

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FTALOSİYANİNLE KAPLANMIŞ TİTANYUMDİOKSİDİN
FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Yaghub MAHMIANI

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MAYIS 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FTALOSİYANİNLE KAPLANMIŞ TİTANYUMDİOKSİDİN
FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Yaghub MAHMIANI

(509092221)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet GÜL

MAYIS 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092221 numaralı Doktora Öğrencisi Yaghub MAHMIANI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FTALOSİYANİNLE KAPLANMIŞ TİTANYUMDİOKSİDİN FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Sevgili Monireh'e ve Saygıdeğer Babama,

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince bana yol gösteren, bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmamın sonuçlanmasında büyük emeği olan, anabilim dalının olanaklarından yararlanmamı sağlayan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e, Değerli bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK ve Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN ve Prof. Dr. Esin HAMURYURDAN ve Prof. Dr. Zehra ALTUNBAŞ BAYIR'a, Çalışmalarım süresince yardımlarıyla beni sürekli destekleyen, değerli arkadaşlarım Sayın Doç. Dr. Altuğ Mert Sevim ve Sayın Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a, Çalışmalarım sırasında bilgilerinden yararlandığım Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Öğretim Üyelerine, Çalışmalarım sırasında bana her türlü yardımda bulunan, doktora çalışmamı yürütmemde arkadaşlıklarını esirgemeyen Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma, Çalışmalarımın bir kısmını çevre bölümünde yürütmemde her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a, İTÜ Maden Fakültesi'nden Mehmet Sabri ÇELİK'e ve öğrencilerine, ayrıca Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden Hilmi ÜNLÜ ve öğrencilerine, son olarak çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen değerli eşime, sevgili anneme, babama, kardeşlerime ve tüm aileme ve sevdiklerime teşekkür ederim.

MAYIS 2016

Yaghub MAHMIANI

Yüksek Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Tetrapirolik Makrohalkalar	3
2.2 Ftalosiyeninler.....	4
2.3 Ftalosiyeninlerin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Bileşikler	5
2.4 Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri.....	7
2.5 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması	11
2.6 Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu	13
2.7 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	14
2.8 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları.....	16
2.8.1 Boya ve pigment	16
2.8.2 Moleküler yarıiletken	17
2.8.3 Fotodinamik terapi	17
2.8.4 Elektrokromik görüntüleme	18
2.8.5 Optik veri depolama.....	19
2.8.6 Non-lineer optik	19
2.8.7 Sıvı kristaller	20
2.8.8 Katalizörler.....	20
3. FOTOKATALİZÖRLERE GİRİŞ.....	23
3.1 Fotokatalizörlerde Kuramsal Temeller	23
3.1.1 Fotokatalizör	23
3.1.2 Homojen ve heterojen fotokatalizörler.....	24
3.1.3 Bant teorisi – iletken, yarı iletken ve yalıtkan.....	24
3.1.4 TiO ₂ 'nin yapısı	27
3.1.5 TiO ₂ 'nin fotokatalitik mekanizması.....	29
3.1.6 Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler.....	32
3.1.7 Sentezlenen TiO ₂ taneciklerinin kullanım şekilleri.....	40
3.1.8 Yarı iletken fotokatalizörlerin sentez yöntemleri.....	41
3.1.9 TiO ₂ yarı iletkenin kullanım alanları.....	48
3.2 Atık suların organik kirleticilerden arındırılması	51
4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	59
5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	61
6. DENEYSEL KISIM.....	63
6.1 4-Nitroftalimid Eldesi	63
6.2 4-Nitroftalamid Eldesi.....	63

6.3	4-Nitroftalonitril Eldesi	64
6.4	4-(karboksimetilsülfaniI)-ftalonitril (1)	64
6.5	3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit Eldesi (2)	65
6.6	4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit eldesi (3)	65
6.7	4-(3,4-Disiyanofenoksi)benzoik asit Eldesi (4)	66
6.8	2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil) ftalosiyaninato Zn (II); (5)	67
6.9	2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsulfanil)ftalosiyaninato Co (II); (6)	68
6.10	2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyaninato Zn (II); (7)	69
6.11	2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyaninato Co (II); (8)	70
6.12	2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Zn (II) ; (9)	71
6.13	2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyaninato Co (II); (10)	72
6.14	2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Zn (II); (11)	73
6.15	2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Co (II); (12)	74
6.16	TiO ₂ 'nin Optimum Miktar İle Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Üzerine Tutturulması.....	75
6.17	Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Optimum Derişiminin Tespiti	75
6.18	TiO ₂ / MPc Fotokatalizörlerin Hazırlanması	75
6.19	Fotokatalitik çalışmalar	76
6.20	GC-MS Çalışmalar	77
6.21	TiO ₂ /MPc Fotokatalizörlerin XRD Çalışmalar	77
6.22	TiO ₂ /MPc Fotokatalizörlerin Diffüz Reflektans (DRS) Çalışmaları	77
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	79
7.1	Ftalosiyanin Başlangıç Maddelerinin ve Ftalosiyaninlerin Eldesi	79
7.2	Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumları	81
7.3	Kızılötesi (IR) Spektrumları	82
7.4	¹ H-NMR Spektrumları	84
7.5	MPc/TiO ₂ Katalizörlerin IR Spektrumları.....	86
7.6	MPc/TiO ₂ Katalizörlerin Diffüz Reflektans Spektrumları (DRS).....	87
7.7	MPc/TiO ₂ Katalizörlerin XRD Spektrumları	88
7.8	4-CP'nin fotokatalitik bozunması	88
7.9	Fotokatalizörlerin Yeniden Kullanılması	95
7.10	Sonuç	96
	KAYNAKLAR.....	97
	EKLER.....	115
	ÖZGEÇMİŞ.....	175

KISALTMALAR

Ar	: Aromatik
CB	: İletkenlik Bandı
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DRS	: Diffuse Reflection Spectroscopy
ESR	: Elektron spin rezonans
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
ICI	: Imperial Chemical Industries
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
MPc	: Metalli ftalosiyanin
P	: Porfirin
Pc	: Ftalosiyanin
PcH₂	: Metalsiz ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik terapi
Pz	: Porfirazin
SHG	: Non lineer optikte ikinci harmonik nesil
THF	: Tetrahidrofur
THG	: Non lineer optikte üçüncü harmonik nesil
VB	: Değerlik bandı
UV-VIS	: Morötesi-görünür bölge
XRD	: X-Işını Diffraksiyon
TGA-Zn-Pc	: 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyaninato Zn (II); (5)
TGA-Co-Pc	: 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyaninato Co (II); (6)
3MKPA-Zn-Pc	: 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyaninato Zn (II); (7)
3MKPA-Co-Pc	: 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyaninato Co (II); (8)
4MKBA-Zn-Pc	: 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Zn (II) ; (9)
4MKBA-Co-Pc	: 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyaninato Co (II); (10)
4HBA-Zn-Pc	: 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Zn (II); (11)
4HBA-Co-Pc	: 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyaninato Co (II); (12)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metalli ftalosiyanınların katalitik reaksiyonlarından bazıları.....	21
Çizelge 7.1 : Elde edilen bileşiklere ait IR pikleri.....	83
Çizelge 7.2 : Mpc/ TiO ₂ / 4-CP fotokatalitik çalışmasında 4-CP'un parçalanma yüzdesi.	90
Çizelge 7.3 : Mpc/ TiO ₂ / (4-CP)×5 fotokatalitik çalışmasında 4-CP'un parçalanma yüzdesi.	91
Çizelge 7.4 : Bileşik (17,18)/ TiO ₂ / (4-CP)×50 & 300 fotokatalitik çalışmasında 4-CP'un parçalanma yüzdesi.	92
Çizelge 7.5 : MPC/ TiO ₂ kompozitlerinin 4-CP'nin fotokatalitik bozunmasında tekrar kullanımının ard arda beş çevrimde gösterilmesi.	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın yapıları.....	3
Şekil 2.2 : Ftalosiyanın temel başlangıç maddeleri.	6
Şekil 2.3 : Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanın oluşturmaya başlangıç maddeleri.....	7
Şekil 2.4 : Metalsiz ftalosiyanın (PcH ₂) sentez yöntemleri. (I-IV nolu yöntemler metin içerisinde açıklanmıştır).....	8
Şekil 2.5 : Metalli ftalosiyanın (PcM) sentez yöntemleri. (V-XIII nolu yöntemler metin içerisinde açıklanmıştır).....	8
Şekil 6.1 : 4-nitroftalimid eldesi.	63
Şekil 6.2 : 4-nitroftalamid eldesi.	63
Şekil 6.3 : 4-nitroftalonitril eldesi.....	64
Şekil 6.9 : 2,9,16, 23- tetrakis (karboksimetilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II); (6) eldesi.....	68
Şekil 6.10 : 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanimato Zn (II); (7) eldesi.	69
Şekil 6.11 : 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanimato Co (II); (8) eldesi.	70
Şekil 6.12 : 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Zn (II); (9) eldesi.....	71
Şekil 6.13 : 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II); (10) eldesi.	72
Şekil 6.14 : 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Zn (II); (11) eldesi.	73
Şekil 6.15 : 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Co (II); (12) eldesi.	74
Şekil 7.2 : 2 bileşiğindeki (3MKPA Lig.) hidrojenlerin numaralı gösterimi.....	84
Şekil 7.3 : 3 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralandırılması.....	85
Şekil 7.4 : 4 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralandırılması.....	85
Şekil 7.5 : 9 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralandırılması.....	86
Şekil 7.6 : 4-CP fotodegradasyona sırasında meydana gelen katalitik redoks sürecinin şematik gösterimi [208].	94
Şekil A.1 : 4-Nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu.	115
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin IR spektrumu.	116
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	117
Şekil A.4 : 1 bileşiğinin Kütle spektrumu.	118
Şekil A.5 : 5 bileşiğinin IR spektrumu.	119
Şekil A.6 : 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	120
Şekil A.7 : 5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	121
Şekil A.8 : 6 bileşiğinin IR spektrumu.	122
Şekil A.9 : 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	123
Şekil A.10 : 2 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	124
Şekil A.11 : 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	125
Şekil A.12 : 2 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.	126
Şekil A.13 : 7 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	127
Şekil A.14 : 7 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	128
Şekil A.15 : 8 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	129
Şekil A.16 : 8 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	130
Şekil A.17 : 3 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	131
Şekil A.18 : 3 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	132
Şekil A.19 : 3 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	133
Şekil A.20 : 9 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	134

Şekil A.21 : 9 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	135
Şekil A.22 : 9 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.	136
Şekil A.23 : 10 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	137
Şekil A.24 : 10 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	138
Şekil A.25 : 4 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	139
Şekil A.26 : 4 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	140
Şekil A.27 : 4 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.	141
Şekil A.28 : 11 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	142
Şekil A.29 : 11 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	143
Şekil A.30 : 12 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.	144
Şekil A.31 : 12 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	145
Şekil A.32 : Pc'ler için optimum derişğin tesbiti (4MKBA-Co-Pc).	146
Şekil A.33 : 5 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	147
Şekil A.34 : 6 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	148
Şekil A.35 : 7 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	149
Şekil A.36 : 8 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	150
Şekil A.37 : 9 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	151
Şekil A.38 : 10 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	152
Şekil A.39 : 11 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	153
Şekil A.40 : 12 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.	154
Şekil A.41 : bileşik 5/ TiO ₂ (0.1-0.2-0.3-0.4-0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1-2g) DMF'de Adsorpsiyon grafi ve UV-Vis Spektrumu.	155
Şekil A.42 : bileşik 6/ TiO ₂ (0,5- 0.1-0.2-0.25-0.3-0.4-0.5-1-2 g) DMF'de Adsorpsiyon grafi ve UV-Vis Spektrumu.	156
Şekil A.43 : bileşik 7/ TiO ₂ (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-0,9-1-2g) DMF'de Adsorpsiyon grafiği ve UV-Vis Spektrumu.	157
Şekil A.44 : bileşik 8/ TiO ₂ (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-0,9-1-2g) DMF'de Adsorpsiyon grafiği.	158
Şekil A.45 : bileşik 9/ TiO ₂ (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-0,9-1-2g) DMF'de Adsorpsiyon grafiği.	159
Şekil A.46 : bileşik 10/ TiO ₂ (0.1-0.2-0.3-0.4-0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1-2g) in DMF, Adsorpsiyon grafi ve UV-Vis Spektrumu.	160
Şekil A.47 : TiO ₂ , bileşik 13 ve bileşik 14 IR Spektrumları.	161
Şekil A.48 : TiO ₂ , bileşik 15 ve bileşik 16 IR Spektrumları.	162
Şekil A.49 : TiO ₂ , bileşik 17 ve bileşik 18 IR Spektrumları.	163
Şekil A.50 : TiO ₂ , bileşik 19 ve bileşik 20 IR Spektrumları.	164
Şekil A.51 : TiO ₂ , bileşik 13 ve bileşik 14 XRD Spektrumları.	165
Şekil A.52 : TiO ₂ , bileşik 15 ve bileşik 16 XRD Spektrumları.	166
Şekil A.53 : TiO ₂ , bileşik 17 ve bileşik 18 XRD Spektrumları.	167
Şekil A.54 : TiO ₂ , bileşik 19 ve bileşik 20 XRD Spektrumları.	168
Şekil A.55 : 4-klorofenol'un bileşik 13 ve bileşik 14 ile fotokatalitik bozunması.	169
Şekil A.57 : 4-klorofenol'un bileşik 17 ve bileşik 18 ile fotokatalitik bozunması.	171
Şekil A.58 : 4-klorofenol'un bileşik 19 ve bileşik 20 ile fotokatalitik bozunması.	172
Şekil A.59 : TiO ₂ , bileşik 17 ve bileşik 18 DRS Spektrumları.	173
Şekil A.60 : TiO ₂ , bileşik 19 ve bileşik 20 DRS Spektrumları.	174

FTALOSİYANİNLE KAPLANMIŞ TİTANYUMDİOKSİDİN FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

ÖZET

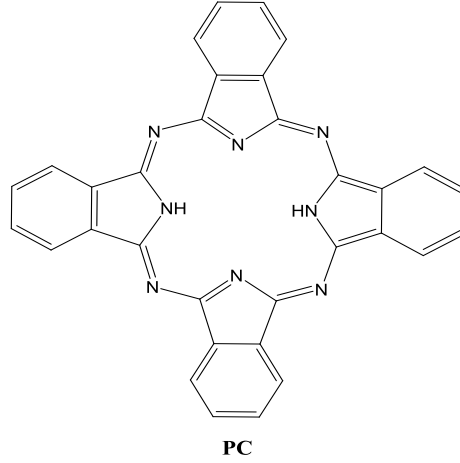
Son zamanlarda çevresel kirleticilerin geniş bir alana yayılması çevre için ciddi sorunlardan biri haline gelmiş ve çok büyük miktarlarda su, hava ve topraktaki kirliliğin arındırılmasını gerekli kılmıştır. Bu çalışmanın amacı, sudaki güç dekompoze olan organik kirleticilerin görünür ışık desteği ile bozunmalarını sağlamaktır. Görünür ışık ile çeşitli kirleticilerin bozunması genel olarak iki ana gruba ayrılmıştır. İlk grupta organik kirleticilerin fotooksidatif bozunmasını kolaylaştırıcı TiO_2 yarıiletkenler kullanılmaktadır. Bu işlemlerin ana amacı, atık suların arıtılması için görünür ışığın dalga boyu aralığını mümkün olduğu kadar genişletmektir. İkinci grup ise, TiO_2 yarıiletken kullanmadan organik kirleticilerin çeşitli yollarla bozunmasını içermektedir.

Günümüzde polikristalin TiO_2 numuneleri, etkili fotokatalitik sistemler olarak sudaki organik kirleticilerin parçalanması için kullanılmaktadır.

TiO_2 temelli fotokatalizörlerle sudaki çeşitli organik kirleticilerin oksidatif fotobozunması, ekonomik yararları ve çevre dostu özelliklerinden dolayı son yıllarda çok büyük ilgi çekmektedir. Ftalosiyaninler (Pc), çok çeşitli fenol türevlerinin oksidasyon reaksiyonu için fotokatalizör olarak kullanılmıştır.

1907’de, Braun ve Tcherniac, 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında çözünmeyen koyu renkli bir yan ürün olarak ftalosiyanin bileşiğini ilk kez sentezlemişlerdir. 1934 yılında, yaptıkları çalışmalarla ftalosiyaninlerin yapısını gerçek anlamda açıklayan ise Linstead ve grubu olmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen verilerle, hem halka boşluğunda farklı metaller içeren hem de periferik konumda değişik süstitüentler içeren çok sayıda metalli ve metallsiz ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir. Yüksek fotokararlılık ve ışık absorblama yeteneklerinden dolayı metal-ftalosiyaninler birçok reaksiyonlar için etkin fotohassaslaştırıcı ve katalizördür.

Karboksil süstitüentleri içeren ftalosiyaninler, TiO_2 gibi oksit yarı iletkenler üzerine hidroksillenmiş oksit yüzey ile kolay etkileşimleri nedeniyle adsorbe edilmeye yatkındırlar. Metalli ftalosiyaninler (MPc), görünür bölgede yüksek absorpsiyon katsayıları ile çok kararlı boyalardırlar. Metalli ftalosiyaninlerde, merkez metal atomunu değiştirerek bunların redoks yeteneklerini çeşitlendirmek mümkündür. Homojen çözelti ve misel sistemlerde karboksillenmiş metalli ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri daha önce incelenmiştir.

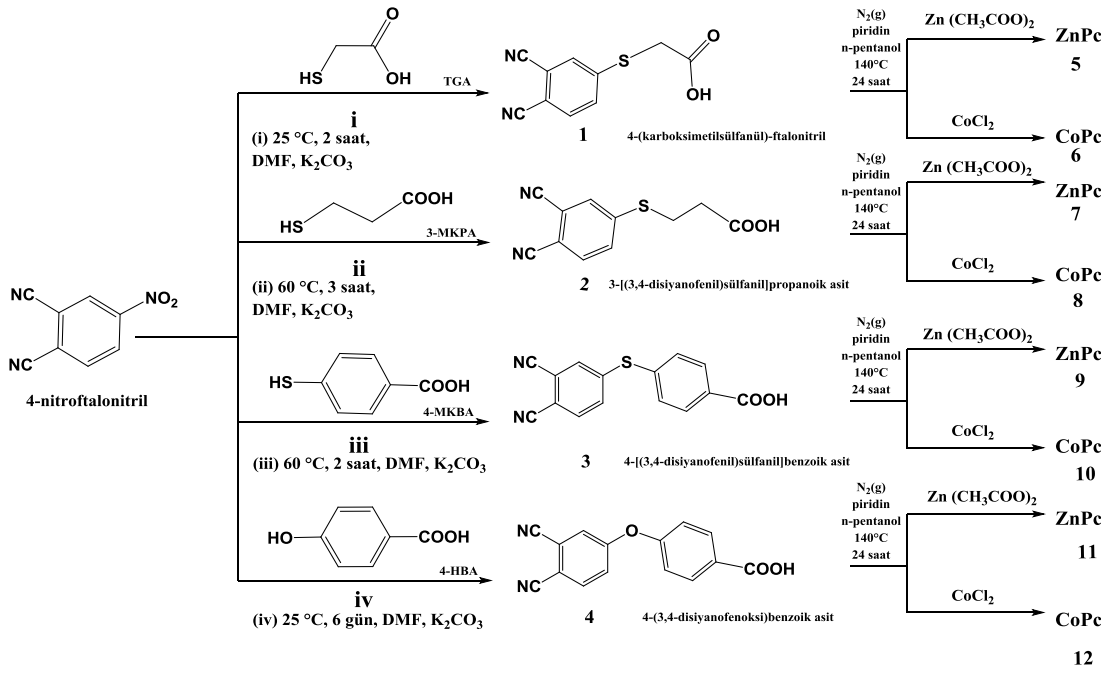


Şekil 1 : Ftalosiyanin bileşiği.

Ftalonitril, ftalik asit, ftalimid, ftalik anhidrit ve o-siyanobenzamid türevlerini başlangıç maddesi kullanarak ftalosiyaninler hazırlanabilir. Ftalik anhidritler maliyeti düşük olduğu için özellikle endüstriyel işlemlerde tercih edilmektedir.

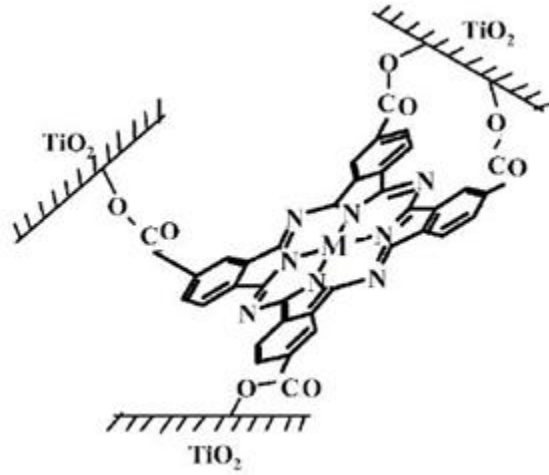
Fakat diğer yandan, ftalonitriller yüksek saflıkta reaksiyonlara neden olurlar ve maliyetleri genellikle yüksek olduğu için maliyetin önemli olmadığı, kalitenin önemli olduğu daha küçük ölçekli sentezlerde ve ileri teknoloji uygulamalarında kullanılırlar. Bunun ötesinde, ftalonitriller değişik sentetik yöntemlerle nispeten kolayca hazırlanabildiği ve diğer o-ftalik asit türevlerine göre siklotetramerizasyon reaksiyonları daha kolay ve ürün verimliliği daha iyi olduğu için, çoğu ftalosiyanin sentezi için genellikle tercih edilen başlangıç maddeleri olmuşlardır.

Çalışmanın ilk kısmında, 4-nitroftalonitril'in tiyoglikolik asit (TGA), 3-merkaptopropanoik asit (3-MKPA), 4-merkaptobenzoik asit (4-MKBA) ve 4-hidroksibenzoik asit (4-HBA) ile reaksiyonundan ftalosiyanin sentezi için kullanılacak başlangıç ligandları 4-(karboksimetilsülfanül)-ftalonitril (**1**) 3-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]propanoik asit (**2**), 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit (**3**) ve 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (**4**) literatüre göre elde edilmiştir.(Şekil 2). Çalışmanın bir sonraki aşamasında, **1** bileşiğinin $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$ ile tepkimelerinden literatürde de bulunan **5**, **6** metalli ftalosiyaninler, **2** bileşiğinin $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$ ile tepkimelerinden literatürde de bulunan **7**, **8** metalli ftalosiyaninler, **3** bileşiğinin $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$ ile tepkimelerinden literatürde de bulunan **9**, **10** metalli ftalosiyaninler ve **4** bileşiğinin $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$ ile tepkimelerinden literatürde de bulunan **11**, **12** metalli ftalosiyaninler elde edilmiştir. Uygulanan yöntem metal tuzları ile ilgili ftalonitril türevi başlangıç maddesinin (**1-4**), N_2 ortamında ve piridin gibi bir alkali varlığında, n-pentanol'de $140\text{ }^{\circ}C$ 'de 24 saat karıştırılması sonucu metalli ftalosiyaninler elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2 : Ftalosiyeninlerin ve ftalosiyanın sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılan ligandların sentezi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen çeşitli metalli ftalosiyanınların (MPc) TiO₂ yarıiletkenlere tutturulmasıyla, TiO₂-MPc kompozitleri (bileşik **13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19** ve **20**) elde edildi. Şekil 3 sentezlenen Pc'lerin TiO₂'nın yüzey alanına tutulma şeklini göstermektedir.



Şekil 3 : Sentezlenen TiO₂-MPc kompozitlerinin TiO₂'nın yüzey alanına tutunma şekilleri.

Bu çalışmanın son bölümünde ise sentezlenen TiO₂-MPc kompozitlerinin görünür ışık dalga boylarındaki fotokatalitik özellikleri, bu materyallerin bir fotoreaktör içerisinde kirleticilerle muamele edilmesiyle sudaki organik kirleticilerin 4-klorofenol (4-CP) bozunması takip edilerek incelendi.

Elde edilen tüm bileşikler için FT-IR, UV-Vis, EI-MS, ¹H-NMR, X-ışını kırınımı ve DR (diffuse reflectance) metodları kullanılarak spektroskopik ölçümler gerçekleştirildi.

Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis ve $^1\text{H-NMR}$ gibi spektroskopik yöntemlerle incelenmiş ve istenilen ürünlerin elde edildiği görülmüştür. UV-Vis spektrumlarında beklenildiği gibi B bandları 300-400 nm arasında, Q bandları 650-700 nm arasında görülmüştür. Metalsiz ftalosiyanınlerdeki Q bandları da yine beklenildiği gibi 650-700 nm arasında yarılmış bir şekilde görülmüştür. IR spektrumlarına bakıldığında, ftalonitril türevi başlangıç maddelerinde 2230-2240 cm^{-1} bölgesindeki CN grubuna ait keskin pikin ftalosiyanın bileşiklerinde yok olduğu görülmüştür. Karboksilik asit grubundaki OH hidrojeni dimerleşmeye yatkın olduğu için, OH grubuna ait pikler bazı bileşiklerin hem IR hem de $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında

görülemez. Ftalonitril türevi başlangıç maddeleri ve ftalosiyanınlerin aromatik

hidrojenlerine ilişkin kimyasal kaymalar $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 7,5-8,5 ppm arasında görülmüştür. Ftalonitril türevi başlangıç maddelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki kimyasal kaymalar pik şeklinde iken, ftalosiyanınlerin kimyasal kaymaları agregasyon miktarına göre band şeklinde çıkmıştır. XRD desenleri, TiO_2 'nin hassaslaştırma işlemi sonunda değişmediğini göstermektedir, böylece tutturma işleminin benzer çalışmalarda bildirilenler gibi TiO_2 'nin karakteristik kristal yapısının aynı kaldığını ortaya koymaktadır.

Fotokatalitik işlemlerin tümü 6 saat içerisinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik aktiviteler karanlıkta ve görünür ışık varlığında çalışılmıştır. Tüm örneklerde bu 6 saat'ın sonunda 4-klorofenolun, % 99 parçalandığı GC-MS ile gözlemlendi. Daha ayrıntılı bir çalışmada tüm MPC/ TiO_2 / 4-CP karışımları aynı yöntem üzere tekrar hazırlandı, benzer fotokatalitik işlemler gerçekleştirilirken farklı zaman aralığında (0, 5 dk, 10 dk, 15 dk, 20 dk, 25 dk, 30 dk, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat) fotokatalitik işlemi gerçekleşen ortamdan numune alındı ve parçalanan 4-klorofenol (4-CP)'ün miktarları GC-MS ile belirlendi. Sonuç olarak ftalosiyanın- TiO_2 kompozitleri kullanıldığında ilk 30 dakikada 4-klorofenolun, yaklaşık % 99 parçalandığı ve 30 dakikadan sonra sabitlendiği gözlemlenmiştir. Modifiye edilmemiş saf TiO_2 tozu görünür alan ışığında belirgin bir bozunma göstermemektedir, ancak hassaslaştırılmış TiO_2 tozları kullanıldığında fotokatalitik aktivitede belirgin bir artma ortaya çıkmaktadır. Foto-bozunma deneyinde 4-CP için karanlıkta yapılan deneyde, 360 dakika tutulduğunda ciddi bir bozunma gözlenmemiştir (sonuç % 3 civarında bulunmuştur). Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü TiO_2 'nin görünür ışık altında fotokatalitik olmadığını kanıtlamaktadır. Bu sonuçlara göre, TiO_2 yüzeyinde hassaslaştırıcı olarak MPC bulunduğunda ciddi ölçüde değişmektedir.

MPC'nin temel halindeki elektronlar foton soğurarak uyarılmakta ve TiO_2 'nin iletkenlik bandına aktarılmaktadır. Bu şekilde, hidroksit ve peroksit radikalleri gibi son derece aktif radikaller TiO_2 yüzeyinde oluşturulur ve fotoelektronlar ve elektron boşlukları birbirinden etkili şekilde ayrılır. Ayrıca, bilindiği gibi MPC türlerinin agregasyonu, iç dönüşümün artmasıyla uyarılmış triplet hal ömürlerini kısaltmaktadır ve foto-hassaslaşma etkinliğini düşürmektedir. Bunun sonucunda, TiO_2 yüzeylerine boyar maddelerin tek moleküllü olarak dağılması fotokatalitik aktiviteyi kolaylaştırmaktadır.

Sonuç olarak, 4-CP'nin ZnPc-TiO_2 ve CoPc-TiO_2 heterojen katalizörler varlığında Görünür bölge ışınına maruz bırakıldığında 4-CP'nin foto-degradasyonu yükseltildiği ve ilk 30 dakikada 4-CP hemen hemen tamamen bozunduğu gözlemlenmiştir.

PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF TITANIUM DIOXIDE COATED WITH PHTHALOCYANINE

SUMMARY

Recently, environmental contaminants spread over a wide area has become one of the most serious problems for the environment and requires treatment of a large amount of pollutants in water, air and soil. The goal of this work has been to realize degradation of organic pollutants in aqueous suspension with Visible light. Degradation of various pollutants assisted with Visible light have been broadly divided into two main categories. In the first category, TiO_2 semiconductors can be used to facilitate the photooxidative degradation of organic pollutants. A major aim of these treatments is to maximize the range of wavelength range in the Visible light region for wastewater treatment. In the second category, various ways of degrading organic pollutants without the use of TiO_2 semiconductor. In recent years polycrystalline TiO_2 samples have been used as effective photocatalytic systems for degradation of organic pollutants in water because of its economic benefits and environmental friendly nature.

Phthalocyanines (Pcs) have been used as photocatalysts for a large variety of oxidation reactions of phenol derivatives. In 1907, Braun and Tcherniac obtained phthalocyanine compound as a dark-coloured insoluble by-product in the preparation of 2-cyanobenzamide. In 1934, Linstead and his group clarified the structure of phthalocyanines after intensive research studies including X-ray diffraction. Afterwards, many research groups have prepared a big number of derivatives carrying different substituents in peripheral and non-peripheral positions together with different metals in the cavity. Due to their high photostability and ability to absorb light with high molar absorptivity, metal-phthalocyanines (MPcs) are productive photosensitizers and catalysts for many reactions. Carboxylated phthalocyanines are especially prone to be adsorbed onto TiO_2 type semiconductors due to interaction with the hydroxylated oxide surface. Metallophthalocyanines (MPc) are very stable dyes with high absorption coefficients in the Visible region. By changing the central metal ion, it is possible to vary their redox ability. The photophysical and photochemical properties of carboxylated MPcs in homogeneous solutions and in micellar systems have been studied previously in our laboratory.

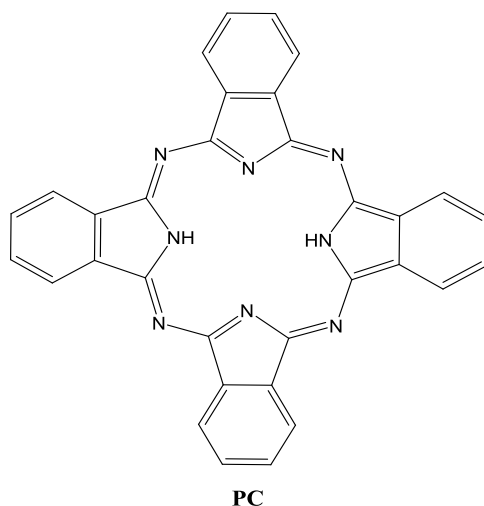


Figure 1 : Phthalocyanine compound.

A number of different precursors including phthalonitriles, phthalic acids, phthalic anhydrides, phthalimides and o-cyanobenzamides have been used in synthesizing phthalocyanine derivatives. Relatively cheaper phthalic acid derivatives are preferred in industrial processes. However, phthalonitrile derivatives might be chosen when high quality and high purity products of lower amount are required in high technological applications without taking the costs of the materials into account. Additionally, the possibility of obtaining them in a few steps and relative ease of the condensation when compared with phthalic acid derivatives will add to prefer phthalonitriles as precursors. In the first part of this work, four phthalonitrile derivatives were prepared starting from 4-nitrophthalonitrile : substitution of the nitro group with thioglycolic acid (TGA), 3-mercaptopropionic acid (3-MKPA), 4-mercaptopbenzoic acid (4-MKBA) or 4-hydroxybenzoic acid (4-HBA) gave four precursors namely, 4-(karboksimetilsülfanül)-ftalonitril (**1**), 3-[(3,4dicyanophenyl)sulfanyl]propanoic acid (**2**), 4-[(3,4- dicyanophenyl)sulfanyl]-benzoic acid (**3**) and 4-(3,4- dicyanophenoxy)benzoic acid (**4**). All of compounds were prepared as reported in the literature. In the next part of this work, cyclotetramerisation reaction of **1** in the presence of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ or CoCl_2 led to metallophthalocyanines **5**, **6**. Similarly, compounds **7**, **8** were prepared starting from **2**, compounds **9**, **10** from **3** and compounds **11**, **12** from **4** was prepared according to the literature. (Figure 2).

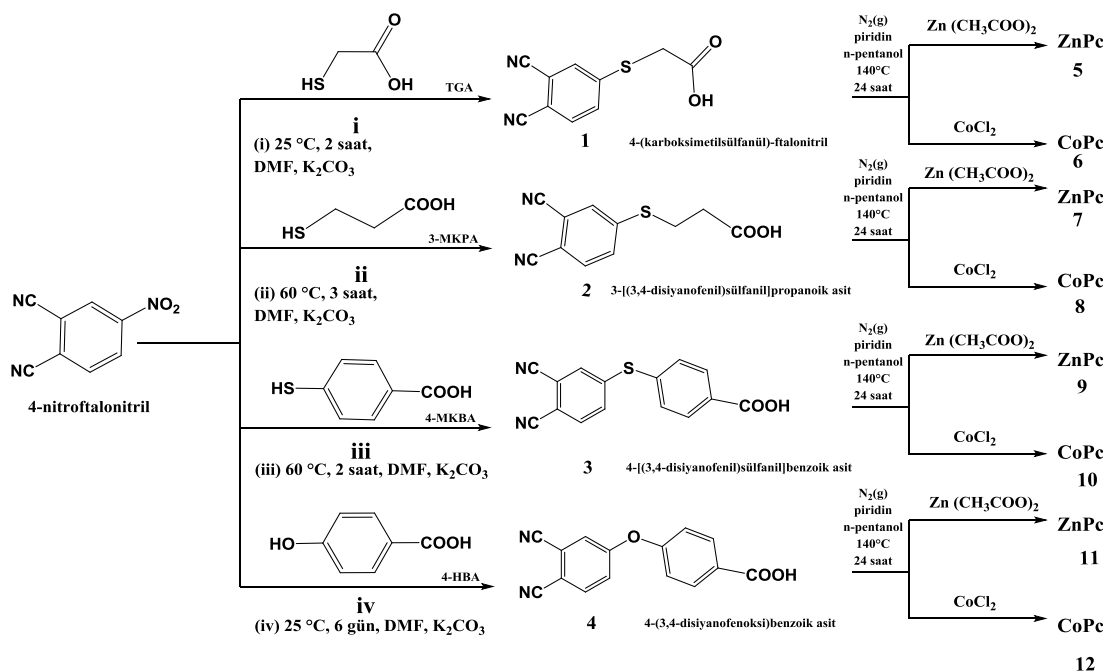


Figure 2 : Synthesis of the precursors for the production of phthalocyanine compounds.

