

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 alışma, 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 Ftalosiyanın Komplekslerinin Keşfi ve Yapısı	6
2.1.1 Ftalosiyanın Komplekslerinin Adlandırılması	11
2.2 Ftalosiyanın 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 Tetrapirel Makrosikliklerin Spektrumları ile Karşılaştırılması.....	28
2.2.4 Ftalosiyanın Komplekslerinin Manyetik Özellikleri.....	29
2.3 Ftalosiyanın Komplekslerinin Elde Ediliş Yöntemleri	31
2.3.1 Metal İçermeyen Ftalosiyanınların (H ₂ Pc) Eldesi.....	34
2.3.2 Metal İçeren Ftalosiyanınların (MPc) Eldesi	36
2.3.3 Süstitüe Olmuş Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi.....	39
2.4 Ftalosiyanın Komplekslerinin Saflaştırılması.....	42
2.5 Ftalosiyanın 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 Buharlaştırma	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 Temoporfirin (mTHPC).....	84
4.5.2.5 Talaporfin	85
4.5.3 Ftalosiyaniminler	85
4.5.3.1 Çinko Ftalosiyaniminler	88
4.5.3.2 Silisyum Ftalosiyaniminler	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 Ftalosiyanimin 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) ftalosiyaniminato silisyum (IV) (Pc1)95	

5.2.4	Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyanimato silisyum (IV) (Pc2)....	96
5.2.5	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanim (Pc3)	96
5.2.6	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (Pc4).....	97
5.2.7	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) (Pc5).....	98
5.2.8	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato bakır (II) (Pc6).....	98
5.2.9	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato okso-titanyum (IV) (Pc7).....	99
5.2.10	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanim (Pc8).....	100
5.2.11	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (Pc9).....	100
5.2.12	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) (Pc10).....	101
5.2.13	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanimato 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		
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	Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyonu Çalışmaları.....	110
6.2.1	Bis-(3-(4-fenoksi) prop-2-enoik asit) ftalosiyanimato silisyum (IV) (Pc1) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	111
6.2.2	Bis-(3-(4-fenoksi) propanoik asit) ftalosiyanimato silisyum (IV) (Pc2) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	113

6.2.3	2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyenin (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 okso- titanyum (IV) (Pc7) Kompleksinin Karakterizasyonu	125
6.2.8	2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyenin (Pc8) Bileşiminin Karakterizasyonu	127
6.2.9	2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (Pc9) Bileşiminin Karakterizasyonu	130
6.2.10	2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10) Bileşiminin Karakterizasyonu	132
6.2.11	2,9,16,23-Tetrakis (4-karboksietilfenoksi) ftalosiyaninato okso- titanyum (IV) (Pc11) Bileşiminin Karakterizasyonu.....	134
6.3	Sentezlenen Ftalosiyenin 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 Sönümlenme 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
$h\nu$	Foton
ν	Frekans
A_{\max}	Maksimum absorbands
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 Ftalosiyenin
CuPc	Bakır Ftalosiyenin
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 ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
İPA	İzopropil Alkol
LC-MS	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbitali
MALDI-TOF	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyon- Uçuş Süresi Spektroskopisi
MeOH	Metanol
MPc	Metalli Ftalosiyenin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NY-TiO ₂	Nano Yapılı Titanyumdioksit
Pc	Ftalosiyenin
PD	Fotoduyarlılaştırıcı
PDT	Fotodinamik Terapi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiPc	Silisyum Ftalosiyenin
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TiO ₂	Titanyumdioksit
TiOPc	Titanyum okso-Ftalosiyenin
TNBT	Tetra N-Bütil Titanat
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür
ZnPc	Çinko Ftalosiyenin
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	Ftalosiyanın çeşitli porfirin kompleksleri ile ilişkisi.....	6
Şekil 2.2	Metalsiz ftalosiyanın moleküler yapısı.....	7
Şekil 2.3	Bakır ftalosiyanın moleküler yapısı.....	7
Şekil 2.4	(a) Bir ftalosiyanın 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	Ftalosiyanın kompleksinin numaralandırılması.....	11
Şekil 2.7	Bakır ftalosiyanın (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 ftalosiyanın tipik absorpsiyon spektrumları.....	17
Şekil 2.12	Gouterman'ın atomik orbital modelin dört yörüngesel doğrusal kombinasyonu.....	18
Şekil 2.13	Metalsiz tetraazaporfirin (H ₂ TAP), metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc), metalsiz naftalosiyanın (H ₂ Nc) ve metalsiz antrosiyanın (H ₂ Ac) moleküler yapıları.....	19
Şekil 2.14	Porfirin tipi komplekslerde halkanın genişlemesi sonucunda gözlenen absorpsiyon spektrumları.....	20
Şekil 2.15	Çeşitli ftalosiyanın 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 naftalosiyanınin moleküler yapısı.....	25
Şekil 2.19	4m kompleksinin moleküler yapısı	26
Şekil 2.20	4m kompleksi için merkezi metal türüne bağlı renk değişimleri.....	26
Şekil 2.21	Zn(tbpc) (siyah çizgi) ve H ₂ tbpc (kırmızı çizgi)'nin kloroformdaki optik absorpsiyon spektrumları.....	27
Şekil 2.22	Metilen mavisi içeren etanolik çözeltinin absorpsiyon ve transmittans 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 ftalosiyanın başlatıcıları.....	31
Şekil 2.26	Ftalosiyanın siklotetramerizasyon reaksiyonu ile uyumsuz moleküler yapılara sahip bileşiklerin örnekleri.....	32
Şekil 2.27	Metal içermeyen ftalosiyanın (PcH) sentezi	33
Şekil 2.28	Metal içeren ftalosiyanınların (PcM) sentezi.....	34
Şekil 2.29	Metal içermeyen ftalosiyanın yapısındaki iç hidrojen atomlarının üç temel düzenlenme şablonu.....	34
Şekil 2.30	Lokale hidrojen atomlarını gösteren ilk ftalosiyanın yapıları.....	35
Şekil 2.31	İlave ligandların katılımı ile ftalosiyanın tarafından oluşturulan metal kompleksleri [32].....	36
Şekil 2.32	İlave ligandların katılımı olmadan ftalosiyanın tarafından oluşturulan metal kompleks türleri [32].....	37
Şekil 2.33	Ftalosiyanın süstitüsüyonu için potansiyel konumlar.....	40
Şekil 2.34	Tetrasüstitüe ftalosiyanın için dört yapısal izomer [38].....	41
Şekil 2.35	Altı farklı süstitüe edilmiş ftalosiyanın. A ve B, iki farklı süstitüe 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 fotoduyarlatıcının çeşitli fotofiziksel süreçlerini gösteren modifiye edilmiş Jablonski diyagramı.....	48
Şekil 2.41	iletim 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 ışımalarının 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 fotoduyarlatıcının 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 fotoduyarlatıcı 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	Temoporfirin'in molekül yapısı.....	84
Şekil 4.13	Talaporfin'in molekül yapısı.....	85
Şekil 4.14	Hekzadeka-karboksi ftalosiyeninler 1.7 ve 1.8'nin moleküler yapısı.....	88
Şekil 4.15	İzosterik alkil sübtitüe çinko ftalosiyeninler 1.9 a-b'nin moleküler yapısı.....	89

Şekil 4.16	1,4-di- α -süstitüe çinko ftalosiyanın 1.10-1.12'nin moleküler yapıları...89
Şekil 4.17	Silisyum (IV) ftalosiyanın, Pc4'ün sentez şeması.....90
Şekil 4.18	Silisyum (IV) ftalosiyanın-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) ftalosiyanınato silisyum (IV) (Pc1) bileşiğinin sentez şeması.....95
Şekil 5.4	Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyanınato silisyum (IV) (Pc2) bileşiğinin sentez şeması.....96
Şekil 5.5	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanın (Pc3) bileşiğinin sentez şeması.....97
Şekil 5.6	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanınato çinko (II) (Pc4) bileşiğinin sentez şeması.....97
Şekil 5.7	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanınato kobalt (II) (Pc5) bileşiğinin sentez şeması.....98
Şekil 5.8	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanınato bakır (II) (Pc6) bileşiğinin sentez şeması.....99
Şekil 5.9	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanınato-okso-titanyum (IV) (Pc7) bileşiğinin sentez şeması.....99
Şekil 5.10	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanın (Pc8) bileşiğinin sentez şeması.....100
Şekil 5.11	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanınato çinko (II) (Pc9) bileşiğinin sentez şeması.....101
Şekil 5.12	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanınato kobalt (II) (Pc10) bileşiğinin sentez şeması.....101
Şekil 5.13	2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanınato-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 $^1\text{H-NMR}$ 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 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....110

Şekil 6.9	Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyanimato 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) ftalosiyanimato 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) ftalosiyanimato (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) ftalosiyanimato 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) ftalosiyanimato 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) ftalosiyanimato 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) ftalosiyanimato-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) ftalosiyanınin (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) ftalosiyanınato 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) ftalosiyanınato 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) ftalosiyanınato 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 kompleksinin THF 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 kuantum verimi 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 ftalosiyanın kompleksinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans değişimleri grafiği.....	155
Şekil 6.89	Pc1 ftalosiyanın kompleksinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans değişimleri grafiği.....	155
Şekil 6.90	Pc1 ftalosiyanın kompleksinin THF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans değişimleri grafiği.....	156
Şekil 6.91	Pc2 ftalosiyanın kompleksinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans değişimleri grafiği.....	156
Şekil 6.92	Pc2 ftalosiyanın kompleksinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans değişimleri grafiği.....	157
Şekil 6.93	Pc2 ftalosiyanın kompleksinin THF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans değişimleri grafiği.....	157
Şekil 6.94	Pc4 ftalosiyanın kompleksinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans değişimleri grafiği.....	158
Şekil 6.95	Pc4 ftalosiyanın kompleksinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorptans 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 yapılarıdaki 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 sönmleme 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

**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 ftalosiyanın keşfidir. Tetrabenzoporfirin tetraaza türevi olarak düşünülen ftalosiyanın 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, elektrofotografide, optik veri depolamada, organik güneş hücrelerinde ilgi duyulurlar. Ftalosiyanınlar 400–800 nm görünür ışık bölgesinde oldukça kararlıdır. Bu bölgede yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler ve katalitik özellikler gösterirler.

Ftalosiyanınlar (Pc) ve Pc-TiO₂ 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 TiO₂'nin aktivasyonu sağlanarak parçalanmasıdır. Bu özellik, Pc-TiO₂ 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-TiO₂ 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 artırılması amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin farklı çözücüler içerisindeki fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri üzerine araştırmalar ve ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan katyonik boyar maddelerden birisi olan Metilen Mavisinin ftalosiyanın-TiO₂ 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) ftalosiyanın bileşikleri, Silisyum ftalosiyanın diklorür ile trans-4-Hidroksisinnamik asit kullanılarak eksenel substitüe Silisyum (IV) (Pc1, verim: %38) ftalosiyanın 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) ftalosiyanın bileşikleri, Silisyum ftalosiyanın diklorür ile 3-(4-hidroksifenil) propanoik asit kullanılarak eksenel sübstitüe Silisyum (IV) (Pc2, verim: %30) ftalosiyanın bileşiği sentezlendi. Çalışmanın ilk kısmında sentezlenen bileşiklerin yapısal analizleri, FTIR, UV-Vis, ¹H-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 çözümler (DMF ve DMSO) içerisindeki fotokimyasal (singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimleri), fotofiziksel (floresans kuantum verimleri ve floresans sönümlenme çalışmaları) özellikleri, agregasyon ve fotodinamik terapide fotoduyarlılaştırıcı olarak uygunlukları incelendi. Çalışmanın son bölümünde ise, sentezlenmiş olan ftalosiyanın bileşiklerinin hidrotermal yöntem kullanılarak TiO₂ ile nanokompozitleri sentezlendi ve sentezlenen tüm nanokompozitlerin karakteristik özellikleri FTIR, XRD, FEGSEM, EDX, UVDRS, BET teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin görünür bölge ışık altında katyonik boyarmaddelerden birisi olan metilen mavisinin fotokatalitik parçalanması üzerine etkisi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, sentezlenen Silisyum ftalosiyanın kompleksleri karşılaştırıldığında, Pc2 kompleksi DMF ($\phi_{\Delta}=0,41$) ve DMSO ($\phi_{\Delta}=0,43$) içerisinde Pc1 kompleksinden (DMSO içerisinde $\phi_{\Delta}=0,6$, DMF içerisinde $\phi_{\Delta}=0,23$) daha yüksek singlet oksijen verime sahiptir. Pc4 kompleksi ise DMSO ($\phi_{\Delta}=0,63$) ve DMF ($\phi_{\Delta}=0,46$) içerisinde en yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahiptir. Böylelikle, sentezlenen Silisyum ve Çinko ftalosiyanınlar fotoduyarlılaştırıcı olarak singlet oksijen üretiminde yeterlidir. Ftalosiyanın içermeyen TiO₂'in görünür bölge ışık etkisinde metilen mavisinin parçalanmasında aktivite göstermedi, aksine Pc-TiO₂ nanokompozitlerinin görünür bölge ışık etkisinde metilen mavisinin parçalanmasında etkin rol aldığı gözlemlenmiş ve yaklaşık 130 dk içerisinde metilen mavisini tamamen parçalamışlardır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, 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-TiO₂ 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 pollutants have been photocatalytic degradation with the activation of TiO₂ under the visible light. This feature ensures that Pc-TiO₂ nanocomposites are excellent candidates for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. In this context, the synthesis of new Pc and Pc-TiO₂ 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 -TiO₂ 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, ¹H-NMR, LC-MS ve MALDI-TOF MS techniques.

In the second part of the study, photochemical (singlet oxygen production, photodegradation quantum 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 TiO₂ and the characteristic properties of all synthesized nanocomposites were elucidated using FTIR, XRD, FEGSEM, EDX, UVDRS, BET techniques. The effect of synthesized Pc-TiO₂ 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 TiO₂ did not show activity in the degradation of methylene blue under visible light, In contrast, Pc-TiO₂ 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

1.1 Literatür Özeti

Temel olarak iki karakteristik absorpsiyon bandı; Soret bandı (300-400 nm) ve Q-bandına (600-800 nm) sahip olan ftalosiyanın (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-oksidadasyon için katalizörler, optik kayıt materyalleri, gaz sensörleri, hemoglobin ve klorofil gibi biyolojik olarak önemli kompleksler için model olarak kullanılmaları bu tetrapirel tür üzerinde büyük araştırma ilgisine neden olmaktadır [1].

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

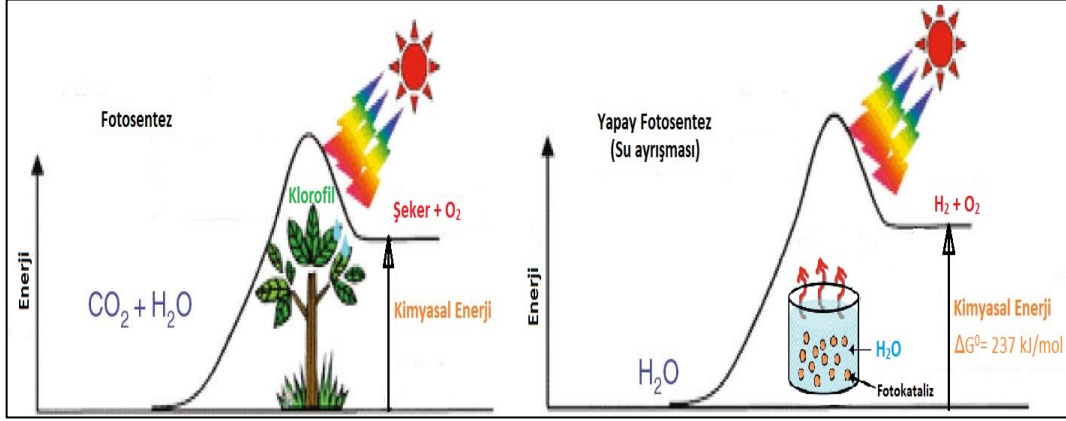
Ftalosiyanınler; kanser tedavisinde yeni nesil bir tedavi yöntemi olan fotodinamik terapide büyük önem arz etmeye başlamış ve ikinci nesil fotoduyarlılaştırıcı olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır [2]. Dört ek periferel benzen halkasına bağlı olarak, porfirinlere kıyasla daha uzun dalga boylarında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

kırmızı-görünür bölgede olan bu absorpsiyonlar, dokulara daha derin bir ışık girişine izin verir. Bu nedenle, ftalosiyanimler, ilgi çekici fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu özellikler sıklıkla makrosiklinin periferal pozisyonlarında veya metal merkeze aksel sübsitüentlerin farklılaştırılması sayesinde değiştirilebilir [3]. Bununla birlikte, ftalosiyanimler, 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, ftalosiyanimlerin 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 ftalosiyanimlerin sentezlenmesine pek çok çaba sarfedilmektedir [3].

Ftalosiyanimlerin 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 CO₂ seviyesinin iklim değişikliği üzerinde yıkıcı sonuçlara yol açmadan daha fazla artıramayacağı için uygulanabilir bir çözüm olarak düşünülemez [7].

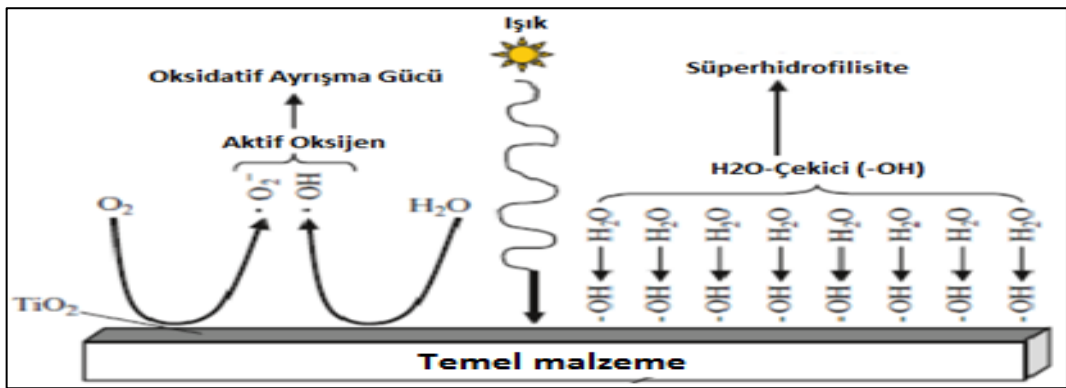
Enerji sorununa uzun vadeli bir çözümün; verimli, ucuz, çevre dostu ve coğrafi olarak yaygın olması gereken alternatif enerji kaynaklarının tanımlanmasına ve kullanılmasına bağlı olduğu açıktır. Bu gereksinimler açısından, güneş enerjisi mevcut en yenilenebilir enerji kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır. Doğada, biyolojik yaşamı sürdürmek için güneş enerjisinin kitlesel kullanımı, CO₂ 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 probleminizin 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 TiO₂ 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]. TiO₂'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 TiO₂ fotokatalizi tarafından eş zamanlı olarak uyarılan iki olay

1. Hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) ve süperoksit iyonlarından ($\cdot\text{O}_2^-$) 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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

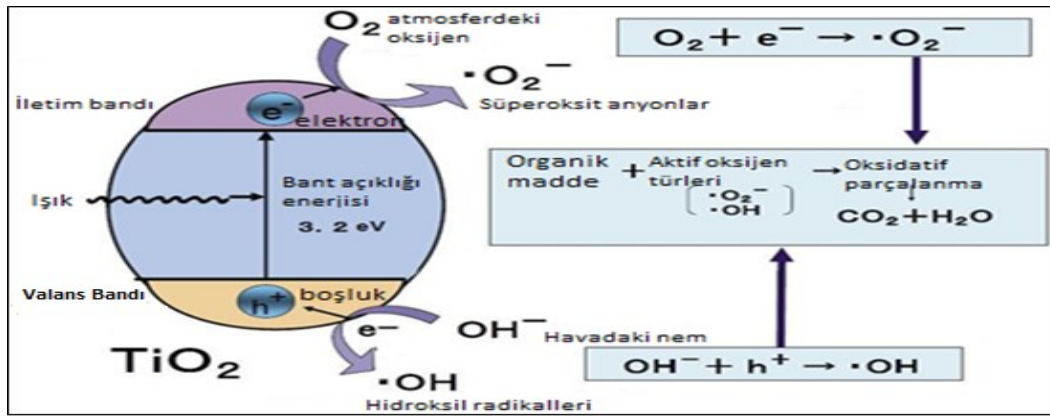
Periferal ve aksiyel süstitüe gruplar ile sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin fotodinamik terapideki etkinliklerinin arttırılması, fotokimyasal ve fotofiziksel verimleri ölçülerek süstitüe grupların verimleri nasıl etkilediği bilgisinin literatüre kazandırılması amaçlanmaktadır. Sentezlenen farklı kompleksler kapsamlı olarak incelenerek PDT üzerine etkileri tespit edilerek en iyi verimi sağlayan yapılar tespit edilerek ilerleyen çalışmalara ışık tutması amaçlanmaktadır. Ayrıca, TiO₂ 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-TiO₂ fotokatalizörünün çeşitli ftalosiyanın 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 yapıli metilen mavisinin en kısa sürede ve en verimli oranda parçalanması amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Ftalosiyanın 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, ftalosiyanın komplekslerinin aksiyel ve periferel 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) ftalosiyanın komplekslerinin ve periferel sübstitüe karboksil fonksiyonel gruplara sahip yeni Zn(II) (Pc4) ftalosiyanın sentezi ile agregasyonun azaltılabileceği düşünülmektedir.

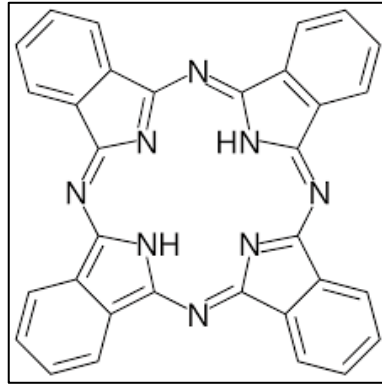
TiO₂ fotokatalizörlerinin metal içeren ftalosiyanınlar ile kompozitlerinin oluşturulması sonucunda daha düşük enerjili ışınlarla duyarlaştırılabilen fotokatalizörlerin üretimi ve görünür ışık altında fotokatalitik çalışmaların uygulanması oldukça önemlidir. Pc-TiO₂ nanokompozitler ile daha yüksek dalga 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 TiO₂'nin reaktif oksijen üretim şeması

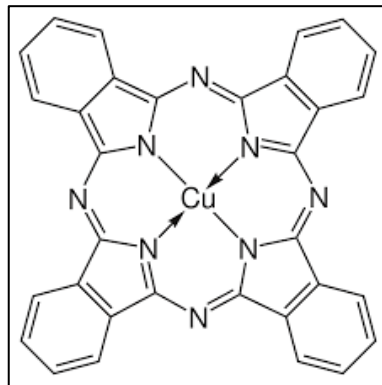
Saf titanyumdioksit bileşiğinin organik maddeler üzerinde ki fotobozunma etkilerinin farklı metal merkezli ve periferel sübstitüe ftalosiyanınlar ile nano titanyumdioksit bileşiğinin yapmış oldukları kompozitler sayesinde titanyumdioksitin 3,2 eV olan geniş bant boşluğunun görünür bölge ışınlarıyla aktif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

Linstead'in öncü çalışmalarından sonraki on yıllar boyunca [21-24] ftalosiyanın 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. Ftalosiyanın olarak adlandırılan yapı, ilk olarak bazı orto-(1,2)-disübstitüe benzen türevlerinin kimyasal üretiminde renkli bir yan ürün olarak gözlemlendi. 1907'de, South Metropolitan Gaz Şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac, 2-siyanobenzamidin hazırlanması sırasında çözünmeyen koyu renkli bir madde bildirdi [30]. Bu bileşik metalsiz ftalosiyandı (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Metalsiz ftalosiyanın 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 ftalosiyanınin ilk hazırlanışıydı (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Bakır ftalosiyanınin moleküler yapısı

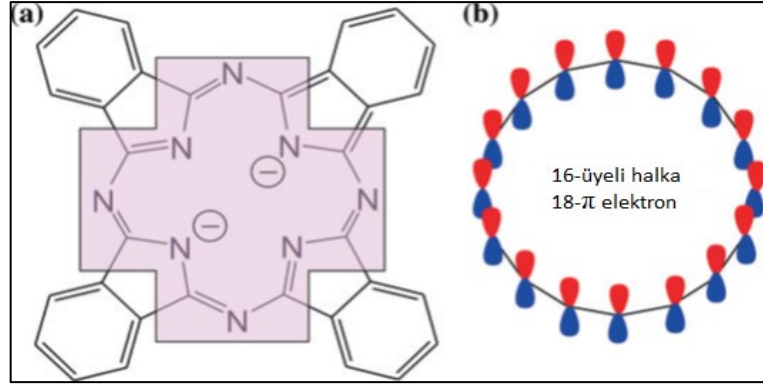
Sonunda ftalosiyanın yapısının tam olarak aydınlatılmasına yol açan olaylar zinciri, 1928 yılında Scottish Dyes'in (daha sonra Imperial Chemical Industry, ICI, oldu) Grangemouth fabrikasında ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması sonrasında başladı [27], [28]. Proses, cam kaplı 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 içermektedir. 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. Ftalosiyanın yapısının aydınlatılması ise Linstead tarafından ftalosiyanın sisteminin kimyası ile ilgili yaptığı öncü araştırmalar sonucunda gerçekleşti. Şu anda bildiğimiz yapı ilk olarak, moleküler formülleri belirlenen bir dizi metal ftalosiyanın analizini ve bozunma ürünlerinin üzerine yapılan araştırmalardan elde edildi. Linstead, dört iminoizoindolin ünitesinden oluşan yüksek oranda simetrik, 18 π -elektronlu aromatik makrosiklinin (ftalosiyanın), doğru yapısına ulaşmak için moleküler kütle tayini ve oksidatif bozunma gibi elemental analizin bir birleşimini kullanmıştır [32]. Böylelikle, Linstead ve ICI arasında, ftalosiyanın yapısını ve bazı metal türevlerinin sentezini tanımlayan Journal of The Chemical Society'de altı makalenin yayınlanmasıyla sonuçlanan bir iş birliği başladı [21], [33-37].

Ftalosiyeninlerin, 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 bahsedilmiştir. Linstead, çeşitli ftalik asit türevli başlatıcıları ve siyanin (mavi) ile bağlantıyı vurgulamak için, ftal- ön ekinin, aslında naftadan gelmekte, bir birleşimi olarak ftalosiyenin adını öne sürdü. Yapısal açıklamaya ek olarak, Linstead'in başlangıçtaki çalışmaları 2-siyanobenzamid ve ftalonitrilden (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyenin hazırlanması için deneysel detayları içermektedir [32]. Ftalosiyeninler daha sonra, yoğun ve parlak renkleri, yüksek kararlılıkları ve benzersiz moleküler yapısı nedeniyle, en çok çalışılan bileşik sınıflarından biri olarak ortaya çıkmıştır.

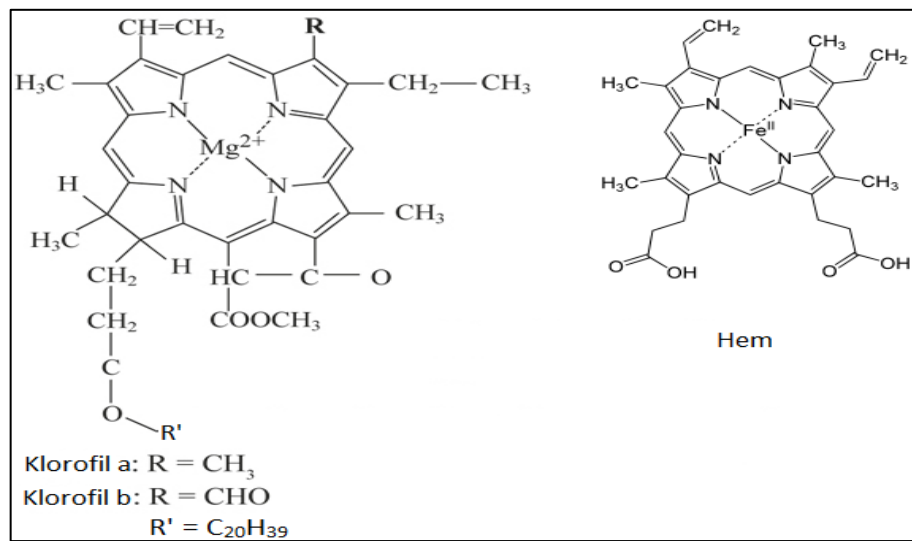
Linstead'in diğer sentetik zorluklara yönelmesinden sonra ftalosiyeninlerin sentezine akademik ilgi geriledi. Muhtemeldir ki ana yapının dikkate değer düşük çözünürlüğü potansiyel araştırmacıları vazgeçirmiştir. 1960'larda Luk'yanets (Rusya) grubu, ftalosiyeninlerin hazırlanmasında organik sentez tekniklerini yeniden uygulamaya başladı ve son derece yüksek çözünürlüğe sahip birçok ftalosiyenin 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 ftalosiyenin türevleri hazırlamak için sentetik kimyayı kullanmaktadır. Bununla birlikte, günümüzde ftalosiyenin 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 ftalosiyenin 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). Ftalosiyeninler; 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 ftalosiyanın 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 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bile bozunmadan süblimleşebilmesi ve konsantre sülfürik asitte parçalanma olmadan çözünmesi yer alır.

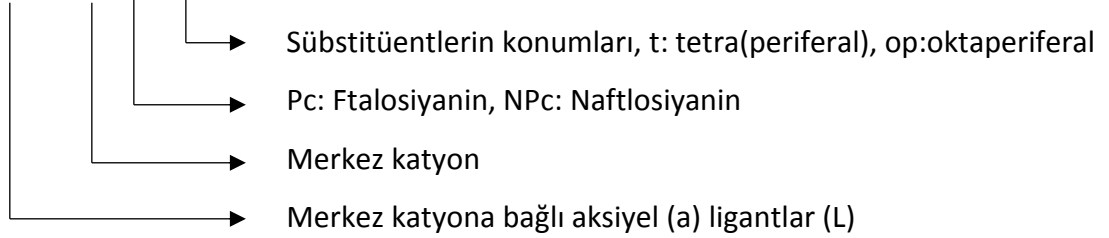


Şekil 2.5 Klorofil a ve b ile Hem'in moleküler yapısı

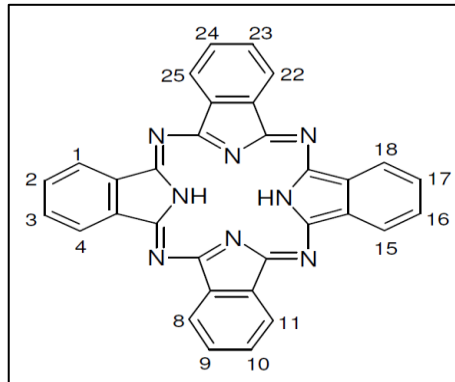
2.1.1 Ftalosiyenin Komplekslerinin Adlandırılması

Ftalosiyenin 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 periferel (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ise periferel olmayan (np) noktalaradır. Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksinel sübstitüsyon ise "a" kısaltmasını ile gösterilir. t- kısaltması ise genellikle dört izomerden meydana gelen periferel olarak tetra-sübstitüe bir ftalosiyanini ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-terciyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb şeklinde kısaltılır. Pc kısaltmasından sonra komplekse bağlanan sübstitüentler bulunur.

a-(L)_nMPC-p/np



Bazı maddeler okta(o)-sübstitüe ftalosiyeninlerden oluşmuş olup periferel ve periferel olmayan sübstitüentlerin ikisini de taşırlar. Bu maddeler sırasıyla Op (Oktasübstitüe periferel) ve Onp (Oktasübstitüe nonperiferel) 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 oktadodesiloksiftalosiyaninatosisilyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂Si:Pc-op-OC₁₂ olarak kısaltılır.



Şekil 2.6 Ftalosiyenin kompleksinin numaralandırılması

2.2 Ftalosiyenin Komplekslerinin Karakteristik Özellikleri

2.2.1 Kimyasal Özellikleri

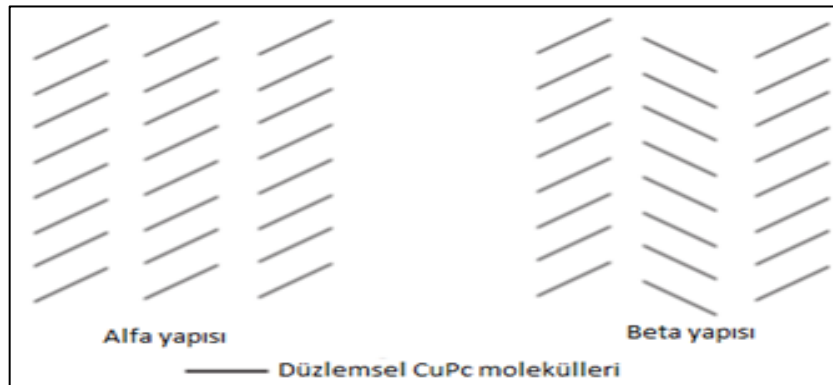
Farklı ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu ile çeşitli sübstitüe aromatik sistemlere sahip ftalosiyaninler oluşturulur [38]. Metalsiz ftalosiyanin ligandları, ftalonitrillerin ve diğer ftalosiyanin başlangıç materyallerinin metal alkolatlar ile tepkimesi sonucu oluşan kararsız alkali ve toprak 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 çekici substituënt olarak flor atomlarının eklenmesi, agregasyonu büyük ölçüde değiştirebilir [46], [47], [48].

2.2.2 Fiziksel Özellikleri

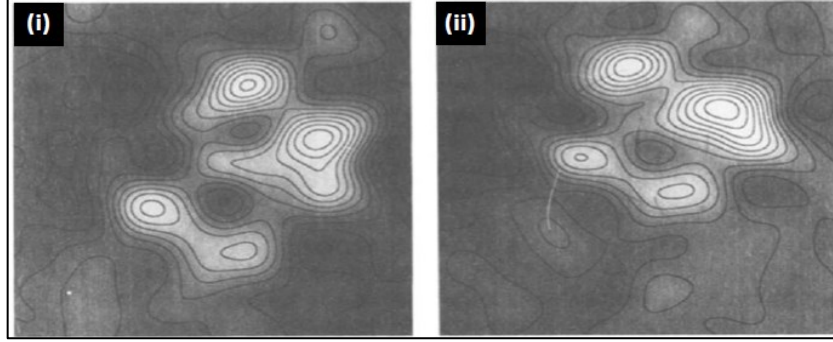
Büyük aromatik moleküllerde kristal yapısını etkilemek için yapılan aksiyel substitüentlerdeki değişiklikler, transistörler gibi cihazlarda yük taşıma performansını etkileyebilir. Kimyasal veya fiziksel değişiklikler yapılmadan ve değerlendirilmeden önce, her bir malzeme sistemi kimyasal, elektronik 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 ftalosiyanınin (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 ftalosiyanınin (CuPc) polimorfizmi

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

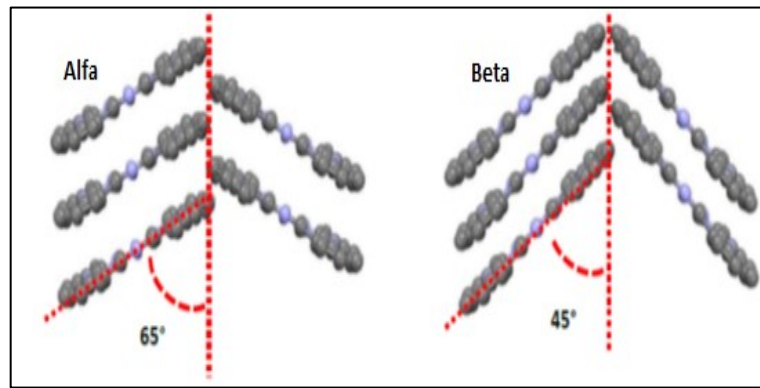


Şekil 2.8 STM çizgi haritası. Tek bir CuPc molekülünün piezo sapması için düzeltme, öncesi (i) ve sonrası (ii)

Ftalosiyeninlerin STM (taramalı tünelleme mikroskobu) görüntülerinin bulunduğu önemli teorik çalışmalar bölgesel yoğunluk durumu yaklaşımı kullanılarak simüle edilmiştir. Hesaplamalar, STM ucu tarafından görüntülediğinde CuPc molekülünün merkezinde bir “boşluk” öngörmüştür. Ftalosiyenin ligandının LUMO'su, Fermi enerjisinden çok daha fazla olan (yaklaşık 1eV), bakır atomu üzerine mekezlenmiş olan dolu ve dolmamış orbitaller tarafından açıklanmıştır. Ftalosiyenin 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].

Ftalosiyenin 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 ftalosiyenin türevlerinin tek kristallerinden anlaşılmıştır [51].

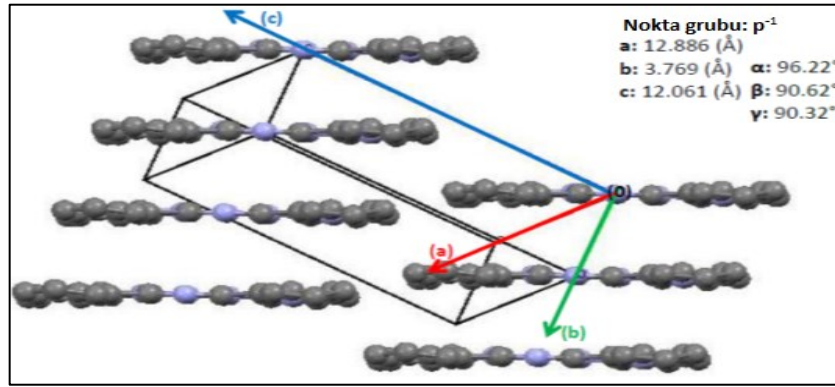
Mevcut ekipman ve analiz yöntemlerinin nispi basitliğinden dolayı atomik pozisyonlar oluşturulamamış olsada, herbir durumda birim hücre parametreleri belirlenmiştir. Geçiş metal merkezli ftalosiyanimler, X-ışını kırınımı ile kapsamlı bir şekilde çalışılmış, ancak büyük tek kristal örneklerin sonuçları, yöntemin hazırlanmasındaki zorluklardan dolayı önemli ölçüde değişmiştir [48]. Çok çalışılmış küçük moleküllü yarı iletken ftalosiyanimlerden birisi de bakır(II) ftalosiyanimdir. Robertson, CuPc'nin orijinal deneylerinden $P2_1a$ simetrisi ile monoklinik olduğunu ve yüksek en-boy oranına sahip iğneler oluşturmak için kristallerde b eksenini (yüz yüze moleküler istiflenme yönüne karşılık gelen) boyunca uzama eğilimi olduğunu bulmuştur. Birim hücrenin, moleküler eksen boyunca bakıldığında bir "balıksırtı" istiflenme 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 eksenini 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 olduğunda 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].



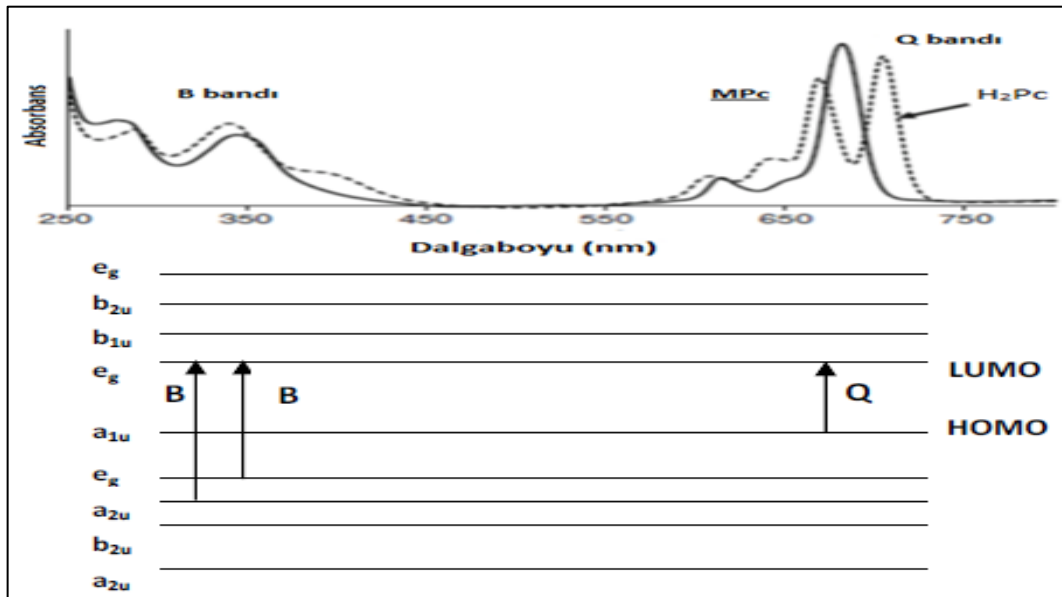
Şekil 2.10 Düzenlenmiş CuPC kristal yapısının görselleştirilmesi [54]

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

2.2.3 Spektroskopik Özellikleri

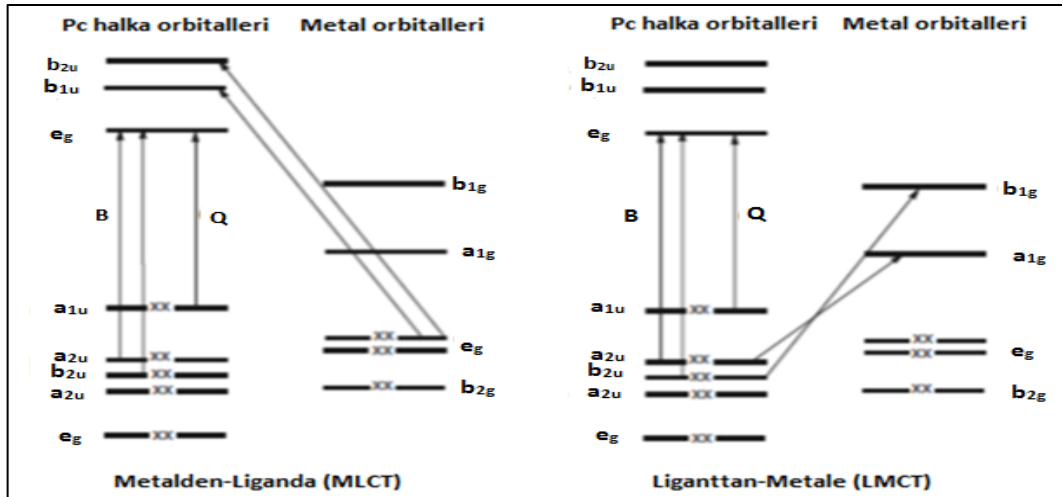
Valans bağ (rezonans) yaklaşımı, ftalosiyanın bileşiklerinin renklerini açıklamakta çok kolay uygulanamaz [13]. Ftalosiyaninler ve yapısal olarak ilgili sistemler, moleküler orbital yöntemlerle teorik olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve ab initio ('baştan sona' anlamına gelen Latince bir terim) 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 banttandır oluşur (Şekil 2.11). Her ikisinde de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri vardır. Daha yüksek enerjilerde, UV transparan çözücülerde ek $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişler (N, L ve C, artan enerji) gözlemlenebilir [59].



Şekil 2.11 Metal içermeyen ve metal içeren ftalosiyaninlerin tipik absorpsiyon spektrumları

Metal içermeyen ftalosiyanimler D_{2h} simetrisindedir. Molekülün düzlemini koruyan metalleme, simetriyi D_{4h} 'ye artırır. 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].



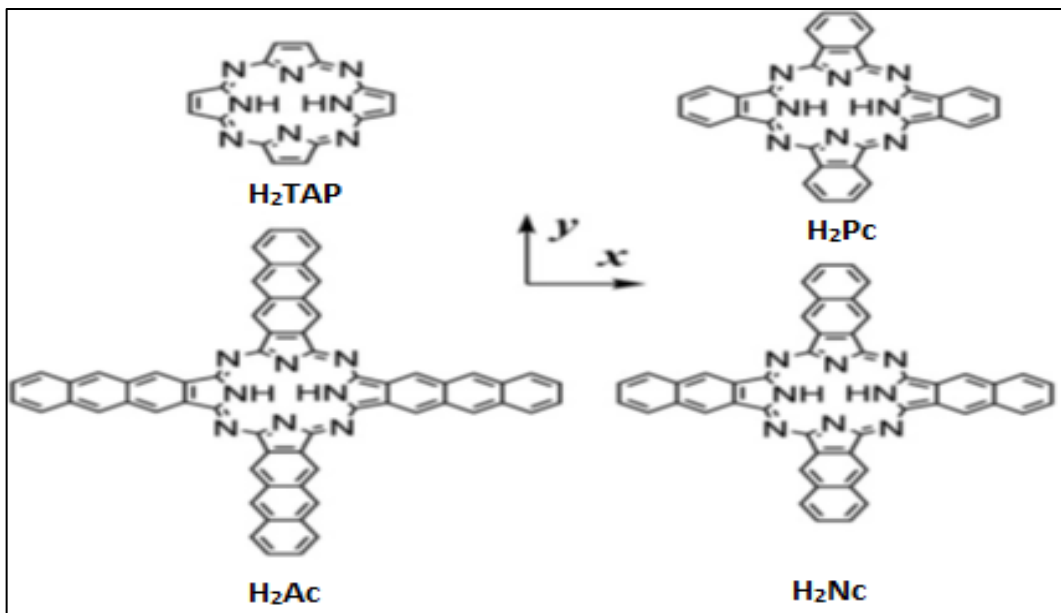
Şekil 2.12 Gouterman'ın atomik orbital modelin dört yörüngesel doğrusal kombinasyonu

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

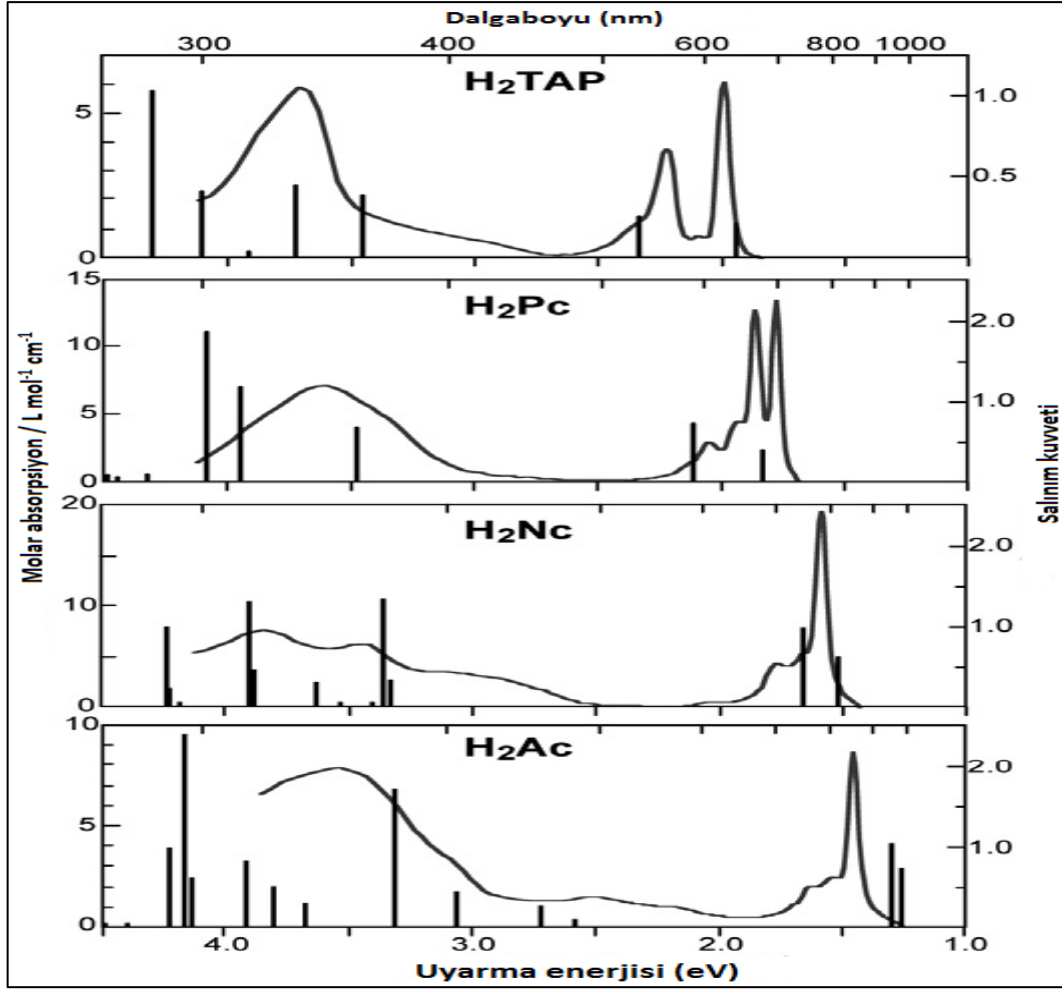
karşılaştırıldığında daha yüksek simetri ile açıklanmış olan tek bir dar ana absorpsiyon bandını göstermekte ve renklerinin şiddeti ve parlaklığı bu absorpsiyonun bir özelliği olarak açıklanmaktadır. Geleneksel ftalosiyanın boyaların ve pigmentlerin renkleri, son yıllarda, absorpsiyonu spektrumun yakın-kızılötesi 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 kaydırıldığı 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].

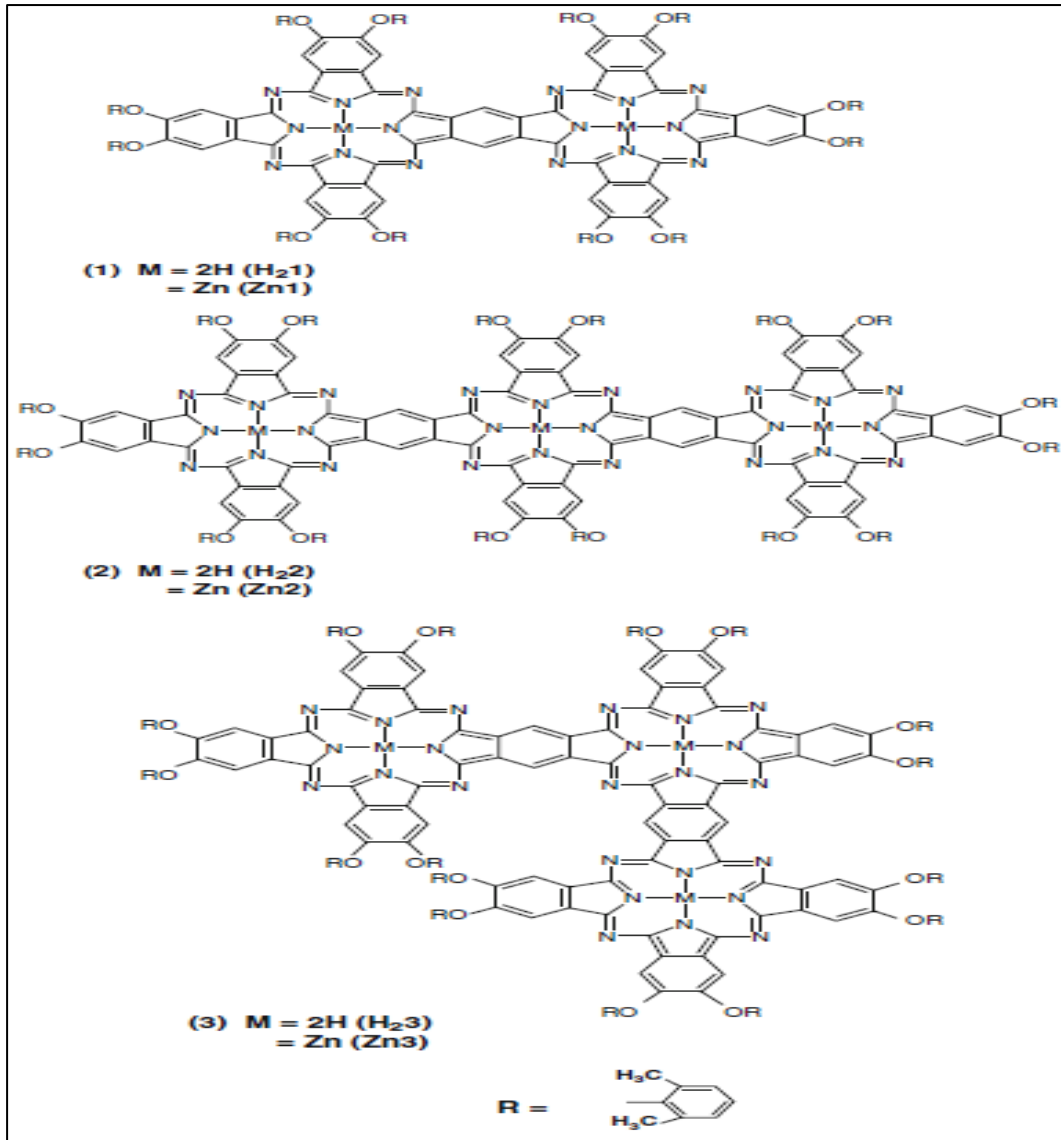


Şekil 2.13 Metalsiz tetraazaporfirin (H_2TAP), metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc), metalsiz naftalosiyanin (H_2Nc) ve metalsiz antrosiyanin (H_2Ac) moleküler yapıları [67]



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

Kobayashi ve çalışma arkadaşları, ftalosiyanın 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 yarıma olmaksızın kırmızıya kaydırır, oysa asimetric genişleme genellikle Q-bandın yarılmasına neden olur [63], [65], [69], [70]. Halkalı dinükleer ve trinükleer ftalosiyanimler (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 ftalosiyanın dimer ve trimerlerin moleküler yapısı

Çizelge 2.1 Yakın IR-absorplayıcı MPC komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

KOMPLEKS	λ (nm) (Log ϵ)	ÇÖZÜCÜ		REFERANS
H_{21}	853 745	358	Toluen	[20, 21]
	944 887	362	Toluen	[21]
H_{22}	833			
	760			
	907 (5,46)	420 (4,92)	THF	[18]
H_{23}	810 (5,07)	357 (5,37)		
	773 (5,02)			
	729 (5,03)			
	688 (4,82)			
Zn_2	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(SC₅H₁₁)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, simetrisinin azalması nedeniyle Q bandının bölünmesine neden olur; Çizelge 2.1'de H₂2 ve H₂3 veya Zn2 ve Zn3'ün karşılaştırılması yer almaktadır. Kompleks 3'ün (H₂3, Zn3) Q bandı aynı zamanda kompleks 2 (H₂2, 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 yarıma gösterir. Metal içermeyen ftalosiyanimler için tek Q bandı genellikle moleküler orbitalerin raslantısal dejenerasyonu olarak açıklanabilir [71].

2.2.3.2 Halka Sübstitüsyonu

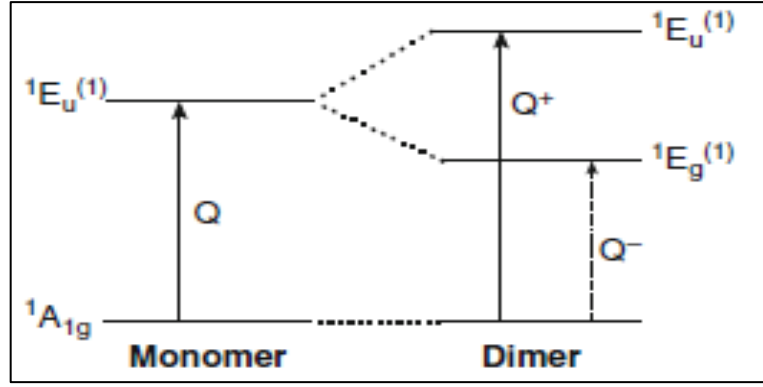
Ftalosiyanim komplekslerinin Q bandının konumu, uygun sübstitüentlerin halkanın periferal ve periferal olmayan pozisyonlarına eklenmesiyle, sübstitüentlerin doğası, boyutu ve sayısı değiştirilerek ayarlanabilir. Dış aromatik halkalar üzerindeki sübstitüentler, hemen hemen değişmez bir şekilde absorpsiyon bandını daha uzun dalga boylarına kaydırmaktadır. Ftalosiyanimlerde, 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 -NH₂, -OR, -SR gibi elektron verici grupların eklenmesi yakın-IR

bölgesinde bir kırmızıya kayma neden olur [59]. Yukarıda belirtildiği gibi, halkanın sülfür içeren gruplar ile sübstitüsü, bu grupların yüksek elektron verici özelliği nedeniyle, Q bandının geniş bir kırmızıya kaymasına neden olur. Böylece, vanadyum kompleksinin (OVPC (SC₅H₁₁)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].

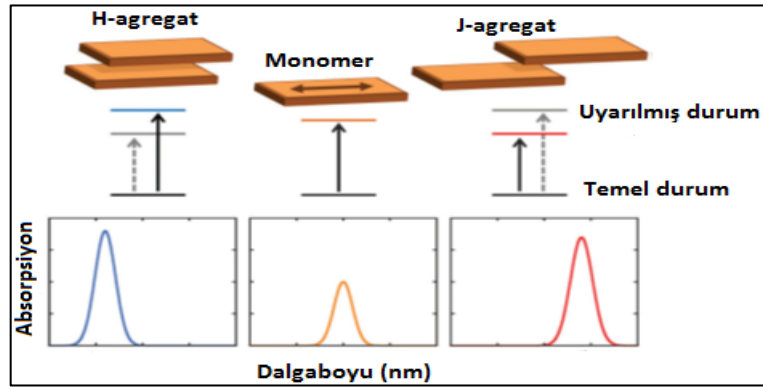
2.2.3.3 Agregasyon

Ftalosiyanın moleküllerinin agregasyonu, enerji ve elektron transferinde ve ışık toplayıcı sistemlerde önemli bir rol oynar. Agregat olmuş MPC komplekslerindeki geçişleri gösteren enerji seviyeleri Şekil 2.16'da gösterildi. Çözücüdeki düzlemsel makrosiklikler arasındaki kuvvetli etkileşimler nedeniyle ftalosiyanın 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°'den büyük olduğunda monomer bandına göre agregatların absorpsiyon bandı maviye kayar. Eğer açı 90° ise, moleküller yüz yüze bir biçimdedir (H-tipi agregat olarak adlandırılır), açı 54.7°'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 periferel koordinasyonu, agregasyona ve spektrumların maviye kaymasına neden olur [75]. Hacimli sübstitüentlerin varlığı daha yaygın H-agregatlarının oluşumunu önlediği ileri sürülmüştür. Hacimli gruplar ile periferel olmayan sübstitüsyon, komşu benzen halkasının diğer 1,4-pozisyonlarındaki sübstitüentlerin sterik engellemesi ile karşılaşır [59].



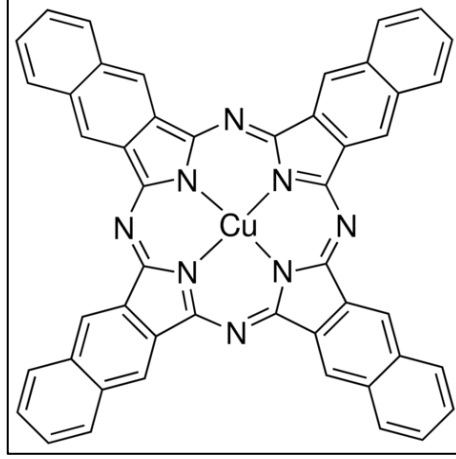
Şekil 2.16 Agrega olmuş MPC komplekslerindeki geçişleri gösteren enerji seviyeleri



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)

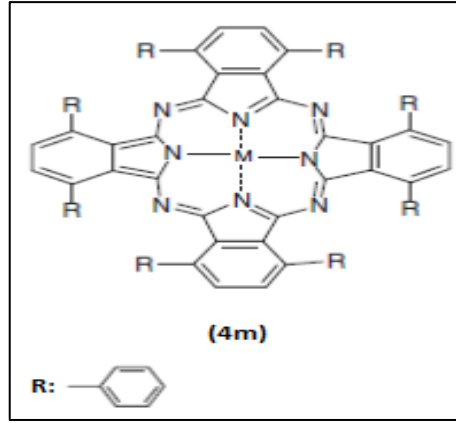
2.2.3.4 Merkezi Metalin Etkisi

En yaygın olarak incelenen ftalosiyanimler 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 ftalosiyanim 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, ftalosiyanimlerin absorpsiyon aralığının genişletilmesi açısından ilgi çekicidir. Alternatif olarak, dış halka sisteminin halka açılarak uzatılması, absorpsiyon bandını batokromik olarak kaydırır. Örneğin, bakır naftalosiyanim (Şekil 2.18), 784 nm'de absorpsiyon yaparken, buna karşılık vanadil türevi, 817 nm'lik bir λ_{\max} verir [13].

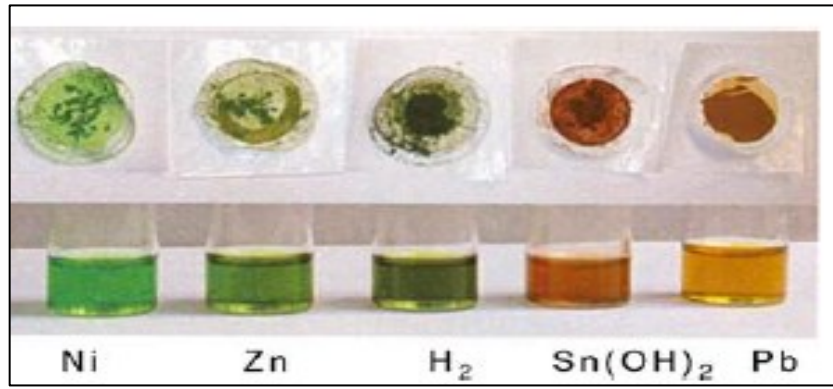


Şekil 2.18 Bakır naftalosiyanınin moleküler yapısı

Kırmızıya kaymış metal içeren ftalosiyanınin (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 süstitüe edilip edilmedikleri göz önüne alınmadan mavi veya yeşil renkte kalırlar. Bununla birlikte, alkil veya ariltiyo süstitüe Mn(III)Pc ve Ti(IV)Pc kompleksleri kırmızıya kayma gösterir. Absorpsiyon spektrumlarındaki değişiklikler, 700 nm'den düşük dalga boylarında Q bandı gösteren süstitüe 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 süstitüentlerin elektron verici doğası, Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur [13]. Örnek olarak, bir oktafenil ftalosiyanınin kompleksi için (4m), (Şekil 2.19) merkezi metal türüne bağlı renk değişimleri Şekil 2.20'de gösterilmektedir.

