., Paoletti, A. M., Pennesi, G., Rossi, G., Chiesi-Villa, A. ve Rizzoli, C., (1993). ‘’Interligand carbon-carbon. sigma.-bond breaking and repair in a" stapled" bis (phthalocyaninato) titanium complex. Synthesis, characterization, and electrical conductivity properties of oxidation products of bis (phthalocyaninato) titanium (IV) and bis (phthalocyaninato) tin (IV) and x-ray crystal structure of [Pc2Ti](I3) 0.66’’, Inorganic Chemistry, 32(21):4605-4611.

[109] Donzello, M. P., Ercolani, C. ve Lukes, P. J., (1997). ‘’Bis (phthalocyaninato) niobium (IV): a new sandwich-type molecule ‘stapled’by two inter-ligand C C σ bonds’’, Inorganica Chimica Acta, 256(2):171-172.

[110] Donzello, M. P., Ercolani, C., Chiesi-Villa, A. ve Rizzoli, C., (1998). ''One Step Forward to "Stapled" Bis (phthalocyanine) Metal Complexes: Synthesis, Characterization, and Redox Properties of Bis (phthalocyaninato) niobium (IV). X-ray Crystal Structure of the Monoelectronically Oxidized Species [Pc2Nb](I3)(I2)0.5(ClNP)3.5(ClNP=1-Chloronaphthalene)'', Inorganic Chemistry, 37(6):1347-1351.

[111] Sharman, W. M. ve Lier, J. E. V., (2004). ''Synthesis of Phthalocyanine Precursors'', ChemInform 35(17).

[112] Ali, H., Langlois, R., Wagner, J. R., Brasseur, N., Paquette, B. ve VAN Lier, J. E., (1988). ''Biological activities of phthalocyanines-X. Syntheses and analyses of sulfonated phthalocyanines'', Photochemistry and photobiology, 47(5):713-717.

[113] Hanack, M., Meng, D., Beck, A., Sommerauer, M. ve Subramanian, L. R., (1993). ''Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonickel (II)'', Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1):58-60.

[114] Hanack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M., (1993). ''Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis (2-ethylhexyloxy) phthalocyaninatonickel (ii)'', Angewandte Chemie International Edition in English, 32(10):1422-1424.

[115] Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., (1996). ''Separation of 2 (3), 9 (10), 16,(17),23 (24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases'', Journal of the American Chemical Society, 118(42):10085-10093.

[116] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., (1996). In Phthalocyanines: Properties and Applications. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Eds., VCH, Weinheim, Volume 4, 1-18.

[117] Allen, C. M., Sharman, W. M. ve Van Lier, J. E., (2001). ''Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer'', Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 5(02):161-169.

[118] Leznoff, C. C., Greenberg, S., Khouw, B. ve Lever, A. B. P., (1987). ''The syntheses of mono-and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide'', Canadian journal of chemistry, 65(8):1705-1713.

[119] Greenberg, S., Lever, A. B. P. ve Leznoff, C. C., (1988). ''Approaches towards the synthesis of a 2, 9, 16, 23-tetrasubstituted phthalocyanine as a pure isomer'', Canadian journal of chemistry, 66(5):1059-1064.

[120] Young, J. G. ve Onyebuagu, W., (1990). ''Synthesis and characterization of di-disubstituted Phthalocyanines'',The Journal of Organic Chemistry, 55(7):2155-2159.

[121] Stihler, P., Hauschel, B. ve Hanack, M., (1997). ''Synthesis of a Bisdienophilic Phthalocyanine and of Precursors for Repetitive Diels-Alder Reactions Based onHemiporphyrazines and Phthalocyanines'', Chemische Berichte, 130(6):801-806.

[122] Hanack, M. ve Stihler, P., (2000). ''Synthesis of Ladder-Type Oligomers Incorporating Phthalocyanine Units'', European Journal of Organic Chemistry, 2000(2):303-311.

[123] Hall, T. W., Greenberg, S., McArthur, C. R., Khouw, B. ve Leznoff, C. C., (1983). ''The Solid Phase Synthesis of Unsymmetrical Phthalocyanines'', Chemischer Informationsdienst, 14(25).

[124] Leznoff, C. C. ve Hall, T. W., (1982). ''The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support'', Tetrahedron Letters, 23(30):3023-3026.

[125] Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., (1991). ''Syntheses of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods'', The Journal of Organic Chemistry, 56(1):82-90.

[126] Hirth, A., Sobbi, A. K. ve Wöhrle, D., (1997). ''Synthesis of a monofunctional phthalocyanine on silica'', Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 1(03):275-279.

[127] Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. ve Osa, T., (1990). ''New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines'', Journal of the American Chemical Society, 112(26):9640-9641.

[128] Musluoglu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1992). ''Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent'', Chemische Berichte, 125(10):2337-2339.

[129] Dabak, S., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1994). ''Hexakis (alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines'', Chemische Berichte, 127(10):2009-2012.

[130] Sastre, A., Torres, T. ve Hanack, M., (1995). ''Synthesis of novel unsymmetrical monoaminated phthalocyanines'', Tetrahedron letters, 36(46):8501-8504.

[131] Kudrevich, S., Brasseur, N., La Madeleine, C., Gilbert, S. ve Van Lier, J. E., (1997). ''Syntheses and photodynamic activities of novel trisulfonated zinc phthalocyanine derivatives'', Journal of medicinal chemistry, 40(24):3897-3904.

[132] Manno, D., Rella, R., Serra, A., Siciliano, P., Taurino, A., Troisi, L. ve Valli, L., (1998). ''Langmuir-Blodgett films of a phthalocyanine symmetrically functionalized with eight ester units'', Materials Science and Engineering: C, 5(3-4):317-320.

[133] Pernin, D. ve Simon, J., (2001). ''Ionoelectronics: cooperative complexation properties of a functionalized crown ether substituted phthalocyanine'', Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech, Sec. A: 355:457-478.

[134] Moser, F. H. ve Thomas, A. L., (1983). The Phthalocyanines: Properties, Volume 1, CRC, Florida.

[135] Moser, F. H. ve Thomas, A. L., (1983). The Phthalocyanines, Volume 2, Manufacture and Applications, CRC, Florida.

[136] Owens, J. W. ve Robins, M., (2001). ‘’Phthalocyanine photophysics and photosensitizer efficiency on human embryonic lung fibroblasts’’, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 5(05):460-464.

[137] Ali, H. ve Van Lier, J. E., (1999). ‘’Metal complexes as photo-and radiosensitizers’’, Chemical Reviews, 99(9):2379-2450.

[138] Brown, S. B. ve Truscott, T. G., (1993). ‘’New light on cancer therapy’’, Chemistry in Britain, 29(11):955-955.

[139] Guillaud, G., Simon, J. ve Germain, J. P., (1998). ‘’Metallophthalocyanines: Gas Sensors, resistors and field effect transistors’’, Coordination Chemistry Reviews, 178:1433-1484.

[140] Woehrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. ve Suvorova, O., (2012). Chem. Z., 46:12.

[141] Albertini, V. R., Paci, B., Generosi, A., Rossi, G., Pennesi, G. ve Paoletti, A. M., (2009). ‘’Titanium and Ruthenium Phthalocyanines for NO2 Sensors: A Mini-Review’’, Sensors, 9(7):5277-5297.

[142] De Saja, J. A., & Rodriguez-Mendez, M. L., (2005). Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines. Advances in colloid and interface science, 116(1-3), 1-11.