In the second part of this work, towards the first category, TiO₂-MPC composites (compounds 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20) from treatment of TiO₂ with metallophthalocyanines (MPC) 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 or 12 were prepared (Figure 2).

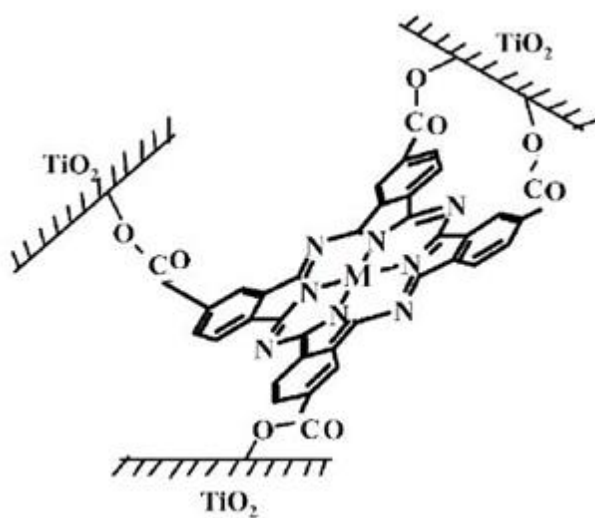


Figure 3 : Binding mode of TiO₂ surface and -COOH in TiO₂-MPC composites.

In the final stage of this work, Photocatalytic properties of TiO₂-MPC composites were investigated by using a photoreactor on degradation of a persistent organic pollutant, namely 4-Chlorophenol (4-CP), in the water.

Spectral data obtained from FT-IR, UV-Vis, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$, X-ray diffraction and DR (diffuse reflectance) have been used to confirm the structures of the products. As expected, for the metallo phthalocyanines B bands are observed between 300-400 nm and Q bands are observed between 650-700 nm in the UV-Vis spectra. A typical change in going from phthalonitrile derivatives to metallo phthalocyanines is the disappearance of the intense CN peak around $2230\text{-}2240\text{ cm}^{-1}$ in the case of the latter. Due to the dimerization of $-\text{COOH}$ groups, the peaks of OH groups are not observed in both of IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra of some compounds. The chemical shifts concerning the aromatic hydrogens of phthalonitrile derivatives and phthalocyanines are observed between 7,5-8,8 ppm in $^1\text{H-NMR}$ spectra. While chemical shifts of phthalonitrile derivatives are observed as narrow sharp peaks, the chemical shifts of phthalocyanines are seen as bands due to aggregation behaviour. XRD patterns indicate that the structure of TiO_2 remains unchanged after sensitization process, indicating that the anchoring process did not change the characteristic crystal structure of TiO_2 as reported in similar works.

All of the photocatalytic process is performed within 6 hours. Photocatalytic activity was studied in the presence of visible light and darkness. At the end of the 6 hours, all examples of the 4-chlorophenol 99 % fragmented was monitored by GC-MS. For more specific study, all MPC/ TiO_2 / 4-CP mixtures were prepared again to identical process, when similar photocatalytic processes carrying out at different periods of time (0, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours, 5 hours, 6 hours) photocatalytic process was sampled from the actual ambient and degradation of 4-chlorophenol (4-CP) of the amount was determined by GC-MS. Consequently, the 4-chlorophenol in first 30 minutes, it was observed that 99 % of fragmentation and fixed after 30 minutes. Unmodified pure TiO_2 powder did not show significant degradation yield under visible irradiation, however a significant increase in photocatalytic activity was observed when we used sensitized/ TiO_2 powders. The photo-degradation tests did not show substantial degradation (near 3 %) when 4-CP was exposed to condition of darkness during 360 min, this result is relevant because it confirms that TiO_2 is not photocatalytically active under Visible radiation. These findings can be rationalized by the presence of MPC as sensitizer on the TiO_2 surface: The electrons in the ground state of MPC are excited by the absorption of photons and then injected into the conduction band of TiO_2 . In this way, highly active species such as $\text{OH}^\cdot$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ are generated at the TiO_2 surface, where the photoelectrons and holes become effectively separated. Moreover, it is known that the aggregation of the MPC species shortens the excited triplet state lifetimes by enhancement of internal conversion and therefore reducing their photosensitizing efficiency. Consequently, a monomolecular distribution of the dye on the TiO_2 surfaces favours improved photocatalytic activity.

As a result, when 4-CP was exposed to Visible radiation in the presence of ZnPc-TiO_2 and CoPc-TiO_2 heterogeneous catalysts, the photo-degradation of 4-CP was increased and nearly complete degradation of 4-CP have been achieved in about 30 minutes.

1. GİRİŞ

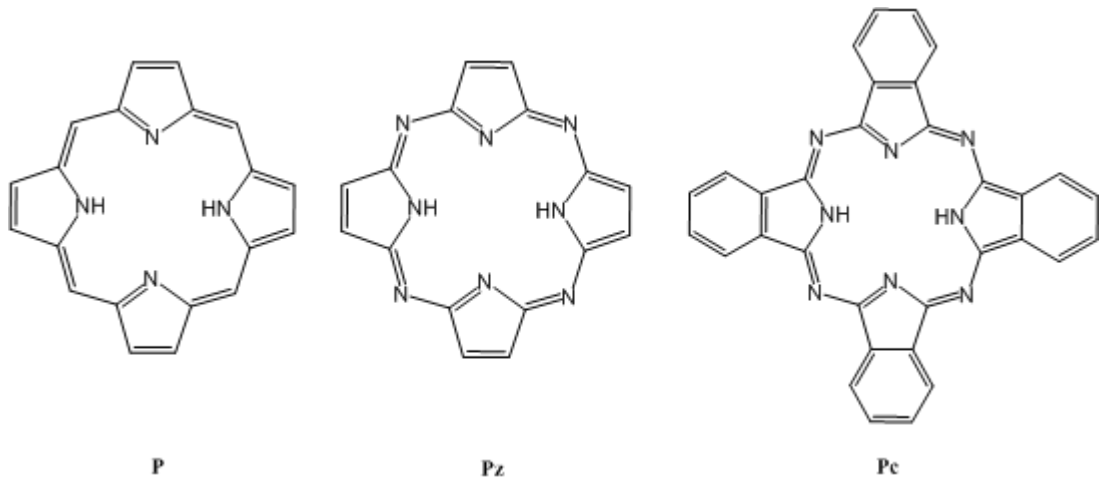
İlk kez 1907 yılında tesadüfen bulunan ftalosiyanınların, 1933 yılında yapısı aydınlatılmış ve bulunuşlarından bugüne kadar sayısız metalli ve metallsiz türevi sentezlenmiştir [1- 8].

Ftalosiyanınların en ilgi çekici özellikleri keskin mavi-yeşil rengi, yüksek boyama kuvveti, fotokararlılığı, çoğu çözücüde çözünmemesi ve kimyasal inertliğinden dolayı öncelikle resim, yazıcı, tekstil ve kâğıt endüstrisinde pigment ve boya olarak çok geniş bir alanda kullanılmıştır [9, 10]. Ftalosiyanınlar birçok metal iyonunu alabilecek merkezi boşluğu olan, dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş, $18-\pi$ elektron sistemine sahip simetrik bir makrohalka yapısındadır [11-13]. Ftalosiyanınlar kuvvetli oksitleyiciler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklıya, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Periyodik tablodaki elementlerin 70 den fazlası ile kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonunun türü kompleksin fizikokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Halka boşluğuna yerleşmiş olan metale bağlı olarak makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri farklılık gösterebilir. Periferel veya non periferel pozisyonlardan halka sistemine farklı grupların eklenmesi ile ftalosiyanınların özellikleri yine değiştirilebilir. Bunlardan yararlanılarak ftalosiyanınlara farklı özellikler kazandırılmış ve kullanım alanları genişletilmiştir. Fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoalgılayıcılar [14], yarı iletkenler [15], Langmuir-Blodgett filmleri [16], gaz sensörler [17], sıvı kristal malzemeler [18], katalitik işlemler [19] ve non-lineer optik malzemeler [20] olarak ileri teknoloji alanlarında uygulamaları geliştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapirolik Makrohalkalar

Makro halkalar en az üç hetero atom içeren, dokuz veya daha fazla üyeli halkalı. Tetrapirrol türevleri olan makrosiklik bileşiklerden porfirinler (P), porfirazinler (Pz) ve ftalosiyaninler (Pc) Şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Porphirin, porfirazin ve ftalosiyaninin yapıları.

Porfirinler tetrapirolik makro halkaların en basit türevidir. Porfirinler dört pirol halkasının metilen köprüleri ile birleşmesi sonucu olarak oluşur. Ele geçen porfirin sisteminde pirol grubunun 3 ve 4 konumlarına periferik konumlar, metilen karbonunun olduğu konuma da mezo konumlar adı verilmektedir. Porfirin sentezinde eğer metal-kalıp etkisi kullanılırsa ele geçen ürün metalleri porfirin olarak isimlendirilir. Ayrıca hem canlı sistemde hem de doğada metalleri porfirinler önemli rollere sahiptirler. Örneğin demir-porfirin bileşiği olan hemoglobindeki hem grubu ve magnezyum-porfirin bileşiği olan bitkilerdeki klorofil grubu bilinen iki önemli örnektir. Porfirinlerdeki pirol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprülerinin yerine eğer imino köprüsü olursa elde edilecek bileşikler tetraazaporfirinler yani porfirazinlerdir.

Porfirazinler 18 π -elektronuna ve amfoter özelliğine sahiptirler. Ftalosiyaninler birçok metal iyonunu alabilecek merkezi boşluğu olan, dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş, 18- π elektron sistemine sahip simetrik bir makrohalka yapısındadır [11-27]. Porfirinlerle ftalosiyaninler arasında özelliklere sahip olan porfirazinler genellikle boya olarak kullanılırlar. Ayrıca elektrooptik ve lazer teknolojisi gibi ileri teknoloji uygulamaları da bulunmaktadır.

2.2 Ftalosiyaninler

İlk Ftalosiyanin sentezi 1907'de Londra'da Gas Company'de (Londra) çalışan Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında reaksiyonun yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucunda yan ürün olarak tesadüfen elde edildiği kayıtlara geçmiştir [28]. Benzer şekilde Freiburg üniversitesinde Diesbach ve Von der Weid 1927'de *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C de ısıtılması esnasında % 23 verimle yan ürün olarak bakır ftalosiyanin elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [29]. Daha sonra bu ürünlerin sırasıyla metalsiz ve bakır (II) ftalosiyanin olduğu anlaşılmıştır. Ftalosiyaninler düzlemsel makrohalkalı bileşiklerdir. Sekiz azot atomu, 18 π -elektronu ve birçok metal iyonunun girebileceği merkezi bir boşluğa sahip tetrapirrol türevi bu bileşikler son yıllarda üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı alanlardan biridir. Porfirinden farklı olarak ftalosiyanin dört benzo grubu ve mezo konumunda dört azot atomu içermektedir. Sahip oldukları konjuge π sisteminden dolayı görünür bölgede porfirinler 410-450 nm'de kuvvetli bir Soret band ve 500-600 nm'de zayıf Q bandlar verirken, ftalosiyaninler 320-360 nm'de ve 650-700 nm'de daha şiddetli olarak bu bandları gösterirler [30, 31]. Kimyasal ve termik kararlılığa sahip olma nedeniyle kuvvetli oksitleyiciler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmaları araştırmacılar için en ilgi çekici özellikleridir. 400-500 °C'de vakumda süblimleştirilebilen bu metal komplekslerinin büyük bir kısmı vakum altında 900°C'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanırlar. Kristallendirilmeleri ve süblimleştirilmeleri kolay olduğu için çok saf ürünler elde edilebilir. Ftalosiyaninlerin periferel veya eksenel süstitüentleri ve/veya merkez atomu değiştirilerek farklı özellikte sınırsız yeni materyal üretmek mümkündür [32-

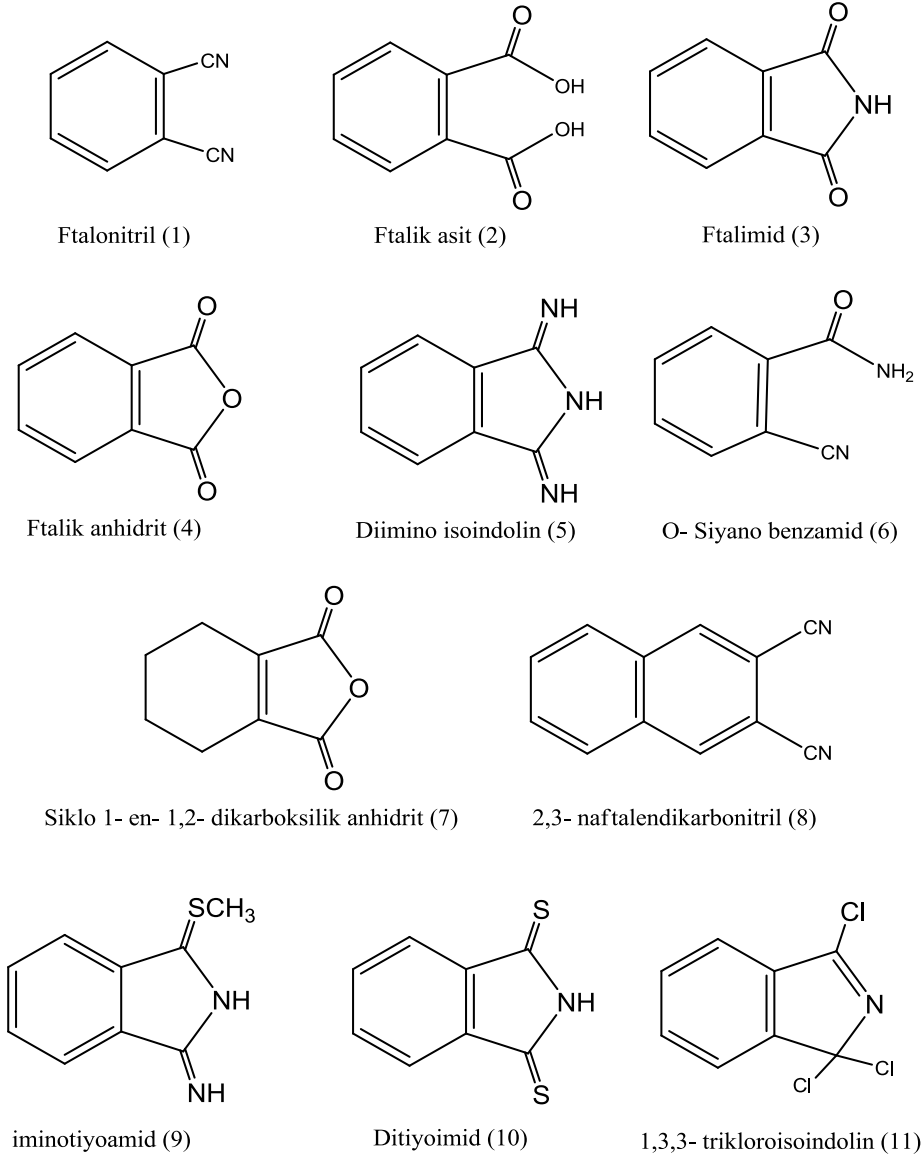
34]. Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Ancak bu komplekslerin çözünürlükleri periferik konumlarına bağlanan süstituentlerin değişimi ile sağlanabileceği gibi bu sayede fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de değişiklik yapılabilir [35,36]. Parlak mavi ve yeşil renklere sahip olan ftalosiyaninler matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında ve tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hidrokarbonların ve kükürdün yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise lazerler, kanser terapisinde foto dinamik ajan, kimyasal sensör, fotokopi makinelerinde fotoiletken, sıvı kristal malzemeler, optik veri depolama sistemleri, non-lineer optik malzemeler ve elektronik gösterge cihazları olarak kullanılmaktadırlar.

2.3 Ftalosiyaninlerin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Bileşikler

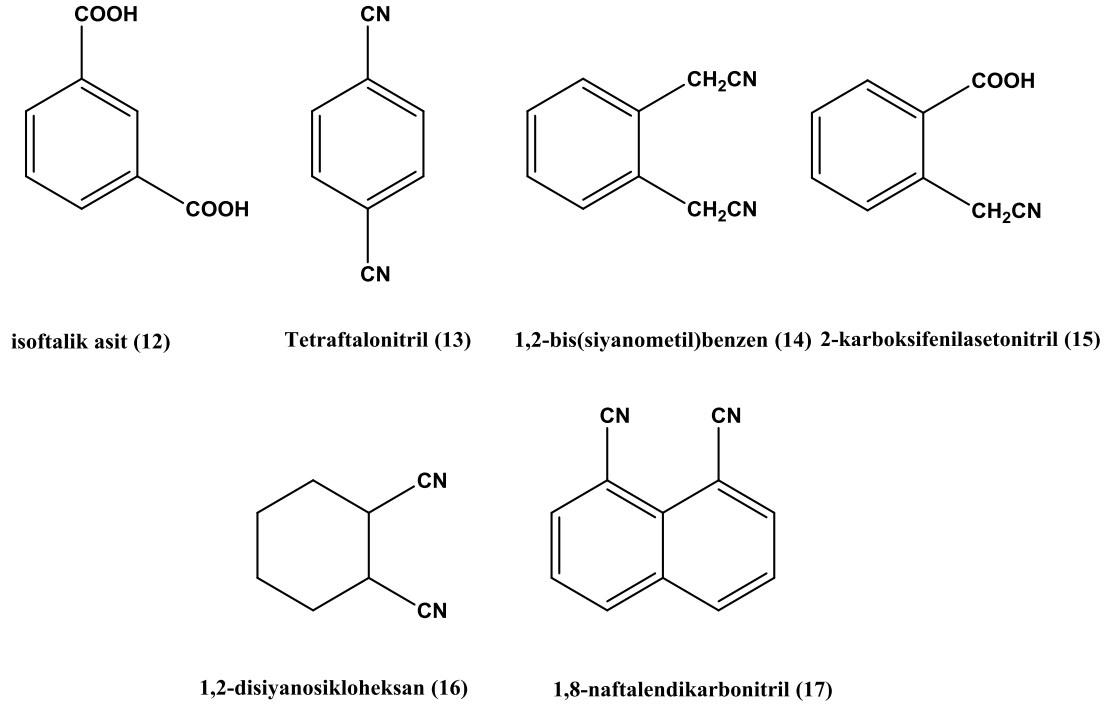
Ftalosiyaninler ftalonitriller (1), ftalik asitler (2), ftalimidler (3), ftalik anhidritler (4), diiminoisindolinleri (5) içeren orto-dikarboksilik asit türevlerinden ve o-siyanobenzamidlerden (6) hazırlanabilir (Şekil 2.2). Orto-süstitüsyon zorunlu bir önkoşuldur. Karboksilik asit veya ilgili fonksiyonel grup, aromatik sistemden doymuş bir atom ile veya doymamış bir grup ile ayrılamaz. Bu koşulları sağlamadığı için isoftalik asit (13), tereftalonitril (14), 1,2-bis(siyanometil)benzen (15), 2-karboksifenilasetonitril (16) ve 1,2-disiyanosikloheksan (17) gibi bileşikler ftalosiyanin oluşumu için uygun değildir (Şekil 2.3). Diğer yandan, 1-sikloheksen-1,2-dikarboksilik anhidrit (7) gibi bileşikler 300-320 °C'de süblimasyon ile dehidrasyona uğrayabilen tetrasikloheksentetraazaporfirinler oluşturabilir. Bu porfirinler de sülfür ile ısıtılarak, kloronaftalen içinde paladyum ile kaynatılarak veya DDQ ile tepkimeye sokularak ftalosiyanin oluşturabilir [37,38].

Yukarıda bahsedilen ftalik asit türevlerine ilave olarak, o-halobenzonitril ve o-dihalobenzenler de bakır siyanür varlığında ısıtıldıkları zaman ftalosiyanin oluştururlar. Ftalosiyanin benzeri kompleksler çok halkalı aromatik dinitriller ile de hazırlanabilir ve bu tür makro halkalar için ilk örnek başlangıç maddesi 2,3-naftalendikarbonitrildir (8). Fakat, 1,8-naftalendikarbonitriller (17) için aynı kurallar uygulandığında kondenzasyon reaksiyonu koşulları altında, bunlar bir ftalosiyanin makro halkası oluşturamazlar [42].

Son olarak, ftalimide dayanan özel olarak tasarlanmış başlangıç maddeleri hazırlanmıştır. İminotiyoamidler (**9**), ditiyoimidler (**10**) ve 1,2,3-trikloroisindolinler (**11**) ile siklotetramerizasyon reaksiyonunun geometrisinin değiştirilmesi yolu ile bu reaksiyonun kontrol edilmesine çalışılmıştır [40-44].



Şekil 2.2 : Ftalosiyanin temel başlangıç maddeleri.



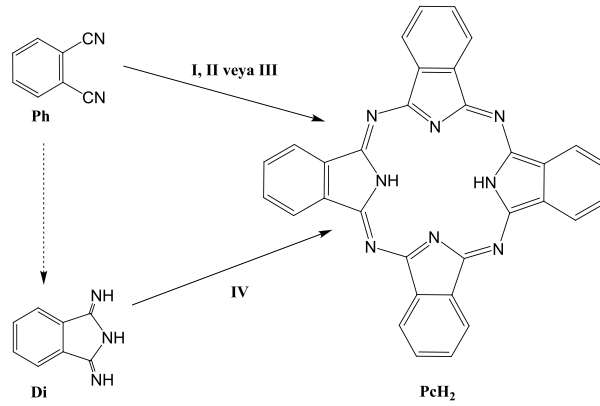
Şekil 2.3 : Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanın oluşturmamayan bazı başlangıç maddeleri.

2.4 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

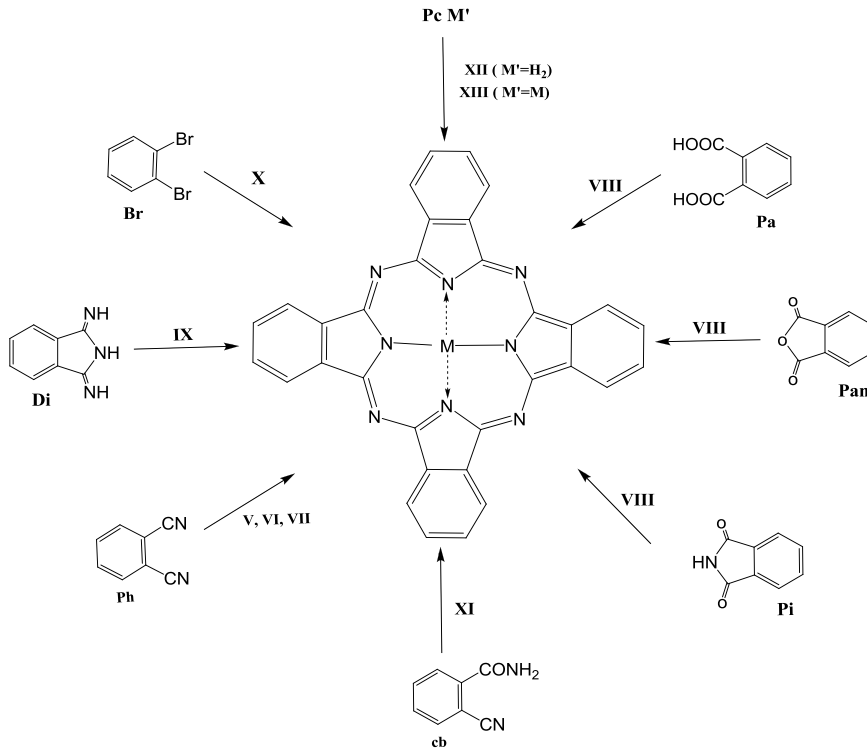
Ftalosiyanın kompleksleri metalli porfirinlerin aksine, uygun bir ftalosiyanın ligandından nadiren elde edilir. Çoğu zaman, ftalosiyanın bileşiği metal-kalıp etkisiyle gerçekleşen siklotetramerizasyon yolu ile elde edilir. Ftalosiyaninlere süstituentlerin eklenmesi için, hazır bir makro halkaya süstituentlerin eklenmesinden ziyade, daha başlangıç maddesi aşamasında aynı süstituentlerin bulunması tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca, metal iyonlarının protonla nispeten kolay yer değiştirdiği alkali ve toprak alkali metal ftalosiyanınların demetalasyonu yolu ile serbest ftalosiyanın ligandları (veya metalsiz ftalosiyanınlar) hazırlanabilir. Bu reaksiyon, ftalonitril veya diğer ftalosiyanın başlangıç maddelerinin metal alkolatları ile kendiliğinden tepkimeye girmesiyle oluşur [45].

Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve muhtemelen ya ftalosiyanın başlangıç maddelerinin kademeli tetramerizasyonundan ya da merkez metal iyonunun koordinasyonu ile oluşan reaktif ara ürünler ve bunu takip eden, makro halkayı oluşturmaya yönelik halka kapanmasından oluşmaktadır [46, 47].

Halka kapanma reaksiyonu sadece metal iyonunun kalıp etkisi ve bu koordinasyonun doğal kararlılığı ile yürümekte, ayrıca ftalosiyanin makro halkasının oluşumundaki termodinamik kararlılık ve artı aromatiklik de buna katkı yapmaktadır. Metallsiz ve metalli ftalosiyaninler farklı başlangıç maddeleri ile farklı yöntemlerle elde edilebilirler. Değişik 1,2-disübstitüe benzen başlangıç maddeleri ile metallsiz ve metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri sırası ile Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir. I-IV nolu yöntemler ile metallsiz ftalosiyaninler sentezlenebilirken, V-XIII nolu yöntemler ile metalli ftalosiyaninler hazırlanabilir.



Şekil 2.4 : Metallsiz ftalosiyanin (PcH₂) sentez yöntemleri. (I-IV nolu yöntemler metin içerisinde açıklanmıştır)



Şekil 2.5 : Metalli ftalosiyanin (PcM) sentez yöntemleri (V-XIII nolu yöntemler metin içerisinde açıklanmıştır).

Yöntem I metalsiz ftalosiyanin eldesi için etkili bir siklotetramerizasyon reaksiyonudur. Ftalonitrilin N,N-dimetilaminoetanol gibi (DMAE) bazık bir çözücü içerisinde veya bir baz (NH_3 , DBU veya DBN) ile bir çözücü (n-pentan-1-ol gibi) içerisinde ısıtılması sonucu PcH_2 elde edilir. Ftalosiyanin sentezinde ilk kez Tomoda [48] tarafından organik “süper bazlar” olarak isimlendirilen 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) kullanılmışlardır.

Yöntem II, şekil 2.4'de “Linstead Yöntemi” olarak bilinir. Bazı metal iyonları (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Sb^{2+} gibi) asit ile etkileştirildiğinde ftalosiyaninden kolaylıkla ayrılır [49].

Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için, çoğu zaman primer bir alkole (genellikle n-veya iso-pentan-1-ol) metalin eklenmesi sonucu oluşan lityum, sodyum veya magnezyum alkoksitler kullanılır. Karışım asidik bir çözelti ile etkileştirilerek metal iyonlarının ayrılması sağlanarak PcH_2 sentezlenir [50-51].

Yöntem III, temelinde indirgen maddeler yardımıyla ftalonitrilden PcH_2 elde edilmesine dayanır. Ftalonitril siklotetramerizasyonu aslında iki elektron ve iki protona ihtiyaç duymalarından dolayı hidrokinon ya da 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgen maddeler kullanılarak bunlar sağlanabilir [52].

Yöntem IV'te bir metalsiz ftalosiyanin sentez yolu olmak üzere başlangıç maddesi 1,3-diiminoisoindolindir (ftalonitrile amonyak eklenmesi ile elde edilir). 1,3-diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu genelde bir DMAE çözeltisinde geri soğutucu altında kaynatma yapılarak gerçekleştirilir [53, 53].

Yöntem V bir agregasyon reaksiyonudur. Çözücüsüz gerçekleştirilen bu reaksiyonda bir metal veya metal iyonu ile ftalonitrilin ısıtılması metalli ftalosiyaninlerin sentezi için uygun bir yöntemdir. Çoğu reaksiyonun 200°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda başlamaktadır. Süstitüe olmayan MPc'lere ek olarak, süstitüe MPc türevleri de bu yöntem ile hazırlanabilirler [55], fakat düşük termal kararlılığa sahip süstitüentler için bu yöntem uygun değildir. Bu yöntemde ftalosiyaninlerin monohalojenlenmesine neden oldukları için bazı metal halojenürlerin (FeCl_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 gibi) kullanılmasından kaçınılmıştır [56].

Yöntem VI, bir çözücü içinde bir metal tuzu ile ftalonitrilden metalli ftalosiyanin eldesi temeline dayanır. Yüksek kaynama noktalı çözücüler örneğin kinolin, DMF, DMAE ve 1-kloronaftalen bu yöntem için uygun çözücülerdir [57, 58]. Ayrıca

çözücü kullanımı metal halojenürlerden monohalojenli ftalosiyeninlerin oluşmasını engeller.

Yöntem VII, Yöntem I'e benzer. Ancak Yöntem I'de ufak bir değişiklik yapılarak (ortama metal tuzu ekleyerek) metalli ftalosiyeninleri sentezlemek mümkündür. Pentanol gibi bir çözücü içerisinde DBU ya da DBN gibi bir bazın yanında uygun bir metal tuzunun kullanımı reaksiyonun olması için yeterlidir [59, 60].

Yöntem VIII'de uygun bir metal tuzuna ilaveten azot kaynağı olarak üre ve katalizör olarak amonyum molibdat gerekmektedir. Ftalimid [61], ftalik anhidrit [62] veya ftalik asit [63] bileşiklerinin hepsi metalli ftalosiyeninlerin sentezi için uygun başlangıç maddeleridir (Wyler yöntemi). Aslında, çoğu ticari üretim prosesi başlangıç maddesi olarak çok pahalı olan ftalonitrillerden ziyade bu bileşiklere dayanmaktadır. Nitrobenzen gibi çözücüler kullanılmasına rağmen, bu tür reaksiyonlar genellikle kendi eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Reaksiyon koşulları altında, ftalik asit ftalik anhidrit vasıtası ile ftalimide dönüşebilir. Süstitüe ftalosiyeninler de bu yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenebilir [64, 65].

Yöntem IX, Yöntem IV'e benzer. Ancak Yöntem IV'de küçük bir değişiklik yapılır, öyleki diiminoisoindolinin siklotetramerizasyon reaksiyonuna uygun bir metal tuzu eklenmesi ile metalli ftalosiyenin elde edilir [66].

Yöntem X ile PcCu bileşikleri sentezlenmektedir. İlk kez bakır(II)ftalosiyenin 1927'de, bakır(I) siyanür ile 1,2-dibromobenzenin tepkimesinde yan ürün olarak meydana gelmiştir [5]. Benzer şekilde, ftalonitrillerin Rosenmund von Braun yöntemi ile hazırlanması sırasında bazı PcCu bileşiklerinin oluşması yaygın bir durumdur. Bu değişken reaksiyon, genelde DMF veya kinolin gibi bir çözücüde, CuCN'ün dibromür ile ısıtılmasından oluşur.

Yöntem XI'de metalli ftalosiyeninler 2-siyanobenzamid'den sentezlenmektedir. Çözeltide ya da bir kondenzasyon reaksiyonunda, metal veya metal tuzunun varlığında 2-siyanobenzamid'in siklotetramerizasyonu süstitüe olmamış metalli ftalosiyeninlerin hazırlanması için uygun bir yöntemdir. 1907'de 2-siyanobenzamidin özellikleri ile ilgili bir çalışmada çözünmeyen mavi bir madde elde edilmiş, sonradan bunun ftalosiyenin olduğu anlaşılmıştır [4]. Fakat süstitüe metalli ftalosiyeninlerin sentezinde normalde bu yöntem kullanılmaz [67].

Yöntem XII, Metalsiz ftalosiyaninlerden metalli ftalosiyanin elde edilmesinin temelini oluşturur. Bu yöntem metalsiz ftalosiyaninler ile çoğu metal iyonunun kompleksleşmesi temiz ve yüksek verimli bir reaksiyondur. Bu özellikle çok önemli organik çözücülerde çözünebilen Pc türevleri için uygundur [51]. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyaninlerin hazırlanması için 1-kloronaftalen ya da yüksek kaynama noktalı aromatik çözücüler kinolin gibi gerekmektedir [68].

Yöntem XIII'te metalli ftalosiyaninler metallerin yerdeğiştirmesi ile elde edilir. Ftalosiyanin makro halkasında yeterince sıkı bir şekilde tutulmayan özellikle Li^+ ve Na^+ gibi kararsız metal iyonlarının değiştirilmesi çözünmeyen sübstitüe olmamış metalli ftalosiyaninlerin sentezlenmesi için mükemmel bir yöntemdir. Bu yöntem aseton ve susuz EtOH gibi polar çözücülerde PcLi_2 ve PcNa_2 nin çözünlüklerinin iyi olması avantajını getirmiştir. Genelde, reaksiyon karışımının hızlıca çöktürölmesi ile elde edilen göreceli olarak saf üründen istenilen ftalosiyanin sentezlenir [69].

2.5 Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması

Sübstitüe olmayan ftalosiyaninler ve bunların metalli türevleri;

1) Ultra-saf maddelerin elde edilmesi için çözünlükleri çok az olduğundan ve yaklaşık 550 °C gibi yüksek bir sıcaklığa son derece dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemi kullanışlıdır [70, 71]. Tetra-t-butil veya perfloro ftalosiyaninler gibi bazı sübstitüe ftalosiyaninler için de Ultra-saf maddelerin elde edilme yöntemi başarılıdır.

2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı [der. H_2SO_4] içinde çözme ve daha sonra soğuk su veya buzda çöktürme yapılarak kolayca saflaştırılmak [4]. Genelde, bu yöntem çoğu organik çözücüde çözünmeyen ve sülfürik asit çözeltisinde büyük bir kararlılığa sahip olan bakır(II) ftalosiyanin için elverişlidir [68]. Fakat, sübstitüentlerin sülfolanması ya da ftalimide hidroliz oluşabileceği için, bu yöntem sübstitüe ftalosiyanin türevlerine dikkatlice uygulanmalıdır. Ancak, bazı metalli ftalosiyaninlerde demetalasyon gerçekteşebilir.