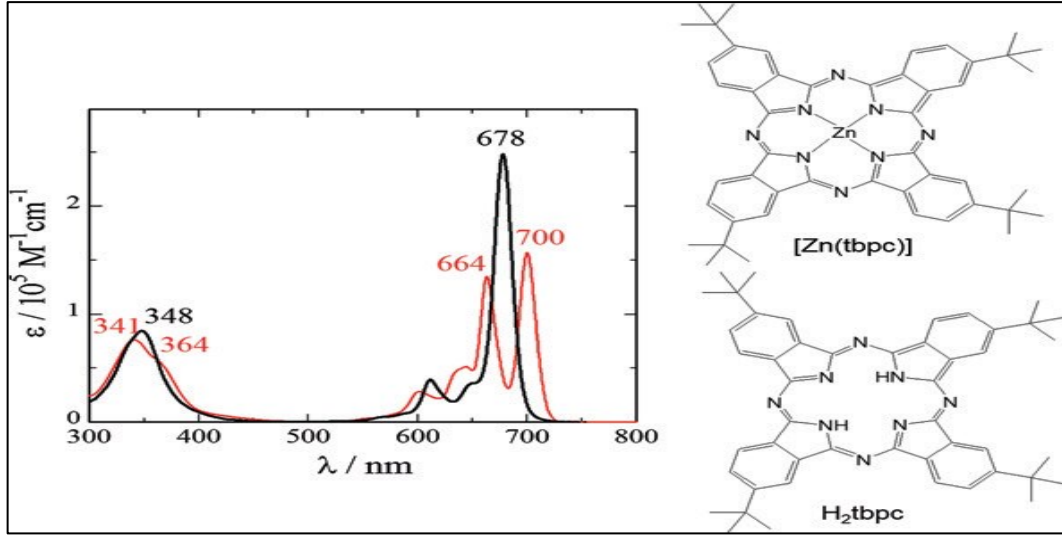


Şekil 2.19 4m kompleksinin molekül yapısı



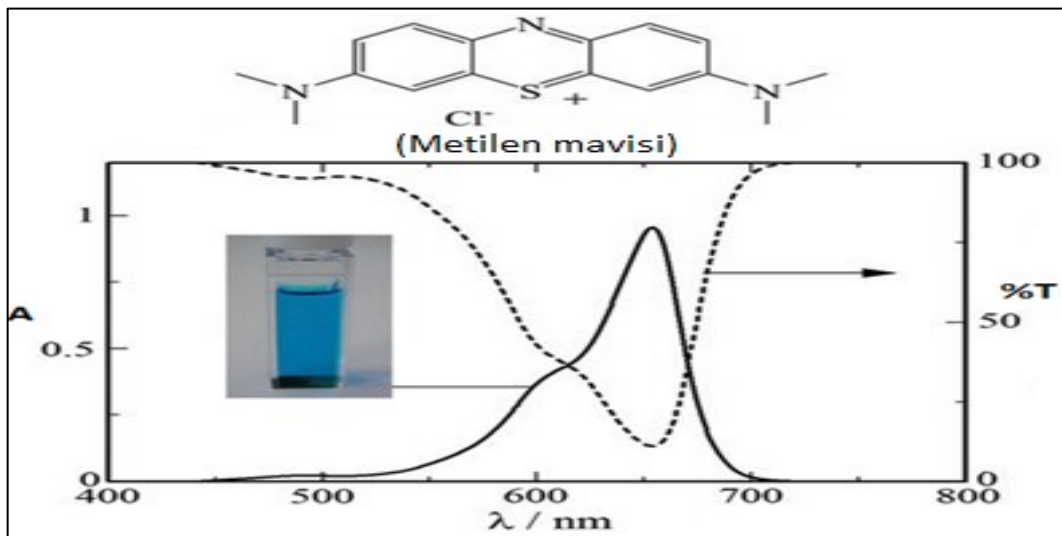
Şekil 2.20 4m kompleksi için merkezi metal türüne bağlı renk değişimleri [59]

Makrosiklikler, yaygın organik çözücüler içinde yüksek ölçüde çözünür olmalarını sağlamak için dört tert bütül (tBu) grubu ile sübstitüe edilmiştir (özellikle geniş spektral bir aralıkta saydam olan aromatik olmayan çözücüler). Bu sübstitüentler çok kullanışlıdır, çünkü ftalosiyanınların elektronik yapılarında ihmal edilebilir değişiklikler ile birlikte yaygın organik çözücüler içindeki çözünürlüklerini önemli ölçüde arttırmışlar, bu nedenle ftalosiyanınların spektroskopik incelemeleri için oldukça sık kullanılmaktadırlar. Zn(tbpc) spektrumu, metalli ftalosiyanınların tipik bir örneğidir. Mavi kuşağında (1) daha az şiddet ile birlikte yaklaşık 670 nm'de (genellikle Q bandı olarak adlandırılır) yoğun ($\log \epsilon = \sim 5$) bir absorpsiyon bandının ortaya çıkması, (2) yaklaşık 350 nm'de (genellikle Soret veya B bandı olarak adlandırılır) daha az yoğun ($\log \epsilon = \sim 4$) 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 H₂tbpc (kırmızı çizgi)'nin kloroformdaki optik absorpsiyon spektrumları. Her bileşik için sadece bir regioizomer gösterilmektedir. "Tbpc", tetra(tert-bütül) ftalosiyanat dianyonun kısaltmasıdır [76]

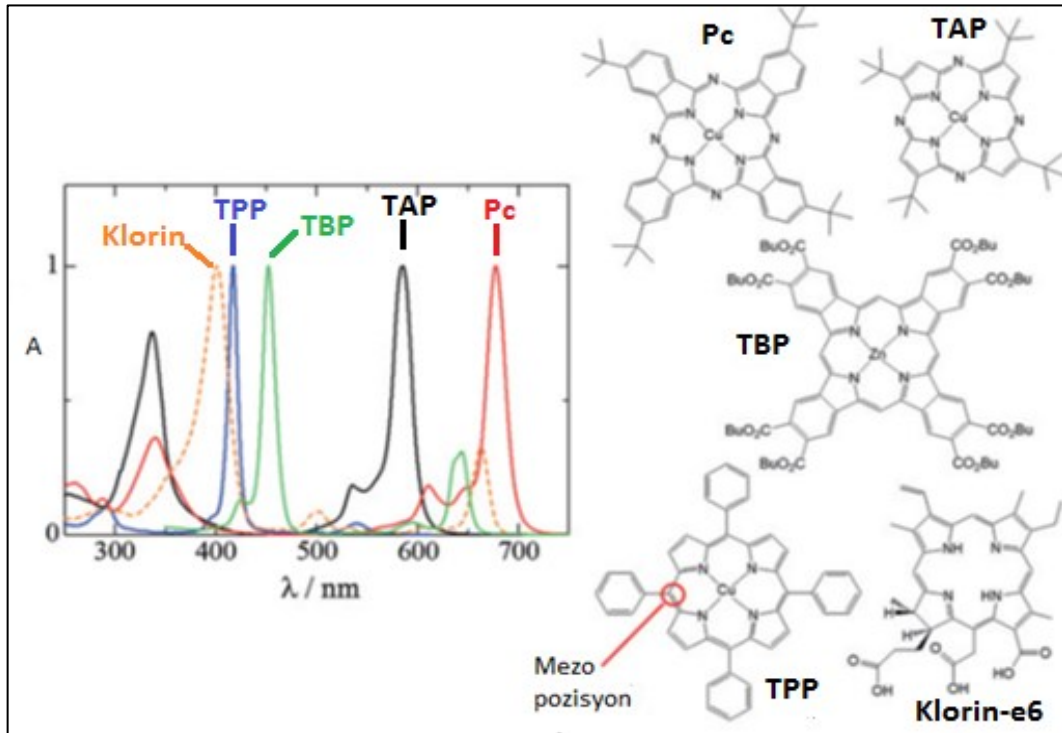
H₂tbpc'in spektral özelliği, [Zn(tbpc)] için gözlemlenen tek bir bant yerine Soret ve Q bantlarının iki bant halinde yarılmasını göz ardı edersek hemen hemen aynı yoğunluğa sahiptir, esas olarak [Zn(tbpc)] ile benzerdir. Böylece, her iki tür de yoğun olarak kırmızı ışığı absorbe eder ve diğer spektral 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, H₂tbpc için 357 cm⁻¹ (700 nm bandı için) ve 408 cm⁻¹ (664 nm için) [76].



Şekil 2.22 Metilen mavisi içeren etanolik çözeltinin absorpsiyon (siyah sürekli çizgi) ve transmittans (kesikli çizgi) optik absorpsiyon spektrumları

2.2.3.5 Benzer Tetrapirel Makrosikliklerin Spektrumları ile Karşılaştırılması

Şekil 2.23'de ftalosiyanın 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, tetrapirel 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, ftalosiyanın 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 karşılaştırılması, TAP ve TBP'nin yapısal ara maddeler olarak düşünülebileceğini göstermiştir. H₂tbp'nin bölünmüş Soret ve Q bantları, boşluktaki imino protonların varlığına dayanan simetri düşürücü etkiye dayandırılır [76], [77], [78].



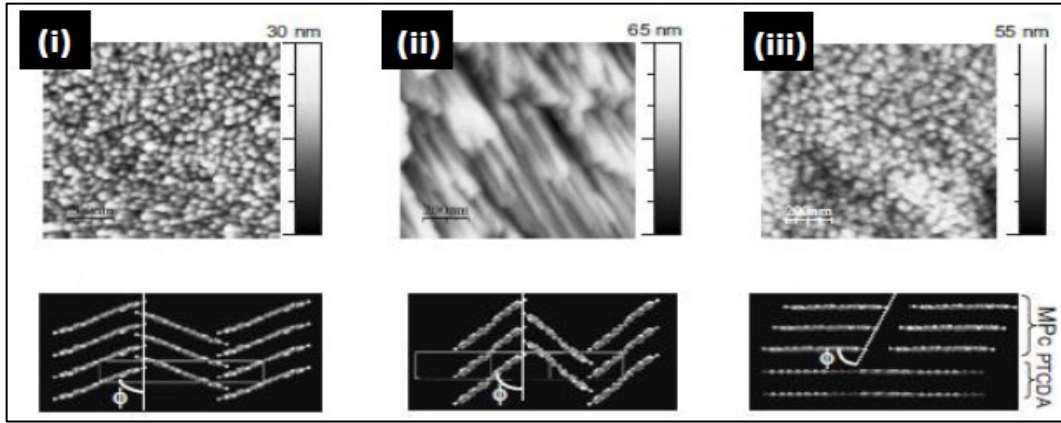
Şekil 2.23 Diklorometan içinde Pc'nin (kırmızı çizgi), TPP'nin (mavi çizgi), TAP'nin (siyah çizgi), DMF içinde TBP (yeşil çizgi) [77] ve etanolde klorin-e6'nın (turuncu çizgi) [78] optik absorpsiyon spektrumları

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 periferik 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, makrosiklinin elektronik yapısı üzerinde, benzen halkalarının pirol halkalarının periferik konumlarına bağlanmasından daha büyük etkiye sahip olduğu görülmektedir. Klorin-e6'nın, periferik etilen köprüsündeki π konjugasyon sisteminin bozulmasına rağmen, TPP türevine benzer bir spektrum göstermesi dikkat çekicidir. Buna karşılık, ftalosiyanın 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, ftalosiyanın 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 Ftalosiyanın 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. MPc's'in manyetik özelliklerine yönelik

sistemik 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 sistemik 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].

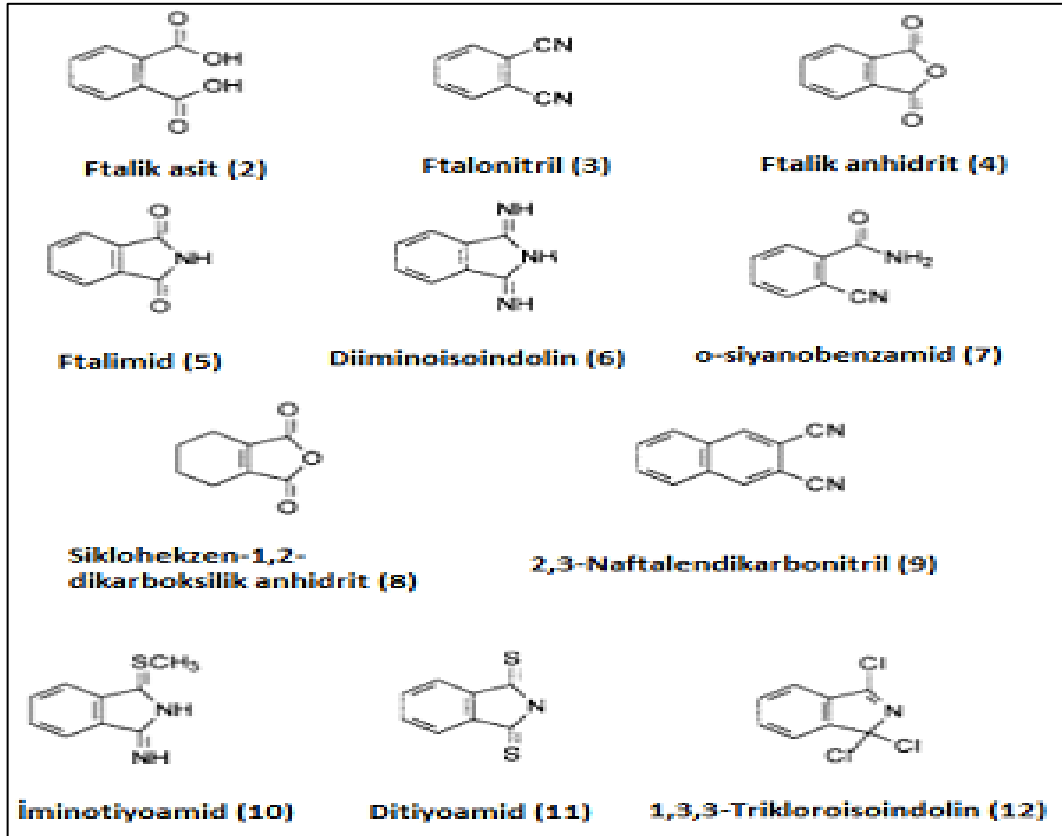


Şekil 2.24 CuPc ince film yapılarının AFM görüntüleri: (i) CuPc/Kapton; (ii) CuPc/Kapton (tavlanmış) ve (iii) CuPcPTCDA/Kapton(polyimid) yapısı. Her bir yapının altında bir kristal yapı şeması vardır [84]

Kısacası, alfa ve beta yapısal polimorflarındaki MnPc'ler, yaklaşık 0.2 nm moleküllerarası bir boşluk farkı ile ayırt edilebilir. 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 deneysellikte kararlı malzemeler üretilebilir [48].

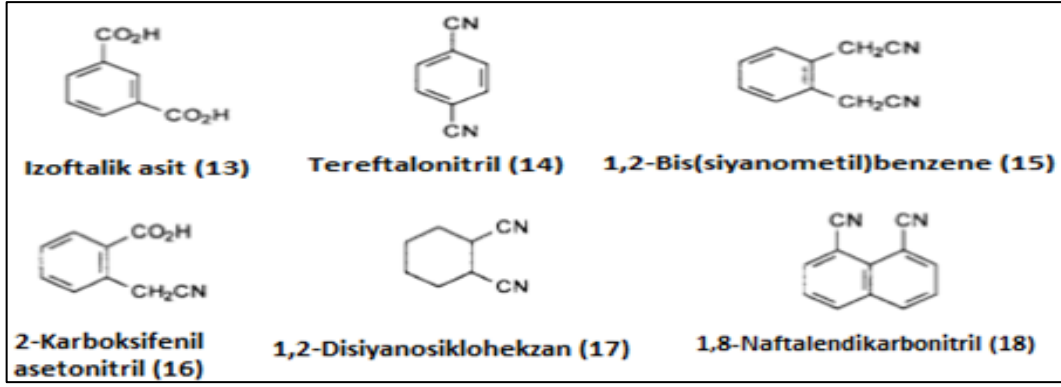
2.3 Ftalosiyanın Komplekslerinin Elde Ediliş Yöntemleri

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



Şekil 2.25 Temel ftalosiyanın 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-disiyanikloheksan (17) gibi bileşikler kompleks oluşumunu sağlayamazlar (Şekil 2.26) [15].

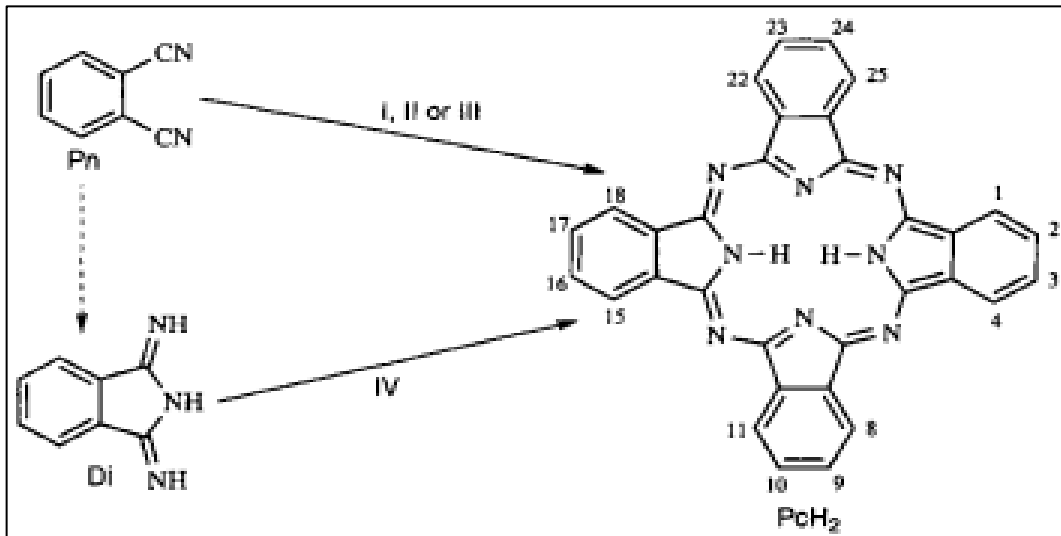


Şekil 2.26 Ftalosiyanın siklotetramerizasyon reaksiyonu ile uyumsuz moleküler yapılara sahip bileşiklerin örnekleri

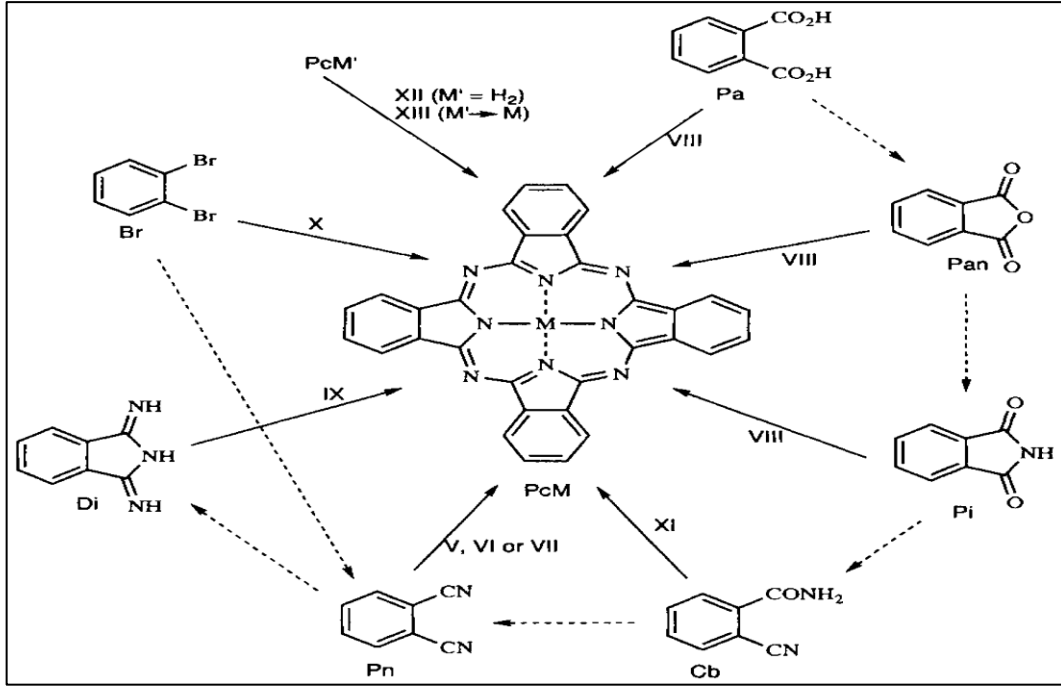
Halihazırda sözü edilen ftalik asit türevlerine ek olarak, o-halobenzonitril ve o-dihalobenzenler aynı zamanda bakır(I) siyanür varlığında ısıtıldığında ftalosiyaninler meydana getirir. Son olarak, ftalimid esaslı bir dizi özel olarak tasarlanmış başlatıcılar hazırlanmıştır. İminotiyoamidler, ditioimidler ve 1,3,3-trikloroizindolinler, siklotetramerizasyon reaksiyonunun geometrisini değiştirerek siklotetramerizasyon reaksiyonunu kontrol etmeye çalışırlar. Bununla birlikte, daha kompleks bu başlangıç materyalleri hala o-dikarboksilik asit türevlerine dayanmaktadır. Ftalosiyanın 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 ftalosiyanın 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, ftalosiyanın makrosikliği 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, diiminoizindolin, ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan hazırlanır ve daha zorlu koşullar altında amonyak tarafından indüklenen ftalonitrilin siklotetramerizasyonunda açıkça bir ara üründür [15].

Gerçektende, ftalosiyenin oluşumunun çeşitli mekanizmaları tartışıldığında netlik kazanacağı gibi, bazı iminozoidolinin 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 ftalosiyeninler, önceden oluşturulmuş ftalosiyenin türevleri üzerindeki sübstitüentlerin reaksiyonu ile hazırlanabilir. Ayrıca, önceden oluşturulmuş metal içermeyen bir ftalosiyenin (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 ftalosiyeninlerin 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].



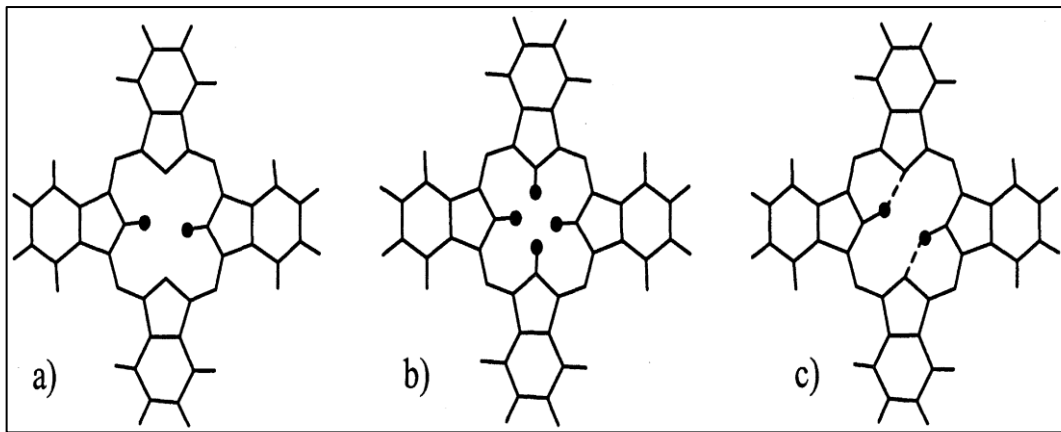
Şekil 2.27 Metal içermeyen ftalosiyenin (PcH) sentezi. Roma rakamları sentetik yöntemi ve noktali oklar başlatıcılar arasındaki sentetik bağlantıyı belirtmektedir [15]



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

2.3.1 Metal İçermeyen Ftalosiyeninlerin (H₂Pc) Eldesi

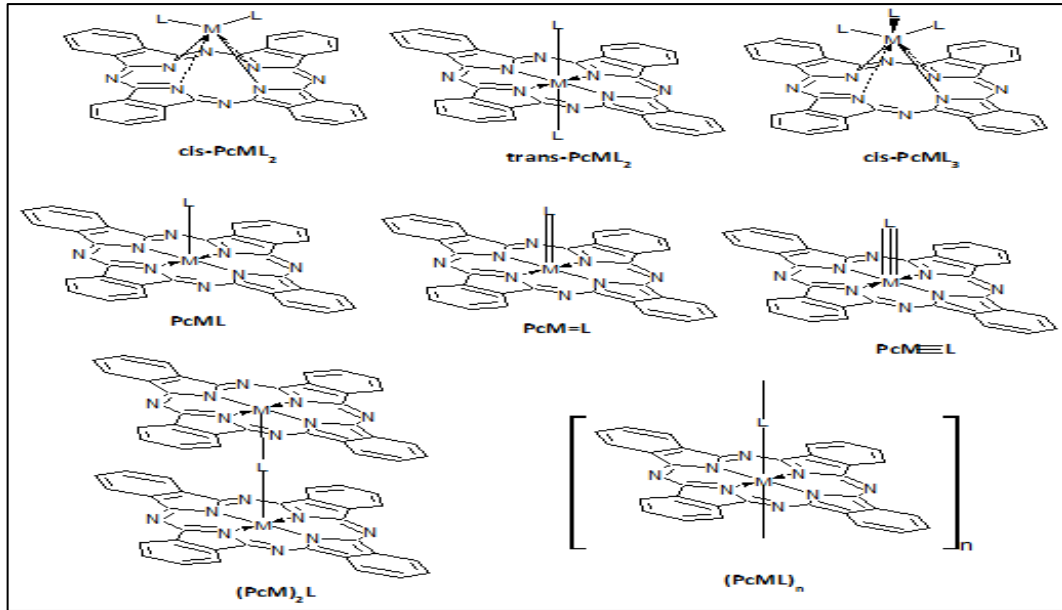
Metal içermeyen ftalosiyeninler, sodyum veya lityum gibi bazı kararsız metal türevlerinin asidik koşullara maruz bırakılmasıyla uygun şekilde hazırlanır [13]. Metal içermeyen ftalosiyenin, H₂Pc durumunda, iki merkezi atom, merkezi boşluğun içinde koordine olabilecek kadar küçük olan hidrojenlerdir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Metal içermeyen ftalosiyenin 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]

2.3.2 Metal İçeren Ftalosiyanın (MPc) Eldesi

Metalli ftalosiyanın sentezi esasen üç bileşenin varlığını gerektirir: ftalik anhidrit, ftalimid, ftalonitril veya o-siyanobenzamid gibi bir ftalik asit türevidir, bir nitrojen kaynağı (ftalik asit türevinin yeterli nitrojen içermediği durumlarda) ve uygun bir metal türevidir. 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 ftalosiyanın çeşitleri hazırlanabilir [13]. Ftalosiyanın makrosikliğinin, daha aktif aktinitler gibi bazı metallerle komplekslerine karşın, metal ve yarı metal elementlerin hepsi olmasada, çoğuna bir ligand olarak davranabilir [94], [95]. Ftalosiyanın, 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 ftalosiyanın tarafından oluşturulan metal kompleks türleri Şekil 2.32’de gösterildi.

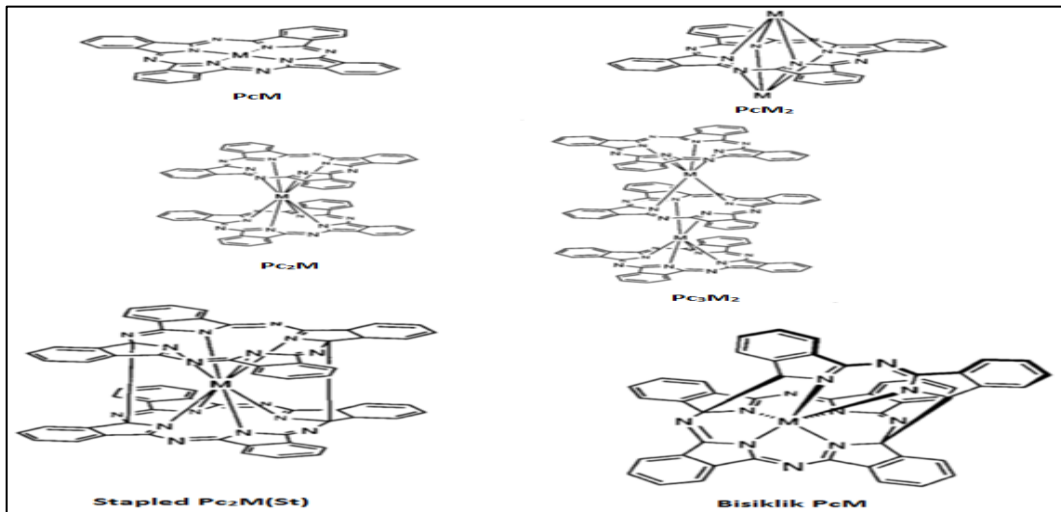


Şekil 2.31 İlave ligandların katılımı ile ftalosiyanın tarafından oluşturulan metal kompleksleri [32]

Ftalosiyanın makrosikliğinin normal oksidasyon durumu -2'dir. Bu nedenle, eğer M, +1 yükü olan bir iyonu temsil ederse, bu tür iki katyonun her bir ftalosiyanın 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

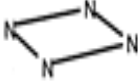


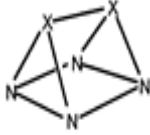



ftalosiyenin düzleminin dışında yer alır ve ftalosiyenin halkası ile daha büyük bir etkileşime sahip olan katyonlar ile kolayca yer değiştirirler [96], [97]. +2'lik bir yüke sahip metal iyonları için, normal ve stabil bir MPc kompleksi genellikle nötralityi korumak için ilave ligandlara gerek olmadığı için elde edilir. Pb^{2+} gibi büyük M^{2+} iyonları, makrosiklinin düzleminde yer alamaz, ancak ftalosiyenin 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, ftalosiyenin halkası bunları tam olarak yerleştiremez [99], [100]. Bunun yerine, iki ftalosiyenin ligandı bir Pc_2M "sandviç" kompleksi oluşturmak için aynı iyonu sarabilir. Simetrik olmayan sandviç kompleksleri, iki farklı ftalosiyeninden, tablolarda $Pc_2M(U)$ olarak ya da bir ftalosiyenin ve bir porfirin (Por) makrosikliğinden oluşturulabilir [101]. Ek olarak, üç ftalosiyenin 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 ftalosiyenin ligandından oluşan bir karışık metal üçlü kompleksi izole edilmiştir [104]. Büyük iyonlar tarafından oluşturulan diğer olağandışı kompleksler arasında altı izoindolin ünitesinden oluşan "bisiklik" ftalosiyeninler [105], [106], [107] veya sandviç kompleksinin "stabled, zımbalanmış" bir formu bulunur (Şekil 2.32) [108], [109], [110]. Bu düzenlemelerin her ikisi için "ftalosiyenin" birimi aromatikliğe sahip değildir [32]. Metaloftalosiyeninlerdeki metal atomlarının stereokimyası Çizelge 2.2'de gösterildi.



Şekil 2.32 İlave ligandların katılımı olmadan ftalosiyenin 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 ₂ Nd][NBu ₄]
8cis/8bis	3,4	Kare Antiprizma		D _{4d}	Pc ₃ Zr

¹Geometrilere ve simetrilere yaklaşık değerlerdir.

²Koordinasyon sayısı 7 olan başlıklı oktahedral (C_{3v}) geometriye sahip bir örnek bilinmemektedir.

³Koordinasyon 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.

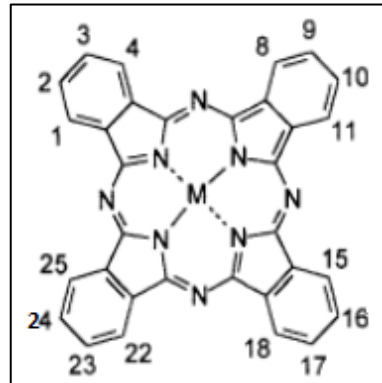
2.3.3 Sübstitüe Olmuş Ftalosiyenin Komplekslerinin Sentezi

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

Sübstitüe edilmemiş ftalosiyenin 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 kullanılabilirliğini ciddi ölçüde sınırlar [111]. Örneğin, aza nitrojenlerin protonasyonu, Q bandında 80-120 nm'ye kadar güçlü bir batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur [25].

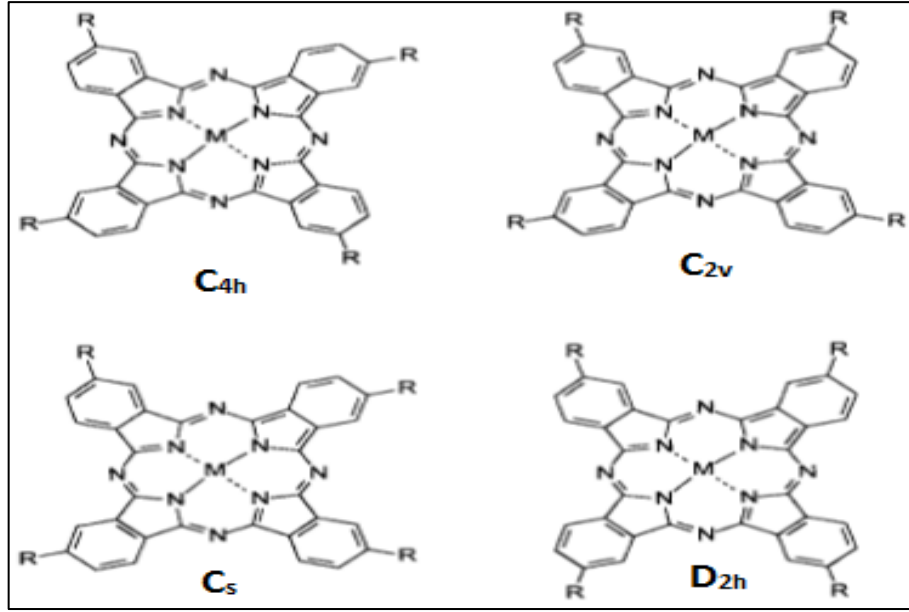
Çözünürlüğü sağlamak için, bir dizi fonksiyonel grup makrosikliklerin periferik benzen halkalarına bağlanarak Pc yapısına eklenmiştir. Ftalosiyenin fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri, moleküle uygun sübstitüentler ve fonksiyonel grupların eklenmesiyle ayarlanabilir. Ftalosiyenin genel özelliklerini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

Bir ftalosiyenin üzerine sübstitüent eklenmesi, esas olarak iki temel yöntemden biri ile gerçekleştirilebilir. Birincisi, önceden var olan bir ftalosiyenin üzerine doğrudan sübstitüsyonu içerir. Bunun bir örneği, ftalosiyenin sülfonlanmasıdır, "bu, oleum (dumanlı sülfürik asit) içinde bir ftalosiyenin 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 karışımlarına ve ftalosiyenin 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 ftalosiyenin karışımı, belirgin bir yapıya sahip değildir ve arzulanan ürünün izolasyonu ve saflaştırılması son derece zordur. Daha yüksek teknoloji alanlarında ihtiyaç duyulan iyi tanımlanmış ftalosiyenler için bu metodolojinin kullanımı büyük ölçüde sınırlanmaktadır [111].



Şekil 2.33 Ftalosiyenin sübstitüsyonu için potansiyel konumlar

İkinci temel yöntem, sübstitüe edilmiş başlatıcıların kondenzasyonunu içerir. Örneğin, tetrasübstitüe ftalosiyenlere 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 ftalosiyenleri 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].

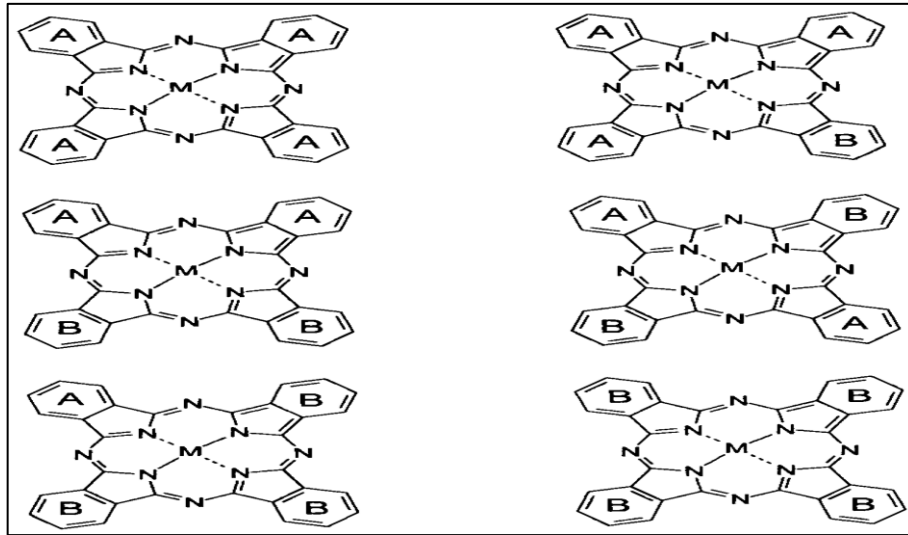


Şekil 2.34 Tetrasübstitüe ftalosiyenin için dört yapısal izomer. Belirtilen geometri, sübstitüentlerin doğasına bağlı olarak genel moleküler geometri ile ftalosiyenin makrosikliğinin kendisi içindir [38]

Bu öncelikle ftalosiyenin 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 ftalosiyeninler 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 ftalosiyenin başlatıcıların araştırılmasına yol açmıştır. Buna rağmen, sübstitüe başlatıcıların kondenzasyonunun açık dezavantajları olsada, ftalosiyeninlere sübstitüentlerin eklenmesi için hala çokça tercih edilen bir yöntemdir ve bu nedenle, sübstitüe başlatıcıların sentezi, geliştirilmiş özellikleri ve tasarlanmış kimyasal yapıları yeni ftalosiyenin türevlerinin hazırlanmasında hayati öneme sahiptir [111].

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

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



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

2.4 Ftalosiyanim Komplekslerinin Saflaştırılması

Kolon ve HPLC kromatografisi çoğu durumda istenen süstitüe ürünü izole etmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, bu genellikle çok can sıkıcı ve zor bir durumdur ve farklı şekilde süstitüe ftalosiyanim karışımlarının elde edilmesine neden olabilir. Bu şekilde, ftalosiyanimlerin 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]. Ftalosiyanimlerin sentezinde doğal olarak bulunan simetrisinin, tasarlanmış ftalosiyanim 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 süstitüsyon şablonu üretmektedirler. Benzer bir şekilde, polimer destekli başlatıcılar [123], [124], [125], [126] ve bor subftalosiyanimler [127], [128], [129], [130], [131] çeşitli başarılar ile 3:1 asimetrik süstitüe ftalosiyanimlerin

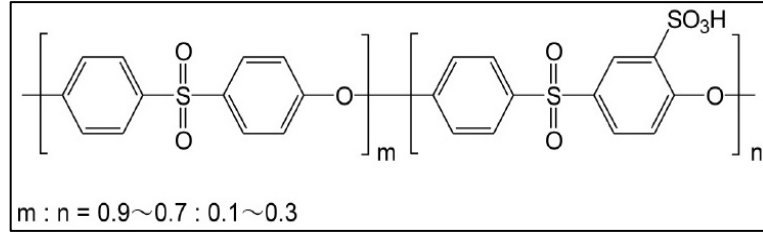
sentezi için başlangıç maddesi olarak araştırılmıştır. Bu metodolojiler belirli durumlarda bir miktar umut verici olsada, ftalosiyanin sentezini alanında daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Şüphesiz yeni ftalosiyanin başlatıcıların hazırlanması ve bu moleküllere yeni fonksiyonel grupların eklenmesi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

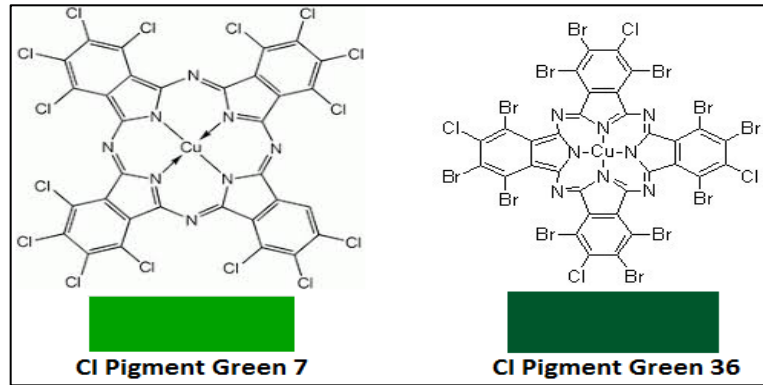
2.5.1 Pigment ve Boyarmadde Olarak Kullanım

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].



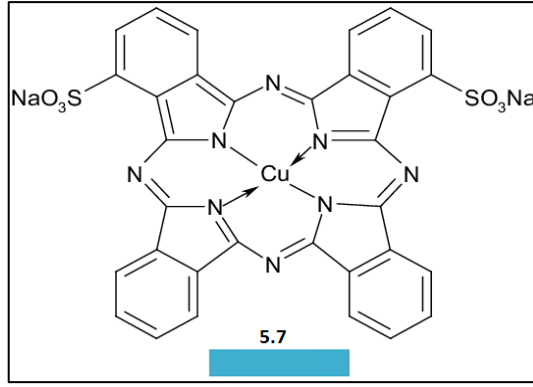
Şekil 2.36 Sülfonlanmış poliyeter sülfon bileşiği

En önemli yeşil organik pigmentler, CuPc molekülünün 16 halka hidrojen atomu hemen hemen tamamen klor ile yer değiştirilmiş Cl Pigment Green 7 ve bir dizi bromo- ve bromokloro-bakır ftalosiyanın içeren Cl 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 sübtitüe olmamış mavi pigmentin aksine polihalojenlenmiş ürünlerin karmaşık istatistiksel karışımlarıdır ve sonuç olarak kristal formdaki farklılıklar gözlenmez [13].



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

Ftalosiyaninlerin pigment olarak muazzam ticari önemi göz önüne alındığında, tekstil boyları 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 boyların kullanıldığı birkaç polisülfonlanmış bakır ftalosiyanın bulunmaktadır. Bu boylar parlak renkler sağlar ve iyi ışık haslığına sahiptir. Pozisyonel izomerlerin bir karışımı olduğu halde, bir disülfonlanmış bakır ftalosiyanın olan Cl Direct Blue 86 (Şekill 2.38) buna bir örnektir [13].



Şekil 2.38 CI Direct Blue 86'nin moleküler yapısı

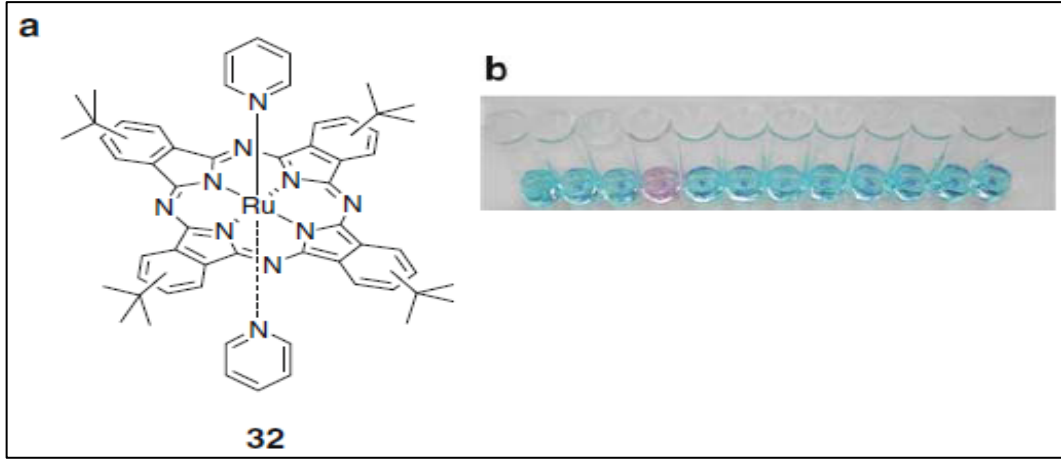
Ftalosiyanın yeşilleri, elde edildikleri mavi pigmentlerle aynı üstün renk ve teknik performansı sergiler ve boyaların, baskı mürekkeplerinin ve plastiklerin renklendirilmesinde yaygın kullanım alanı bulurlar. Ftalosiyanın kompleksleri periyodik tablodaki hemen hemen her metalik elementten hazırlanmış 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 ftalosiyanın sistemini içerir. Ftalosiyanın endüstriyel önemi pigmentler gibi geleneksel uygulamalarla ve daha az oranda da tekstil boya ile domine edilirken, benzersiz ışık Emilimi, elektronik ve kimyasal özellikleri ve yüksek stabilite nedeniyle geniş bir yelpazedeki diğer uygulamalar için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [13].

Ayrıca çeşitli kimyasal algılama sistemlerinde ve reaksiyon katalizörleri olarak önemlidirler. Ftalosiyanın bazı tekstil boya oldukça sınırlı olmakla birlikte, ftalosiyanın en önemli mavi ve yeşil organik pigmentleri sağlarlar [136-141]. Özellikle, bakır ftalosiyanın; 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 renge ve mükemmel teknik performansına borçludur [13].

2.5.2 Sensörler, Işık Yayan Cihazlar ve Optik Bilgi Kayıt Ortamı

Ftalosiyanın esaslı cihazların ticari olarak geçerli sensörlere entegre edilme olasılığı, özellikle ftalosiyanın bazlı elektronik burunların geliştirilmesi için oldukça caziptir [142]. Hem metal içeren hem de metal içermeyen ftalosiyanın 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 problemlerin üzerindeki artan ilgi, son yıllarda analitik cihazların geliştirilmesindeki potansiyel uygulamalarının bir sonucu olarak büyük ilgi çekmiştir [152], [153], [154]. Bu bağlamda, ftalosiyanimler, 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 renklerdeki değişikliklerin eşlik ettiği ftalosiyanimlerin oksidasyon durumundaki değişikliklerin izlenmesinde kullanılmışlardır [155]. Ftalosiyanimlerin ince filmleri, oksidasyon durumlarına bağlı olarak tersine çevrilebilir elektrokromik değişikliklere uğradıkları görülmüştür [156], [157], [158]. Sulu çözelti içinde bir ftalosiyanim tarafından iyon tespitinin bir örneği de yakın zamanda rapor edilmiştir. Böyle bir sistemde, RuPc (32) (Şekil 2.39a), Cu(II)-yükseltgenmesinden dolayı, makrosiklinin 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].

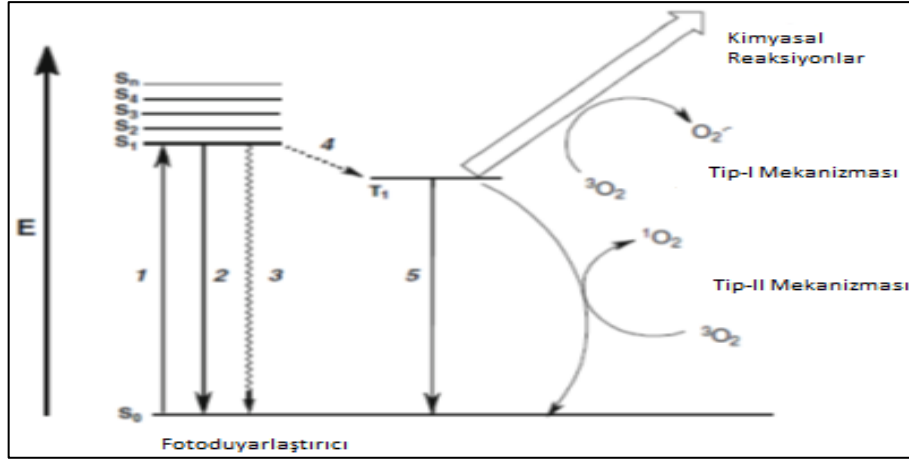


Şekil 2.39 (a) RuPc (32)'nin moleküler yapısı. (b) RuPc'nin farklı metal iyonları içeren bir çözeltisini temsil eder. Soldan sağa: iyon içermeyen, Hg (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II), Pb (II), Fe (III), Ni (II), Mg (II), Ca (II), Li (I), K (I). Tüm metal iyonlar su çözeltilerinden eklenmiştir (toplam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

Ftalosiyanın göze çarpan optik özellikleri, ftalosiyanın aktif bileşenler olarak kullanıldığı organik ışık yayan cihazların (OLED) hazırlanması gibi teknolojik ve endüstriyel ilgi alanlarında da uygulama alanı bulmaktadır. Öte yandan, Ftalosiyanınler 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)

Ftalosiyanimler, PDT için ikinci nesil fotoduyarlaştırıcı olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır [2]. Dört ek periferel 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, Ftalosiyanimler, HpD (geliştirilen ilk fotoduyarlandırıcı, hematoporfirin türevi)'nin en uzun Q-bandı absorpsiyonundan iki kat büyüklükte daha yüksek molar sönüm katsayılarına sahiptir (Pc: $\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; HpD: $\epsilon \sim 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [3]. Bu nedenle, ftalosiyanimler, ilgi çekici fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Ftalosiyanimlerin 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 CO₂ seviyesinin (zaten sanayi öncesi değerin %50'sinden fazla) iklim değişikliği üzerinde yıkıcı sonuçlara yol açmadan daha fazla artıramayacağı için, uygulanabilir bir çözüm olarak düşünülemez [7].

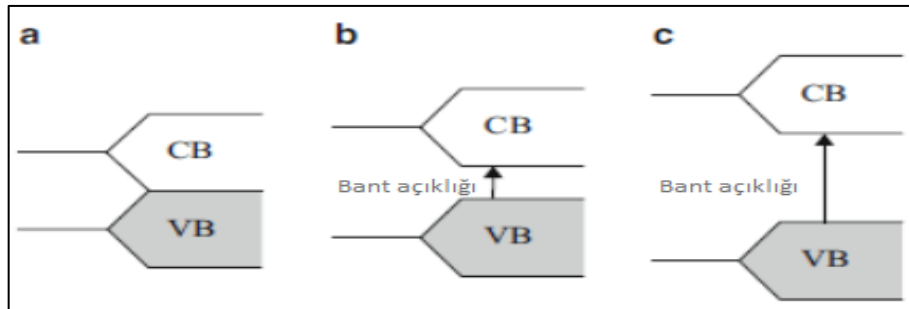
Enerji sorununa uzun vadeli bir çözümün, verimli, ucuz, çevre dostu ve coğrafi olarak yaygın olması gereken alternatif enerji kaynaklarının tanımlanmasına ve kullanılmasına bağlı olduğu açıktır. Bu gereksinimler açısından, güneş enerjisi (dünya yüzeyinde 120 000 TW ortalama aydınlanma) kendini mevcut en yenilenebilir enerji kaynağı olarak sunar. Doğada, biyolojik yaşamı sürdürmek için güneş enerjisinin kitlesel kullanımı, CO₂ 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 paylaşıyor, 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 kullanılmalıdır [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.



2.5.4.1 Yarıiletken Maddeler

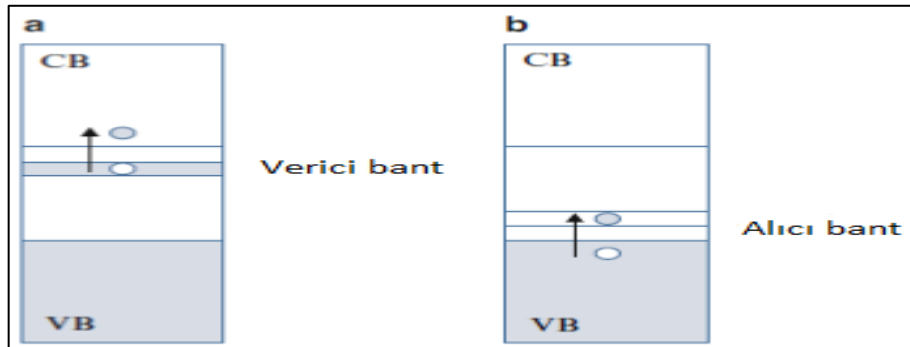
Göz önünde bulundurulması gereken aslında sonsuz sayıda atomdan dolayı, katıların elektronik yapısı tipik olarak, tek atomların atomik orbitallerinden oluşan enerji bantları açısından tartışılmaktadır. Bir bant içindeki elektronik enerjilerin aralığı, etkileşen çok sayıdaki orbitallerin bir sonucu olarak, 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].



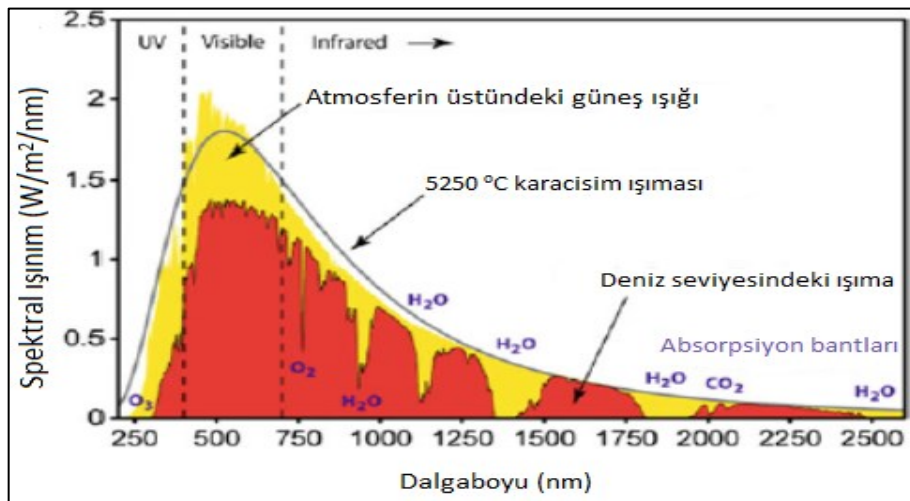
Şekil 2.41 İletim bandı (CB) ve valans bandın (VB) bir metal, bir yarı iletken ve yalıtkan malzemeler için bant teorisi açısından gösterimi

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⁻¹cm⁻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, metallerekinden 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 katkı 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



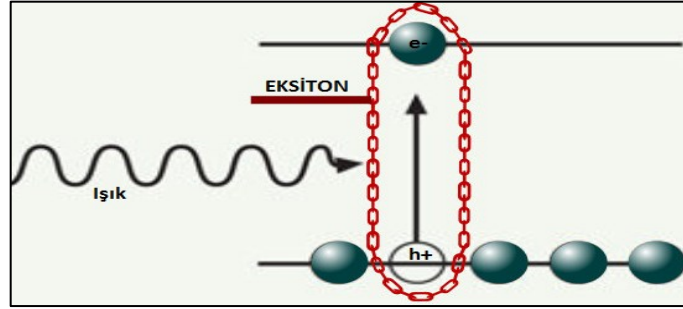
Şekil 2.43 Güneş ışımalarının spektral dağılımı

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 metrekaare başına 1000 watt güneş enerjisi alır (1 kW/m²). 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 absorplayicisinden oluşur. Bu minimum eşik enerjisi “enerji boşluğu” veya “bant-boşluk” (E_g) 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 fotovoltaiik 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

Ftalosiyanimler çok sayıda kimyasal reaksiyon için bilinen katalizörlerdir. Aslında, benzin fraksiyonlarında kükürt bileşiklerinin oksidasyonu için Merox sürecinde kullanılan kobalt ftalosiyanim türevleri bir endüstriyel katalizör olarak kullanılan tek tetrapirolik bileşiktir [176]. Ftalosiyanimler 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 yararlı olabilir. Metal ftalosiyanimlerin 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.

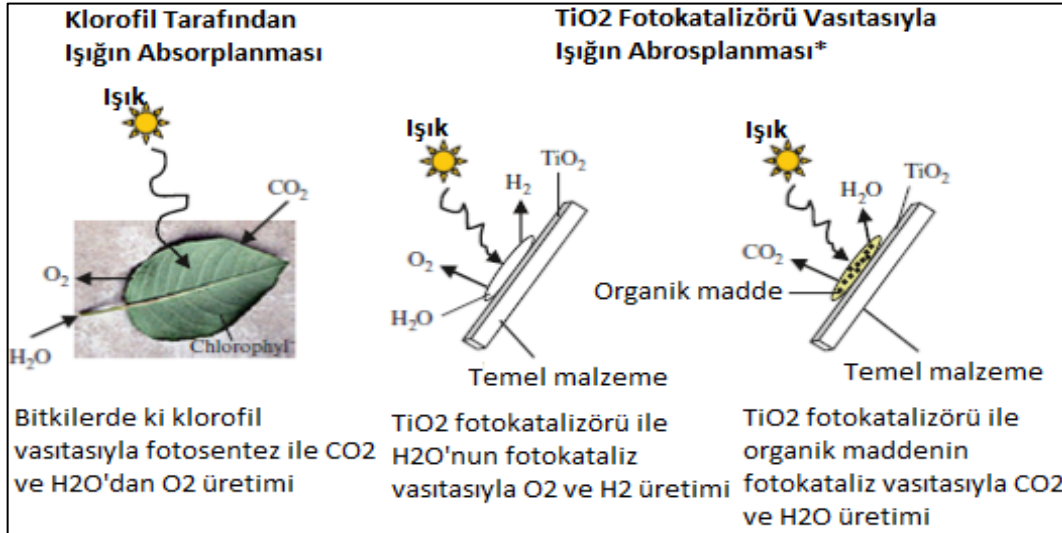
3.1 Fotokataliz Nedir?

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 (TiO₂) 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 boyaaların 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.



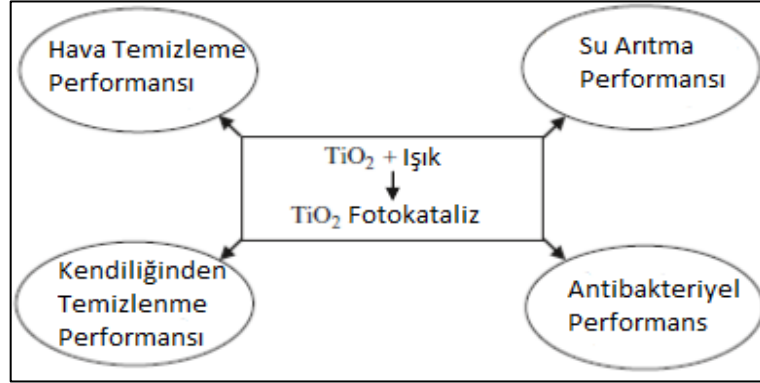
Şekil 3.1 Bitkilerde ki fotosentez olayı ve TiO₂ fotokatalizi arasındaki karşılaştırma

2001 yılında, görünür ışık altında bir fotokataliz sağlamak için nitrojen katkılı TiO₂ fotokatalizör geliştirildi [189]. O zamandan beri çok daha fazla ilgi çekti. Daha yakın zamanlarda C-katkılı fotokatalizörler geliştirildi [190]. TiO₂ 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 TiO₂ 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, TiO₂ 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

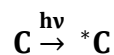


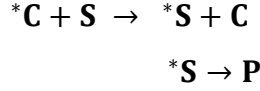
Şekil 3.2 TiO₂ fotokatalizörlü yapı malzemelerinde TiO₂ fotokatalizi tarafından geliştirilen başlıca performans veya fonksiyonlar

3.1.1 Fotokatalizin Tanımı

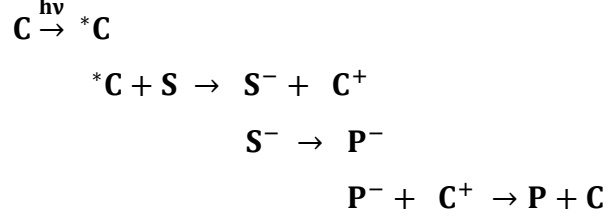
Bir madde, tepken olarak tüketilmeden bir kimyasal reaksiyonu hızlandırdığı zaman bir katalizör olduğu düşünülür, bir başka ifadeyle, stokiyometrik denklemde görünmeden bir termal reaksiyonu tanımlayıcı hız ifadesinde görünmektedir [191]. Bir katalizör, reaksiyonun serbest aktivasyon entalpisini azaltan 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 fotoreaksiyona 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 meydana gelebilen bir duyarlılaştırılmış fotoreaksiyonu temsil eder:

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





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

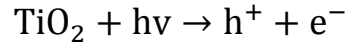


Enerji transferi durumunda, ürün P, potansiyel enerji eğrisi boyunca aktive edilmiş substrattan oluşturulurken, fotoduyarlılaştırıcı bir elektronu substrata aktardığında yeni bir reaksiyon yolu açılır [193]. Uyarılmış-durum redoks reaktivitesi dikkate alındığında, özellikle organik fotokatalizde rol 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 denklemdaki katsayısından daha büyük bir enerjiye tepki için kuantum verim ifadesinde görünür [195].

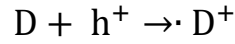
3.1.2 TiO₂ Fotokatalizinin Prensibi

TiO₂, organik ve inorganik bileşiklerin ayrışması için aktivasyon enerjisini azaltan güçlü bir oksitleyici madde olarak görev yapan yarı iletken malzemedir. TiO₂'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

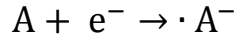
yapılandırılması, elektriksel olarak iletken malzemelere, yani yeniden yapılandırılmanın hemen gerçekleştiği metallere kıyasla TiO₂'de nispeten yavaştır [186], [196].



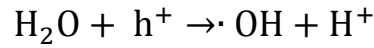
Elektronların iletilmesi için fotonlar tarafından sağlanacak olan gerekli enerji, belirli malzemeler için bant boşluğuna bağlıdır. Bant aralığı, valans bandındaki elektron için izin verilen en yüksek enerji seviyesi ile iletim bandındaki izin verilen en düşük enerji seviyesi arasındaki enerji farkıdır. Bant aralığı, malzemeyi elektriksel olarak iletken hale getirmek için gerekli olan minimum ışık enerjisidir [197]. Bant boşluğu enerjisi, TiO₂ (anataz) için 3.2 eV'dir ve bu, 388 nm dalga uzunluğundaki fotonlara karşılık gelir [9]. Fotoindüklenen boşluk, TiO₂ yüzeyinde adsorbe edilen bir verici molekülü (D) oksitleyebilir [186].



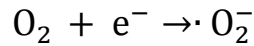
İletim bandındaki elektron, bir alıcı molekülü (A) indirgeyebilir.

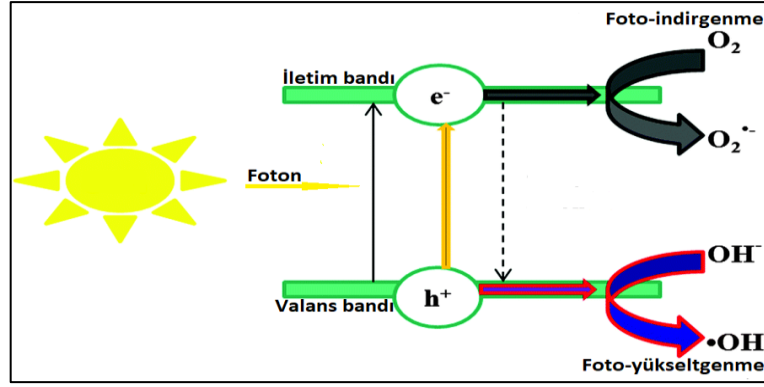


Boşluğun güçlü oksidasyon enerjisi, bir hidroksil radikali ($\cdot \text{OH}$) üretmek için su ile bir elektron oksidasyon aşamasını mümkün kılar.



Oksijen, bir elektron alıcısı olarak davranabilir ve bir süperoksit iyonu ($\cdot \text{O}_2^-$) 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

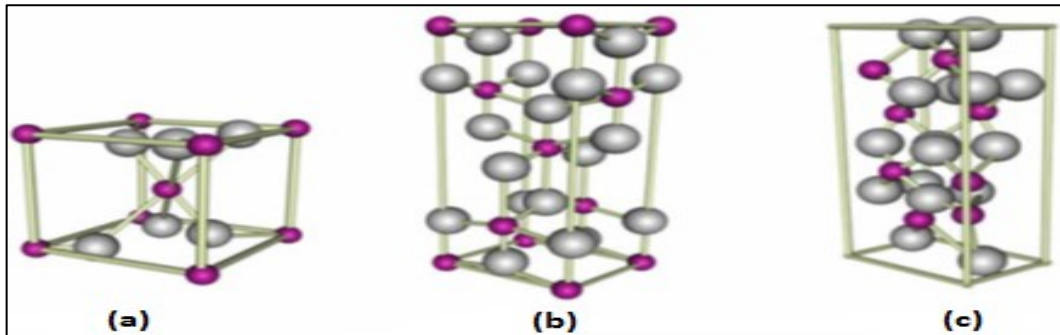




Şekil 3.3 Bir elektronun fotoyükseltgenmesi, oksijenin indirgenmesi ve suyun oksidasyonu

3.2 Titanyumdioksit Yapısı ve Özellikleri H₂O 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. TiO₂'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. TiO₂'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) brookit birim hücreleri. Gri ve kırmızı küreler sırasıyla oksijen ve titanyumu temsil eder [198]

Çizelge 3.1 Farklı kristal yapılarıdaki TiO₂'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

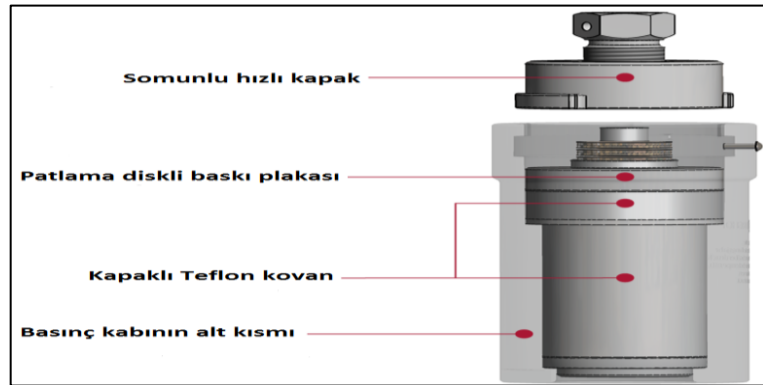
TiO₂'in yüksek oksitleyici etkisi onu, 0,01 ila 10 ppm arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda bile organik ve inorganik bileşiklerin bozulmalarına uygun hale getirir. TiO₂'in fotokatalitik etkisi, kendi kendini temizleyen yüzeyler için, atmosferik kirleticilerin parçalanması ve kendi kendini sterile 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 TiO₂ (NY-TiO₂) 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-TiO₂ 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-TiO₂ 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 aglomerasyonu 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].