[143] Snow, A. W., Barger, W. R., Leznoff, C. C. veLever, A. B. P., (1989). Phthalocyanines: properties and applications. VCH, New York, 341.

[144] Bohrer, F. I., Sharoni, A., Colesniuc, C., Park, J., Schuller, I. K., Kummel, A. C. ve Trogler, W. C., (2007). ‘’Gas sensing mechanism in chemiresistive cobalt and metal-free phthalocyanine thin films’’, Journal of the American Chemical Society, 129(17):5640-5646.

[145] Lee, Y. L., Tsai, W. C. ve Maa, J. R., (2001). ‘’Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films’’, Applied surface science, 173(3-4):352-361.

[146] Liu, C. J., Shih, J. J. ve Ju, Y. H., (2004). ‘’Surface morphology and gas sensing characteristics of nickel phthalocyanine thin films’’, Sensors and Actuators B: Chemical, 99(2-3):344-349.

[147] Generosi, A., Paci, B., Albertini, V. R., Perfetti, P., Paoletti, A. M., Pennesi, G., Rossi, G. ve Caminiti, R., (2005). ‘’Evidence of a rearrangement of the surface structure in titanium phthalocyanine sensors induced by the interaction with nitrogen oxides molecules’’, Applied Physics Letters, 87(18):181904.

[148] Generosi, A., Paci, B., Rossi Albertini, V., Perfetti, P., Pennesi, G., Paoletti, A. M., Rossi, G. ve Capobianchi, A., (2005). ‘’Experimental evidence of a two-step reversible absorption/desorption process in ruthenium phtalocyanine gas sensing films by in situ energy dispersive x-ray reflectometry. Applied Physics Letters, 86(11), 114106.

[149] Bohrer, F. I., Colesniuc, C. N., Park, J., Schuller, I. K., Kummel, A. C. ve Trogler, W. C., (2008). ''Selective detection of vapor phase hydrogen peroxide with phthalocyanine chemiresistors'', Journal of the American Chemical Society, 130(12):3712-3713.

[150] Muzikante, I., Parra, V., Dobulans, R., Fonavs, E., Latvels, J. ve Bouvet, M., (2007). ''A novel gas sensor transducer based on phthalocyanine heterojunction devices'', Sensors, 7(11):2984-2996.

[151] Ding, X., Xu, H., Zhang, L., Jiang, D. ve Lu, A., (1999). ''A novel amphiphilic zinc phthalocyanine LB flms as gas sensor material and its interaction with NH3'', Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A., 337(1):481-484.

[152] Palomares, E., Vilar, R. ve Durrant, J. R., (2004). ''Heterogeneous colorimetric sensor for mercuric salts'', Chemical Communications, (4):362-363.

[153] Sessler, J. L., Melfi, P. J., Seidel, D., Gorden, A. E., Ford, D. K., Palmer, P. D. ve Tait, C. D., (2004). ''Hexaphyrin (1.0.1.0.0.0). ''A new colorimetric actinide sensor'', Tetrahedron, 60(49):11089-11097.

[154] Palomares, E., Martínez-Díaz, M. V., Torres, T. ve Coronado, E., (2006). ''A highly sensitive hybrid colorimetric and fluorometric molecular probe for cyanide sensing based on a subphthalocyanine dye'', Advanced Functional Materials, 16(9):1166-1170.

[155] Mortimer, R. J., (1997). ''Electrochromic materials'' Chemical Society Reviews, 26(3):147-156.

[156] Leclaire, J., Dagiral, R., Fery-Forgues, S., Coppel, Y., Donnadieu, B., Caminade, A. M. ve Majoral, J. P., (2005). ''Octasubstituted metal-free phthalocyanine as core of phosphorus dendrimers: a probe for the properties of the internal structure'', Journal of the American Chemical Society, 127(45):15762-15770.

[157] Silver, J., Lukes, P., Hey, P. ve Ahmet, M. T., (1991). ''Electrochromism in titanyl and vanadyl phthalocyanine thin films'', Journal of Materials Chemistry, 1(5):881-888.

[158] Silver, J., Lukes, P., Hey, P. ve Ahmet, M. T., (1992). ''Electrochromism in the transition-metal phthalocyanines. Part 2.—Structural changes in and properties of [Cr(pc)] and [Mn(pc)] films'', Journal of Materials Chemistry, 2(8):841-847.

[159] Rodríguez-Morgade, M. S., Planells, M., Torres, T., Ballester, P. ve Palomares, E., (2008). ''A colorimetric molecular probe for Cu (II) ions based on the redox properties of Ru (II) phthalocyanines'', Journal of Materials Chemistry, 18(2):176-181.

[160] Hohnholz, D., Steinbrecher, S. ve Hanack, M., (2000). ''Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices'', Journal of Molecular Structure, 521(1-3):231-237.

[161] Choe, Y., Park, S. Y., Park, D. W. ve Kim, W., (2006). ‘’Influence of a stacked-CuPc layer on the performance of organic light-emitting diodes’’, Macromolecular research, 14(1):38-44.

[162] Yuan, Y. Y., Han, S., Grozea, D. ve Lu, A. Z., (2006). ‘’Fullerene-organic nanocomposite: A flexible material platform for organic light-emitting diodes’’, Applied physics letters, 88(9):093503.

[163] Kübler, A. C., (2005). ‘’Photodynamic therapy’’, Medical Laser Application, 20(1):37-45.

[164] Mitra, A. ve Stables, G. I., (2006). ‘’Topical photodynamic therapy for non-cancerous skin conditions’’, Photodiagnosis and photodynamic therapy, 3(2):116-127.

[165] Castano, A. P., Demidova, T. N. ve Hamblin, M. R., (2005). ‘’Mechanisms in photodynamic therapy: part two—cellular signaling, cell metabolism and modes of cell death’’, Photodiagnosis and photodynamic therapy, 2(1):1-23.

[166] Schuitmaker, J. J., Baas, P., Van Leengoed, H. L. L. M., Van der Meulen, F. W., Star, W. M. ve Van Zandwijk, N., (1996). ‘’Photodynamic therapy: a promising new modality for the treatment of cancer’’, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 34(1):3-12.

[167] Koch, N., Kahn, A., Ghijsen, J., Pireaux, J. J., Schwartz, J., Johnson, R. L. ve Elschner, A. A., (2003). ‘’Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism’’, Applied Physics Letters, 82(1):70-72.

[168] Caramori, S., Ronconi, F., Argazzi, R., Carli, S., Boaretto, R., Busatto, E. ve Bignozzi, C. A., (2016). ‘’Solar energy conversion in photoelectrochemical systems’’, In Applied Photochemistry, 67-143.

[169] Bertini, I., (2009). Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry, Volume II, EOLSS Publications, Oxford.

[170] Wulfsberg, G., (2018). Foundations of Inorganic Chemistry, Middle Tennessee State University, University Science Books, California.

[171] Lincot, D., (2017). ‘’The new paradigm of photovoltaics: From powering satellites to powering humanity’’, Comptes Rendus Physique, 18(7-8):381-390.

[172] Asian Development Bank, (2014). Handbook for Rooftop Solar Development in Asia, Philippines.

[173] Becquerel, M. E., (1839). ‘’Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires’’, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 9:561-567.

[174] Manton, N. ve Mee, N., (2017). The physical world: an inspirational tour of fundamental physics. Oxford University Press, Oxford.

[175] Ceroni, P., Credi, A. ve Venturi, M., (2010). Electrochemistry of functional supramolecular systems, Volume 6, John Wiley & Sons, New Jersey.