Sübstitüe ftalosiyaninlerde, sübstitüe gruplar arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltide agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilir bile, su ve organik çözügenlerde daha fazla çözünlürler ve böylece,

sübstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünürlüklere bağlı olarak su veya organik çözücülerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

Sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılan metodlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır [4];

- 1) Çözünürlüğü az olan ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak, örneğin, PcH_2 ve bunların metal içeren basit türevlerinin çoğu 1-kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerden tekrar kristallendirilebilir [56, 49]. Ayrıca, uygun metal iyonlarını (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ru^{2+} vb) içeren sübstitüe olmamış ftalosiyanin türevleri koordine olabilen çözücüler (piridin gibi) kullanılarak tekrar kristallendirilebilir.
- 2) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen sübstitüe ftalosiyaninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme,
- 3) Amino sübstitüe ftalosiyaninler için, [der. HCl] içinde çözme ve ardından sulu bazik ortamda çöktürme,
- 4) Asimetrik ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında, Alumina ve Silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş ya da vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 5) Gel permeation kromatografisi,
- 6) [Der. H_2SO_4] içinde çözme ve daha sonra soğuk su veya buzda çöktürme,
- 7) Süblimasyon metodları,
- 8) İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), işlemleri uygulanır. Tetra- ve okta-sübstitüe ftalosiyanin oluşumunda her zaman sübstitüe grupların birbirine göre simetrik konumlarda bağlanması beklenemez ve bir izomer karışımı olan sübstitüe ftalosiyaninler oluşur. Oluşan bu izomer karışımı, mevcut bulunan saflaştırma yöntemlerinden hiçbirisiyle birbirinden ayrılamaz ve ürün, izomer karışımları şeklinde elde edilir.
- 9) Dimer, trimer ve dendritik ftalosiyaninler, yukarıda açıklanan ftalosiyanin saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılabilirler. Bu tekniklerde ürün saflaştırılması çoğunlukla kolon kromatografisi yöntemi ve farklı çözücülerdeki çözünürlük farklarından faydalanarak yapılabilir. Bununla birlikte, elde edilen dimer, trimer ve dendritik ftalosiyaninler de, herbir tepkime basamağının saflığı, Elementel analiz ve TLC yöntemleriyle kontrol edilebilmektedir [72].

2.6 Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu

Bütün ftalosiyaninler için, organik bileşiklerin karakterizasyonu için kullanılan elementel analiz, IR ve UV/ Vis bölge spektroskopisi uygundur. Özellikle, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan spektrumun görünür bölge kısmındaki Q-bandının konumu, hem süstitüentler hem de merkezi metal katyonu tarafından etkilenmektedir. Bu nedenle, bu yöntem ile yararlı bilgiler elde edilebilir [15].

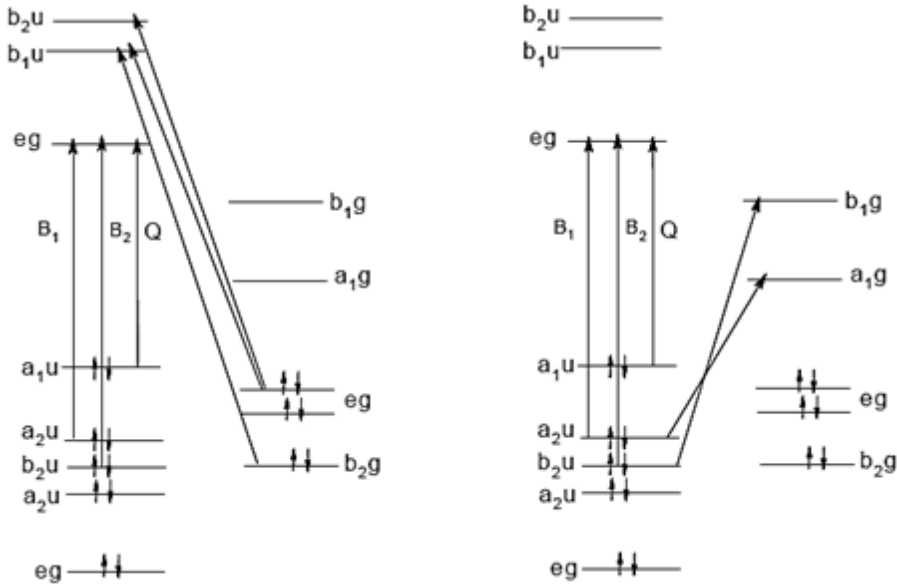
Ftalosiyaninler de UV absorpsiyonunda $\pi\text{-}\pi^*$ ve yük transfer (CT) geçişleri olmak üzere iki geçiş vardır [4]. Ftalosiyaninler, Şekil 3'de de görüldüğü gibi UV bölgesinde yaklaşık 300-400 nm'de (B-bandı) ve görünür bölgede 600-700 nm'de (Q-bandı) olmak üzere tipik iki elektronik spektruma sahiptirler. Ftalosiyaninler de, ~600-700 nm civarında ortaya çıkan Q-bandı; Pc^{-2} halkasının, en yüksek enerjili dolu molekül orbital'inden (HOMO) en düşük enerjili boş molekül orbitaline (LUMO) gerçekleşen $\pi\text{-}\pi^*$ geçişine aittir. Bütün ftalosiyaninler için daha derindeki π -seviyeleri→LUMO geçişlerinden kaynaklanan B-bandları, 300-400 nm civarında UV bölgesinde gözlenir [73].

D_{2h} simetrisine sahip metalsiz monomerik türler, 600-700 nm civarında iki şiddetli absorpsiyon gösterirken, D_{4h} simetrisine sahip metalli monomerik türler, bu bölgede yalnızca tek bir band verirler [4].

Yük transfer geçişleri, d^0 ve d^{10} dizilimine sahip metalleri içeren ftalosiyanin türlerinde gözlenir. Yük transfer geçişleri, ftalosiyanin π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasındaki ligandtan metale yük transfer geçişleri (LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklanan uyarılmalarla olur. CT bandlarının yönleri ve enerjileri, metal merkezinin hem spinine hemde oksidasyon basamağına bağlıdır. Bu bandlar, 450 ve 600 nm arasında görünür bölgede gözlenebilir. Ayrıca, 700 ve 1500 nm arasında Q-bandının yanında da ortaya çıkabilir.

Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumlarında; farklı çözücü türlerine, ftalosiyaninlerin içerdiği çeşitli metallere, metalli ftalosiyaninlerde eksenel konumlara koordine olabilen çözücülere bağlı olarak spektrumlarda birtakım kaymalar meydana gelebilir [4]. Çözünebilen çoğu ftalosiyanin türevi için NMR kullanışlı bir tekniktir, fakat çözelti içerisinde ftalosiyaninlerin agregasyon eğilimlerinin kuvvetli olması piklerde genişlemeye neden olacağı için iyi bir

spektrum elde edilemeyebilir. Uygun bir çözücü (d_6 -benzen veya d_5 -piridin gibi) kullanımı, düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklıklar sonuçları iyileştirir.



Şekil 2.6 : Ftalosiyanın UV-Vis geçişleri.

Agregasyonun bir sonucu olarak pik konumları şiddetli bir şekilde değişir. Ftalosiyanine direkt olarak bağlı olan hidrojenler için kimyasal kayma değerinin değişim aralığı bu nedenden dolayı yaklaşık 2 ppm'dir. Ftalosiyanın yapısal karakterizasyonunda tek kristal X-ray analiz yöntemi büyük bir tarihi öneme sahiptir ve bu tür yapıların çoğu X-ray ile aydınlatılmıştır. Kütle spektrometresindeki son gelişmeler, ftalosiyanın sentezindeki karışıklıkların çözümü için büyük bir yarar sağlamıştır.

2.7 Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanınlar (örneğin Cu, Ni, Pt v.s.) D_{4h} simetrisinde moleküller olup kare düzlemsel yapıya dayalı olmakla beraber bu şelatların koordinasyon sayısı dördtür; aksinel yönlerden çeşitli moleküllerin, H_2O veya NH_3 gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle [74,75] metale bağlanmasıyla, beş koordinasyonlu kare piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu oktahedral yapıya da dönüşebilir. Düzlemsellikten sapma $0,3 A^\circ$ 'dür ve ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4 A^\circ$ 'dür.

Metalsiz ftalosiyanınlar ise D_{2h} simetrisinde ve düzlemseldir. Komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki meydana gelen farklılıktan dolayı porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetride bu tür bir farklılık oluşmuştur.

Porfirinle karşılaştırıldığında, 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar daha kısadır, yani mezo-azot atomları kullanılarak oluşturulan köprü bağları önemli oranda küçülmüştür. Merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçük olmasının nedeni bağ uzunluklarındaki ve açılarındaki bu azalmalardır. Ftalosiyanın farklı kristal yapıları bulunmaktadır ki bu farklılık ftalosiyanın üretim şeklinden kaynaklanmaktadır. Oysaki ftalosiyanın α formu ve β formu en önemli kristal yapılarıdır. ftalosiyanın β formu termodinamik olarak α formuna göre daha karardır. Ayrıca α formu daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşmuşken, β formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir [76]. Ftalosiyanın kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden biri halka merkezindeki boşluğa yerleşecek olan metal iyonudur. Ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı $1,3\text{\AA}$ 'dır. Metal iyonu çapının ftalosiyanın ortasındaki oyuk çapına uygun olması, metal içeren ftalosiyanın kararlılığını belirler. Eğer metal iyonlarının çapı bu değerden önemli oranda küçük veya büyük olursa, metal atomları ftalosiyanın molekülünden kolayca ayrılabilir. Ftalosiyanın molekülünün merkez boşluğunun büyüklüğüne uygun olan iyonik yarıçaptaki iki değerlikli geçiş metalleri, moleküle aynı düzlemde yerleşir. Üç veya daha büyük değerlikli metal iyonları içeren ftalosiyanın komplekslerinde, metalin (+2) değeri ftalosiyanın tarafından karşılanırken, geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Metalli ftalosiyanın (MPc) elektrovalent ve kovalent olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Genel olarak alkali ve toprak alkali metalleri içerenlere elektrovalent ftalosiyanın denir ve organik çözücülerde çözünürler. Buna ilaveten seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonundan, metal iyonunun molekülünden ayrılması ile metallsiz ftalosiyanın elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak, lityum ftalosiyanın oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile reaksiyona sokulduğunda, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın elde edilir. Elektrovalent olanlara göre kovalent ftalosiyanın kompleksler daha karardır. Bazıları inert ortamda ve vakumda $400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta bozunmadan süblimleşir. HNO_3 haricindeki anorganik asitlerle bir araya getirdikleri zaman metal ile ftalosiyanın arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasından dolayı yapılarında herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Periferik pozisyonda farklı substituentler kullanılarak ftalosiyanın çözünürlüğünü, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir.

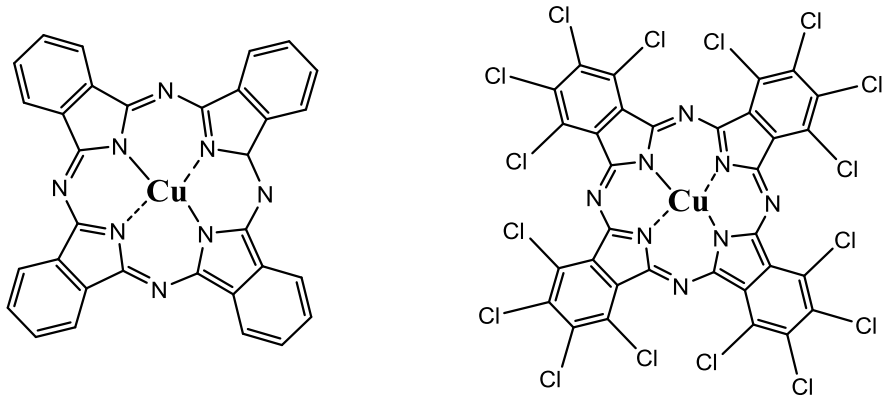
Örneğin sanayide uzun süre kullanılmış olan sülfolama ve sülfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyaninler söylenebilirler.

2.8 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Parlak ve güzel mavi-yeşil renkleri, çok yüksek kimyasal kararlılıkları (sülfürik asit içinde bozunmadan çözünmeleri gibi) ve ışığa karşı dayanıklı olmaları ftalosiyaninlerin geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmalarına neden olmuştur. İlk keşiflerinden sonra daha çok boya ve pigment olarak kullanılan ftalosiyaninler zamanla özelliklerinin geliştirilmesi ile ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaya başlamıştır.

2.8.1 Boya ve pigment

Bakır ftalosiyaninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinmektedirler. Ftalosiyaninler mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [77]. Imperial Chemical Industries (ICE) firmasındaki ilk keşiflerinde en dikkat çekici özellikleri mavi renkleri olduğu için ilk başlarda boya ve pigment olarak kullanılmışlardır. 1935 yılında, ICE firması Monastral Blue adı ile bakır (II) ftalosiyanin (CuPc) üretimine başlamıştır. Max Wyler [15] tarafından geliştirilen süreç boya endüstrisinde en çok kullanılan metot olarak kullanılmıştır. Max Wyler metodu uygun bir katalizör (amonyum molibdat gibi), metal tuzu ve üre karışımı içinde ucuz bir başlangıç maddesi olan ftalik anhidritin ısıtılmasından sentezlenir. Bu CuPc bileşiğinin parlaklığını arttırmak için sülfürik asitten tekrar çöktürme yapılarak α -tipi kristal yapısına sahip tanecikler elde edilmiştir. Ayrıca α -tipi kristal yapıları taneciklerin zaman aşamasında daha mat renkteki β -tipi kristal yapıları taneciklere dönüşümünü engellemek için ftalosiyanin bileşiği üzerinde bazı değişiklikler yapılmıştır. 1950 ve 1960'larda, ftalosiyanin esaslı sülfolanmış suda çözünür ürünler de geliştirilmiştir (Direct Blue 86-sodyum gibi). Öyle ki ftalosiyaninler yeşil-mavi renklerinden dolayı sadece tekstilde değil, plastik ve metal yüzeylerin boyanmasında, dolma kalem ve yazıcı mürekkeplerinde de kullanılmaktadır. Günümüzde, mavi-yeşil renklendiriciler için talebi karşılamaya yönelik binlerce ton ftalosiyanin üretimi yapılmaktadır [15].



Şekil 2.7 : Bakır ftalosiyenin pigmentleri.

2.8.2 Moleküler yarıiletken

Ftalosiyenin makrohalkasının, komşu atomlarının geniş π -sistem içinde birbirleriyle etkileşim içinde olarak ve böylelikle daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi bilinmektedir. Genelde saf haldeki ftalosiyaninlerin temel olarak 2 eV'luk band aralığı vardır yani yalıtkandırlar. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek meydana gelir. Elektron transferinde heksadekafluoro bakır ftalosiyenin gibi metal karmaşık pigmentler potansiyel olarak gösterilmektedir.

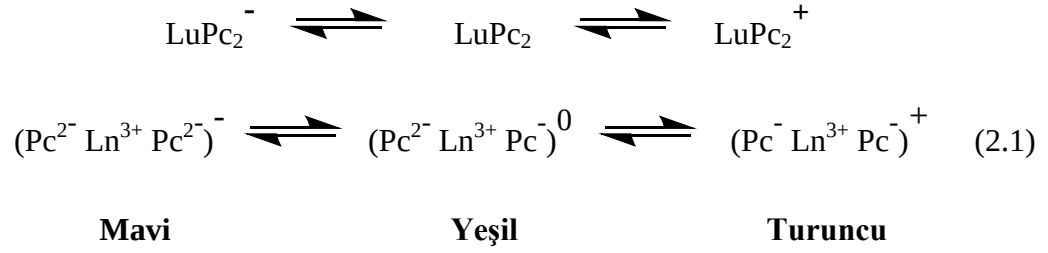
2.8.3 Fotodinamik terapi

Fotodinamik tedavi (PDT), kötü huylu tümörlerin teşhisi ve tedavisinde çok etkili bir yöntem olarak tanımlanmıştır. PDT, cerrahi müdahale olmadan, kanserli hücrelerin çoğalmasını minimum zarar ile yavaşlatabilen ve hattâ durdurulabilen alternatif bir tedavi yolu olarak kullanılmaktadır. PDT'de en önemli rolü fotoalgılayıcılar üstlenmektedir. Fotoalgılayıcılar belirli dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen maddelerdir. Tedavi sürecinde tercih edilecek fotoalgılayıcının fotodinamik etkisinin ve fotostabilitesinin yüksek olması gerekir. Bunun ile birlikte, sadece ışık varlığında toksik etki göstermeli, sağlıklı hücrelere değil kısa bir süre içinde kötü huylu hücrelere yönelmeli ve normal hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Kırmızı ışığın diğer ışıklara göre dokuda daha derinlere nüfuz etme özelliği nedeniyle PDT'de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılır [15]. Fotodinamik terapi uygulamalarında ftalosiyenin kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılmaktadır. Fotoaktif maddenin hastalıklı doku üzerine yerleştirilir ve oksijenli

ortamda lazer ışını ile aktif hale getirildikten sonra oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Oksijen atomu, temel halde, spinleri aynı yönde olan iki elektrona sahiptir. Oksijen atomu uyarıldığında ise spinleri birbirine zıt olan iki elektrona sahip, temel hale göre daha yüksek enerjili ve kısa ömürlü singlet oksijen oluşur. Diğer yöntemlere (cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi gibi) göre daha avantajlı olan bu yöntemin en önemli dezavantajı hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalmasıdır. Çünkü ftalosiyaninlerin absorpladıkları ışınlar görünür dalga boyu aralığında olduğu için hastaların belli bir süre güneş ışığından korunması gerektirir. Bu dezavantajı önlemek için, vücuda verilen ilacın sadece tümörlü hücrelere yönelmesini sağlamaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Oysaki tümörlü hücrelere uygun olarak seçilen antikorların amin gruplarına bağlanabilen isotiyosiyanat gruplarına sahip yeni fotoalgılayıcılar sentezlenmiştir. Bu yeni ilaçların yerleştirilmiş olduğu antikorlar vücutta sadece kanserli hücrelere gittiği için lazer ışını verildiği zaman oluşan singlet oksijen sadece bu tümörlü hücrelere zarar verir [78].

2.8.4 Elektrokromik görüntüleme

Bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler elektrokromizm adı ile bilinir. Pencereleden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek için kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde değişik hava şartlarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadır. Elektrokromik özelliğe sahip ftalosiyanin bileşikleri görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında kullanılabilir. Bilinen elektrokromik ftalosiyanin türleri en çok nadir toprak metallerinin (lantanidler), bis(ftalosiyanin) bileşikleridir. Genel formülü LnHPC_2 olan mavi renkli ürün ve genel formülü LnPC_2 olan nötral yeşil renkli diğer ürün direkt olarak sentezlenebilmek ile beraber bu iki ürün birbirine dönüştürülebilir. Nötral yeşil renkli ürün, bis(ftalosiyanin) bileşiğinin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^-]$ anyonudur. Lantanit bisftalosiyaninler dianyon şeklindeki yapısından dolayı spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özelliklere sahiptir. Molekülün sandviç yapısı ve her iki ftalosiyanin halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşim lantanit bisftalosiyaninlere bu özellikleri kazandırmıştır. Aşağıda denklem 2.1’de bir LnPC_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri gösterilmektedir [79] :



2.8.5 Optik veri depolama

Bilgisayar ve müzik dünyasında son yıllarda en önemli gelişim kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması olarak bilinmektedir. Optik tekniklerini kullanılarak bilginin depolanması ve geri çağırılması optik veri depolamanın temelini oluşturmaktadır. Ftalosiyanın çok iyi kimyasal kararlılıkları ile beraber yarı iletken diyot lazerleri için uygun olma hasebi, WORM tipi (bir kez yazılıp çok kez okunan) diskler üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekmektedir. Ftalosiyanın malzeme ilk olarak ince film haline getirilir ve daha sonra bunun üzerine noktasal lazer uygulaması yapıldıktan sonra malzemenin noktasal olarak süblimleşmesi sağlanır. Bu şekilde ortaya çıkan oyuklar optik olarak fark edilerek okuma veya yazma işlemi gerçekleştirilir [79].

2.8.6 Non-linear optik

Optik dalında non-linear optik olarak isimlendirilen bölüm, ışığın nonlinear ortamdaki davranışını araştırıp inceleyen bir bölümdür. Optik sensörler ile ilgili araştırmalarına yoğunlaşmalar lazer mekanizmasının gelişmesi ile beraber şiddetli ışık kaynaklarının insan gözüne zararlı olmalarından meydana gelmiştir ve organik ve organometalik bileşikler lazer ışığının şiddetini azaltılması için kullanılmıştır, çünkü bu bileşikler geniş bir aralıkta nonlinear özelliğe sahiptirler, kendilerine özgü cevaplama süreleri hızlıdır, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap verebilirler ve sentezlenmeleri basittir. Ftalosiyanın de bazı yapısal değişikliklerle non-linear optik özelliklere sahip olabilir ve çok daha kullanışlı hale getirilebilirler [15]. Optik azaltıcı cihazlarda ve ikinci harmonik nesil (SHG) ile üçüncü harmonik nesil (THG) cihazlarda ftalosiyanın kullanımı daha da artmıştır. Ftalosiyanın simetri merkezine sahip olmalarından dolayı Non-linear optik uygulamalarının çoğu üçüncü nesil cihazlarda meydana gelmiştir ve simetri merkezine sahip olmayan ftalosiyanın sentezi çok zor olduğu için, SHG uygulamalarına yönelik daha az

araştırma yapılmıştır. Ayrıca donör veya akseptör süstitüentlerin makro halkaya bağlanması ile düşük simetrikli ftalosiyanimler elde edilebilir. Ftalosiyanimlerin bu türleri, özellikle ikinci mertebeden non-lineer optik özellikler sergiledikleri için, daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, veri üretim sistemlerinde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadır. Simetri merkezi olmayan bileşikler örneğin zengin yük-akış yapılarına sahip olan subftalosiyanimler ve triazolohemiporfirazinler farklı derecelerde non-lineer optik cevaplar verebilmek kabiliyetine sahiptirler [80].

2.8.7 Sıvı kristaller

Sıvı kristal malzemelerden görüntü oluşturma çalışmaları, 1960 yıllarında, elektriksel bir yük uygulandığında sıvı kristal maddelerin, içerisinde geçirilmekte olan ışığın özelliklerinin değiştirdiğini tespit etmekle beraber araştırmacılar tarafından başlatılmıştır. Bununla birlikte, sıvı kristal molekülleri ince ve uzun olmaları sebebiyle hem katının hem de sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilen sıvı kristalleri sıradan sıvılardan farklı kılmıştır. Sıvı kristal malzemeleri, dijital ürünlerde, bilgisayar ekranlarının üretiminde, otomotiv sektöründe, havacılık sanayinde ve birçok ileri teknoloji uygulamalarda [80]. Tek boyutlu bir iletken olma potansiyeline sahip olmaları sebebiyle sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgiyi arttırmıştır. Periferik pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri ve taç eterler gibi gruplar bağlanarak ftalosiyanimlere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sekiz dodesiloksimetil süstitüe metallsiz ve metalli ftalosiyanim bileşikler geniş bir sıcaklık aralığında mezofaz özellik gösterilmektedir ve X-ışını çalışmalarından bu bileşiklerin iki boyutlu hegzagonal bir yapıya sahip oldukları görülmektedir [81, 82]. Alkoksimetil ($\text{CH}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) süstitüe ftalosiyanimato Pb(II) kompleksleri $n=8$ ve $n=12$ olduğu zaman, oda sıcaklığında kararlı olan hegzagonal bir sütunsu mezofaz oluştururlar. Dolayısıyla, kurşun iyonları sıvı kristal ftalosiyanimlerin faz geçiş sıcaklıklarını önemli miktarda düşürür [83].

2.8.8 Katalizörler

Redoks-aktif metal iyonlarına sahip ftalosiyanimlerin birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlediği bilinmektedir ve en yaygın olanı homojen katalitik işlemlerdir. Homojen katalitik işlemlerde, reaksiyona giren maddeler ile metalli ftalosiyanim katalizörü aynı çözelti fazında olmaktadır. Ayrıca, katalizörün geri

kazanımının kolay olması nedeniyle metalli ftalosiyanınların katı fazda olduğu heterojen işlemler oldukça kullanışlıdır [15]. Pek çok oksidasyon tepkimesinde Ftalosiyanınlar katalizör olarak kullanılmaktadır. Uygun metal içeren ftalosiyanınlar ortamında, oksijenin reaktifliği daha artmaktadır. Özellikle enzim benzeri katalitik aktiviteye sahip metalli ftalosiyanınlar (MPc) birçok reaksiyonda kullanılmıştır (Çizelge 2.1). Bu çalışmalarda, MPc arasındaki moleküler agregasyonun veya MPc'lerin merkez metali ile bir azot bazının koordinasyonunun katalitik aktiviteyi kuvvetlice etkilediği tespit edilmiştir. Organik reaksiyonlarda kullanılan çok sayıda MPc katalizörü bulunmuştur. Oysaki koenzim vitamin B₁₂ ve heme-enzimdeki metalli porfirin yapısına benzerliğinden dolayı MPc katalizörleri enzimler gibi işlev görürler.

Çizelge 2.1 : Metalli ftalosiyanınların katalitik reaksiyonlarından bazıları.

Reaksiyon türü	Reaksiyonlar	Merkez metal iyonu	Kaynak No
Oksidasyon	Metanolün oksidasyonu	Cu	[84]
Oksidasyon	H ₂ O'nun elektrokimyasal oksidasyonu	Mn, Ni, Al, Zn, Fe, Co	[85]
Oksidasyon	PPh ₃ 'ün oksidasyonu	Fe	[86]
Redüksiyon	NO'nun redüksiyonu	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, H ₂	[87]
Diğer	Propilen oksite CO ₂ 'nin halka katılması	Al	[88]

3. FOTOKATALİZÖRLERE GİRİŞ

Çevre kirliliği, insan hayatı üzerine olumsuz sonuçlar doğuran en önemli etkenlerin başında gelmektedir. Organik kirleticilerin insan sağlığı üzerinde çok zararlı etkilere sahip olmaları nedeniyle, günümüz bilim dünyasındaki araştırma çabalarının merkez noktası haline gelmiştir. Çeşitli kaynaklardan yayılan kirleticiler ciddi ekolojik problemlere neden olmaktadır. Geleneksel arıtma yöntemleri çoğu zaman etkisiz kalmaları veya çevreye uyumlu olmamaları nedeniyle, bu kirleticilerin biyo-arındırılmaları genellikle çok yavaştır. Fotokatalitik uygulamalar, özellikle, yarı iletken taneciklerin kullanıldığı sistemler, toksik bileşiklerin zararsız ürünlere bozundurulabildiği geleneksel kimyasal oksidasyon yöntemlerinden en çok uygulananı olmaktadır [89]. Bunun sebebi, yarı iletkenlerin; ucuz, non-toksik, çok geniş yüzey alanına sahip, yüksek absorpsiyon katsayılı, çok küçük tane boyutlarına indirgenebilen, doplama gibi yöntemlerle kolayca modifiye edilebilen ayarlanabilir özellikler göstermeleri, çoklu elektron transfer prosesi için kolaylık sağlamaları ve yüksek fotoaktiviteye sahip olmalarıdır [90–94]. Çeşitli çevresel kirleticilerin görünür ışık desteği ile bozunmaları için iki ana yöntem bulunmaktadır. İlk yöntemde, TiO_2 yarı iletken kullanımı, organik kirleticilerin fotooksidasyon ile bozunmasını kolaylaştırır. Bu yöntem ile yapılan arındırmaların temel amacı, atıksu arıtımında görünür ışık dalga boyu aralığını en üst düzeye kullanılır hale getirmektir. İkinci yöntem, TiO_2 yarıiletken kullanmadan çeşitli şekillerde organik çevresel kirleticileri arındırmaktır [89].

3.1 Fotokatalizörlerde Kuramsal Temeller

3.1.1 Fotokatalizör

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- 1) Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,

- 2) Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- 3) Ucuz olmalı,
- 4) Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- 5) Toksik olmamalı,
- 6) Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- 7) Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur.

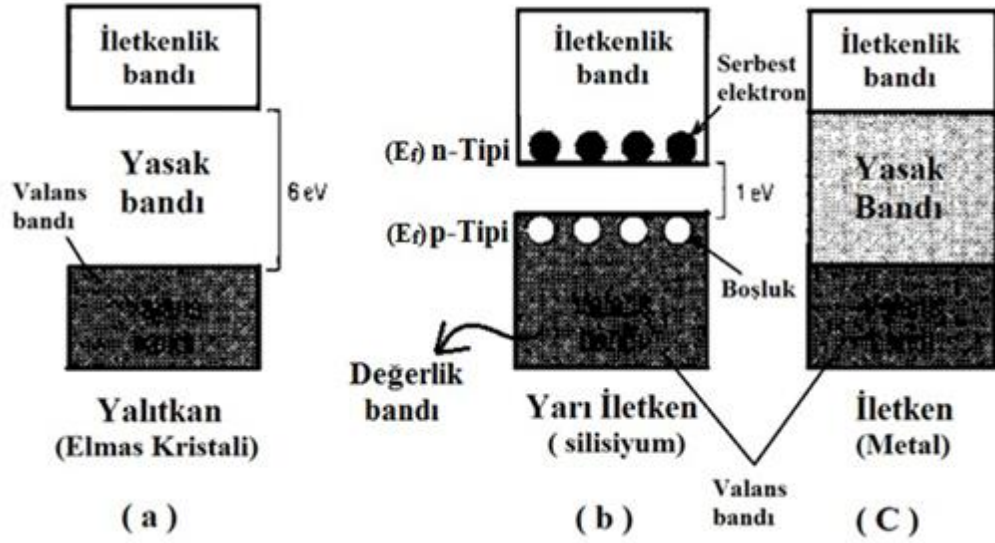
3.1.2 Homojen ve heterojen fotokatalizörler

Fotokataliz, reaksiyon ortamı açısından, homojen ve heterojen sistemlere sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerde reaksiyon tek fazda gerçekleşir, ama heterojen fotokataliz sistemlerinde, reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir [95]. Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies–AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler. Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.1.3 Bant teorisi – iletken, yarı iletken ve yalıtkan

Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar [96]. Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır ve yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi elektriksel, termal veya ışık gibi bir dış etken varlığında gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine

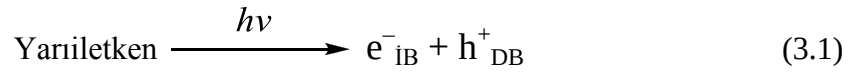
geçmesine sebep olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. Şekil 3,1’de iletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları gösterilmektedir.



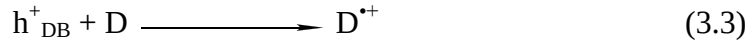
Şekil 3.1 : İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin enerji bant seviyeleri [96].

Bant teorisine göre, değerlik bandı (DB) uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak tanımlanır. İletkenlik bandı (İB), elektronlar uyarılınca kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 3,1’de gösterilen E_f , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi (E_f), yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır. Bu iki tip yarı iletken için enerji aralıkları Şekil 3,1’de gösterilmektedir.

Bu tip yarı iletkenler için E_f enerji seviyesi, $E_f = E_i + K_b \ln (N_d / n_i)$ eşitliği ile hesaplanmaktadır. Bu denklemdaki E_f enerji seviyesini, E_i başlangıç enerjisini, k_b Boltzman sabitini ($1,380658 \times 10^{-23}$ J/K) , T sıcaklığı (K), N_d elektron vericilerin derişimini ve n_i taşıyıcıların başlangıç yoğunluğunu ifade etmektedir. Bunun gibi, n-tipi yarı iletkenler için, enerji seviyesi iletkenlik bandına göre hafifçe yükselir. Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer ve bu elektron uyarılması sonucunda iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) ve değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur.

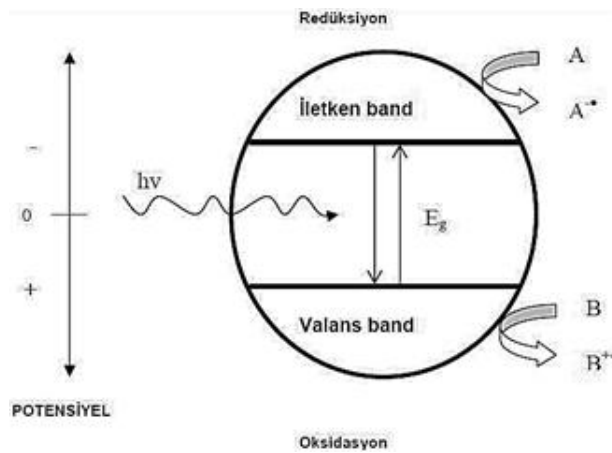


Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar, elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır.



Yarı iletkenlerde elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucunda oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır [97]. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Nitekim bu açıklamalar sayesinde, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir [99] :

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
 - Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
 - Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
 - Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.
- Fotokatalitik reaksiyonu, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp ve parçalanma işlemi sona erinceye kadar devam eder. Yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektron'un değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması (elektron/boşluk çiftleşmesi) reaksiyonlar şekil 3.2'de gösterilmiştir.

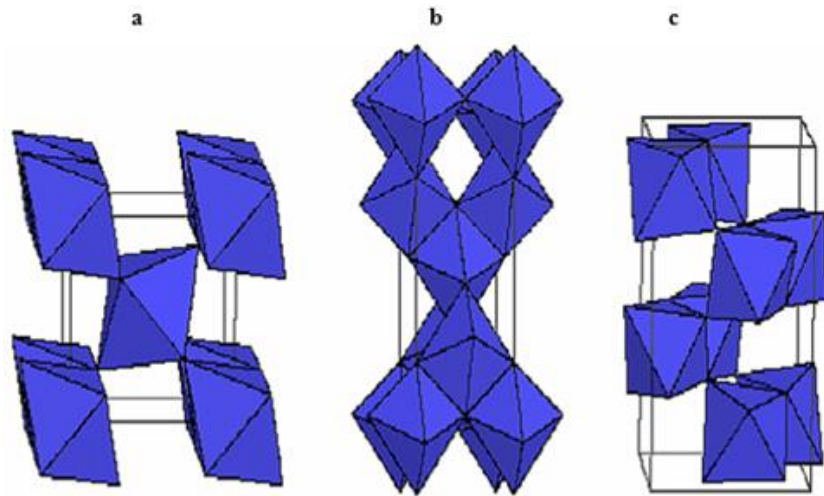


Şekil 3.2 : Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması [99] (**A**, indirgenebilir ve **B**, oksitlenebilir maddeler).