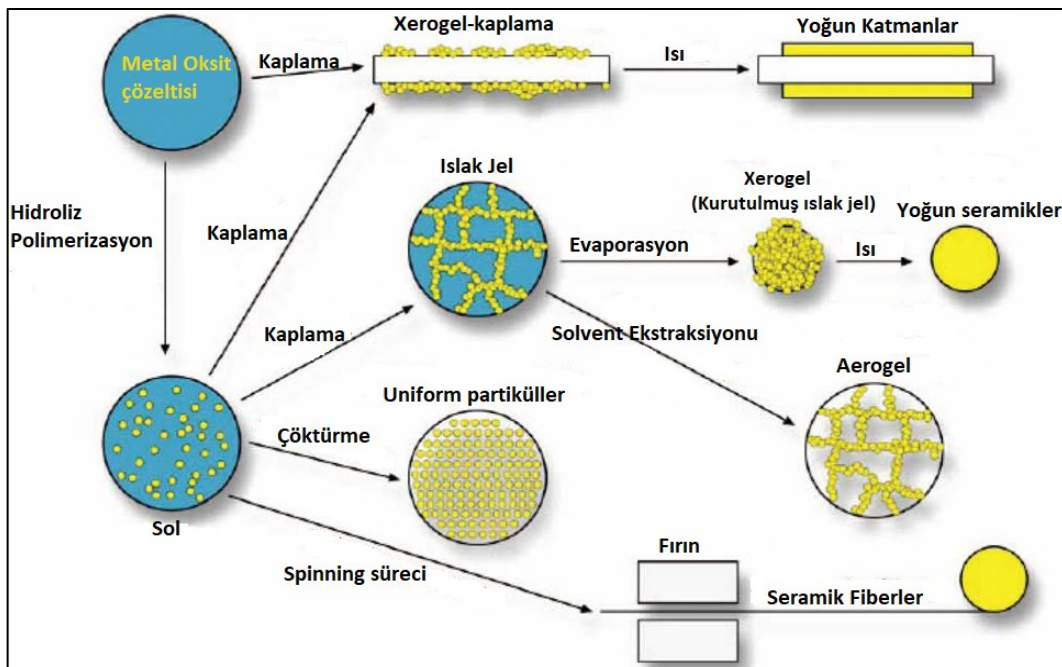
Şekil 3.5 Hidrotermal reaksiyonlarda kullanılan bir reaksiyon kabı örneği

NY- TiO_2 partiküllerinin üretimi için seçilen çalışma koşulları, 200 ° C'ye eşit veya daha düşük bir sıcaklıkta ve 100 bardan daha az bir basınçtır. 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 nano yapılarının yeni özelliklerle üretilmesini mümkün kılan çok yönlü bir araçtır [223], [224]. Sol-jel monolitlerini üretmek için üç yaklaşım kullanılır: (1) koloidal tozların çözeltisinin jelleşmesi; (2) alkoksit veya nitrat başlatıcılarının hidrolizi ve polikondenzasyonu, ardından jellerin hiperkritik olarak kurutulması ve (3) alkoksi başlatıcıların hidrolizi ve polikondenzasyonunu takiben ortam atmosferinde yaşlanma ve kurutma (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Sol-Jel süreci

Soller bir sıvıda koloidal 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 ağıdır [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, TiO₂'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 TiO₂ kolloidlerinin gelişimi, sulu bir ortamda titanyum alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonu tarafından etkili bir şekilde kontrol edilebilir [225], [226]. NY-TiO₂'nin sol-jel metodu ile hazırlanması, genellikle template edici maddelerin mevcudiyetinde titanyum içeren bileşiklerin çözeltilerinin kontrollü sol-jel hidrolizini ve takiben template agregatların yüzeyinde TiO₂'in birikmesi veya kendiliğinden oluşan template moleküllerinde TiO₂'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-TiO₂ 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-TiO₂ dahil olmak üzere çeşitli nanomateryalleri üretmek için yaygın olarak araştırılmıştır. Tipik bir CVD işleminde, 30 nm'nin altında tanecik boyutuna ve 10 nm'den küçük TiO₂ nanopartiküllerine sahip yoğun kristalin TiO₂ 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 TiO₂ 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

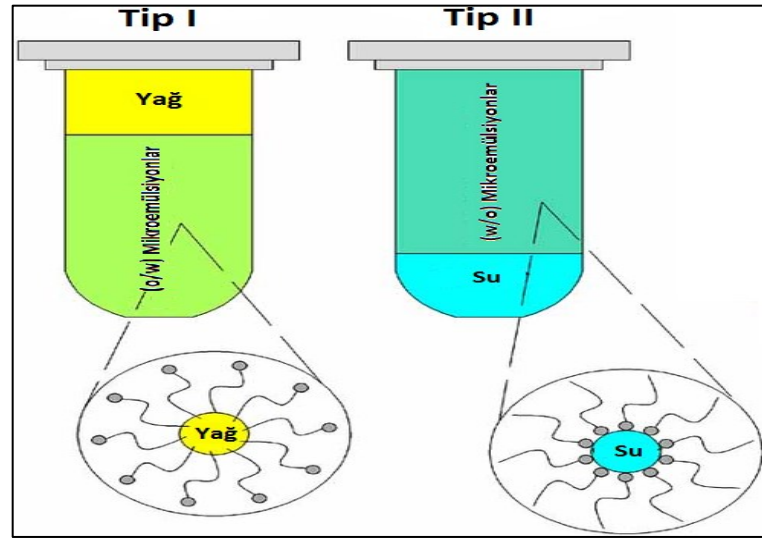
Elektrokimyasal yöntem genellikle katotta indirgeme yoluyla bir yüzey üzerinde metalik bir kaplama üretmek için kullanılır. Çeşitli elektrolitlerde titanyumun anodik oksidasyonu dikkat çekmiştir. Akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve anodik oksidasyon zamanı gibi sentez parametrelerinin 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-TiO₂, 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 TiO₂, 8–12 nm arasında bir partikül büyüklüğüne ve 240 m²/g'a eşit bir yüzey alanına sahiptir. Klasik hazırlama yöntemlerinden farklı olarak, proste ulaşılan maksimum sıcaklık maddeyi kristalin yapan, kısa bir süre için 800 °C'dir [212]. Yüksek sıcaklığa kısa süreli maruz kalma nedeniyle, TiO₂'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-TiO₂ 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, diğerisi sulu merkezlerde reaktant 2'yi özür. 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

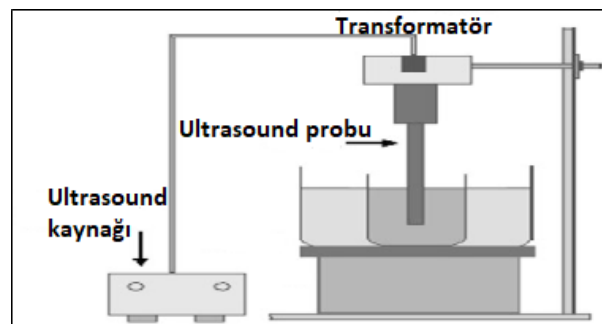
3.3.3.5 Misel ve Ters Misel Metodu

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 mikroyerler 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 uyararak 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 kaviteasyon 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-TiO₂'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

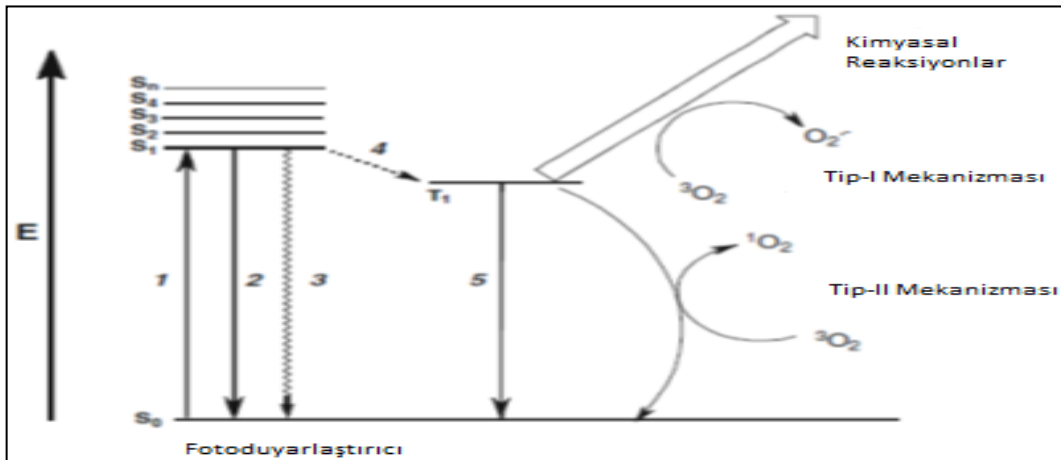
Plazma buharlaştırma tekniğinde, bir metal tuz çözeltisi birkaç mikron boyutta küçük damlacıklar halinde püskürtülür. Damlacıklar, atmosferik basınçta üretilen bir radyo frekansına sokulur. Bu aşamada çözeltinin damlacıkları kısmen veya tamamen buharlaşır, parçalanır ve elementlerine iyonize edilir. 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 seğimi gibi bazı önemli avantajlara sahiptir. Bu yöntemle anataz ve rutil NY–TiO₂ ince filmlerin hazırlanması rapor edilmiştir [217], [237].

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].

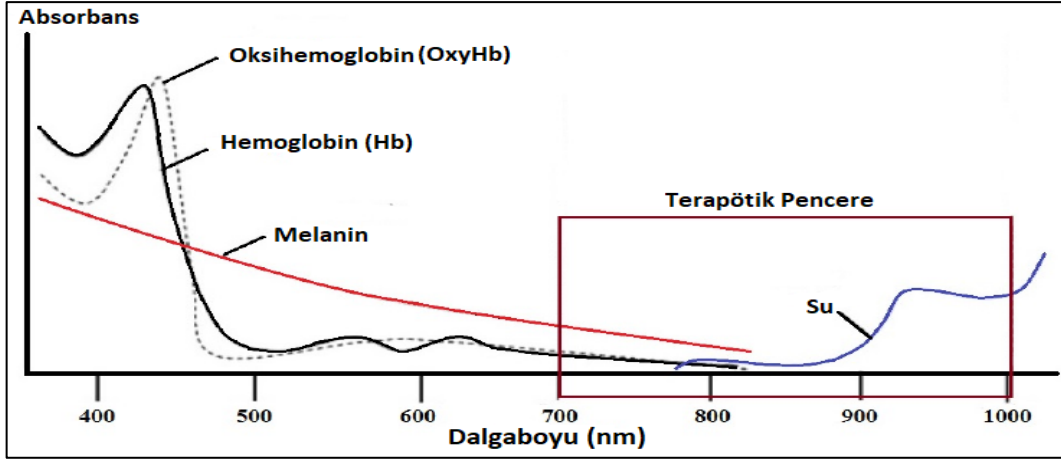
PDT'de yer alan fotofiziksel süreçler, Şekil 4.1'de gösterildi. Fotoduyarlılaştırıcının temel elektronik durumu S_0 'dır. Uygun dalga boyundaki ışığın absorpsiyonu sonrası (1), fotoduyarlılaştırıcı kısa ömürlü olan ilk uyarılmış duruma (S_1) uyarılır. Fotoduyarlılaştırıcı, absorbe edilen enerjiyi floresans (2) veya iç dönüşüm (3) vasıtasıyla yayarak S_0 durumuna dönebilir. Alternatif olarak, S_1 fotoduyarlılaştırıcısı, 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 sitotoksitede 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 ışımaya 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].

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

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].

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

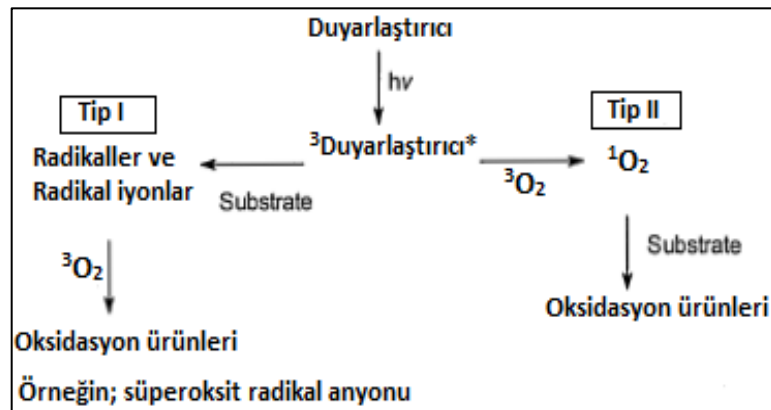
Burada;

τ_F : Floresans ömrü,

τ_0 : 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 solduğumuz 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 enerjisi, 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,

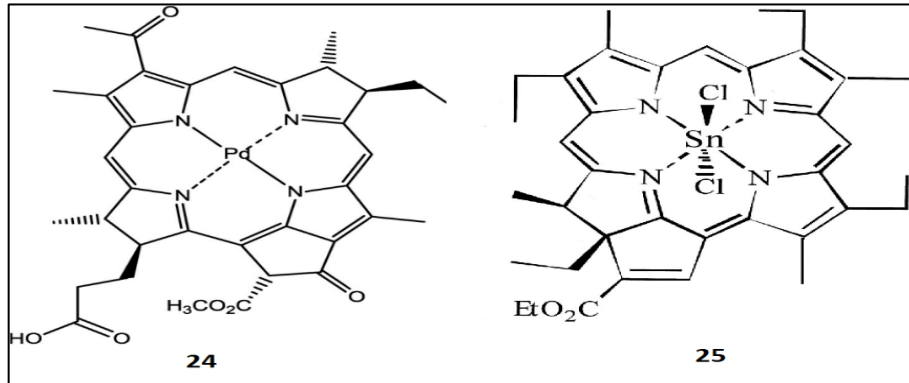
R: Madde ve yakalayıcı ile hazırlanan çözeltinin absorbansında meydana gelen değişim,

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 ftalosiyanimler 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 aksenal sübstitüsyonu benzer bir etkiye sahiptir. Alüminyum ve silisyum ftalosiyanimlerin 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], ftalosiyanimlerin [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 nano yapıların duyarlılaştırıcı olarak kullanımını içerir. [270], [271].

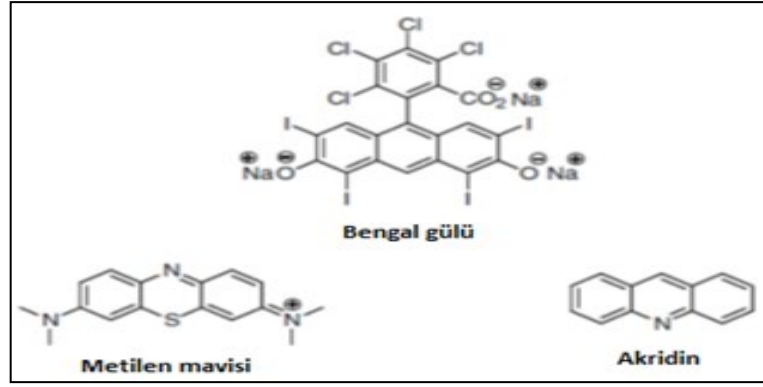
PDT'de kullanılan fotoduyarlılaştırıcılar, aşağıdaki bakış açıları ile birbirlerinden farklılaşırlar:

1. Kimyasal özellikleri (molekül ağırlığı, hidrofilité, elektrik yükü),
2. Absorpsiyon maksimumu ve özellikle reaktif oksijen türleri (ROS) ve singlet oksijen oluşumu için kuantum verimliliği gibi fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri,
3. Hücre 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;

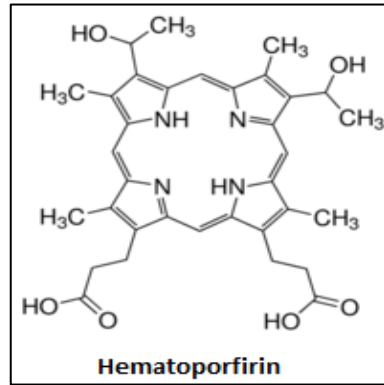
1. Porfirinler (örneğin hematoporfirin türevi (HpD) ve 5-aminolevulinik asit (ALA) başlatıcısından birçok hücre tipinde içsel olarak üretilmiş protoporfirin IX (PPIX);
2. Klorofil türevleri (örn., mezo-tetra hidroksifenil klorin (mTHPC), bakteriyoklorinler).
3. Boya maddeleri (örneğin ftalosiyeninler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

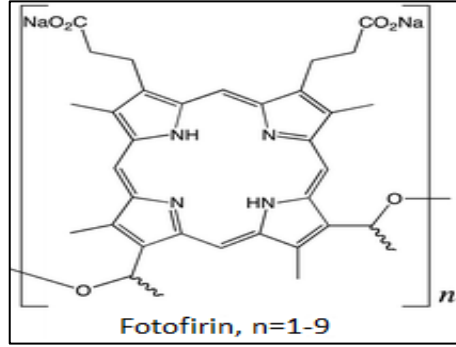
1913 döneminde güneş ışığına maruz bırakıldıktan sonra paramesyum, eritrositler, fareler ve insanlar üzerinde çalışıldı [277]. Son zamanlarda, fotoduyarlılaştırıcılar doğrudan kimyasal yapılarına göre üç genel sınıfta kategorize edildi: Porfirin, Klorinler ve Boyalar. İlk sınıf, hematoporfirin (HpD) 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 ftalosiyanın ve naftalosiyanın 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", Ftalosiyanın ve Naftalosiyanınlardır (Boyalarda), üçüncü nesil ise gelişmekte olan kanser hücreleri üzerindeki bir antijene seçici olarak bağlanan monoklonal antikoları 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.

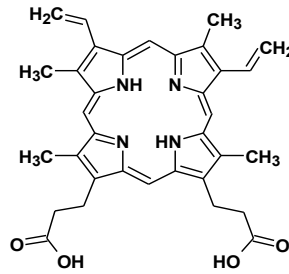


Şekil 4.7 Fotofirin'in molekül yapısı

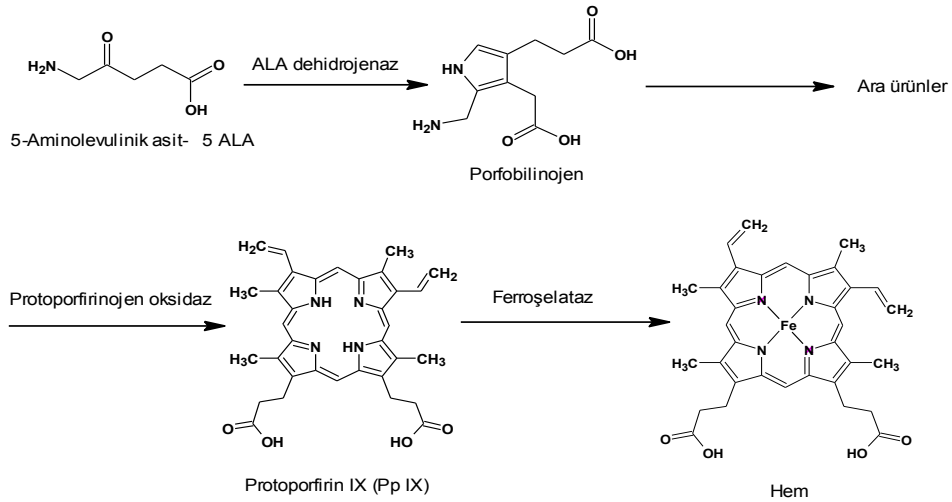
1995 yılında Muller ve Wilson tarafından yapılan bir çalışmada, Fotofirin-PDT'nin kötü huylu beyin tümörleri olan hastaların sağ kalımını uzattığı gösterilmiştir [278]. 2000 yılında Marks ve arkadaşları tarafından tekrarlayan hipofiz adenomu olan hastalarda faz I/II denemelerini gerçekleştirilmiş ve 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 örneklerindedir. 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 fotoduyarlılaştırıcı PpIX'e dönüştürülen bir ön ilaştır. 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.

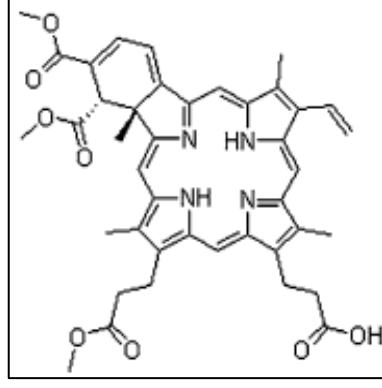
Karmakar ve arkadaşları tarafından fotoduyarlılaştırıcı ALA üzerinde 2007 yılında daha ileri çalışmalar yapıldı. İnsan kötü huylu glioblastomunun (primer kötü huylu beyin tümörüdür) apoptozunu (programlanmış hücre ölümü) fotodinamik olarak uyarmak ve apoptozun altında yatan mekanizmayı incelemek için 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 yapıldı [289]. Verteporfin koroid damarlarında birikir, laser ışığı ile aktive olur (689 nm laser ışığı 600 mW/cm², 50 J/cm², 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 aşip doku ve boşlukları istila edecek şekilde gelişmesidir) küçülmeye uğrar [280].



Şekil 4.10 Verteporfin molekül yapısı

4.5.2 Klorinler

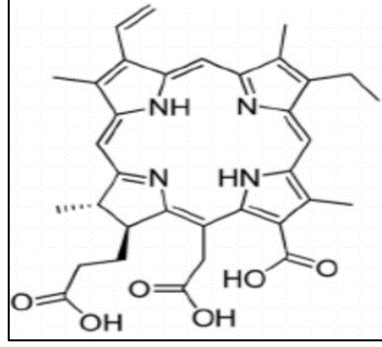
Yıllarca, birinci kuşak bakteriyoklorinler veya klorin e6 gibi ikinci ve üçüncü kuşak fotoduyarlılaştırıcılar gibi farklı klorofil analogları keşfedilmiş ve geliştirilmiştir.

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 incelemişler 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].

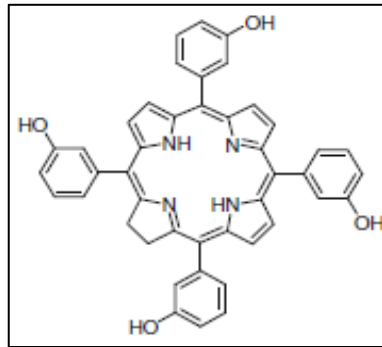
4.5.2.3 Klorofil Türevleri (CpD)

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 sitotoksikite ve daha yüksek hücrel konsantrasyon not edilmiştir [298]. 2012 yılında Goma ve arkadaşları bir göğüs kanseri hücre dizisinde 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).

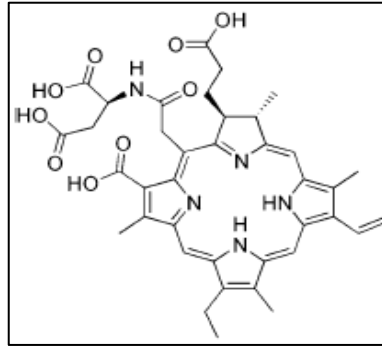


Şekil 4.12 Temoporfinin molekül yapısı

Avrupa Birliği'nde Foscan markası ile sunulmaktadır. Temoporfin, 652 nm'de kırmızı ışık ile fotoaktif 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 Talaporfirin-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, boya ların 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 periferel 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 penetrasyonuna 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: $\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; HpD: $\epsilon \sim 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Bu nedenle, ftalosiyaninler, ilgi çekici fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Çok sık olarak bu özellikler, makrosiklinin periferel pozisyonlarında veya metal merkeze

eksenel pozisyonlarda bağılı sübsitüentlerin makul değışikliğı sayesinde değıştirilebilir [305]. Ayrıca, ftalosiyanın merkezi metal iyonları, fotofiziksel özellikleri üzerinde etkili rol oynamaktadır. Normal olarak, Zn^{2+} , Al^{3+} ve Ga^{3+} gibi kapalı bir d kabuk ve diyamanyetik metal merkezi içeren ftalosiyanınler daha yüksek triplet durum kuantum verimine ($\Phi_T > 0,4$) ve daha uzun ömürlere ($\tau_T > 200 \mu s$) sahiptir [306]. Bu bileşiklerin triplet halleri, yüksek kuantum verimleri (0,3-0,5) ile singlet oksijen ($94,5 \text{ kJmol}^{-1}$) oluşturmak için yeterli olan 110 ila 126 kJmol^{-1} enerjide çeşitlilik gösterir [307]. Makrosiklinin periferel konumlarında yüksek yük yoğunluğuna (OH, COOH ve SO_3H) sahip bazı sübsitüentlerin 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 bağılı olarak, oksijen ile etkileşimin etkinliğini azaltır [310].

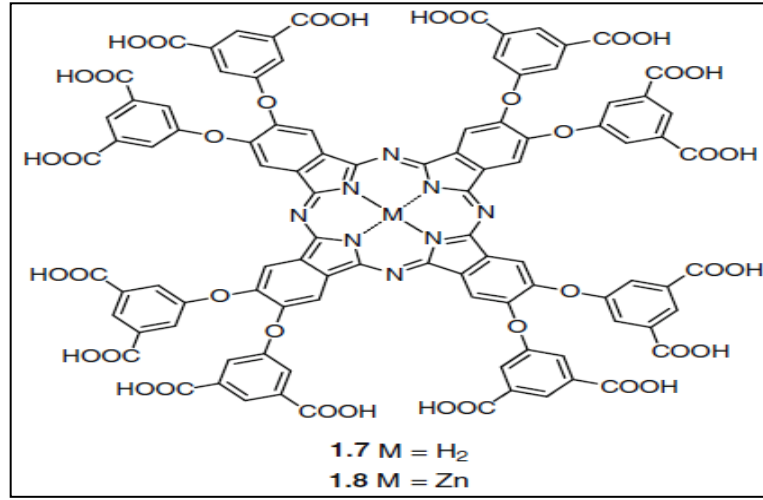
Ftalosiyanınler porfirin türevleri olarak kabul edilmesine rağmen, büyük ölçüde artmış olan aromatik karakter, bu bileşiklerin ana porfirin çekirdeğinininkiyle karşılaştırıldığında daha yoğun yakın kızıl ötesi absorpsiyonunu açıklamaktadır. Metal içermeyen ftalosiyanınler, paramanyetik metaller içeren ftalosiyanınler 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 ftalosiyanınler, metilen mavisi gibi standart fotoduyarlılaştırıcıdan daha yüksek singlet oksijen verimi üretirler. İç nitrojen atomlarında elektron yoğunluğunu azaltan metalasyon, metalin elektronegatifliğine bağılı olan hipsokromik bir kayma meydana getirir. Ftalosiyanınler, 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 bağılıdır [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 ftalosiyanimler (MPc), metal içeren porfirinlerden daha kısa triplet hal ömürlerine sahiptir. Ftalosiyanimlerin 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 ftalosiyanimlerin singlet ve triplet durumlarının ömürlerinin küçük değerleri hızlı ışımaya olmayan uyarma veya $\pi-\pi^*$ durumlarından dolayıdır (Bir d-d veya halka-metal yük transferi uyarılmış durumuyla oluşturulur). Uzun ömürlü triplet hal, verimli fotoduyarlılığa neden olur, bu nedenle Zn gibi diyamagnetik metal içeren ftalosiyanimler, PDT için paramanyetik metallere göre daha uygun görünmektedir. Metalden ziyade ftalosiyanim 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, fototoksitesisi 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 ftalosiyanimlerin kararlılığı, merkezi nitrojen atomlarının π elektronları ile katyonun boş ns, np ve (n-1)d veya nd orbitallerinin doldurulmasını içeren dört eşdeğer $N \rightarrow$ metal bağının oluşmasına bağlıdır [320].

4.5.3.1 Çinko Ftalosiyeninler

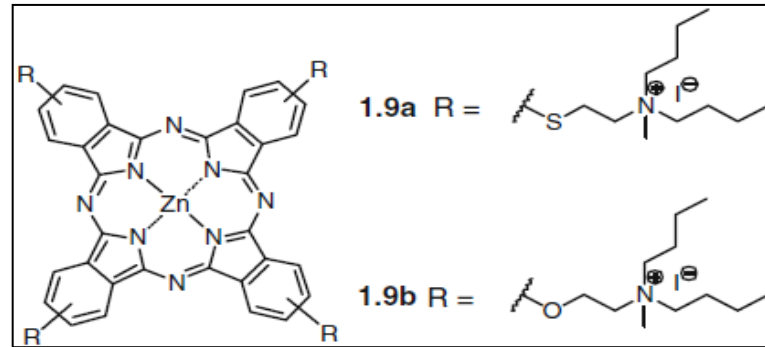
Süstitüe olmamış çinko (II) ftalosiyenin (ZnPc) hazırlanması, ftalonitrilin çinko asetat varlığında tek adımlı ve basit bir kondenzasyon reaksiyonunu içerir [16], [17]. Bu bileşik hemen hemen tüm organik çözücüler ve sulu ortamlarda yüksek oranda çözünmez ve bu nedenle, biyolojik kullanımlar için emülsiyonlar veya proteinler ile konjuge edilmiş şekilde formüle edilmesi gerekmektedir. Silisyum (IV) ftalosiyeninlerin 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 ftalosiyeninlerin sentezlenmesine pek çok çaba gösterilmiştir. Ng ve arkadaşları, NaOH varlığında dikkate değer bir su çözünürlüğü sergileyen iki heksadeka-karboksi ftalosiyenin bildirdi (Şekil 4.14) [321].



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

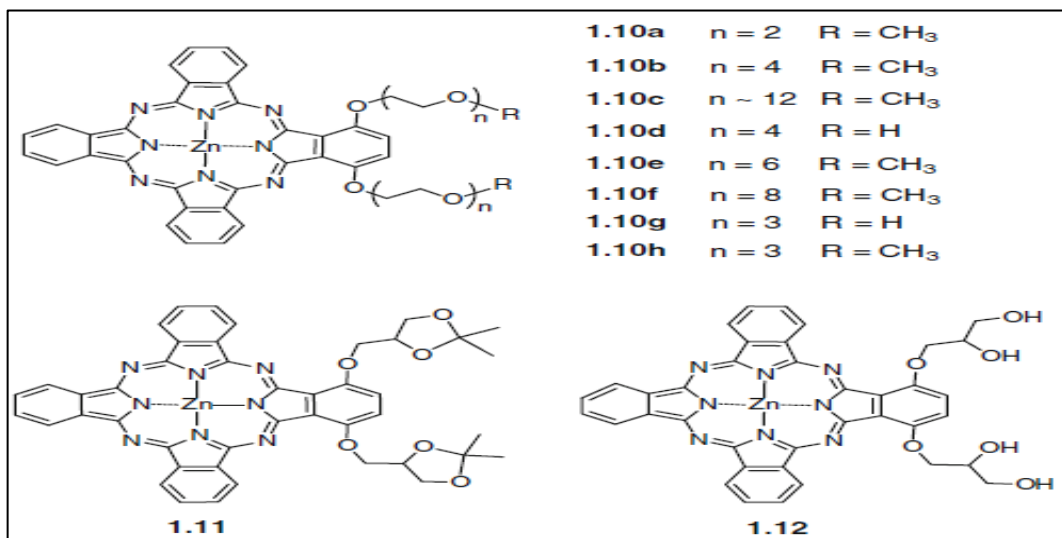
Her iki bileşik de (deprotonlanmış formlarında), muhtemelen yüksek derecede negatif yüklü moleküllerin doğal itişlerinden dolayı pH=7 olduğunda sulu ortamda önemli ölçüde agrega olmamışlardır. Her iki bileşiğin (deprotonlanmış biçimlerinde) in vitro fotodinamik aktiviteleri, fareye ait makrofaj J774 (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 fototoksosite sergilediği, HepG2 hücrelerine karşı ise fototoksosite sergilemediği bulundu [322], [323]. Sonuç, bir poli-inosinik asit deneyi tarafından desteklenmiştir. Awruch, iki yeni eşdeğerlikli katyonik çinko(II) ftalosiyenin bildirdi [324]. Her iki ftalosiyenin fotodinamik etkisi ve hücre alımı, insan üstyutak KB karsinom hücreleri üzerinde değerlendirilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 İzosterik alkil sübtitüe çinko ftalosiyeninler 1.9 a-b'nin moleküler yapısı

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

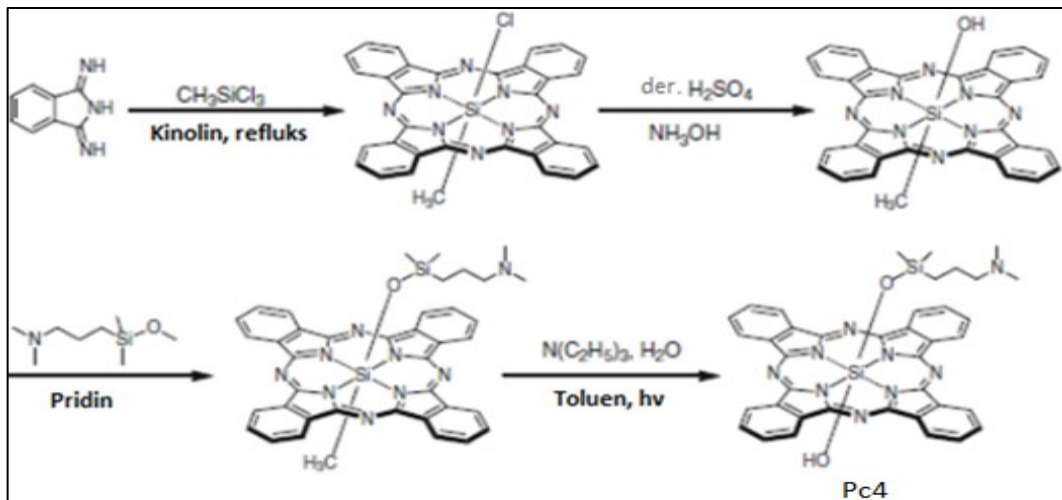


Şekil 4.16 1,4-di- α -sübtitüe çinko ftalosiyenin 1.10-1.12'nin moleküler yapıları

Bu ftalosiyanimler, 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 ftalosiyanimler, 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 $0,02 \mu\text{M}$ 'ye kadar düşüktür. Bu bileşiklerin yüksek fotodinamik aktivitesi, yüksek hücresel alımına, biyolojik ortamda düşük agregasyon eğilimine ve ROS oluşturmada yüksek verimliliğe bağlanabilir [3].

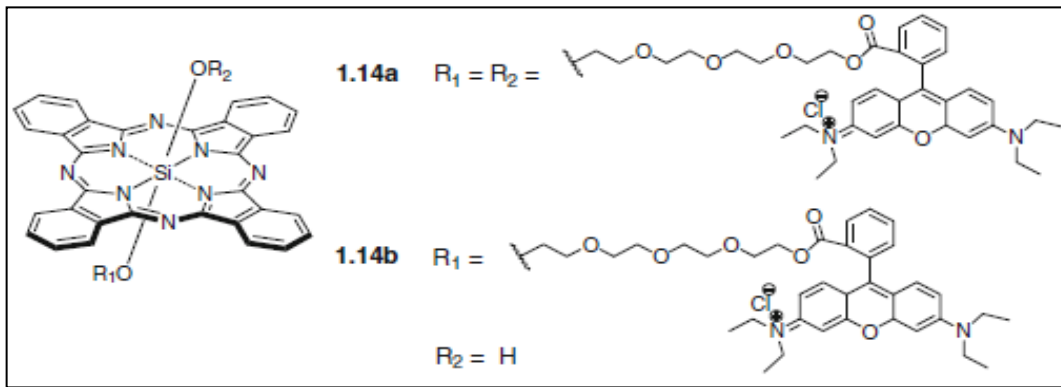
4.5.3.2 Silisyum Ftalosiyanimler

Büyük bir ilgi gören ftalosiyanimlerin bir başka sınıfı ise silisyum (IV) ftalosiyanimlerdir. Silisyum (IV) ftalosiyanimlerde hidrofilik veya amfifilik grupların (hem hidrofilik hemde hidrofobik uçlar taşıyan) aksenel sübstitüsyonu, biyolojik ortamlarda çözünürlük, agregasyon davranışı ve hedefleme özellikleri gibi makrosikliklerin özelliklerini ayarlayabilir. Kenney ve arkadaşları tarafından geliştirilen fotodinamik terapi için umut verici ftalosiyanimler arasında, bir amin ucu taşıyan alkilsilil aksenel ligandı ile sübstitüe olmuş silisyum (IV) ftalosiyanimin 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) ftalosiyanimin 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 aksenel sübstitüe silisyum (IV) ftalosiyanın-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) ftalosiyanın-rodamin B çiftinin moleküler yapıları

2007 yılında, Kolarova ve arkadaşları yarı iletken bir lazerle birlikte (ışık dozu olarak) Kloro-Alüminyum ftalosiyanın "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 ftalosiyanın fotoduyarlılaştırıcı "MPc"nin 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 tetrasülfoftalosiyanınların "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].

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) ftalosiyanın diklorür, standart olarak kullanılan çinko (II) ftalosiyanın, 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 asimetric 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

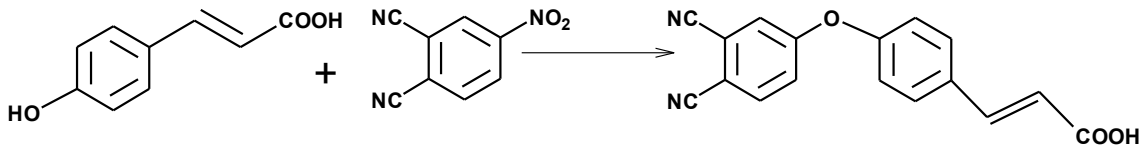
Infrared spektrometresi (FT-IR)	Perkin Elmer Spektrum One
Ultraviyole-Vis spektrometresi	Shimadzu 2001 UV
¹ H-NMR	Varian UNITY INOVA 500 MHz
Elementel Analiz	Thermo Electron Corporation Flasha 1122 Series
LC-MS Kütle Spektrometresi	Agilent 6890N LC Sistemi ve 5973 kütle Seçici Detektör İçeren Spektrometre
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 K₂CO₃ (4,69 g, 34 mmol) eklendi. Bu işlemten 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

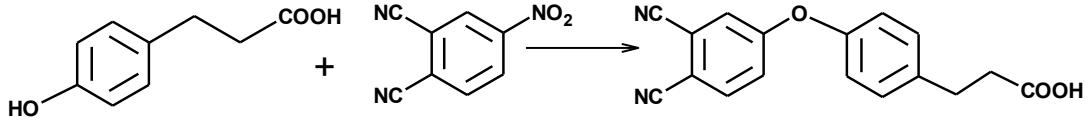
su ile yıkandı. Elde edilen krem renkli ürün MeOH içerisinde kristallendirildi ve oluşan toz halindeki ürün süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Son ürün aseton, MeOH, EtOH, DCM, DMF, DMSO ve CHCl₃ içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 2,58 g (%89), E.N: 140-145°C, C₁₇H₁₀N₂O₃ (290,069 g/mol). Elementel 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

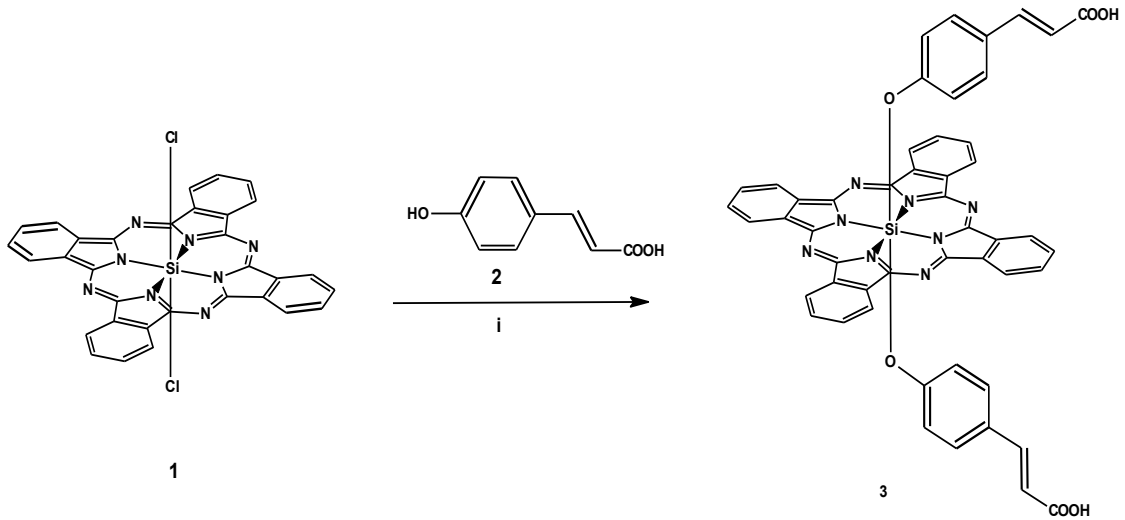
3-(4-Hidroksifenil)propiyonik asit (1,66 g, 10 mmol), 45 ml kuru DMF içerisinde argon gazı atmosferinde, oda sıcaklığında tamamen çözününceye kadar karıştırıldı ve daha sonra 4-nitroftalonitril (1,73 g, 10 mmol) bu karışıma ilave edildi. 10 dk oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra karışan homojen çözeltinin içerisine kurutulmuş K₂CO₃ (4,69 g, 34 mmol) eklendi. Bu işlemten 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 CHCl₃ içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 2,54 g (%87), E.N: 140-145°C, C₁₇H₁₂N₂O₃ (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) ftalosiyanimato silisyum (IV) (Pc1)

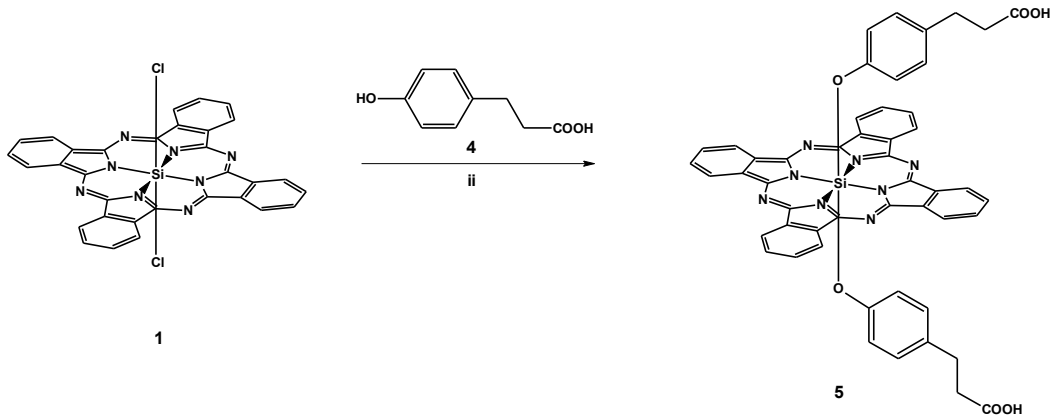
Silisyum ftalosiyanimat diklorür (**1**) (0,15 g, 0,24 mmol) ve (2E)-3-(4-hidroksifenil akrilik asit) (**2**) (0,079 g, 0,48 mmol) susuz toluen (10 mL) içerisinde argon atmosferinde 15 dk karıştırıldı. Daha sonra, aşırı sodyum hidrür (0,024 g, 1,00 mmol) karışıma eklendi. 110 °C de 36 saat karıştırıldı. 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, $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_6\text{Si}$ (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) ftalosiyanimato silisyum (IV) (Pc1) bileşiğinin sentez şeması

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

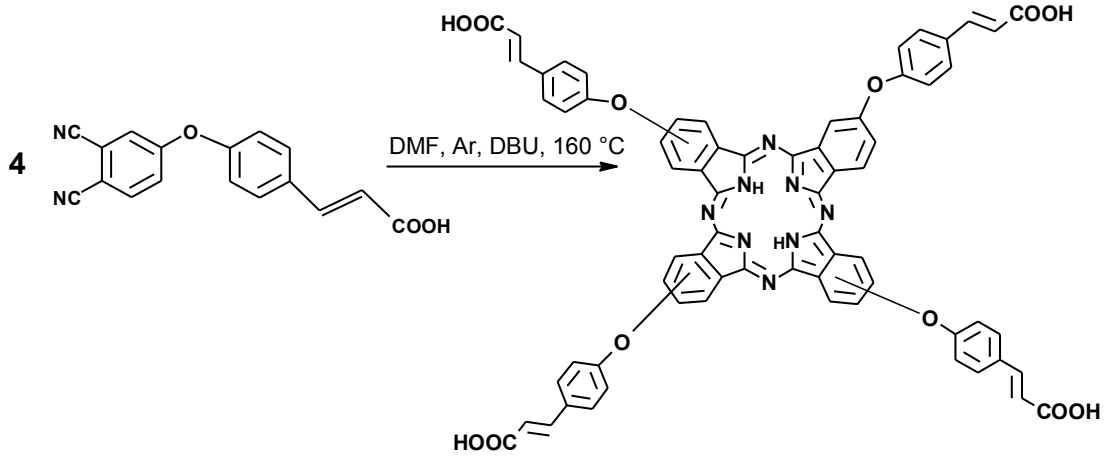
Silisyum ftalosiyenin diklorür (1) (0,15 g, 0,24 mmol) ve 3-(4-hidroksifenil) propanoik asit (4) (0,080 g, 0,48 mmol) susuz toluen (10 mL) içerisinde argon atmosferinde 15 dk karıştırıldı. Daha sonra, aşırı sodyum hidrür (0,024 g, 1,00 mmol) karışıma eklendi. 110 °C de 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon 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 CHCl₃, DMF, DMSO, THF ve EtOH içerisinde tamamen çözünmektedir. Verim: 0,063 g (%30). E.N. >200 °C, C₅₀H₃₄N₈O₆Si (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) ftalosiyeninato silisyum (IV) (Pc2) bileşiğinin sentez şeması

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

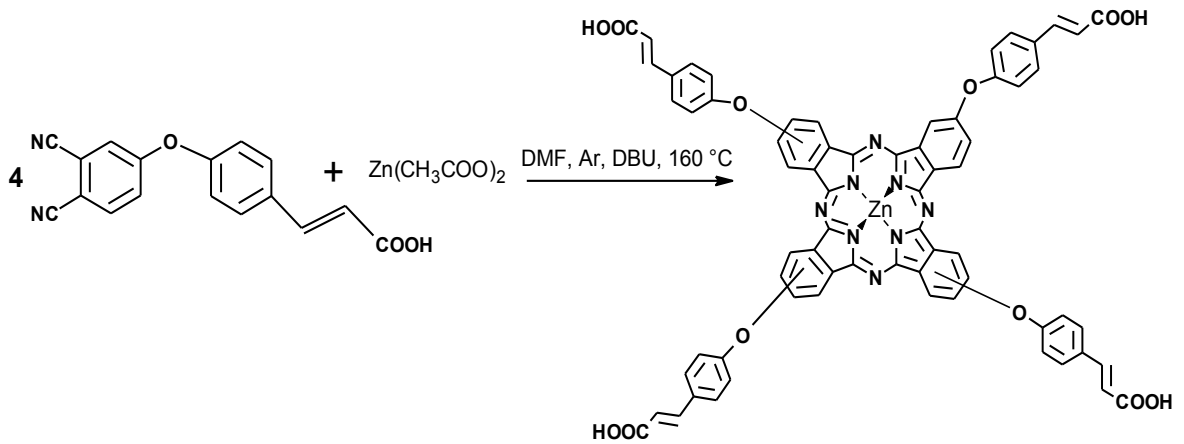
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1.0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, 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 °C, C₆₈H₅₀N₈O₁₂ (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) ftalosiyanın (Pc3) bileşiğinin sentez şeması

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

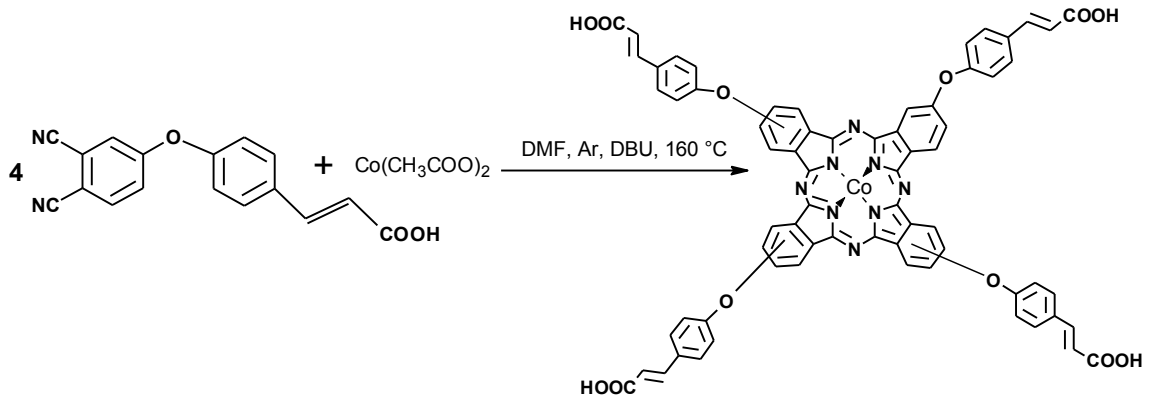
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1.0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $Zn(CH_3COO)_2$ (0,46 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına 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) ftalosiyanimato çinko (II) (Pc4) bileşiğinin sentez şeması

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

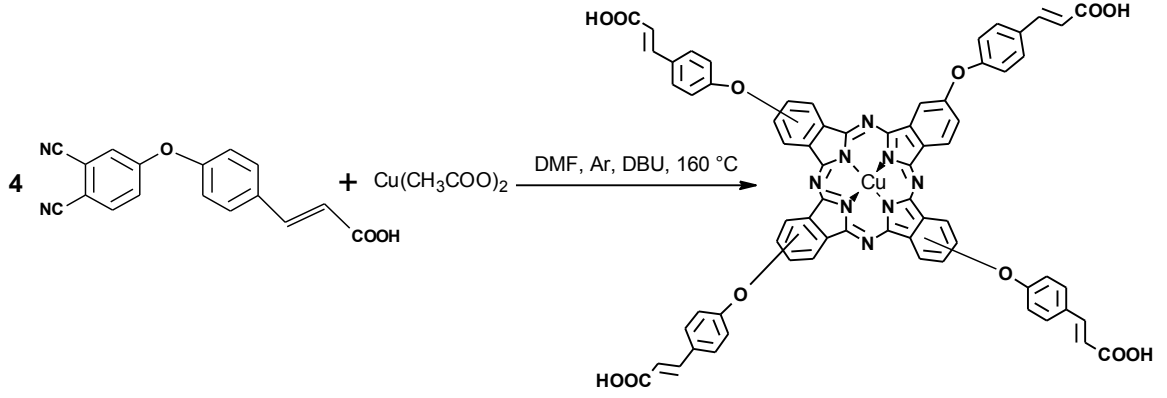
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $\text{Co}(\text{AcO})_2$ (0,43 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiliye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda 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, $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}$ (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) ftalosiyanimato kobalt (II) (Pc5) bileşiğinin sentez şeması

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

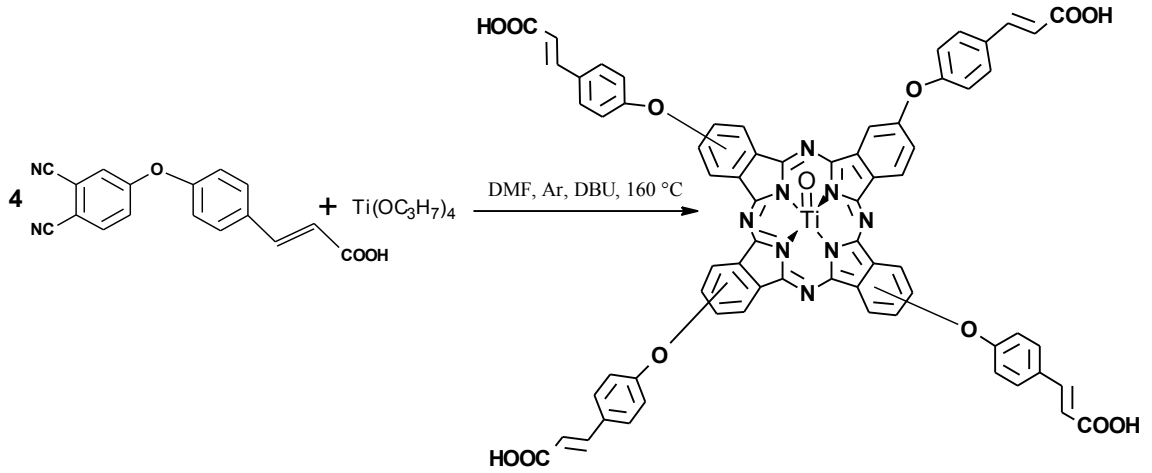
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1.0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ (0,46 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiliye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda 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, $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}$ (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)

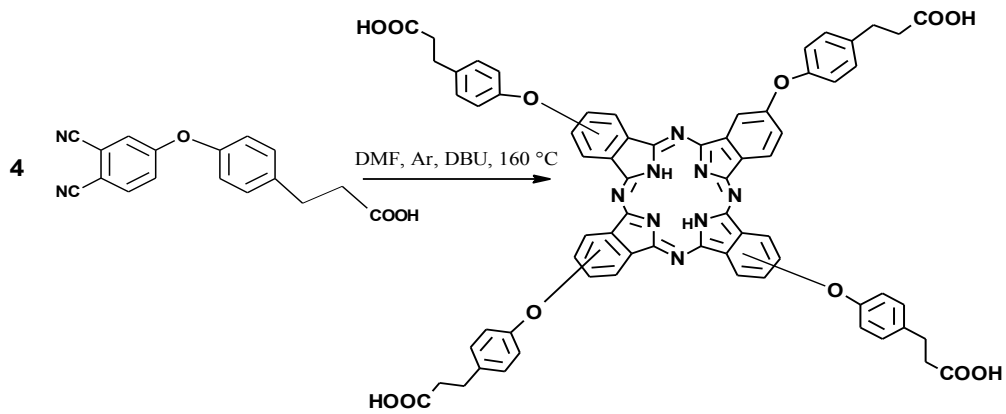
4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (L1) (2,90 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ (0,85 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan 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) ftalosiyenin (Pc8)

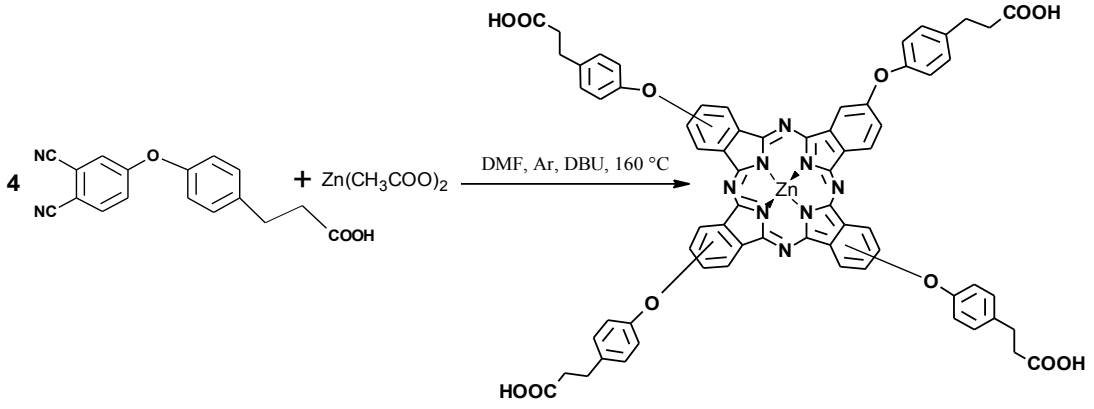
4-(4-karboksietilfenoksi)ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, katalitik miktarda DBU çözeltiliye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti 0,1 M HCl çözeltisiyle asitlendirildi, 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, C₆₈H₅₀N₈O₁₂ (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) ftalosiyenin (Pc8) bileşiğinin sentez şeması

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

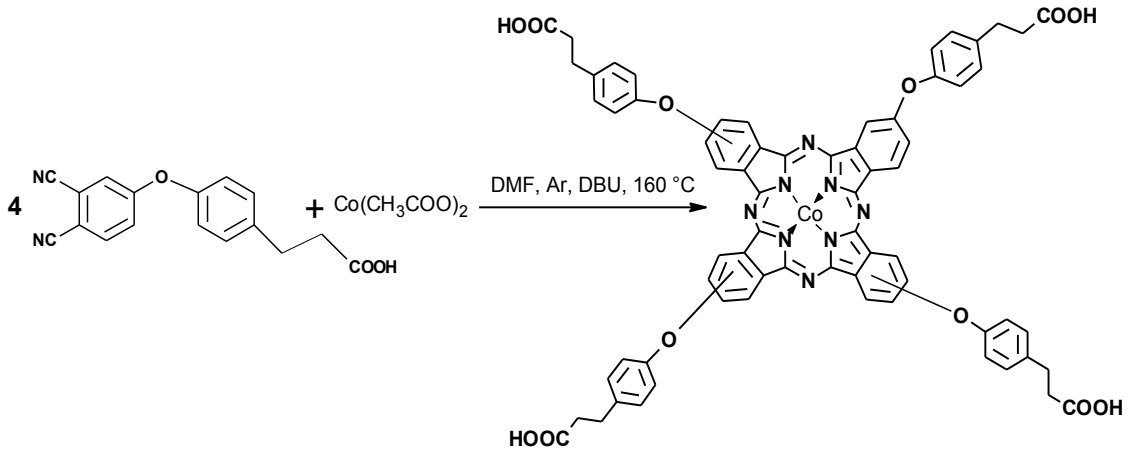
4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu Zn(AcO)₂ (0,46 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiliye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan 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, C₆₈H₄₈N₈O₁₂Zn (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) ftalosiyanimato çinko (II) (Pc9) bileşiğinin sentez şeması

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

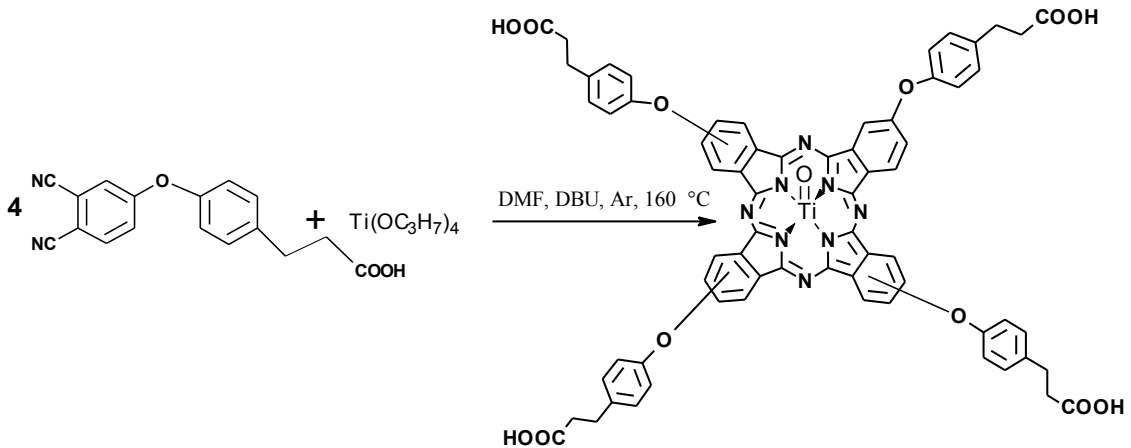
4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz metal tuzu $\text{Co}(\text{AcO})_2$ (0,43 g, 2,5 mmol) ve katalitik miktarda DBU çözeltiye eklendi ve argon atmosferi altında 160 °C de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına 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, $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}$ (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) ftalosiyanimato kobalt (II) (Pc10) bileşiğinin sentez şeması

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

4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) (2,92 g, 10 mmol) 1,0 ml susuz DMF içerisinde çözüldü, susuz $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ (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) ftalosiyanimato-okso-titanyum (IV) (Pc11) bileşiğinin sentez şeması

5.3 Nano Titanyumdioksit ve Pc-Titanyumdioksit Nanokompozitlerin Sentezlenmesi

Saf nano Titanyumdioksit partikülleri ve Pc-TiO₂ 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 (TiO₂) jel yapısını sentezlendi, sol-jel reaksiyonu sonrasında jel karışımı yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrotermal yöntem üzerinden nano boyutta saf Titanyumdioksit partikülleri ve Pc-TiO₂ nanokompozitleri üretildi.

5.3.1 Saf Titanyumdioksit (TiO₂) 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-TiO₂ Nanokompozitlerin Sentezi

Sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri ile hidrotermal yöntem kullanılarak 7 farklı Pc-TiO₂ 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 ftalosiyanın bileşiği 1 ml DMF içerisinde çözülerek bu karışımın içerisine damla damla ilave edildi ve berrak çözelti yeşil-turkuaz bir renk aldı. Çözelti homojen bir görünüm alınca kadar karıştırma işlemine devam 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-TiO₂ nankompozitlerin adlandırılması

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

5.4 Fotokatalitik Çalışmalar

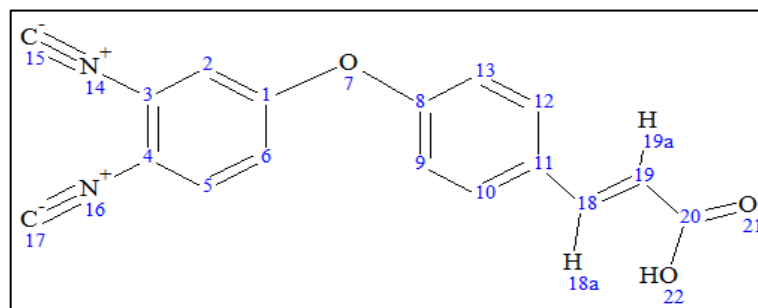
5.4.1 Fotokatalitik Bozunma Deney Süreci

Fotokatalitik bozunma deneylerinde katyonik organik boyarmadde Metilen Mavisini kullanıldı. Sentezlenen Pc-TiO₂ 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 Mavisini çözeltisinin içerisinde 0,2 g Pc-TiO₂ 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 Mavisini çözeltisinin berrak bir çözeltisi elde edildi. Alınan örnek ölçüm için kuvars UV küvetine konularak UV-Vis spektroskopisi ile absorpsiyon 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 absorpsiyonu 0 oluncaya kadar devam edildi ve böylece fotokatalizörün parçalama süresi ve görünür ışık altındaki aktivitesi tespit edildi.