[176] Atwood, J. L. ve Steed, J. W., (2004). Encyclopedia of supramolecular chemistry, Volume 1, CRC Press, New York.

[177] Shinu, V. S., Pramitha, P. ve Bahulayan, D., (2011). ''A novel highly stereoselective multi-component synthesis of N-substituted β-amino ketone derivatives using copper (II) phthalocyanine as reusable catalyst'', Tetrahedron letters, 52(24):3110-3115.

[178] DeOliveira, E., Neri, C. R., Ribeiro, A. O., Garcia, V. S., Costa, L. L., Moura, A. O., Prado, A. O., Serra, O. A. ve Iamamoto, Y., (2008). ''Hexagonal mesoporous silica modified with copper phthalocyanine as a photocatalyst for pesticide 2, 4-dichlorophenoxiacetic acid degradation'', Journal of colloid and interface science, 323(1):98-104.

[179] Sasai, R., Watanabe, R. ve Yamada, T., (2014). ''Preparation and characterization of titania-and organo-pillared clay hybrid photocatalysts capable of oxidizing aqueous bisphenol A under visible light'', Applied Clay Science, 93:72-77.

[180] Raja, R. ve Ratnasamy, P., (1997). ''Oxidation of cyclohexane over copper phthalocyanines encapsulated in zeolites'', Catalysis Letters, 48(1-2):1-10.

[181] Vargas, E., Vargas, R. ve Núñez, O., (2014). ''A TiO_2 surface modified with copper (II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid tetrasodium salt as a catalyst during photoinduced dichlorvos mineralization by visible solar light'', Applied Catalysis B: Environmental, 156:8-14.

[182] Mirzaeian, M., Rashidi, A. M., Zare, M., Ghabezi, R. ve Lotfi, R., (2014). ''Mercaptan removal from natural gas using carbon nanotube supported cobalt phthalocyanine nanocatalyst'', Journal of Natural Gas Science and Engineering, 18:439-445.

[183] Chen, S., Huang, X. ve Xu, Z., (2014). ''Decoration of phthalocyanine on multiwalled carbon nanotubes/cellulose nanofibers nanocomposite for decoloration of dye wastewater'', Composites Science and Technology, 101:11-16.

[184] Vashurin, A. S., Badaukaite, R. A., Futerman, N. A., Pukhovskaya, S. G., Shaposhnikov, G. P. ve Golubchikov, O. A., (2013). ''Catalytic properties of polymer matrix-immobilized cobalt complexes with sulfonated phthalocyanines'', Petroleum Chemistry, 53(3):197-200.

[185] Sevim, A. M., Ilgün, C. ve Gül, A., (2011). ''Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric dyeing'', Dyes and Pigments, 89(2):162-168.

[186] Ohama, Y. ve Van Gemert, D., (2011). Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP, Volume 5, Springer Science & Business Media.

[187] Pappas, S. P. ve Fischer, R. M., (1974). ''Photochemistry of pigments: studies on the mechanism of chalking'', J. Paint Tech, 46(599):65-72.

[188] Ochiai, T. ve Fujishima, A., (2012). ''Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification'' Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 13(4):247-262.

[189] El Saliby, I., Shon, H. K. ve McDonagh, A., (2013). ''Visible-light active doped titania for water purification: nitrogen and silver doping'', Eds. Lens, P., Virkutyte, J., Jegatheesan, V. ve Al-Abed, S., Nanotechnology for water and wastewater treatment, Iwa Publishing, London.

[190] Rovelli, L.ve Thampi, K. R., (2015). ''Solar water splitting using semiconductor systems'', Ed. Sa, J., In Fuel production with heterogeneous catalysis, CRC Press, Boca Raton.

[191] Wubbels, G. G., (1983). ''Catalysis of photochemical reactions'', Accounts of Chemical Research, 16(8):285-292.

[192] Alberts, B., Dewey, J., Watson, Lewis, J., Bray, D., Raff, M. ve Roberts, K., (2017). Molecular Biology of the Cell, 6. Edition, Garland Science, New York.

[193] Kisch, H., (1989). What is photocatalysis?, Eds. Serpone, N. ve Pelizzetti, E. In Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Wiley Interscience, New York.

[194] Lai, C. W., Lee, K. M. ve Juan, J. C., (2017). ''Polymeric Nanocomposites for Visible-Light-Induced Photocatalysis'', Eds. Khan, M. M., Pradhan, D. Ve Sohn, Y., In Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, Springer.

[195] Fox, M.A., (1988). ''Photocatalytic oxidation of organic substrates'', Ed. Schiavello, M., NATO ASI international conference on photocatalysis and environment: trends and applications, Kluwer Academic, Dordrecht.

[196] Selloni, A., (2018). ''Titania and Its Outstanding Properties: Insights from First Principles Calculations'', Handbook of Materials Modeling: Applications: Current and Emerging Materials.

[197] Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J. ve Orgass, M., (2000). ''Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials'', Lacer, 5:157-168.

[198] Khataee, A. R. ve Mansoori, G. A., (2012). Nanostructured TitaniumDioxide Materials: Properties, Preparation and Applications, World Scientific Publishing, Singapore.

[199] Mori, K., Maki, K., Kawasaki, S., Yuan, S. ve Yamashita, H., (2008). ''Hydrothermal synthesis of TiO_2 photocatalysts in the presence of NH4F and their application for degradation of organic compounds'', Chemical Engineering Science, 63(20):5066-5070.

[200] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D. ve Sun, Y., (2005). ''Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles'' Journal of Colloid and Interface Science, 288(1):149-154.

[201] Kao, L. H., Hsu, T. C. ve Lu, H. Y., (2007). ''Sol–gel synthesis and morphological control of nanocrystalline TiO_2 via urea treatment'', Journal of colloid and interface science, 316(1):160-167.

[202] Amin, S. A., Pazouki, M. ve Hosseinnia, A., (2009). ''Synthesis of TiO_2–Ag nanocomposite with sol–gel method and investigation of its antibacterial activity against E. Coli'', Powder Technology, 196(3):241-245.

[203] Zhang, X., Zhou, M. ve Lei, L., (2005). ''Preparation of anatase TiO_2 supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods'', Applied Catalysis A: General, 282(1-2):285-293.

[204] Yoshitake, H., Sugihara, T. ve Tatsumi, T., (2002). ''Preparation of wormhole-like mesoporous TiO_2 with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition'', Chemistry of Materials, 14(3):1023-1029.

[205] Giolli, C., Borgioli, F., Credi, A., Di Fabio, A., Fossati, A., Miranda, M. M., Parmeggiani, S., Rizzi, G., Scrivani, A., Troglio, S., Bardi, U., Zoppi, A. ve Tolstoguzov, A., (2007). ''Characterization of TiO_2 coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system'', Surface and Coatings Technology, 202(1):13-22.

[206] Chiu, S. M., Chen, Z. S., Yang, K. Y., Hsu, Y. L. ve Gan, D., (2007). ''Photocatalytic activity of doped TiO_2 coatings prepared by sputtering deposition'', Journal of materials processing technology, 192:60-67.

[207] Kang, M., (2005). ''The superhydrophilicity of Al–TiO_2 nanometer sized material synthesized using a solvothermal method'', Materials Letters, 59(24-25):3122-3127.

[208] Wahi, R. K., Liu, Y., Falkner, J. C. ve Colvin, V. L., (2006). ''Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanocrystals with ultrahigh surface area'', Journal of colloid and interface science, 302(2):530-536.