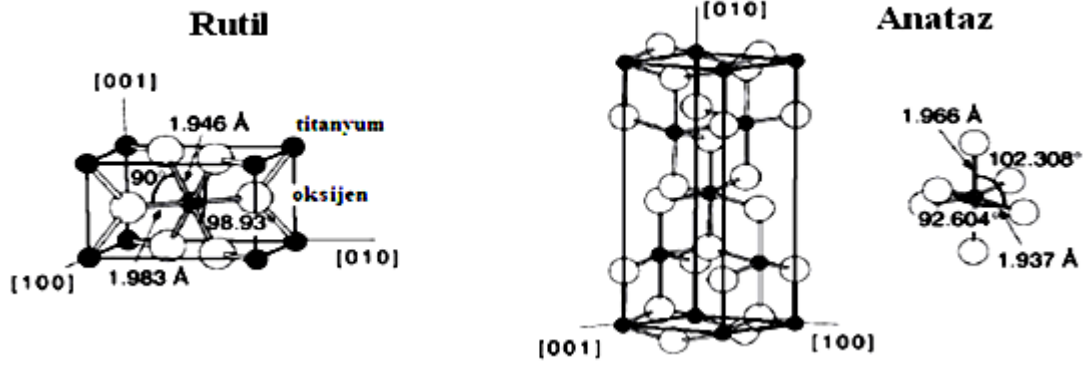
Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev almaktadır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e^-_{IB} ve h^+_{DB} birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine neden olabilir ve bunun sonucunda katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunda etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

3.1.4 TiO₂'nin yapısı

Doğada TiO₂ kristalleri, amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Brookit formu hem çok az bulunur hem de fotokatalizör olarak hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf TiO₂ hemen hemen hiç XRD piki vermez [99], ve fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO₂'nin daha fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir [99,100]. Rutil ve anatazın yapısı TiO₆ oktahedral zincir yapısıyla açıklanmaktadır. Bu iki kristal yapı her bir oktahedronun deformasyonu ve oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle birbirinden ayrılırlar. Brookit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını şekil 3.3 ve şekil 3.4 sırayla göstermektedir [101].



Şekil 3.3 : TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formları : a) brookit, b) anataz ve c) rutil [101].



Şekil 3.4 : Rutil ve Anataz TiO_2 kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları [15].

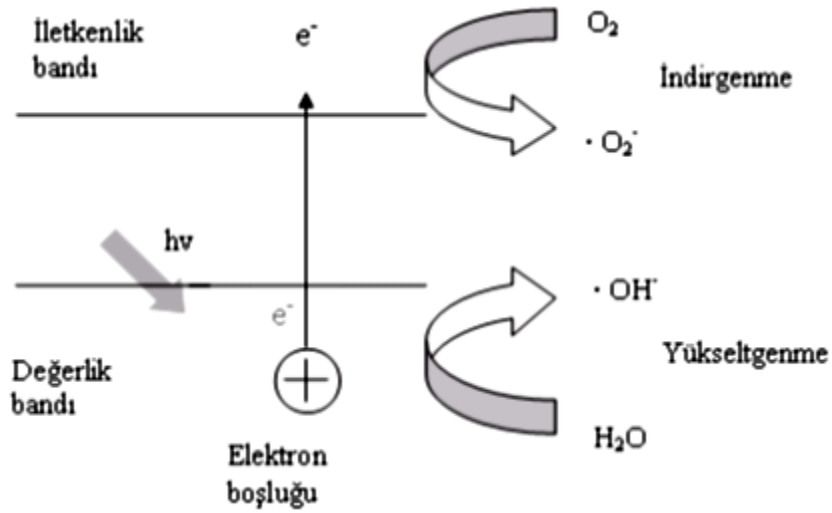
Şekil 3.4’da, kristaldeki her bir Ti^{4+} iyonunun altı O^{2-} iyonu tarafından çevrelendiği görülmektedir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anatazdaki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az olan bir simetride önemli oranda bozulmuştur. Anataz TiO_2 ’nin rutil TiO_2 ’den daha aktif olmasının nedenlerinden biri Kafes yapısındaki bu fark TiO_2 ’nin iki formu arasında farklı elektronik bant yapısına ve kütle yoğunluklarına sebep olmaktadır. Rutil TiO_2 ’nin yüksek sıcaklıkta anataz TiO_2 ’den daha kararlı olduğu bilinmektedir. Anataz TiO_2 düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir ve yüksek sıcaklıkta rutil formuna dönüşmektedir. Rutil, anatas formuna dönüşüm için sıcaklık $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ aralığına yükselebilir ki buda, krystallite boyutu ve yabancı madde içeriğine bağlı olaraktır. Anataz formundaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu ($3,79 \text{ \AA}$ ve $3,04 \text{ \AA}$) rutil formundakinden ($3,57 \text{ \AA}$ ve $2,96 \text{ \AA}$) daha büyükken, Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise ($1,934 \text{ \AA}$ ve $1,980 \text{ \AA}$) rutil ile kıyaslandığında ($1,949 \text{ \AA}$ ve $1,980 \text{ \AA}$) daha kısadır [102]. Anataz TiO_2 için bant boşluk enerjisi (band gap) Ebg $3,2 \text{ eV}$ ve rutil TiO_2 için ise Ebg $3,0 \text{ eV}$ olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Rutil kristal yapısının, 413 nm ’ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anataz- TiO_2 ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır [104]. Bu da, anataz TiO_2 ’deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2 ’den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelir. Bunda en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden

olmaktadır [104]. Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anataz formda olduğu gibi) fotokatalitik aktivite o kadar iyi olmaktadır. Titanyum dioksit anatas formu, istenilen kimyasal özellikleri vardır : istikrarlı, kolaylıkla elde edilmesi ve oksidasyon prosesleri için aktif fotokatalist olarak olmasıdır.

3.1.5 TiO₂'nin fotokatalitik mekanizması

Yarı iletkenlere sahip olduğu aynı bant boşluğu enerjisiyle veya daha büyük enerjide ışık uygulandığında elektron değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılır ve değerlik bandında elektron boşluklar oluşur. Yarı iletkenlerde oluşan boşluklar (h^+_{DB}) oldukça yükseltgen özelliğe sahiptir. Bu nedenle çözelti ortamında bulunan hidroksil grubunu yükseltgeyerek daha fazla yükseltgeyici özelliği olan hidroksil radikallerini meydana getirir [105-106]. Hidroksil radikalının potansiyeli, ozonun redoks potansiyeliyle karşılaştırıldığında, birçok organik substratı yükseltgeyecek düzeydedir [107-109].

Yapılan çalışmalarda, genelde fotokatalitik parçalanma işleminde süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) ve hidroksil ($OH^{\cdot}$) radikallerinin etkin bir şekilde rol aldığı belirlenmiştir. Şekil 3.5'de bu radikallerin TiO₂ partikülü yüzeyindeki oluşumları gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : TiO₂ Katalizör yüzeyinde süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumu [105].

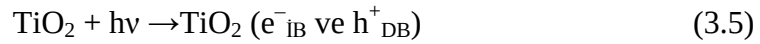
Ayrıca, denklem 5'de gösterildiği gibi, elektron yakalanması genellikle, adsorbe olmuş moleküler oksijeni $O_2^{\cdot-}$ anyonuna, bu anyon da hidrojen iyonunu hidroksit iyonuna aşağıdaki denklemlerde görüldüğü gibi, dönüştürür [101,110]. Genellikle

oksijenin yokluğunda fotokatalitik aktivite neredeyse tamamen durdurulur. Bu nedenle oluşan süperoksit (O_2^-) çok aktif olduğu için, ya organik molekülleri yakalayıp onları yükseltgeyerek parçalanmalarına sebep olur ya da yüzeye bağlı olan hidroksil radikallerinin oluşumunu artıran ilave kaynak olabilir.



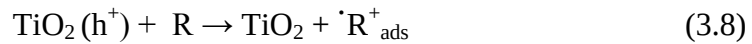
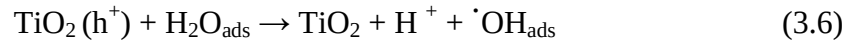
Bu nedenlerden dolayı, fotokatalitik parçalanma tepkimelerinde katalizör yüzeyinde adsorbe olmuş oksijen, son derece önemlidir. Örneğin daha düşük aktiviteye sahip olan rutil TiO_2 ile anataz TiO_2 karşılaştırıldığında rutilin daha az adsorbe olmuş oksijen içerdiği görülmektedir [102]. Bu durum, fotokatalizörün yüzeyinde bulunan aktif türlerin ara yüzeylere taşınmasına neden olur. Bunun sonunda, iletkenlik bandındaki elektronların tekrar değerlik bandına taşınmasına yol açar ve hızlı bir şekilde elektron-boşluk çifleşmesine sebep olmaktadır. Sulu çözelti içerisinde meydana gelen fotokatalitik reaksiyonlarda TiO_2 fotokatalizörünün ışınlanmasından, kirliliklerin indirgenmesine kadar olan basamaklar beş adımda incelenebilir [102] :

(1) Elektron-Boşluk Oluşumu



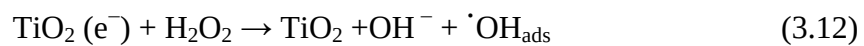
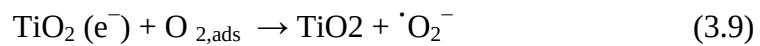
Bu eşitlikten anlaşıldığı gibi, e^-_{IB}/h^+_{DB} çiftlerinin oluşumu UV ışınlamasına bağlıdır.

(2) Değerlik bandında boşlukların tutulması



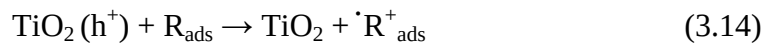
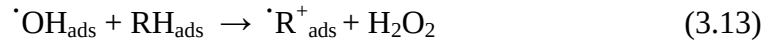
Tepkimelerden de görüldüğü gibi, değerlik bandında tutulan boşluklar, adsorblanmış su molekülü, yüzeydeki hidroksil grupları ve adsorblanmış organik türler olabilir.

(3) İletkenlik bandına elektronların transferi



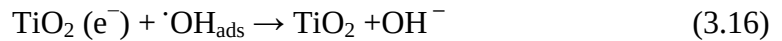
$\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ şeklinde gösterilen hidroksil radikal türleri, hem tepkime 9 ve 10'de olduğu gibi değerlik bandında e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin birbirinden ayrı tutulması işlemi sırasında hem de iletkenlik bandına elektron transferi sırasında tepkime 14'deki gibi oluşur. Tepkime 3.10'de oluşan H_2O_2 güçlü bir yükseltgen olup, ortamda kirlilik oluşturan moleküllere doğrudan saldırarak parçalanmalarını veya yarı iletkenin ışınla teması esnasında, yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar.

(4) Organik kirliliklerin yükseltgenmesi



Bu basamaklarda oluşan yüksek oksitleyici özellikteki hidroksil radikalleri veya boşluklar (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) kirliliklerin parçalanmasına sebep olurlur. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle reaksiyona girdiğinde ilk önce, oksijen ile reaksiyona girer ve organik peroksi-radikallerini oluşturan serbest radikalleri meydana getirir. Organik peroksi-radikalleri, zincirleme bir radikal oluşum mekanizmasını başlatır ve kısa süre içinde organik molekül, karbon dioksit ve suya kadar parçalanır. Fotokatalizörün uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronlar ise havadaki oksijeni indirgenirmesini sağlar ve süperoksit radikaline ($\text{O}_2^{\cdot-}$) dönüştürür. Bu radikallerin yükseltgeme gücü, elektronların indirgeme gücünden daha yüksektir. Süperoksit radikali, peroksit molekülüne bağlanarak oldukça reaktif 4 oksijen atomlu yapıyı meydana getirir ve bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma tepkimesi gibi doğrudan karbon dioksit oluşmasına sebep olur. Bilindiği gibi organik moleküllerin yükseltgenmesi sudan daha kolaydır. Organik madde derişiminin fazla olduğu bir ortamda, fotokatalitik olarak oluşan boşluklar su ile reaksiyona girer ve hidroksil radikallerini oluşturmaktansa organik madde ile etkileşir. Dolayısıyla radikal oluşumları gibi ara basamaklar atlanacağı için fotokatalizörün toplam verimi de artacaktır.

(5) Yük taşıyıcıların birleşmesi



Bu basamaklar yük taşıyıcıların, yani e^-_{IB} ve h^+_{DB} 'nin tekrardan çiftleşir ve böylece reaksiyonu sonlandırır.

3.1.6 Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır [111]. Fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal türü ve kristal boyutu, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, ortam sıcaklığı, çözeltideki boya derişimi, pH, ortamda bulunan anyon ve katyonlar gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Bu faktörler, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya fazlalığı ile iç içe ilişkilidir. Katalizörün özellikle tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, kristal ve yüzey yapısı, elektronların fotokatalizör-çözelti (veya gaz) ara yüzeyine transferi ve e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesine ilişkin yarışmalı reaksiyonlarda oldukça bağlantılıdır [112].

3.1.6.1 Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi

Fotokatalitik çalışmalarda kirliliğin parçalanması ve uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlı olacaktır [113-115]. Yarı iletkenin yüzey alanı ve tanecik boyutu, yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesini nasıl etkilediği, henuüz kesin bir neden bulunmamıştır. Çünkü tanecik boyutun küçülmesi veya büyümesi ile birlikte farklı olaylara meydana gelebilmektedir. Öyleki bazı çalışmalarda, katalizörün tanecik boyutu küçük olduğu zaman, e^-_{IB} ile h^+_{DB} bu iki yükün birbirine çok yakın olacağı ve bunların yeniden birleşme olasılığının fazla olacağı ifade edilirken [116,117], başka çalışmalarda ise bu yüklerin (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) yüzeye daha kolay göç edebileceği ve yüklerin birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların bulunduğu kısımlara kolayca ulaşabileceği belirtilmektedir [118,119]. Yarı iletkenlerde tanecik boyutun küçük olması iletkenlik bant (İB) enerji seviyesini normalden daha yüksek bir seviyeye ulaştırır ama değerlik (DB) bant seviyesi değişmeden kalır. Tanecik boyutun küçük olması aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde meydana gelen adsorpsiyonun artmasına neden olacağından, arayüz yük taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır fakat, tanecik boyutunun çok azalmasının, bazı deneysel çalışmalarda, her zaman

fotokatalitik aktivitenin artacağı anlamına gelmediği belirlenmiştir [117,120]. Oysaki yarı iletkenlerde tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi orantılı olarak daha büyük olacak ve yarı iletkenin üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilecektir. Dolayısıyla yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olacaktır [116]. Katalizörün tanecik boyutu oldukça büyürse, bu kez yük taşıyıcıların hacim birleşmesi olumsuz bir etkiye sebep olmakta ise de bu, tanecik boyutunun küçülmesi ile aşılacak bir sorun olabilmektedir [121, 122]. Bununla beraber, iletkenlik bant enerji seviyesindeki artış, yarı iletkenin yüzeyinde gerçekleşecek olan moleküler oksijenin indirgenme reaksiyonu için gerekli olan redoks potansiyelinin yükselmesine neden olacaktır ve böylece fotokatalizörün etkin aktivitesi için gerekli olan en temel reaksiyonlardan en azından birinin gerçekleşmesini sağlayan potansiyel güç sağlanmış olur [118, 123, 124]. Tanecik boyutu fotokatalitik çalışmalarda belli bir değerin (örneğin 6 nm'nin) altına düştüğünde, yüzey çiftleşmesinin etkin olmama olasılığın ortaya çıkmasıdır. bu nedenle elektron ve boşlukların büyük bir kısmı yüzeye yakın bölgelerde oluşacak ve yüzey çiftleşmesi, ara yüzeye yük taşıyıcıların transferinden daha hızlı olmakta olacak. Bunun için nano-boyuta sahip fotokatalizörler için, uygun boyutta parçacıkların uygun sentez yöntemleri ile sentezi sağlamak ile birlikte, yüzey rekombinasyon hızındaki artış ve hacim çiftleşmesi hızındaki azalış arasında bir denge sağlanmalıdır.

3.1.6.2 Metal iyonu ilave edilmesi

Fotokatalitik aktivite gösteren yarı iletken, başka bir faz ile temas ettiği zaman, yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımından dolayı hareketli yük taşıyıcılar, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olurlar ve yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve/veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı yüzeye doğru (n-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) veya aşağı yüzeye doğru (p-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) yüzeye yaklaşabilmektedirler. Bu bölgeler güçlü elektron tuzakları görevi görerek, yarı iletkenin yüzey bölgelerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Bu etkiyi dengeleyebilmek için yarı iletken içerisinde pozitif yüklü tabakalar oluşturularak, elektriksel potansiyelinde kaymanın, dolayısı ile bağlayıcı bağların yukarı kaymasının gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite göstermek üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun sonucunda, e^-_{IB} ile

h^+_{DB} 'nın bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek, oldukça etkin bir katalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Bu potansiyel değişimi, yüzeye ilave edilen metal iyonu (genellikle metal tuzları) aracılığıyla önemli ölçüde değiştirilebilmektedir [124-128].

Metal iyonunun ilave edilmesi sonucunda uygun potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge meydana getirilmiş olur [128].

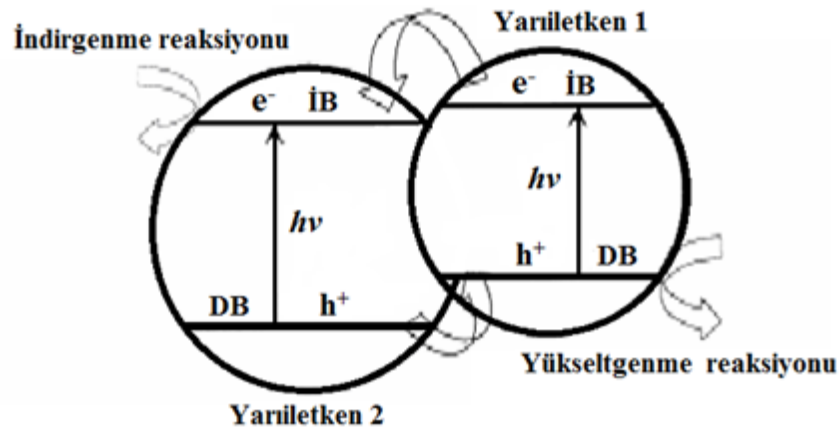
Metal veya iyon ilave edilmesinin avantajı, ışınlandırma sırasında e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesini azaltılması ve arayüz yük transferinin yani, elektron tutulma hızının artırılmasını sağlar. Ayrıca bu yöntem yarı iletkenin kristal örgüsü içerisindeki kusurlu bölümlerin azaltılmasını sağlamaktadır. Taneciklerin iç kısımlarıyla birleştiği zaman, ilave edilen metalin d-elektron konfigürasyonu ve TiO_2 'nin bant enerji boşluğu seviyesi fotokatalizde oldukça önemli rol oynar. Sonuç olarak, elektron tutulmasının giderek arttığı bu bölgeler, ilave edilen metal iyonunun da etkisi ile yarı iletkenin redoks potansiyelini yük taşıyıcıların örneğin, uyarılan elektronların iletkenlik bandında kalma sürelerini uzatarak, fotokatalitik aktivitenin artmasını sağlarlar. “Yüzey tuzakları” olarak adlandırılan bu bölgeler, şayet elektron derin bölgelerde tutuluyorsa, yük taşıyıcıların ömrünü uzatsa bile, daha düşük redoks potansiyeline sahip olacaklarından fotokatalitik aktivitenin önemli ölçüde azalmasına neden olacaktır. Fotokatalitik aktivitede ilave edilen metalin derişimi de önemli rol oynamaktadır. Çünkü bazı çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonunun ilave edildiği durumlarda, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalması, fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olabileceği öne sürülmüştür [129].

Uygun derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından biri, yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasıdır. Örneğin, başlangıçta Sn^{4+} ve Cr^{3+} ilave edilerek sentezlenen TiO_2 yarı iletkenlerin görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesinin, saf TiO_2 'ninkine göre son derece yüksek olduğu belirlenmiştir [130-132]. Aynı sonuçlar, niyobyum iyonu [133], tungsten oksit [134] ve kobalt iyonunun [135] ilave edilmesi ile de gözlenmiştir.

Fotokatalitik aktivitenin artırılması için, sentez aşamasında ortama genellikle geçiş metal tuzları ilave edilmektedir. Sentez koşullarına bağlı olarak genellikle karışık metal oksitlerden oluşan yarı iletkenler sentezlenmiş olmaktadır. Bu tür karışık oksit yarı iletkenler, başlangıçta geçiş metal oksitlerinin ilave edilmesi ile de doğrudan

elde edilebilmektedir. Sentezlenen bu yarı iletkenlerde, her bir metal oksitin sahip olduğu bant enerji aralığı seviyesi, diğerinden farklı olabileceğinden, katalitik aktivite de farklı şekillerde değişebilecektir. Bir metal oksitin bant enerji seviyesi büyük iken, diğerinin küçük veya tersi durum söz konusu olabilir. Bu şekilde fotokatalitik aktivite göstermeleri amacıyla sentezlenmiş olan karışık oksitlere, ZnO-ZnS [136], CdS-ZnS [137], SiO₂-TiO₂ [138,139], WO₃-WS₂ [140], RuO₂-TiO₂ [141,142], SnO₂-TiO₂ [143,144], ZrO₂-TiO₂ [145,146] örnek verilebilir.

Burada amaç, farklı bant enerji seviyelerine sahip iki veya daha fazla yarı iletkenin birleştirilerek, yük taşıyıcıların birbirinden ayrı ve kararlı olarak kalmasını sağlayarak, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesini engellemektedir. Şekil 3,6'da görüldüğü gibi yarı iletkenlerden birinin bant enerji aralığı büyük, diğerinin küçük olması durumunda enerji seviyesi düşük olan banttaki elektronlar, diğer yarı iletkenin değerlik bandına ve oradan da ışık etkisi ile hemen iletkenlik bandına geçer. Böylece her iki yarı iletkeninde pozitif boşluk oluşur. Düşük bant enerjili yarı iletkenin pozitif boşlukları kuvvetli bir yükseltgen olarak davranacaktır. Diğer yandan, bant enerji aralığı düşük olan yarı iletkenin, iletkenlik bant enerjisi, diğerinden daha yüksek olduğundan, uyarılmış elektronlar bu kez, diğer yarı iletkenin düşük enerji seviyesindeki iletkenlik bandına geçer ve bu bölge indirgenme reaksiyonunda görev alır. Bunun sonucunda, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesi engellenmiş olacağından, fotokatalitik aktivitede önemli bir artış sağlanmış olacaktır.



Şekil 3.6 : İki yarı iletkenli bir sistemde yük transferi [128].

3.1.6.3 Uygulanan ışın şiddetinin etkisi

Yarı iletkenlerde fotokatalitik aktivitenin meydana gelmesi için, bulunan bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmaları gerekmektedir. Fotokataliz tepkimesinde yarı iletkenin ömrüklerine göre, ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler ortaya gelebilmektedirler. Eğer fotokataliz tepkimesinde yarı iletkenin düşük şiddetli bir ışın ile katalizörün yüzeyine temas ederse, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Eğer fotokataliz tepkimesinde yarı iletkenin katalizör yüzeyi orta şiddette ışın ile ışınlanırsa, hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artacaktır [147]. Eğer fotokataliz tepkimesinde yarı iletkenin ışın şiddeti daha da artırıldığında, meydana gelen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer fotokataliz tepkimesinde yarı iletkenin ışın şiddeti çok yüksek olursa, zaman zaman elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabiliyor ki, bu durumda hız istenilen oranda artmamış olmaktadır. Eğer ışın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine güneş ışınları doğrudan kullanılırsa, belli bir süre fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı ve belirli bir süre ise sabit kaldığı belirlenmiştir, ve bunun nedeni, belirli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişiminin olmamasıdır [117, 148].

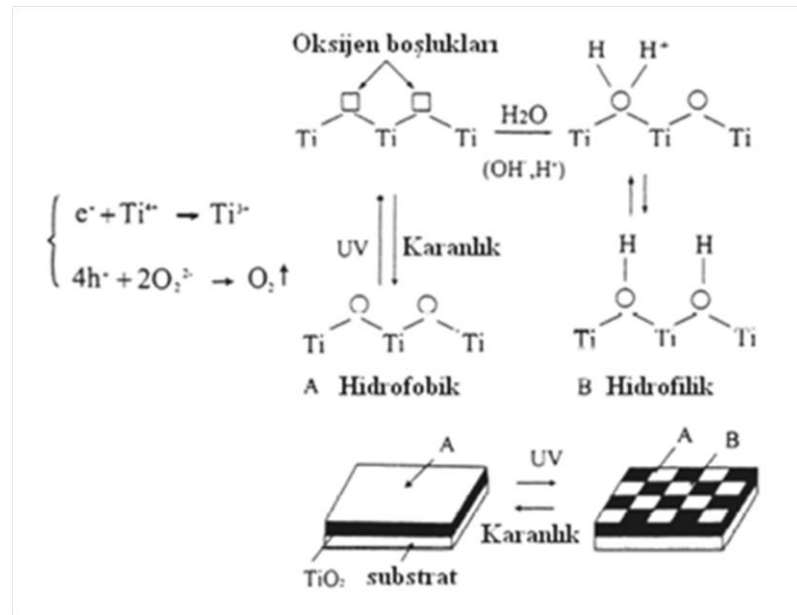
3.1.6.4 Başlangıç kirlilik derişiminin etkisi

Fotokatalitik amaçla kullanılan bir yarı iletkenin aktivitesi, kirliliğin miktarına son derece bağlıdır. Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, yani kirliliğin parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına neden olan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile son derece ilişkilidir. Kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir miktara kadar arttığında, yükseltgeyici türler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında meydana gelen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanır ve zararsız ürünlerin oluşumu kolayca gerçekleşir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir miktarın üzerinde olduğunda, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma gözlenecektir. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olur ve kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşmasını engelleyecektir. Ortamdaki kirlilik moleküllerin derişiminin artması, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan

ultraviyole ışınlarının önemli bir kısmı, TiO_2 moleküllerine göre, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan $\text{OH}^\cdot$ ve $\text{O}_2^\cdot$ radikallerinin oluşumunu engelleyerek, fotokatalitik parçalanma tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olabilmektedir [96, 149-153].

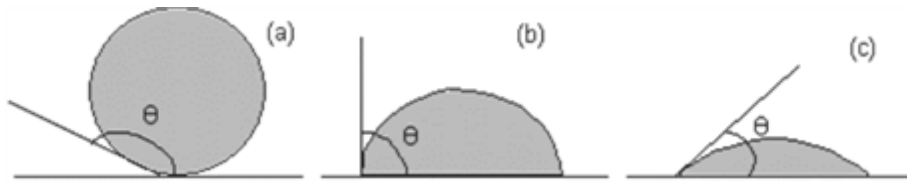
3.1.6.5 Su moleküllerinin etkisi

Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin önemli rol oynamaktadır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen sonra, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile ortaya gelen boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak şeklinde yüzeyden ayrılır. Ardından yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkime gerçekleşir. Nitekim su moleküllerinin olmadığı bir fotokatalitik reaksiyon ortamında, yükseltgen olarak davranıp kirlilik moleküllerinin parçalayarak zararsız ürünlere dönüşmelerinde önemli rol oynayan hidroksil ve/veya peroksit radikallerinin oluşmadığından dolayı fotokataliz tepkimesi önemli ölçüde yavaşlayacaktır. Fotokataliz tepkimelerinde, yarı iletkenin gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film halinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması çok önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 3.7’de hidrofilik bir yüzeyin oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 3.7 : Hidrofilik bir yarı iletken yüzeyin oluşumu [154].

Bir yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasında ilkin Ti^{4+} katyonları elektronlar tarafından Ti^{3+} konumuna indirgenirken, boşluklar (h_{DB}^+) oksit anyonlarını yükseltir. Ardından oksijen atomları yüzeyden uzaklaşarak “oksijen boşlukları”nın oluşumuna neden olur. Bu boşluklara su molekülleri bağlanır ve hidroksil iyonlarının oluşmasını sağlamış olur, böylece yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasını sağlayacaktır ve bu durumda yüzey kısa bir süre ışınlandırıldığında, yüzeyin suya göre temas açısı sıfıra yaklaşır ve su molekülleri yüzeyde çok ince bir film oluşturacak şekilde yayılır [154]. İnce ve şeffaf bir film ile kaplanmış yüzeyin hidrofilik özelliğine sahip olup olmadığı, yüzeye damlatılan polar moleküllerin (örneğin su moleküllerinin) yüzey ile oluşturdukları “yüzey temas açısının” ölçülmesi ile anlaşılmaktadır. Temas açısı sıfır dereceye ne kadar yaklaşırsa, yüzeyin o oranda hidrofilik olduğu kabul edilmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 : Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerdeki temas açıları (a) Katı bir yüzeyi ıslatmayan sıvı (hidrofobik yüzey) , (b) Kısmen yüzeyi ıslatan sıvı, (c) Katı yüzeyi ıslatan sıvı (hidrofilik yüzey) [154].

Hidrofilik özellik kazanmış bir yüzey, kirliliklerin kolayca parçalar ortamdan uzaklaştırır böylece yüzeyin "kendi kendini temizleme" özelliği kazanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Aşağıdaki sayılan işlemler herhangi bir yüzeyin ışınlama etkisi ile “kendi kendini temizleme” özelliğini kazanması için dikkat edilmesi gerekmektedir, bu işlemlerden herhangi birinin gerçekleştirilememesi, istenilen fotokatalitik aktivitenin görünmesi engellemektedir :

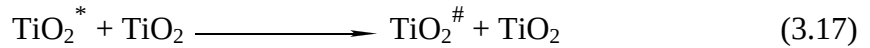
- 1) Yüzey alanı büyük, kristal boyutu küçük son derece saf anataz- TiO_2 partiküllerinin sentezlenmesi,
- 2) Polar ve/veya apolar çözügen ortamında şeffaf TiO_2 solünün hazırlanması,
- 3) Sol içerisindeki TiO_2 'nin organik modifiye silan bileşikleriyle modifiye edilerek, fotokatalitik aktivite gösteren ince filmlerin bir yüzeyde oluşturulması,
- 4) Yüzeyin hemen hemen tamamına TiO_2 partiküllerinin homojen olarak dağılmasının sağlanması,

5) Yüzeye süperhidrofilik özelliğin kazandırılması.

3.1.6.6 Fotokatalizör miktarının etkisi

Maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi fotokatalitik tepkimelerde gereklidir, böylece yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesi sağlanır ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanılmaz. Fakat, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir [96,155].

Fotokataliz tepkimelerde katalizör miktarının etkisini anlayabilmek için tepkimenin gerçekleştirildiği ortamı göz önüne alınırsa iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değıştikçe fotokatalitik aktivitesi değışecektir. Fakat maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb) ve parçalanacak moleküllerin yapısına aşırı derecede bağlıdır. Yani bu ortamlarda katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, doğrusal olarak kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da artmaktadır. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarı, belirli bir miktarın üzerinde olduğun zaman yavaşlanır. Bu azalmanın farklı nedenleri olabilir. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde kalmış tanecikler de olacaktır. Uyarılmış ve temel halde duran tanecikler daha fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalitik aktivite gösterecek taneciklerin deaktive olmasına neden olabilecektir.



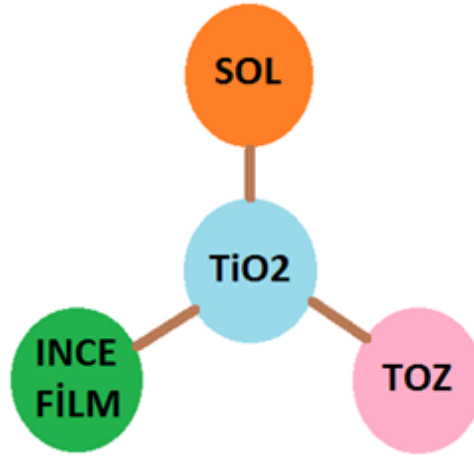
Burada, TiO_2^* yüzeyde aktif olan TiO_2 türlerini, $\text{TiO}_2^\#$ ise taneciklerin çarpışmaları sonucu deaktive olmuş TiO_2 türlerini göstermektedir [156]. Bunun dışında, taneciklerin agglomerasyonu ve çökmesi de olumsuz etki eden faktörlerdir. Bu şekilde yarı iletken, boya ve ışın absorpsiyonu için uygun olmayan yüzeylere sahip olacaktır.

Eğer fotokatalitik tepkime, yarı iletken içeren bir ince film halinde kaplanmış yüzeyde gerçekleştiriliyorsa, kaplamanın bileşimi fotokataliz tepkimesini değıştirmekte önem taşımaktadır. İnce film fotokatalizörlerde, kaplamadaki yarı

iletkenin katı oranı arttıkça fotokatalitik parçalanma hızı da artış göstermektedir. Bunun nedeni olarak, kaplama yüzeyine düşürülen ışın etkisi ile aktif hale geçecek yüzey alanının artması sonucu, yüzeyin hidrofilik özellik kazanmış olması ileri sürülebilir. Çünkü bu durumda, hidrofilik özellik sayesinde, çözelti ortamında yükseltgen olarak hareket eden radikal türlerin de miktarının artması ile katalitik aktivite de artmış olacaktır. Daha önce bahsedildiği gibi, yarı iletken içerisine ilave edilen geçiş metal iyonlarının da etkisini göz önünde bulundurmak gerekir.

3.1.7 Sentezlenen TiO_2 taneciklerinin kullanım şekilleri

Şekil 3-9'de görüldüğü gibi fotokatalitik amaçlı sentezlenen TiO_2 , tanecik, polar ve/veya apolar çözgen ortamında elde edilmiş şeffaf sol veya ince film şeklinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.9 : TiO_2 taneciklerinin farklı kullanım şekilleri.

TiO_2 toz şekli, fotokatalitik işleminden sonra ortamdan süzülerek uzaklaştırılır ancak bu işlem oldukça zordur. Çünkü, fotokataliz ortamına bağlı olarak, TiO_2 partikülleri disperse olabildiği gibi, tanecik boyutu çok küçük olduğu için süzme veya santrifüj ile ayırma da kolay olmamaktadır. Süzme yöntemi ile katalizör ortamdan ayrılrsa bile, kütlede meydana gelecek kayıplar aktivite üzerinde olumsuz etkiye neden olacaktır. TiO_2 sol olarak kullanılmak istenirse, uygun bir disperse edici ajan bulunmalı veya uygun şekilde sentezlenmesi gerekmektedir. İyi bir sol için TiO_2 partiküllerinin tamamen ortamda şeffaf bir şekilde dağılması gerekir [157-159]. TiO_2 çoğu endüstriyel amaçla çok fazla tercih edilmemektedir çünkü fotokatalitik aktivite sonunda TiO_2 partiküllerini ortamdan uzaklaştırmak mümkün değildir ve bu nedenle son yıllarda hemen tüm çalışmalar "fotokatalitik ince filmler" üzerine

yoğunlaşmıştır. Son derece şeffaf solünün hazırlanması, TiO_2 'in ince film olarak kullanılması için önemlidir. Şeffaf sol oluştuktan sonra TiO_2 partiküllerinin yüzeyde tutunması ve kararlı olması için değişik katkı maddeler kullanılır. Fakat yüzey aktivitesinin maksimum olması için TiO_2 partiküllerinin homojen bir şekilde en üst tabakada yer alması gerekir, bu da gerek uygun ve dikkatli ısıtma veya yüzeye ışın gönderme gibi özel işlemlerle olmaktadır. En son işlem yüzeydeki TiO_2 partiküllerinin fotokatalizör olarak kullanılmasından önce yüzeylerinin aktif hale getirilmesi gerekir ve bu işlem genellikle ışın etkisiyle olmaktadır. Bu şekilde hazırlanan ince filmler fotokatalitik aktivite sonunda isteğe bağlı olarak bulundukları ortamdan kolayca uzaklaştırılabildikleri ve kazandırılmış olan fotokatalitik aktivite kaybolmadığı için en tercih edilen kullanım şeklidir.