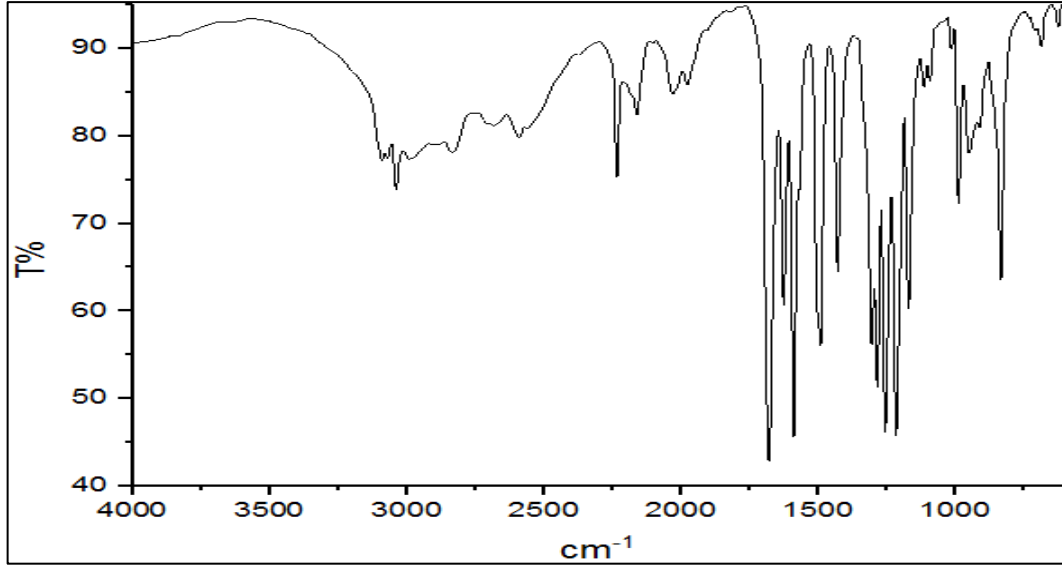
6.1 Ftalonitril Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

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 K₂CO₃ varlığında aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu sonucu sentezlendi. Kristallendirme basamağında MeOH çözücüsü kullanılarak sentezlenen bileşik saflaştırıldı. Elde edilen bileşikler Aseton, MeOH, EtOH, CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF ve DMSO gibi birçok organik çözücüde tamamen çözünmektedir. Ftalosiyanin komplekslerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılacak **L1** ve **L2** bileşiklerinin yapısı; Elementel analiz, FTIR, ¹H-NMR ve LC-MS spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

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

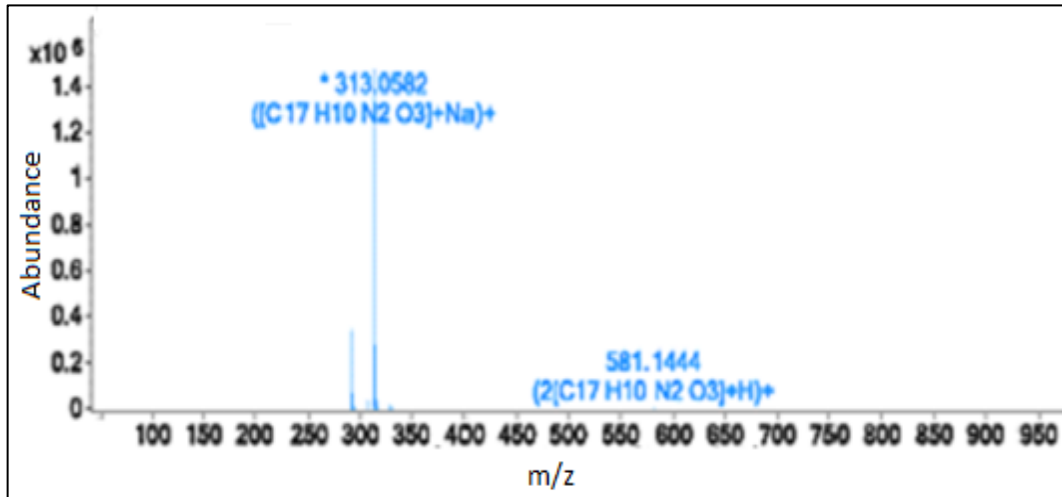


Şekil 6.1 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (**L1**) bileşiği



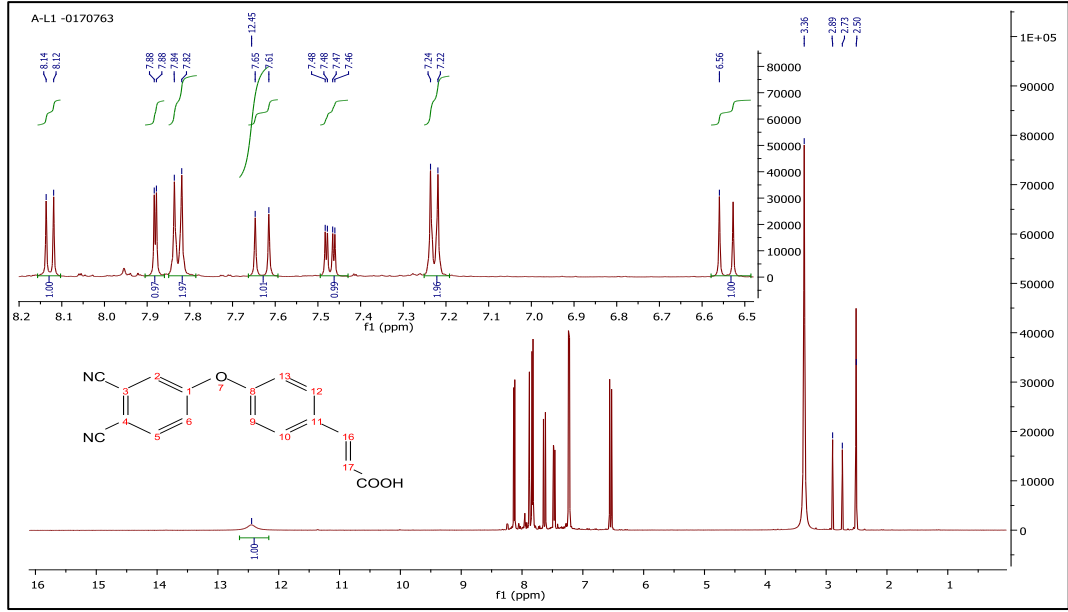
Şekil 6.2 L1 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2820-3267 (Karboksilik-OH), 3027 (Aromatik-CH), 2984-2835 (Alifatik-CH), 2232 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1674 ($\text{C}=\text{O}$), 1623-1503 ($\text{C}=\text{C}$) ve 1251-1168 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 1540 ve 1360'da karakteristik $-\text{NO}_2$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.3 L1 bileşiğinin LC-MS spektrumu

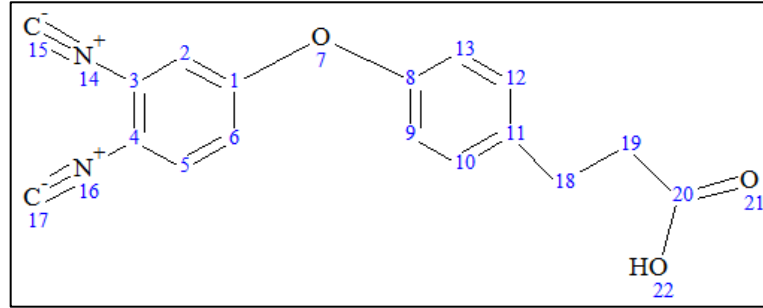
KÜTLE SPEKTRUMU (ESI-MS), m/z : Hesaplanan kütle; 290,273 g/mol. L1 bileşiğinin kütle spektrumundan 313,05 g/mol, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ iyon piki elde edildi.



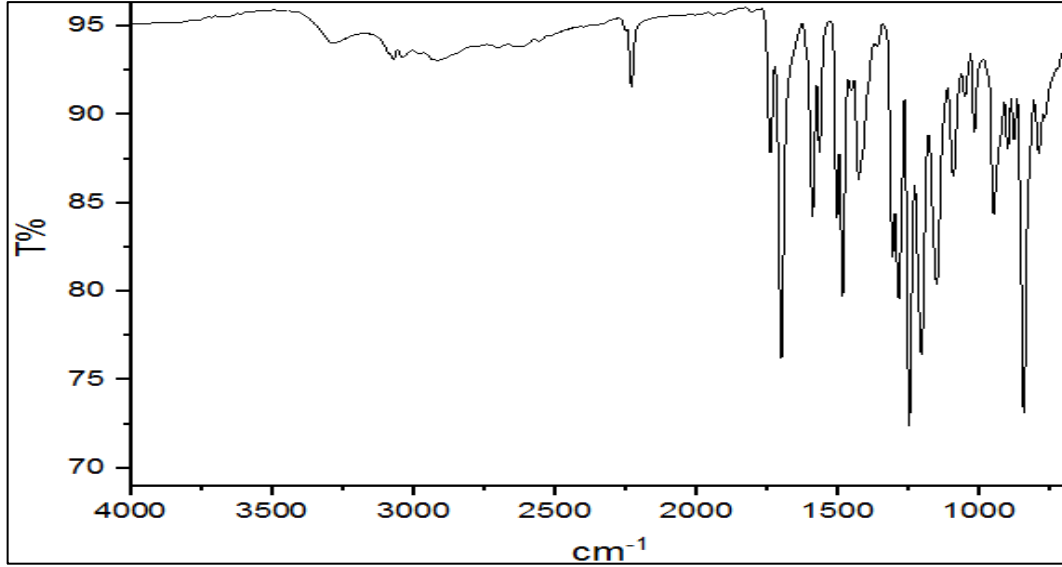
Şekil 6.4 L1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ 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

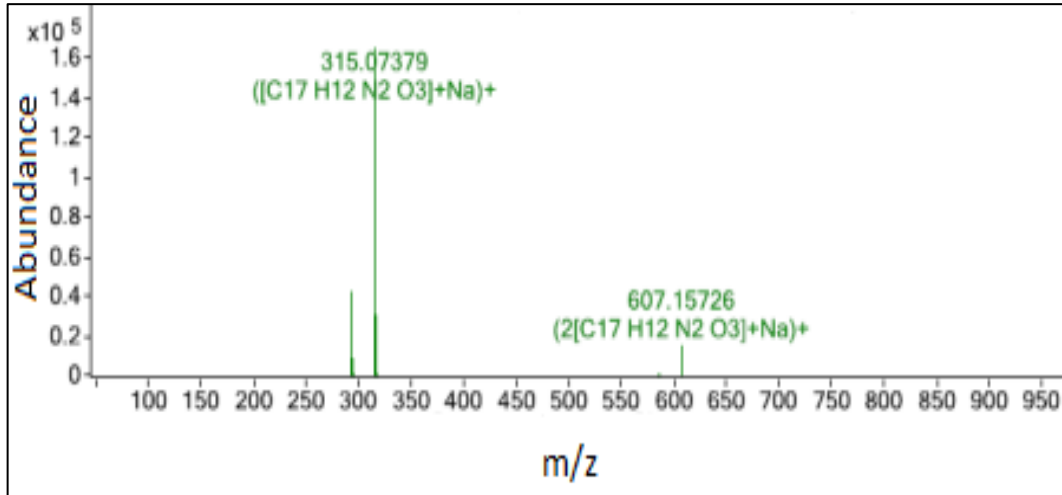


Şekil 6.5 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitril (L2) bileşiği



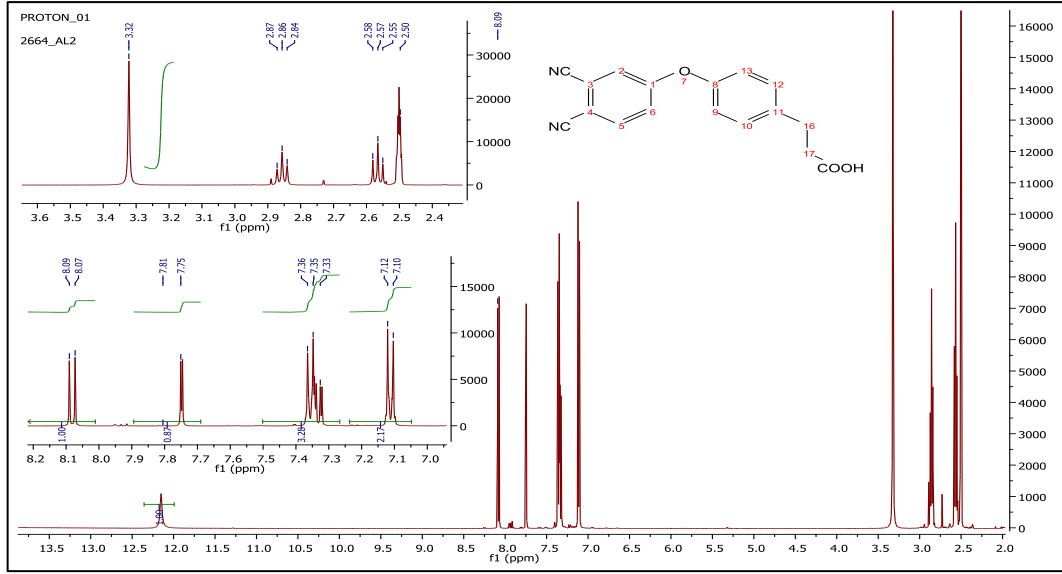
Şekil 6.6 L2 bileşiğinin IR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2800-3287 (Karboksilik-OH), 3072 (Aromatik-CH), 2990-2835 (Alifatik-CH), 2232 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1674 ($\text{C}=\text{O}$), 1623-1503 ($\text{C}=\text{C}$) ve 1251-1168 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 1540 ve 1360'da karakteristik $-\text{NO}_2$ pikinin bulunmaması 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, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ iyon piki elde edildi.



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

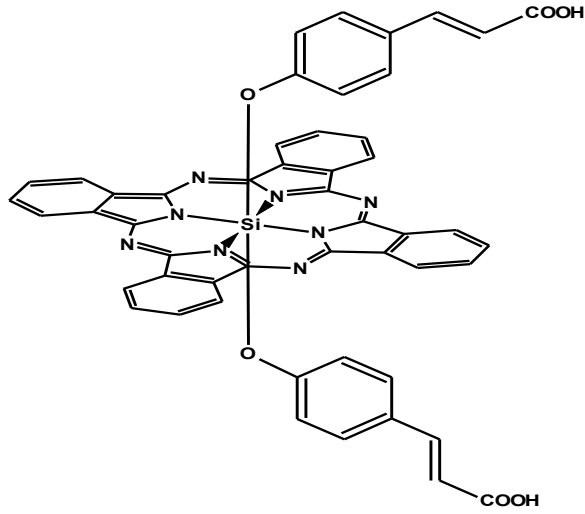
$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,56 (2H, t, $J=8,75$ Hz, $-\text{CH}_2$), 2,86(2H, t, $J=8,75$ Hz, $-\text{CH}_2$), 7,11 (2H, d, $J=8,5$ Hz, Ar-H), 7,36-7,32 (3H, m, Ar-H), 7,75 (1H, d, $J=2,5$ Hz, Ar-H), 8,08 (1H,d, $J=8,5$ Hz, Ar-H), 12,15 (1H, s, $-\text{OH}$) toplam 12 adet proton bulundu.

6.2 Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyonu Çalışmaları

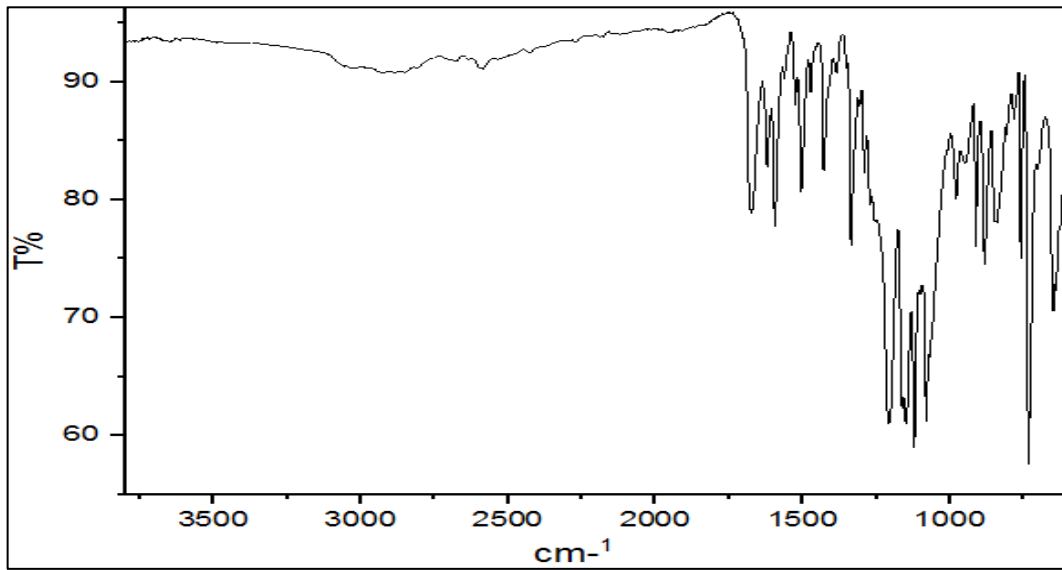
Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde ilk olarak, Silisyum ftalosiyanın diklorürün (2E)-3-(4-hidroksifenil) akrilik asit ve 3-(4-hidroksifenil) propanoik asit ile reaksiyonu sonucu sırasıyla %38 ve %30 verim ile **Pc1** ve **Pc2** bileşikleri sentezlendi. Elde edilen **Pc1** ve **Pc2** kompleksleri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

Sonraki çalışmada 4-(4-karboksietilenfenoksi) ftalonitril (**L1**) bileşiğinin $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, $\text{Co}(\text{AcO})_2$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ile reaksiyonu sonucu sırasıyla %62, %37, %36, %39 verimle **Pc4**, **Pc5**, **Pc6**, **Pc7** ve %37 verimle metallsiz Pc3 bileşikleri sentezlendi. 4-(4-karboksietilfenoksi) ftalonitrilin (**L2**) bileşiğinin $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, $\text{Co}(\text{AcO})_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ile reaksiyonu sonucu sırasıyla %60, %35, %40 verimle **Pc9**, **Pc10**, **Pc11** ve %44 verimle metallsiz **Pc8** bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen tüm ftalosiyanın bileşikleri DMF, DMSO ve THF içerisinde çözünmektedir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin yapısı; FTIR, $^1\text{H-NMR}$, MALDI-TOF MS, UV- Vis spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

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

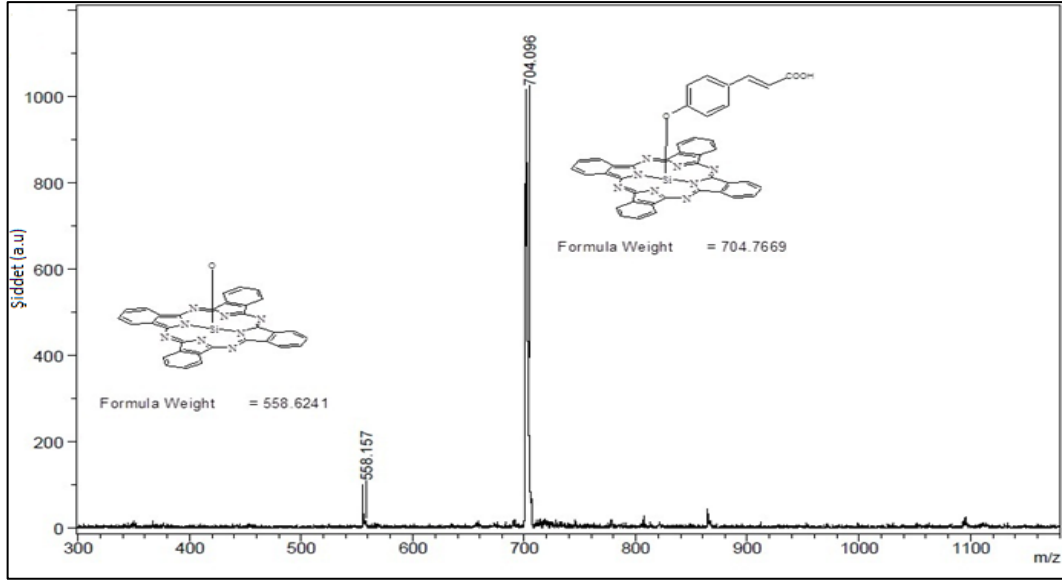


Şekil 6.9 Bis-(3-(4-fenoksi)prop-2-enoik asit) ftalosiyanimato silisyum (IV) (Pc1) bileşiği



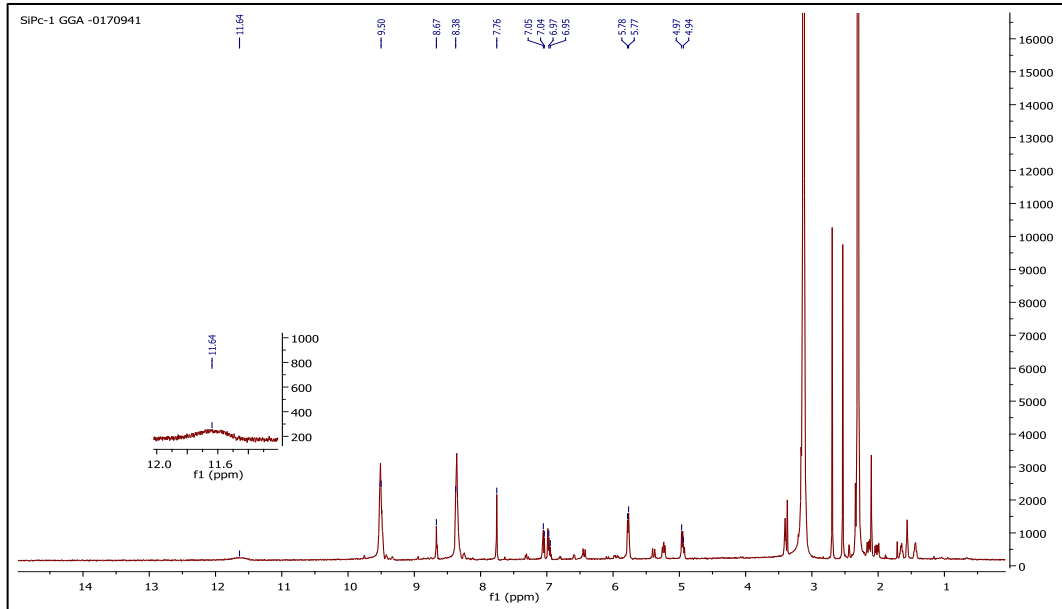
Şekil 6.10 Pc1 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 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.



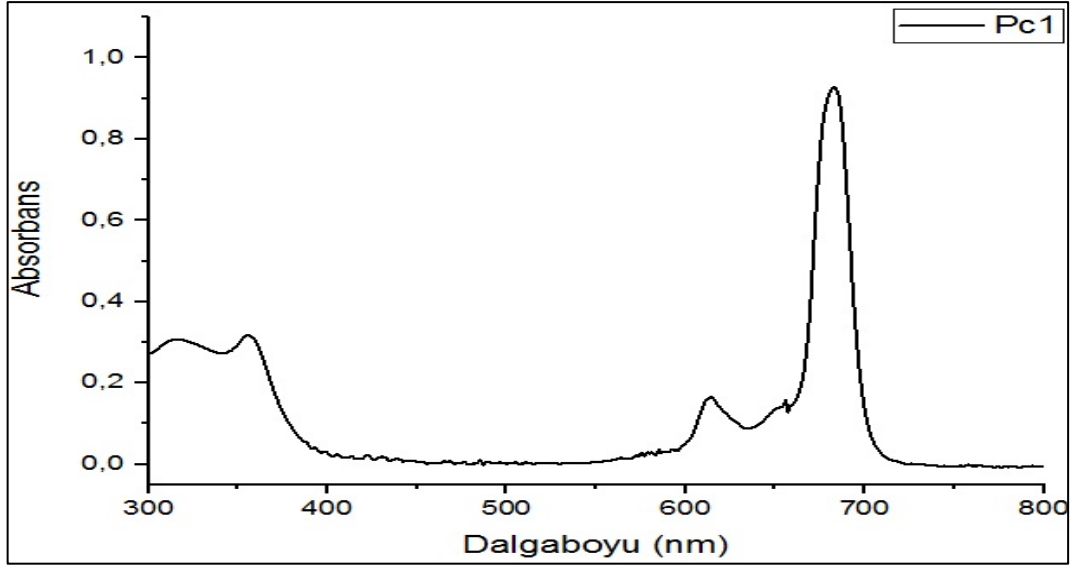
Şekil 6.11 Pc1 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 866,91 g/mol. Pc1 ftalosiyanın 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 1H -NMR spektrumu

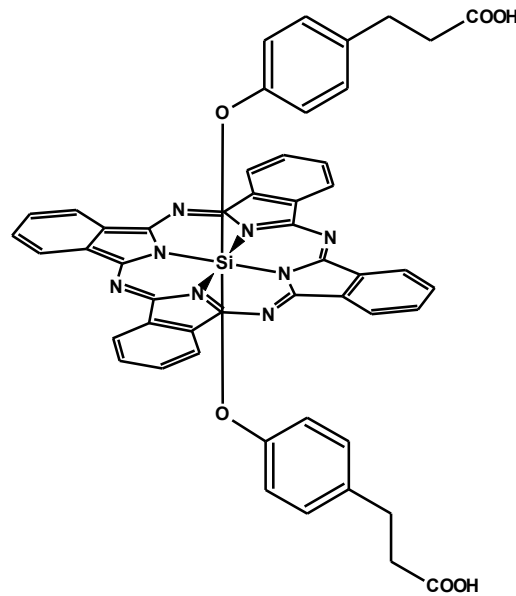
1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), δ (ppm): 5,78 (2H, brd, -CH), 4,96 (2H, brd, -CH), 6,95-9,50 (24H, m, Ar-H), 11,64 (2H, s, OH) toplam 30 adet proton bulundu.



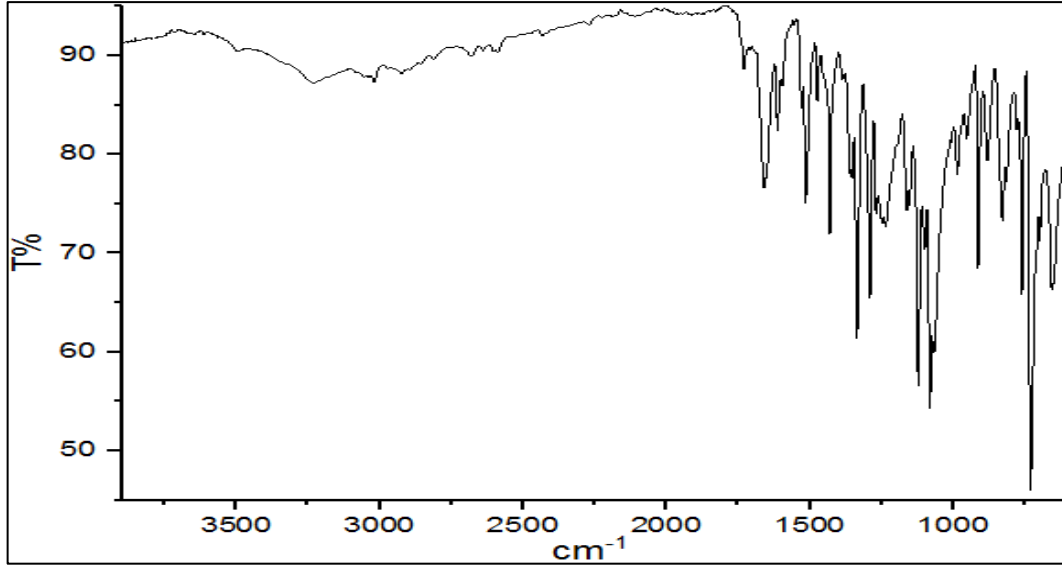
Şekil 6.13 Pc1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λ_{max}/nm): Pc1 bileşiğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 683 nm'de ($\log\epsilon$: $4,97 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 614 nm'de ($\log\epsilon$: $4,22 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve B bandı ise 357 nm'de ($\log\epsilon$: $4,50 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlemlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

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

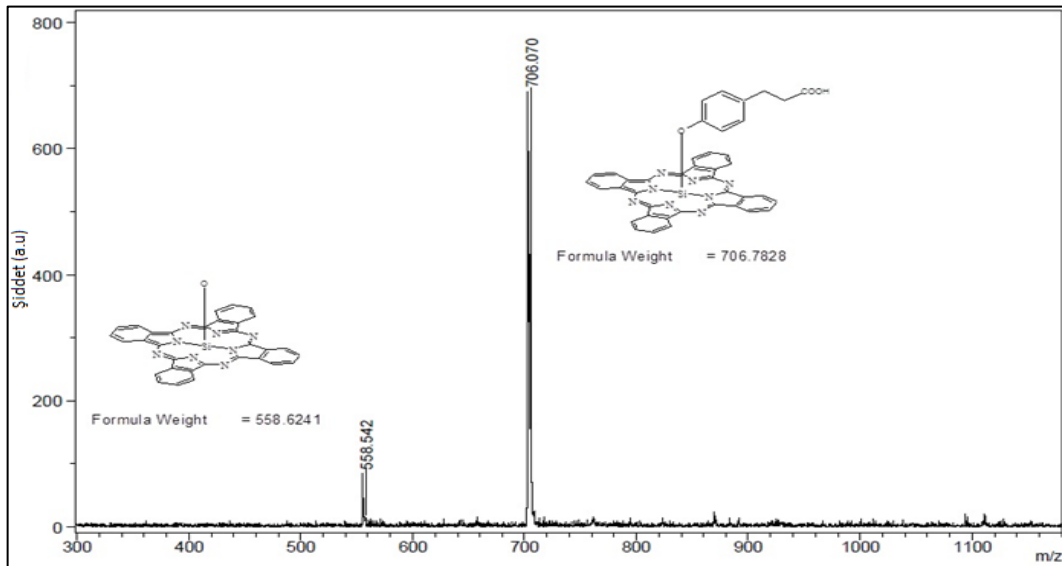


Şekil 6.14 Bis-(3-(4-fenoksi)propanoik asit) ftalosiyanınato silisyum (IV) (Pc2) bileşiği



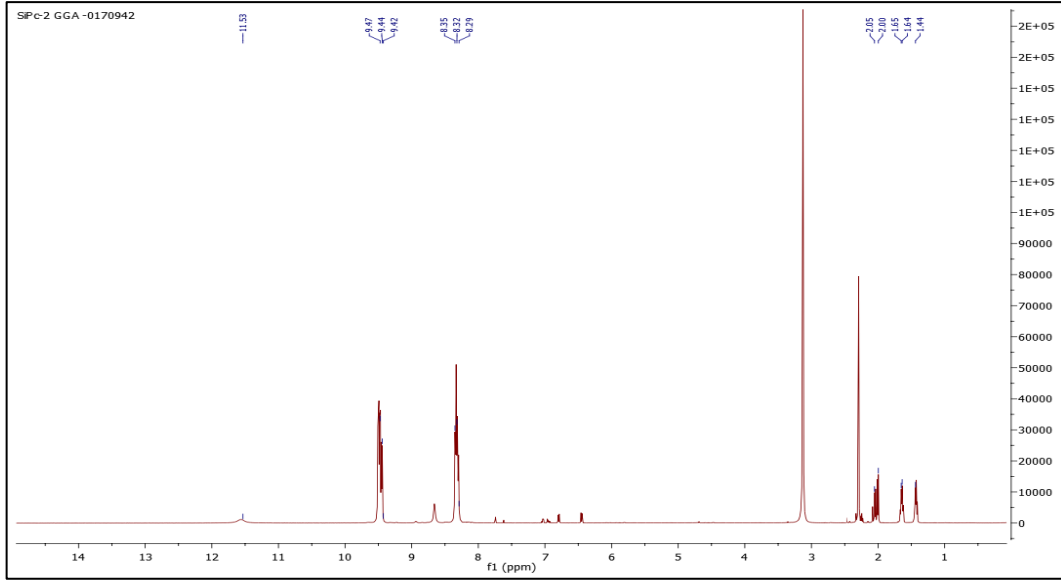
Şekil 6.15 Pc2 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (v_{\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.



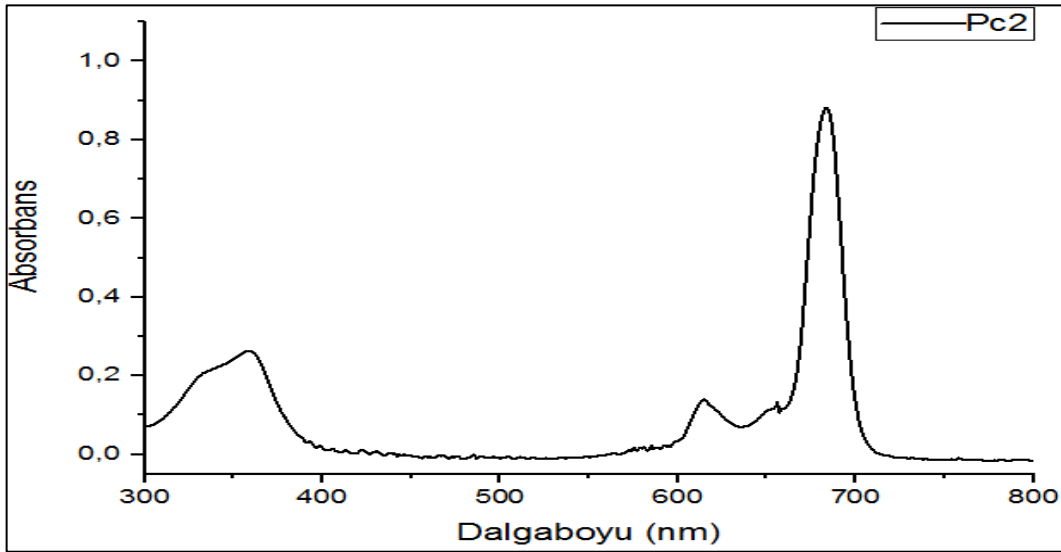
Şekil 6.16 Pc2 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z : Hesaplanan kütle 870,50 g/mol. Pc2 ftalosiyanın kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon pikleri; 558,54 g/mol $[\text{M}-(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)-(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)]^+$ ve 706,78 g/mol $[\text{M}-(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)]^+$ olarak bulundu.



Şekil 6.17 Pc2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

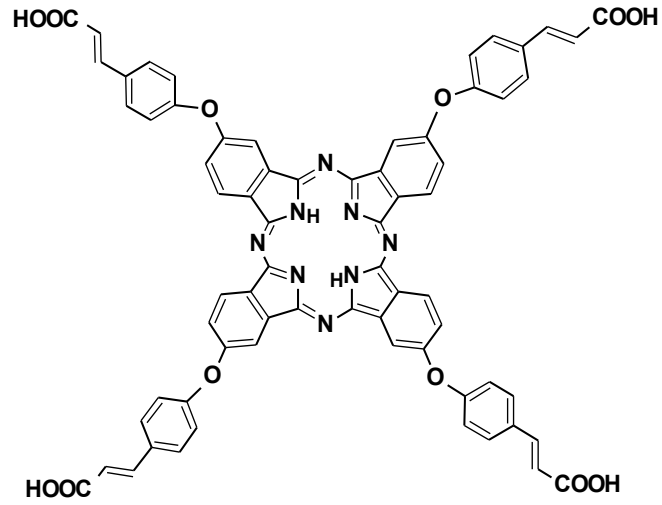
¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), δ (ppm): 1,44-2,05 (8H, m, -CH₂), 8,29-9,47 (24H, m, Ar-H), 11,53 (2H, s, -OH) toplam 34 adet proton bulundu.



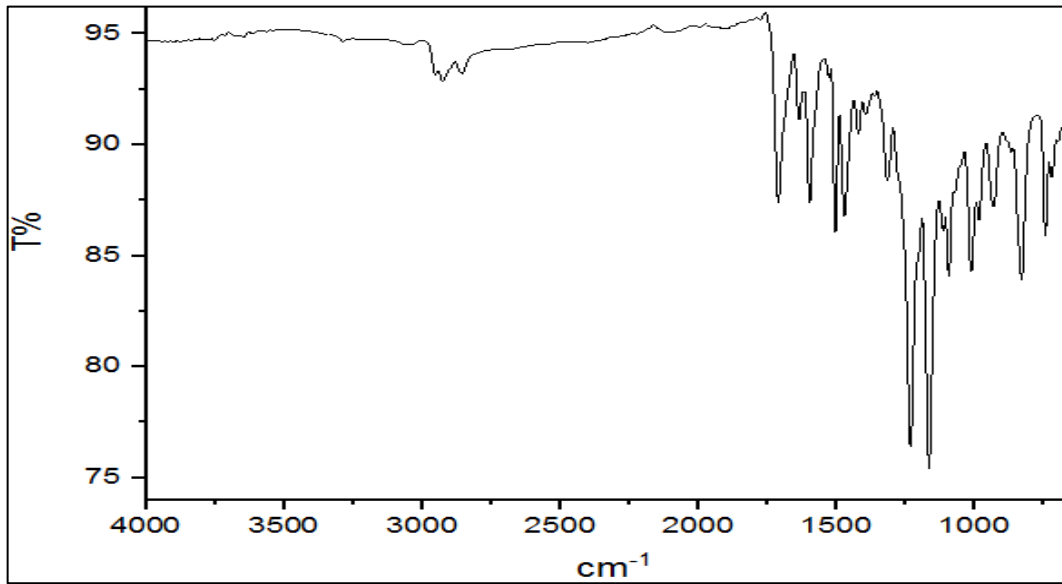
Şekil 6.18 Pc2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λ_{max}/nm): Pc2 bileşiğinin DMF içerisinde hazırlanan 10⁻⁵ M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 684 nm'de (logε: 4,94 Lmol⁻¹cm⁻¹), Q bandına ait küçük omuz 615 nm'de (logε: 4,15 Lmol⁻¹cm⁻¹) ve B bandı ise 359 nm'de (logε: 4,42 Lmol⁻¹cm⁻¹) gözlemlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

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

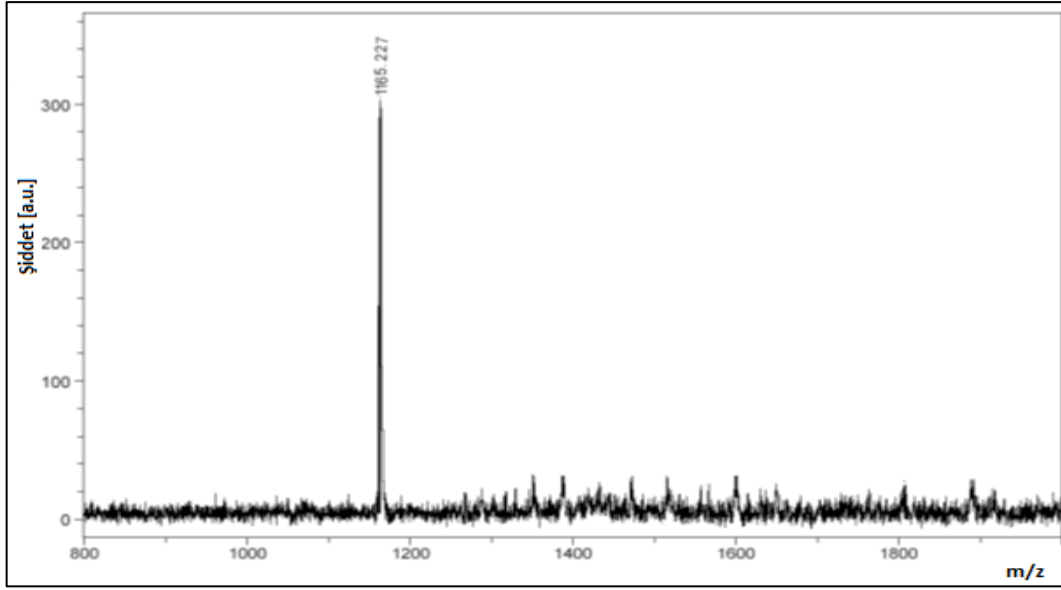


Şekil 6.19 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanın (Pc3) bileşiği



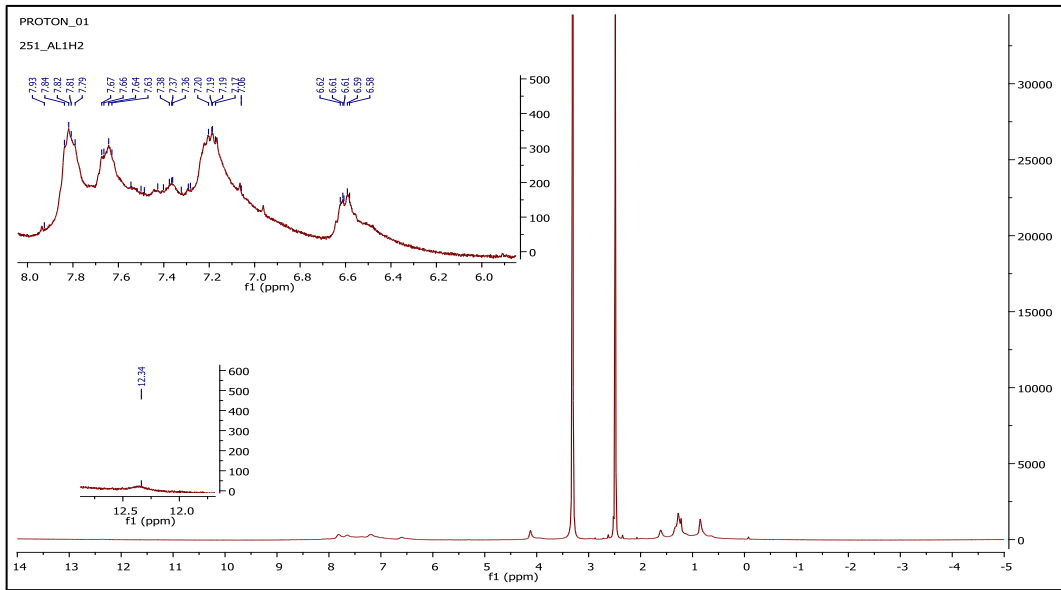
Şekil 6.20 Pc3 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (v_{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 $-C\equiv N$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



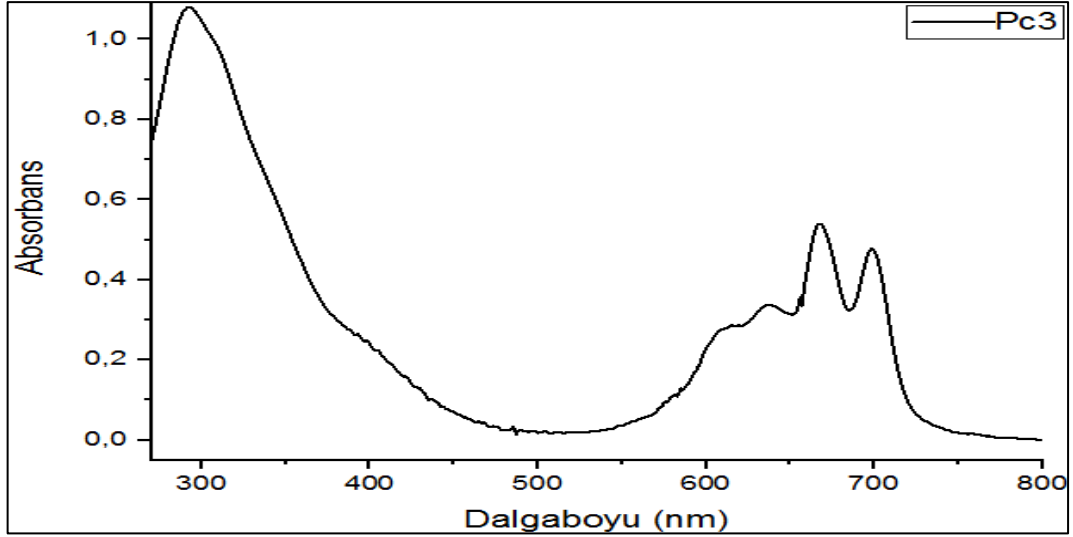
Şekil 6.21 Pc3 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

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



Şekil 6.22 Pc3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

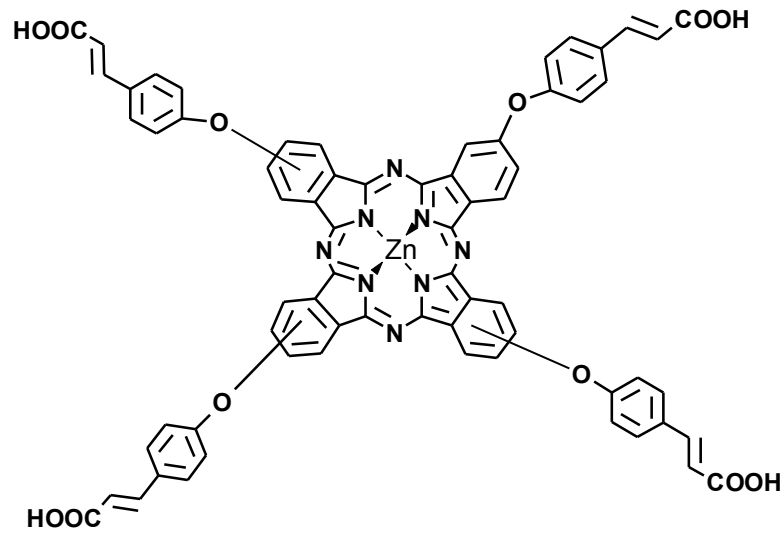
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), δ (ppm): 6,62-6,58 (8H, m, -CH), 7,17-7,93 (28H, m, Ar-H), 12,34 (4H, s, -COOH) toplam 40 adet proton görülmektedir. NH pikleri gözükmedi.



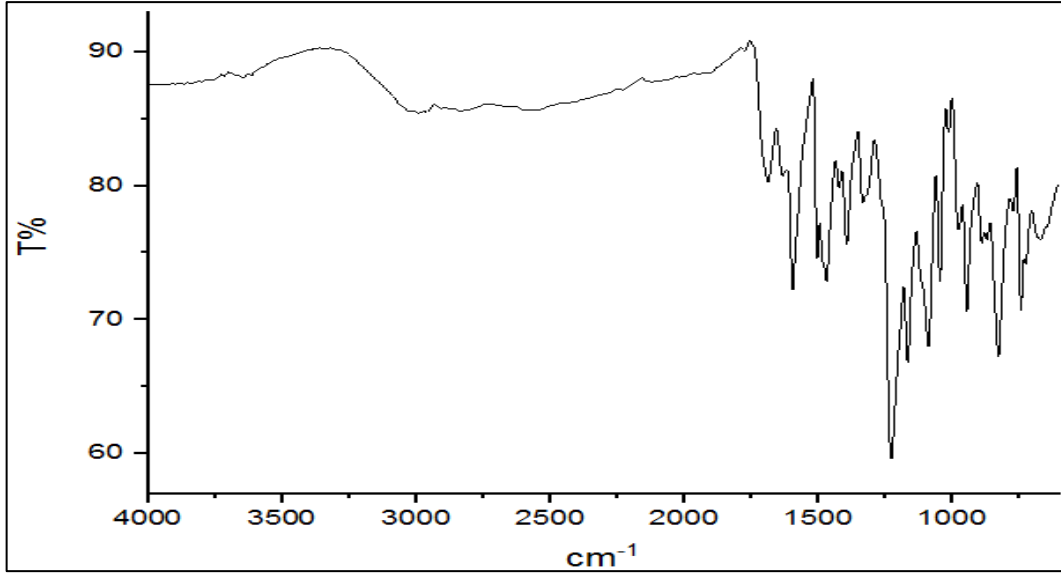
Şekil 6.23 Pc3 bileşğinin UV-Vis spektrumu

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

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

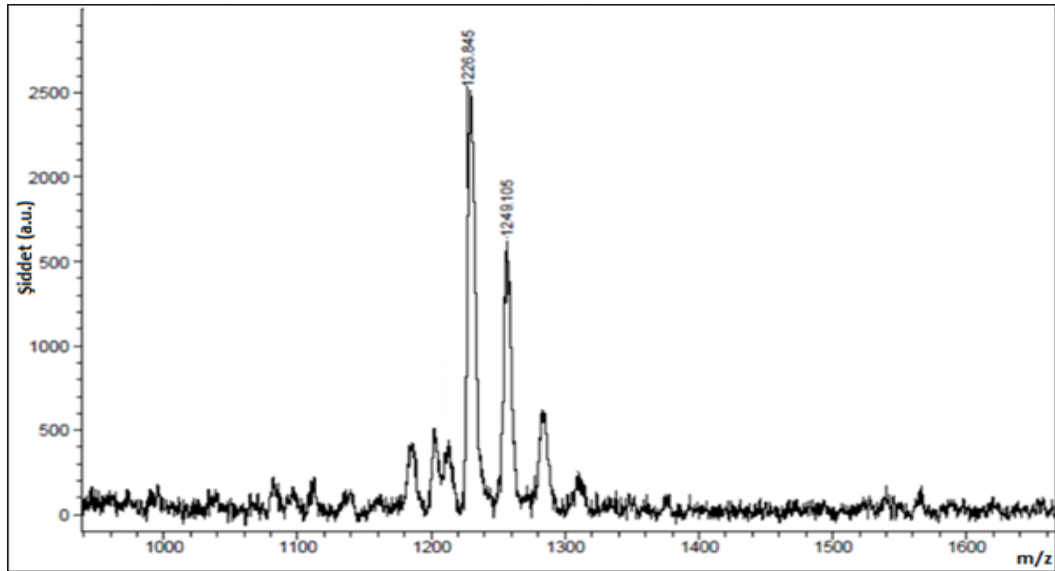


Şekil 6.24 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (Pc4) bileşği



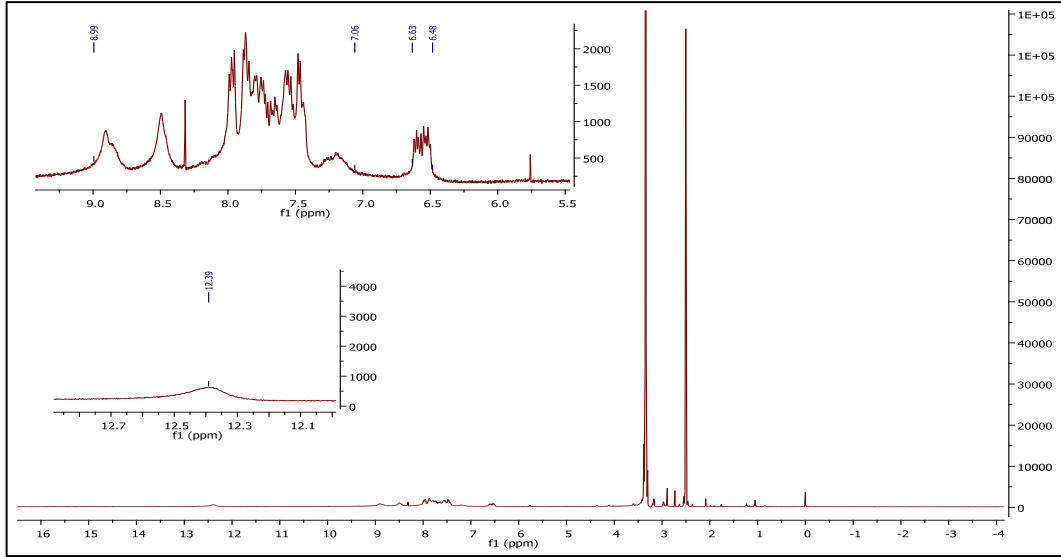
Şekil 6.25 Pc4 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (v_{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 $-C\equiv N$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



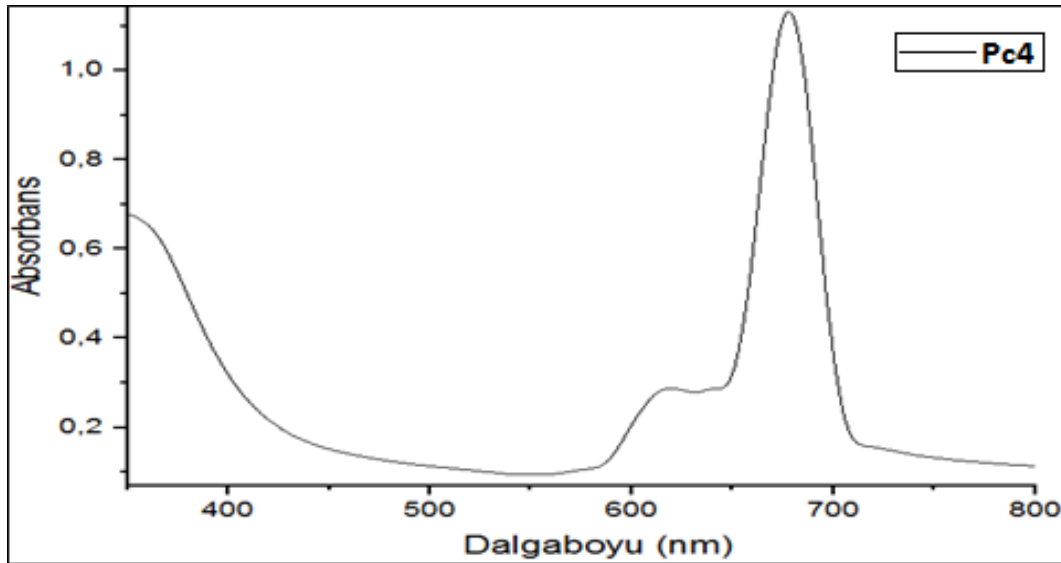
Şekil 6.26 Pc4 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

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



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

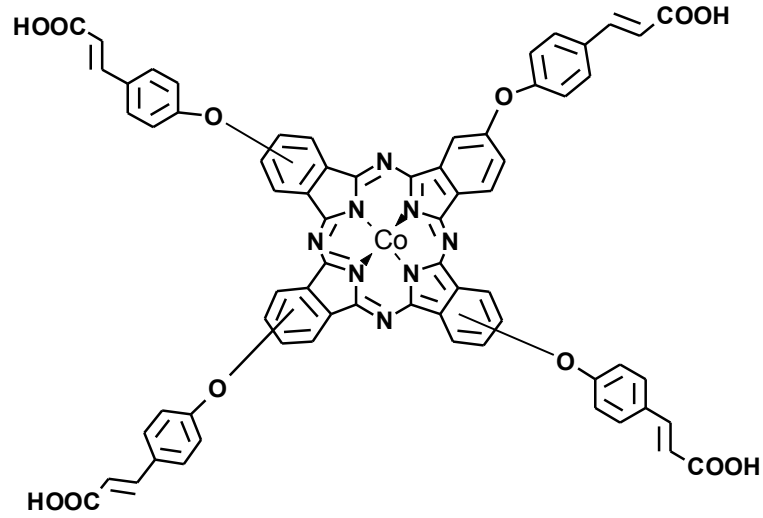
$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 6,63-6,48 (8H, m, -CH), 8,99-7,06 (28H, m, Ar-H), 12,39 (4H, s, -OH) toplam 40 adet proton görülmektedir



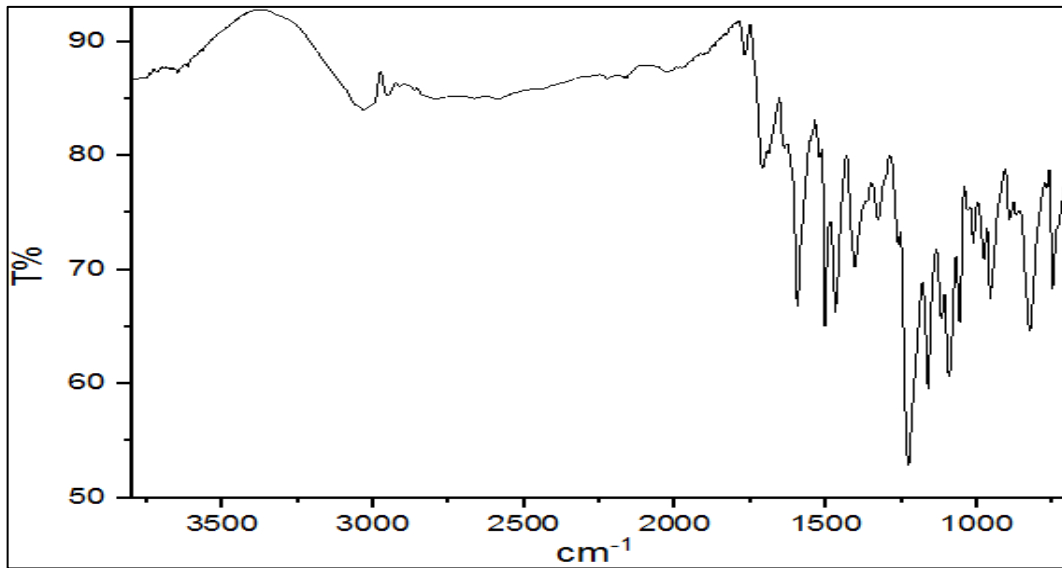
Şekil 6.28 Pc4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): Pc4 bileşiğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 678 nm'de ($\log\epsilon$: $4,86 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 616 nm'de ($\log\epsilon$: $4,17 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve B bandı ise 364 nm'de ($\log\epsilon$: $4,47 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlemlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

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

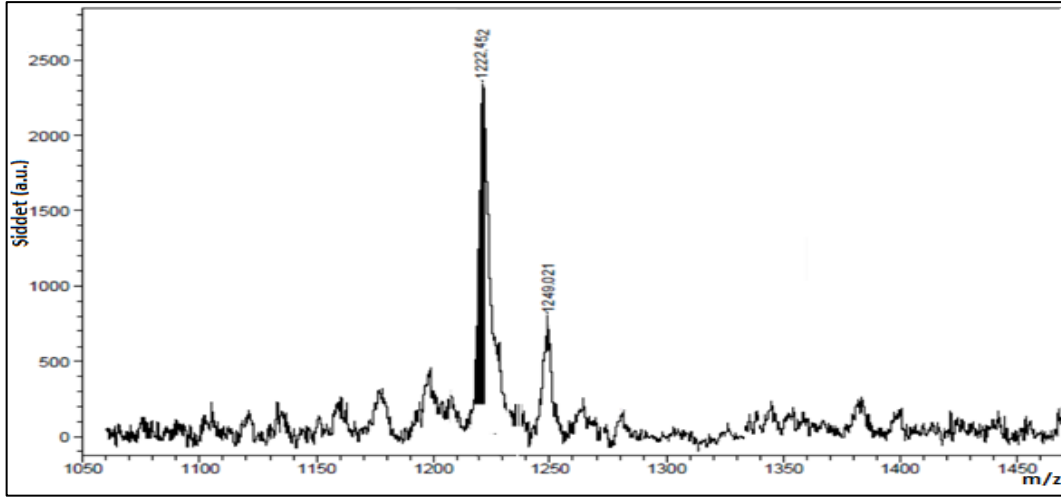


Şekil 6.29 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) (Pc5) bileşiği



Şekil 6.30 Pc5 bileşiğinin FTIR spektrumu

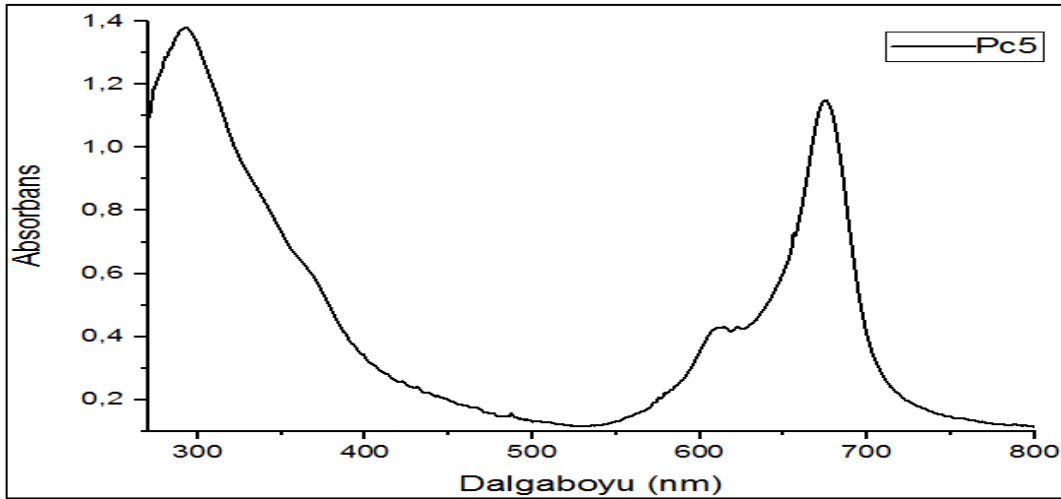
FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2275-3364 (Karboksilik-OH), 3031 (Aromatik-CH), 2924-2863 (Alifatik-CH), 1711 (C=O), 1594-1469 (C=C), 1228 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.31 Pc5 bileşğinin MALDI-TOF MS spektrumu

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

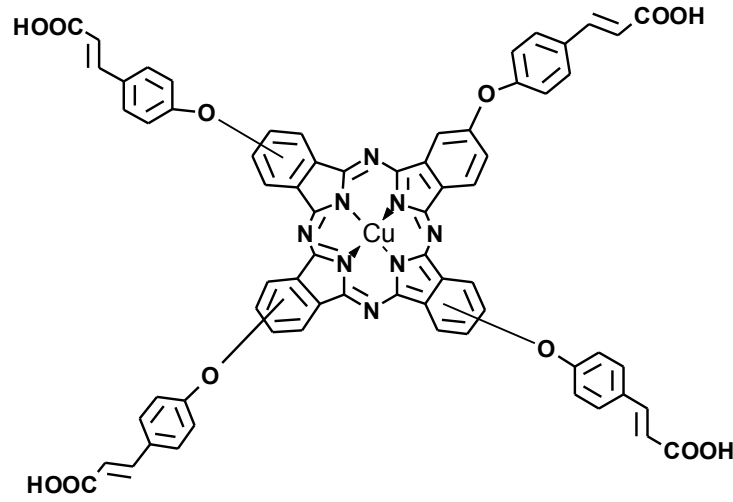
Paramanyetik metal, Co içeren Pc5 kompleksinin 1H -NMR spektrumu alınmamıştır.



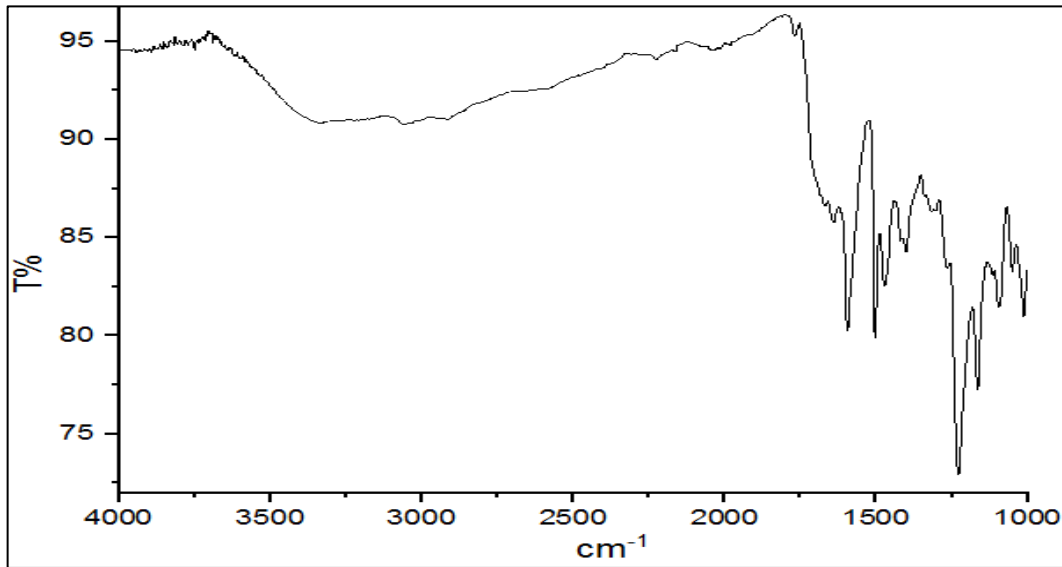
Şekil 6.32 Pc5 bileşğinin UV-Vis spektrumu

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

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

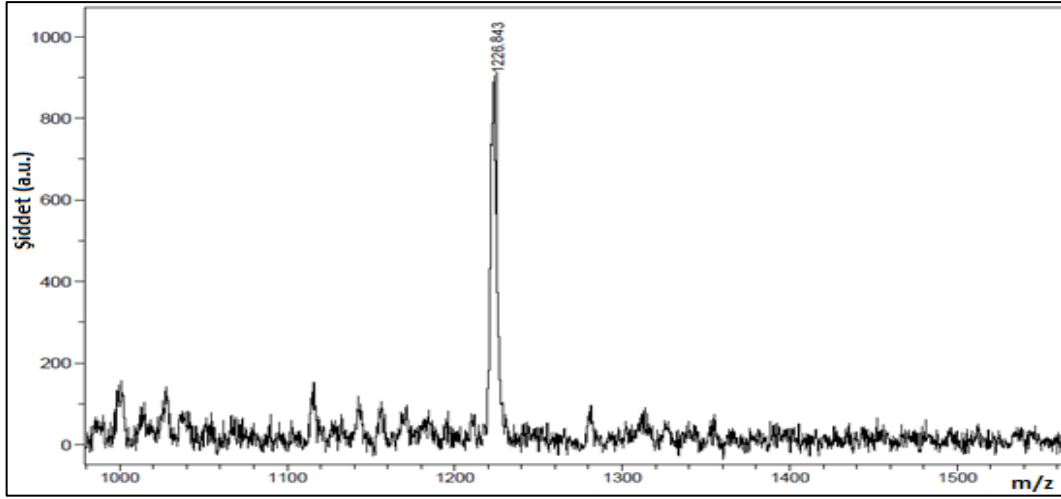


Şekil 6.33 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato bakır (II) (Pc6) bileşiği



Şekil 6.34 Pc6 bileşiğinin FTIR spektrumu

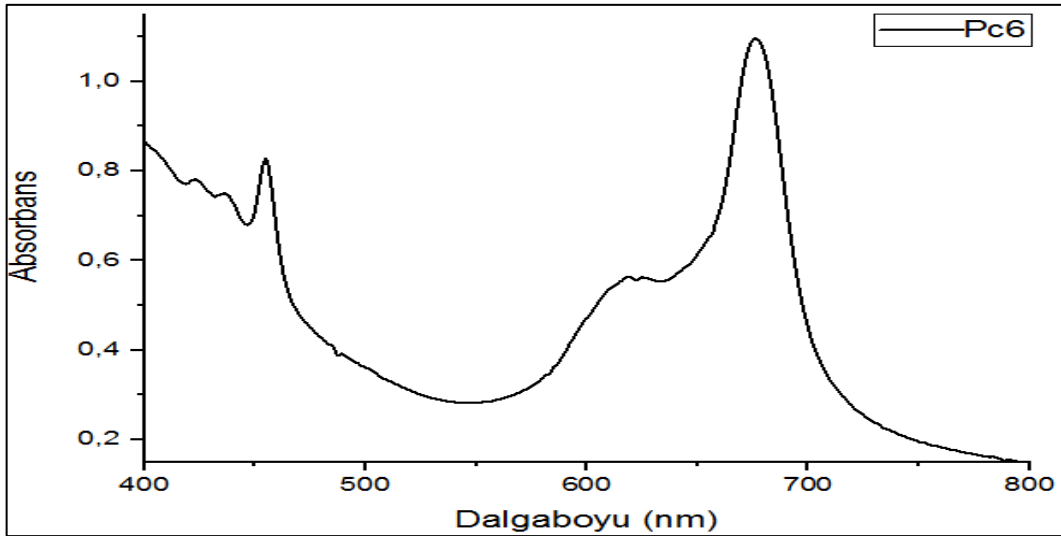
FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2396-3510 (Karboksilik-OH), 3063 (Aromatik-CH), 2929-2864 (Alifatik-CH), 1713 (C=O), 1594-1471 (C=C), 1229 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de $\text{-C}\equiv\text{N}$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.35 Pc6 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

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

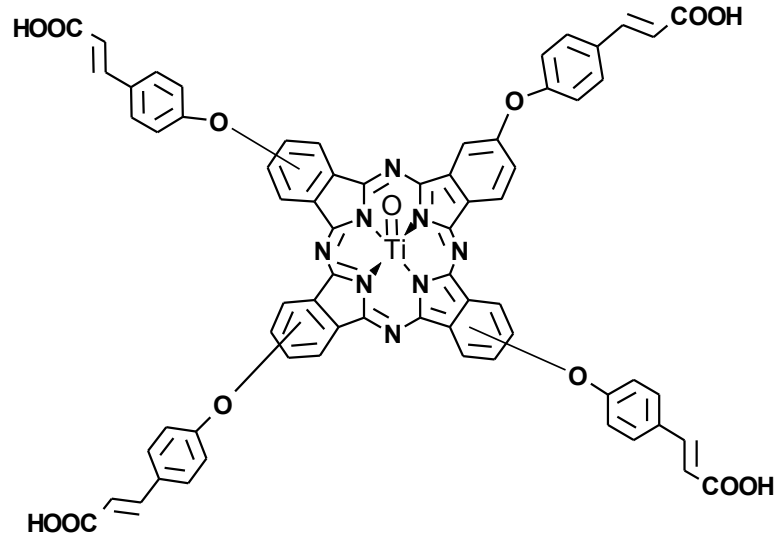
Paramanyetik metal, Cu içeren Pc6 kompleksinin 1H -NMR spektrumu alınmamıştır.