[209] Sankapal, B. R., Sartale, S. D., Lux-Steiner, M. C. ve Ennaoui, A., (2006). ''Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO2 anatase for large-area photon conversion'', Comptes Rendus Chimie, 9(5-6):702-707.

[210] Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. ve Grimes, C. A., (2007). ''A new benchmark for TiO_2 nanotube array growth by anodization'', The Journal of Physical Chemistry C, 111(20):7235-7241.

[211] Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M. S. ve Madras, G., (2004). ''Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO_2'', Environmental science & technology, 38(5):1600-1604.

[212] Sivalingam, G., Priya, M. H. ve Madras, G., (2004). ''Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO_2'', Applied Catalysis B: Environmental, 51(1):67-76.

[213] Mishra, T., (2008). ''Anion supported TiO_2–ZrO_2 nanomaterial synthesized by reverse microemulsion technique as an efficient catalyst for solvent free nitration of halobenzene'', Catalysis Communications, 9(1):21-26.

[214] Sui, X., Chu, Y., Xing, S., Yu, M. ve Liu, C., (2004). ''Self-organization of spherical PANI/TiO_2 nanocomposites in reverse micelles'', Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 251(1-3):103-107.

[215] Kim, B. K., Lee, G. G., Park, H. M. ve Kim, N. J., (1999). ''Characteristics of nanostructured TiO_2 powders synthesized by combustion flame-chemical vapor condensation process'', Nanostructured Materials, 12(5-8):637-640.

[216] Guo, W., Lin, Z., Wang, X. ve Song, G., (2003). ''Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO_2 by hydrolysis of titanium alkoxides'', Microelectronic Engineering, 66(1-4):95-101.

[217] Huang, H. ve Yao, X., (2005). ''Preparation and characterization of rutile TiO_2 thin films by mist plasma evaporation'', Surface and Coatings Technology, 191(1):54-58.

[218] Loh, K. P., Chua, S. ve Wang, X., (2007). "Diamondoids as molecular building blocks for nanotechnology, from diamondoids to nanoscale materials and applications ", Topics in Applied Physics 109:92–118.

[219] Knauth, P. ve Schoonman, J., (2006). Nanostructured materials: Selected synthesis methods, properties and applications, Volume 8, Springer Science & Business Media.

[220] Wang, G. (2007). ''Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 powders in ethanol–water mixed solutions'', Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 274(1-2):185-191.

[221] Kolenko, Y. V., Churagulov, B. R., Kunst, M., Mazerolles, L. ve Colbeau-Justin, C., (2004). ''Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method'', Applied Catalysis B: Environmental, 54(1):51-58.

[222] Jiang, B., Yin, H., Jiang, T., Jiang, Y., Feng, H., Chen, K., Zhou, W. ve Wada, Y., (2006). ''Hydrothermal synthesis of rutile TiO_2 nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers'', Materials Chemistry and Physics, 98(2-3):231-235.

[223] Hench, L. L. ve West, J. K., (1990). ''The sol-gel process'', Chemical reviews, 90(1):33-72.

[224] Flory, P. J., Hench, L. L. ve Ulrich, D. R., (1986). Science of Ceramic Chemical Processing, Wiley, New York.

[225] Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z. ve Qiu, G., (2007). ''Sol–gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation'', Materials Science and Engineering: B, 137(1-3):189-194.

[226] Choi, H., Stathatos, E. ve Dionysiou, D. D., (2006). ''Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO_2 thin films and particles using sol–gel method modified with nonionic surfactants'', Thin Solid Films, 510(1-2):107-114.

[227] Chen, X. ve Mao, S. S., (2007). ‘’Titaniumdioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications’’, Chemical reviews, 107(7):2891-2959.

[228] Isley, S. L. ve Penn, R. L., (2006). ‘’Relative brookite and anatase content in sol−gel-synthesized titanium dioxide nanoparticles’’, The Journal of Physical Chemistry B, 110(31):15134-15139.

[229] Beyers, E., Cool, P. ve Vansant, E. F., (2005). ‘’Anatase formation during the synthesis of mesoporous titania and its photocatalytic effect’’, The Journal of Physical Chemistry B, 109(20):10081-10086.

[230] Hu, Y., Tsai, H. L. ve Huang, C. L., (2003). ‘’Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles’’, Materials Science and Engineering: A, 344(1-2):209-214.

[231] Sugimoto, T., Zhou, X. ve Muramatsu, A., (2003). ‘’Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel–sol method: 4. Shape control’’, Journal of Colloid and Interface Science, 259(1):53-61.

[232] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. ve Grimes, C. A., (2006). ‘’A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications’’, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(14):2011-2075.

[233] Prida, V. M., Manova, E., Vega, V., Hernandez-Velez, M., Aranda, P., Pirota, K. R., Vazquez, M. ve Ruiz-Hitzky, E., (2007). ‘’Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays’’, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 316(2):110-113.

[234] Mansoori, G. A. ve Mohazzabi, P., (2006). “Why nanosystems and macroscopicsystems behave differently”, International Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 1(1):46–53.

[235] Lee, M. S., Lee, G. D., Ju, C. S. Ve Hong, S. S., (2005). ‘’Preparations of nanosized TiO_2 in reverse microemulsion and their photocatalytic activity’’, Solar energy materials and solar cells, 88(4):389-401.

[236] Priyanto, S., Mansoori, G. A. ve Suwono, A., (2001). ‘’Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent’’, Chemical Engineering Science, 56(24):6933-6939.

[237] Miyata, T., Tsukada, S. Ve Minami, T., (2006). ‘’Preparation of anatase TiO_2 thin films by vacuum arc plasma evaporation’’, Thin Solid Films, 496(1):136-140.

[238] Wen, X., Li, Y. ve Hamblin, M. R., (2017). ‘’Photodynamic therapy in dermatology beyond non-melanoma cancer: an update’’, Photodiagnosis and photodynamic therapy, 19:140-152.

[239] Ozog, D. M., Rkein, A. M., Fabi, S. G., Gold, M. H., Goldman, M. P., Lowe, N. J., Martin, M.G. ve Munavalli, G. S., (2016). ‘’Photodynamic therapy: a clinical consensus guide’’, Dermatologic Surgery, 42(7):804-827.

[240] Ibbotson, S., Stones, R., Bowling, J., Campbell, S., Kownacki, S., Sivaramakrishnan, M., Valentine, R. ve Morton, C. A., (2017). ‘’A consensus on the use of daylight photodynamic therapy in the UK’’, Journal of Dermatological Treatment, 28(4):360-367.

[241] Sudhamani, C. N., Bhojya Naik, H. S., Sangeetha Gowda, K. R., Girija, D. ve Giridhar, M., (2018). ‘’DNA binding, prominent photonuclease activity and antibacterial PDT of cobalt (II) complexes of phenanthroline based photosensitizers’’, Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, 1-17.

[242] Agnihotry, S., Anas, M., Srivastav, A. K., Chopra, D., Upadhayay, J. ve Mujtaba S. F., (2018). ‘’Role of Photodynamic Therapy in Cancer Treatment’’, Eds. Ray, R., Haldar, C., Dwivedi, A., Agarwal, N. ve Singh, J. (eds), In Photocarcinogenesis & Photoprotection, Springer, Singapore.

[243] Imran, M., Ayub, W. ve Butler, I. S., (2018). ‘’Photoactivated platinum-based anticancer drugs’’, Coordination Chemistry Reviews, 376:405-429.