3.1.8 Yarı iletken fotokatalizörlerin sentez yöntemleri

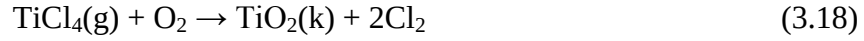
Fotokatalitik TiO_2 'nin senteziyle ilgili çok eski olan veya literatüre daha yeni giren, gerek ticari gerekse temel araştırmalarda yer alan sentez yöntemlerinden seçilmiş olan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

3.1.8.1 Sülfat yöntemi

Bu sentez yöntemi TiO_2 'nin ticari olarak sentezlenip piyasaya sürüldüğü bir sentez yöntemi olup, öncelikle hidrat titanyum(IV) oksitin sentezlenmesini içermektedir. Bunun için ilk basamak, titanyum oksisülfat'ın sentezlenmesidir ki Titanyum oksisülfat (TiOSO_4), titanyum mineralinin yer aldığı, ilmenit (FeTiO_3)'in sülfürik asit içerisinde çözülmesiyle elde edilir. Devamında uygun bir baz ile nötralleştirilerek hidratlı titanium oksit ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) elde edilir. Süzme işleminden sonra elde edilen $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kalsinasyon işlemi yapılır, sonuçta kullanım amaca uygun olarak, anataz veya rutil formda saf TiO_2 'e dönüşür. Kalsinasyon basamağı içeren bu yöntem endüstriyel anlamda “sülfat yöntemi” denilmektedir. Sentez esnasında, ortamdaki sülfat iyonu genellikle ara ürün olarak oluşur ve kalsinasyon ve/veya yıkama işlemleri ile bile ortamdan tamamen uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır. Ayrıca sentezlenen TiO_2 tanecikleri, büyük yüzey alanına sahip ama kristal yapılarında çok fazla bozuklukların olmasından dolayı, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin tekrar birleşmesine neden olur ve doğal olarak beklendiği gibi fotokatalitik aktivite göstermemektedir.

3.1.8.2 Klorür yöntemi

Bu yöntem ile fotokatalitik TiO₂ tanecikleri, oksijenli ortamda titanyum(IV) klorür'ün 973-1273 K'de gerçekleştirilen tepkimesi sonucunda elde edilmektedir. Oluşan yan ürün klor gazı olduğu için yöntem, “klorür yöntemi” olarak tanımlanmıştır. Bu sentez yönteminde, TiCl₄ buharının, oksijenli ortamda termal bozunmasıyla TiO₂ oluşur.



Sentez tepkimesi, yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için, ara ürün olarak oluşan TiO₂ partikülleri, koşullara bağlı olarak, anataz ve rutil, tek veya karışık formda Kristal olarak elde edilir [111]. Fotokataliz çalışmalarının başladığı yıllarından beri tüm araştırmacılar tarafından, Degussa P-25 (%80 anataz ve %20 rutil karışımından oluşmuştur), en yüksek düzeyde fotokatalitik aktivite gösterdiği için hemen tüm çalışmalarda kullanılan bu yöntem ile elde edilmektedir. Fakat sıcaklık ve ürünün geri kazanımı gibi reaksiyon koşullarını kontrol etmek zor olduğu için bu yöntem, uzun denemelere rağmen laboratuvar çalışmalarda uygulanamamıştır.

3.1.8.3 Mikro-plazma oksidasyon (MPO) yöntemi

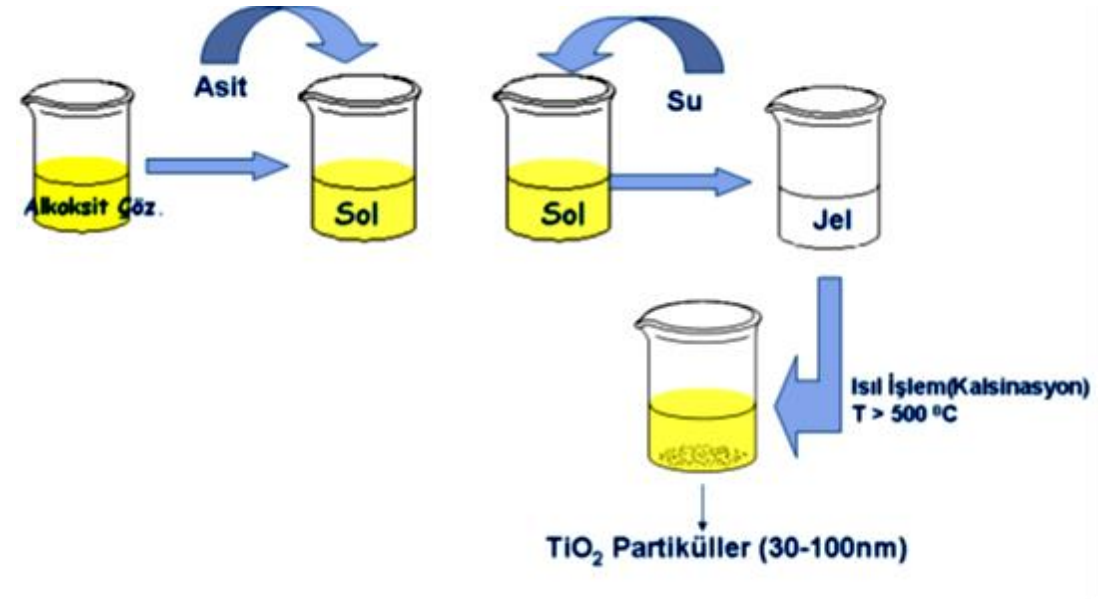
MPO yöntemi TiO₂ ince filmlerin hazırlanmasında uygulanmaya başlayan yeni bir yöntem olup, mikro-ark yükseltgenme teknolojisi olarak da bilinmektedir. Bu yöntemde esas olarak, anodik yükseltgenmenin gerçekleştiği bir yöntem olup, bu yükseltgenme, anot yüzeyinde oluşan oksit filmlerin bozunmasına sebep olan voltajın üstündeki potansiyellerde oluşmaktadır. Elektrolit içerisinde, mikro-plazma oksidasyon sadece yüksek hücre voltajında oluşur ve sonuçta, substrat yüzeyine oldukça iyi tutunan ince filmler elde edilebilmektedir.

3.1.8.4 Ultrasonik yöntem

Bu teknik tek fazlı nano-boyutta saf anataz elde edebilmek için sol-jel yöntemi ile birlikte kullanılmaya başlanmış olan yeni tekniktir. Tekniğin temeli sadece diğer karıştırma tekniklerine alternatif olarak ultrasonik karıştırmaya dayanmasıdır. Yalnız bu teknikte kristal yapıli anataz beraber rutil fazının oluşması, fotokataliz reaksiyonlarında her zaman arzu edilen sonuçların elde edilmesine engel olabilmektedir.

3.1.8.5 Sol-jel yöntemi

Sol-Jel yöntemi ve özellikle TiO_2 yarı iletkeninin sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerdendir. Başlangıç maddesi olarak hemen tüm çalışmalarda, metal alkoksitler kullanılmakta olup, tepkimenin esas, oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır [160-162]. Şekil 3.10'de Sol-jel yöntemi ile fotokatalitik özelliğe sahip TiO_2 taneciklerinin sentezi basitçe gösterilmektedir.



Şekil 3.10 : Sol-Jel Yöntemi ile fotokatalitik TiO_2 taneciklerinin sentezi [161].

Bu yöntem;

- 1) Düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlaması,
- 2) Organik çözücülerin kullanılabilmesi,
- 3) Saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılarak moleküler seviyede homojenliğin sağlanması,
- 4) Hidroliz-kondenzasyon tepkimelerinin gerçekleştirilmesinde düşük sıcaklığın kullanılması, böylece yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğabilecek kayıpların önlenmesi,
- 5) Deneysel çalışmaların atmosferik koşullarda, basit cam malzemeler ile gerçekleştirilebiliyor olması gibi birçok avantaja sahip olmasına rağmen, fotokataliz tepkimelerinde kullanılan yarı iletkenlerin çok amaçlı kullanımlarını engelleyen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Hidroliz-kondenzasyon tepkimesi sonunda elde edilen jel ürün, metal alkoksit oksit hidroksit yapısına sahiptir. Bu ürünün, özellikle

fotokatalitik çalışmalarda en fazla kullanılan anataz kristal yapısındaki TiO_2 'e dönüştürülebilmesi için, ürünün oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıklarda, örneğin 450°C 'nin üzerinde, kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Böylece elde edilen ürün, yüzeyinde herhangi bir polar ve/veya apolar grup bulundurmayaacağından, çalışmalarda sadece saf TiO_2 şeklinde, toz olarak kullanılabilir. Ancak bu durumda, çözelti fazında fotokataliz gerçekleştirildikten sonra, gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için ortamdan süzülerek ayrılması gerekmekte ve her bir ölçümden sonra yeniden ortama konması gerekmektedir. Ortamdan ayrıldıktan sonra, katalizörün yüzey özelliği değişebileceği gibi, başlangıç miktarında da azalmalar olacaktır. Böylece fotokatalitik aktivitesinde önemli değişimler de ortaya çıkabilecektir.

Son yıllarda fotokatalitik çalışmalarda, “fotokatalitik ince filmler” önemli ölçüde dikkat çekmiş ve hemen tüm çalışmalar bu alanda yoğunlaştırılmıştır. Bu filmlerin oluşturulmasındaki en büyük sorun, bir yüzeyin kaplanmasında kullanılacak kaplama çözeltileri ile fotokatalitik aktivite gösterecek TiO_2 'in, şeffaf soler oluşturmasının sağlanmasıdır. Yukarıda da bahsedildiği gibi sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 tanecikleri, şeffaf solerin hazırlanmasında en önemli rolü oynayan polar ve/veya apolar grupları yüzeyinde bulundurmamaktadır. Dolayısı bu taneciklerden ya sol oluşmamakta ya da oluşan soler şeffaf olmadığı için yapılan kaplamalar da şeffaf olmamaktadır.

3.1.8.6 Hidrotermal yöntem

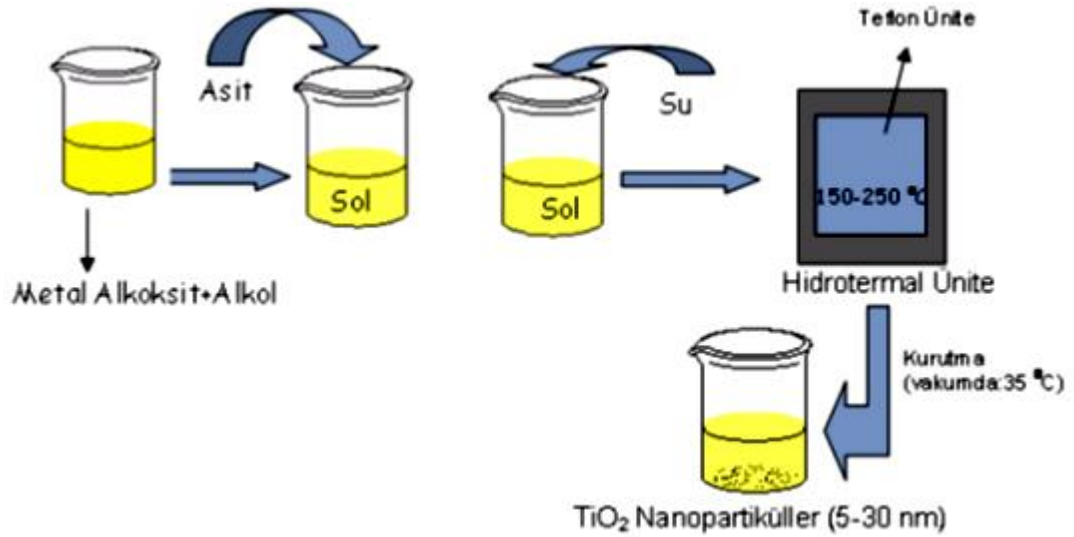
Tanım olarak, herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyonun çözücü ortamında bir atm basınçtan daha yüksek basınçta ve kısmen daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi işlemidir [163-166].

bu yöntemin temel esası da “sol-jel” reaksiyonlarına dayanmasından dolayı bu yöntem “sol-jel” yönteminin değişik bir uygulaması ya da modifiye edilmiş hali olarak kabul edilebilir ve en önemli farkı, yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin, yüksek basınçta $150-250^\circ\text{C}$ ' gibi düşük sıcaklıklarda tepkimenin sonlandırılmasıdır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar, aglomere olmayan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmektedir ve oldukça küçük tanecik dağılımına sahip oldukları

için istenen amaca uygun ince filmler için gereken özelliğe sahiptir. Bu yöntemin bazı genel avantajlarından :

- 1) Enerji tasarrufu sağlanmakta,
- 2) ürün tamamen saf olarak elde edilmektedir,
- 3) deney düzeneği karmaşık değildir, yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin sentezini mümkün kılmaktadır,
- 4) homojen çöktürme yapılmaktadır,
- 5) elde edilen tanecikler nano boyuta sahiptir.

Şekil 3.11’da hidrotermal yöntem ile fotokatalitik özelliğe sahip TiO_2 taneciklerinin sentezi basitçe gösterilmektedir.



Şekil 3.11 : Hidrotermal yöntem ile fotokatalitik TiO_2 taneciklerinin sentezi [164].

Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemine göre en büyük dezavantajı, sentezlerin gerçekleşmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç olmasıdır. Nano boyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilir, herhangi bir miktarda sentez için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir, ve çözücülerin tekrardan sentez aşamasında kullanılabileceğini düşündürebilir. Pahalı otoklav sisteminin getirdiği dezavantajı, ortadan kaldıracabilecek en büyük avantajı, sentezlenen nano boyuta sahip taneciklerin "amfifilik" özelliğe sahip olmasıdır. Sentez tepkimesi basınç altında $150-250^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları

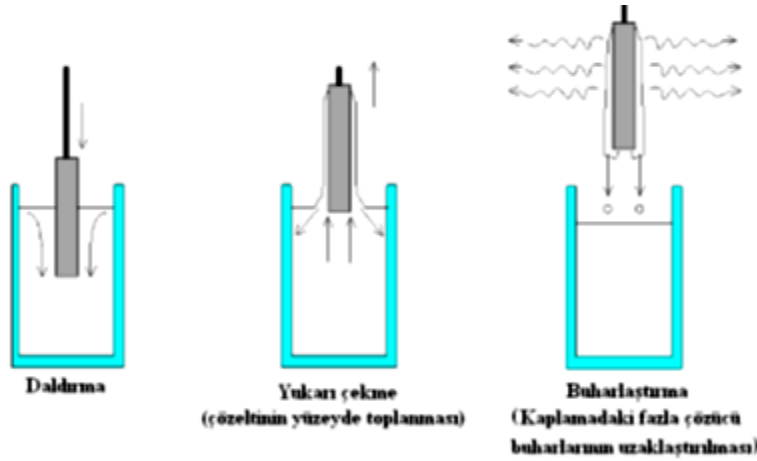
içermektedir. Bu gruplar sayesinde bu nano tanecikler, amaca göre, istenirse polar istenirse apolar çözgen sistemlerinde kolayca şeffaf soler oluşturabilmektedir. Bu da, son yıllarda üzerinde en fazla çalışılan konulardan biri olan "fotokatalitik şeffaf ince film" lerin hazırlanmasına imkan tanımaktadır. Ayrıca bu nano tanecikler sadece fotokataliz de kullanılmayıp, aynı zamanda "antibakteriyel özellikli" filmlerin hazırlanmasında ve "kırılma indisi yüksek" malzemeler olarak da kullanılabilmektedir.

3.1.8.7 İnce film oluşturulmasında kullanılan kaplama teknikleri

İstenilen özelliklere göre ve kullanım özelliklerine uygun olarak kullanılacak bir çok kaplama tekniği bulunmaktadır. Aşağıdaki beş teknik çok kullanılan yöntemler olarak kullanılmaktadır;

3.1.8.7.1. Daldırarak kaplama (Dip-Coating) tekniği

Daldırma tekniği ile kaplama, kaplama malzemesinin (solün) bulunduğu bir kap içerisine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda yukarı doğru çekilmesi esasına dayalıdır. Uygulanan daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak şekil 3.12’de görülmektedir.

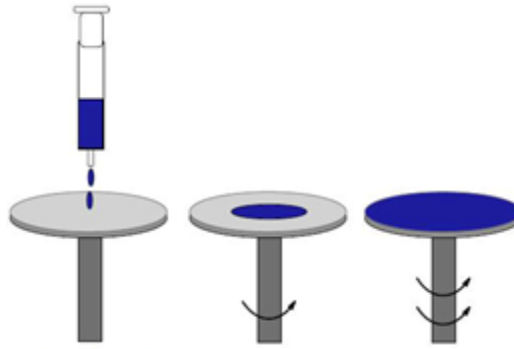


Şekil 3.12 : Daldırma ile kaplama tekniği.

Bir yüzeyin bu teknikle kaplanmasında, daldırma ve çekme hızlarının yanısıra, kaplama çözeltisinin yoğunluğu ve Viskozitesi ile de ilişkilidir. Genellikle hızlı yapılan daldırma-çekme işlemleri sonucunda kalın kaplamalar, yavaş yapılan daldırma-çekme sonucunda ise ince kaplamalar oluşmaktadır. Ayrıca kaplama çözeltisi ne kadar Viskoz ise kaplama kalınlığı da o oranda artmaktadır.

3.1.8.7.2. Döndürerek kaplama (Spin Coating) tekniği

Döndürme ile kaplama tekniğinde, kaplama çözeltisinin, küçük bir gölet oluşturacak şekilde, kaplanacak olan malzemenin ortasına damlatılması ve daha sonra substratın yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanır (Şekil 3.13). Film kalınlığı ve diğer özellikler kaplama çözeltisinin özelliğine (katı oranı, Viskozite, yüzey gerilimi v.b) dayalıdır ve kaplama işlemindeki parametreler kaplama çözeltisinin özelliğine göre seçilir. Son döndürme hızı, hızlandırma, döndürme süresi ve buhar çıkışının bitmesi (uçucu malzemeler için) gibi faktörler filmin özelliklerini ve kalitesini belirler. Döndürme ile kaplamanın en önemli faktörlerinden birisi tekrarlanabilirliktir.



Şekil 3.13 : Döndürme ile kaplama tekniği.

3.1.8.7.3. Püskürterek kaplama (Spray Coating) tekniği

Bu yöntemdeki teknikte kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, sprey tabancalarıyla püskürtülmesiyle kaplama yapılır. Özellikle, daldırma ve ya döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanamayacak kadar düzgün olmayan yüzeylerin kaplanmaları bu yöntemle tercih edilmektedir.

3.1.8.7.4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği

CVD, yüksek saflıkta ve yüksek performansta katı malzemeler üretmek için, çok yüksek sıcaklıkta ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) gerçekleşen kimyasal bir yöntemdir. CVD tekniğinde basit bir şekilde, işlem basamakları aşağıdaki gibidir;

1. Reaktif gaz karışımları önceden belirlenir ve seyreltici inert gazlar sabit bir akış hızıyla reaksiyon ortamına verilir,
2. Gazlar substrat üzerine taşınarak adsorplanır,
3. Film oluşturmak için reaktantlar, substrat ile kimyasal reaksiyona girerler,
4. Reaksiyonda yan ürün olarak oluşan gazlar desorbe olur ve reaksiyon ünitesinden vakum yardımıyla uzaklaştırılır.

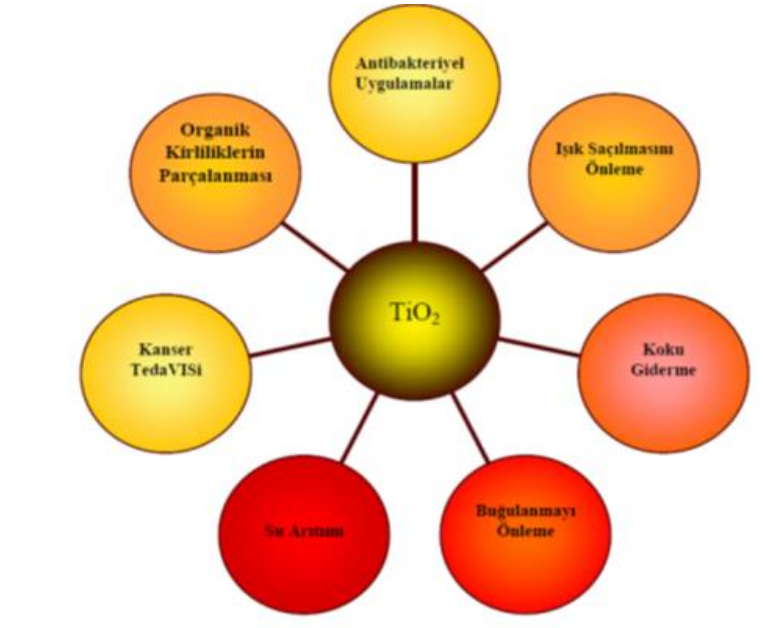
CVD tekniğinde reaktant gazlar sadece substrat materyal ile değil, aynı zamanda reaktör atmosferindeki gazlarla da reaksiyona girerler. Substrat yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon heterojen, gaz fazında gerçekleşen reaksiyon ise homojendir. Homojen reaksiyon sırasında filmde bozukluklar olabildiğinden, heterojen reaksiyon daha fazla tercih edilmektedir.

3.1.8.7.5. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği

Temel olarak, PVD, buharlaştırılarak uygulanan kaplama yöntemidir ve mekanizmasının temelinde atom bulunmaktadır. Atom katı fazdan gaz fazına transfer olur ve daha sonra tekrar katı faza döner. Yüzey üzerinde dereceli olarak kaplanacak film oluşturulur. PVD tekniğinde üç temel yöntem uygulanmaktadır. Bunlar, iyon kaplama, buharlaştırma ve saçılma. Her bir PVD teknolojisi, farklı amaçlarda kullanılacak malzemelerin depolanmasında kullanılmaktadır. Bunlar üç temel basamak içerirler : **1.** Kaplama malzemesinden buhar fazı oluşturulur, **2.** Buhar kaynaktan substrat üzerine transfer edilir, **3.** Substrat üzerinde biriktirme ve film oluşturma gerçekleştirilir. Ayrıca, kaplamada istenilen özelliklere göre, bu basamaklar birbirinden bağımsız olabildiği gibi birbiriyle çok fazla ilişkili de olabilir.

3.1.9 TiO₂ yarı iletkenin kullanım alanları

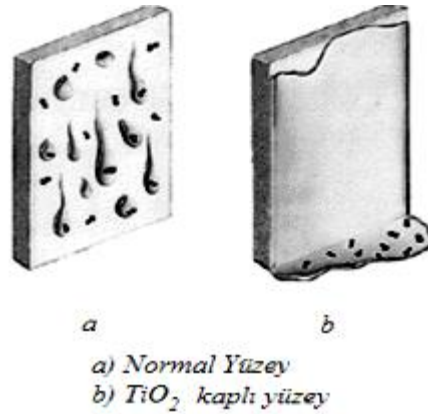
Şekil 3.14’de TiO₂’nin fotokatalizör olarak genel kullanım alanlarından bazıları gösterilmiştir.



Şekil 3.14 : TiO₂ yarı iletkenin kullanım alanları.

3.1.9.1 Antibakteriyel uygulamalar

TiO₂ fotokatalizörler, bakterilerin yok edilmesinde kullanılabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanabilmektedir. Bu tür ilk çalışmalar E. coli süspansiyonu ile yapılmıştır [167-171]. Çalışmalarda TiO₂ kaplı olmayan yüzeyin belirli bir süre ışınlamasından sonra, bakterilerin sadece % 50' si yok olmuşken, TiO₂ kaplı yüzeyde bakterilerin tamamı yok olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalardan bir tanesi şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15 : Kaplanmış ve kaplanmamış yüzeydeki bakterilerin gösterimi [171].

TiO₂ kaplı yüzeylerde, bakterilerin yok olma hızı, büyüme hızından daha fazladır. Bu tür kaplanmış yüzeyler, sağlık koşullarını iyileştirmek için hastanelerde, okullarda, evlerde, mutfak ve banyo yer döşemelerinde kullanılabilecektir.

3.1.9.2 Pigment endüstrisi

TiO₂, yüksek kırılma indeksi (2,6-2,9) değerine sahip olması nedeniyle mat boyaların elde edilmesini sağlar. Bu yüzden de boya endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır. Bu boyalar, korunması gereken birçok yüzeyin boyanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, otomobillerin dış yüzey boyalarında ve plastik aksamalarında TiO₂ bulunmaktadır. TiO₂ birçok polimerik matriks içerisinde kolayca disperse olabildiği ve birçok vinil yapı malzemesi ile birleşebildiği için koruma özelliği gösterir. Kullanılan TiO₂ nano boyutta ise, boyanın performansı daha da artmakta ve daha farklı özellikler kazanmaktadır. Örneğin boya içerisindeki çözücülerin azalması sağlanarak çevre için daha az zararlı boyalar elde edilebilmektedir.

3.1.9.3 Koku giderici etkisi

Hidroksil radikalleri, uçucu organik bileşiklerin (VOC) moleküler bağlarını parçalama etkisi gösterirler. Böylece, büyük moleküllü organik gazlar, insanlar için zararlı olmayan tek moleküllü gaz formuna dönüşür. Bu da kirli havanın temizlenmesini kolaylaştırır. Atmosferde bulunan sigara kokusu, formaldehit, azot dioksit, benzin ve diğer birçok hidrokarbon molekülleri bu şekilde parçalanabilmektedir.

3.1.9.4 Hava temizleyici etkisi

TiO₂ içeren hava temizleyiciler duman ve kir, bakteri, virüs ve zararlı gazların (NO_x) oluşumunu engelleyebildiği gibi havadaki serbest haldeki bakterilerin yakalanmasını da sağlamaktadır. Atmosferde bulunan kloroflorokarbonlar (CFC), sera gazları, azot ve sülfür bileşikleri güneş ışınının etkisiyle, zararsız türlere dönüşürler. Bu etkinin arttırılabilmesi için tünel lambaları, evlerde ya da sigara içme odalarında kullanılan lambaların TiO₂ ile kaplanması çalışmaları başlatılmıştır.

3.1.9.5 Ağır metal giderimi

Heterojen fotokatizlerin çevresel uygulamaları (Hg), Krom (Cr), Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd), Arsenik (As), Nikel (Ni) ve bakır (Cu) gibi ağır metal giderimini içerir [172, 173]. Fotokatalizin foto indirgenme yeteneği endüstriyel deşarj sularında altın, platinyum ve gümüş gibi pahalı metallerin geri kazanımında kullanılabilir [173].

3.1.9.6 Organiklerin parçalanması

Fotokataliz alkol, karboksilik asit, fenol türevleri veya klorlu aromatikler gibi zararlı organik bileşikler CO₂, su ve basit mineral asitleri gibi ürünlere parçalar [174- 178]. Petrol türevleri ile kirlenilen toprak fotokatalitik reaksiyonlar ile rehabilite edilebilir. 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5 trichlorophenol, s-triazine ve DDT gibi herbisit ve pestisit ile kirlenmiş sularda bu bileşikler mineralize edilebilir [173].

3.1.9.7 İnorganik bileşiklerin giderimi

İnorganik bileşiklerin geniş bir kısmı katalizör yüzeyinde fotokimyasal transformasyona duyarlıdır. Bromat ve klorat [179], azide, halojen tuzu iyonları, nitrik oksid, palladium ve rhodium türleri ve sülfür türleri gibi inorganik türler

bozunabilir [176]. AgNO_3 , HgCl ve organometalik bileşikler (CH_3HgCl vb.) gibi metal tuzları sudan giderilebilir [180]. Aynı şekilde, Blake 2001, siyanür, tiyosiyanat, amonyum, nitrat ve nitritlerde sudan Giderilebilir [172].

3.1.9.8 Su dezenfeksiyonu

Fotokataliz, bakteri ve virüsleri yok etmede kullanılabilir. *Streptococcus mutans*, *Streptococcus natuss*, *Streptococcus cricetus*, *Escherichia coli*, *Scaccharomyces cerevisisas*, *Lactobacillus Acidophilus*, Poliovirus 1 heterojen fotokataliz kullanılarak yok edilmiştir [181]. Temiz su kaynaklarında alg üremesi tekrarlanması ve siyona bakteriyal microcystin içilebilir su kaynaklarını kontaminasyonu, Microcystin toksinlerinin immobilize titanyum katalizör ile parçalanması ile önlenabilir. TiO_2 ile fotodezenfeksiyon kalın hücre duvarına sahip *Chlorella vulgaris* (Yeşil alg) parçalanması üzerine bazı etkilere sahiptir [182].

3.1.9.9 Atık suların temizlenmesi

TiO_2 fotokatalizörler, UV veya görünür bölge ışınlarının ile birleşerek, diğer kullanım alanlarında da gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıyla, organik kirlilikleri CO_2 ve H_2O gibi zararsız türlere dönüştürür. Bu şekilde çok zararlı olan organik bileşikler, öldürücü bakteriler ve bazı virüsler atık sulardan etkili bir şekilde uzaklaştırılmış olur. Evsel ve fabrika atık sularının temizlenmesinde uygulanabilecek bir yöntemdir.

3.2 Atık suların organik kirleticilerden arındırılması

TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi, Fujishima ve arkadaşlarının [183] UV ışınları etkisi ile TiO_2 partiküllerinin bulunduğu bir ortamda, sudan hidrojen elde etmeye yönelik yaptıkları bir çalışmada tesadüfen ortaya çıkartılmıştır. "Honda-Fujishima" [183] etkisi olarak bilinen bu çalışma, fotokataliz tarihinin de başlangıcını oluşturmuştur. Başarılı sonuç elde edilince, TiO_2 'in organik molekülleri parçalayacağı fikri ortaya çıkmış ve bu amaçla detaylı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Fotokatalitik sistem 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir [183]. Esas olarak sistem suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. 1980'li yılların başlarında Ollis

ve arkadaşları (1983-1984) [183] TiO_2 süspansiyonlarında UV ışığının etkisiyle sudaki alifatik hidrokarbonların tamamıyla mineralize olduklarını bulmuşlardır. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , and ZnS gibi yarıiletkenler, kimyasal bileşimdeki dolu değerlik bandı ve bir boş iletkenlik bandıyla karakterize edilen metal atomlarının elektronik yapıları sayesinde ışık-uyarımli redoks prosesler için duyarlaştırmıcılar olarak rol alabilirler [183]. Tüm bu yarıiletkenler arasında, ışık-uyarımli proseslerde en yaygın olarak kullanılan yarı iletken titanyum dioksit (TiO_2)'dir. TiO_2 görünür ışıqla aktive olmama dezavantajına sahip olmasına rağmen, uv ışık ile aktive edildiğinde diğler yarıiletkenlere göre birçok üstünlüğe sahiptir ki bunlar kimyasal ve biyolojik olarak inert olması, fotokatalitik olarak oldukça kararlı olması, nispeten üretimi ve kullanımının kolay olması, reaksiyonları çok etkili bir şekilde katalizlemesi, ucuz olması ve de çevre veya insan için herhangi bir risk taşımamasıdır [183].

Titanyum dioksit (TiO_2) veya titanya kararlı kimyasal yapısı, biyouyumluluğu, optik, fiziksel ve elektriksel özellikleri nedeniyle çok iyi bilinen ve iyi-araştırılmış bir malzemedir. Titanyum dioksit (TiO_2) dört mineral yapısında bulunur [183], : anatase, rutil, Brookit ve titanyum dioksit (B) veya TiO_2 (B). Anatase tipi TiO_2 tetragonal kristal yapıya sahiptir ve genel olarak UV ışığı altında fotokatalizör olarak kullanılır. Rutil tip TiO_2 de tetragonal kristal yapısına (prismatik) sahiptir. Bu tür titanya genelde boyalarda beyaz pigment olarak kullanılır. Brookite tipi TiO_2 ortorombik bir kristal yapıya sahiptir. Titanya ailesinin nispeten en yeni üyesi olan TiO_2 (B) monoklinik bir mineraldir. TiO_2 , çok yönlü bir malzemedir dolayısıyla boya pigmentleri, güneş koruyucu losyonlar, elektrokimyasal elektrotlar, kapasitörler, güneş hücreleri ve gıda boyar maddesi olarak hatta diş macununda bile uygulamaları bulunmaktadır [183]. Su arıtma tesislerinde ticari ölçekte bir fotokatalizör olarak bu malzemenin kullanılması birkaç faktöre bağlıdır :

- a) fotokatalitik reaksiyon, oda sıcaklığında gerçekleştirilir.
- b) Fotokatalitik reaksiyonlar ara ürün oluşumu açısından fotoliz reaksiyonlarının güçlüklerinden etkilenmezler, çünkü organik kirleticiler genellikle tamamen CO_2 , HCl ve su gibi toksik olmayan bileşiklere dönüşür [183].
- c) fotokatalizör ucuz ve sürekli yeniden kullanım sağlayan cam, elyaf, paslanmaz çelik, inorganik maddeler, kum, aktif karbon (Klimalar) gibi farklı yüzeyler üzerine desteklenebilir olmalıdır.

d) Işıkla-oluşan delikler son derece oksitleyicidir ve yine ışıkla-oluşan elektronlar dioksijenlerden süperoksitler oluşturmaya yetecek kadar indirgendir [183].

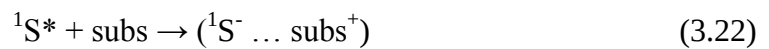
TiO₂ fotokatalizörlerin etkinliği içine metal ve metal olmayan iyonların doplanmasıyla arttırılabilir. doplama ile TiO₂'in verimliliğinin arttığının yapılan araştırmalar ile ispatlanmıştır [183]. Atık sulardaki boyaların fotokatalitik bozunmasında prosese etki eden işletme parametreleri şunlardır : Bozunma sonrası çözeltinin pH değeri, Başlangıç çözeltisinin pH değeri, katalizörün hazırlanması sırasındaki katalizör çözeltisinin pH değeri, Oksitleyiciler, Kalsinasyon sıcaklığı, Doplama içeriği ve katalizör yüklemesi. Atık sulardaki boyaların fotokatalitik bozunma proseslerine direkt olarak etki ettikleri için bu parametreler herbiri birbiriyle bağlantılı olarak mutlaka dikkate alınmalıdır.

Klorlanmış fenoller en üst düzeyde kirletici olarak sınıflandırılmıştır [184]. Klorlanmış fenollerin bozunması kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik proseslerle olmaktadır [184]. Bazı klorlanmış fenollerin suda doğrudan ışığa maruz bırakılması ile başlangıç bileşiklerinden daha zehirli bileşikler oluşmaktadır [184]. Daha önce de belirtildiği gibi [184], fotokatalizörlerin kullanılması ile daha az zararlılığa sahip foto-bozunma ürünleri meydana gelmektedir. Klorofenollerin TiO₂ gibi yarı iletken fotokatalizörler kullanılarak dönüştürülmesi ilgi çeken bir konudur [184]. Polioksometalatlar ve çinko oksidin klorofenollerde foto-bozunma için kullanılması da bildirilmiştir [184].