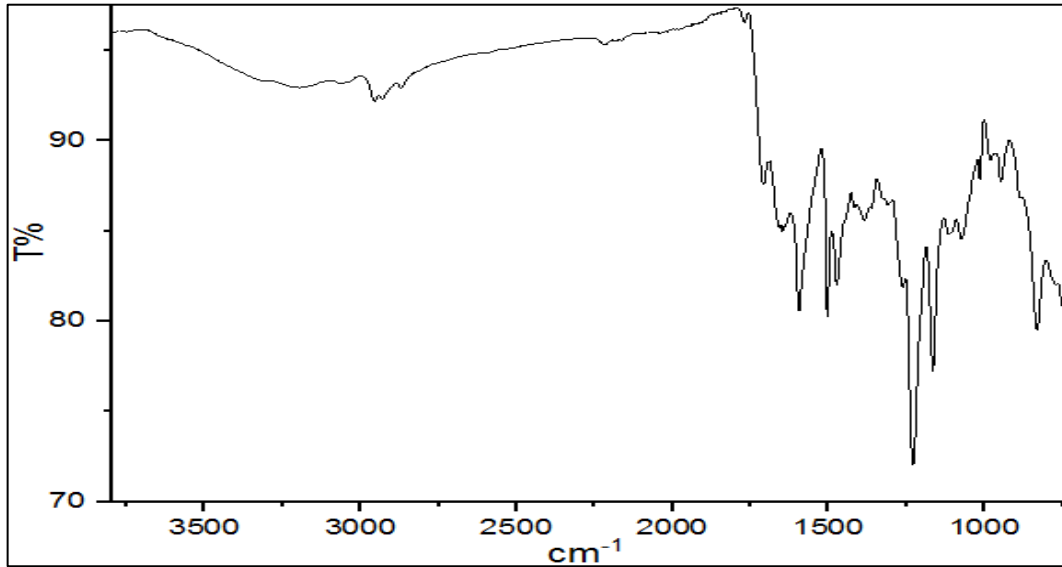
Şekil 6.36 Pc6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λ_{max}/nm): Pc6 bileşiğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 680 nm'de ($\log\epsilon$: $5,03 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 616 nm'de ($\log\epsilon$: $4,74 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve B bandı ise 287 nm'de gözlemlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

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

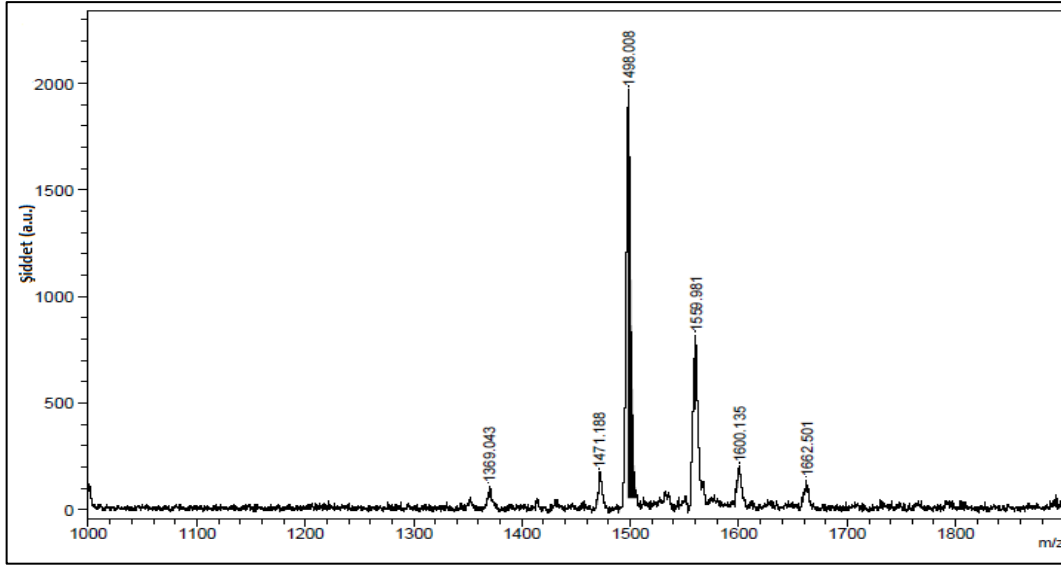


Şekil 6.37 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilenfenoksi) ftalosiyanimato-okso-titanyum (IV) (Pc7) bileşiği



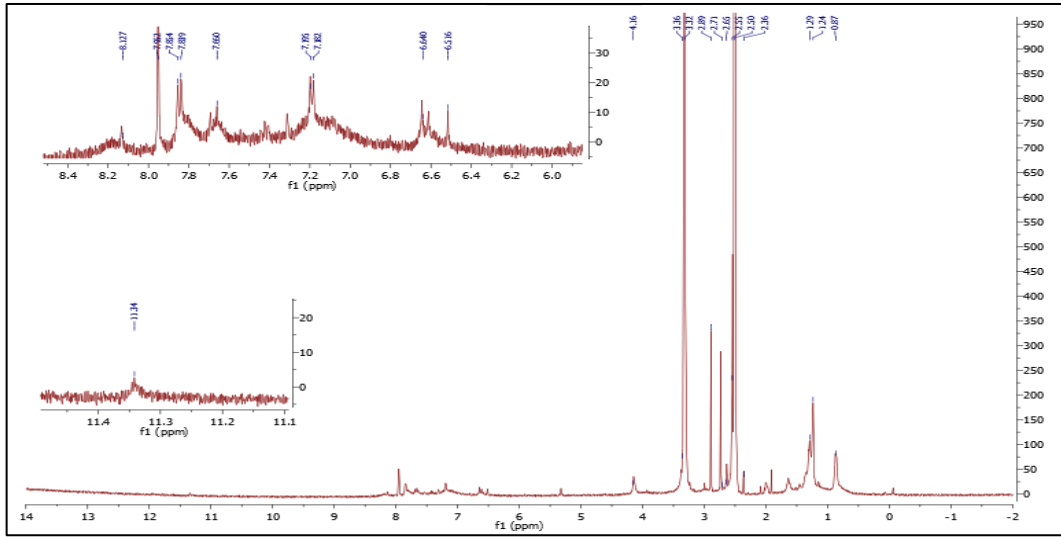
Şekil 6.38 Pc7 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 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 $\text{-C}\equiv\text{N}$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



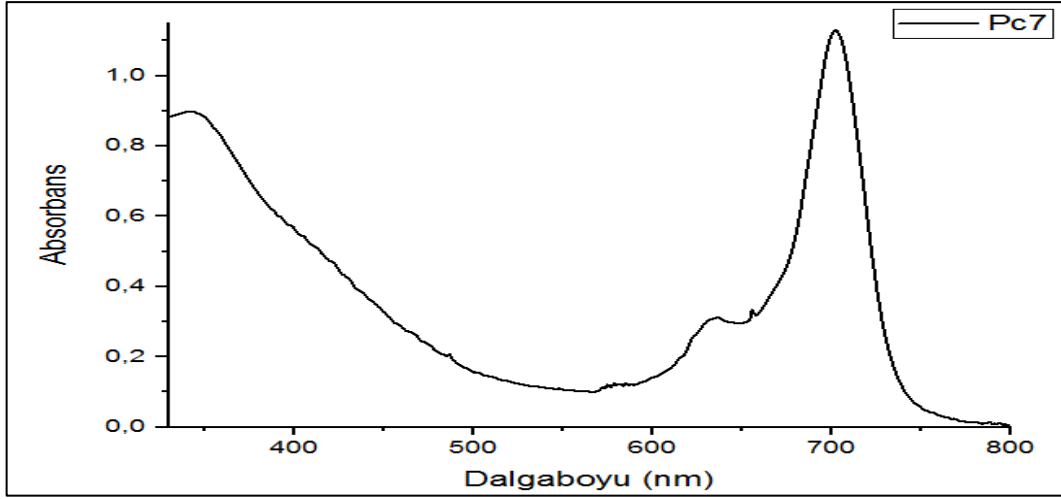
Şekil 6.39 Pc7 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z: Hesaplanan kütle 1224,95 g/mol. Pc7 ftalosiyanın 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 1H -NMR spektrumu

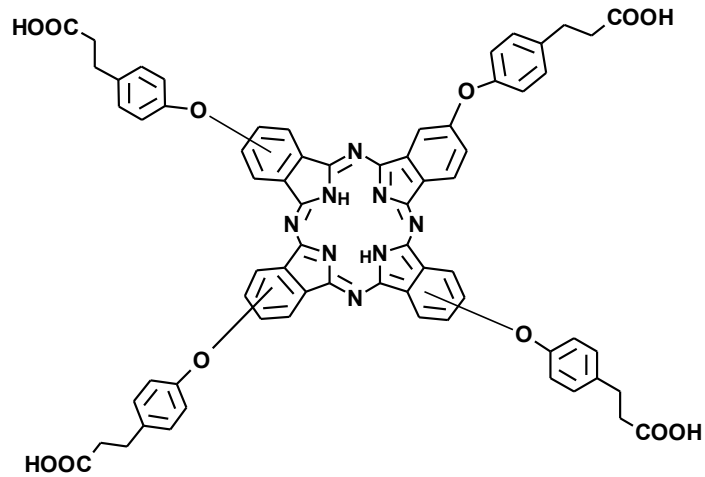
1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), δ (ppm): 6,50 (4H, d, -CH₂), 6,65 (4H, d, -CH), 7,10-8,18 (28H, m, Ar-H), 11,35 (4H, s, -OH,) toplam 40 adet proton bulundu.



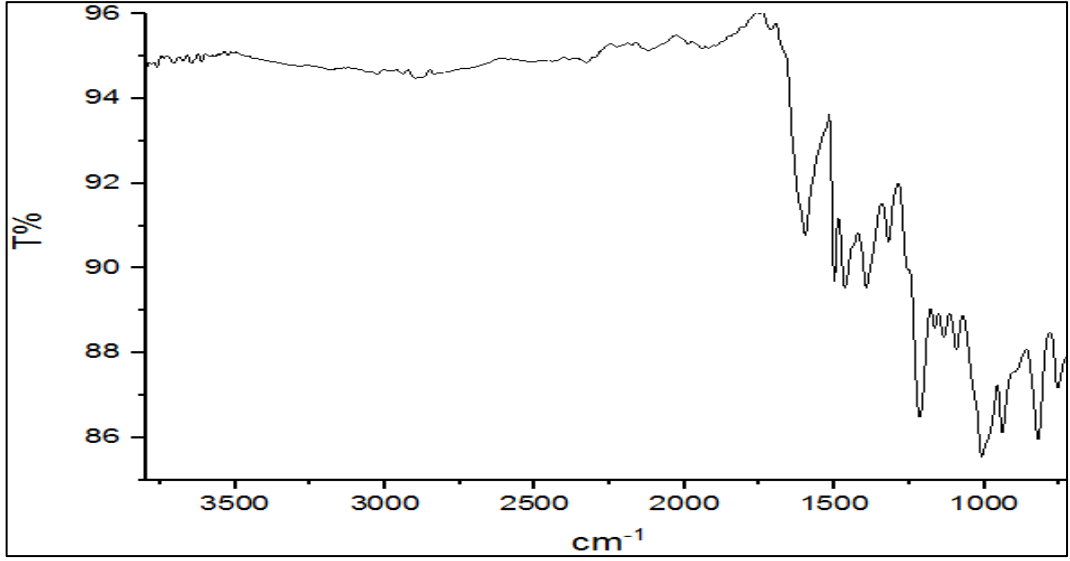
Şekil 6.41 Pc7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λ_{max}/nm): Pc7 bileşiğinin DMF içerisinde hazırlanan 10^{-5} M çözeltinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 703 nm'de ($\log\epsilon$: $5,05 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 636 nm'de ($\log\epsilon$: $4,49 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve B bandı ise 343 nm'de ($\log\epsilon$: $4,95 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlemlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

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

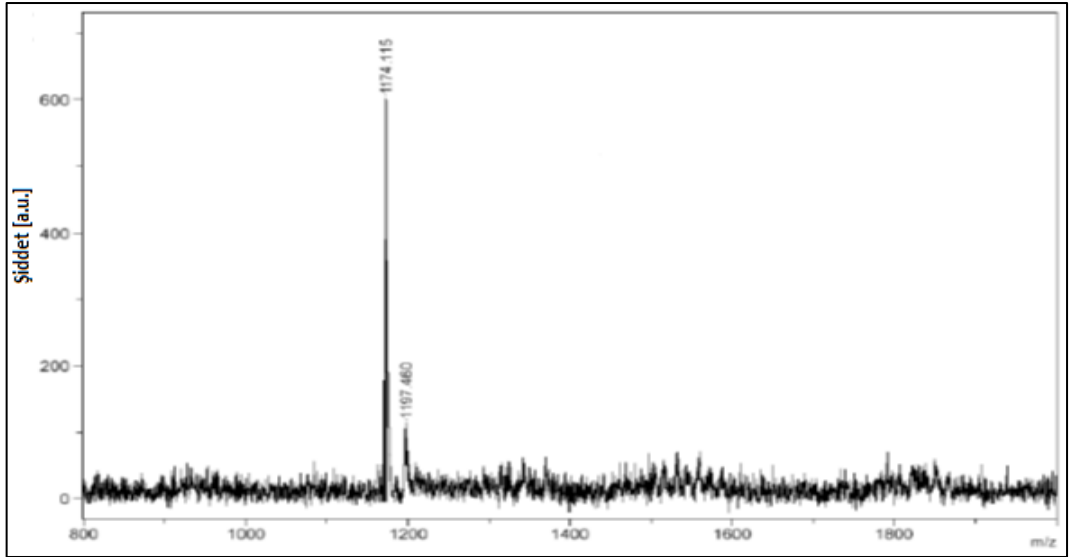


Şekil 6.42 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanın (Pc8) bileşiği



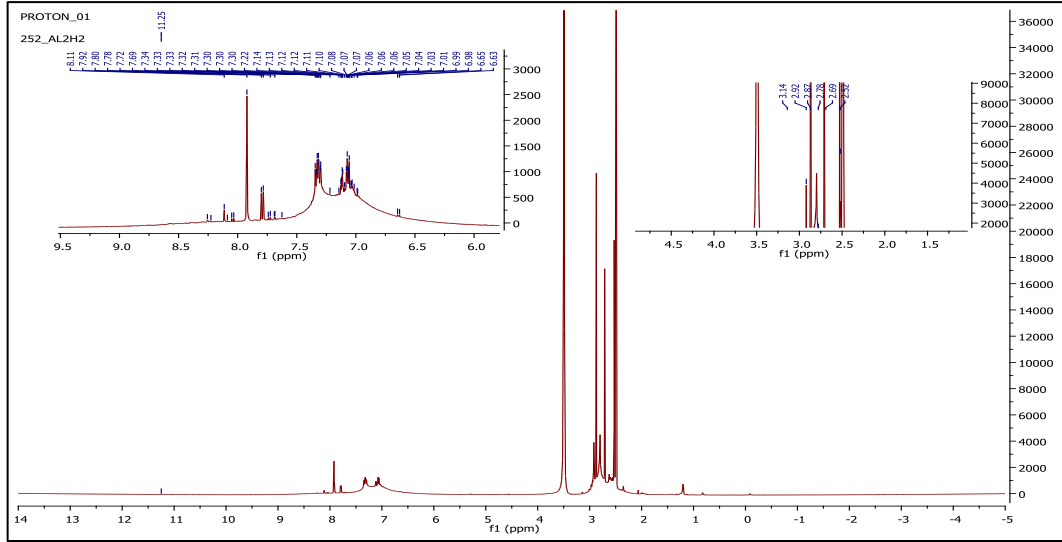
Şekil 6.43 Pc8 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 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.



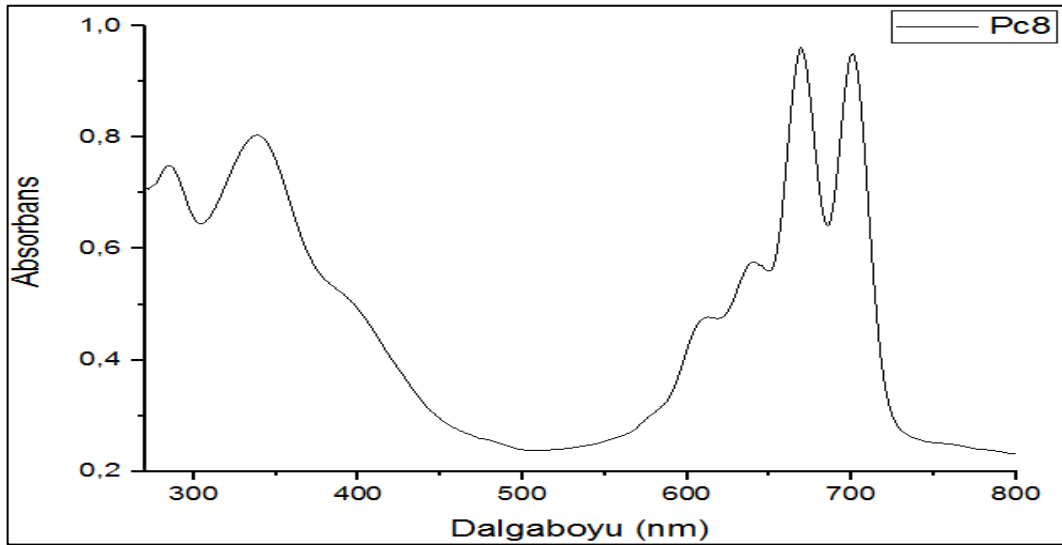
Şekil 6.44 Pc8 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

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



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

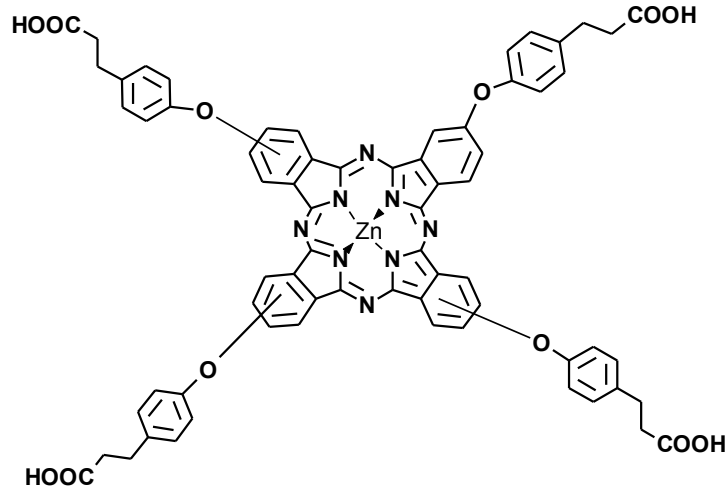
$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,52-3,14 (16H, m, $-\text{CH}_2$), 7,07-8,23 (28H, m, Ar-H), 11,25 (4H, s, $-\text{COOH}$) toplam 48 adet proton bulundu. NH pikleri gözükmedi.



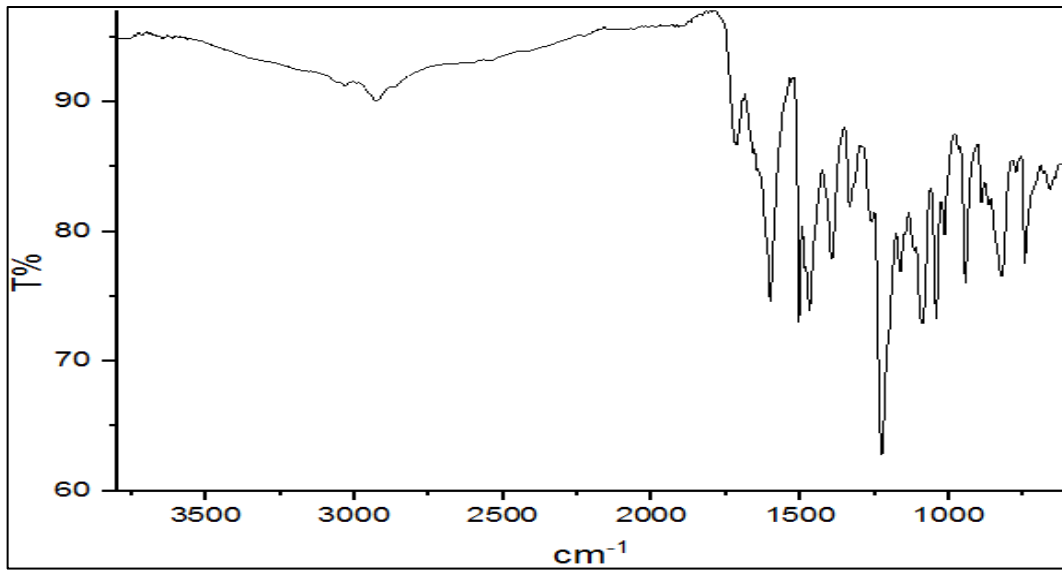
Şekil 6.46 Pc8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

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

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

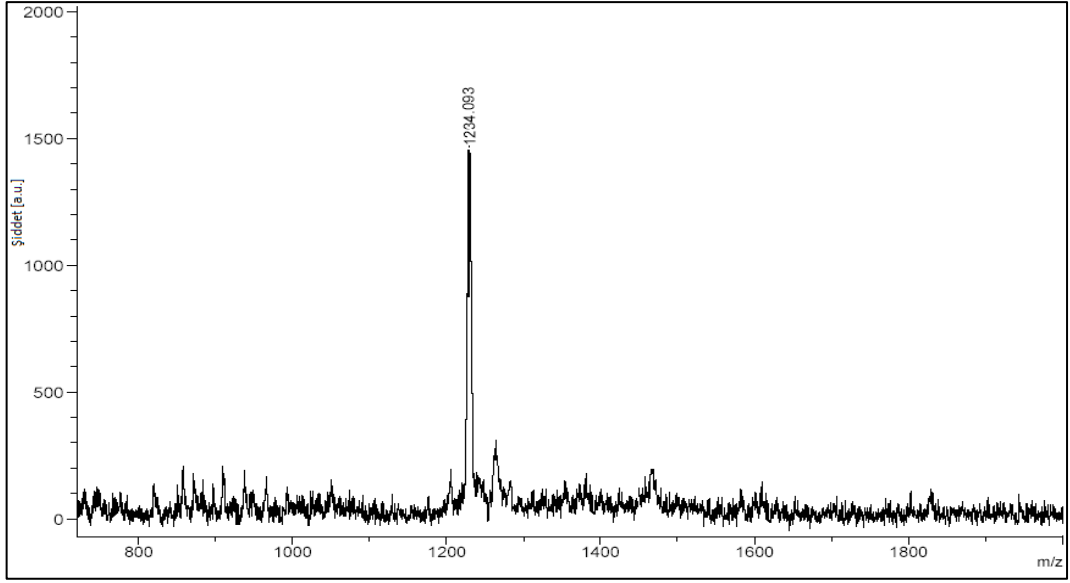


Şekil 6.47 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (Pc9)
bileşiği



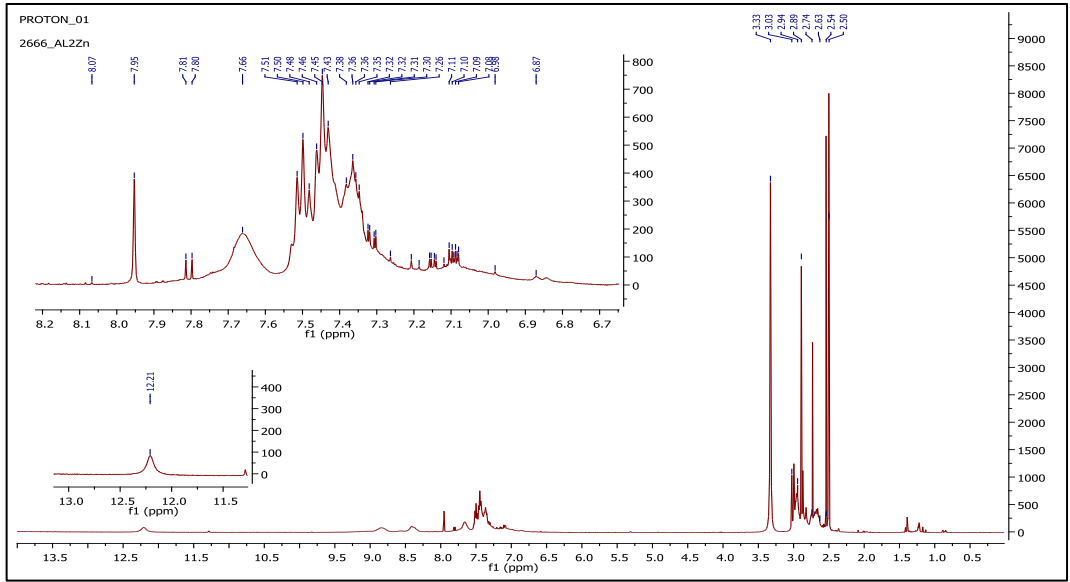
Şekil 6.48 Pc9 bileşiminin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 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 $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



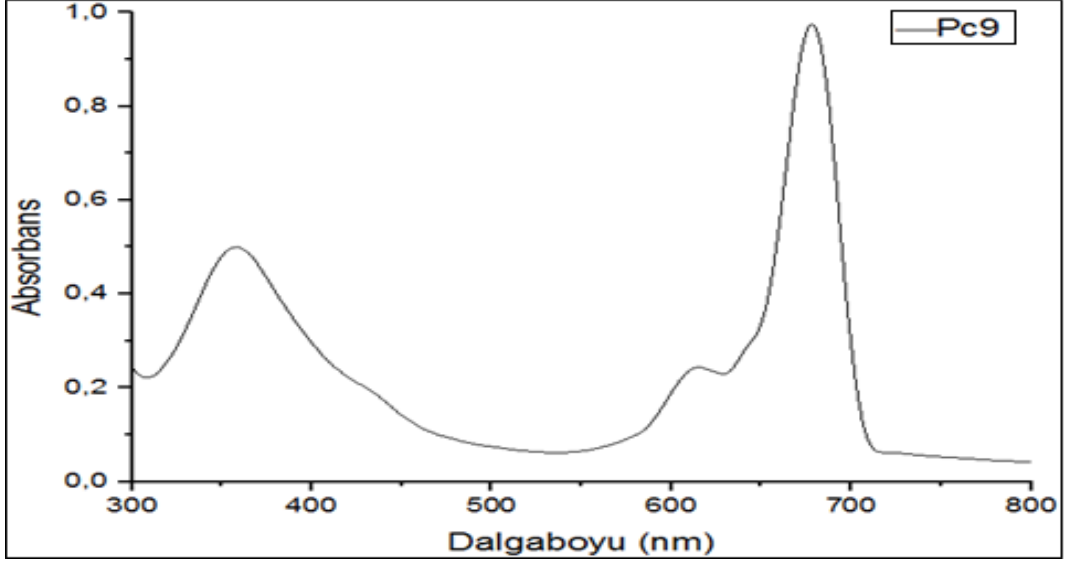
Şekil 6.49 Pc9 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

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



Şekil 6.50 Pc9 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

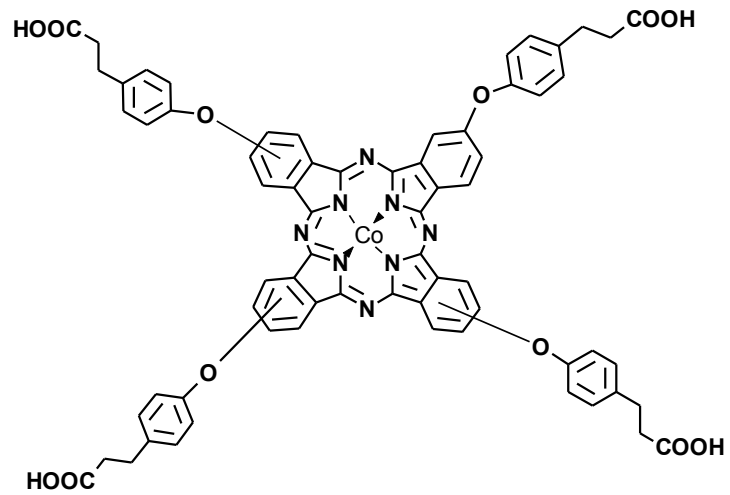
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), δ (ppm): 2,89-2,63 (8H,m, $-\text{CH}_2$), 3,03-2,94 (8H,m, $-\text{CH}_2$), 7,10-8,87 (28H, m, Ar-H), 12,21 (4H, s, $-\text{OH}$) toplam 48 adet proton bulundu.



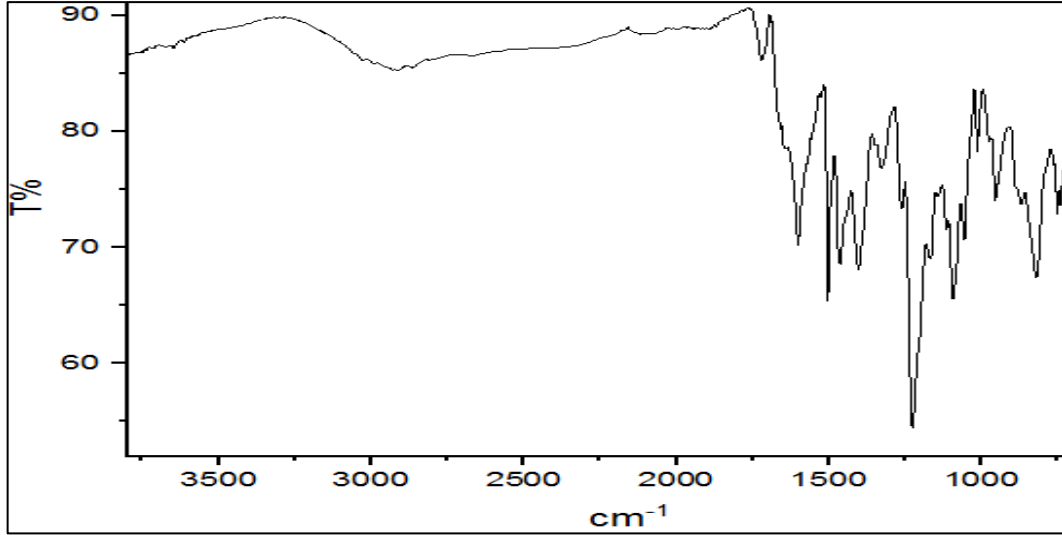
Şekil 6.51 Pc9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

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

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

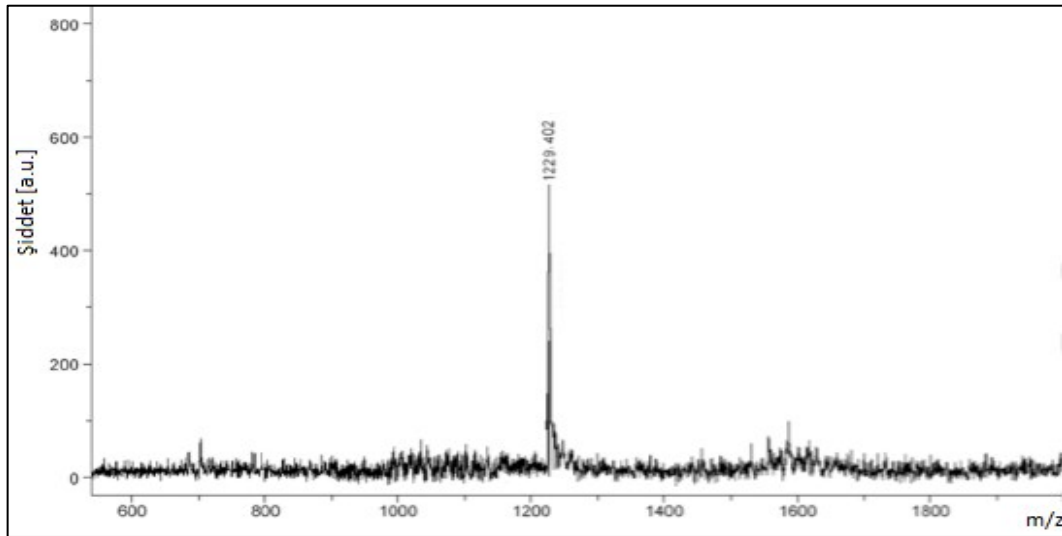


Şekil 6.52 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi)ftalosiyaninato kobalt (II) (Pc10) bileşiği



Şekil 6.53 Pc10 bileşiğinin FTIR spektrumu

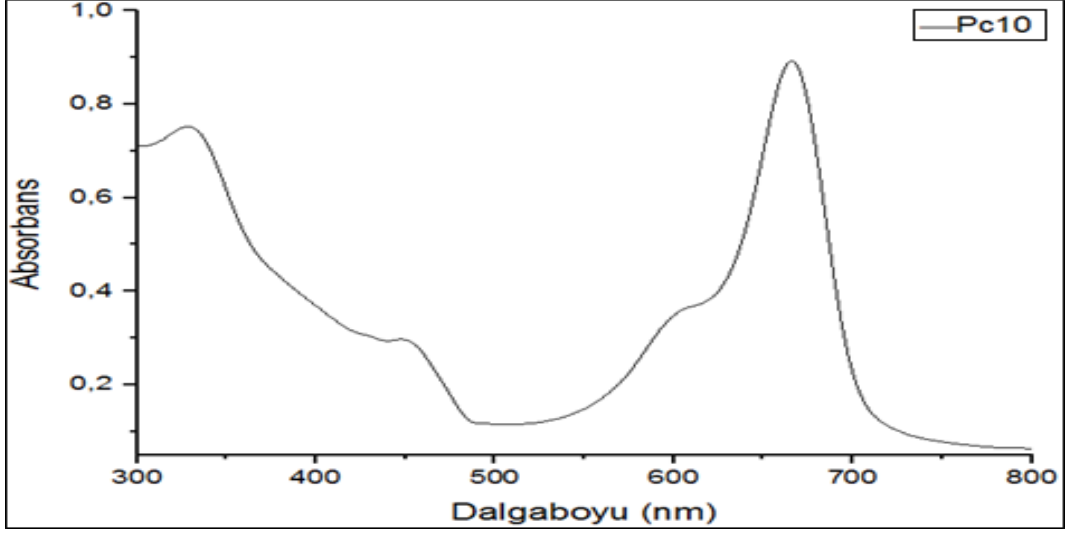
FTIR SPEKTRUMU (v_{max}/cm^{-1}): 2244-3276 (Karboksilik-OH), 3027 (Aromatik-CH), 2988-2805 (Alifatik-CH), 1720 (C=O), 1600-1401 (C=C), 1222 (Ar-O-Ar) piklerinin bulunması, 2232'de $-C\equiv N$ pikinin bulunmaması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.54 Pc10 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

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

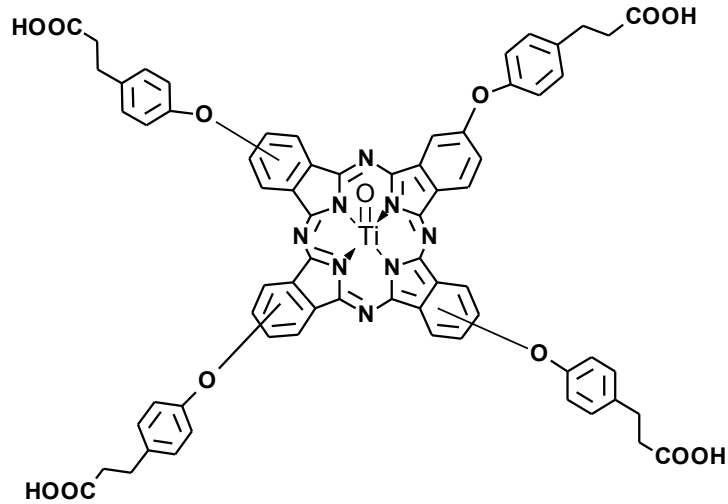
Paramanyetik metal, Co, içeren Pc10 kompleksinin H-NMR spektrumu alınmamıştır.



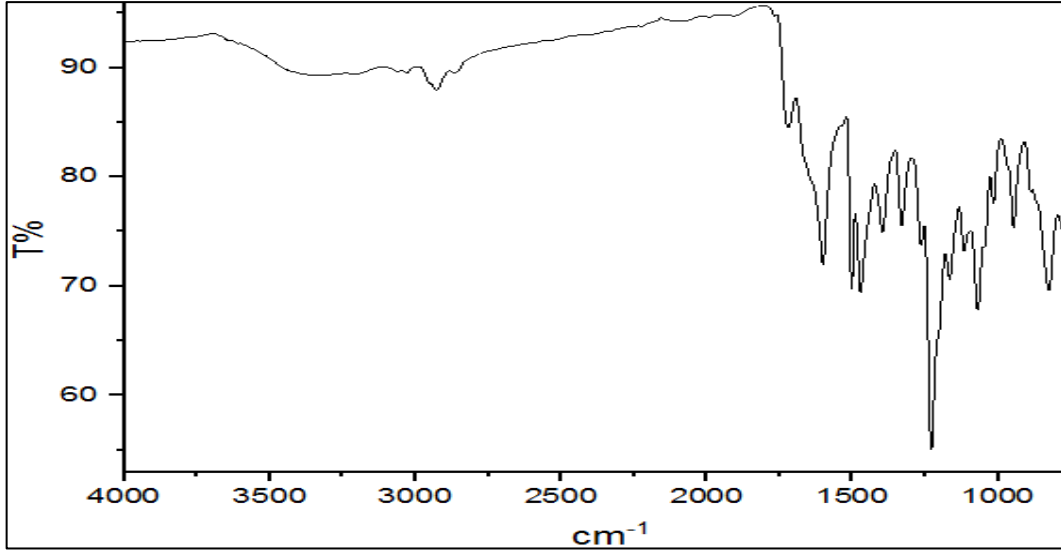
Şekil 6.55 Pc10 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu (λ_{max}/nm): Pc10 bileşiğinin DMF içerisindeki 10^{-5} M çözeltisinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 665 nm'de ($\log\epsilon$: $4,97 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 604 nm'de ($\log\epsilon$: $4,88 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve B bandı ise 328 nm'de ($\log\epsilon$: $4,55 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlemlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

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

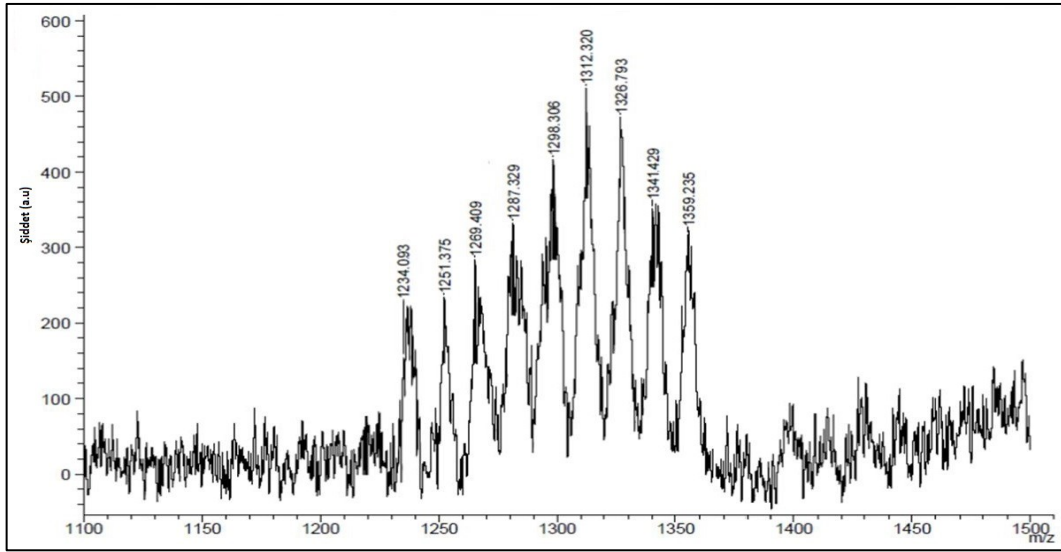


Şekil 6.56 2,9,16,23-Tetrakis(4-karboksietilfenoksi) ftalosiyanimato-okso-titanyum (IV) (Pc11) bileşiği



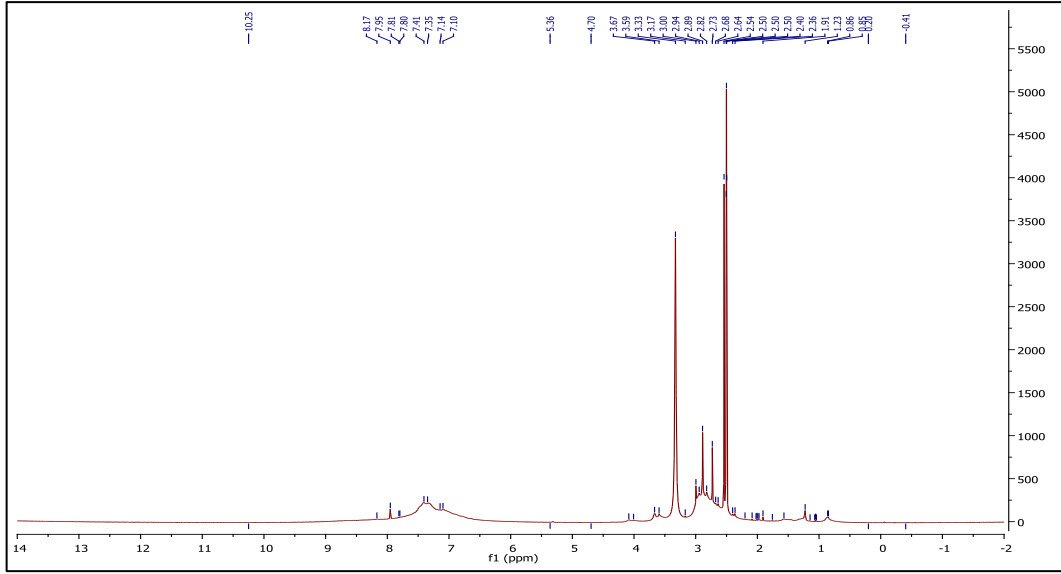
Şekil 6.57 Pc11 bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR SPEKTRUMU (v_{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 $-C\equiv N$ pikinin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir.



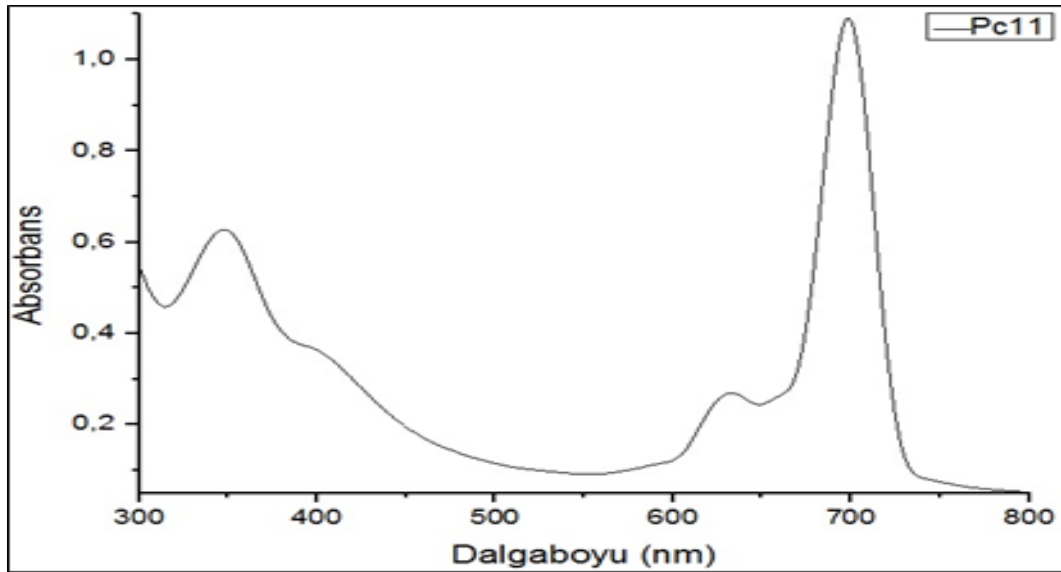
Şekil 6.58 Pc11 bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

KÜTLE SPEKTRUMU (MALDI-TOF), m/z : Hesaplanan kütle 1233,02 g/mol. Pc11 ftalosiyanın 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 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), δ (ppm): 2,54-3,01 (16H, m, $-\text{CH}_2$), 7,10-8,17 (28H, m, Ar-H) toplam 44 adet proton bulundu.



Şekil 6.60 Pc11 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis Spektrumu ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): Pc11 bileşiğinin DMF içerisindeki 10^{-5} M çözeltisinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Q bandı 698 nm'de ($\log\epsilon: 5,08 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Q bandına ait küçük omuz 632 nm'de ($\log\epsilon: 4,46 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve B bandı ise 347 nm'de ($\log\epsilon: 4,81 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlemlendi. Bu sonuçlar metal içeren ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

6.3 Sentezlenen Ftalosiyenin Bileşiklerinin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen aksiyel sübstitüe karboksilik asit grubu içeren silisyum (IV) ftalosiyaninler (Pc1 ve Pc2) ve periferel 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 sönümlenme çalışmaları) ve agregasyon özellikleri incelenmiştir.

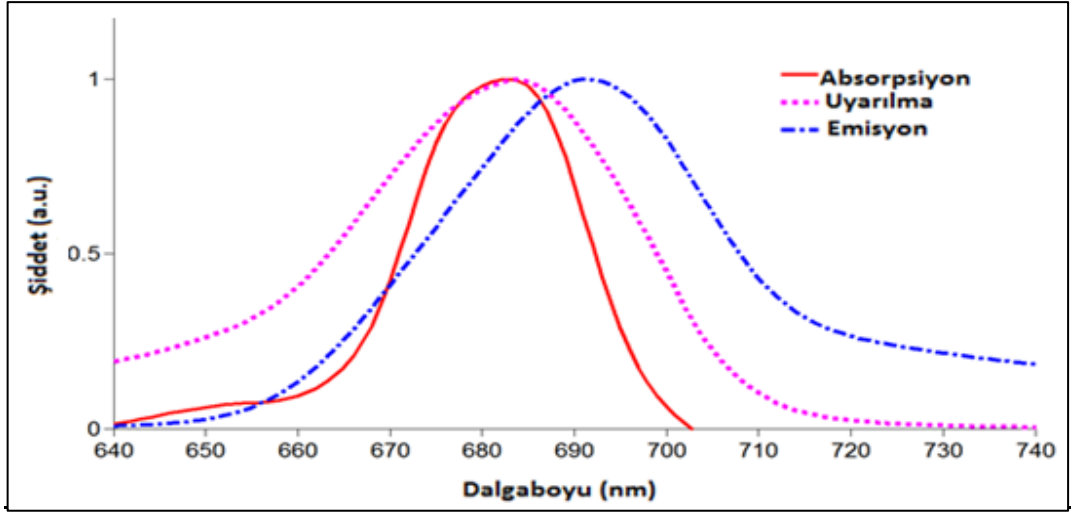
6.3.1 Fotofiziksel Ölçümler

6.3.1.1 Floresans Kuantum Verimleri (Φ_F)

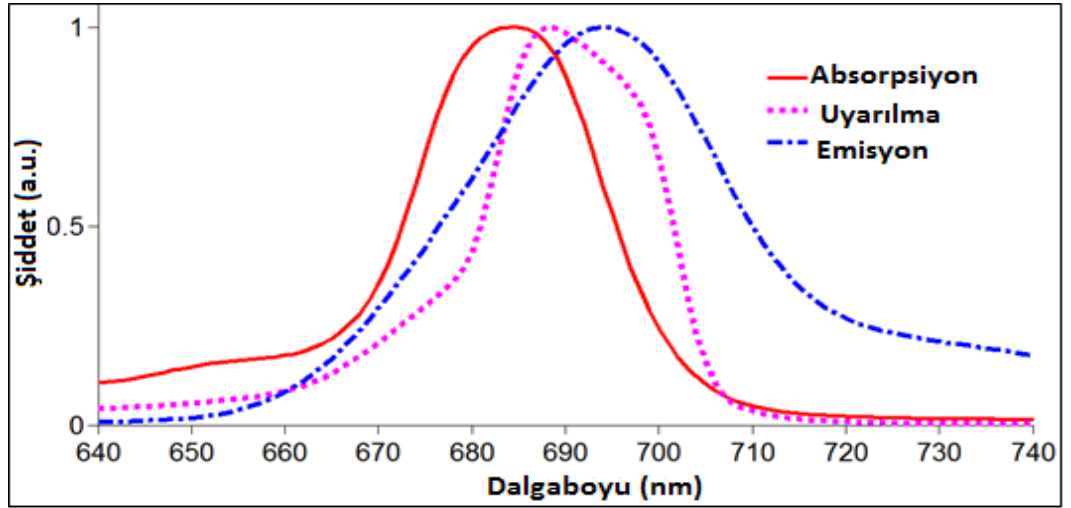
Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin DMF ve DMSO içerisindeki $10^{-5}M$ 'lık çözeltilerinden oda sıcaklığında floresans ölçümleri alınarak absorpsiyon, uyarılma ve emisyon grafikleri çizildi. Floresans kuantum verimleri ilgili matematiksel denklem, Denklem 4.1, yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen ftalosiyenin 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; $\Phi_F = 0,033$, $\Phi_F = 0,031$ olarak Denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. Floresans ölçümleri için standart olarak kullandığımız ZnPc ve SiPcCl₂ komplekslerinin floresans kuantum verimleri sırasıyla; DMSO içerisinde $\Phi_F = 0,20$ ve $\Phi_F = 0,44$, DMF içerisinde $\Phi_F = 0,17$ ve $\Phi_F = 0,52$ 'dir [335]. Ftalosiyanin bileşiklerinin sübstitüe karboksilik asit grupları içermesi floresans kuantum verimlerini oldukça azalttığı gözlemlendi. 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.



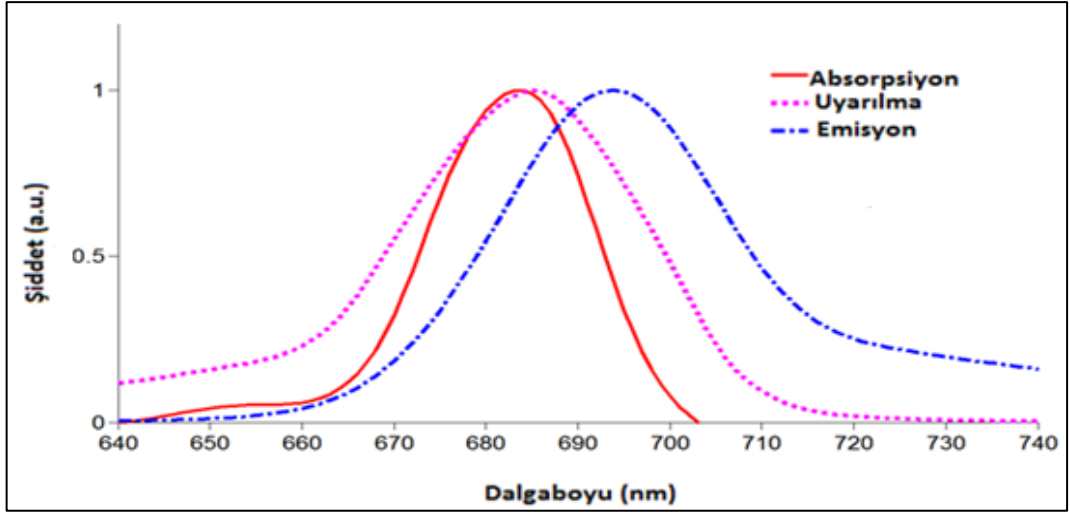
Şekil 6.61 Pc1 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (683 nm), uyarılma (683 nm) ve emisyon (691 nm) spektrumları



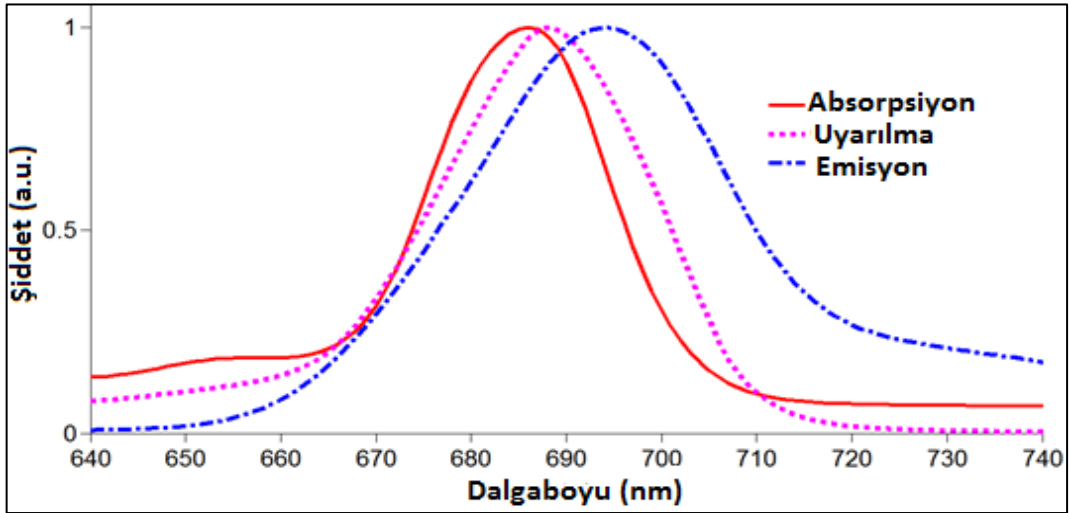
Şekil 6.62 Pc1 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (685 nm), uyarılma (687 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları

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

Pc2 ftalosiyanimato bileşiğine ait floresans kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_F = 0,058$, $\Phi_F = 0,088$ olarak Denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. **Pc2** ftalosiyanimato bileşiğine ait floresans kuantum verimleri floresans ölçümleri için standart olarak kullanılan ZnPc ve SiPcCl₂ komplekslerinin floresans kuantum verimlerinden düşük olduğu gözlemlendi. Ftalosiyanimato bileşiklerinin süstitüe karboksilik asit grupları içermesi floresans kuantum verimlerini oldukça azalttığı gözlemlendi. 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.