[244] Winckel, E. V. D., (2017). Design, Synthesis and In Vitro Evaluation of Novel (Sub) Phthalocyanine-Based Photosensitizer for Photodynamic Therapy, Doctoral Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Organic Chemistry Department, Madrid.

[245] Celli, J. P., Spring, B. Q., Rizvi, I., Evans, C. L., Samkoe, K. S., Verma, S., Pogue, B.W. ve Hasan, T., (2010). ‘’Imaging and photodynamic therapy: mechanisms, monitoring, and optimization’’ Chemical reviews, 110(5):2795-2838.

[246] Kwiatkowski, S., Knap, B., Przystupski, D., Saczko, J., Kędzierska, E., Knap-Czop, K., Kotlińska, J., Michel, O., Kotowski, K. ve Kulbacka, J., (2018). ‘’Photodynamic therapy–mechanisms, photosensitizers and combinations’’, Biomedicine & Pharmacotherapy 106:1098–1107.

[247] Durmuş, M., (2012). Chapter 4: Photochemical and Photophysical Characterization, Nyokong, T. ve Ahsen, V., Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security, Springer Science+Business Media B.V.

[248] Castano, A. P., Demidova, T. N. ve Hamblin, M. R., (2004).’’Mechanisms in photodynamic therapy: part one—photosensitizers, photochemistry and cellular localization’’, Photodiagnosis and photodynamic therapy, 1(4):279-293.

[249] Picard, N., Ali, H., Van Lier, J. E., Klarskov, K. ve Paquette, B., (2009). ‘’Bromines on N-allyl position of cationic porphyrins affect both radio-and photosensitizing properties’’, Photochemical & photobiological sciences, 8(2):224-232.

[250] Solov'ev, K. N. ve Borisevich, E. A., (2005). ‘’Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules’’, Physics-Uspekhi, 48(3):231-253.

[251] Gorman, A., Killoran, J., O'Shea, C., Kenna, T., Gallagher, W. M. ve O'Shea, D. F., (2004). ‘’In vitro demonstration of the heavy-atom effect for photodynamic therapy’’, Journal of the American Chemical Society, 126(34):10619-10631.

[252] Serra, A. C., Pineiro, M., Gonsalves, A. D. A. R., Abrantes, M., Laranjo, M., Santos, A. C. ve Botelho, M. F., (2008). ''Halogen atom effect on photophysical and photodynamic characteristics of derivatives of 5, 10, 15, 20-tetrakis (3-hydroxyphenyl) porphyrin'', Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 92(1): 59-65.

[253] Pereira, M.M., Monteiro, C.J.P., Simões, A.V.C., Pinto, S.M.A., Abreu, A. R., Sá, G.F.F., Silva,E.F.F., Rocha, L. B., Dąbrowski, J.M., Formosinho, S.J., Simões, S. ve Arnaut, L.G., (2010). ''Synthesis and photophysical characterization of a library of photostable halogenated bacteriochlorins: an access to near infrared chemistry.'', Tetrahedron, 66(49):9545-9551.

[254] Scherz, A., Salomon, Y., Brandis, A. ve Scheer, H., (2003). U.S. Patent No. 6,569,846. U.S. Patent and Trademark Office, Washington.

[255] Vakrat-Haglili, Y., Weiner, L., Brumfeld, V., Brandis, A., Salomon, Y., Mcllroy, B., Wilson, B. C., Pawlak, A., Rozanowska, M., Sarna, T. ve Scherz, A., (2005). ''The microenvironment effect on the generation of reactive oxygen species by Pd− bacteriopheophorbide'', Journal of the American Chemical Society, 127(17):6487-6497.

[256] Chen, Q., Huang, Z., Luck, D., Beckers, J., Brun, P.H., Wilson, B.C., Scherz, A., Salomon, Y. ve Hetzel, F.W., (2002). ''Preclinical Studies in Normal Canine Prostate of a Novel Palladium-Bacteriopheophorbide (WST09) Photosensitizer for Photodynamic Therapy of Prostate Cancer'', Photochemistry and photobiology, 76(4):438-445.

[257] Snow, A. W., (2000). ''Phthalocyanine Aggregation'', The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials, 17:129-176.

[258] Zhang, J., Jiang, C., Longo, J. P. F., Azevedo, R. B., Zhang, H. ve Muehlmann, L. A., (2018). ''An updated overview on the development of new photosensitizers for anticancer photodynamic therapy'', Acta pharmaceutica sinica B, 8(2):137-146.

[259] Gome, A. T., Neves, M. G. ve Cavaleiro, J. A. (2018). ''Cancer, Photodynamic Therapy and Porphyrin-Type Derivatives'', Anais da Academia Brasileira de Ciências, 90(1):993-1026.

[260] Li, J. W., Wu, Z. M., Magetic, D., Zhang, L. J. ve Chen, Z. L., (2015). ''Antitumor effects evaluation of a novel porphyrin derivative in photodynamic therapy'', Tumor biology, 36(12):9685-9692.

[261] Costa, L. D., Silva, J.A.E., Fonseca, S.M., Arranja, C.T., Urbano, A.M. ve Sobral, A.J., (2016).''Photophysical characterization and in vitro phototoxicity evaluation of 5,10,15,20- tetra(quinolin-2- yl)porphyrin as a potential sensitizer for photodynamic therapy'', Molecules 21:439.

[262] Meng, Z., Yu, B., Han, G., Liu, M., Shan, B., Dong, G., Miao, Z., Jia, N., Tan, Z., Li, B., Zhang, W., Zhu, H., Sheng, C. ve Yao, J., (2016). ''Chlorin p6-based water-soluble amino acid derivatives as potent photosensitizers for photodynamic therapy'', Journal of medicinal chemistry, 59(10):4999-5010.

[263] Kucinska, M., Skupin-Mrugalska, P., Szczolko, W., Sobotta, L., Sciepura, M., Tykarska, E., Wierzchowski, M., Teubert, A., Fedoruk-Wyszomirska, A., Wyszko, E., Gdaniec, M., Kaczmarek, M., Goslinski, T., Mielcarek, J., Murias, M., (2015). ''Phthalocyanine derivatives possessing 2-(morpholin-4-yl) ethoxy groups as potential agents for photodynamic therapy'', Journal of Medicinal Chemistry, 58(5):2240-2255.

[264] Ranyuk, E., Cauchon, N., Klarskov, K., Guérin, B. ve Van Lier, J. E., (2013). ''Phthalocyanine–peptide conjugates: receptor-targeting bifunctional agents for imaging and photodynamic therapy'', Journal of medicinal chemistry, 56(4):1520-1534.

[265] Machacek, M., Cidlina, A., Novakova, V., Svec, J., Rudolf, E., Miletin, M., Kucera, R., Simunek, T. ve Zimcik, P., (2015). ''Far-red-absorbing cationic phthalocyanine photosensitizers: synthesis and evaluation of the photodynamic anticancer activity and the mode of cell death induction'', Journal of Medicinal Chemistry, 58(4):1736-1749.

[266] Mitra, K., Gautam, S., Kondaiah, P. ve Chakravarty, A. R., (2016). ''BODIPY-Appended 2-(2-Pyridyl) benzimidazole Platinum (II) Catecholates for Mitochondria-Targeted Photocytotoxicity'', ChemMedChem, 11(17):1956-1967.

[267] Saneesh Babu, P. S., Manu, P. M., Dhanya, T. J., Tapas P., Meera, R. N., Surendran, A., Aneesh, K. A., Vadakkancheril, S. J., Ramaiah, D., Nair, S. A., Pillai, M. R., (2017). ''Bis (3, 5-diiodo-2, 4, 6-trihydroxyphenyl) squaraine photodynamic therapy disrupts redox homeostasis and induce mitochondria-mediated apoptosis in human breast cancer cells'' Scientific Reports, 7:42126.