Işıkla etkinleştirilmiş bir foto-hassaslaştırıcı (photosensitizer) varlığında singlet oksijenle substratların foto-oksidasyonu gelişmekte olan bir konudur.

Fotohassaslaştırıcı olan (S) triplet halde olup triplet (temel) halde bulunan oksijen, ³O₂ ile tepkimeye girer ve singlet oksijeni (¹O₂) oluşturur, böylece Eşitlik. 3.19–3.21’de görüldüğü üzere substrat Tip II mekanizmasına göre yükseltgenir.

Fenol ve süstitüe fenoller için, Tip II mekanizmasına ilave olarak ¹S’in doğrudan sönümlenmesi Eşitlik 3.22-3.25’de gösterilmiştir [184].



ya da



Burada isc, sistemler içi geçiş ve subs da substratı göstermektedir. Buradaki örnekte substrat 4-klorofenoldür (4-Cp). Geçiş metali içermeyen metalloftalosiyeninler (MPc) Tip II prosesi için çok iyi foto-hassaslaştırıcılar olarak görülmektedir.

Alüminyum ve çinko ftalosiyeninler özellikle ilgi görmüştür[184], çünkü bunlar yüksek triplet ömürleri göstermektedir ve singlet oksijen oluşumu için yüksek kuantum verimlerine sahiptir.

Klorofenollerin oksijen varlığında fotokimyasal olarak dönüşmesi (foto-assaslaştırıcı olarak MPc kompleksleri varlığında) üzerine çalışmalar bulunmaktadır [184]. MPc komplekslerinin foto-hassaslaştırma etkinlikleri, bu komplekslerin agregasyonu ile ciddi ölçüde düşüş göstermektedir [184]. Agregasyona uğramış MPc komplekslerinin uyarılmış triplet hali ve singlet oksijen üretimi için kuantum verimi belirgin ölçüde düşmektedir.

Singlet oksijen için yaygın olarak kullanılan foto-hassaslaştırıcılar çinko (ZnPcSn) veya alüminyum (AlPcSn) sülfotalosiyeninlerdir. Bu kompleksler negatif yüklü olduğu için suda çözünmektedir. Pozitif yüklü deterjan molekülleri, monomerik türler oluşturmaları amacıyla foto-hassaslaştırıcı çözeltilerine eklenir ve böylece monomerik türler elde edilir [184]. Sulu çözeltide, deterjan eklemesi yapmadan monomerik halde olan suda çözünür ftalosiyeninler elde etmeye ihtiyaç vardır. Çalışmalar, AlPcSn'nin agregasyon derecesinin sentez yöntemine ve sülfonlanma derecesine göre değiştiğini göstermektedir [184]. AlPcSn en az süstitüe edilecek şekilde hazırlanırsa agregasyona uğrama eğilimi çok yüksek olmaktadır, ancak farklı süstitüe edilmiş ürünler elde edilecek şekilde sentezlenirse monomerik davranış gözükmektedir [184]. Bu bakımdan, alüminyum AlPcS_{karş} (karş = karışık, iki, üç ve dört adet sülf grubunun karışımı) hazırlandığı zaman monomerik davranış elde edilmektedir.

Karboksillenmiş boyalar özellikle oksit yarı iletkenler üzerine, hidroksillenmiş oksit yüzey ile etkileşim nedeniyle adsorbe edilmesine, yatkındırlar [185]. Metalli ftalosiyeninler (MPc), görünür bölgede yüksek absorpsiyon katsayıları ile çok kararlı boyalardır. Metalli ftalosiyeninler(MPc), görünür bölgede yüksek absorpsiyon katsayısına sahip çok kararlı boyalardır. Metalli ftalosiyeninlerin (MPc), Merkez metal iyonu değiştirilmesiyle, redoks kabiliyetinin değiştirilmesi mümkündür. Metalli ftalosiyeninlerde, merkez metal atomunu değiştirerek bunların redoks yeteneklerini çeşitlendirmek mümkündür. Homojen çözelti ve misel

sistemlerde Karboksillenmiş Metalli ftalosiyenin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri [185] daha önce incelenmiştir. Homojen çözelti ve misel sistemlerde karboksi Metalli ftalosiyenin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri [185] laboratuvarlarımızda daha önceden incelenmiştir.

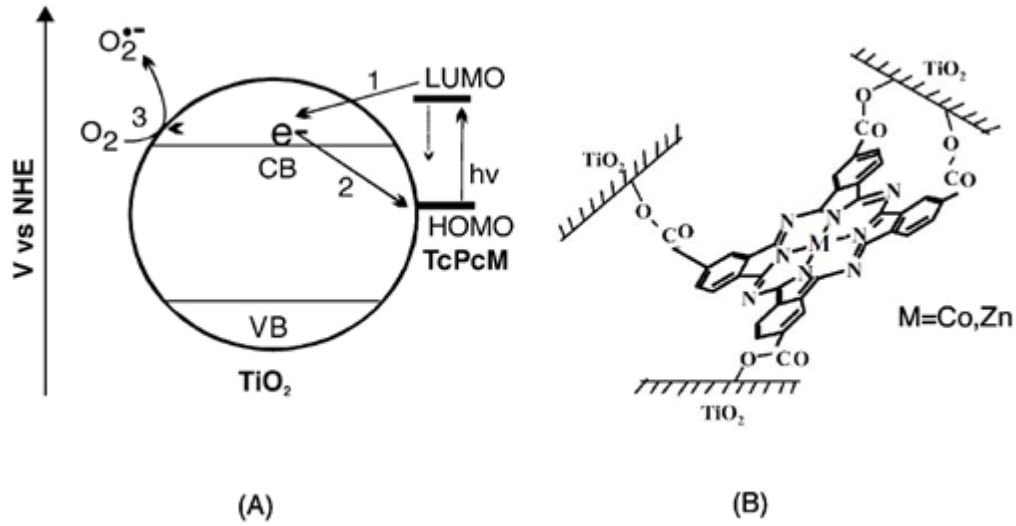
Metalloftalosiyeninler (MPc) moleküler oksijenle tepkimede farklı substratların fotooksidasyonu ve oksidasyonu için endüstride önemli fotokatalizörler ve katalizörler olarak görev yapmaktadır [186]. Ftalosiyeninlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı ve farklı substratların yükseltgendiği örneklere zehirli kükürtlü bileşikler, fenoller, klorlanmış fenoller ve sitronellol verilebilir [186].

Sülfonlanmış ftalosiyeninler polimerler üzerinde tutuklanmış ve zehirli kirleticilerden atık suyun temizlenmesi için kullanılmıştır [186].

Ftalosiyeninlere yapısal olarak benzer olan porfirinler sulu matrisler içinde çeşitli substratların foto-yükseltgenmesi için incelenmiştir [186]. Zn ve Al ftalosiyeninlerin kanserin fotodinamik tedavisindeki foto-zehirliliği de oksijenin görünür ışıkla aktivasyonuna dayanmaktadır [186]. Makrohalkanın bir katalizör veya fotokatalizör olarak aktif olup olmadığı konusunda metalloftalosiyenin molekülünün merkezinde bulunan metal iyonu büyük önem arz etmektedir. Fotokatalitik aktiviteler için MPc'nin kapalı p veya d elektron konfigürasyonuna sahip Mg(II), Al(III), Si(IV), Zn(II) gibi metal iyonlarını barındırması gerekir ve böylece yüksek uyarılmış ömürler elde edilmektedir [186]. Buna karşılık, katalitik veya elektrokatalitik işlemler için açık d kabuk yapısına sahip Co(II), Fe(II) gibi metal iyonları merkezde kullanılmalıdır [186]. MPc'lerin katalitik oksidasyonu için kükürtlü bileşiklerin Co(II) ve V(IV)O ftalosiyeninlerin katalitik olarak yükseltgendiği örnekler verilebilir [186]. Bu MPc'ler sulu alkali çözeltide sülfonlanmış bir şekilde merkaptan yükseltgenmesi için kullanılmıştır. Merkaptanların yükseltgenmesi (MEROX) prosesinde aktif kömür üzerinde süstitüe edilmemiş heterojen kompleksler de kullanılmıştır. Bir başka ilginç örnek, Fe(II) oktakarboksiftalosiyenin bileşiğinin koku giderme sistemlerinde kullanılmasıdır [186]. MPc'ler (M=Co(II), Fe(II) gibi), farklı katalitik oksidasyon örneklerinde homojen veya heterojen katalizör olarak incelenmiştir [186].

Moleküler oksijen ve güneş ışığı ile organik kirliliklerin fotokatalitik olarak yükseltgenmesi atık su arınmasında ümit veren bir yöntemdir [187].

UV ışması altında sulu çözeltide, TiO_2 ile yüksek derecede reaktif $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HO}_2^{\bullet}$, $\text{HO}^{\bullet}$ gibi oksijen türleri oluşturma yeteneğine sahiptir, böylece çok sayıda alifatik ve aromatik hidrokarbonlar yükseltgenabilir [187]. TiO_2 'nin görünür ışık spektrumundaki soğurmasını genişletmek gerekmektedir, çünkü görünür ışığın yalnızca küçük bir yüzdesi etkilidir [187]. TiO_2 'nin yüzey modifikasyonu [187], geçiş metalleriyle aşılama [187] ve boyar madde molekülüyle emdirilmiş veya kovalent olarak bağlanmış halleri de literatürde bilinmektedir [187]. TiO_2 bir boyar madde ile hassaslaştırıldığı zaman, hassaslaştırıcı fotonları soğurur ve elektronları yarıiletken iletim bandına (CB) gönderir [187]. Ru-polipiridin kompleksleri [187] ve hemisiyanin türevleri [187] gibi pek çok hassaslaştırıcılar kullanılmaktadır. Ftalosiyanimler ilginç hassaslaştırıcılarıdır, çünkü 670 nm civarında görünür soğurma bantları bulunmaktadır ve kimyasal ve ısıl olarak yüksek kararlılığa sahiptir [187]. Bard ve arkadaşları [187] MPc (M=Mg, Zn, Co, Al, Fe ve Ti) komplekslerinin TiO_2 üzerindeki ince filmlerini kullanarak sulu çözeltide foto-akım üretmeyi başarmıştır. TiO_2 İB enerji seviyeleri Pc'nin LUMO orbital enerjisine yakın olduğu zaman yük iletimi kolaylaşmaktadır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16 : (A) TiO_2 'ın fotosensitizasyon Gösterimi : (1) duyarlaştırıcıdan CB'ye elektron enjeksiyonu, (2) duyarlaştırıcıya elektro geri transferi (3) elektron göç ve O_2 için ara yüzey elektron transferi. (B) TcPcM, TiO_2 yüzeyine tutulması [187].

Bir boyar madde molekülü görünür ışığı soğurduğu zaman, daha yüksek enerji seviyesine uyartılmaktadır ve uyartılan boyar madde TiO_2 'nin iletim bandına

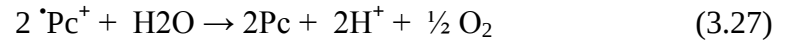
elektronları gönderir. Enjekte edilen elektronlar yüzeyde adsorplanmış bulunan oksijen tarafından kabul edilerek $O_2^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}$ gibi türler meydana gelir [187].

Hassaslaştırıcıdan yük iletimi yükseltgenmiş bir $^{\bullet}Pc^+$ meydana getirir.

Hassaslaştırıcı şu iki süreçten biri ile yenilenir : (a) Eşitlik (1)'e göre çözünmüş fenol (Ph) molekülü yükseltgenir [187] :



(b) su bir elektron verici olarak davranabilir ve Eşitlik (2)'ye göre yükseltgenmiş hassaslaştırıcı geri dönüştürülür [187].



Bu durumda, $^{\bullet}TcPcM^+/TcPcM$ çiftinin indirgenme potansiyeli (normal hidrojen elektroduna göre $E_p = 1,1-1,2$ V) [187] O_2/H_2O potansiyeline göre (normal hidrojen elektroduna göre pH = 3'te $E_p = 1,05$ V). Fenolün Pc/TiO_2 bozunması, elektron verici olarak su kullanılmak suretiyle yürüyebilir ve yükseltgenmiş hassaslaştırıcı yenilenebilir ve sürecin devamı sağlanabilir. Su aşırı miktarda bulunduğu için Eşitlik (2)'nin tercih edilmesi daha kolaydır. Iliev bazik ortamda fenol yükseltgenmesi için H_2Pc/TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini incelemiştir [187], oluşan yükseltgenme TiO_2 İB'de oluşan süperoksit radikalinden ileri gelmektedir ve ürünler olarak karbon dioksit, fumarik asit, maleik asit ve formik asit meydana gelmiştir. Ancak hassaslaştırıcının HOMO orbitaline geri elektron iletimi süperoksit oluşumu ile yarışmakta olup fotoaktiviteyi düşürmektedir, bkz. yol 2 (Şekil 1) [187]. İB elektronları için asal metaller yarıiletkenler üzerinde etkili engeller oluşturmaktadır, bunun sebebi metal-yarıiletken bağlantısında Schottky engeli oluşmakta ve uyarılmış elektron yarı ömrü uzamaktadır [187]. Hassaslaştırılmış TiO_2 üzerine Pt biriktirildiğinde, İB'den elektron alıcılara elektron iletimi artabilir. Platin ilavesiyle elde edilen sonuç yükseltgeyici türlerin daha hızlı üretilmesidir. Bae ve Choi [187] perklorlanmış bileşiklerin bozunma hızının 20 kat arttığını söylemiştir, burada hassaslaştırılmış TiO_2 rutenyum kompleksleri ve soy metal biriktirmesi ile çalışılmıştır. Bu çalışmada, fenolün Zn(II) ve Co(II) tetrakarboksiftalosiyanın ($TcPcM$, ester bağı üzerinden) ile hassaslaştırılmış TiO_2 ile görünür ışık altında foto-bozunması incelenmiştir.

Fenol'ün fotokatalitik bozunması üzerinde, $TcPcM/TiO_2$ üzerine platin biriktirildiği zaman belirgin bir artış gözlenmiştir.

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Bu günkü yaşamamızda, çevre kirliliği kadar insanların hayatında, olumsuz sonuçlara neden olan etken yoktur. Organik kirleticilerin bozulması insanlığın üzerinde zararlı etkisi olduğundan bugünün bilim dünyasında araştırma çabalarının merkez noktası haline gelmiştir. Çeşitli kaynaklardan yayılan kirleticiler ciddi şekilde çeşitli ekolojik sorunları ortaya koymaktadır. Bu açıdan bunlara yönelik, fotokatalitik uygulamalar özellikle yarı iletken parçacık sisteminde fotokatalitik olarak kullanımı, toksik bileşiklerin toksik olmayan bileşiklere dönmesi, geleneksel kimyasal yükseltgenme yöntemlerinden daha yararlı olmuştur. Bunun sebebi, yarı iletkenlerin aşağıdaki özelliklere sahip olmalarıdır: ucuz, toksik olmayan, yüksek yüzey alanına sahip, geniş absorpsiyon spektrumları ile yüksek emme katsayılarına sahip, kendini indirgeme, doping, sensitizör, vb. ile motive olarak ayarlıya bilen özellikleri göstermeleri, çoklu elektron transfer işlemi için kolaylık sağlamaları ve yüksek fotoaktiviteye sahip olmaları. fotokatalizörün görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeleri ekonomik anlamda önemli olmakla birlikte kolay sentezlenebilmeleri ve kolay elde edilebilmeleride önem taşımaktadır. Çeşitli çevresel kirleticilerin görünür ışık desteği ile bozulmaları için iki ana kategori bulunmaktadır. İlk kategoride, TiO_2 yarı iletken kullanarak organik kirleticilerin foto yükseltgeyici sayesinde bozulmaları kolaylaştırılmıştır. Bu yöntem ile yapılan arındırmaların temel amacı, atıksuların bozulmalarında, görünür ışığın dalga boyu aralığını en üst düzeye çıkarmaktır. İkinci kategori, TiO_2 yarıiletken kullanmadan çeşitli şekillerde organik çevresel kirleticileri arındırmaktır. Bu çalışmada ilk kategoriye yönelik, çeşitli metalli ftalosiyeninler (MPc [M : Zn, Co]) sentezlendi ve TiO_2 'i yarıiletken olarak kullanarak, TiO_2 -MPc kompozitleri elde edildi. Sentezlenen TiO_2 -MPc kompozitlerinin fotokatalitik özellikleri, bu materyalleri görünür ışık dalga boylarında bir fotoreaktör içerisinde kullanarak sudaki organik kirleticilerin (4-klorofenol [4-CP]) bozunması ile incelendi. ezlenen tüm bileşiklerin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

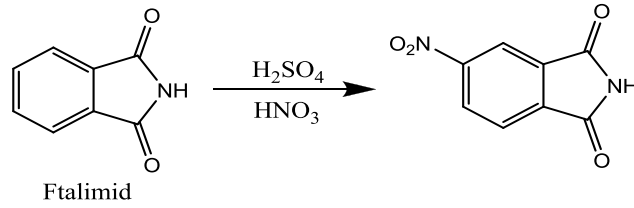
UV-Vis ölçümleri için Scinco 1100 diyot dizi spektrofotometre, IR ölçümleri için Perkin-Elmer ATR FT-IR spektrometre, ¹H-NMR ölçümleri için Varian V-NMR 500 MHz FT-NMR, DRS ölçümleri için SHIMADZU MPC-3100, XRD ölçümleri için BRUKER D8 ADVANCE cihazları kullanılmıştır.

Reaksiyonların çoğu azot ortamında ve kuru çözücülerle gerçekleştirilmiştir. THF, DMF, DMSO, diklorometan, kloroform, n-heksan, aseton, metil alkol, etil alkol, n-pentanol, sülfürik asit, dumanlı nitrik asit, hidroklorik asit, asetik asit, formik asit, %32'lik amonyak, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, potasyum karbonat, hidrojen peroksit, tiyonil klorür, piridin, çinko asetat, kobalt klorür, ftalimid, siilfanilasetik asit (tiyoglikolik asit), 4-hidroksibenzoik asit ve 3-merkaptopropanoik asit Merck'ten, 4-merkaptobenzoik asit Aldrich'ten tedarik edilmiştir.

6. DENEYSEL KISIM

6.1 4-Nitroftalimid Eldesi

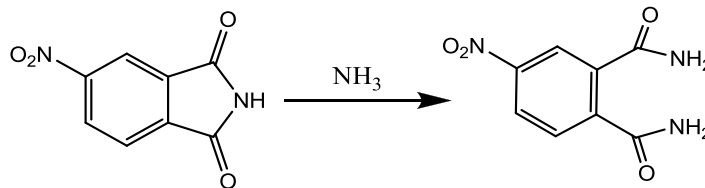
4-Nitroftalimidin sentezi için, 50 mL dumanlı nitrik asit (HNO_3) ve 200 mL sülfürik asit (H_2SO_4) karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid iç sıcaklık $10-15^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde porsiyonlar halinde 1-1,5 saat içerisinde karışıma katılır. Buz banyosunda 30 dakika karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C 'ye çıkartılır. Bu sırada sarı parçacıklar çözünür. Bu sıcaklıkta 1 saat karıştırmaya devam edilir, daha sonra karışım 0°C 'ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker. Çöken kısım süzülür, çökelti asitliği gidip nötr olana kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 mL etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve kurutulmak için vakum etüvünde $80-90^\circ\text{C}$ 'de tutulur [42]. $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ Verim : 35 g (%67) E.N. 195°C .



Şekil 6.1 : 4-Nitroftalimid eldesi.

6.2 4-Nitroftalamid Eldesi

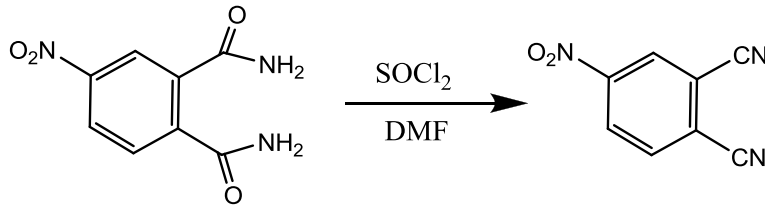
168 mL %32'lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 30 g 4-nitro ftalimid 24 saat karıştırılır, sonra süzülür ve soğuk su ve THF ile yıkanır (4-nitro ftalimid'in sarı rengi reaksiyon süresince 4-nitro ftalamid oluştuğunda beyazlaşır) [42]. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ Verim : 20 g (%61) E.N. 197°C .



Şekil 6.2 : 4-Nitroftalamid eldesi.

6.3 4-Nitroftalonitril Eldesi

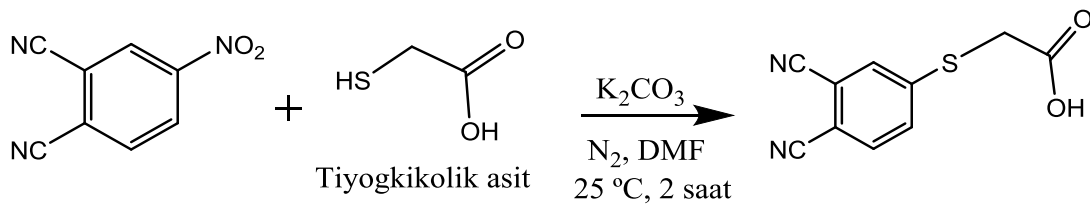
75 mL kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosfer altında bir buz banyosunda 0 °C'ye kadar soğutulur. İç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde 9,8 mL tiyonil klorür yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu arada renk sararır, sonra 13 g (62 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 0-5 °C arasını aşmayacak şekilde bu karışıma ilave edilir. Buz banyosunda karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla sonra 250 mL %5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C'deki vakum etüvünde kurutulur [42]. C₈H₃N₃O₂ Verim : 8,9 g (%83) E.N. 141 °C.



Şekil 6.3 : 4-Nitroftalonitril eldesi.

6.4 4-(karboksimetilsulfanil)-ftalonitril (1)

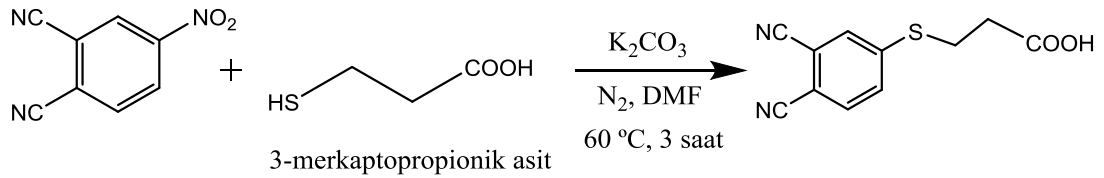
15 mL kuru DMF içerisinde 0,5 g 4-nitroftalonitril (2,89 mmol) ve 0,5 mL sülfanilasetik asit (tiyoglikolik asit) (5,8 mmol) çözülür. İlk yarım saatte 1,59 g (11,56 mmol) susuz K₂CO₃ reaksiyon karışımına porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon azot atmosferinde oda sıcaklığında 2 saat devam edilir. Sonra 100 mL buzlu suya dökülen karışıma hidroklorik asit eklenerek pH değeri 1'e ayarlanır. Oluşan çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar önce saf su, sonra sırasıyla hekzan ve eter ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen ürün polar organik çözücülerde çözünmektedir [189]. Verim : 0,585 g (% 92,8), E.N. 132 °C . C₁₀H₆N₂O₂S, MA : 218,2 g/mol.



Şekil 6.4 : 4-(Karboksimetilsulfanil)-ftalonitril (1) eldesi.

6.5 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit Eldesi (2)

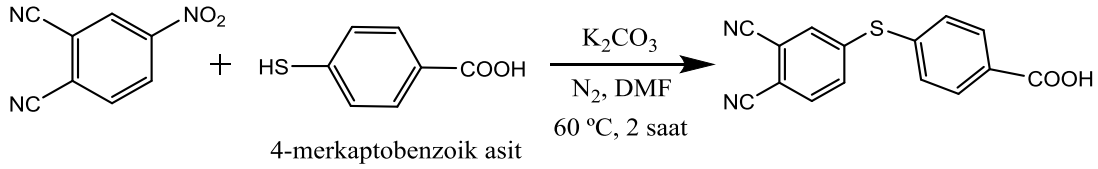
20 mL kuru DMF'e azot atmosferi altında 1,5 g (8,66 mmol) 4-nitroftalonitril ve 0,85 mL (9,53 mmol) 3-merkaptopropionik asit ilave edilip bir süre karıştırılır. Sonar karışıma 2,63 g (19,08 mmol) kuru potasyum bikarbonat (K_2CO_3) ilave edilir. Krem-sarı renkli karışım oda sıcaklığında 5 dakika karıştırıldıktan sonra sıcaklık $60^\circ C$ 'ye yükseltilir. İlk 30 dakika içerisinde renk açık yeşile döner ve bu şekilde kalır. Bu sıcaklıkta 3 saat karıştırmaya devam edilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve önceden derişik HCl ile pH=1 olarak ayarlanmış buz-su banyosuna dökülür ve yeşil renk kaybolur ve krem renkli katılar çöker. Yükselen pH miktarı derişik HCl ile tekrar 1 yapılır. Sonra 1 saat kadar bekletilir ve süzülür, ilk önce pH nötür olana kadar su ile yıkanır. Etüvde kurutulan krem renkli ürün yaklaşık 15 mL CH_2Cl_2 ile yıkanır ve sonra tekrar süzülüp kurutulur [188]. $C_{11}H_8N_2O_2S$ Verim : 1,06 g (% 53) E.N. $134^\circ C$.



Şekil 6.5 : 3-[(3,4-Disiyanofenil)tiyo]propanoik asit (2) eldesi.

6.6 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit eldesi (3)

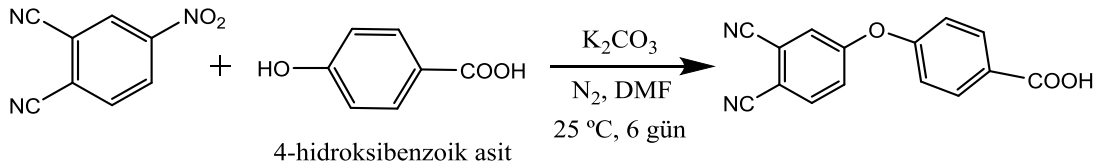
10 mL kuru DMF içine ve azot atmosferi altında 0,5 g (2,89 mmol) 4-nitroftalonitril ve 0,55 g (3,18 mmol) 4-merkaptobenzoik asit ilave edilip bir süre karıştırılır. Sonra karışıma 0,88 g (6,36 mmol) kuru potasyum bikarbonat (K_2CO_3) ilave edilir. Açık krem renkli karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık $60^\circ C$ 'ye yükseltilir ve 2 saat bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve önceden derişik HCl ile pH=1 olarak ayarlanmış buz-su banyosuna dökülür. Yükselen pH miktarı derişik HCl ile tekrar 1 yapılır. Bu esnada açık krem renkli katılar çöker. Sonra 1 saat kadar bekletilir ve süzülür, ilk önce pH nötür olana kadar su ile yıkanır. Etüvde kurutulan kirli krem renkli ürün metanol-su ile tekrar kristallendirilir ve sonra tekrar süzülüp kurutulur [188]. $C_{15}H_8N_2O_2S$ Verim : 0,74 g (% 91) E.N. $198^\circ C$.



Şekil 6.6 : 4-[(3,4-Disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit (**3**) eldesi.

6.7 4-(3,4-Disiyanofenoksi)benzoik asit Eldesi (**4**)

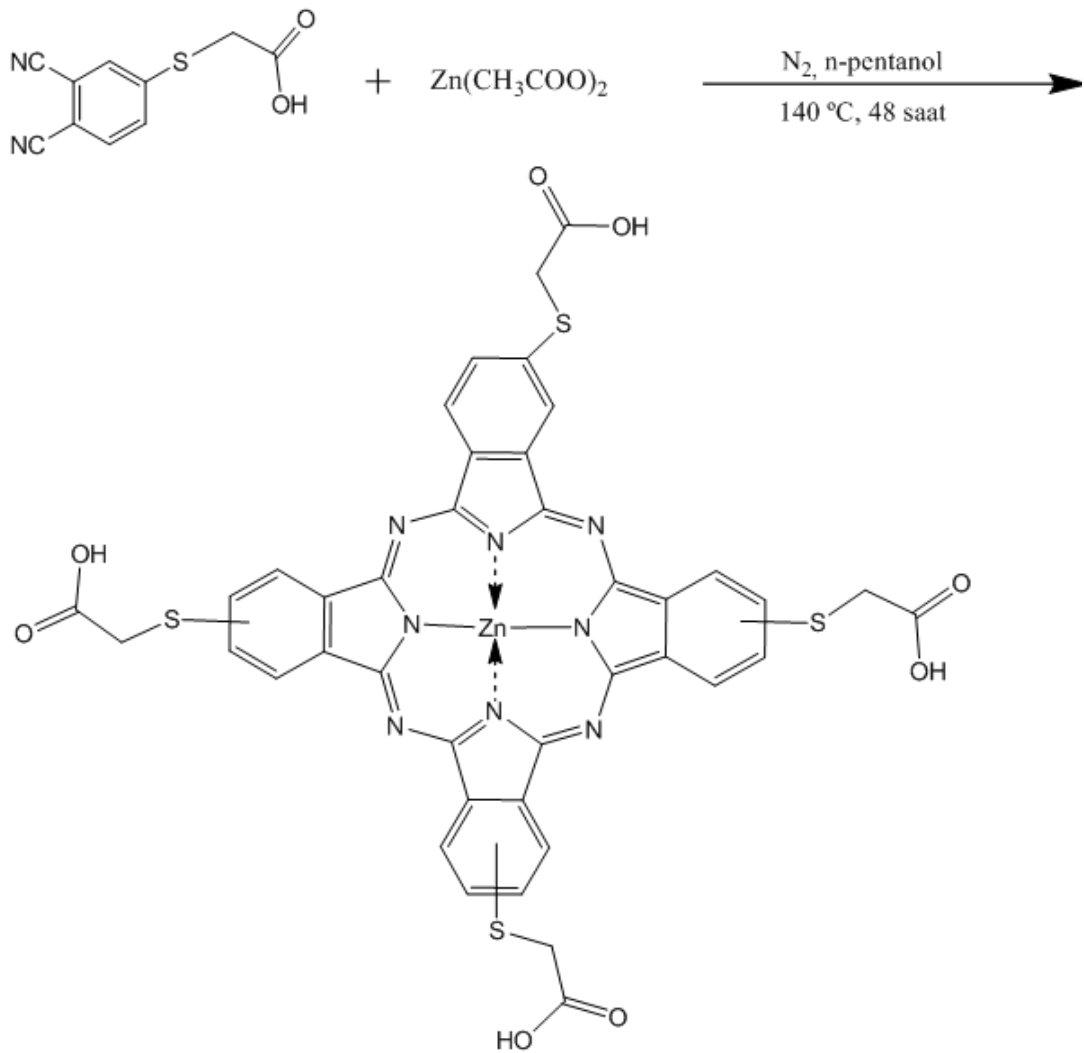
20 mL kuru DMF içine 1,3 g (7,51 mmol) 4-nitroftalonitril ve 1,16 g (8,26 mmol) 4-hidroksibenzoik asit ilave edilip karıştırılır. Ardından karışıma 2,28 g (16,52 mmol) kuru K_2CO_3 ilave edilir ve oda sıcaklığında krem renkli karışım karıştırılmaya devam edilir. Karışım rengi 2 gün sonunda koyu yeşile döner ve karışım oda sıcaklığında 6 gün daha karıştırılır. Koyu yeşil renkli karışım önceden hazırlanan derişik HCl ile pH=1 olarak ayarlanmış buz-su banyosuna dökülür ve yeşil renk kaybolur ve krem renkli katılar çöker. Yükselen pH miktarı derişik HCl ile tekrar 1 yapılır. 1 saat kadar bekledikten sonra süzülür ve su ile pH nötr olana kadar yıkanır kurutulur. Etüvde kurutulan ürün diklorometan-hekzan ile kristallendirilir. Pamuksu krem renkli ürün tekrar süzülüp kurutulur [188]. $C_{15}H_8N_2O_3$ Verim : 1,70 g (% 86) E.N. 201 °C.



Şekil 6.7 : 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (**4**) eldesi.

6.8 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil) ftalosiyanimato Zn (II); (5)

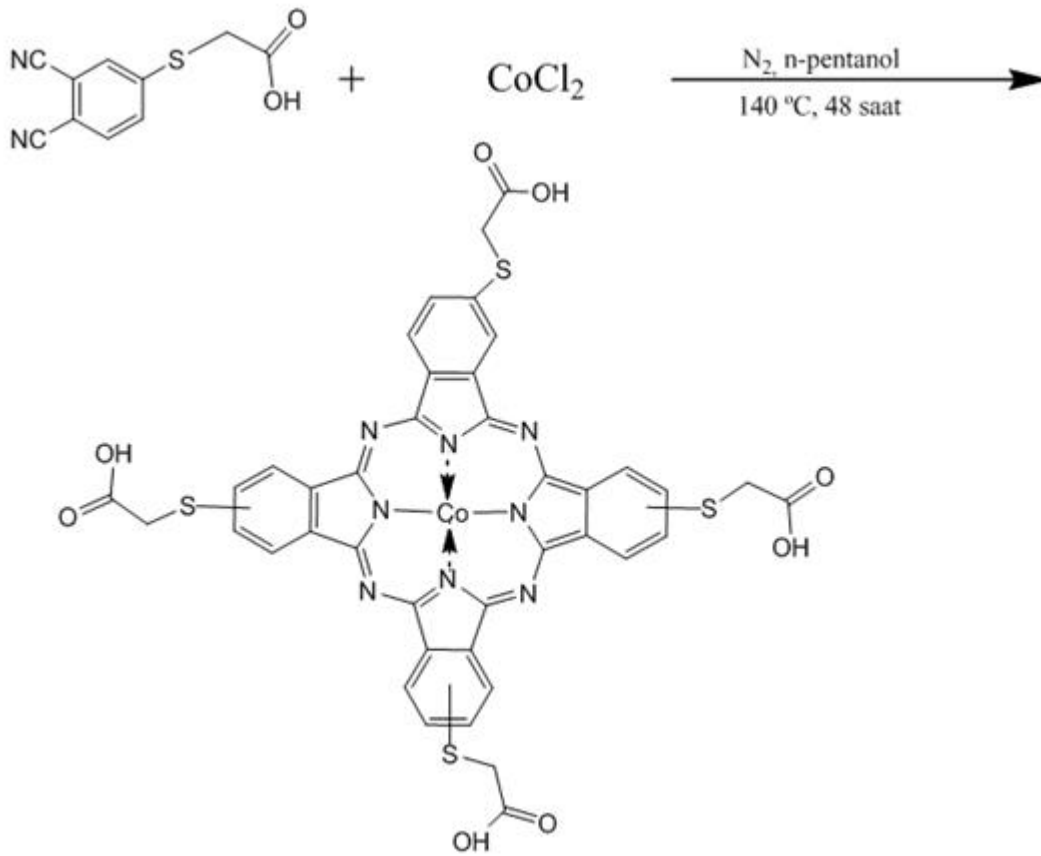
6 mL kuru 1-pentanol içerisinde N_2 atmosferi altında 0,5 g (2,291 mmol) 4-(karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1), $140^\circ C$ de karıştırılır. Reaksiyon ortamına 15 dakika sonra 2,5 g (13,624 mmol) çinko asetat ilave edilir ve 48 saat geri soğutucu altında kaynatılır, sonra reaksiyon karışımı ilk oda sıcaklığına kadar soğutulur ardından hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülür ve su ile yıkanır ve ardından soğuk metanol ve hekzan ile yıkanarak kurutulur. Yeşil renkli madde DMSO, DMF ve THF’de iyi çözünmektedir [189]. Verim : 0,145 g (% 27), E.N. $>200^\circ C$. $C_{40}H_{24}N_8O_8S_4Zn$, M_A : 938,33636 g/mol.