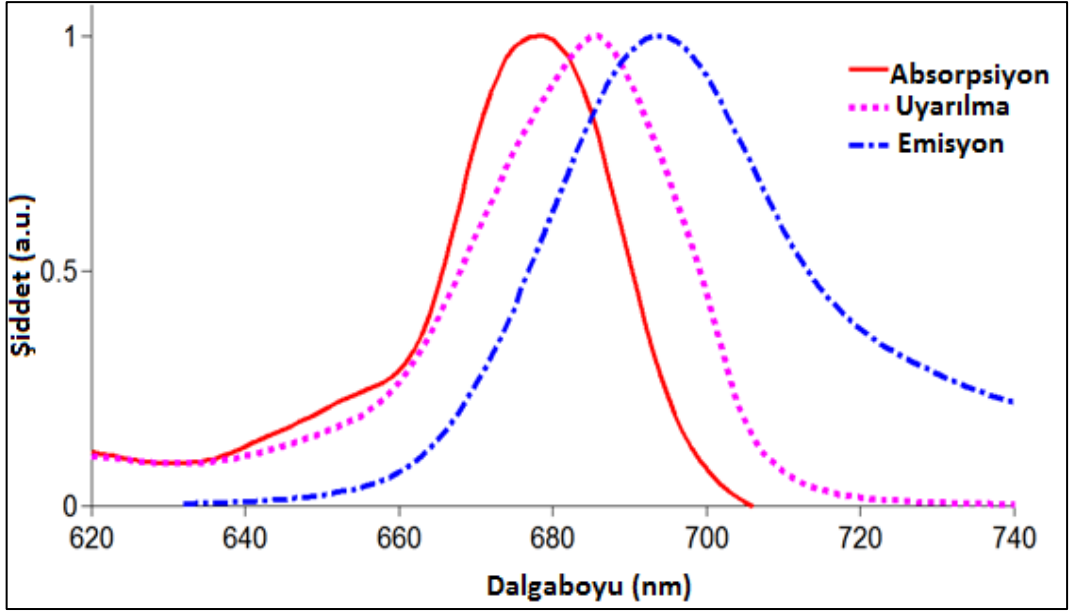
Şekil 6.63 Pc2 kompleksinin DMF içerisindeki absorpsiyon (684 nm), uyarılma (685 nm) ve emisyon (694 nm) spektrumları



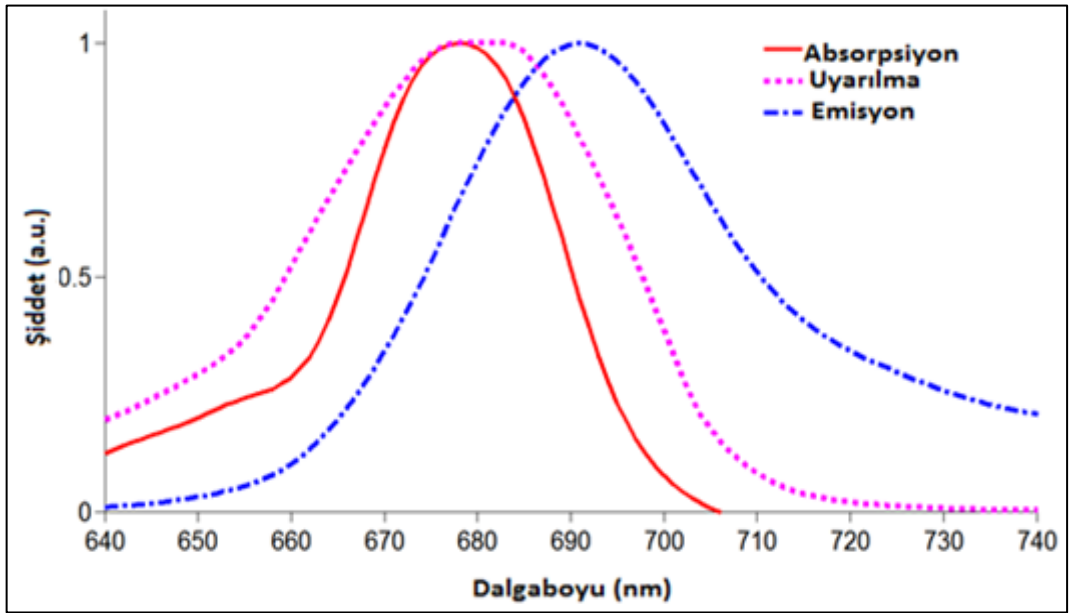
Şekil 6.64 Pc2 kompleksinin DMSO içerisindeki absorpsiyon (686 nm), uyarılma (688 nm) ve emisyon (695 nm) spektrumları

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

Pc4 ftalosiyanin bileşiğine ait floresans kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_F = 0,1110$, $\Phi_F = 0,083$ olarak Denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. **Pc4** ftalosiyanin bileşiğine ait floresans kuantum verimleri floresans ölçümleri için standart olarak kullanılan ZnPc ve SiPcCl₂ komplekslerinin floresans kuantum verimlerinden düşük olduğu gözlemlendi. Ftalosiyanin bileşiklerinin süstitüe karboksilik asit grupları içermesi floresans kuantum verimlerini oldukça azalttığı gözlemlendi [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

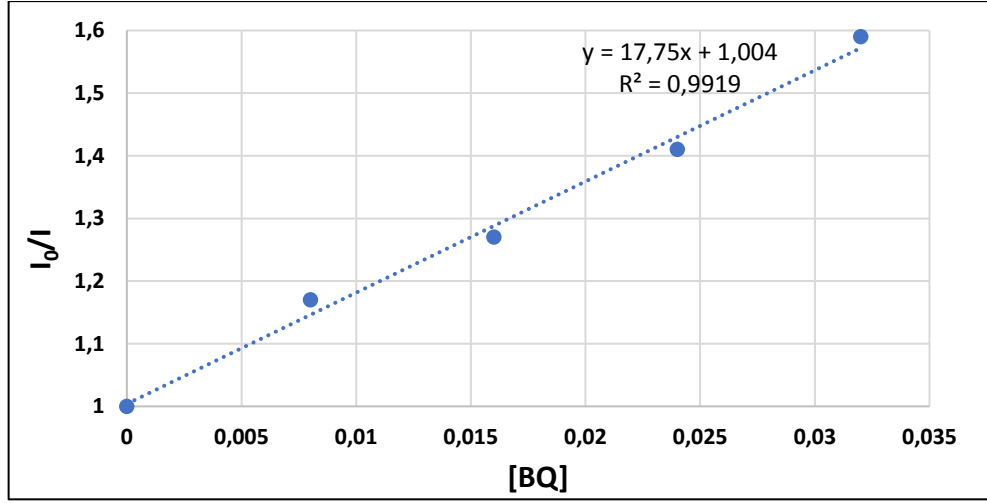
Çizelge 6.1 Pc1, Pc2, Pc4, standard ZnPc ve SiPcCl₂ ftalosiyenin komplekslerinin DMF ve DMSO içerisindeki spektral değerleri [335]

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

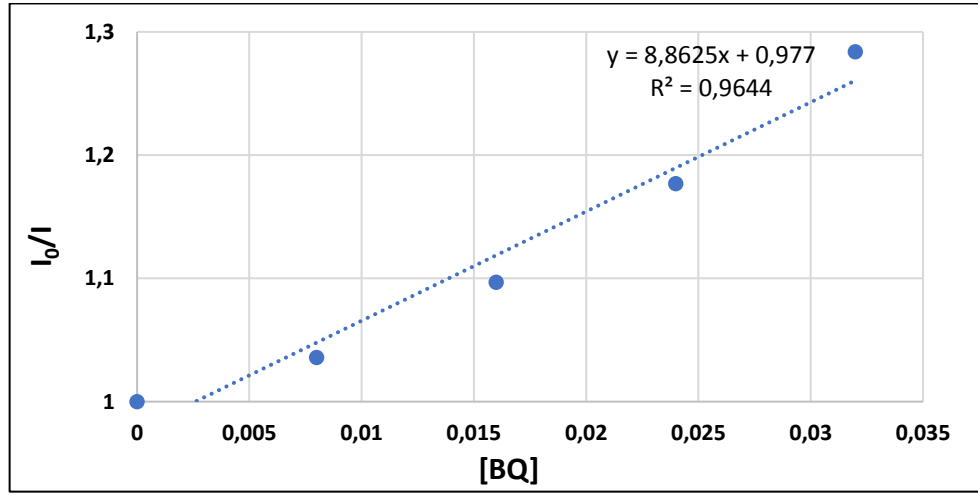
6.3.1.2 Floresans Sönümlenme Çalışmaları

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

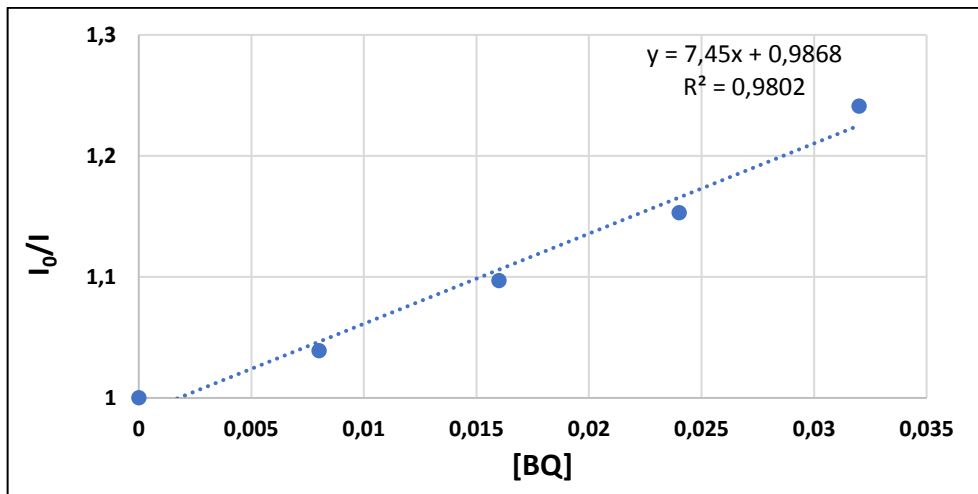
$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}[BQ] \quad (6.1)$$



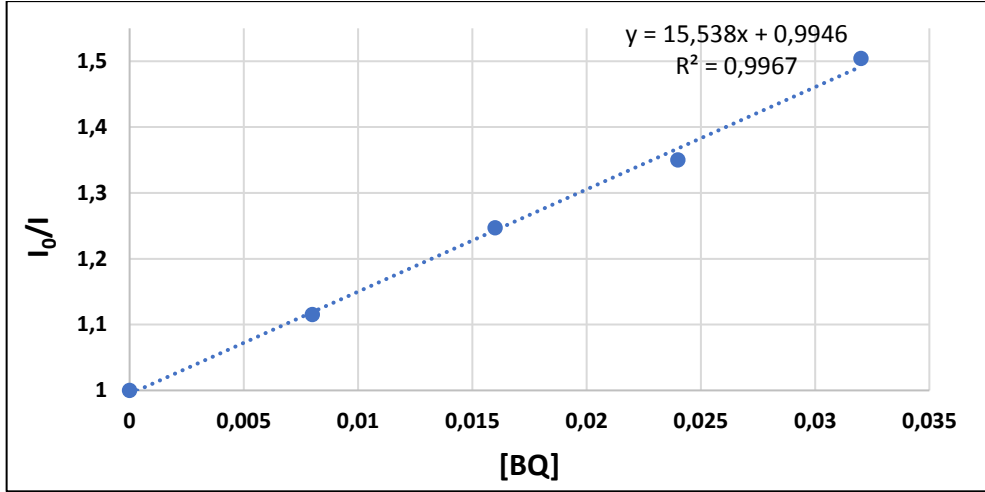
Şekil 6.67 Pc1 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



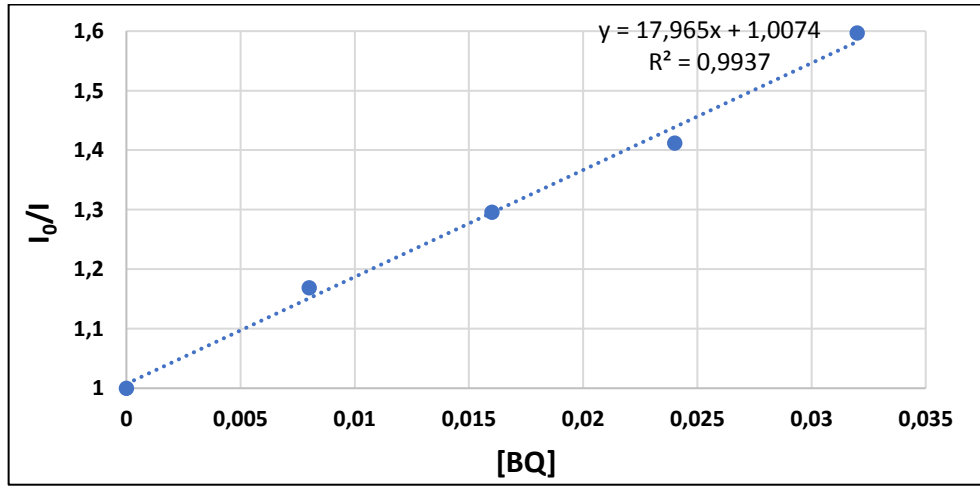
Şekil 6.68 Pc1 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



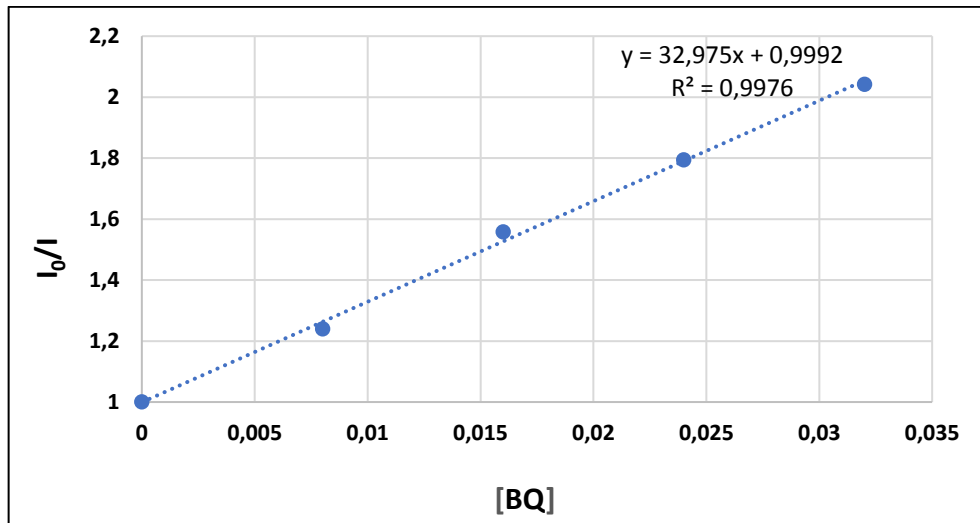
Şekil 6.69 Pc1 kompleksinin THF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



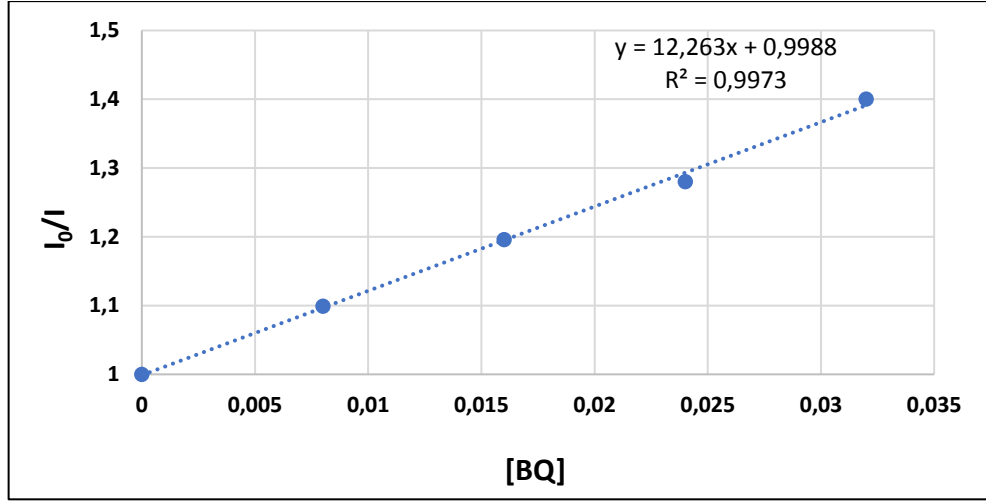
Şekil 6.70 Pc2 kompleksinin DMSO içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



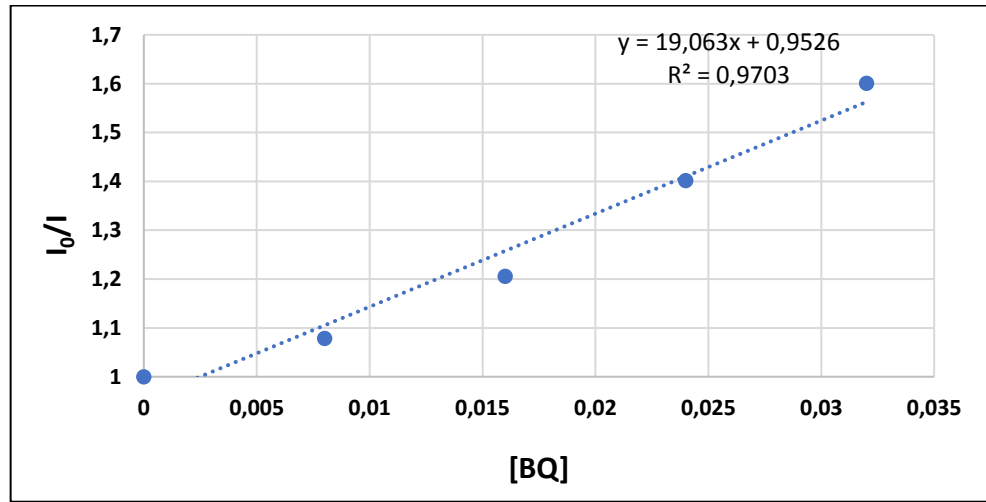
Şekil 6.71 Pc2 kompleksinin DMF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



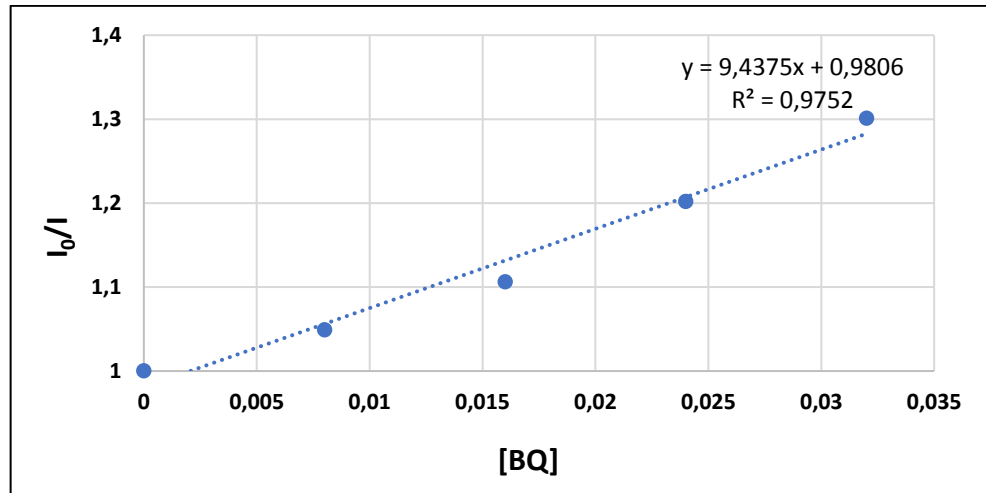
Şekil 6.72 Pc2 kompleksinin THF içerisinde benzokinon konsantrasyonuna karşı Stern-Volmer eğrisi



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 ftalosiyanın komplekslerinin floresans sönümlenme 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]

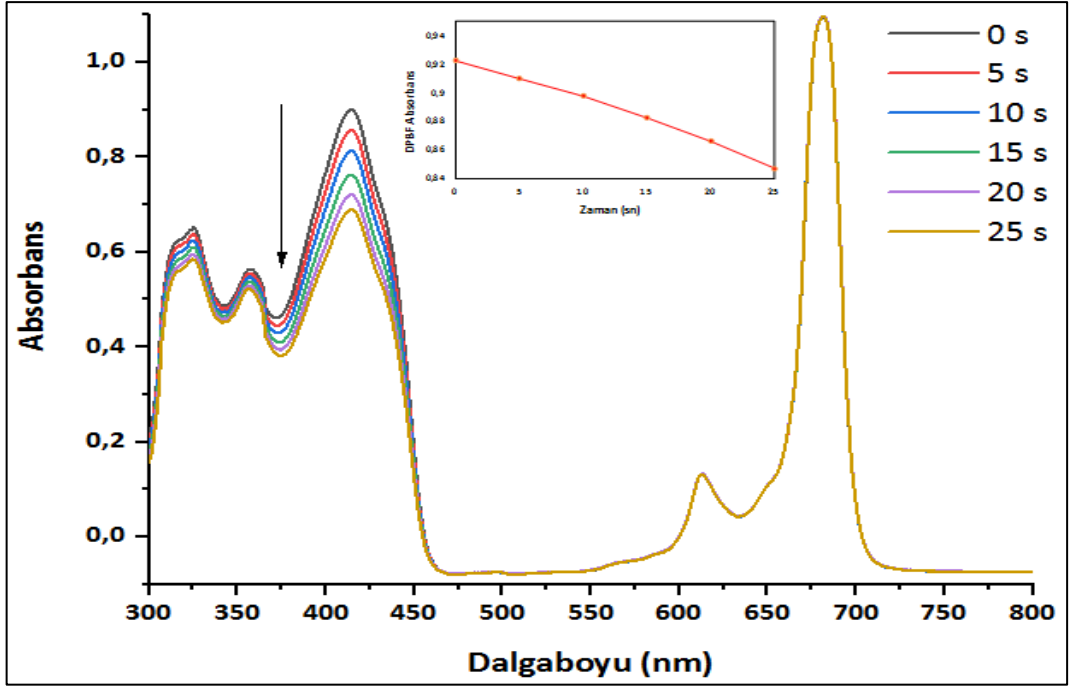
6.3.2 Fotokimyasal Ölçümler

6.3.2.1 Singlet Oksijen Kuantum Verimleri (Φ_{Δ})

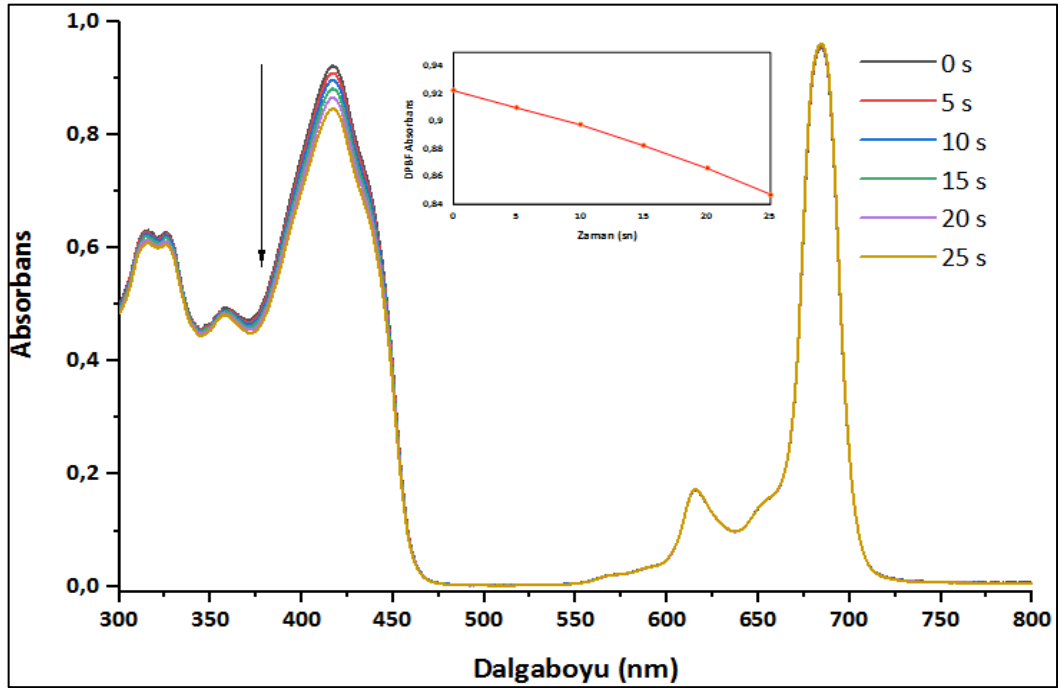
Sentezlenmiş olan ftalosiyanın komplekslerinin, standart ZnTSPc (suda), standart ZnPc (organik çözücüde) ve süstitüe grup içermeyen SiPcCl₂ kompleksinin DMSO ve DMF içerisinde hazırlanan çözeltilerine singlet oksijen söndürücü olarak 1,3-difenilizonbenzofuran (DPBF) ilave edilerek singlet oksijen kuantum verimleri Denklem 4.3 yardımıyla ölçüldü. Ölçümler için tüm çözeltiler 5'er saniye aralıklar ile 7,05x10¹⁵ foton s⁻¹cm⁻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) ftalosiyanınato silisyum (IV) (Pc1)

Pc1 bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_{\Delta}=0,26$, $\Phi_{\Delta}=0,23$ olarak Denklem 4.3 yardımıyla hesaplandı. Elde edilen verimlerin, çalışılan tüm çözücülerde SiPcCl₂ kompleksinden daha yüksek olduğu gözlemlendi [336]. Pc1 için Pc2'den daha düşük singlet oksijen üretimi gözlemlendi. Bu, Pc1 süstitüe gruplarında var olan çift bağ sebebiyle olabilir [336]. Kompleks Pc1 ışığa maruz bırakıldığında, singlet oksijenin bir kısmı çözelti içindeki DPBF molekülleri yerine süstitüe gruplarındaki karbon-karbon çift bağı ile yarıdır. Çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en yüksek verimin DMSO'da gerçekleştiği görüldü. Bunun sebebi DMF'de bulunan azot atomunun singlet oksijeni sönümlenme girişimi olabileceği düşünüldü [335]. Pc1 bileşiğine ait singlet oksijen spektrumları Şekil 6.76 ve Şekil 6.77'de verildi.



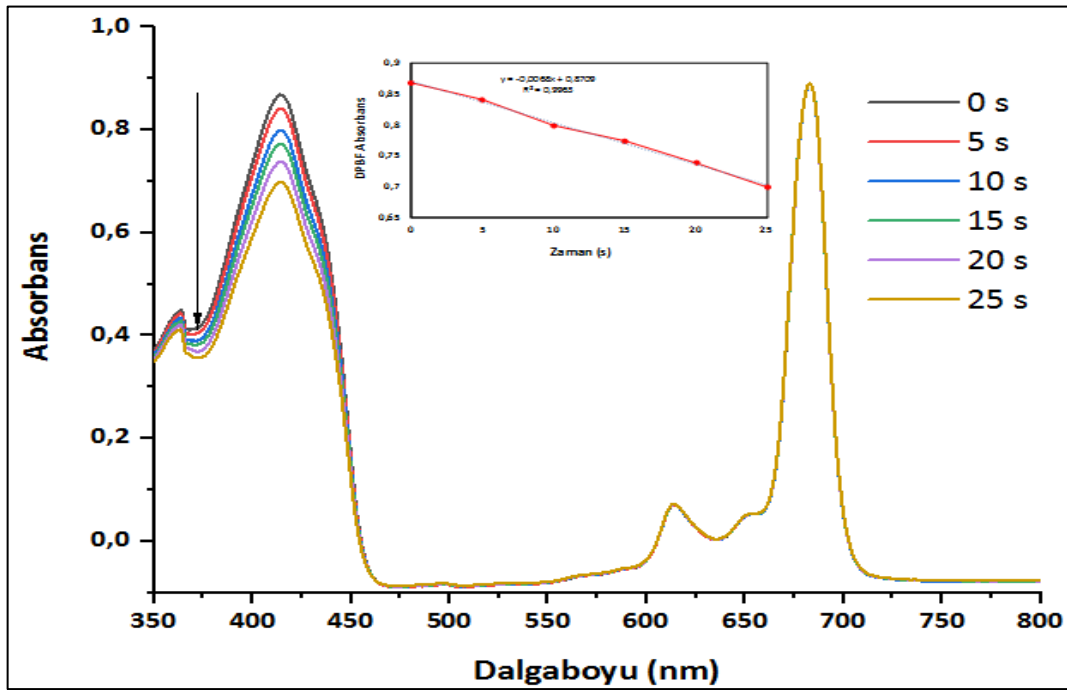
Şekil 6.76 Pc1 bileşiğinin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



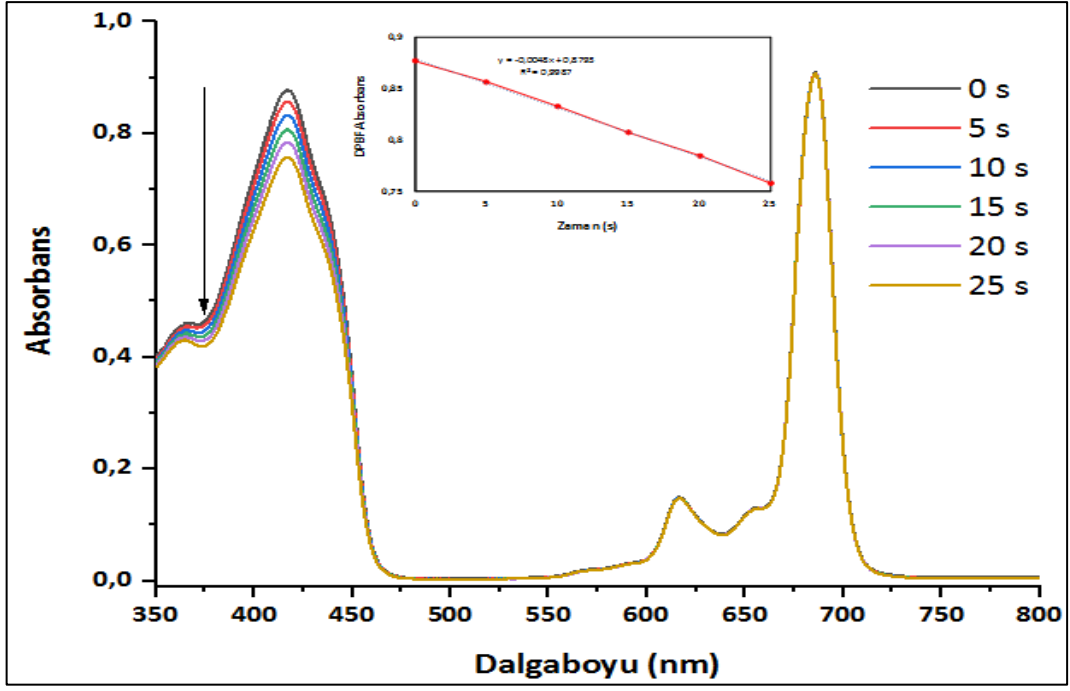
Şekil 6.77 Pc1 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

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

Pc2 bileşiminin singlet oksijen kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_{\Delta}=0,43$, $\Phi_{\Delta}=0,41$ olarak Denklem 4.3 yardımıyla hesaplandı. Elde edilen verimlerin, çalışılan tüm çözücülerde SiPcCl₂ 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 sönmleme girişimi olabileceği düşünüldü [335]. **Pc2** bileşimine ait singlet oksijen spektrumları Şekil 6.78 ve Şekil 6.79'da verildi.



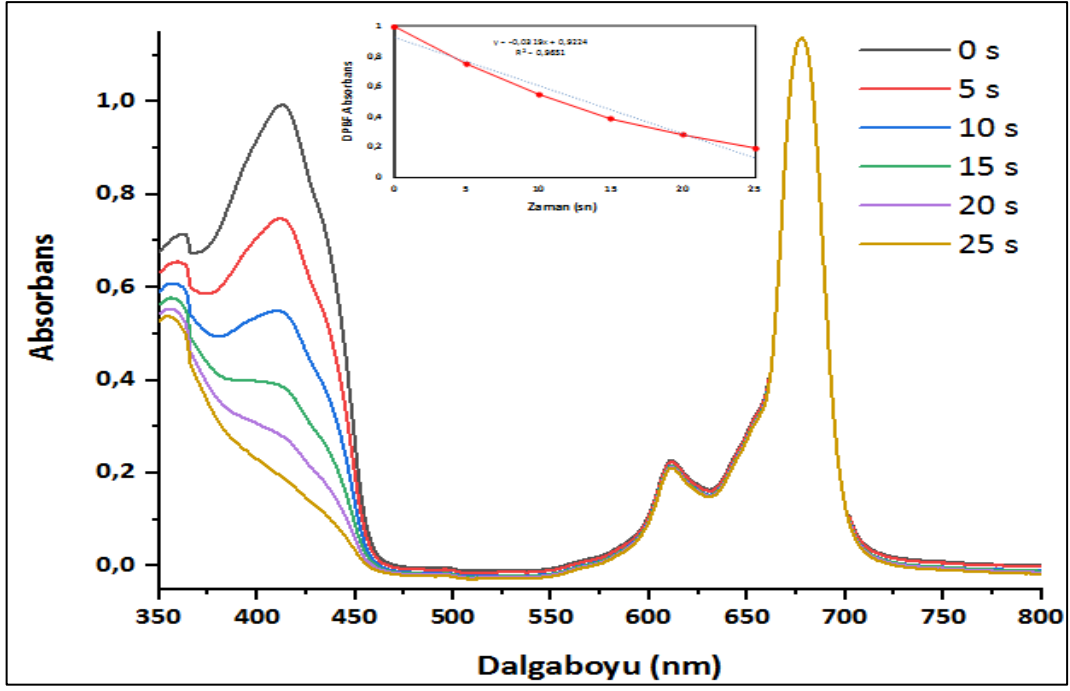
Şekil 6.78 Pc2 bileşiminin DMF içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



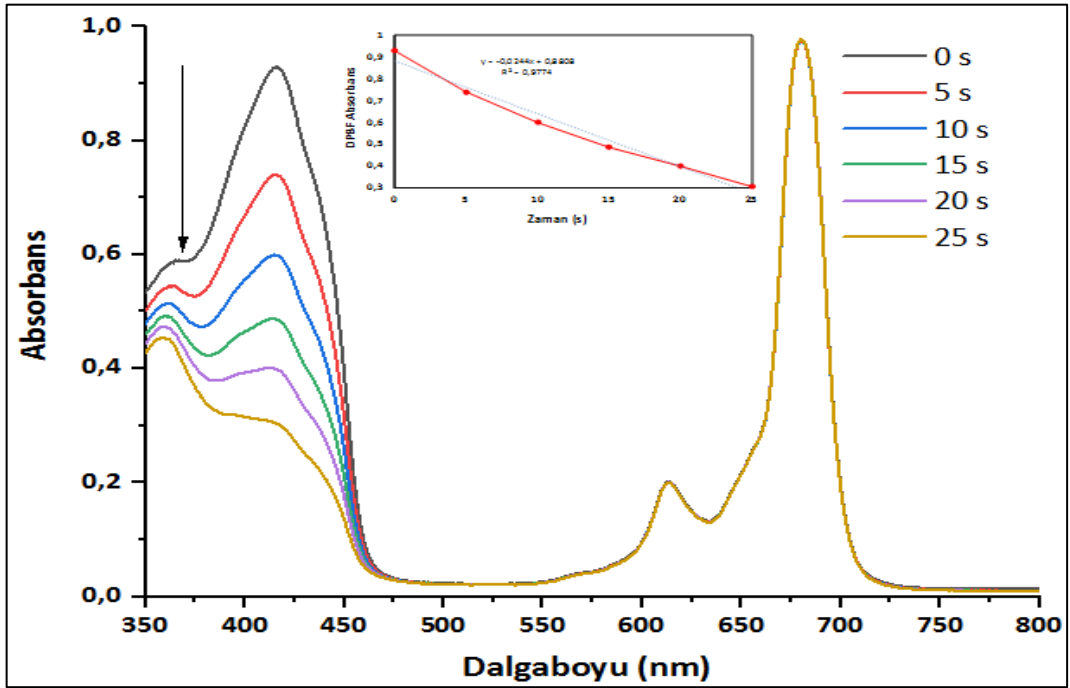
Şekil 6.79 Pc2 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

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

Pc4 bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_{\Delta} = 0,63$, $\Phi_{\Delta} = 0,46$ olarak Denklem 4.3 yardımıyla hesaplandı. Elde edilen verimler, çalışılan tüm çözücülerde süstitüe olmamış standart ZnPc'ye ($\Phi_{\Delta} = 0,67$, DMSO'da) göre biraz daha düşük gözlemlendi. Çözücü etkisi açısından incelendiğinde ise en yüksek verimin DMSO'da olduğu görüldü. Bunun sebebi DMF'de bulunan azot atomunun singlet oksijeni sönmüleme 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



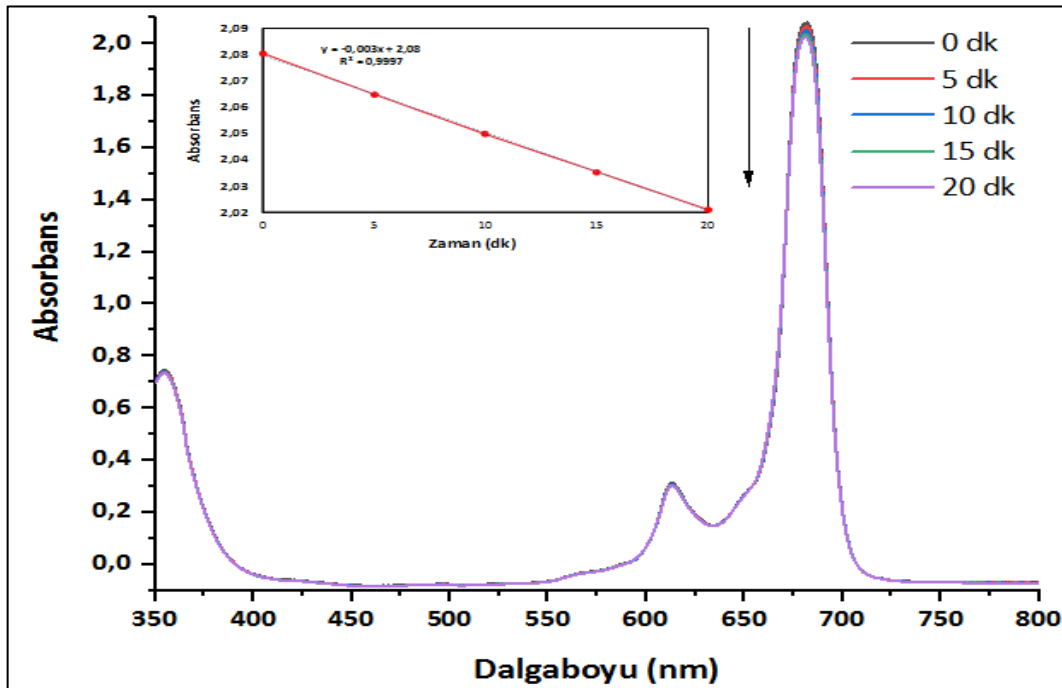
Şekil 6.81 Pc4 bileşiğinin DMSO içerisindeki singlet oksijen kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

6.3.2.2 Fotobozunma Kuantum Verimleri (Φ_d)

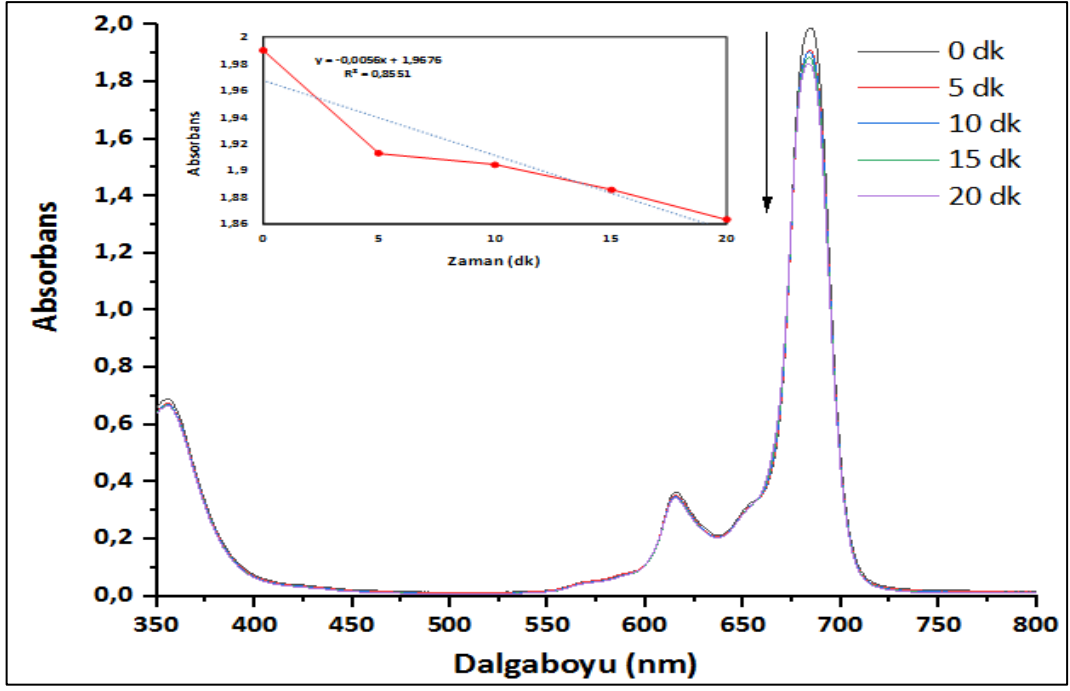
Çalışmanın bu kısmında, sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ışığa karşı fotokimyasal kararlılıklarını gösteren fotobozunma kuantum verimleri ölçülmüştür. Bunun için sentezlenen tüm ftalosiyanınler DMSO ve DMF içerisinde çözüldükten sonra 5'er dakika aralıklarla $2,42 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ foton şiddetindeki ışığa maruz bırakılmış ve Q bandına ait 600-700 nm aralığındaki absorpsiyonun 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) ftalosiyanınato silisyum (IV) (Pc1)

Pc1 bileşiğinin fotobozunma kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_d = 6,0 \times 10^{-4}$, $\Phi_d = 9,0 \times 10^{-4}$ olarak hesaplandı. Sübstitüent etkisini incelediğimizde elde edilen tüm verimlerin SiPcCl₂ ($\Phi_d = 4,0 \times 10^{-3}$) 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.



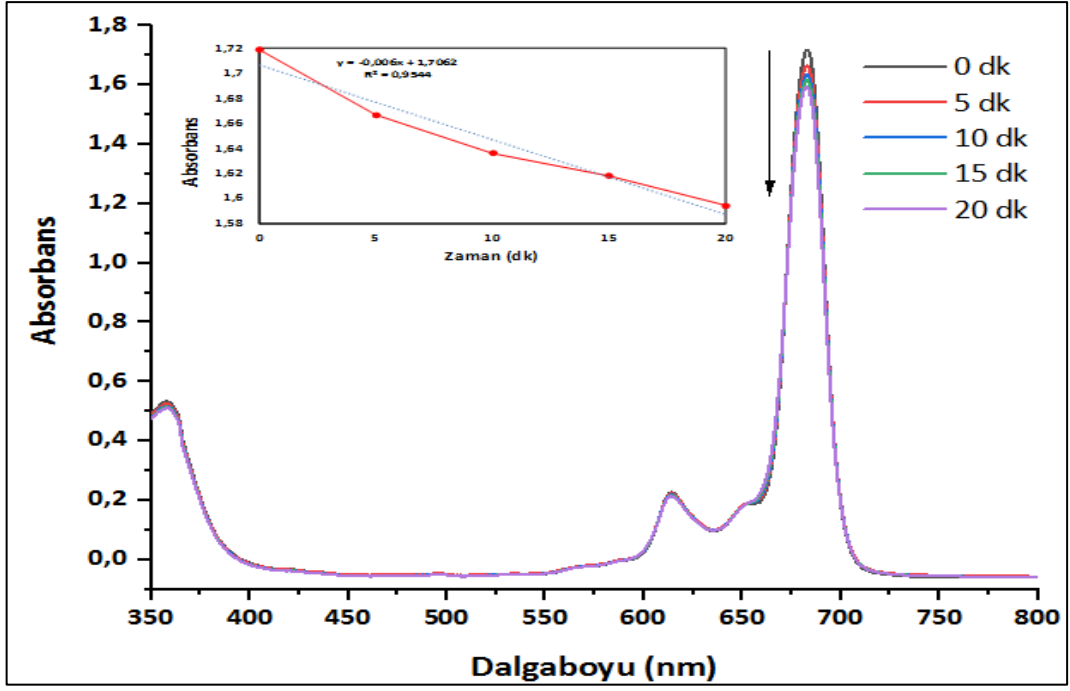
Şekil 6.82 Pc1 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



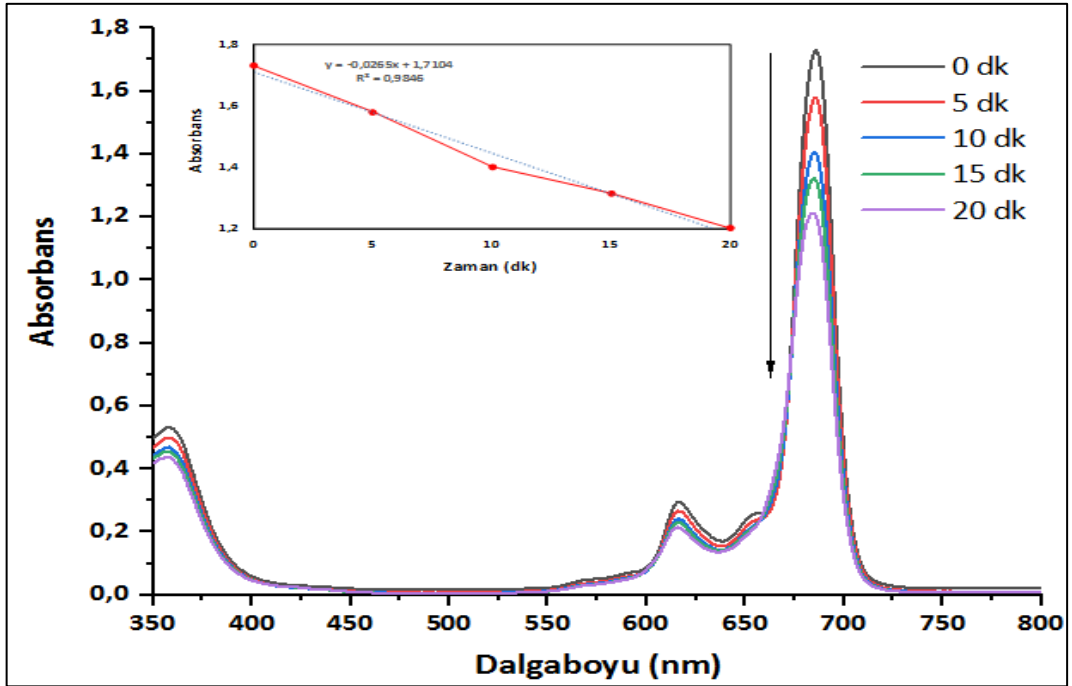
Şekil 6.83 Pc1 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

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

Pc2 bileşiğinin fotobozunma kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_d = 4,9 \times 10^{-4}$, DMF içinde $\Phi_d = 5,7 \times 10^{-4}$ olarak hesaplandı. Sübstitüent etkisini incelediğimizde elde edilen tüm verimlerin SiPcCl₂ ($\Phi_d = 4,0 \times 10^{-3}$) 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 görüldü. **Pc2** bileşiğine ait fotobozunma spektrumları Şekil 6.84 ve Şekil 6.85’de verildi.



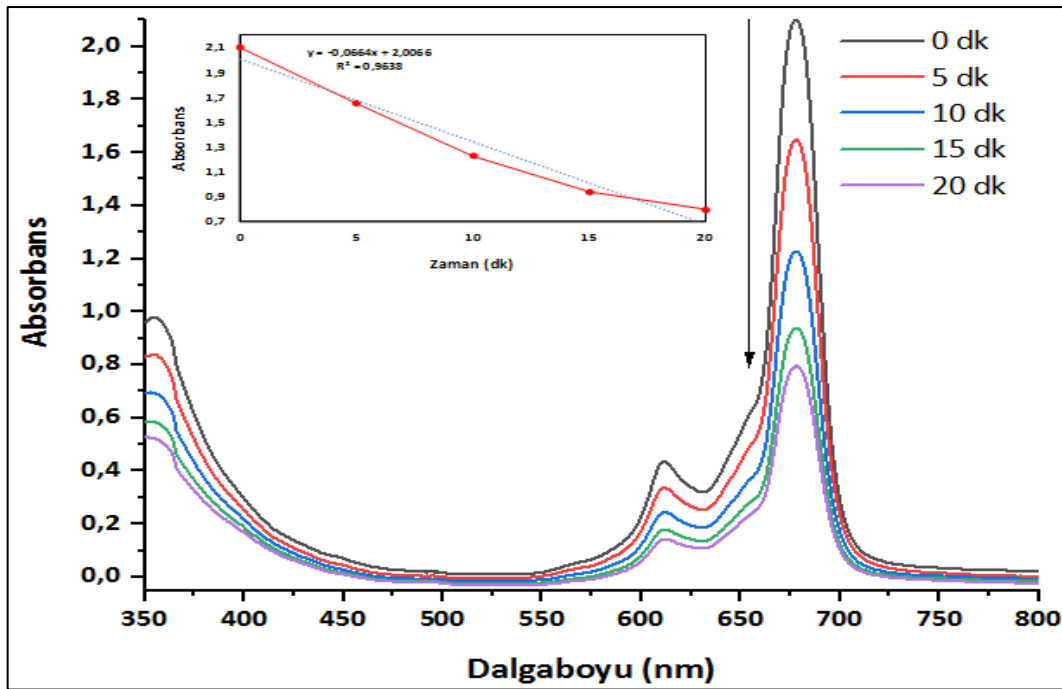
Şekil 6.84 Pc2 bileşiğinin DMF içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim



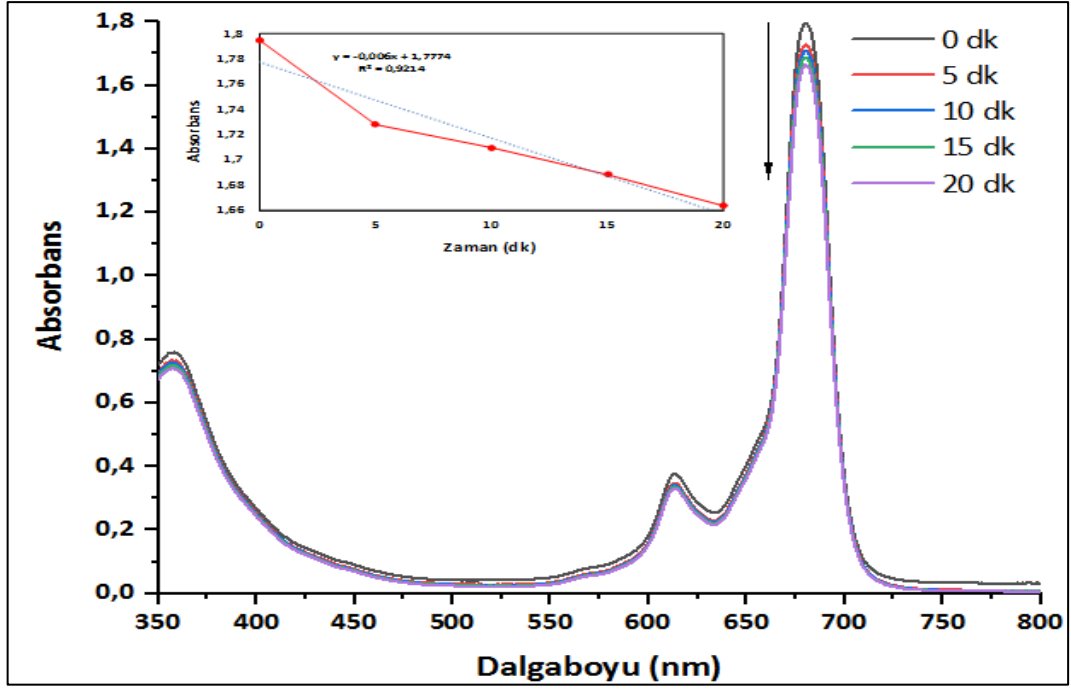
Şekil 6.85 Pc2 bileşiğinin DMSO içerisindeki fotobozunma kuantum verimi ölçümüne ait UV-Vis spektrumundaki değişim

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

Pc4 bileşiminin fotobozunma kuantum verimleri DMSO ve DMF içinde sırasıyla; $\Phi_d = 7,0 \times 10^{-4}$, $\Phi_d = 88 \times 10^{-4}$ olarak hesaplanmıştır. Sübstitüent etkisini incelediğimizde elde edilen tüm verimlerin sübstitüte olmamış standart ZnPc ($\Phi_d = 2,61 \times 10^{-4}$) 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’de verildi.



Şekil 6.86 Pc4 bileşiminin 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

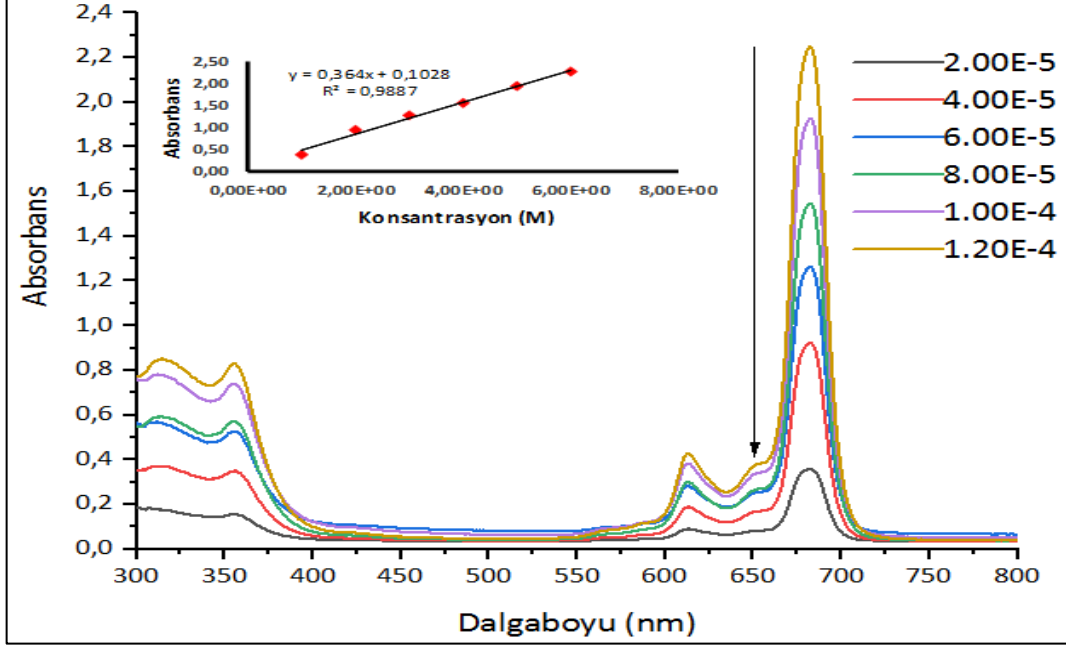
Çizelge 6.3 DMSO ve DMF içerisinde Pc1, Pc2 ve Pc4 ftalosiyenin komplekslerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri

Kompleks	Çözücü	Φ_F	$\Phi_d (10^{-4})$	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

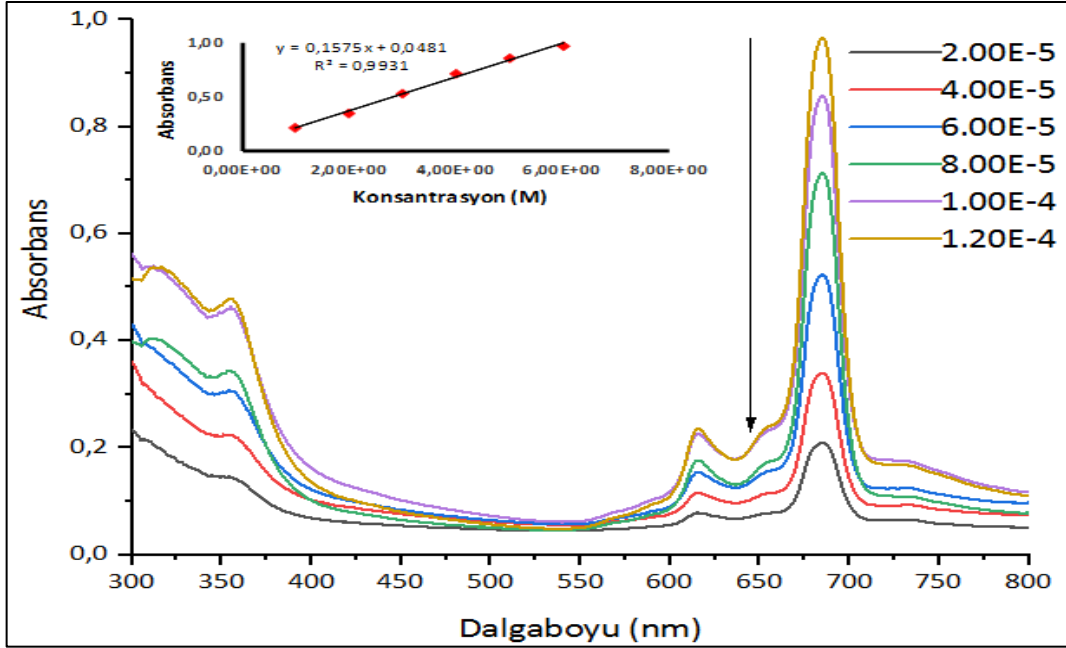
6.3.3 Agregasyon Çalışmaları

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

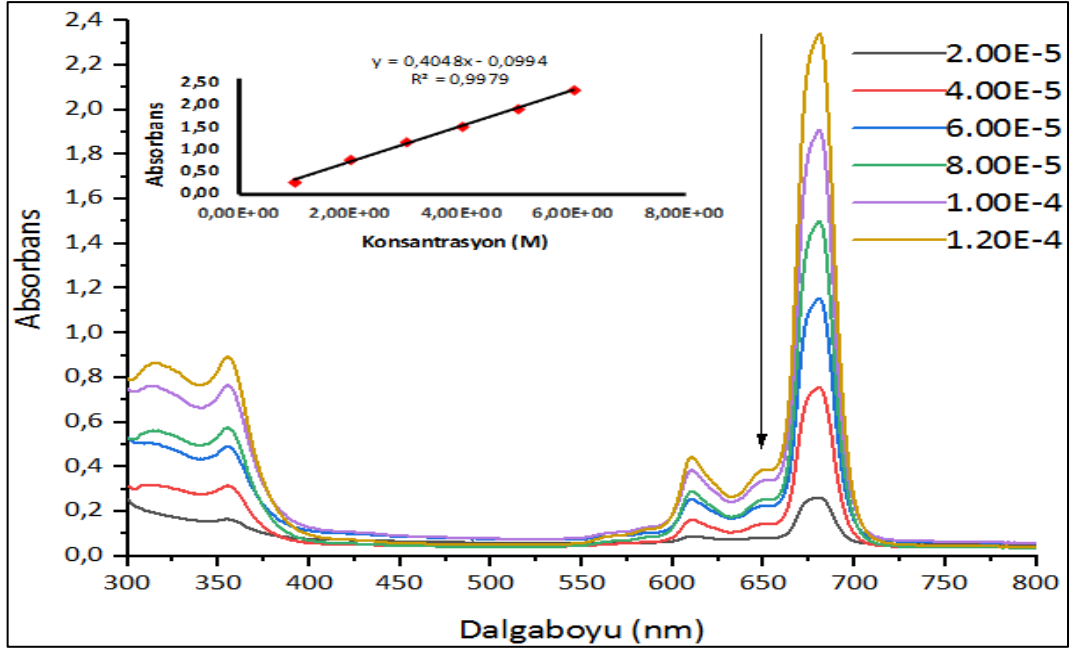
göstermedi. DMSO'da çinko türevine kıyasla diaksial silisyum ftalosiyanimler için daha yüksek bir molar absorpsiyon katsayısı gözlemlendi. Bu, aksiyel sübstitüenlere bağlı olarak çözelti içindeki silisyum ftalosiyanimlerin (**Pc1** ve **Pc2**) daha az agregasyon göstermelerinden kaynaklanabilir.



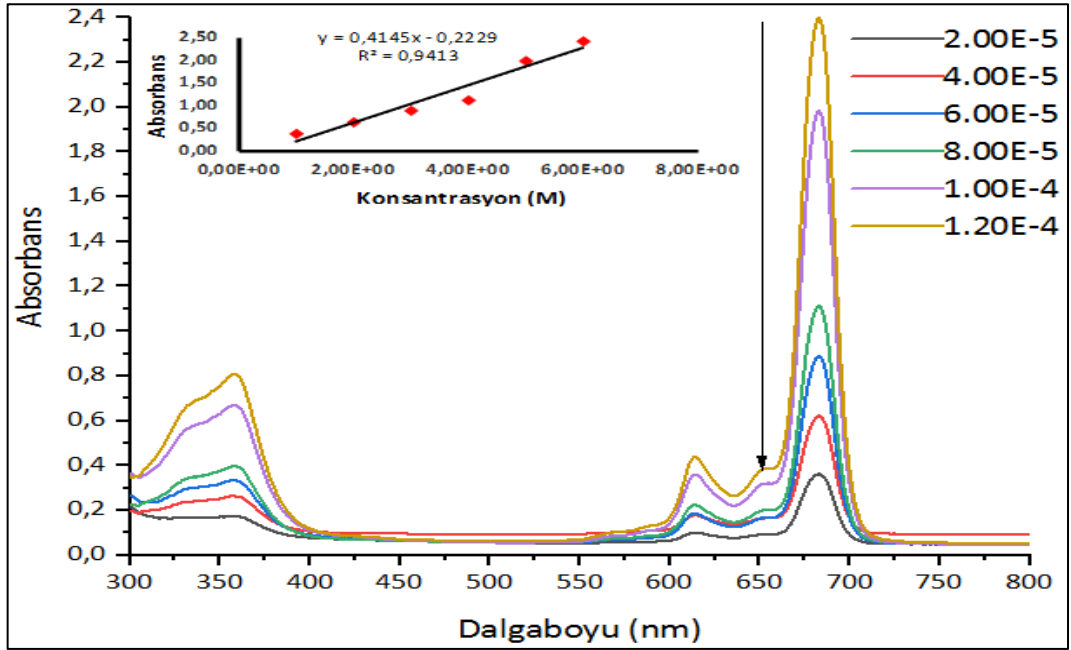
Şekil 6.88 Pc1 ftalosiyanim kompleksinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



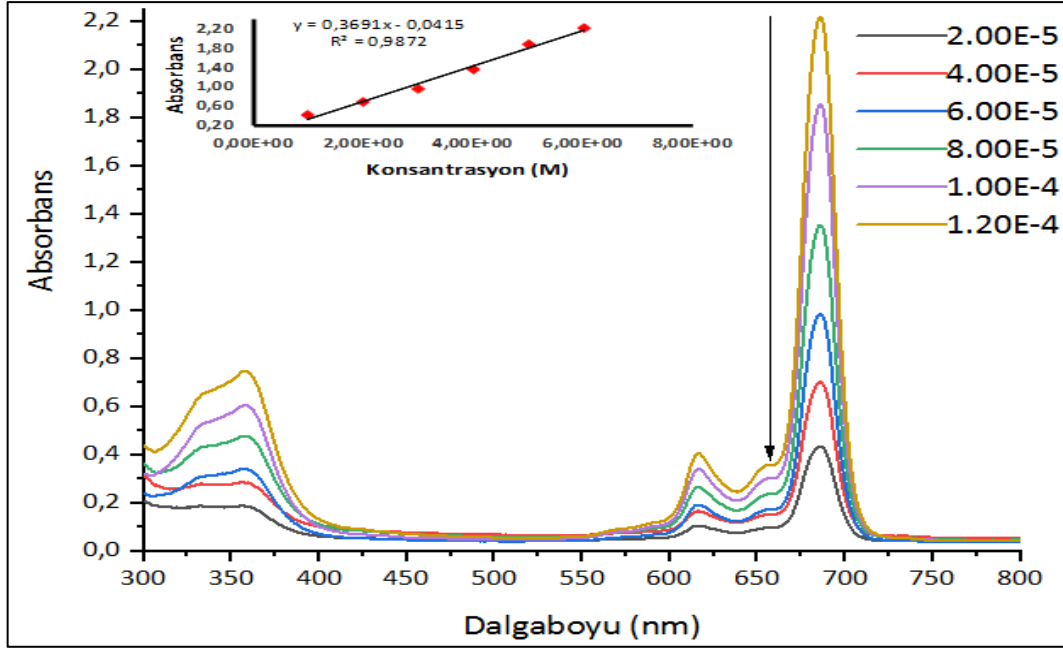
Şekil 6.89 Pc1 ftalosiyanim kompleksinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



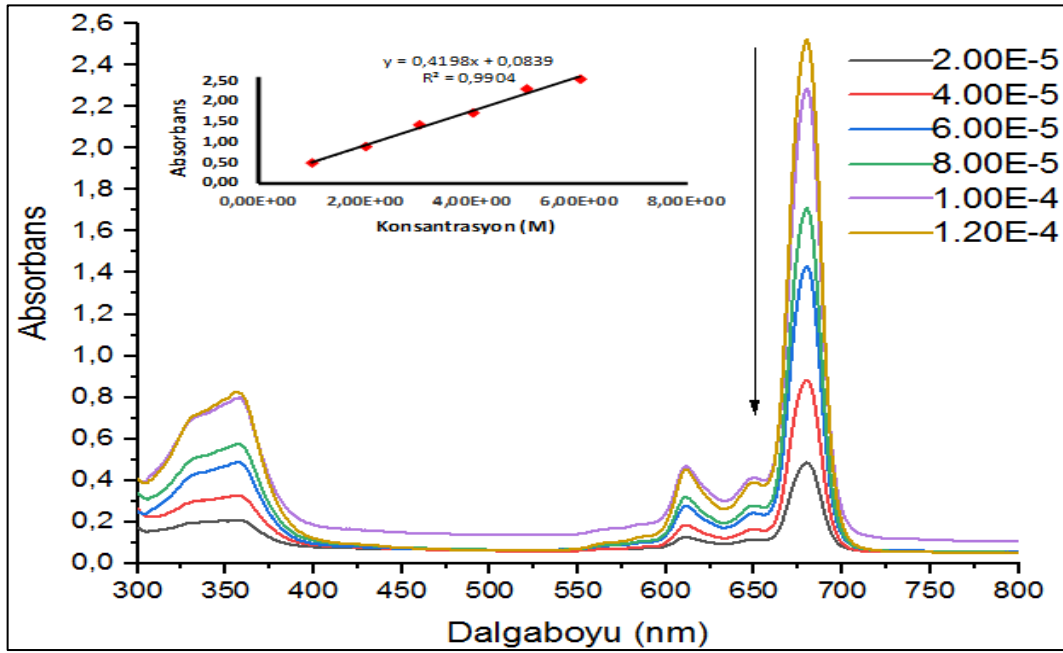
Şekil 6.90 Pc1 ftalosiyenin kompleksinin THF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



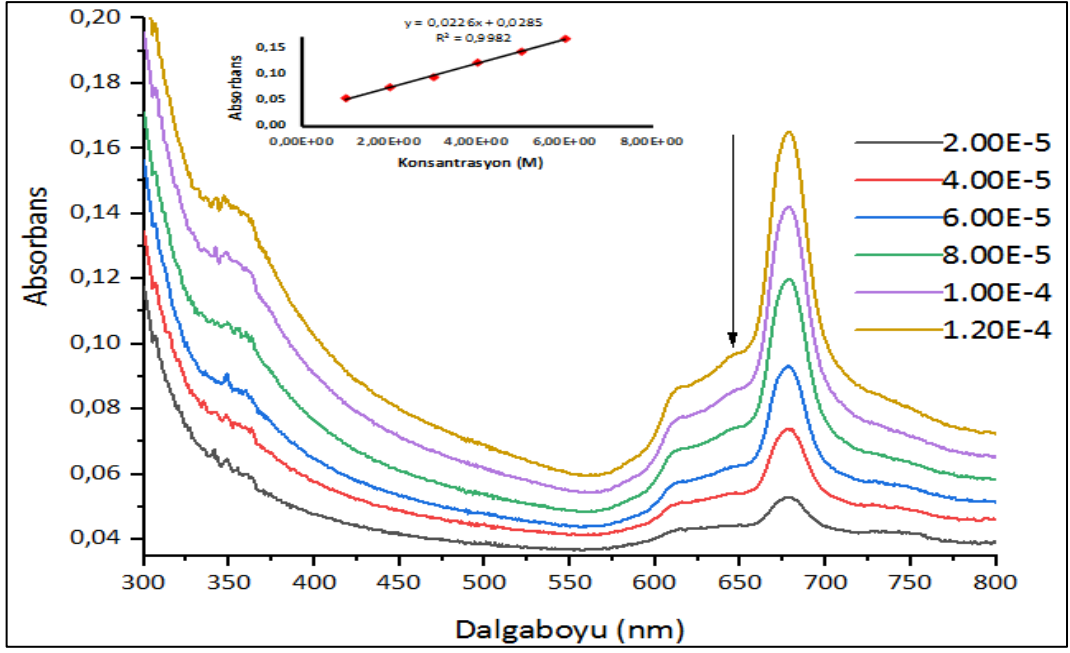
Şekil 6.91 Pc2 ftalosiyenin kompleksinin DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



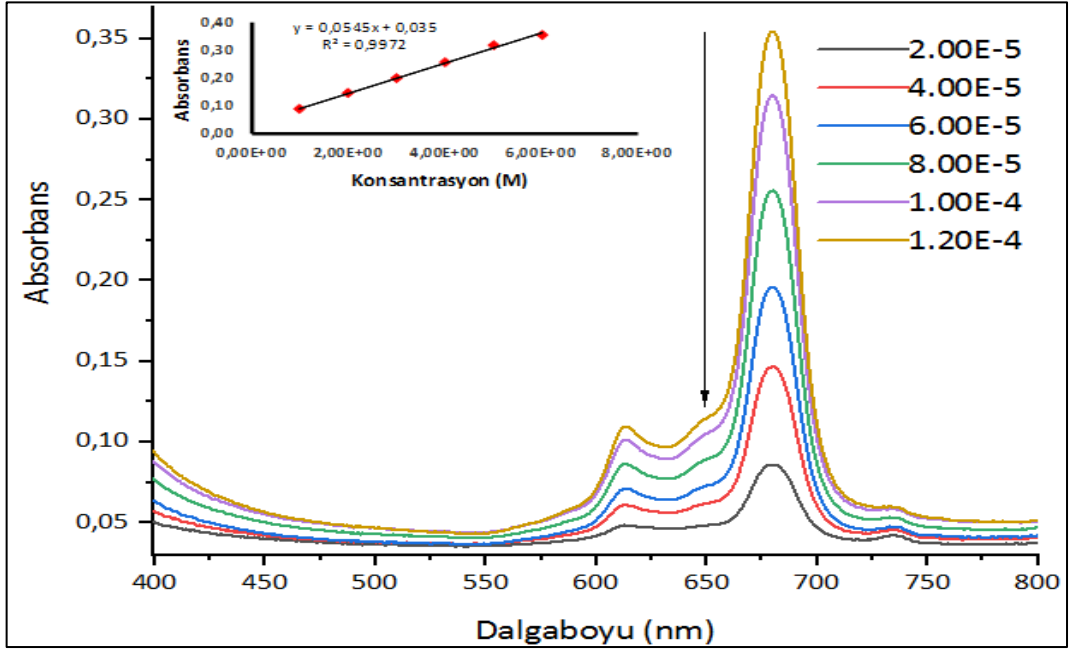
Şekil 6.92 Pc2 ftalosiyenin kompleksinin DMSO içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



Şekil 6.93 Pc2 ftalosiyenin kompleksinin THF içerisindeki farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



Şekil 6.94 Pc4 ftalosiyenin kompleksinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği



Şekil 6.95 Pc4 ftalosiyenin kompleksinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarındaki absorbans değişimleri grafiği

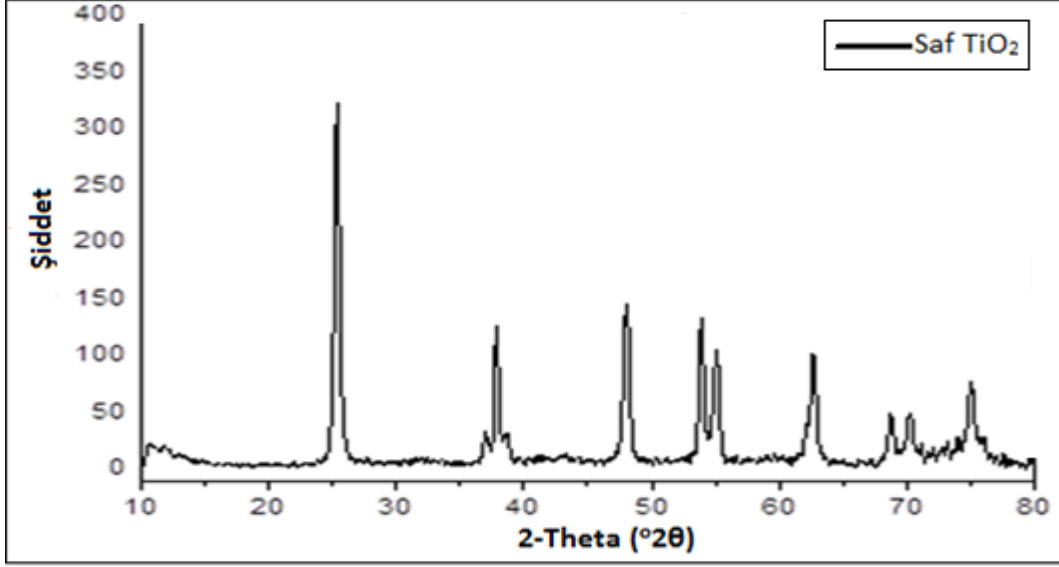
6.4 Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin karakterizasyon çalışmaları ve özellikleri; XRD, FTIR, FEG-SEM, EDS, UV-DRS, BET ölçüm teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

6.4.1 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin XRD Analizleri

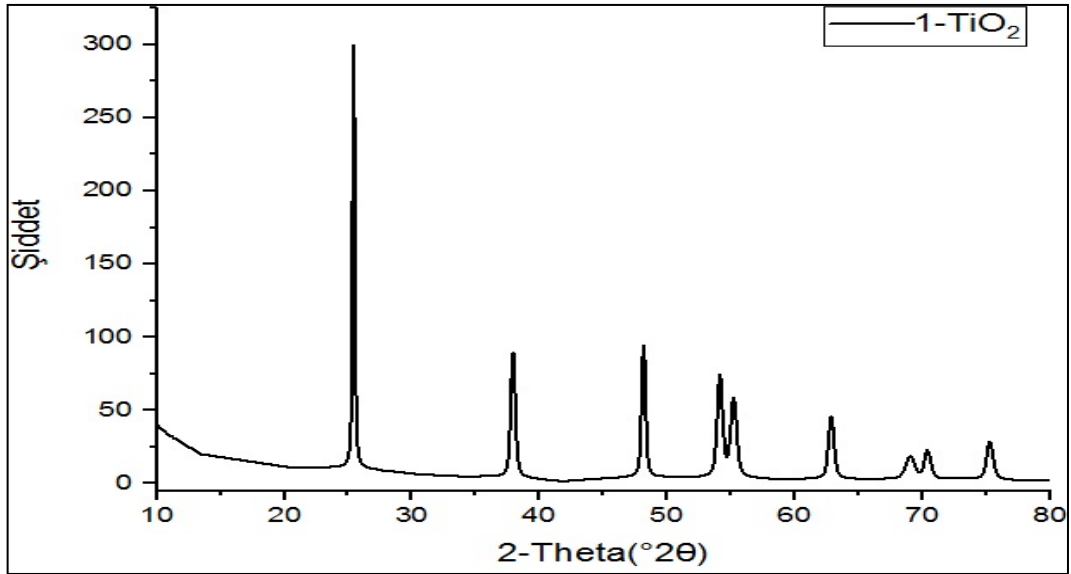
Titanyumdioksitin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan yöntemlerden birisi X-ışınları kırınımı yöntemidir. Sentezlenen saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin kristal yapılarının belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için X-ışınları kırınımı yöntemi kullanıldı. Saf Titanyumdioksit kristalinin XRD spektrumu incelendiğinde, en şiddetli pik $2\theta = 25,346^\circ$ (1 0 1) düzleminde gözlemlendi. Gözlemlenen diğer pikler ise; $2\theta = 37,860^\circ$ (0 0 4), $2\theta = 48,003^\circ$ (2 0 0), $2\theta = 53,911^\circ$ (1 0 5), $2\theta = 55,06^\circ$ (2 1 1), $2\theta = 62,67^\circ$ (2 0 4), $2\theta = 68,75^\circ$ (1 1 6), $2\theta = 70,25^\circ$ (2 2 0) ve $2\theta = 75,07^\circ$ (2 1 5) olarak gözlemlendi. Elde edilen sonuçların varlığı ve konumları TiO₂ anataz yapısını kanıtlamaktadır. Kristal yapı içerisinde TiO₂ rutil yapısına ait herhangi bir pike rastlanmadı. Böylelikle fotokatalitik parçalama aktivitesinin en yüksek olduğu titanyum dioksit anataz fazı sentezinin gerçekleştirildiği kanıtlandı.

Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin XRD spektrumları incelendiğinde, elde edilen sonuçların varlığı TiO₂ anataz yapısını kanıtlamaktadır. Hem Saf TiO₂ hem de sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin XRD spektrumlarındaki pik şiddetlerinde küçük artış ve azalışlar dışında belirgin bir fark görülmedi. Pc-TiO₂ nanokompozitlerin kristal yapısı içerisinde TiO₂ rutil yapısına ait herhangi bir pike rastlanmadı. Böylelikle fotokatalitik parçalama aktivitesinin en yüksek olduğu titanyumdioksit anataz fazın sentezinin gerçekleştirildiği kanıtlandı. Ayrıca ftalosiyanın kompleksinin titanyumdioksitin kristal yapısında herhangi bir ek faz oluşturmadığı görülmektedir. Bunun nedeninin Pc-TiO₂ nanokompozitlerin sentezi sırasında çok düşük konsantrasyonda ftalosiyanın komplekslerinin kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [342].



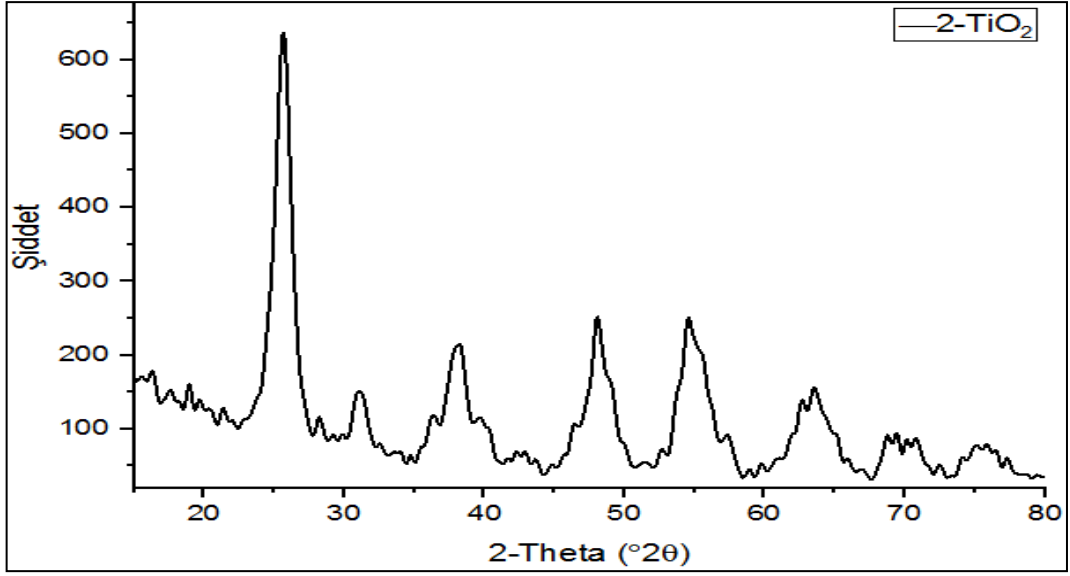
Şekil 6.96 Saf TiO₂'nin XRD spektrumu

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



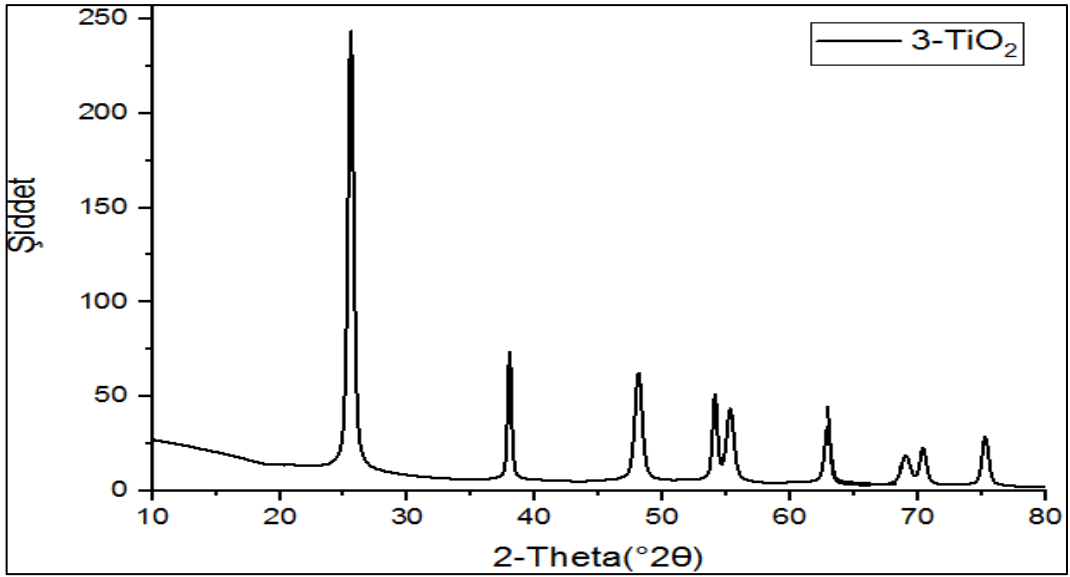
Şekil 6.97 1-TiO₂ nanokompozitinin XRD spektrumu

$2\theta = 25,418^\circ$ (1 0 1), $37,898^\circ$ (0 0 4), $48,126^\circ$ (2 0 0), $54,102^\circ$ (1 0 5), $55,172^\circ$ (2 1 1), $62,821^\circ$ (2 0 4), $69,003^\circ$ (1 1 6), $70,359^\circ$ (2 2 0) ve $75,236^\circ$ (2 1 5). (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



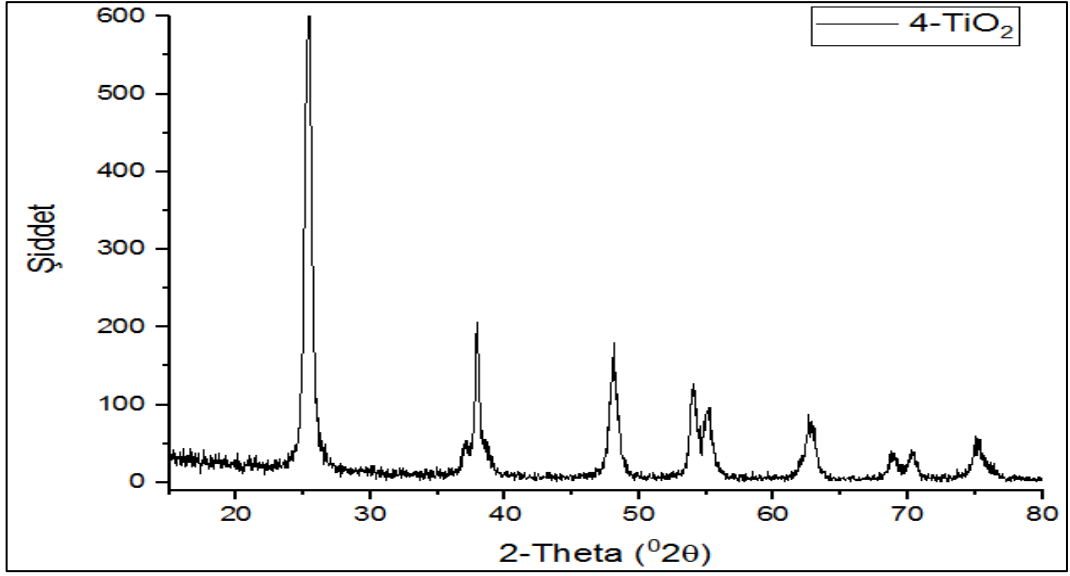
Şekil 6.98 2-TiO₂ nanokompozitinin XRD spektrumu

$2\theta = 25,715^\circ$ (1 0 1), $38,080^\circ$ (0 0 4), $48,056^\circ$ (2 0 0), $54,573^\circ$ (1 0 5), $63,534^\circ$ (2 1 1), $69,408^\circ$ (1 1 6), $70,811^\circ$ (2 2 0) ve $75,858^\circ$ (2 1 5). (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



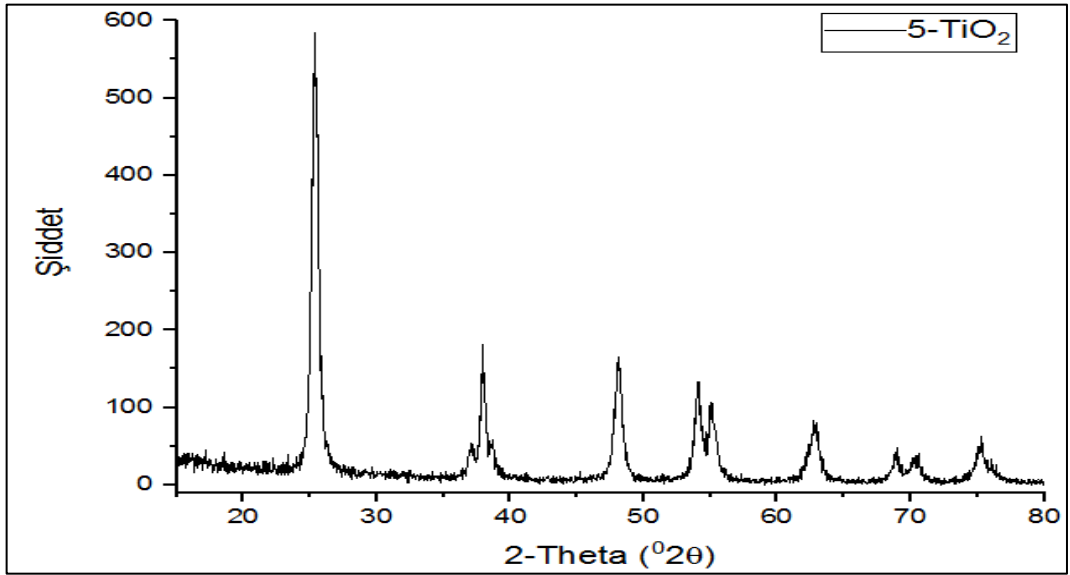
Şekil 6.99 3-TiO₂ nanokompozitinin XRD spektrumu

$2\theta = 25,544^\circ$ (1 0 1), $37,980^\circ$ (0 0 4), $48,074^\circ$ (2 0 0), $54,070^\circ$ (1 0 5), $55,253^\circ$ (2 1 1), $62,889^\circ$ (2 0 4), $69,069^\circ$ (1 1 6), $70,463^\circ$ (2 2 0) ve $75,157^\circ$ (2 1 5). (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



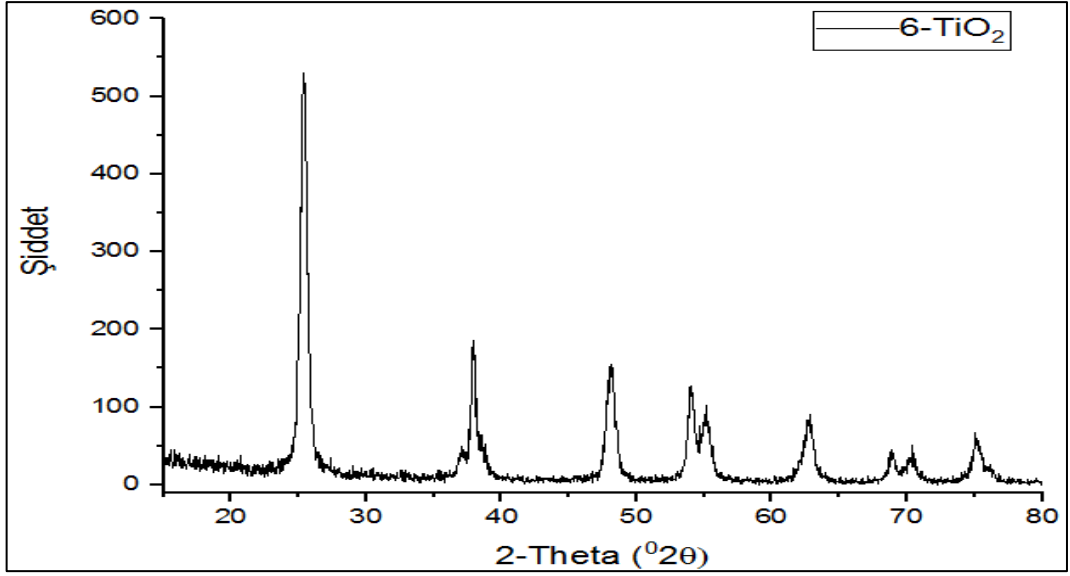
Şekil 6.100 4-TiO₂ nanokompozitinin XRD spektrumu

$2\theta = 25,408^\circ$ (1 0 1), $36,977^\circ$ (0 0 4), $48,059^\circ$ (2 0 0), $54,021^\circ$ (1 0 5), $55,172^\circ$ (2 1 1), $62,760^\circ$ (2 0 4), $68,855^\circ$ (1 1 6), $70,388^\circ$ (2 2 0) ve $75,145^\circ$ (2 1 5). (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



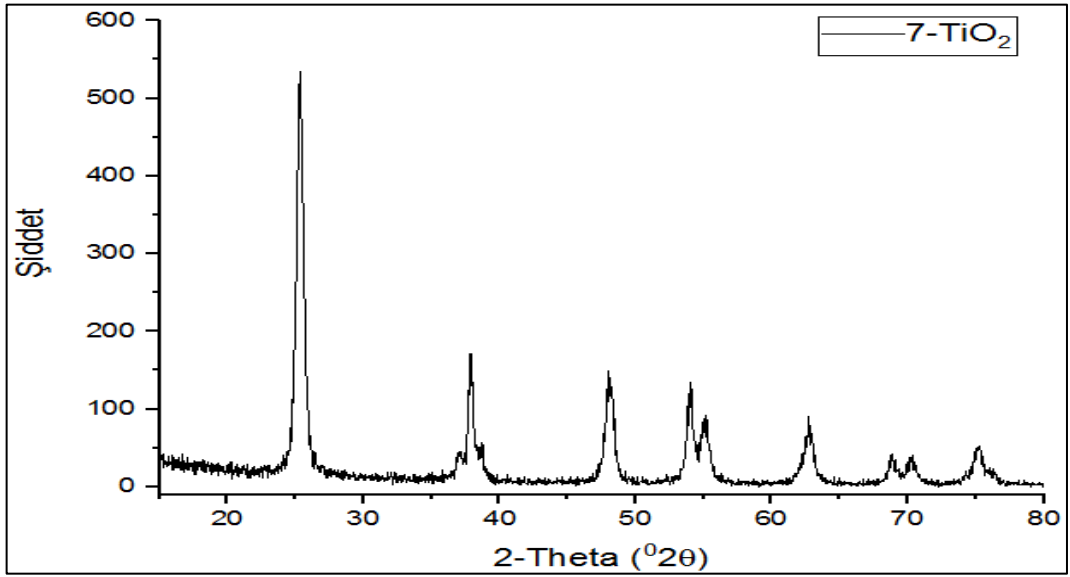
Şekil 6.101 5-TiO₂ nanokompozitinin XRD spektrumu

$2\theta = 25,269^\circ$ (1 0 1), $36,934^\circ$ (0 0 4), $48,117^\circ$ (2 0 0), $54,023^\circ$ (1 0 5), $55,048^\circ$ (2 1 1), $62,839^\circ$ (2 0 4), $68,873^\circ$ (1 1 6), $70,394^\circ$ (2 2 0) ve $75,236^\circ$ (2 1 5). (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



Şekil 6.102 6-TiO₂ nanokompozitinin XRD spektrumu

$2\theta = 25,372^\circ$ (1 0 1), $37,897^\circ$ (0 0 4), $48,110^\circ$ (2 0 0), $53,955^\circ$ (1 0 5), $55,072^\circ$ (2 1 1), $62,694^\circ$ (2 0 4), $68,932^\circ$ (1 1 6), $70,411^\circ$ (2 2 0) ve $75,142^\circ$ (2 1 5). (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).

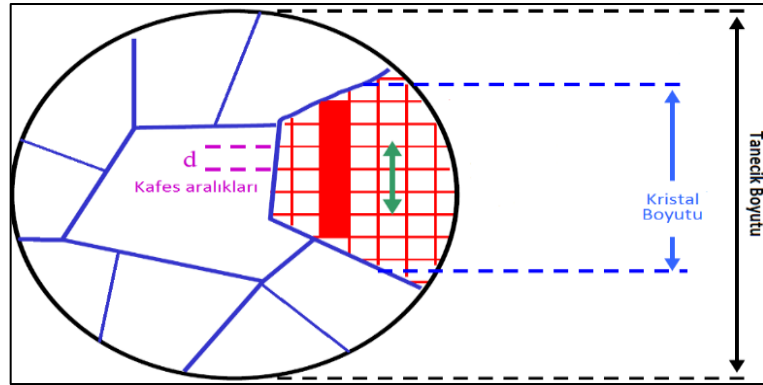


Şekil 6.103 7-TiO₂ nanokompozitinin XRD spektrumu

$2\theta = 25,346^\circ$ (1 0 1), $37,879^\circ$ (0 0 4), $48,002^\circ$ (2 0 0), $54,039^\circ$ (1 0 5), $55,054^\circ$ (2 1 1), $62,704^\circ$ (2 0 4), $68,824^\circ$ (1 1 6), $70,314^\circ$ (2 2 0) ve $75,175^\circ$ (2 1 5). (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).

Sentezlenen saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ 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-K α ışınması 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, D_p ise nanometre cinsinden kristal boyutu olarak tanımlanır. Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin kristal boyutları Çizelge 6.4’de verildi. Nanokompozitlerin kristal boyutu hemen hemen birbirlerine yakın olarak elde edildi. Kristal boyutlar arasında gözlemlenen küçük farklılıklar ftalosiyanın 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.

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



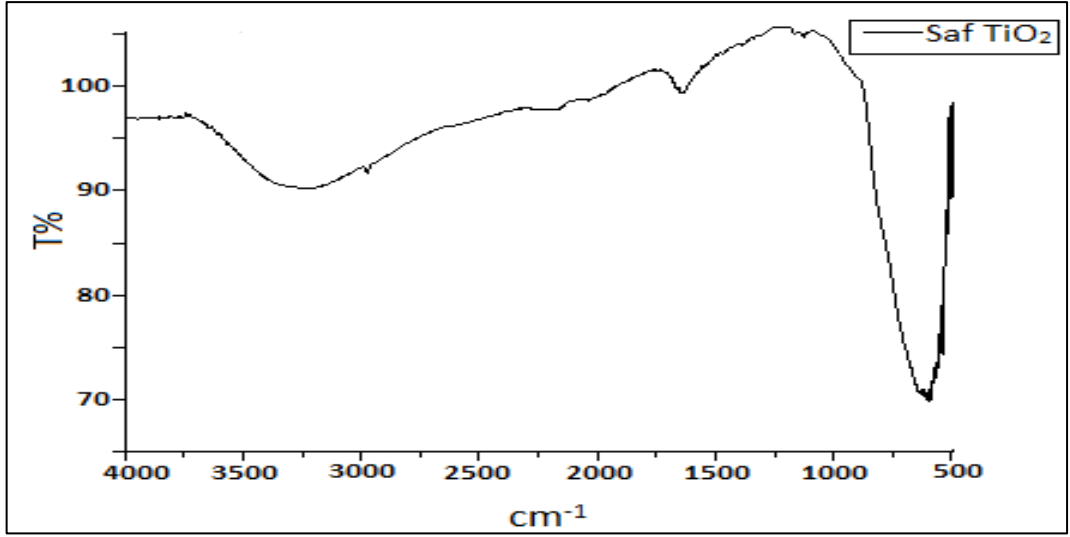
Şekil 6.104 Tanecik boyutu ve kristal boyutu arasındaki ilişki

Çizelge 6.4 Sentezlenen saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin hesaplanan kristal boyut değerleri

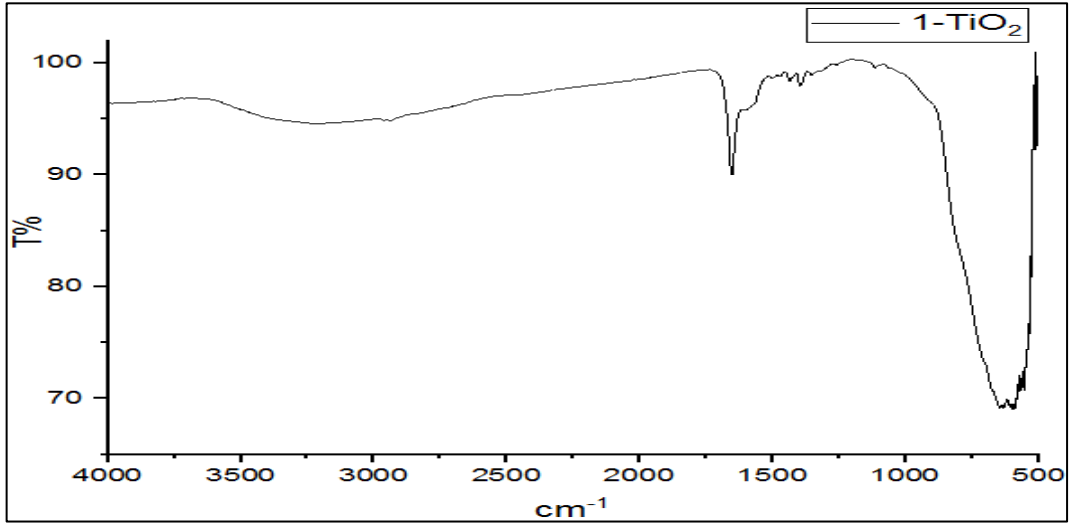
Fotokatalizör	Kristal Boyutu (nm)
Saf TiO ₂	19,86
1-TiO ₂	43,69
2-TiO ₂	8,96
3-TiO ₂	16,38
4-TiO ₂	15,02
5-TiO ₂	33,78
6-TiO ₂	16,89
7-TiO ₂	16,90

6.4.2 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin FTIR Analizleri

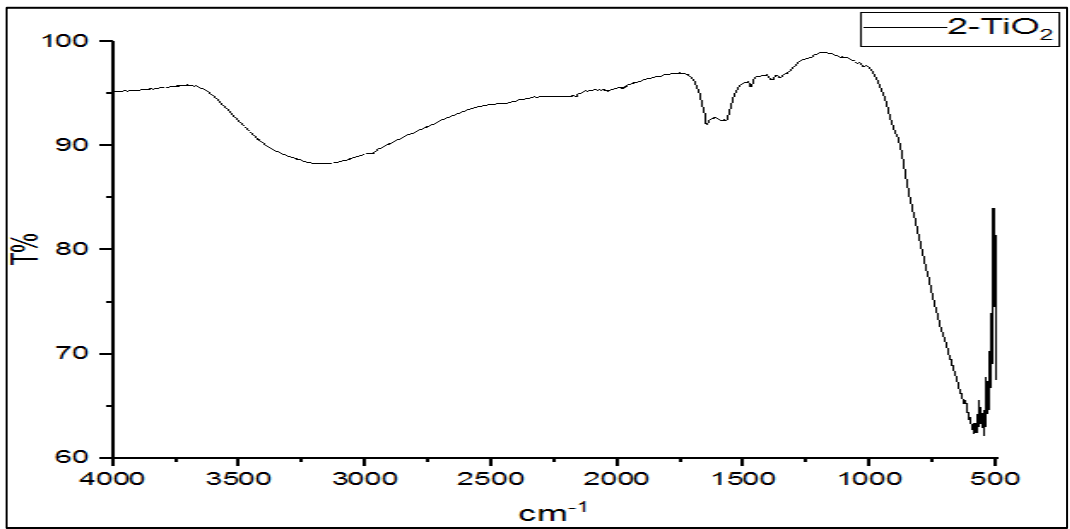
Ayrıca, sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin ve saf TiO₂ yapılarının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanıldı. Saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin FTIR spektrumları aşağıda yer almaktadır. Spektrumlar incelendiğinde 500-600 cm⁻¹ aralığında gözlenen yayvan pikler, Ti-O ve Ti-O-Ti bağlanmasına aittir ve TiO₂ 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 ftalosiyanın yapısında bulunan karboksil gruplarına aittir. Tüm sentezlenen Pc-TiO₂ 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 ftalosiyanın komplekslerinin TiO₂ yüzeyinde bulunduğunu desteklemektedir.



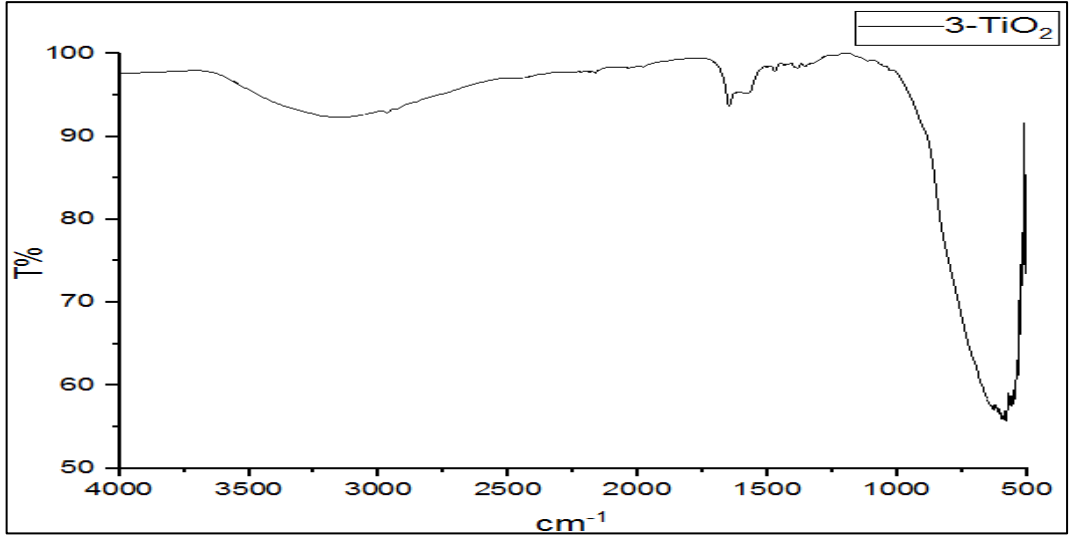
Şekil 6.105 Saf-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu



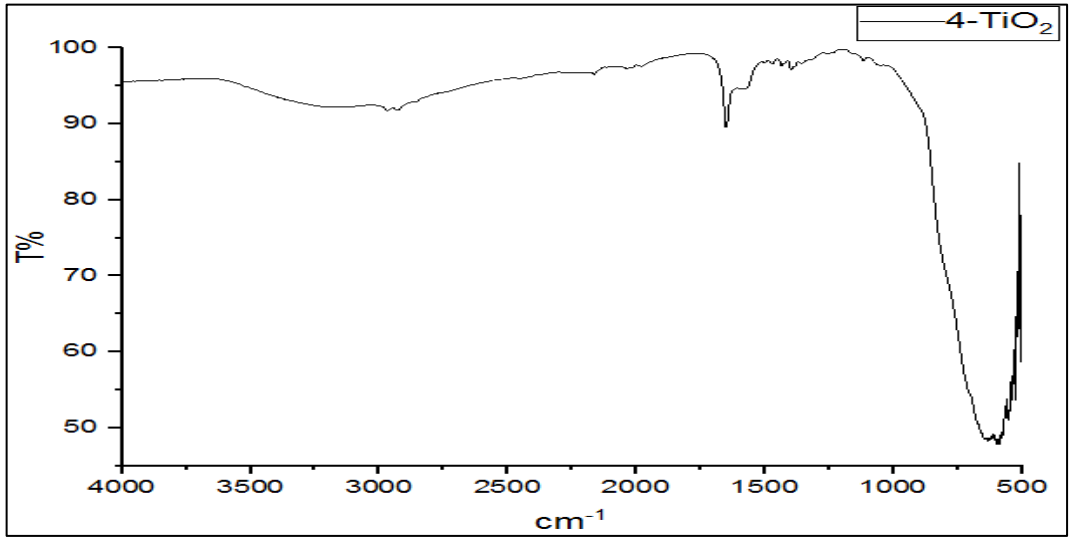
Şekil 6.106 1-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu



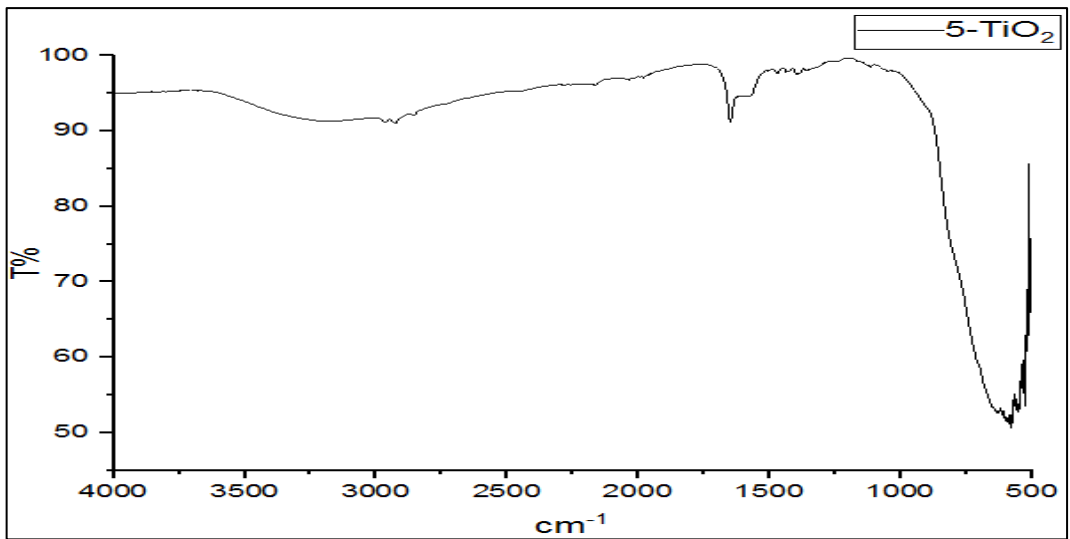
Şekil 6.107 2-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu



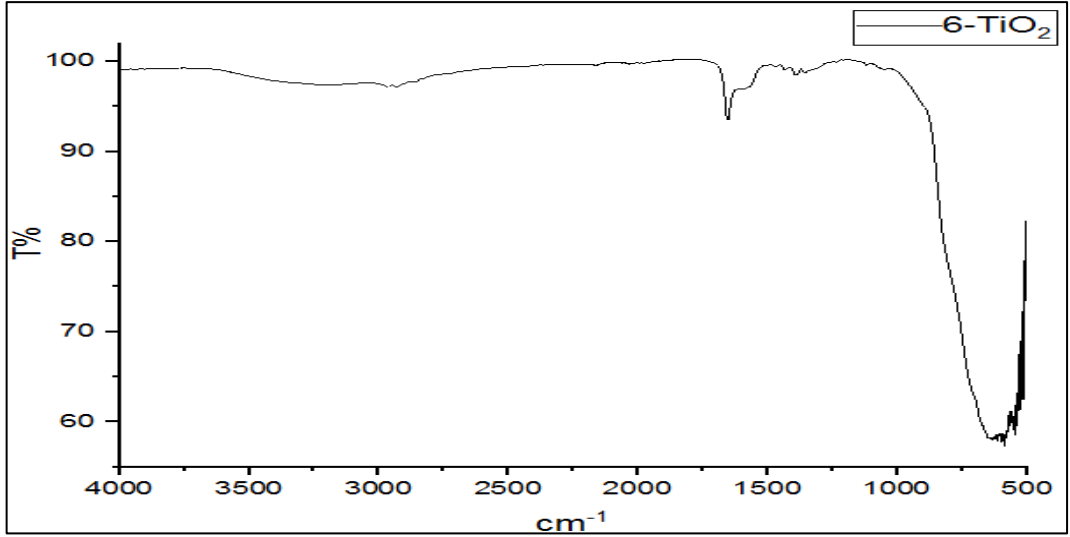
Şekil 6.108 3-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu



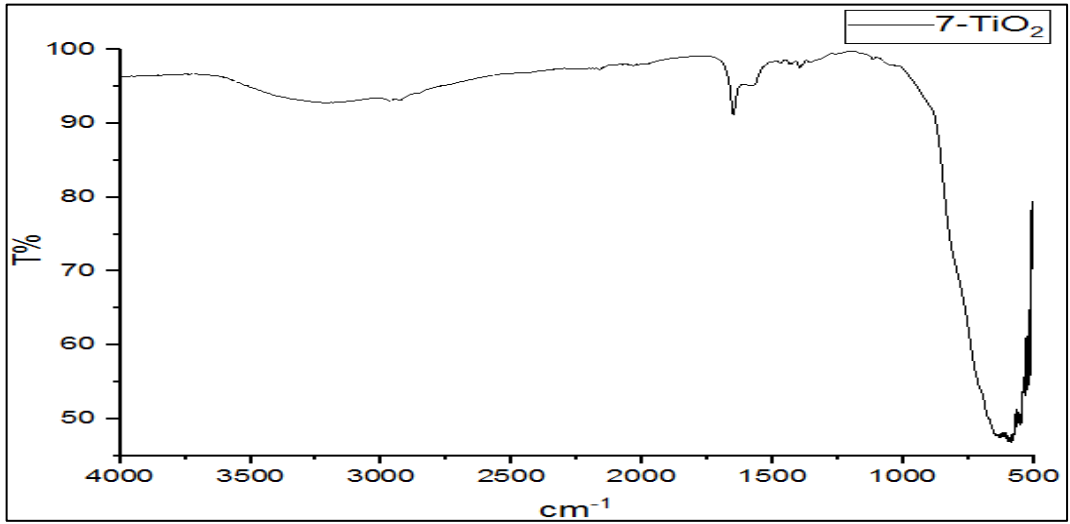
Şekil 6.109 4-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu



Şekil 6.110 5-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu



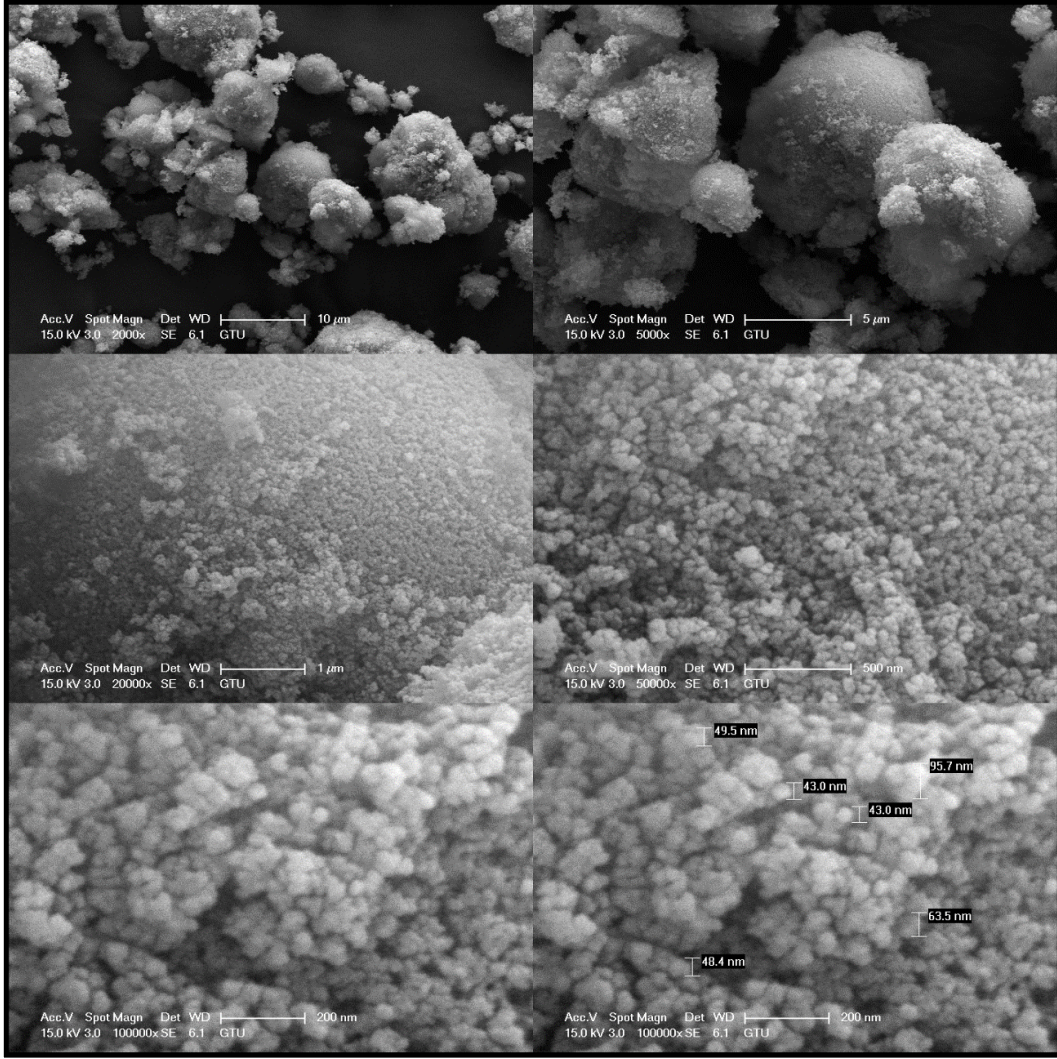
Şekil 6.111 6-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu



Şekil 6.112 7-TiO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumu

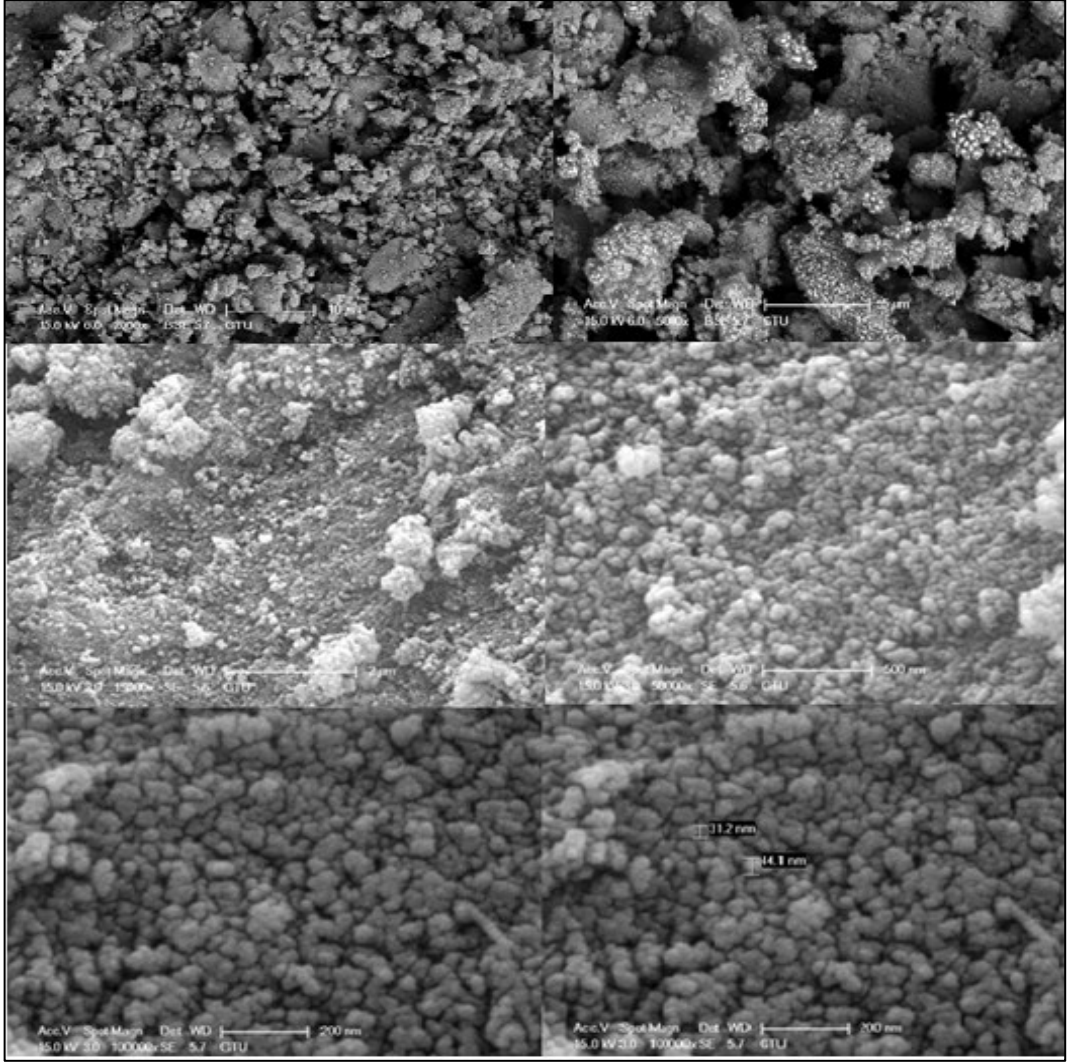
6.4.3 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin FEG-SEM Analizleri

Farklı büyütme oranlarında (5000X-100000X aralığında) FEG-SEM analizleri saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemlemek, yüzey özelliklerini incelemek için gerçekleştirildi. Saf TiO₂'nin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin homojen olduğu, yüzeyde yer alan grupların küresel olarak kümeler halinde bulunduğu gözlemlendi. Pc-TiO₂ nanokompozitlerin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ise, tüm nanokompozit numunelerinin yüzey özelliklerinin birbirlerine benzerlik gösterdiği, parçacıkların homojen olarak dağıldığı, saf TiO₂ yüzeylerinden farklı olarak ise ftalosiyanın komplekslerinin varlığından dolayı yüzeye tutunan parçacıkların varlığı gözlemlendi.



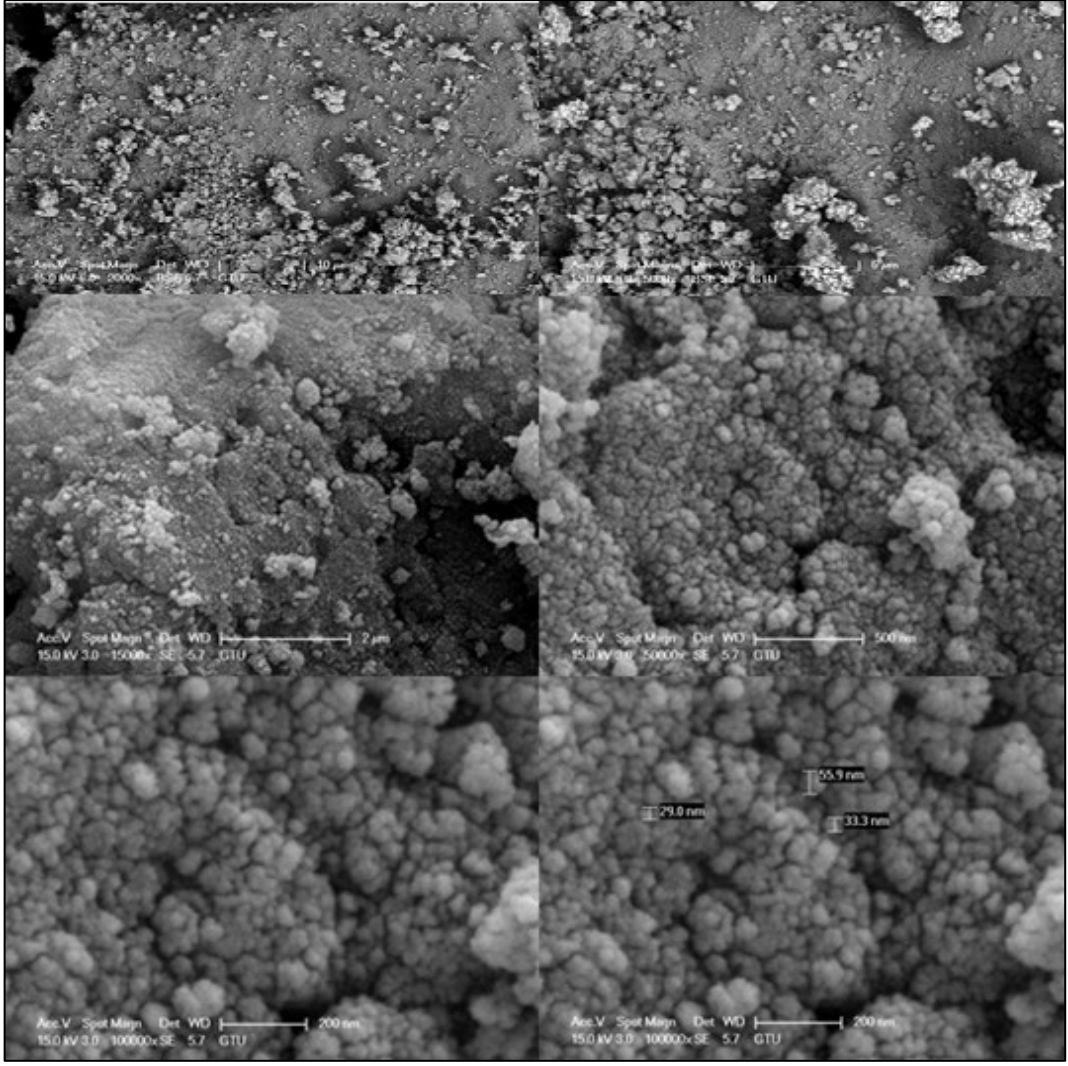
Şekil 6.113 Saf-TiO₂'nin FEG-SEM görüntüleri

Saf-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 43-63,5 nm aralığında olduğu tespit edildi.



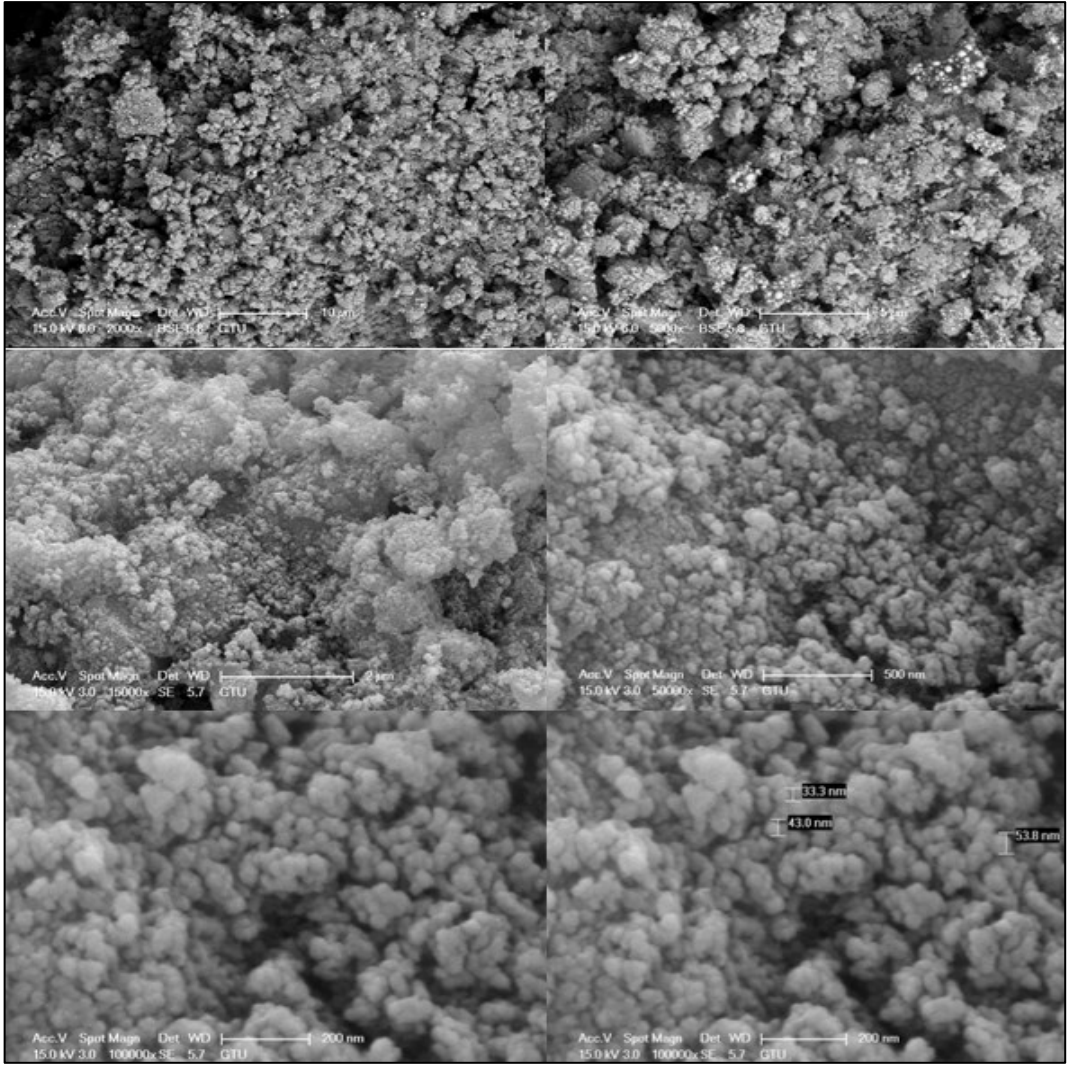
Şekil 6.114 1-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

1-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 31,2-41,4 nm aralığında olduğu tespit edildi.



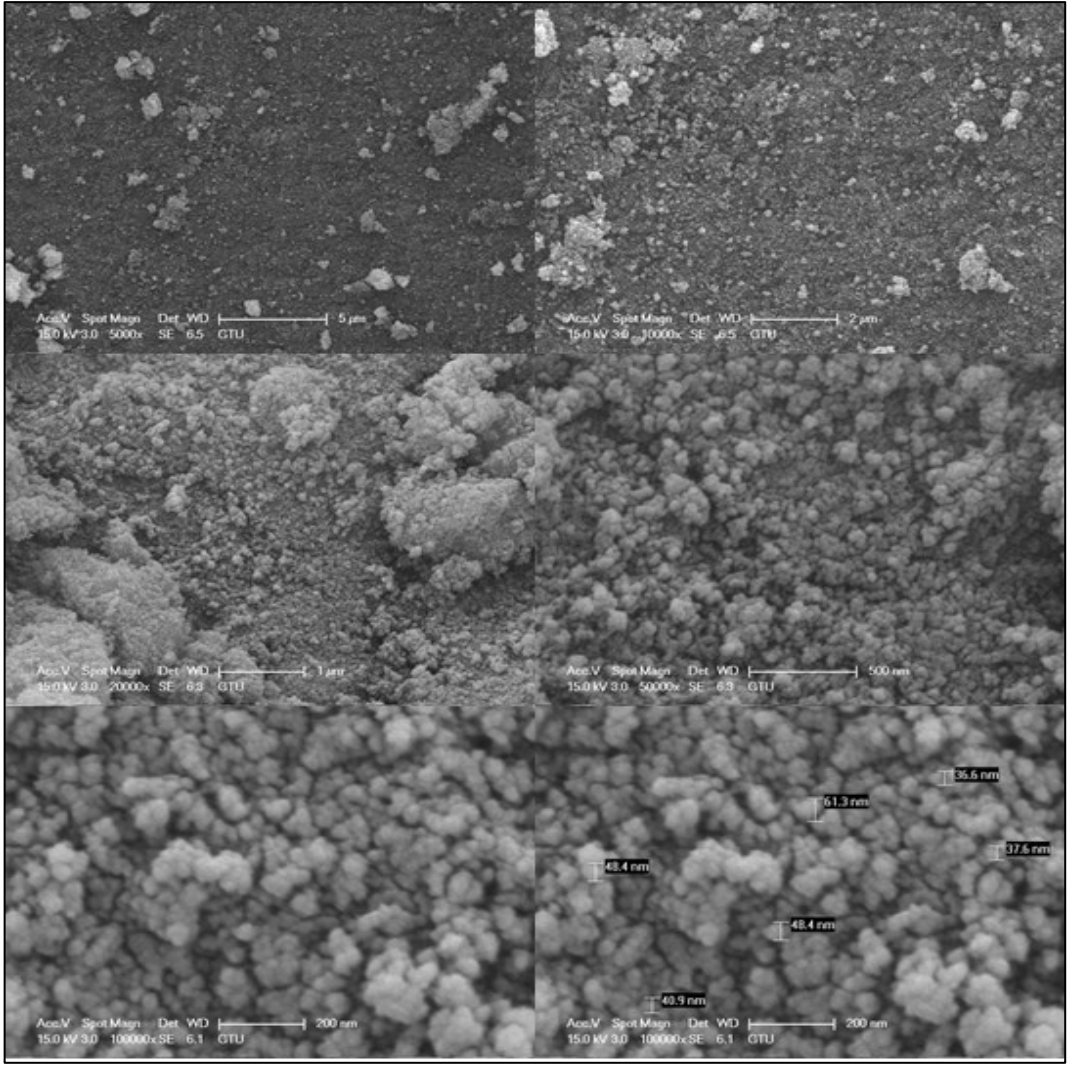
Şekil 6.115 2-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

2-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 29,0-55,9 nm aralığında olduğu tespit edildi.



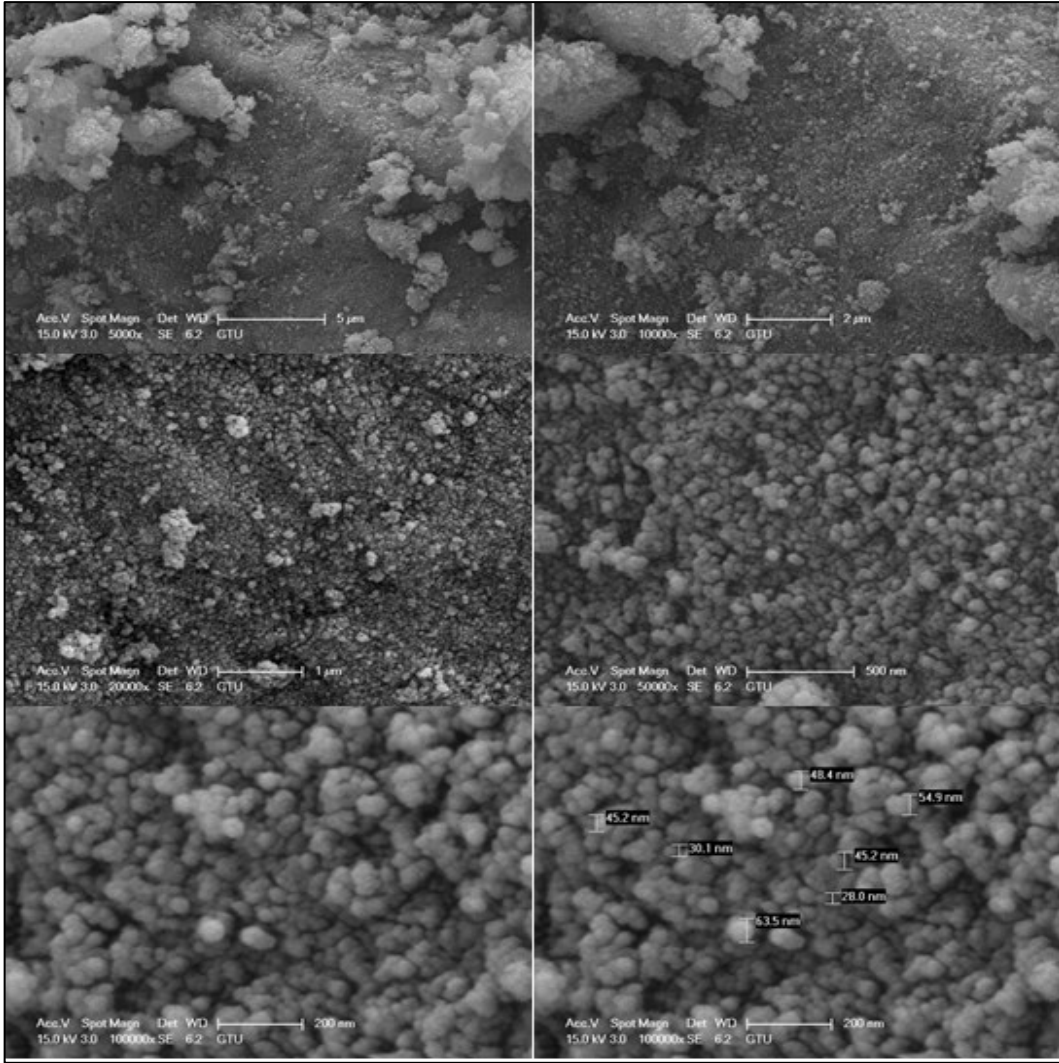
Şekil 6.116 3-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

3-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 24,7-42,0 nm aralığında olduğu tespit edildi.



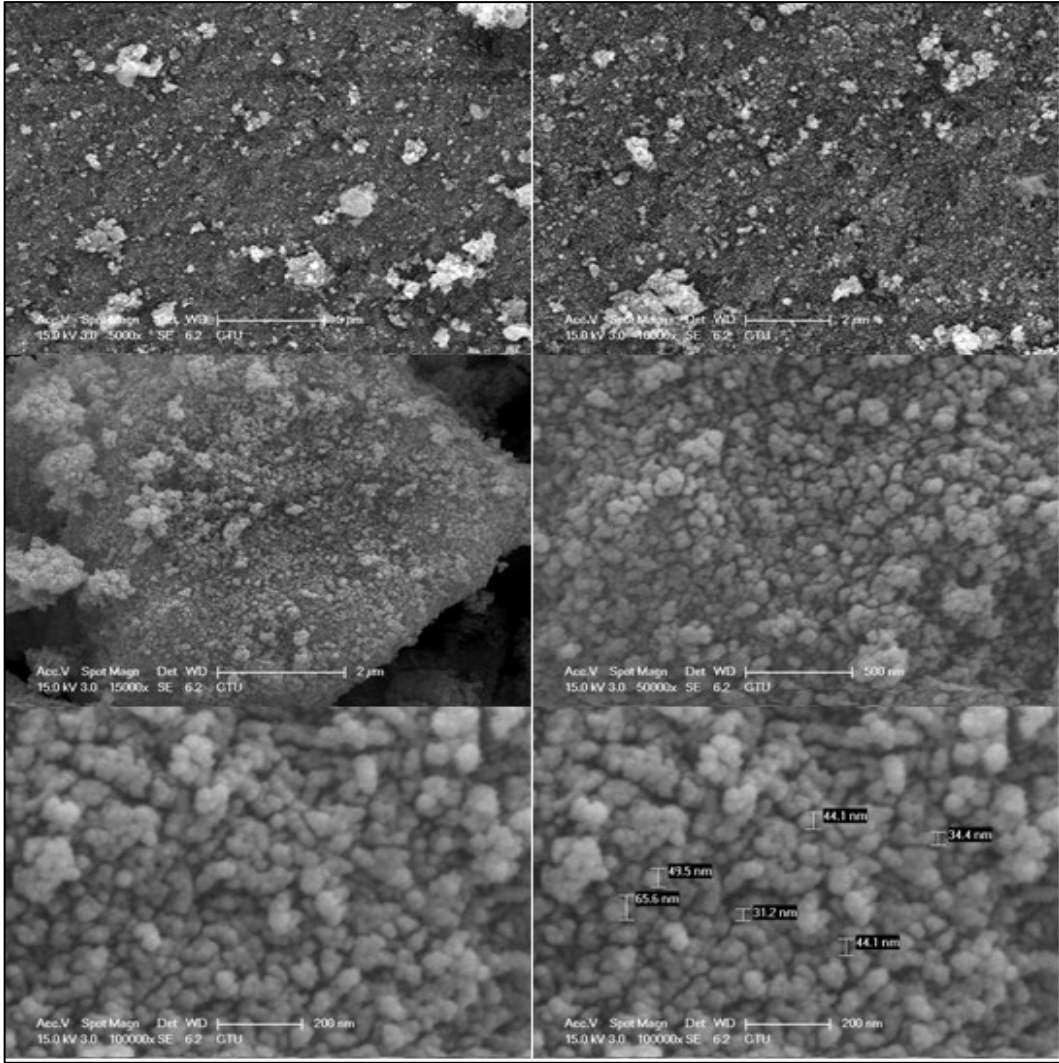
Şekil 6.117 4-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

4-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 32,3-67,8 nm aralığında olduğu tespit edildi.