[268] Bolze, F., Jenni, S., Sour A. ve Heitz, V., (2017). ''Molecular photosensitisers for two-photon photodynamic therapy'', Chem. Commun. 53(96):12857–12877.

[269] Shen, Y., Shuhendler, A. J., Ye, D., Xu, J. J. ve Chen, H. Y., (2016). ''Two-photon excitation nanoparticles for photodynamic therapy'', Chemical Society Reviews, 45(24):6725-6741.

[270] Yang, Y., Gao, N., Hu, Y., Jia, C., Chou, T., Du, H. ve Wang, H., (2015). ''Gold nanoparticle-enhanced photodynamic therapy: effects of surface charge and mitochondrial targeting'', Therapeutic delivery, 6(3):307-321.

[271] Lucky, S. S., Soo, K. C. ve Zhang, Y., (2015). ''Nanoparticles in photodynamic therapy'', Chemical reviews, 115(4):1990-2042.

[272] Plaetzer, K., Kiesslich, T., Oberdanner, C. B. ve Krammer, B., (2005). ''Apoptosis following photodynamic tumor therapy: induction, mechanisms and detection'', Current pharmaceutical design, 11(9):1151-1165.

[273] Almeida, R. D., Manadas, B. J., Carvalho, A. P. ve Duarte, C. B., (2004). ''Intracellular signaling mechanisms in photodynamic therapy'', Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Cancer, 1704(2):59-86.

[274] Oleinick, N. L., Morris, R. L. ve Belichenko, I., (2002). ''The role of apoptosis in response to photodynamic therapy: what, where, why, and how'', Photochemical & Photobiological Sciences, 1(1):1-21.

[275] Allison, R. R., Downie, G. H., Cuenca, R., Hu, X. H., Childs, C. J. ve Sibata, C. H., (2004). ''Photosensitizers in clinical PDT'', Photodiagnosis and photodynamic therapy, 1(1):27-42.

[276] Ion, R. M., (2000). ''Porphyrins for tumor destruction in photodynamic therapy'', Current topics in Biophysics, 24(1):21-34.

[277] Moan, J. ve Peng, Q., (2003). ''An outline of the history of PDT'', Photodynamic therapy, 2:1-18.

[278] Abdel-Kader, M. H., (2014). Photodynamic therapy: from theory to application. Springer Science & Business Media.

[279] Allison, R. R., Downie, G. H., Cuenca, R., Hu, X. H., Childs, C. J. ve Sibata, C. H., (2004). ''Photosensitizers in clinical PDT'', Photodiagnosis and photodynamic therapy, 1(1):27-42.

[280] Nyokong, T., Ahsen. V., (2012). Photosensitizers in medicine, environment, and security. In: Heuck G, Lange N (eds) Chapter 8: exogenously induced endogenous photosensitizers, Springer, New York.

[281] Szurko, A., Kramer-Marek, G., Widel, M., Ratuszna, A., Habdas, J. ve Kus, P., (2003). ''Photodynamic effects of two water soluble porphyrins evaluated on human malignant melanoma cells in vitro'', Acta Biochimica Polonica-English Edition, 50(4):1165-1174.

[282] Li, H. T., Song, X. Y., Yang, C., Li, Q., Tang, D., Tian, W. R. ve Liu, Y., (2013). ''Effect of hematoporphyrin monomethyl ether-mediated PDT on the mitochondria of canine breast cancer cells'', Photodiagnosis and photodynamic therapy, 10(4):414-421.

[283] Marks, P.E., Belchetz, A., Saxena, U., Igbaseimokumo, S., Thomson, M., Nelson, M. R., Stringer, J. A., Holroyd, S. B. ve Brown, P. V., (2000). ''Effect of photodynamic therapy on recurrent pituitary adenomas: clinical phase I/II trial-an early report'', British journal of neurosurgery, 14(4):317-325.

[284] Saczko, J., Kulbacka, J., Chwiłkowska, A., Drąg-Zalesińska, M., Wysocka, T., Ługowski, M. ve Banas, T., (2005). ''The influence of photodynamic therapy on apoptosis in human melanoma cell line'', Folia histochemica et cytobiologica, 43(3):129-132.

[285] Gomer, C. J., Ferrario, A., Luna, M., Rucker, N. ve Wong, S., (2006). ''Photodynamic therapy: combined modality approaches targeting the tumor microenvironment'', Lasers in surgery and medicine, 38(5):516-521.

[286] Cardoso, D. R., Libardi, S. H. ve Skibsted, L. H., (2012). ''Riboflavin as a photosensitizer. Effects on human health and food quality'', Food & function, 3(5):487-502.

[287] Karmakar, S., Banik, N. L., Patel, S. J. ve Ray, S. K., (2007). ''5-Aminolevulinic acid-based photodynamic therapy suppressed survival factors and activated proteases for apoptosis in human glioblastoma U87MG cells'', Neuroscience letters, 415(3):242-247.

[288] Schmidt, M. H., Reichert II, K. W., Ozker, K., Meyer, G. A., Donohoe, D. L., Bajic, D. M., Whelan, N. T. ve Whelan, H. T., (1999). ''Preclinical evaluation of benzoporphyrin derivative combined with a light-emitting diode array for photodynamic therapy of brain tumors'', Pediatric neurosurgery, 30(5):225-231.

[289] Dhalla, M.S., Blinder, K. J. ve Wickens, J., (2006). ''Photodynamic Therapy with Verteporfin in Agerelated Macular Degeneration'', US Sens. Disord. Rev., 7–12.

[290] Baldea, I. ve Filip, A. G., (2012). ''Photodynamic therapy in melanoma—an update'', Journal of Physiology and pharmacology, 63(2):109-118.

[291] Mroz, P., Huang, Y. Y., Szokalska, A., Zhiyentayev, T., Janjua, S., Nifli, A. P., Sherwood, M. E., Ruzié, C., Borbas, K. E., Fan, D., Krayer, M., Balasubramanian, T., Yang, E., Kee, H. L., Kirmaier, C., Diers, J. R., Bocian, D. F., Holten, D., Lindsey, J. S. ve Hamblin, M. R., (2010). ''Stable synthetic bacteriochlorins overcome the resistance of melanoma to photodynamic therapy'', The FASEB Journal, 24(9):3160-3170.

[292] Dąbrowski, J. M., Arnaut, L. G., Pereira, M. M., Urbańska, K. ve Stochel, G., (2012). ''Improved biodistribution, pharmacokinetics and photodynamic efficacy using a new photostable sulfonamide bacteriochlorin'', MedChem Comm, 3(4):502-505.

[293] Huang, L., Zhiyentayev, T., Xuan, Y., Azhibek, D., Kharkwal, G. B. ve Hamblin, M. R., (2011). ''Photodynamic inactivation of bacteria using polyethylenimine–chlorin (e6) conjugates: effect of polymer molecular weight, substitution ratio of chlorin (e6) and pH'', Lasers in surgery and medicine, 43(4):313-323.

[294] Spikes, J. D., (1990). ''New trends in photobiology: chlorins as photosensitizers in biology and medicine'', Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 6(3):259-274.

[295] Hamblin, M. R., Miller, J. L., Rizvi, I., Ortel, B., Maytin, E. V. ve Hasan, T., (2001). ''Pegylation of a chlorine6 polymer conjugate increases tumor targeting of photosensitizer'', Cancer research, 61(19):7155-7162.