Şekil 6.8 : 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)-ftalosiyanimatoçinko; (5) eldesi.

6.9 2,9,16,23-Tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II); (6)

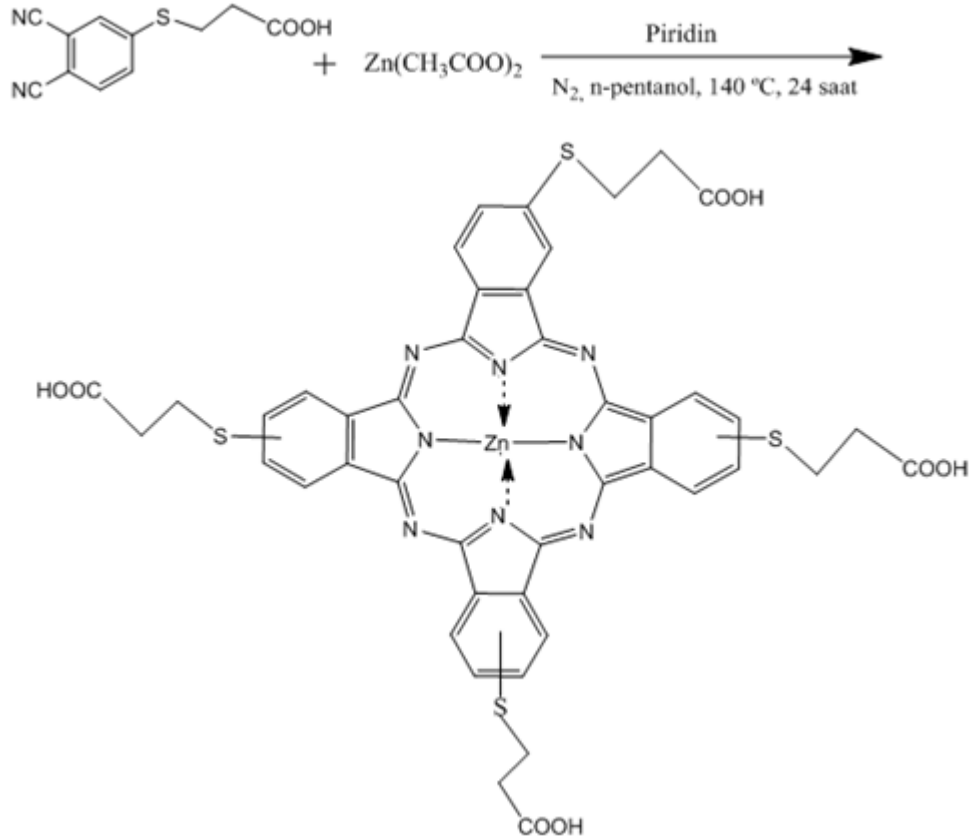
6 mL kuru 1-pentanol içerisinde N_2 atmosferi altında 0,5 g (2,291 mmol) 4-(karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (1), $140^\circ C$ de karıştırılır. reaksiyon ortamına 15 dakika sonra 1,75 g (13,48 mmol) kobalt klorür ilave edilir ve 48 saat geri soğutucu altında kaynatılır, sonra reaksiyon karışımı önce oda sıcaklığına kadar soğutulur ardından hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülür ve su ile yıkanır, ardından üzerinden soğuk metanol ve hekzan geçirilerek kurutulur. Yeşil renkli madde DMSO, DMF ve THF’de iyi çözünmektedir [189]. Verim : 0,181 g (% 34), E.N. $>200^\circ C$. $C_{40}H_{24}N_8O_8S_4Co$ M_A : 931,860555 g/mol.



Şekil 6.9 : 2,9,16, 23- tetrakis (karboksimetilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II); (6) eldesi.

6.10 2,9,16,23-Tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyeninato Zn (II); (7)

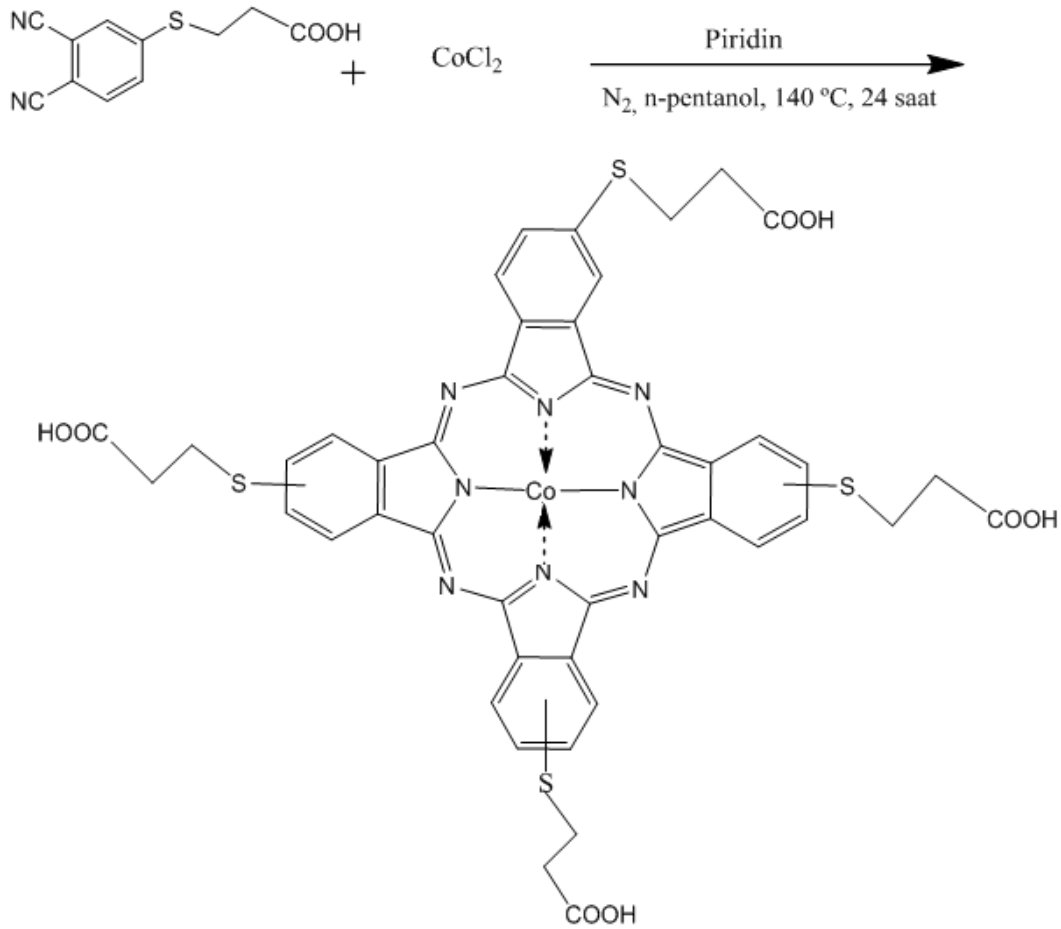
Azot atmosferi altında 2,5 mL n-pentanol içerisine 0,2 g (0,86 mmol) 3-[(3,4-Disiyanofenil)tiyo]propanoik asit (2) ve 0,079 g (0,43 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 mL piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C 'ye yükseltilir. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ardından renginin değişip önce koyu kahveye ve daha sonra koyu yeşile döndüğü gözlenir. Karışım 24 saat geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Bu sürecin bitiminde önce karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve karışıma yaklaşık 10 mL etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı ürün önce etanol sonra aseton ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır. Ardından sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur. Koyu yeşil renkli ürün DMSO ve DMF'da çözünmektedir [188]. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Zn}$ Verim : 0,07 g (% 33) E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 6.10 : 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyeninato Zn (II); (7) eldesi.

6.11 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II); (8)

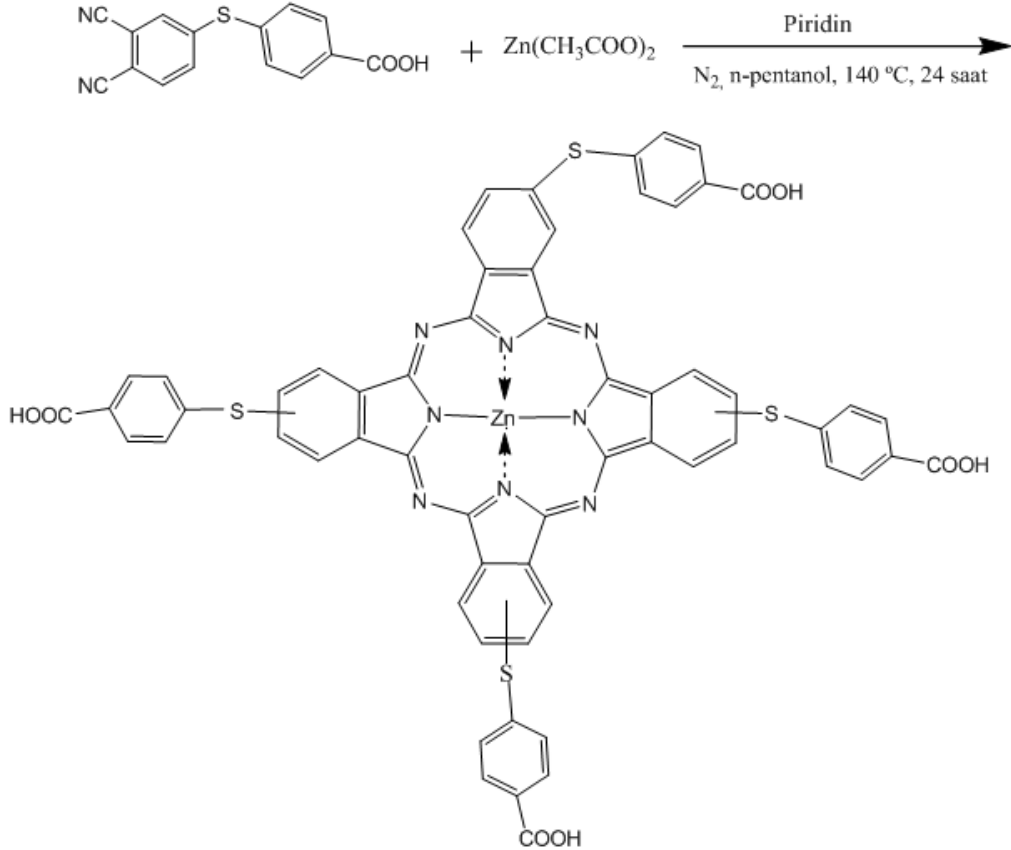
3 mL kuru n-pentanol ve 0,1 mL piridin varlığında, bir tüp içerisinde azot atmosferinde 0,3 g (1,29 mmol) 3-[(3,4-disiyanofenil)tiyo]propanoik asit (2) ve 0,084 g (0,645 mmol) CoCl_2 , 140°C 'de 24 saat karıştırılır. Koyu yeşil renkli karışım ilk olarak oda sıcaklığına soğutulur ve üzerine 10 mL metanol eklenir ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülür ve metanolle yıkanır. Daha sonra elde edilen koyu yeşil-mavi renkteki katı kısım 0,1N HCl ile kaç kez yıkanır. Sonunda, su ve sıcak metanol ile yıkanan ürün etüvde kurutulur. Koyu mavi-yeşil renkli ürün DMSO ve DMF'da çözünmektedir [188]. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Co}$ Verim : 0,22 g (% 69) E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 6.11 : 2,9,16,23-tetra-(karboksipropiltiyo)ftalosiyanimato Co (II); (8) eldesi.

6.12 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Zn (II) ; (9)

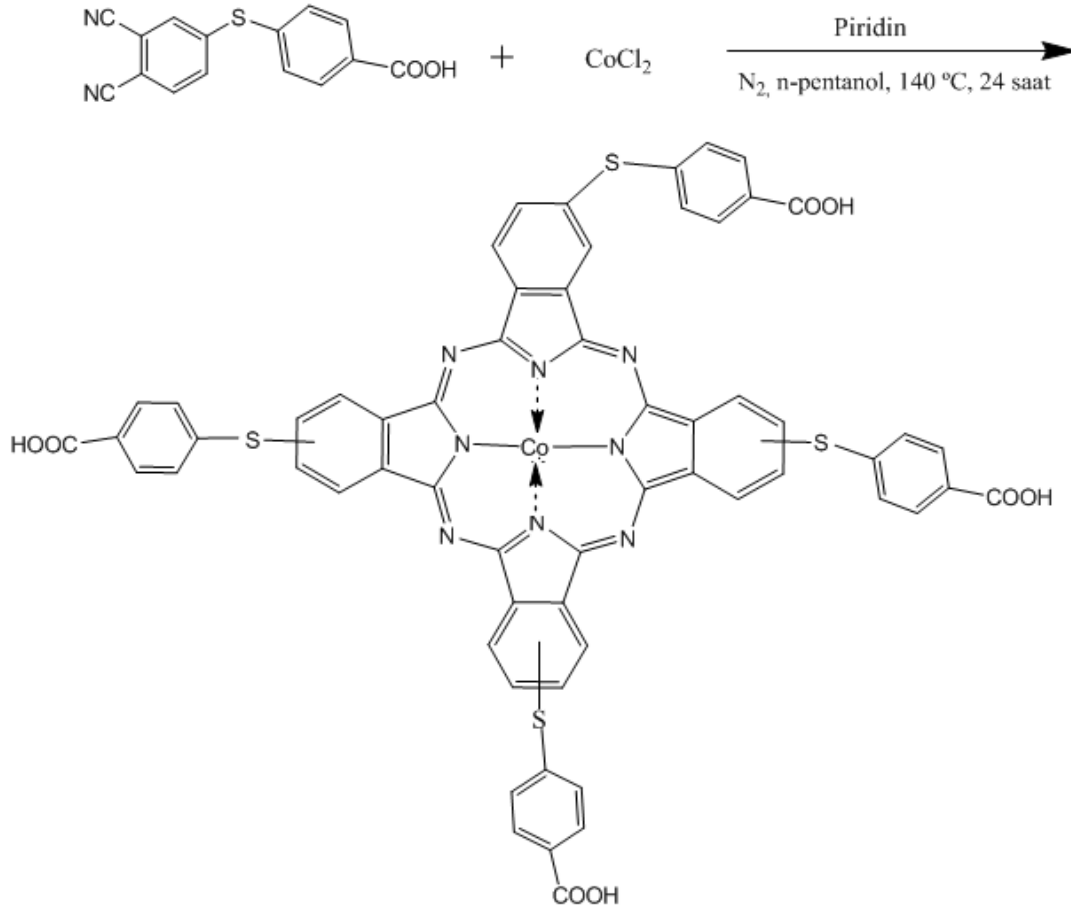
Azot atmosferi altında 3 mL n-pentanol içerisine 0,2 g (1,14 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (**3**) ve 0,1 g (0,57 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ilave edilir. Karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştıktan sonra azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 mL piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C 'ye yükseltilir. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin hemen değişmediği gözenir. Karışımının 140°C 'de 2 saat karıştıktan sonra rengin yeşile döndüğü görülür. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir, sonra oda sıcaklığına soğutulur ve karışıma yaklaşık 10 mL etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım ilkin etanol sonra metanol ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkandıktan sonra sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur [188]. $\text{C}_{60}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ Verim : 0,10 g (% 31). E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 6.12 : 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Zn (II); (**9**) eldesi.

6.13 2,9,16,23-Tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II); (10)

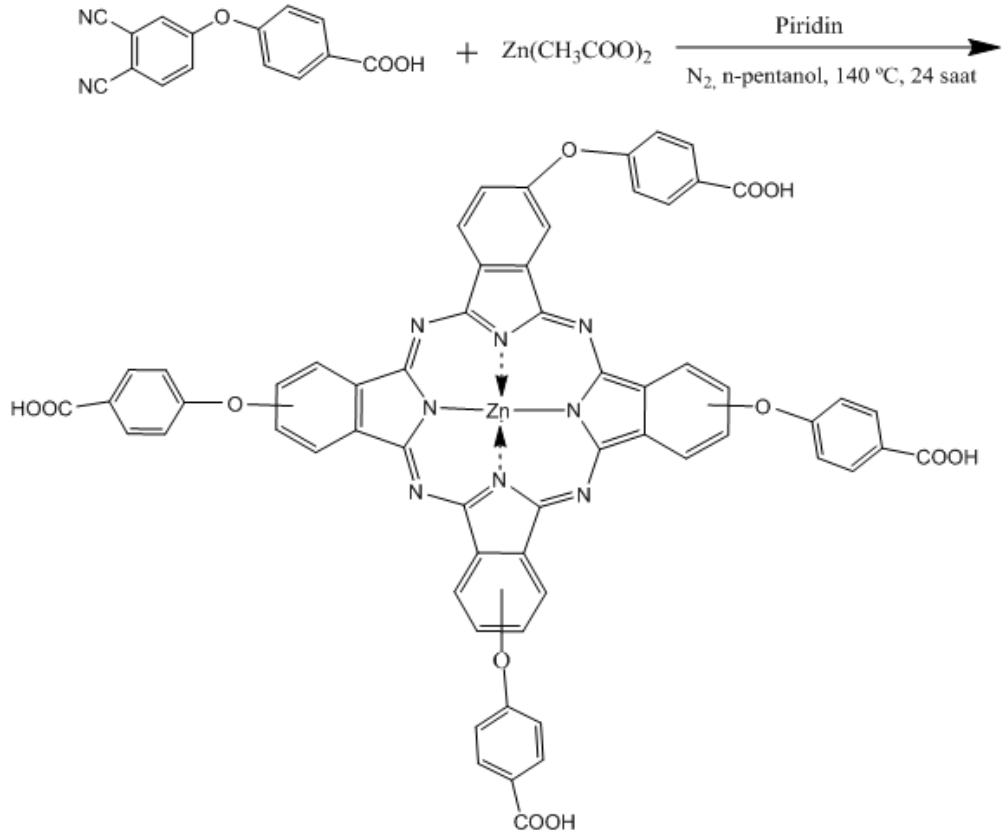
Bir tüp içerisinde azot atmosferinde 2,5 mL kuru n-pentanol ve 0,1 mL piridin varlığında, 0,2 g (0,71 mmol) 4-[(3,4-disiyanofenil)sülfanil]benzoik asit (**3**) ve 0,046 g (0,355 mmol) CoCl_2 , 140°C 'de 24 saat karıştırılır. Koyu yeşil renkli karışım ilk önce oda sıcaklığına soğutulur ve üzerine 10 mL etil alkol eklenir ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülür ve etil alkol ve metil alkol ile yıkanır ve elde edilen koyu yeşil renkteki katı kısım 0.1N HCl ile de bir kaç kez yıkanır. Son olarak, su, etil alkol ve metil alkol ile yıkanan ürün etüvde kurutulur. Koyu yeşil renkli ürün DMSO ve DMF'da çözünmektedir [188]. $\text{C}_{60}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Co}$ Verim : 0,11 g (% 52) E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 6.13 : 2,9,16,23-tetra-(4-karboksifenilsülfanil)ftalosiyanimato Co (II); (**10**) eldesi.

6.14 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Zn (II); (11)

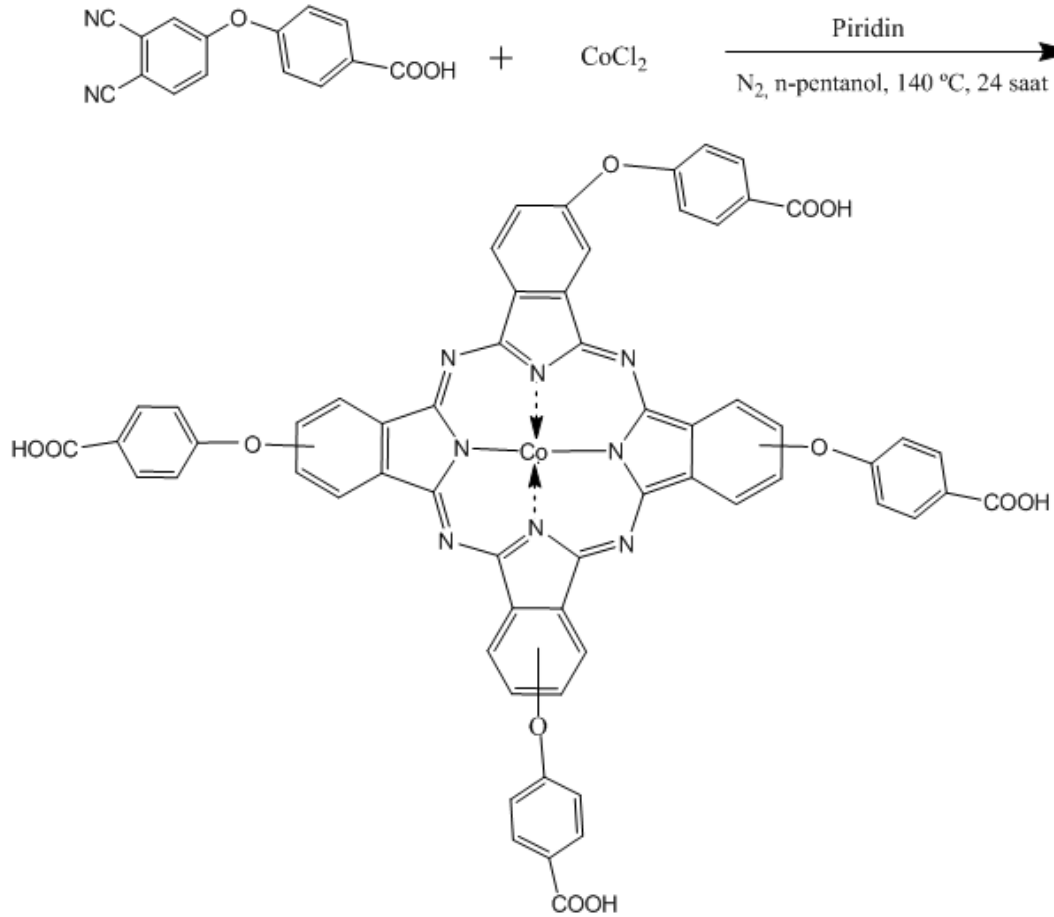
Azot atmosferi altında 3 mL n-pentanol içerisine 0,3 g (1,14 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (**4**) ve 0,1 g (0,57 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 5 dakika karıştıktan sonra azot atmosferi altında yaklaşık 0,1 mL piridin eklenir ve karıştırmaya devam edilir. Krem renkli karışımın sıcaklığı n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140°C 'ye yükseltilir. Sıcaklık arttıkça karışımın çözündüğü ve renginin hemen değişmediği gözlenir. Karışım 140°C 'de 2 saat karıştıktan sonra rengin yeşile döndüğü görülür. Karışım geri soğutucu altında n-pentanolün kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırılır ve 24 saat sonunda koyu yeşil renkli çökeltilerin oluştuğu gözlenir. Karışım oda sıcaklığına soğutulur ve karışıma yaklaşık 10 mL etil alkol ilave edilip 30 dakika bekledikten sonra çöken yeşil kısımlar süzülür. Yeşil renkli katı kısım ilkin etanol sonra metanol ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen yeşil renkli ürün önce 0,1N HCl ile birkaç kez yıkanır ve sonra sırası ile su, etanol ve metanol ile yıkanır. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün etüvde kurutulur [188]. $\text{C}_{60}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ Verim : 0,10 g (% 31). E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 6.14 : 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Zn (II); (11) eldesi.

6.15 2,9,16,23-Tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Co (II); (12)

Bir tüp içerisinde azot atmosferinde 3 mL kuru n-pentanol ve 0,1 mL piridin varlığında, 0,3 g (1,14 mmol) 4-(3,4-disiyanofenoksi)benzoik asit (**4**) ve 0,074 g (0,57 mmol) CoCl_2 , 140°C 'de 24 saat karıştırılır. Koyu yeşil renkli karışım ilk önce oda sıcaklığına soğutulur ve üzerine 10 mL metil alkol eklenir ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülür ve etil alkol ve metil alkol ile yıkanır. Daha sonra, elde edilen koyu mavi-yeşil renkteki katı kısım 0,1N HCl ile de bir kaç kez yıkanır ve Son olarak, su, sıcak metil alkol ve soğuk metil alkol ile yıkanan ürün etüvde kurutulur. Koyu mavi-yeşil renkli ürün DMSO ve DMF'da çözünmektedir [188]. $\text{C}_{60}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}$ Verim : 0,10 g (% 31) E.N. $>250^\circ\text{C}$.



Şekil 6.15 : 2,9,16,23-tetra-(karboksifenoksi)ftalosiyanimato Co (II); (**12**) eldesi.

6.16 TiO₂'nin Optimum Miktar İle Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Üzerine Tutturulması

Bu amaçla ilgili önce Dimetilformamit'de (DMF) elde edilen metalli ftalosiyaninlerin (MPc) 1×10^{-4} M çözeltileri hazırlandı; TiO₂ yarıiletkeninden değişik miktarlar (0,1- 0,2- 0,3- 0,4- 0,5- 0,6- 0,7- 0,8- 0,9- 1 ve 2 g) alarak 10 mL hazırlanan çözelti içerisinde oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Ardından adi huni ile süzüldü ve süzüntü altındaki ilk gelen sıvı UV-Vis çalışmalar için kullanıldı. Ayrıca yıkama süreci ise süzüntü renksizleninceye kadar devam ettirildi. Uv-Vis çalışmaları sonucunda tüm örneklerde 1 g TiO₂ ile en yüksek adsorpsiyonun gözlemlendiği nokta tespit edildi. Şekil A.33 - A.46 da UV-Vis çalışmaları gösterilmiştir.

6.17 Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Optimum Derişiminin Tespiti

Ftalosiyanin çözeltilerin optimum konsantrasyonunun tespiti için dimetilformamit'de (DMF), (4-MKBA-Co-Pc) bileşik 10'den dört farklı derişim 1×10^{-6} M, 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M ve 1×10^{-3} M hazırlandı ve birer 1g TiO₂ ekleyerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı, ardından adi huni ile süzüldü. Uv-Vis çalışmalar sonucunda hazırlanan 1×10^{-3} M, (4-MKBA-Co-Pc) bileşik 10 çözeltisi en yüksek adsorpsiyonun gözlemlendiği nokta tespit edildi. Şekil A.32 de uv-Vis çalışmalar gösterilmiştir.

6.18 TiO₂/ MPc Fotokatalizörlerin Hazırlanması

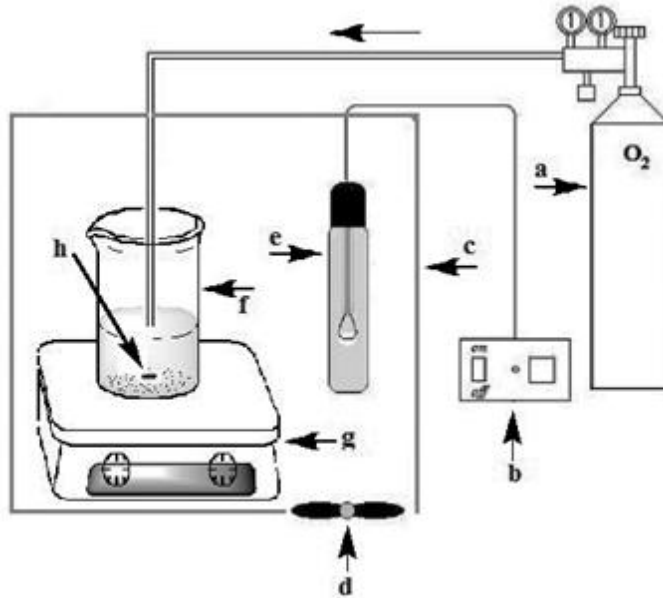
TiO₂/metalli ftalosiyanin kompozitlerinin hazırlanması amacıyla önce DMSO'da metalli ftalosiyaninlerin (MPc) 5×10^{-3} M çözetileri hazırlandı ve 300 mL su içerisine TiO₂ yarıiletkeninden 1g ekleyerek, oda sıcaklığında damla damla 3 mL 5×10^{-3} M metalli ftalosiyanin çözeltisinden eklendi ve bir gece karıştırıldı; ardından Series 300 LPLT Filter Press (Şekil 6.16) ile süzülüp kurutuldu ve karanlık ortamda muhafaza edildi.



Şekil 6.16 : Seri 300 LPLT Filtre Pres Cihazı.

6.19 Fotokatalitik çalışmalar

Fotokatalitik çalışmalar şekil 6.17’de şematik olarak gösterilen fotoreaktörde gerçekleştirildi. Fotokatalitik işlemler için ilk önce 100 mL 0,013M 4-klorofenol (4-CP)’ün sulu çözeltisine 0,1 g MPC/ TiO₂ katalizör ilave edildi ve 30 dakika karıştırıldı, ardından 30 dakika oksijen geçirildi. Bunun bitiminde bu karışım fotoreaktöre yerleştirilerek fotokatalitik reaksiyon görünür ışık dalga boylarında tam 6 saat sürdürüldü [190, 191].



Şekil 6.17 : Fotooksidasyon deneyin kurulumu; (a) oksijen tüpü, (b) güç kaynağı, (c) reaktör kapakları, (d) fan, (e) Hafif LT50 lambası (128 W), (f) fotoreaktör, (g), manyetik karıştırıcı, (h) mıknatıs.

6.20 GC-MS Çalışmalar

GC-MS çalışmaları **Perkin Elmer Clarus 500 GC/MS in EI⁺ mode** cihazında gerçekleştirildi. Fotokatalitik çalışmada zaman aralığında reaksiyon ortamından alınan numuneler GC-MS ölçümleri için bir takım hazırlıklar yapıldı. İlk önce numuneler 0,20 µm CE filtre (Şekil 6.18) ile süzüldü böylece fotokatalizör üst kısmında kalıyor ve su ile 4-CP'un şeffaf bir karışımı elde edildi. Ardından 4-CP organik bir faza (kloroform fazına) alındı. Sonunda kloroform fazına alınan 4-CP'a sodyum sülfat ilave edilerek organik çözeltinin kurutulması sağlandı. Ardından tekrar 0,20 µm CE filtre ile süzüldü ve böylece numuneler GC-MS ölçümü için hazırlandı. GC-MS ölçümü için fenol (Ph-OH) iç istandart olarak seçildi. GC-MS ölçümünde ilk olarak hazırlanan iç istandarttan (fenol) 1µl 4-CP/kloroform karışımına eklendi. Ardından 4-CP/ kloroform/ fenol karışımından 1µL alındı ve GC-MS cihazına enjekte edildi.



Şekil 6.18 : Ministar 0,20 µm CE,filtresi.

6.21 TiO₂/MPc Fotokatalizörlerin XRD Çalışmaları

XRD çalışmaları İTÜ Jeoloji Bölümünde, BRUKER D8 ADVANCE cihazı ile gerçekleştirildi.

6.22 TiO₂/MPc Fotokatalizörlerin Diffüz Reflektans (DRS) Çalışmaları

UV Reflektans çalışmaları İTÜ Fizik Bölümünde, SHIMADZU MPC-3100 cihazı ile gerçekleştirildi.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Ftalosiyanin Başlangıç Maddelerinin ve Ftalosiyaninlerin Eldesi

Bu çalışmada periferik konumlarında asit grubu bulunduran ftalosiyaninler literatüre göre sentezlendi. 4-(Karboksimetilsülfanil)-ftalonitril (TGA) (**1**) bileşiği ilk başlangıç maddesi olarak seçilmiştir (Şekil 6.4). Ftalimid'den bir dizi reaksiyon ile 4-nitro ftalonitril sentezlenmiştir (Şekil 6.1,2,3). 4-Nitroftalonitril ve bununla reaksiyona girecek olan hidroksi / tiyo bileşiğinin, K_2CO_3 (veya Na_2CO_3) varlığında DMF (veya DMSO) içerisinde karıştırılması sonucu ftalonitril türevi başlangıç maddeleri elde edilmiştir. **1** numaralı bileşik, ftalonitril susuz K_2CO_3 varlığında 4-nitro ftalonitril bileşiği ile tiyoglikolik asitin kuru DMF içerisindeki reaksiyonundan literatüre göre hazırlanmıştır. Hazırlanan **1** numaralı bileşik ve istenilen alkali metal veya metal tuzlarıyla hedeflenen 2,9,16,23-tetrakis(karboksimetilsülfanil)ftalosiyaninato çinko (**3**), 2,9,16,23-tetrakis (karboksimetilsülfanil) ftalosiyaninato kobalt (**4**) sentezlenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında tiyoglikolik asit ve 4-nitro ftalonitril azot atmosferinde DMF içerisinde çözülerek, üzerine oda sıcaklığında susuz potasyum karbonat eklenmiştir. Bu çözeltiden nükleofilik süstitüsyon sonucu 4-(karboksimetilsülfanil) ftalonitril (TGA) (**1**) sentezlenmiştir. 2 saat sonra karışım buzlu suya dökülmüş ve HCl ilave edilerek çöktürülmüştür. Oluşan çökelti süzülerek nötralleşinceye kadar su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Yaklaşık % 92 verimle elde edilen bu bileşiğin erime noktası 132 °C'dir. Genelde bu tepkimeler oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Literatürde anlatıldığı gibi **4** bileşiği 4-nitroftalonitril ve 4-hidroksibenzoik asitten, oda sıcaklığında ve azot ortamı olmaksızın iyi bir verimle elde edilebilmiştir. Fakat **2** ve **3** bileşiklerini elde etmek için N_2 ortamında (tiyo bileşiklerindeki kükürt atomunun havadaki oksijenle yükseltgenip disülfüre dönüşümünü engellemek için) ve oda sıcaklığında yapılan çalışmalar olumsuz sonuçlanmıştır. Reaksiyonların gerçekleşmesi için tepkime sıcaklığının 60 °C'ye çıkarılması olumlu neticelenmiş ve **2** ve **3** bileşikleri elde edilmiştir. 4-Nitroftalonitril ve 3-merkaptopropanoik asitten **2** bileşiği, N_2 ortamında 60 °C'de 1 saat karıştırılınca % 40 verimle, 3 saat karıştırılınca

ise % 53 verimle elde edilmiştir. **3** bileşiği ise 4-nitroftalonitril ve 4-merkaptobenzoik asitten, N₂ ortamında 60 °C'de 2 saat karıştırma sonucu yaklaşık % 90 gibi bir verimle elde edilmiştir.