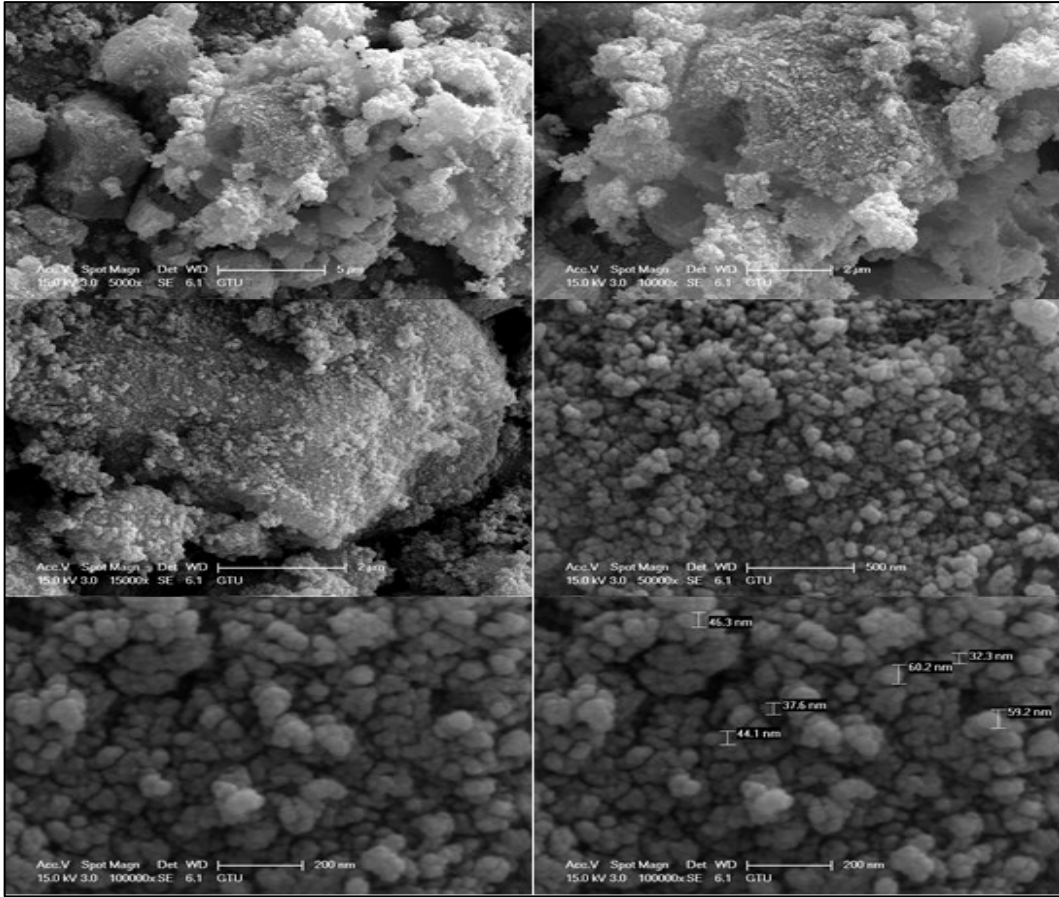
Şekil 6.118 5-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

5-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 28,0-63,5 nm aralığında olduğu tespit edildi.



Şekil 6.119 6-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

6-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 31,2-65,6 nm aralığında olduğu tespit edildi.

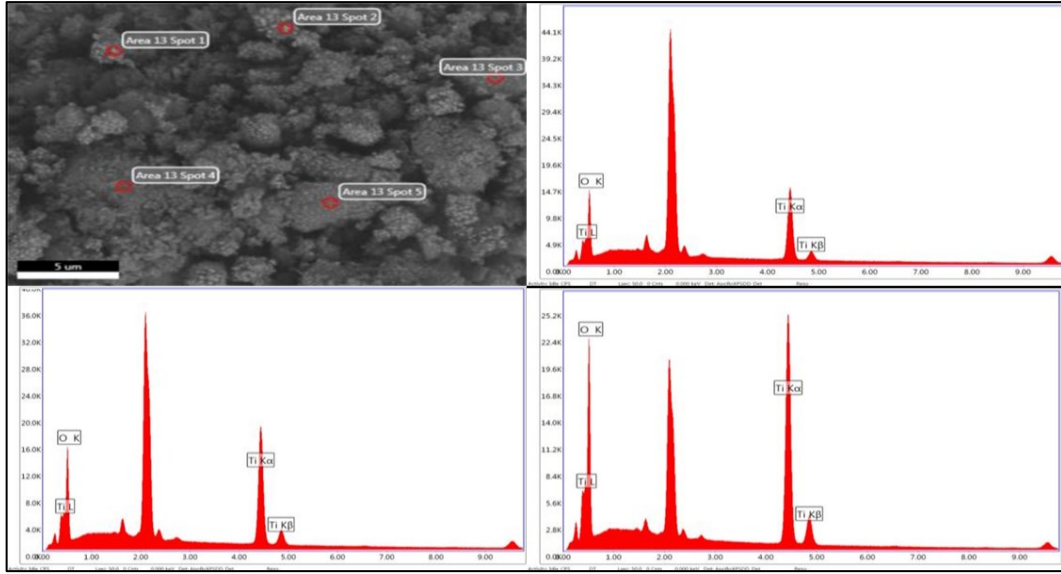


Şekil 6.120 7-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri

7-TiO₂ nanokompozitinin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçülebilen partikül boyutunun 29,0-64,5 nm aralığında olduğu tespit edildi.

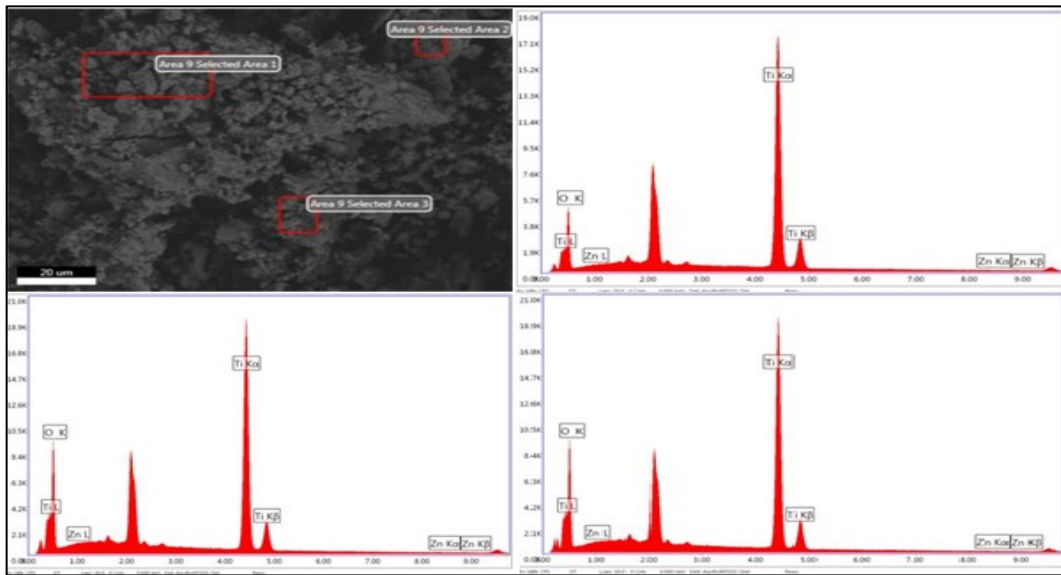
6.4.4 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin EDX Analizleri

EDX analizleri gerçekleştirilerek ftalosiyanın kompleksinin TiO₂ yüzeyinde tutulup tutulmadığı hakkında bilgi edilebilir. Sentezlenen saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerinin element içeriğini saptamak için gerçekleştirilen EDX spektrumları aşağıda yer almaktadır. EDX ile saf TiO₂ numunesinin 5 farklı bölgesi incelendiğinde Ti ve O elementlerine ait piklerin varlığı bulundu ve ayrıca başka bir elemente ait pik varlığı görülmedi. Pc-TiO₂ nanokompozitlerin EDX spektrumları incelendiğinde ise Ti ve O elementlerinin pikleri ile birlikte ftalosiyanın halkasının içerdiği (1-TiO₂ için Zn, 2-TiO₂ için Co, 3-TiO₂ için Cu, 4-TiO₂ için Ti, 5-TiO₂ için Zn, 6-TiO₂ için Co ve 7-TiO₂ için Ti) metale ait pikler gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki tüm Pc-TiO₂ nanokompozitleri ftalosiyanın ihtiva etmektedir.



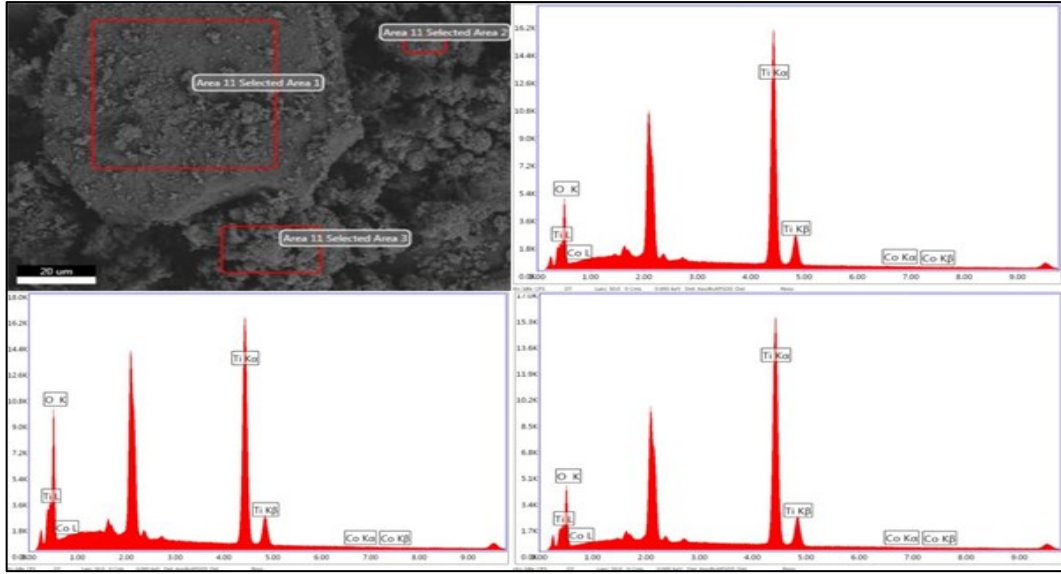
Şekil 6.121 Saf TiO_2 'nin EDX spektrumları

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



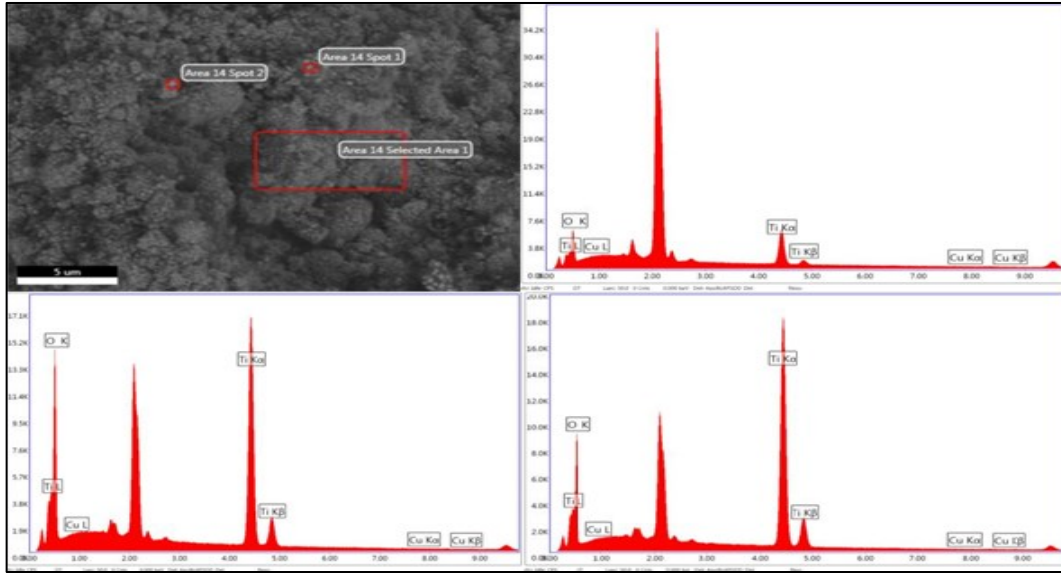
Şekil 6.122 1- TiO_2 nanokompozitinin EDX spektrumları

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.



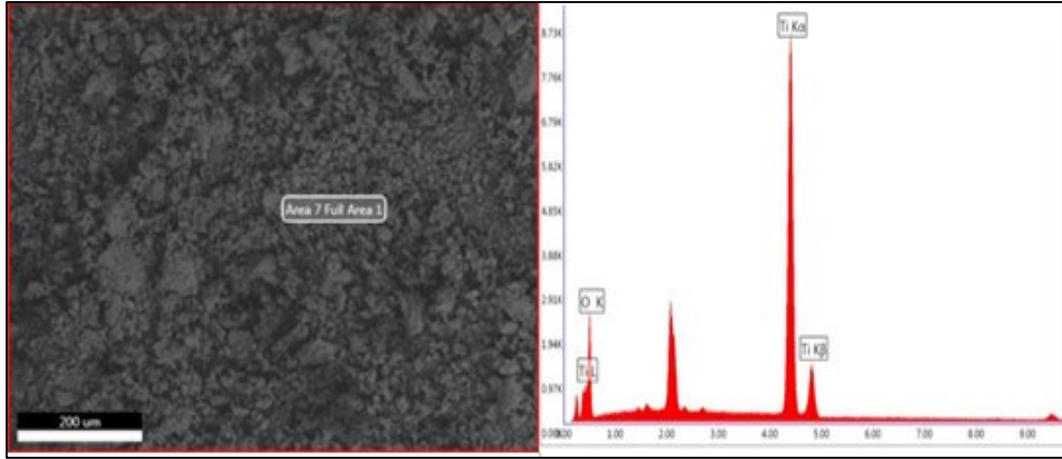
Şekil 6.123 2-TiO₂ nanokompozitinin EDX spektrumları

2-TiO₂'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 TiO₂ partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



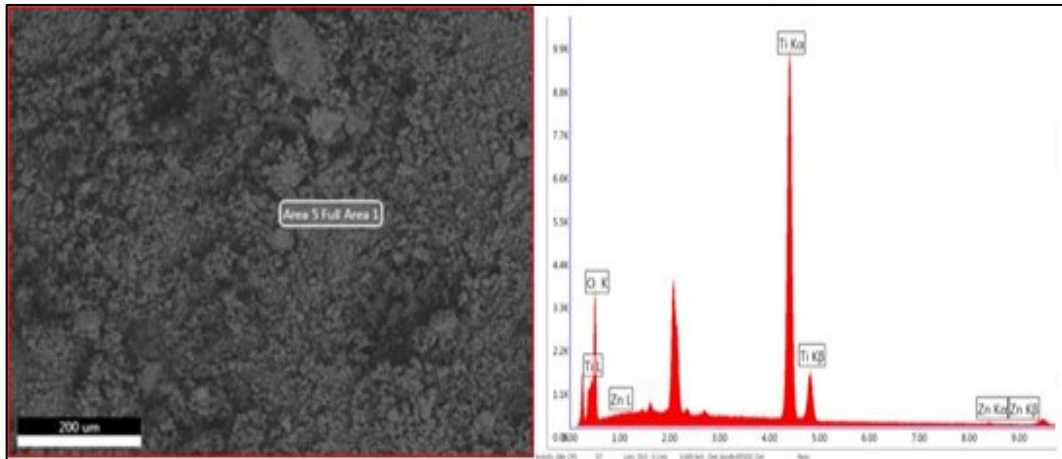
Şekil 6.124 3-TiO₂ nanokompozitinin EDX spektrumları

3-TiO₂'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 TiO₂ partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



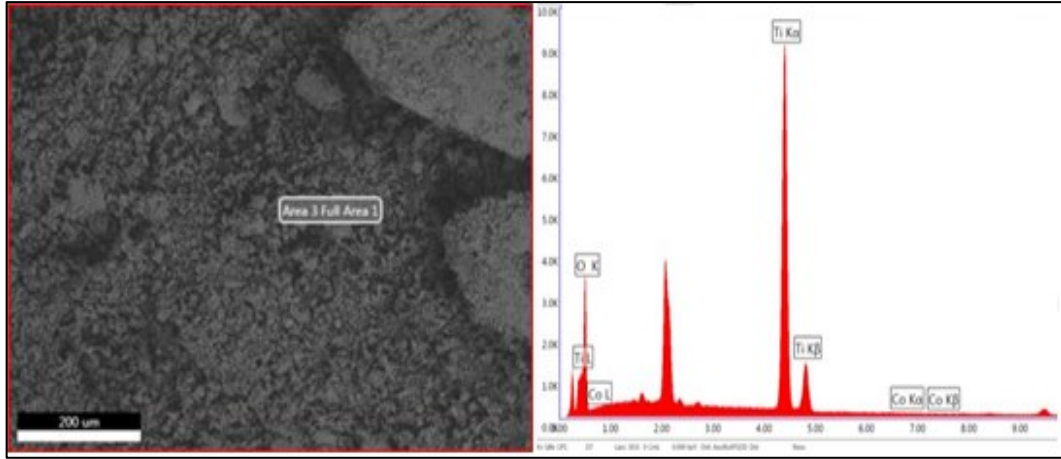
Şekil 6.125 4-TiO₂ nanokompozitinin EDX spektrumları

4-TiO₂'ye ait analiz sonucunda yapıda Ti ve O elementleri tespit edildi (4-TiO₂'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, farklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



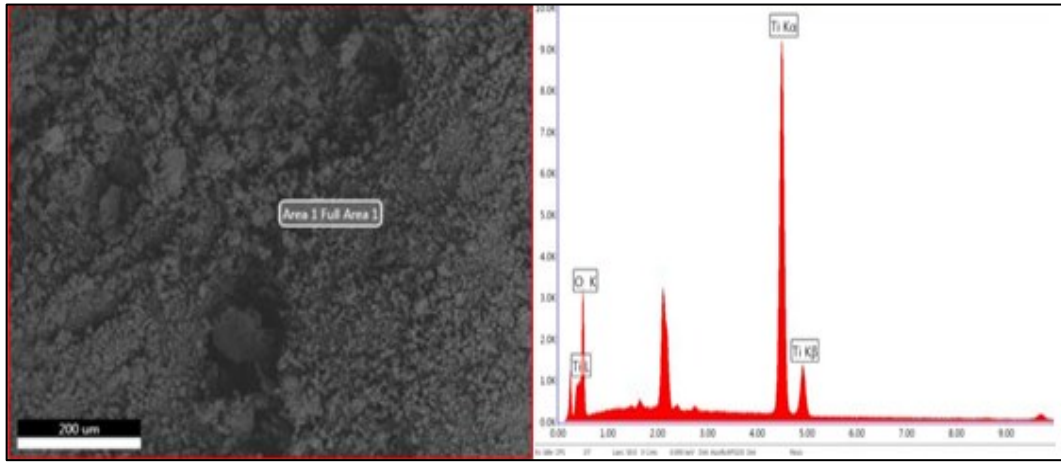
Şekil 6.126 5-TiO₂ nanokompozitinin EDX spektrumları

5-TiO₂'ye ait analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Zn elementi varlığı da tespit edildi (5-TiO₂'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, farklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.



Şekil 6.127 6-TiO₂ nanokompozitinin EDX spektrumları

6-TiO₂'ye ait analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Co elementi varlığı da tespit edildi (6-TiO₂'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, farklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.

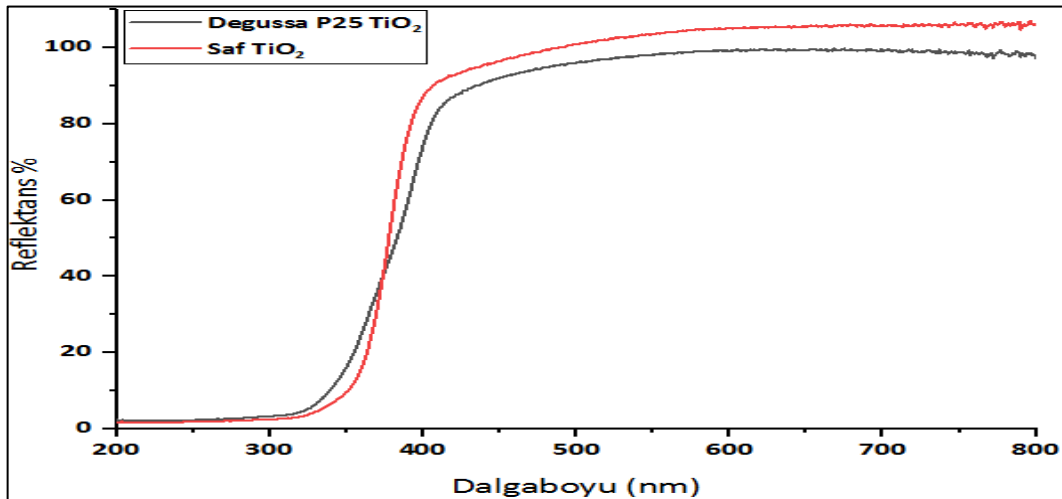


Şekil 6.128 7-TiO₂ nanokompozitinin EDX spektrumları

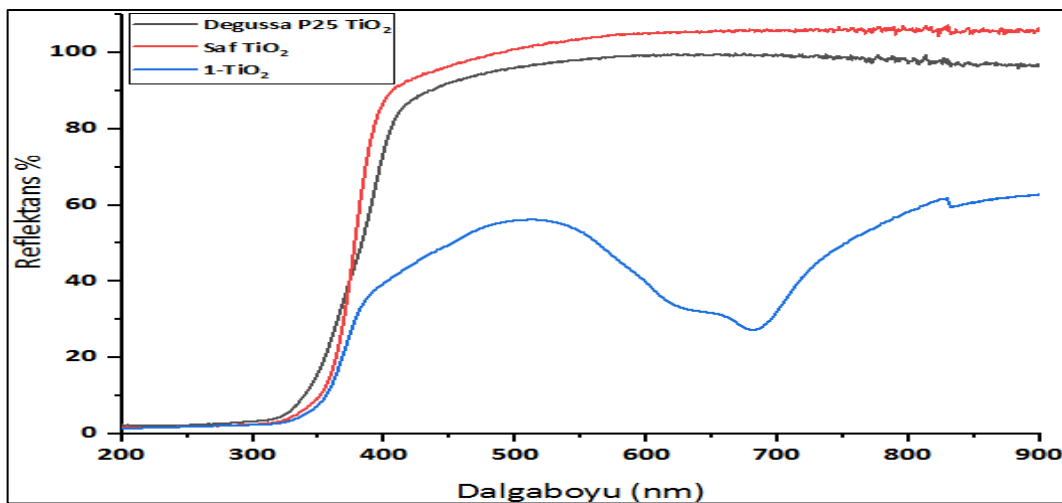
7-TiO₂'ye ait analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri tespit edildi (7-TiO₂'ye ait EDX görüntüsünde tüm bölge tarandı, farklı noktalar seçilmedi). Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılım göstermektedir.

6.4.5 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin UV-DRS Analizleri

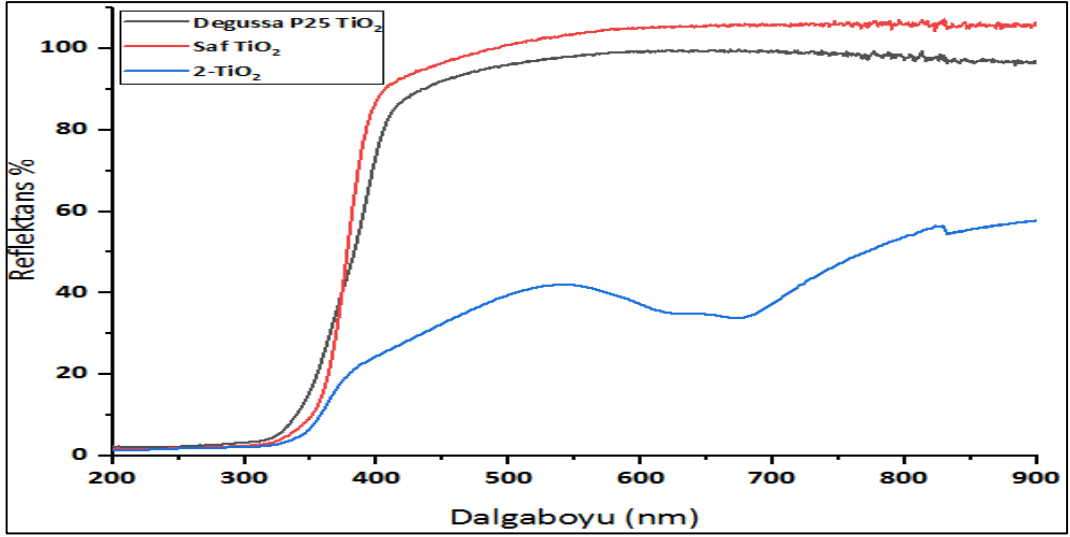
Sentezlenen saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin ışığı soğurma özelliklerinin incelenmesi amacıyla UV-DRS spektroskopisi kullanılarak analizler yapıldı ve elde edilen spektrumlar aşağıda yer almaktadır. Saf TiO₂ görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon göstermez, bu durum TiO₂'nin band enerjisinin büyük olmasından kaynaklanmaktadır (3,2 eV). Tüm Pc-TiO₂ nanokompozitlerin UVDRS spektrumları incelendiğinde, saf TiO₂'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 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine dayandırılır [345]. Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin görünür bölgede ışık absorplama yeteneğinin artması ile hazırlanan nanokompozitler görünür bölge ışığına duyarlı hale geldiği söylenebilir.



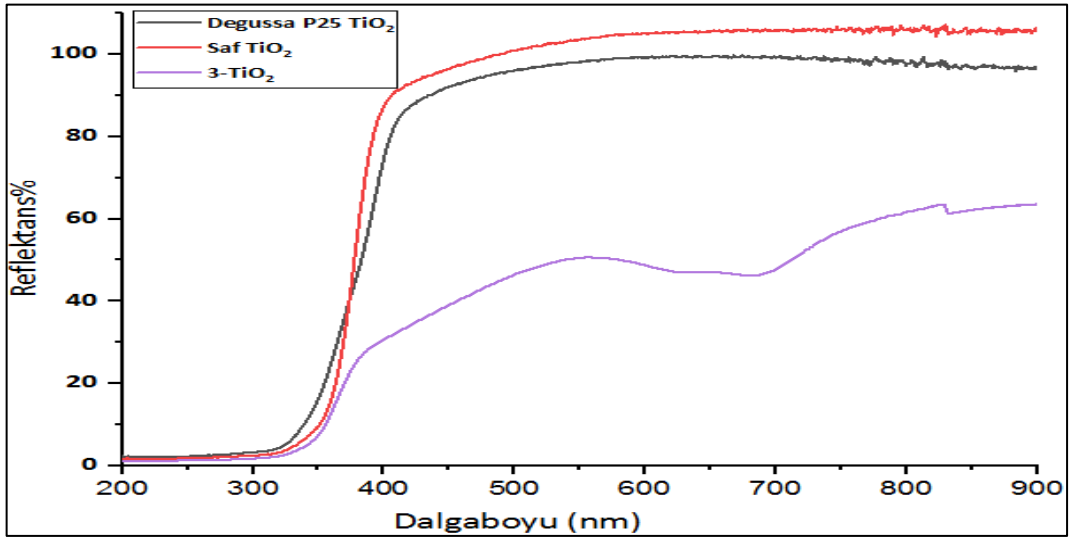
Şekil 6.129 Degussa P-25 ve Saf TiO₂'nin UVDRS spektrumları



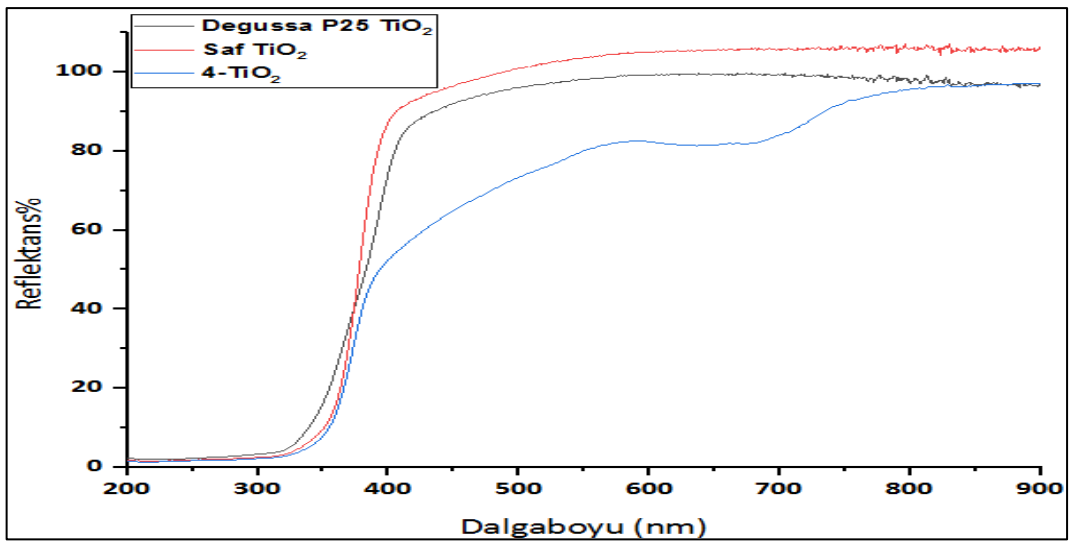
Şekil 6.130 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 1-TiO₂ nanokompozitinin UVDRS spektrumları



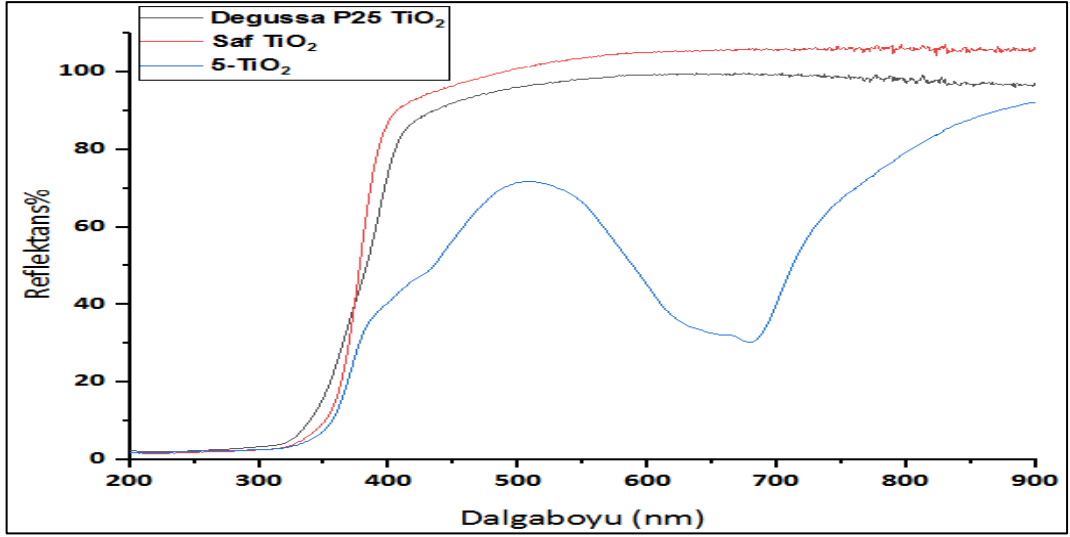
Şekil 6.131 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 2- TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



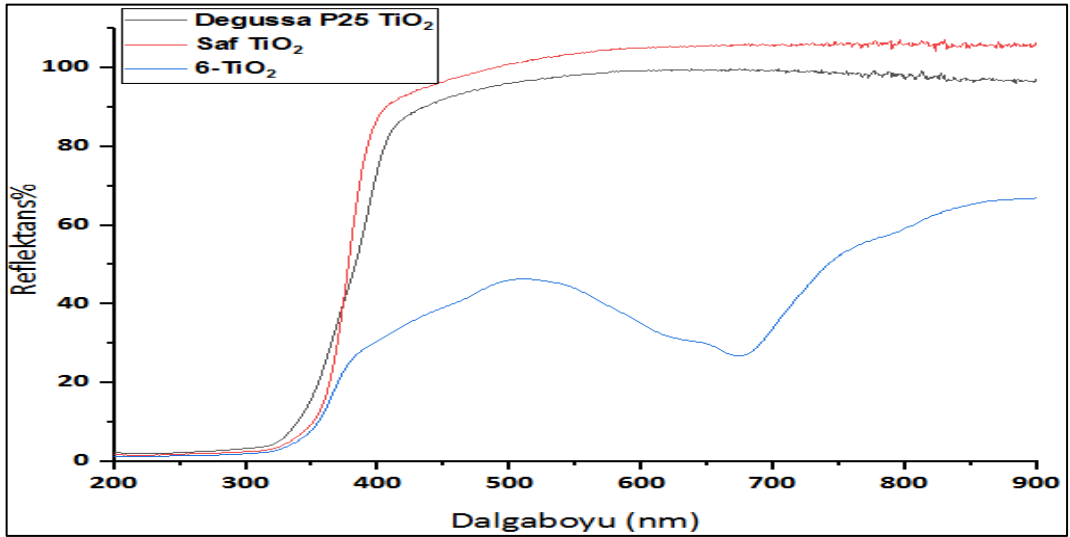
Şekil 6.132 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 3- TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



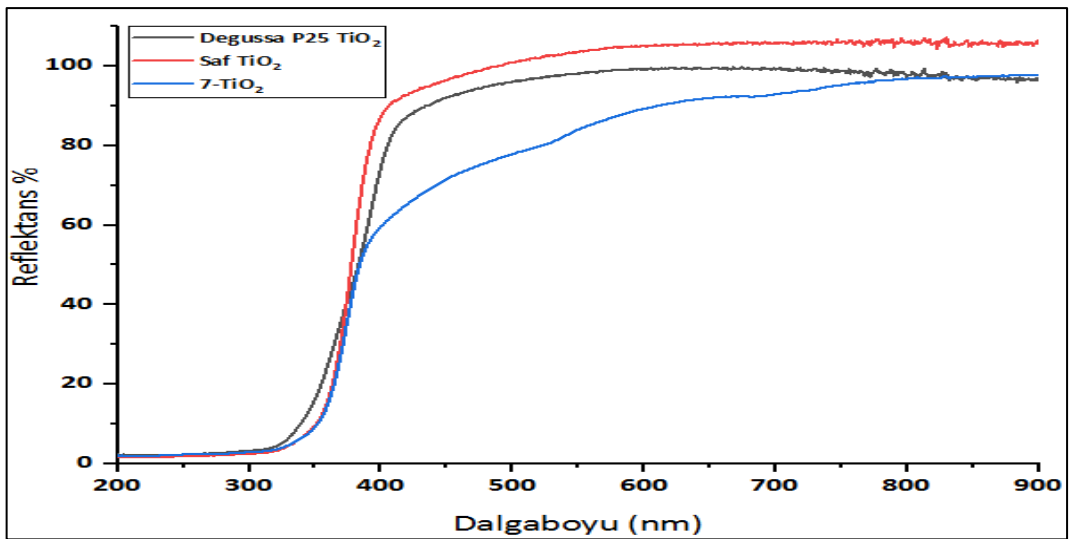
Şekil 6.133 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 4- TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



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

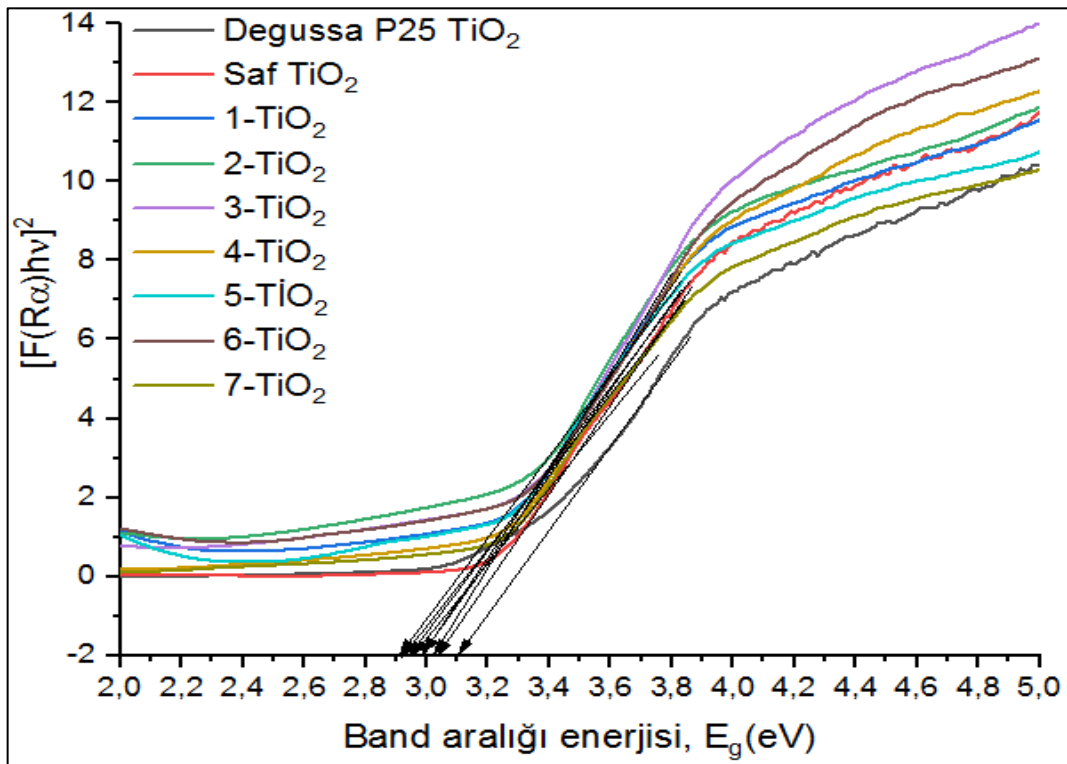


Şekil 6.135 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve 6- TiO_2 nanokompozitinin UVDRS spektrumları



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

Sentezlenen tüm Pc-TiO₂ nanokompozitlerin UVDRS spektrumları kullanılarak bant boşluk enerjileri hesaplandı (Şekil 6.137). Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen tüm Pc-TiO₂ nanokompozitlerin bant boşluk enerjilerinin saf TiO₂'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 absorbands-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-TiO₂ nanokompozitlerin kristal boyutları ve faz bileşimleri birbirlerine çok yakındı, bu nedenle bant boşluk enerji değerleri de birbirlerine yakın çıktı. Sentezlenen tüm Pc-TiO₂ nanokompozitlerinin bant boşluk enerjilerinin saf TiO₂'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 TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerinin Kubelka-Munk fonksiyonuna dönüştürülmüş eğrileri

Çizelge 6.5 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve Pc-TiO₂ 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 TiO₂ ve Pc-TiO₂ nanokompozitlerin bant boşluk enerjilerini yer almaktadır. Çizelge 6.5’de yer alan değerler incelendiğinde görülmektedir ki, saf TiO₂’nin bant boşluk enerjisi anataz TiO₂’nin bant boşluk enerjisi ile hemen hemen aynı değere sahiptir. Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin bant boşluk enerjileri ise saf TiO₂’ye göre daha düşük çıkmıştır. En düşük bant boşluk enerjisine 5-TiO₂ (2,77 eV) nanokompoziti sahipken, en yüksek bant boşluk enerjisine ise 6-TiO₂ (3,02 eV) nanokompoziti sahiptir. Diğer Pc-TiO₂ nanokompozitleri ise bu iki nanokompozitin bant boşluk enerjileri arasında bir değere sahiptir. Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin bant boşluk enerjilerinin düşmesi görünür bölge dalgaboyuna sahip ışık ile aktivasyonunun sağlanabileceği sonucunu ortaya koymaktadır.

6.4.6 TiO₂ ve Pc-TiO₂ Nanokompozitlerin BET Yüzey Alan Analizleri

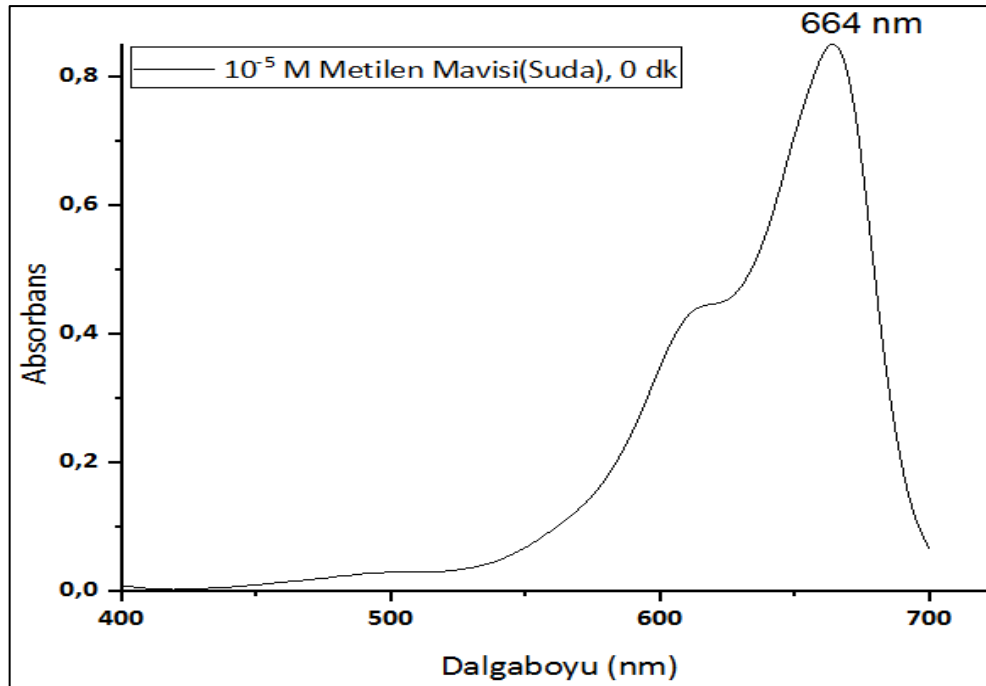
Sentezlenen tüm Pc-TiO₂ nanokompozitler ile saf TiO₂’nin yüzey alan özelliklerinin belirlenmesi için BET (Brunauer–Emmett–Teller) tekniği kullanıldı. Yüzey alanı analizi gerçekleştirilecek numune ilk olarak vakum altında 200 °C’de 12 saat boyunca gazdan giderme (degas işlemi) işlemine tabi tutuldu. Sonrasında 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-TiO₂ nanokompozitlerinin yüzey alanlarının saf TiO₂’den yüksek çıkması

fotokatalitik süreçte nanokompozitlerin katalizör olarak daha etkin rol alacaklarının göstergesidir. Sentezlenen fotokatalizörlerin gözenek hacimlerinin saf TiO₂'ye kıyasla azalması ise hidrotermal metot ile sentezlenen fotokatalizörde ftalosiyanın komplekslerinin gözenekleri kısmen kapatarak gözenek hacminin düşmesine neden olduğu ile açıklanabilir.

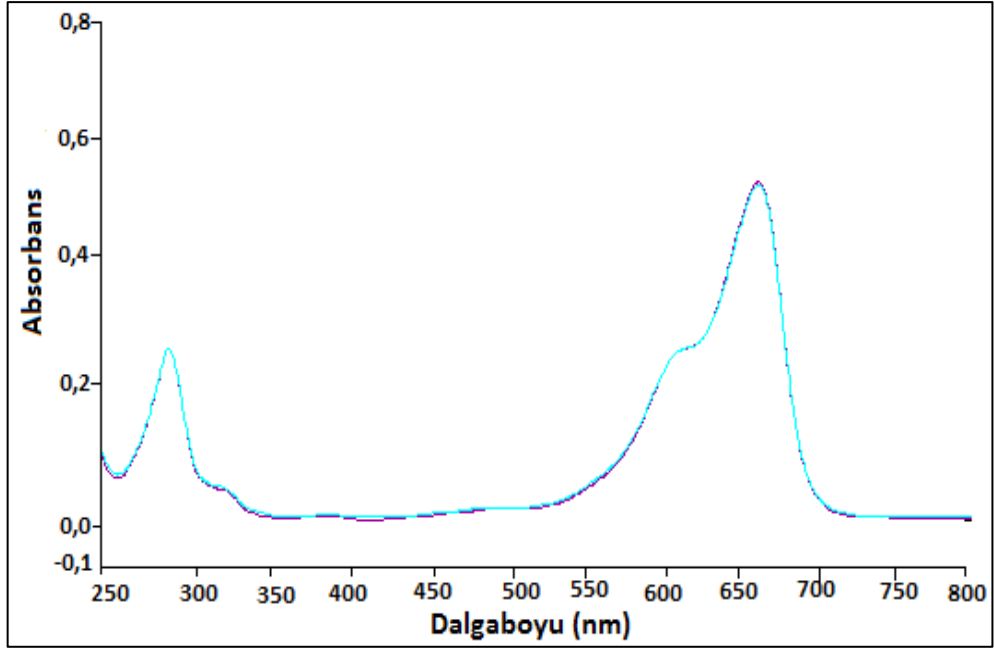
Çizelge 6.6 Sentezlenen Pc-TiO₂ nanokompozitlerin ve saf TiO₂'nin BET analiz sonuçları

Fotokatalizör	S _{BET} Yüze 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-TiO₂ Nanokompozitler İle Organik Molekülün Fotoparçalanma Çalışması

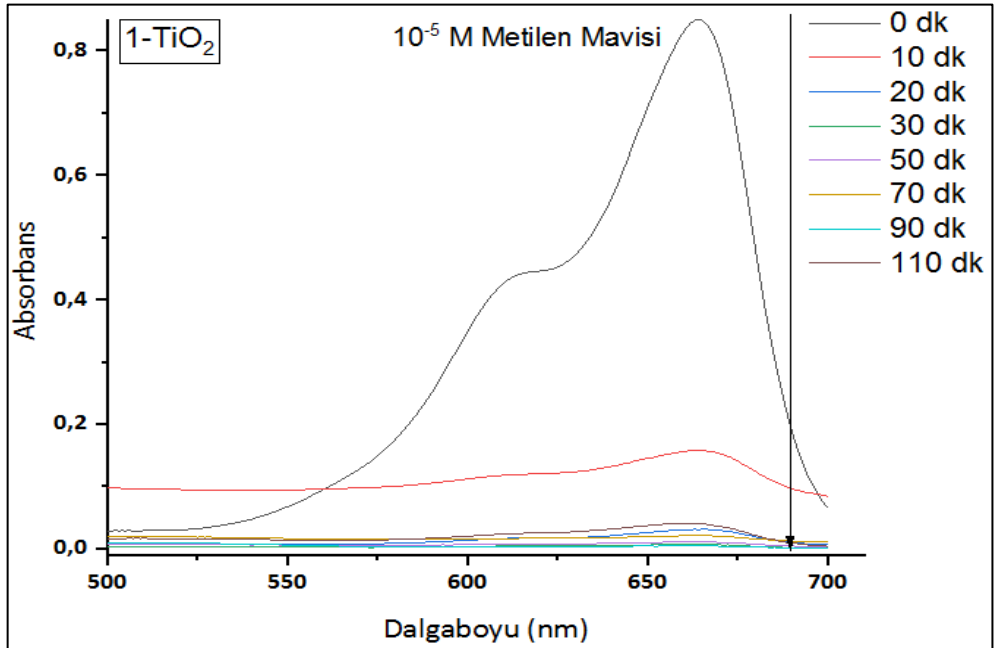


Şekil 6.138 Metilen mavisinin 10⁻⁵ M sulu çözeltisinin UV-Vis spektrumu



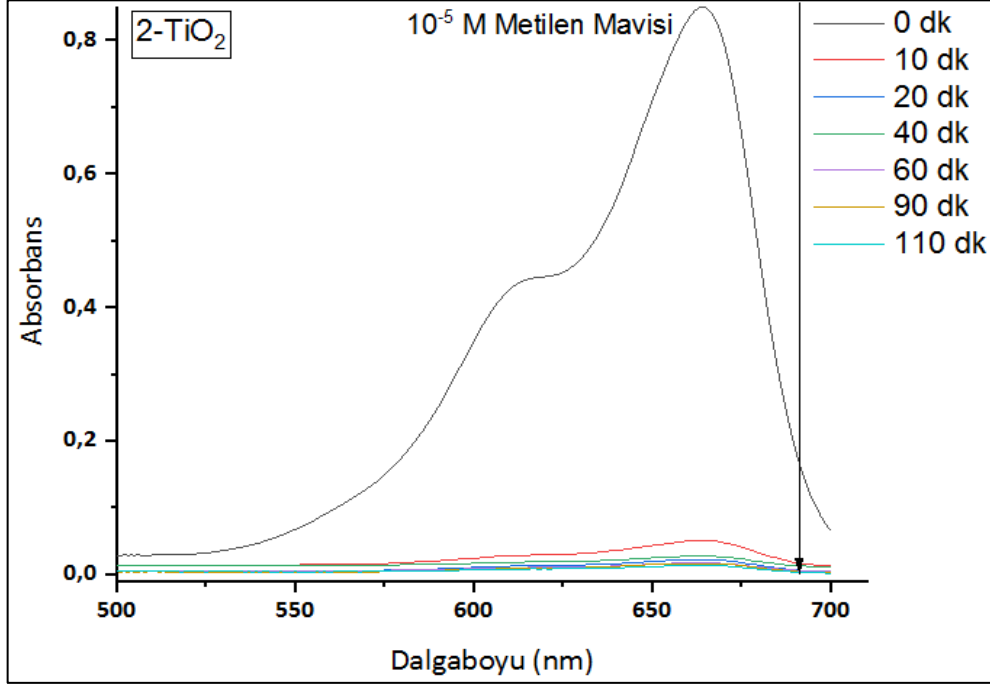
Şekil 6.139 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına Saf-TiO₂ etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.139 incelendiğinde metilen mavisinin görünür ışık etkisi ile derişiminin zamanla değişmediği görülmektedir. Yüksek band enerjisine sahip (3.2eV) olan saf TiO₂'in görünür bölgede fotokatalitik aktiviteye sahip olmadığı böylelikle doğrulandı.



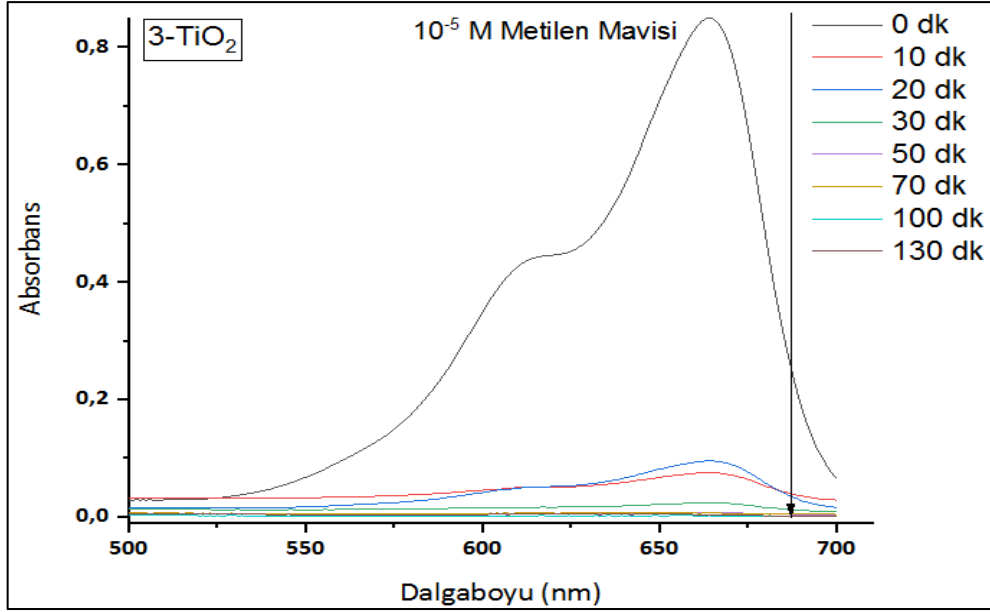
Şekil 6.140 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 1-TiO₂ fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.140 incelendiğinde 1-TiO₂ fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın duyarlılaştırılması ile TiO₂ band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO₂ nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



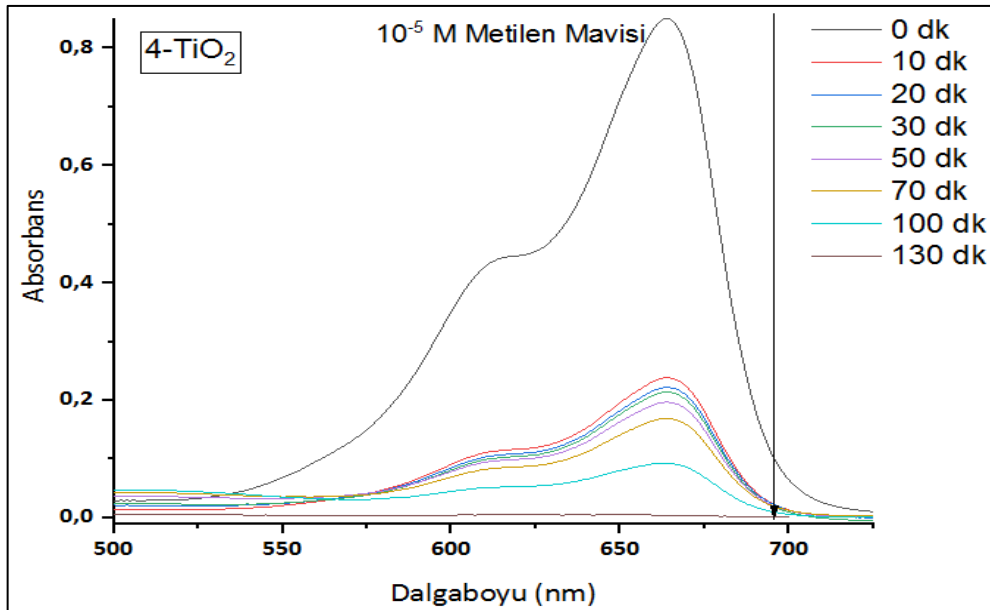
Şekil 6.141 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 2-TiO₂ fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.141 incelendiğinde 2-TiO₂ fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın duyarlılaştırılması ile TiO₂ band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO₂ nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



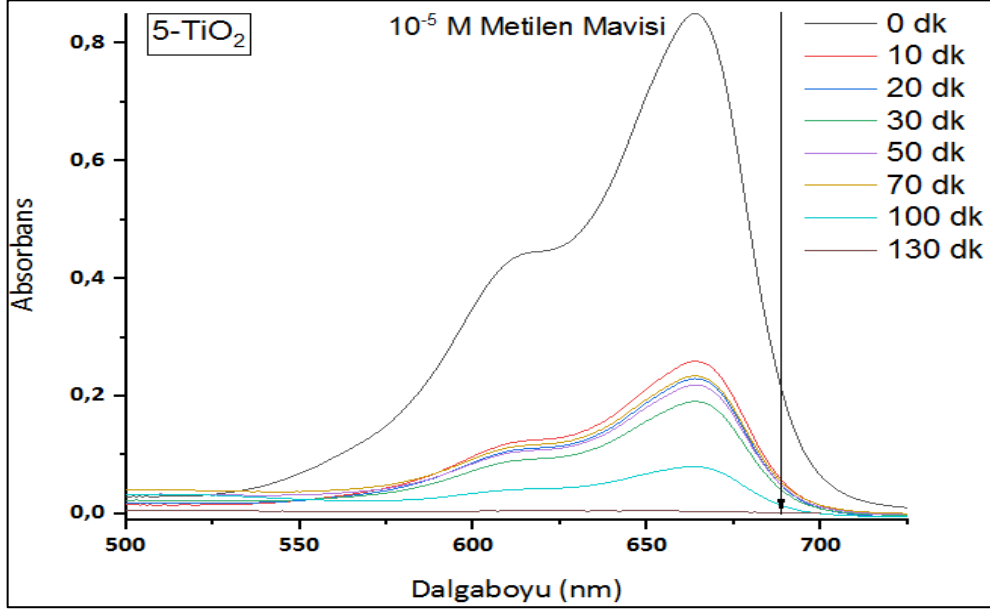
Şekil 6.142 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 3-TiO₂ fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.142 incelendiğinde 3-TiO₂ fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın duyarlılaştırılması ile TiO₂ band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO₂ nanokompoziti ile metilen mavisinin parçalanması gerçekleştirildi.



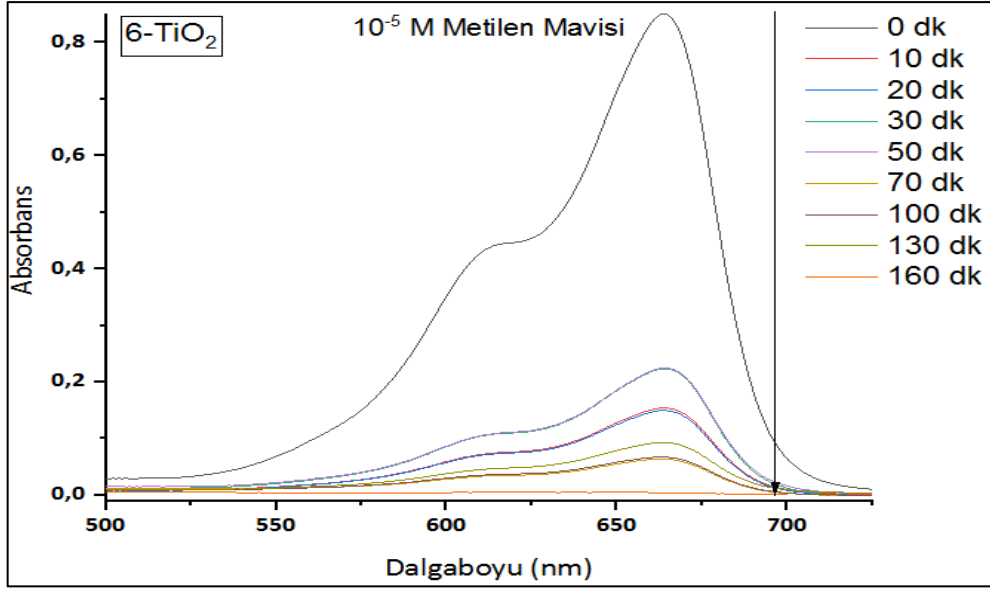
Şekil 6.143 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 4-TiO₂ fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.143 incelendiğinde 4-TiO₂ fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın duyarlılaştırılması ile TiO₂ band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO₂ nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



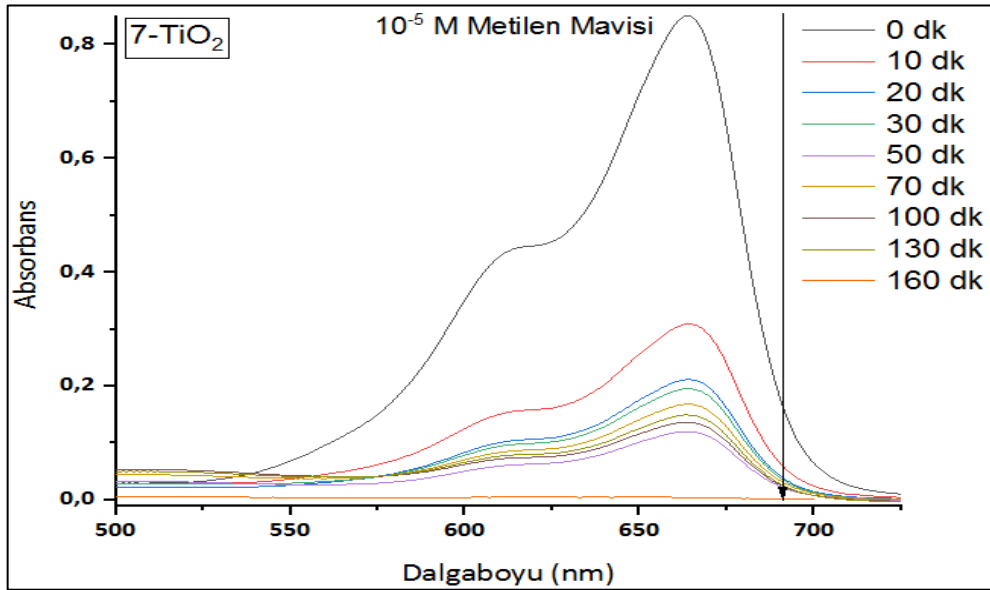
Şekil 6.144 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 5-TiO₂ fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.144 incelendiğinde 5-TiO₂ fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın duyarlılaştırılması ile TiO₂ band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO₂ nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.



Şekil 6.145 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 6-TiO₂ fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.145 incelendiğinde 6-TiO₂ fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın duyarlılaştırılması ile TiO₂ band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO₂ nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.

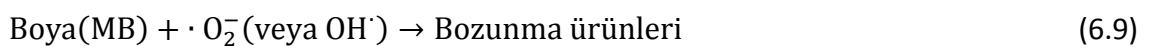
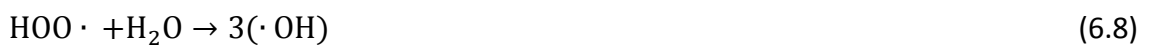


Şekil 6.146 Metilen mavisinin görünür bölgede parçalanmasına 7-TiO₂ fotokatalizörünün etkisinin zamanla değişimi

Şekil 6.146 incelendiğinde 7-TiO₂ fotokatalizörünün görünür bölge ışık etkisi ile metilen mavisi üzerinde parçalama etkisine sahip olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın duyarlılaştırılması ile TiO₂ band enerjisi görünür ışık etkisi ile aktive olacak seviyeye düşürülmüş ve böylelikle Pc-TiO₂ nanokompoziti ile metilen mavisi parçalanması gerçekleştirildi.

Pc-TiO₂ nanokompozitlerin fotokatalitik etkileri birçok parametre tarafından etkilenir. Bu etkiler arasında; TiO₂ yüzeyine adsorbe olan Pc miktarı, Pc-TiO₂ nanokompozitlerin yüzey alanları, kristal boyutu ve yapısı, bant boşluk enerjisi bulunmaktadır. Çok sayıda etki mekanizması nedeniyle, sentezlenen Pc-TiO₂ fotokatalizörlerinin fotokatalitik etkilerini tek bir etkene bağlayarak açıklamak pek mümkün değildir. Metilen mavisinin görünür ışık altında Pc-TiO₂ fotokatalizörleri ile parçalanmasına dair veriler incelendiğinde benzer sonuçlarla karşılaşılması fotokatalizörlerin yapısal olarak hemen hemen benzer özellikler sergilemesinden kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyanın kompleksinin temel hal elektronları foton absorplayarak uyarılır ve TiO₂'in iletme bandına aktarılır. Bunun sonucunda, son derece reaktif hidroksit (OH•) ve süperoksit (•O₂⁻) radikal iyonları TiO₂ yüzeyinde meydana gelir. Oluşan bu reaktif oksijen türleri organik moleküller ile reaksiyona girerek parçalanmalarını sağlar.



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] Dharni, 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). "TiO₂ 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 Cassar, L., International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials–TDP, RILEM Publications, Florence.
- [12] Cassar, L., Beeldens, A., Pimpinelli, N. ve Guerrini, G., (2007). "Photocatalysis of cementitious materials", eds. Baglioni, P. ve Cassar, 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 Guillard, 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 Guillard, 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. Chem. Soc.*, 0:1031-1033.
- [38] Şener, M. K., Gül, A. ve Koçak, M. B., (2003). "Synthesis of tetra (tricarboxy) 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 phthalocyanines 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., Bliiek, 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 ($\text{CuN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$) 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 analogues", 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 phthalocyanines", *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 Guillard, 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 Chem. (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), $Bi_2(Pc)_3$ ", *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 (III) 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 $[Pc_2Ti](I_3) 0.66'$ ", *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}(CINP)_{3.5}(CINP=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-butylphthalocyaninatonicel (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) phthalocyaninatonicel (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 on Hemiporphyrazines 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. ve Lever, 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 phthalocyanine 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., Donnadiou, 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-dichlorophenoxyacetic 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂-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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ coatings prepared by sputtering deposition", Journal of materials processing technology, 192:60-67.
- [207] Kang, M., (2005). "The superhydrophilicity of Al-TiO₂ nanometer sized material synthesized using a solvothermal method", Materials Letters, 59(24-25):3122-3127.
- [208] Wahj, R. K., Liu, Y., Falkner, J. C. ve Colvin, V. L., (2006). "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ 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 TiO₂ 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-TiO₂", 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 TiO₂", Applied Catalysis B: Environmental, 51(1):67-76.
- [213] Mishra, T., (2008). "Anion supported TiO₂-ZrO₂ 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/TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ by hydrolysis of titanium alkoxides", *Microelectronic Engineering*, 66(1-4):95-101.
- [217] Huang, H. ve Yao, X., (2005). "Preparation and characterization of rutile TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ nanoparticles", *Materials Science and Engineering: A*, 344(1-2):209-214.
- [231] Sugimoto, T., Zhou, X. ve Muramatsu, A., (2003). "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 4. Shape control", *Journal of Colloid and Interface Science*, 259(1):53-61.
- [232] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. ve Grimes, C. A., (2006). "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ 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 macroscopic systems 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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., Krayner, 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 Lier, 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-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 Woëhrle, 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 Erdoğan, 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., Erdoğan, 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-TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ aimed towards visible light applications and its correlation with vacancy-type defects history and transformation", Journal of Physics D: Applied Physics, 51(4):045107.

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., Erdoğan, 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., Erdoğan, 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.