[296] Sheleg, S. V., Zhavrid, E. A., Khodina, T. V., Kochubeev, G. A., Istomin, Y. P., Chalov, V. N. ve Zhuravkin, I. N., (2004). ''Photodynamic therapy with chlorin e6 for skin metastases of melanoma'', Photodermatology, photoimmunology & photomedicine, 20(1):21-26.

[297] Jeong, H., Huh, M., Lee, S. J., Koo, H., Kwon, I. C., Jeong, S. Y. ve Kim, K., (2011). ''Photosensitizer-conjugated human serum albumin nanoparticles for effective photodynamic therapy'', Theranostics, 1:230-239.

[298] Park, Y. J., Lee, W. Y., Hahn, B. S., Han, M. J., Yang, W. I. ve Kim, B. S., (1989). ''Chlorophyll derivatives: a new photosensitizer for photodynamic therapy of cancer in mice'', Yonsei medical journal, 30(3):212-218.

[299] Gomaa, I., Ali, S. E., El-Tayeb, T. A. ve Abdel-kader, M. H., (2012). ''Chlorophyll derivative mediated PDT versus methotrexate: an in vitro study using MCF-7 cells'', Photodiagnosis and photodynamic therapy, 9(4):362-368.

[300] Senge, M. O. ve Brandt, J. C., (2011). ‘’Temoporfin (Foscan, 5, 10, 15, 20-tetra(m-hydroxyphenyl) chlorin) a second-generation photosensitizer’’, Photochemistry and photobiology, 87(6):1240-1296.

[301] Biel, M., D’Cruz, A. ve McCaffrey, T., (2002). ‘’Foscan-mediated photodynamic therapy (PDT) in the palliative treatment of patients with advance head and neck cancer incurable with surgery or radiotherapy’’, Proceedings of the American Society of Oncology, 379a.

[302] Namatame, H., Akimoto, J., Matsumura, H., Haraoka, J. ve Aizawa, K., (2008). ‘’Photodynamic therapy of C6-implanted glioma cells in the rat brain employing second-generation photosensitizer talaporfin sodium’’, Photodiagnosis and photodynamic therapy, 5(3):198-209.

[303] Tsutsumi, M., Miki, Y., Akimoto, J., Haraoka, J., Aizawa, K., Hirano, K. ve Beppu, M., (2013). ‘’Photodynamic therapy with talaporfin sodium induces dose-dependent apoptotic cell death in human glioma cell lines’’, Photodiagnosis and photodynamic therapy, 10(2):103-110.

[304] Jia, X. ve Jia, L., (2012). ‘’Nanoparticles improve biological functions of phthalocyanine photosensitizers used for photodynamic therapy’’, Current drug metabolism, 13(8):1119-1122.

[305] Andrews, D., Scholes, G. ve Wiederrecht, G., (2010). Comprehensive nanoscience and technology, Academic Press.

[306] Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M. C., (1982). ‘’Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen’’, Coordination Chemistry Reviews, 44(1):83-126.

[307] Wagner, J. R., Ali, H., Langlois, R., Brasseur, N. ve VAN Ller, J. E., (1987). ‘’Biological activities of phthalocyanines—VI. Photooxidation of L-tryptophan by selectively sulfonated gallium phthalocyanines: singlet oxygen yields and effect of aggregation’’, Photochemistry and photobiology, 45(5):587-594.

[308] Marcus, S. L. ve McIntyre, W. R., (2002). ‘’Photodynamic therapy systems and applications’’, Expert opinion on emerging drugs, 7(2):321-334.

[309] Oleinick, N. L., Antunez, A., Clay, M., Rihter, B. D., Kenney, M. E., (1993). ‘’New phthalocyanine photosensitizers for photodynamic therapy’’, Photochem Photobiol 57:242–247.

[310] Dougherty, T. J., (1993). ‘’Photodynamic therapy’’, Photochem Photobiol 58:895–900.

[311] Siejak, A., Wróbel, D., Siejak, P., Olejarz, B. ve Ion, R. M., (2009). ‘’Spectroscopic and photoelectric investigations of resonance effects in selected sulfonated phthalocyanines’’, Dyes and Pigments, 83(3):281-290.

[312] Van Dyk, J., (1999). ‘’The modern technology of radiation oncology’’, Madison, WI: Medical Physics Publishing, 437-479.

[313] Foote, C. S., (1999). ‘’Definition of type I and type II photosensitized oxidation’’, Photochem Photobiol, 54:869–880.

[314] Frackowiak, D., Planner, A., Waszkowiak, A., Boguta, A., Ion, R. M. ve Wiktorowicz, K., (2001). ''Yield of intersystem (singlet–triplet) crossing in phthalocyanines evaluated on the basis of a time in resolved photothermal method'', Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 141(2-3):101-108.

[315] Claessens, C. G., Blau, W. J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R. J., Torres, T. ve WoÈhrle, D., (2001). ''Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: the quest for applicable optical properties'', Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 132(1):3-11.

[316] Petrášek, Z. ve Phillips, D., (2003). ''A time-resolved study of concentration Quenching of disulfonated aluminium phthalocyanine fluorescence'', Photochemical & Photobiological Sciences, 2(3):236-244.

[317] Ion, R. M., (2011). ''The use of phthalocyanines and related complexes in photodynamic therapy'', eds. Nyokong, T. ve Ahsen, V., In Photosensitizers in Medicine, Environment and Security, Springer, Dordrecht.

[318] Berg, K., Bommer, J. C. ve Moan, J., (1989). ''Evaluation of sulfonated aluminum phthalocyanines for use in photochemotherapy. A study on the relative efficiencies of photoinactivation.'', Photochemistry and photobiology, 49(5):587-594.

[319] Rodrigues, M. M., Simioni, A. R., Primo, F. L., Siqueira-Moura, M. P., Morais, P. C. ve Tedesco, A. C., (2009). ''Preparation, characterization and in vitro cytotoxicity of BSA-based nanospheres containing nanosized magnetic particles and/or photosensitizer'', Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321(10):1600-1603.

[320] Chan, W. S., Marshall, J. F., Svensen, R., Phillips, D. ve Hart, I. R., (1987). ''Photosensitising activity of phthalocyanine dyes screened against tissue culture cells. Photochemistry and photobiology, 45:757-761.

[321] Choi, C. F., Tsang, P. T., Huang, J. D., Chan, E. Y., Ko, W. H., Fong, W. P. ve Ng, D. K., (2004). ''Synthesis and in vitro photodynamic activity of new hexadeca-carboxy phthalocyanines'', Chemical Communications, (19):2236-2237.

[322] Hamblin, M. R., Miller, J. L., & Ortel, B., (2000). ''Scavenger-Receptor Targeted Photodynamic Therapy'', Photochemistry and Photobiology, 72(4):533-540.

[323] Rhainds, D., Falstrault, L., Tremblay, C. ve Brissette, L., (1999). ''Uptake and fate of class B scavenger receptor ligands in HepG2 cells'', European journal of biochemistry, 261(1):227-235.

[324] Gauna, G. A., Marino, J., Vior, M. C. G., Roguin, L. P. ve Awruch, J., (2011). ''Synthesis and comparative photodynamic properties of two isosteric alkyl substituted zinc (II) phthalocyanines'', European journal of medicinal chemistry, 46(11):5532-5539.

[325] Liu, J. Y., Jiang, X. J., Fong, W. P. ve Ng, D. K., (2008). ''Highly photocytotoxic 1, 4-dipegylated zinc (II) phthalocyanines. Effects of the chain length on the in vitro photodynamic activities'', Organic & biomolecular chemistry, 6(24):4560-4566.

[326] Liu, J. Y., Lo, P. C., Jiang, X. J., Fong, W. P. ve Ng, D. K., (2009). ''Synthesis and in vitro photodynamic activities of di-α-substituted zinc (II) phthalocyanine derivatives'', Dalton Transactions, (21):4129-4135.

[327] Oleinick, N. L., Antunez, A. R., Clay, M. E., Rihter, B. D. ve Kenney, M. E., (1993). ''New phthalocyanine photosensitizers for photodynamic therapy'', Photochemistry and Photobiology, 57(2):242-247.

[328] Anderson, C. Y., Freye, K., Tubesing, K. A., Li, Y. S., Kenney, M. E., Mukhtar, H. ve Elmets, C. A., (1998). ''A comparative analysis of silicon phthalocyanine photosensitizers for in vivo photodynamic therapy of RIF-1 tumors in C3H mice'', Photochemistry and photobiology, 67(3):332-336.

[329] Zhao, Z., Chan, P. S., Li, H., Wong, K. L., Wong, R. N. S., Mak, N. K., Zhang, J., Tam, H. L., Wong, W.Y., Kwong, D. W.J. ve Wong, W. K., (2011). ''Highly selective mitochondria-targeting amphiphilic silicon (IV) phthalocyanines with axially ligated rhodamine B for photodynamic therapy'', Inorganic chemistry, 51(2):812-821.

[330] Kolarova, H., Nevrelova, P., Bajgar, R., Jirova, D., Kejlova, K. ve Strnad, M., (2007). ''In vitro photodynamic therapy on melanoma cell lines with phthalocyanine'', Toxicology in Vitro, 21(2):249-253.

[331] Robertson, C. A. ve Abrahamse, H., (2010). ''The in vitro PDT efficacy of a novel metallophthalocyanine (MPc) derivative and established 5-ALA photosensitizing dyes against human metastatic melanoma cells'', Lasers in surgery and medicine, 42(10):926-936.

[332] Maduray, K., Karsten, A., Odhav, B. ve Nyokong, T., (2011). ''In vitro toxicity testing of zinc tetrasulfophthalocyanines in fibroblast and keratinocyte cells for the treatment of melanoma cancer by photodynamic therapy'', Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 103(2):98-104.

[333] Matlou, G. G., Kobayashi, N., Kimura, M. ve Nyokong, T., (2017). ''Synthesis and photophysical studies of asymmetric zinc phthalocyanine–magnetic nanoparticle conjugates'', New Journal of Chemistry, 41(20):12309-12318.

[334] Dube, E., Nwaji, N., Oluwole, D. O., Mack, J. ve Nyokong, T., (2017). ''Investigation of photophysicochemical properties of zinc phthalocyanines conjugated to metallic nanoparticles'', Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 349:148-161.

[335] Atmaca, G. Y., Dizman, C., Eren, T. ve Erdoğmuş, A., (2015). ''Novel axially carborane-cage substituted silicon phthalocyanine photosensitizer; synthesis, characterization and photophysicochemical properties'', Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137:244-249.

[336] Hışır, A., Köse, G. G., Atmaca, G. Y., Erdoğmuş, A. ve Karaoğlan, G. K., (2018). ''Novel carboxylic acid terminated silicon (IV) and zinc (II) phthalocyanine photosensitizers: Synthesis, photophysical and photochemical studies'', Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 22(11):1010-1021.

[337] Gürol, I., Durmuş, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T., (2007). ''Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines'', Dalton Transactions, 349:3782-3791.

[338] Zorlu, Y., Dumoulin, F., Durmuş, M. Ve Ahsen, V., (2010). ''Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum (II) and zinc (II) phthalocyanine sets'', Tetrahedron, 66(17):3248-3258.

[339] Gülmez, A. D., Göksel, M. ve Durmuş, M., (2017). ''Silicon (IV) phthalocyanine-biotin conjugates: Synthesis, photophysicochemical properties and in vitro biological activity for photodynamic therapy'', Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 21(07n08):547-554.

[340] Saka, E. T., Durmuş, M. ve Kantekin, H., (2011). ''Solvent and central metal effects on the photophysical and photochemical properties of 4-benzyloxybenzoxy substituted phthalocyanines'', Journal of Organometallic Chemistry, 696(4):913-924.

[341] Nyokong, T., (2007). ''Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines'', Coordination Chemistry Reviews, 251(13-14):1707-1722.

[342] Lü, X. F., Li, J., Wang, C., Duan, M. Y., Luo, Y., Yao, G. P. ve Wang, J. L., (2010). ''Enhanced photoactivity of CuPp-TiO^2 photocatalysts under visible light irradiation'', Applied Surface Science, 257(3):795-801.

[343] Cabir, B., Yurderi, M., Caner, N., Agirtas, M. S., Zahmakiran, M. ve Kaya, M., (2017). ''Methylene blue photocatalytic degradation under visible light irradiation on copper phthalocyanine-sensitized TiO_2 nanopowders'', Materials Science and Engineering: B, 224:9-17.

[344] Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M. ve Tabrizi, N. S., (2006). ''Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull'', Journal of Hazardous Materials, 135(1-3):171-179.

[345] Mesgari, Z., Gharagozlou, M., Khosravi, A. ve Gharanjig, K., (2012). ''Spectrophotometric studies of visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange using phthalocyanine-modified Fe-doped TiO_2 nanocrystals'', Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 92:148-153.

[346] Nair, R. V., Gayathri, P. K., Gummaluri, V. S., Nambissan, P. M. G. ve Vijayan, C., (2018). ''Large bandgap narrowing in rutile TiO_2 aimed towards visible light applications and its correlation with vacancy-type defects history and transformation'', Journal of Physics D: Applied Physics, 51(4):045107.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Arif HIŞIR

Doğum Tarihi ve Yeri : 11.02.1987, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : arifhsr@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Anorganik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Ümraniye Lisesi	2006

YAYINLARI

Uluslararası SCI Makale

1. Hışır, A., Köse, G. G., Atmaca, G. Y., Erdoğmuş, A. ve Karaoğlan, G. K., (2018). ''Novel carboxylic acid terminated silicon(IV) and zinc(II) phthalocyanine photosensitizers: Synthesis, photophysical and photochemical studies'', Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 22(11):1010-1021.

Ulusal ve Uluslararası Kongre Bildiri, Poster

1. Karaoğlan, G. K., Hışır, A. ve Köse, G. G., (2018). ''Synthesis and Characterization of Metallophthalocyanines Containing Carboxylic Group'', 20th JCF-Frühjahrssymposium, 21-24 Mart 2018, Konstanz, Almanya.

2. Hışır, A., Köse, G. G. ve Karaoğlan, G. K., (2018). ''Synthesis and Characterization of Novel Carboxylic Acid Terminated Silicon(IV) and Zinc(II) Phthalocyanines'', 1st International Balkan Chemistry Congress, 17-20 Eylül 2018, Tekirdağ, Turkey.

3. Hışır, A., Köse, G. G., Atmaca, G. Y., Erdoğmuş, A. ve Karaoğlan, G. K., (2018). '' Novel Carboxylic Acid Substituted Silicon and Zinc Phthalocyanine Photosensitizers, Photophysicochemical Properties'', 3rd GTU Photodynamic Day, 9 Mayıs 2018, Gebze, Turkey.