Ftalonitril türevlerinin piridin veya DBU gibi bir baz ve iki değerlikli bir metal tuzu varlığında, N₂ ortamında, n-pentanol, n-heksanol veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde siklotetramerizasyonu sonucu ftalosiyaninlerin elde edilmesi bilinen yöntemlerden biridir. Çalışmamızda, baz olarak piridin, metal tuzu olarak Zn(CH₃COO)₂ ve CoCl₂, çözücü olarak n-pentanol kullanılarak ftalonitril başlangıç maddeleri **1**, **2**, **3** ve **4**'ün siklotetramerizasyonu sonucu ftalosiyaninler elde edilmiştir. N₂ ortamında ve n-pentanolün kaynama sıcaklığı olan 140 °C'de 24 saat yapılan reaksiyon sonucu **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** ve **12** bileşikler literatüre göre sentezlenmiştir.

7.2 Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumları

Ftalosiyeninler sahip oldukları konjuge π sisteminden dolayı UV-Vis bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelen 300-400 nm'de Soret veya B bandı ve 600-700 nm'de Q bandı verirler. Özellikle, görünür bölge kısmındaki Q bandının konumu hem sübstitüentler hem de merkezi metal katyonu tarafından etkilenmektedir. Elde edilen bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında bu iki bandın varlığına bakıldığında ftalosiyeninlerin oluştuğu görülmektedir (Şekil A.6, Şekil A.9, Şekil A.10, Şekil A.13, Şekil A.15, Şekil A.17, Şekil A.20, Şekil A.23, Şekil A.25, Şekil A.28, Şekil A.30). Metalli ve metalsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarından yararlanılır. Bu aralıkta metalsiz ftalosiyeninler iki eşit bant verirken, metalli ftalosiyeninler daha şiddetli tek bir bant verirler. Bu farklılığın sebebi metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin simetrilerinden kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisinde iken metalsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisindedir. D_{4h} simetrisinden D_{2h} simetrisine geçiş LUMO'da dejenerasyona yol açar. Bu da metalsiz ftalosiyeninlerdeki Q bandında yarıлма meydana getirir. Metalli ftalosiyeninlerin 600-700 nm'deki Q bandı HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık gelmektedir. **5** bileşiğinin UV spektrumunu incelediğimizde 684 nm de Q bandı ve 355 nm de B bandı görüldü. **6** bileşiğinin UV spektrumunu incelediğimizde 679 nm de Q bandı ve 325 nm de B bandı ortaya çıkmıştır. Metalli ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında (**5**, **6**) Q bantlarının solunda agregasyon pikleri 648 nm, 650 nm, 647 nm de gözlenmiştir.

7.3 Kızılötesi (IR) Spektrumları

Elde edilen ftalonitril türevi başlangıç maddeleri ve ftalosiyanınların karakterizasyonunda IR spektrumlarının önemli bir rolü vardır. Reaksiyonların her adımında UV-Vis spektrumların yanı sıra alınan IR spektrumları da sentezlemek istediğimiz bileşiklerin oluşup oluşmadığına ilişkin güvenilir bilgiler vermiştir. 4-nitroftalonitril ve ilgili hidroksi / tiyo bileşiğinin reaksiyonundan ftalonitril türevi başlangıç maddelerinin oluştuğuna ilişkin en önemli veri 4-nitroftalonitrilin IR spektrumunda nitro (NO₂) gruplarına ait olan 1535 ve 1365 cm⁻¹ civarlarındaki iki adet keskin pikin ftalonitril türevi başlangıç maddelerinin (**1**, **2**, **3** ve **4**) IR spektrumlarında olmamasıdır. Ayrıca, **1**, **2**, **3** ve **4** bileşiklerinin IR spektrumlarındaki sırasıyla 2226, 2233, 2231 ve yine 2231 cm⁻¹ deki nitril (CN) pikleri, 1709, 1709, 1683 ve 1673 cm⁻¹ deki karboksil grubuna ait olan karbonil pikleri ve 2800-3300 cm⁻¹ deki geniş pik karboksil grubunun bulunduğunu desteklemektedir (Şekil A.2, Şekil A.11, Şekil A.18, Şekil A.26). Bunlara ilave olarak, 3-merkaptopropanoik asit ve 4-merkaptobenzoik asit bileşiklerinin SH gerilme titreşimlerine ait olan 2600-2500 cm⁻¹ civarlarındaki piklerin, bunlardan elde edilen **2** ve **3** ürünlerinin spektrumlarında görülmemesi, 4-hidroksibenzoik asite ait olan 3380 cm⁻¹ deki fenolik OH pikinin, bundan elde edilen **4** bileşiğinde görülmemesi ve **4** bileşiğinin IR spektrumundaki 1255 cm⁻¹ deki Ar – O – Ar eter piki ürünlerin sentezlenebildiğini göstermektedir. Başlangıç maddeleri olan **1**, **2**, **3** ve **4** bileşiklerinden ftalosiyanınların oluştuğuna ilişkin en önemli veri ise 2230 cm⁻¹ civarlarındaki CN pikinin ftalosiyanınların spektrumlarında görülmemesidir.

Sentezlenen **5** ve **6** bileşiklerinin IR spektrumunda, başlangıç maddesine ait 2226 cm⁻¹ deki C≡N pikinin kaybolduğunun gözlenmesi siklotetramerizasyonun gerçekleştiğini gösterir. Sentezlenen **5** bileşiğinin IR spektrumunda 2921 cm⁻¹ de alifatik CH₂, 1713 cm⁻¹ de asit gruplarına ait (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Sentezlenen **6** bileşiğinin IR spektrumunda 2956 cm⁻¹ de alifatik CH₂, 1717 cm⁻¹ de asit gruplarına ait (C=O) karbonil grubunun gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **5** ve **6** bileşiklerinin IR spektrumunda, başlangıç maddesine **1** ait C≡N titreşimlerinin sentezlenen metalli ftalosiyanınlerde kaybolduğu gözlemlendi.

Sentezlenen **7, 8, 9, 10, 11** ve **12** literatüre göre elde edilen metalli ftalosiyanınların IR spektrumları incelendiğinde 2230 cm^{-1} civarındaki nitril gerilme titreşimlerin yok olduğu görülmektedir (Şekil A.5, Şekil A.8, Şekil A.13, Şekil A.14, Şekil A.21, Şekil A.24, Şekil A.29, Şekil A.31).

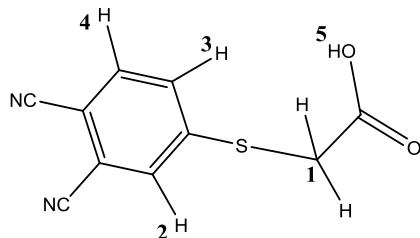
Ayrıca, $1730\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ civarlarındaki karboksil karboniline ($\text{C}=\text{O}$) ait olan pikler ve $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ civarlarındaki geniş bir absorpsiyon halinde karboksil grubuna ait olan piklerin varlığı istenilen ürünlerin elde edildiğini göstermektedir. Çizelge 7.1’de elde edilen bileşiklere ait önemli piklerin IR değerleri görülmektedir. Elde edilen ürünlerin IR spektrumları ve Çizelge 7.1 incelendiğinde, sadece **2, 4, 11 ve 12** bileşiklerinde karboksil hidroksiline ait piklerin görülmediği, bunun dışındaki bütün piklerin beklenen bölgelerde çıktığı görülmektedir. OH gruplarına ait piklerin görülmemesinin nedeni, hidrojen atomlarının oluşturabileceği dimerleşme olayıdır.

Çizelge 7.1 : Elde edilen bileşiklere ait IR pikleri.

Bileşik No	Nitril (CN) (cm^{-1})	Karboksil karbonili ($\text{C}=\text{O}$) (cm^{-1})	Karboksil hidroksili (OH) (cm^{-1})	Aromatik H (cm^{-1})	Alifatik H (cm^{-1})	Aromatik eter Ar-O-Ar (cm^{-1})
(1)	2226	1709	-	3058	-	-
(2)	2233	1709	-	3100-2900	2800-2700	-
(3)	2231	1683	3459	3100-2900	-	-
(4)	2231	1675	-	3100-2900	-	1255
(5)	-	1713				
(6)	-	1717				
(7)	-	1725	3243	2960-2920	2860-2800	-
(8)	-	1729	3246	2960-2920	2860-2800	-
(9)	-	1695	3200	3100-2900	-	-
(10)	-	1715	3190	3100-2900	-	-
(11)	-	1685	-	3100-2900	-	1230
(12)	-	1689	-	3100-2900	-	1228

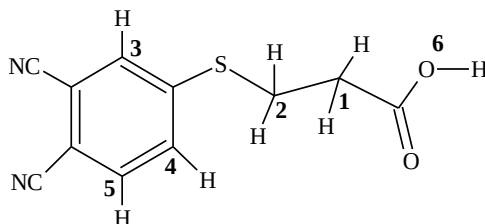
7.4 ¹H-NMR Spektrumları

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, önerilen yapıların oluştuğu görülmektedir. **1** bileşiğinin aseton-d₆ içinde alınan ¹H-NMR (Şekil A.3) spektrumunda **1** ile gösterilen karbon üzerindeki iki hidrojen asidin CH₂ gurubuna ait protonlar için 4,12 ppm’de singlet ve aromatik halkadaki **2** ile gösterilen karbon üzerindeki hidrojen için 8,01 ppm’de singlet şeklinde, aromatik halkadaki hidrojenlere ait kimyasal kaymalar ise **3** nolu karbon üzerindeki hidrojen için 7,97 ppm’de dublet, **4** nolu karbon üzerindeki hidrojen için 7,82 ppm’de dublet ve Karboksilik asit grubundaki **5** numaralı hidrojenin 12-13 ppm arasında beklenen piki dimerleşmeden dolayı gözlemlenememiştir.



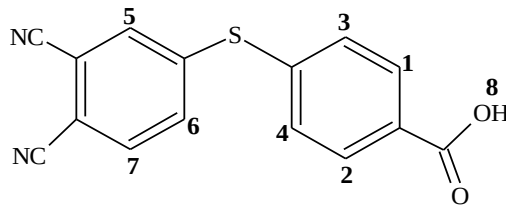
Şekil 7.1 : **1** bileşiğindeki hidrojenlerin numaralandırılması.

2 bileşiğinin DMSO’da alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil A.12), propanoik asit zincirindeki alifatik hidrojenlere ait kimyasal kaymalar, Şekil 7.2’deki **1** ile gösterilen karbon üzerindeki iki hidrojen için 2,65 ppm’de triplet ve **2** ile gösterilen karbon üzerindeki iki hidrojen için 3,34 ppm’de triplet şeklinde, aromatik halkadaki hidrojenlere ait kimyasal kaymalar ise **3** nolu karbon üzerindeki hidrojen için 8,15 ppm’de singlet, **4** nolu karbon üzerindeki hidrojen için 8,04 ppm’de dublet ve **5** nolu karbon üzerindeki hidrojen için 7,82 ppm’de dublet şeklinde görülmektedir. Karboksilik asit grubundaki **6** nolu hidrojen için ise kimyasal kayma değeri 12,55 ppm (singlet) dir. 2,52 ppm’deki kimyasal kayma kullanılan çözücünden kaynaklanmaktadır.



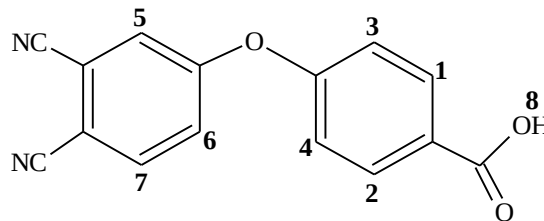
Şekil 7.2 : **2** bileşiğindeki (3MKPA Lig.) hidrojenlerin numaralı gösterimi.

3 bileşiğinin kloroformda alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil A.19), benzoik asit kısmındaki aromatik hidrojenlerden **1** ve **2** konumundakiler 8,11 ppm’de dublet, **3** ve **4** konumundaki hidrojenler 7,52 ppm’de dublet, diğer aromatik kısımdaki hidrojenlerden **5** konumundaki hidrojen 1 ve 2 hidrojenleri ile çakışık bir şekilde 8,11 ppm’de singlet, **6** konumundaki hidrojen 7,60 ppm’de dublet ve **7** konumundaki hidrojen 7,43 ppm’de dublet şeklinde kimyasal kayma göstermişlerdir (Şekil 7.3). Karboksilik asit grubundaki **8** numaralı hidrojenin 12-13 ppm arasında beklenen piki dimerleşmeden dolayı gözlemlenememiştir. 7,19 ppm’deki kimyasal kayma çözücüye aittir.



Şekil 7.3 : **3** bileşiğindeki hidrojenlerin numaralandırılması.

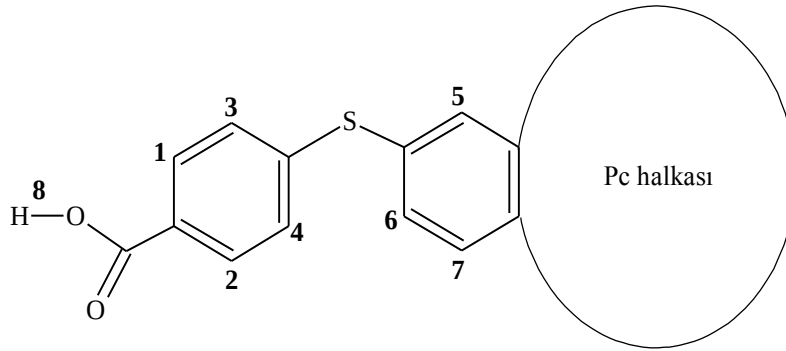
4 bileşiğinin DMSO’da alınan ^1H -NMR spektrumu (Şekil A.27) literatürde verilen değerler ile uyum içindedir. Benzoik asit kısmındaki aromatik hidrojenlerden **1** ve **2** konumundakiler 8,03 ppm’de dublet, **3** ve **4** konumundaki hidrojenler 7,26 ppm’de dublet, diğer aromatik kısımdaki hidrojenlerden **5** konumundaki hidrojen 7,94 ppm’de singlet, **6** konumundaki hidrojen 7,54 ppm’de dublet ve **7** konumundaki hidrojen 8,15 ppm’de dublet şeklinde kimyasal kayma göstermişlerdir. Karboksilik asit grubundaki **8** numaralı hidrojenin 12-13 ppm arasında beklenen piki dimerleşmeden dolayı gözlemlenememiştir.



Şekil 7.4 : **4** bileşiğindeki hidrojenlerin numaralandırılması.

Elde ettiğimiz metalli ftalosiyeninlerden **9** bileşiğinin DMSO'da aldığımız ^1H -NMR spektrumunu (Şekil A.22) inceleyecek olursak, aromatik hidrojenlerden kaynaklanan kimyasal kaymaların agregasyondan dolayı band şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir. NMR spektrumunda piklerin genişlemesine diğer bir neden ftalosiyeninlerdeki sübstitüentlerin birbirine göre konumlarından kaynaklanan izomerik yapılarıdır. Şekil 7.5'deki numaralandırmaya göre kimyasal kayma değerleri,

1 ve **2** konumundaki hidrojenler için 8,02 ppm, **3** ve **4** hidrojenleri için 7,59 ppm, **5** konumundaki hidrojen için 8,89 ppm, **6** konumundaki hidrojen için 7,83 ppm ve **7** konumundaki hidrojen için 7,72 ppm'dir. Dimerleşmeden dolayı, karboksilik asit OH grubuna ait olan 12-13 ppm civarındaki pik yine gözlenememiştir. 2-4 ppm arasındaki pikler çözücünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.5 : 9 bileşiğindeki hidrojenlerin numaralandırılması.

7.5 MPc/TiO₂ Katalizörlerin IR Spektrumları

Modifiye edilmiş MPc/TiO₂ katalizörlerin IR spektrumları Şekil A.47, Şekil A.48, Şekil A.49, Şekil A.50'de gösterilmiştir. Modifiye edilmiş TiO₂ iki güçlü pik 526,3 cm⁻¹ ve 674,4 cm⁻¹'de göstermektedir; bu iki pik Ti—O—Ti bağlanması ile alakalıdır ki bir titanyum oksit ağının oluşumunu teyit etmektedir [192].

3400 cm⁻¹'deki geniş band, yüzey alanına tutulan su moleküllerinin hidroksil gruplarına aittir; bu pikler adsorbe olan su moleküllerini gösterir ve 150 °C 'den daha büyük bir sıcaklıkta kaybolurlar [193].

ZnPc/TiO₂ ve CoPc/TiO₂, 1300-1700 cm⁻¹ aralığında 3 pik göstermektedirler ki 1638 cm⁻¹ civarındaki pik güçlü asimetric gerilme bantını, ve bunun yanı sıra 1394 cm⁻¹'da daha zayıf ve simetric bir gerilme bantı görünmektedir; bu pikler karboksilat iyonuna (—COO⁻) ait olabilirler [194].

ftalosiyandeki karboksilik asit gruplar TiO_2 yüzey alanına iki şekilde bağlanma olasılığı bulunmaktadır; birincisi çok güçlü bir fiziksel adsorpsiyon ile bağlanması ve diğeri karboksilik asit grupları TiO_2 yüzey alanındaki Ti-OH gruplar ile kimyasal adsorpsiyon ile bağlanmaları söz konusu olabilmektedir; bizim edle ettiğimiz sonuçlar ftalosiyandelerin yüzey alanına karboksilat olarak bağlandığını teyit etmektedir ki buda bir kimyasal bağ ile bağlandığının tespiti.

7.6 MPC/ TiO_2 Katalizörlerin Diffüz Reflektans Spektrumları (DRS)

Modifiye edilmemiş TiO_2 toz ve MPC/ TiO_2 katalizörün UV-Vis absorpsiyonları Şekil A.59, Şekil A.60 gösterilmiştir. TiO_2 'nin bant boşluk enerjisinin (3,1 eV) büyük olduğundan dolayı görünür bölgede kayda değer bir absorbans göstermez ancak UV bölgede 390 nm yakınında sadece bir temel absorbans gösterir, bu da numunenin uygun bir kristal yapısına ve bant kenarlarına yakın az kusurlu olduğunu gösterir; ki tipik bir TiO_2 'nin göstergesidir. Bununla birlikte MPC/ TiO_2 örneklerinin Diffüz Reflektans spektrumları 600-700 nm bölgede absorpsiyon bantları gösterirler.

Literatüre göre 690 ve 625 nm civarında absorpsiyon pikleri $\pi-\pi^*$ geçişlerle alakalıdır ki tipik ftalosiyand- metal da görünmektedir ve sırasıyla monomerik ve agrege MPC türler ile alakalıdır [189,195]. Ayrıca Şekil 4, saf MPC moleküllerin spektrumları ile karşılaştırıldığında kırmızı bölgeye hafif bir kayma göstermektedir (ZnPc 7 nm, CoPc'de için 5 nm); bu kayma ftalosiyand halkalarının bozulması nedeniyle olabilir [196]. Öte yandan bu iki katalizörün absorpsiyon piklerini karşılaştırıldığı zaman başka yeni veriler elde edilmektedir. CoPc'nin 685 nm civarında Q bant yoğunluğu ZnPc'den daha büyük olduğunu göstermektedir ki CoPc moleküllerinin TiO_2 yüzey alanına daha fazla tutulduğunun göstergesidir. Diffüz Reflektans Spektroskopisi (DRS), aynı zamanda, modifiye edilmemiş TiO_2 ve hazır katalizör örneklerin elektronik durumlarını karakterize etmek için kullanılmıştır. Bunun için DRS spektrumlar için doğrusal X ekseninde dağınık yansıtıcılık absorpsiyon (reflektans absorpsiyon) miktarını aşağıdaki denklemde yerleştirerek bant boşluk enei hesaplanmıştır [197];

$$E_{bg} = 1240 / \lambda \quad (7.1)$$

Denklem 7.1'de E_{bg} bant boşluk enerjisi (eV) ve λ dalga boyu (nm) olup DR spektrumundan elde edilmektedir. Modifiye edilmemiş TiO_2 'nin bant boşluk enerjisi 3,21 eV olduğu literatürlerde belirlenmiştir [198].

Denkleme göre hesaplanan bant boşluk enerjisi bileşik **17** için 2,78 eV ve bileşik **18** için 2,67 eV ve bileşik **19** için 2,72 eV ve bileşik **20** için 2,64 eV olarak elde edildi.

DRS verilerin incelenmesi sonucunda MPc'lerin kimyasal adsorpsiyonu ile görünür ışık aralığında TiO₂ tozları fotofiziksel özelliklerinin bant boşluk enerjisinin büyük ölçüde azaltılması suretiyle geliştirildiği anlaşılmıştır.

7.7 MPc/TiO₂ Katalizörlerin XRD Spektrumları

Saf TiO₂ ve fotokatalizörler (CoPc/TiO₂ ve ZnPc/TiO₂) için toz XRD desenleri Şekil A.51, Şekil A.52, Şekil A.53, Şekil A.54 de gösterilmiştir. Saçılma pikleri anatas TiO₂'den türemiştir (PDF 24-1272), böylece modifiye olmamış TiO₂ ve fotokatalizörlerin saf anatas fazını içerdiği anlaşılmaktadır. Bütün fotokatalizörler aynı XRD desenini göstermekte olup $2\theta = 25,5^\circ$, $2\theta = 38,3^\circ$, $2\theta = 48,2^\circ$ and $2\theta = 62,5^\circ$ bölgelerinde pikler oluşturmuştur ve sırasıyla (1 0 1), (1 1 2), (2 0 0) and (2 0 4) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu sinyaller TiO₂'nin anatas fazında olduğunu doğrulamaktadır. XRD desenleri, TiO₂'nin hassaslaştırma işlemi sonunda değişmediğini göstermektedir, böylece tutturma işleminin benzer çalışmalarda bildirilenler gibi TiO₂'nin karakteristik kristal yapısının aynı kaldığını ortaya koymaktadır [199, 200].

7.8 4-CP'nin fotokatalitik bozunması

4-Klorofenolun (4-CP) MPc/TiO₂ örneklerinin fotokatalitik bozunmasında kullanılması incelenmiştir. Bu amaçla 100 mL 0,013 M 4-CP çözeltisi ve 0,1 g katı katalizör görünür ışıkla etkileştirilmiştir. Fotokatalitik işlemlerin tümü 6 saat içerisinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik aktiviteler karanlıkta ve görünür ışık varlığında çalışılmıştır. Tüm örneklerde bu 6 saatin sonunda 4-klorofenolun, % 99 parçalandığı GC-MS ile gözlenmiştir.

Daha ayrıntılı bir çalışmada tüm MPc/ TiO₂/ 4-CP karışımları aynı yöntem üzere tekrar hazırlandı, benzer fotokatalitik işlemler gerçekleştirilirken farklı zaman aralığında (0, 5 dk, 10 dk, 15 dk, 20 dk, 25 dk, 30 dk, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat) fotokatalitik işlemi gerçekleşen ortamdan numune alındı ve parçalanan 4-klorofenol (4-CP)'ün miktarları GC-MS ile belirlendi. Sonuç olarak ilk 30

dakikada 4-klorofenolun, % 99 parçalanması ve 30 dakikadan sonra sabitlendiği gözlemlendi. Bu deney ikinci kez tekrarlandığında yine aynı sonuç elde edildi.

Başka bir çalışmada kirlilik miktarını yani 4-klorofenol (4-CP×5) beş kata çıkarıldı ve aynı yöntem ile fotokatalitik reaksiyon işlemleri yapıldığında sonuç olarak ilk 30 dakika içerisinde 4-klorofenolun % 99 parçalandığı gözlemlendi. MPC/TiO₂/4-CP karışımı aynı şartlarda hazırlanarak ancak ışıksız bir ortamda bir başka deney yapıldı, bu çalışma sonucunda GC-MS ile tespit 4-CP miktarında hiç bir değişiklik gözlemlenmedi.

Başka bir çalışmada sadece TiO₂/4-CP karışımı 100 mL su içerisinde karıştırıldı ve oksijen verilerek fotokatalizörde görünür ışık dalga boylarında tam 6 saat zaman içerisinde bir deney gerçekleştirildi. Sonuç olarak GC-MS ile yapılan çalışmada TiO₂'in görünür ışıkla etkin olmadığı ve 4-klorofenolun parçalanmadığı gözlemlendi. Ayrıca aynı çalışma ışıksız bir ortamda yapıldığında da hiç bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Başka bir çalışmada ve sadece bileşik **9** ve **10** olmak üzere kirlilik miktarını yani 4-klorofenol (4-CP×50) elli kata çıkartırıldı ve aynı yöntem ile fotokatalitik reaksiyon işlemleri yapıldığında sonuç olarak ilk 30 dakika içerisinde bileşik **9**/TiO₂ katalizörü kullanıldığında 4-klorofenolun % 97,05 ve bileşik **10**/TiO₂ katalizörü kullanıldığında 4-klorofenolun % 98,77 parçalandığı GC-MS ile tespit edilmiştir.

Başka bir çalışmada ve sadece bileşik **9** ve **10** olmak üzere kirlilik miktarını yani 4-klorofenol (4-CP×300) üçyüz kata çıkartırıldı ve aynı yöntem ile fotokatalitik reaksiyon işlemleri yapıldığında sonuç olarak ilk 30 dakika içerisinde bileşik **9**/TiO₂ katalisti kullandığında 4-klorofenolun % 90,27 ve bileşik **10**/TiO₂ katalizörü kullanıldığında 4-klorofenolun %92,41 parçalandığı GC-MS çalışmasında gözlemlendi (Şekil A.55 - A.58). Çizelge 7.2 - 7.4 de 4-klorofenolun (4-CP) fotokatalitik bozunmasının yüzdeleri belirtilmiştir.

Çizelge 7.2 : Mpc/ TiO₂/ 4-CP fotokatalitik çalışmasında 4-CP'un parçalanma yüzdesi.

Zaman	Işıklı – (4-CP)									Işıksız
	Bileşik 18	Bileşik 17	Bileşik 20	Bileşik 19	Bileşik 16	Bileşik 15	Bileşik 14	Bileşik 13	TiO ₂	
5 dak	97,58	99,31	98,25	99,04	98,38	99,12	97,35	99,43	-	-
10 dak	98,29	99,93	99,04	99,16	98,91	99,39	97,22	99,56	-	-
15 dak	98,02	99,13	99,47	99,24	99,63	99,45	98,18	99,62	-	-
20 dak	98,35	99,46	99,25	99,32	99,69	99,57	99,25	99,78	-	-
25 dak	99,75	98,20	99,29	99,52	99,75	99,96	99,29	99,59	-	-
30 dak	99,87	99,69	99,71	99,97	99,94	99,97	99,94	99,89	-	-
60 dak	98,47	99,75	98,99	99,21	99,87	99,81	98,59	99,84	-	-
120 dak	98,86	99,37	99,49	99,19	99,56	99,45	98,49	99,88	-	-
180 dak	99,96	99,67	99,47	99,45	99,36	99,68	99,62	99,79	-	-
240 dak	99,71	98,06	99,03	99,74	99,63	99,70	99,83	99,75	-	-
300 dak	99,70	98,31	99,18	99,80	99,77	99,85	99,66	99,62	-	-
360 dak	99,35	99,15	99,54	99,85	99,80	99,86	99,84	99,81	-	-

Çizelge 7.3 : Mpc/ TiO₂/ (4-CP)×5 fotokatalitik çalışmasında 4-CP'un parçalanma yüzdesi.

Zaman	Işıklı – (4-CP)×5									Işıksız
	Bileşik 18	Bileşik 17	Bileşik 20	Bileşik 19	Bileşik 16	Bileşik 15	Bileşik 14	Bileşik 13	TiO ₂	
5 dak	97,34	99,23	94,34	95,97	98,88	99,01	96,25	97,74	-	-
10 dak	97,23	99,36	99,15	97,52	99,26	99,27	97,91	98,04	-	-
15 dak	97,17	99,51	98,03	98,80	98,67	99,33	98,74	98,14	-	-
20 dak	98,00	99,78	97,63	99,21	98,79	99,44	99,25	99,62	-	-
25 dak	99,84	99,39	98,71	99,09	99,58	99,85	99,29	98,80	-	-
30 dak	99,85	99,80	99,98	99,85	99,65	99,94	99,84	99,85	-	-
60 dak	98,52	99,84	98,11	97,74	99,72	99,92	98,69	99,45	-	-
120 dak	98,39	99,38	98,71	97,45	99,78	99,49	98,49	98,06	-	-
180 dak	98,25	99,29	98,76	98,04	99,21	99,35	99,82	99,09	-	-
240 dak	99,84	99,55	99,78	98,06	99,33	99,62	99,73	99,21	-	-
300 dak	99,60	99,42	99,84	98,14	99,01	99,70	99,26	99,31	-	-
360 dak	99,93	99,61	99,83	95,12	99,33	99,93	99,34	99,14	-	-

Çizelge 7.4 : Bileşik (17,18)/ TiO₂/ (4-CP)×50 & 300 fotokatalitik çalışmasında 4-CP'un parçalanma yüzdesi.

Zaman	Test	Işık	% Parçalanma
30 dak	ZnPc-TiO ₂ /O ₂ (g)	(4-CP × 50), Visible bölge, ZnPc-TiO ₂ ve O ₂ (g)	97,05
30 dak	ZnPc-TiO ₂ /O ₂ (g)	(4-CP × 300), Visible bölge, ZnPc-TiO ₂ ve O ₂ (g)	90,27
30 dak	CoPc-TiO ₂ /O ₂ (g)	(4-CP × 50), Visible bölge, CoPc-TiO ₂ ve O ₂ (g)	98,77
30 dak	CoPc-TiO ₂ /O ₂ (g)	(4-CP × 300), Visible bölge, CoPc-TiO ₂ ve O ₂ (g)	92,41

4-CP'nin foto-bozunma oranı aşağıdaki denklem kullanılarak bulunmuştur :

$$X_t = C_0 - C_t / C_0 \quad (7.2)$$

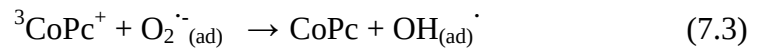
Burada X_t bozunan 4-CP'nin mol kesrini, C_0 ilk derişimi ve C_t ise ışıma süresinin bir fonksiyonu olarak 4-CP'nin konsantrasyonunu göstermektedir. Bu eşitlik diğer boyar maddelerin fotokatalitik bozunmasında kullanılan eşitliklere benzer özelliklere sahiptir [201, 202, 203].

Foto-bozunma deneyinde 4-CP'de sadece TiO₂ kullanıldığında, 360 dakika görünür ışığa tutulduğunda ciddi bir bozunma gözlenmemiştir (sonuç % 3 civarında bulunmuştur). Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü TiO₂'nin görünür alan radyasyonunda fotokatalitik olmadığını göstermektedir.

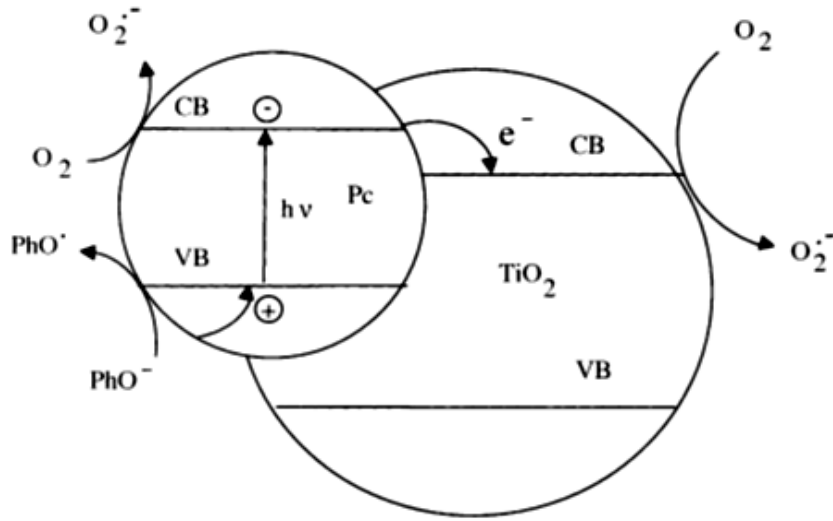
TiO₂ yüzeyinde hassaslaştırıcı olarak MPc bulunduğunda ciddi ölçüde değişmektedir. MPc'nin temel halindeki elektronlar foton soğurarak uyarılır ve TiO₂'nin iletim bandına aktarılırlar. Bu şekilde, hidroksit OH[•] ve peroksit O₂^{•-} radikalleri gibi son derece aktif radikaller TiO₂ yüzeyinde oluşturulur ve fotoelektronlar ve oyuklar birbirinden etkili şekilde ayrılır. Bunun ötesinde, bilindiği gibi MPc türlerinin agregasyonu, iç dönüşümün artmasıyla uyarılmış triplet hal ömürlerini kısaltmaktadır ve foto-hassaslaşma etkinliğini düşürmektedir [204].

Buna karşılık, TiO₂ yüzeylerine boyar maddelerin tek moleküllü olarak dağılması fotokatalitik aktiviteyi kolaylaştırmaktadır. 4-CP, ZnPc-TiO₂ ve CoPc-TiO₂ varlığında görünür ışığa maruz bırakıldığında 4-CP'nin foto-bozunmasının arttığını ve 30 dakikalık süre içinde 4-CP'nin neredeyse tamamen bozunduğu görülmektedir.

Bu sonuçların ardından, katalizörün miktarı sabit tutulup 4-CP'nin miktarı 5, 50 ve 300 kat artırıldı (50 ve 300 kat deneyler sadece bileşik **17** ve **18** için yapıldı). Deneysel sonuçlara göre 4-CP 300 kat alındığında bile % 90 fotobozunmaya erişildiği görülmektedir. Bu da endüstriyel kullanımda bu çalışmadan elde edilecek heterojen katalizörlerin önemli bir etkinliği olduğunu göstermektedir. Görünür ışıkla uyartıldığında, metal ftalosiyanin ve TiO₂'den oluşan sistemde uyartılan tür TiO₂ değil ve MPc'dir. MPc molekülleri yukarıda bahsedildiği gibi 600-700 nm arasında Q bantlarına sahiptir, görünür alan ışığı ile uyartılabilir. TiO₂ üzerinde adsorplandığında, uyartılan MPc elektronların TiO₂'ye ait iletim bandına gitmesine izin verir. İletim bandı ftalosiyanin makrohalkasından gelen elektronların akımını TiO₂ yüzeyi üzerindeki substrat elektron akseptörlerine aktarır ve değerlik bandı (DB) bu süreçte hiç bir şekilde etkilenmez. TiO₂ var olduğunda, makrohalkadan TiO₂'nin iletim bandına elektronların aktarılması, temel hale doğrudan durulma diyebileceğimiz ikinci ihtimale oranla çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Sonuçlar, ftalosiyanindeki metalin d-elektron diziliminin fotokatalitik süreçte etkinliği belirleyen önemli bir faktör olduğu görülmektedir. Ftalosiyanin merkezinde paramagnetik bir metal iyonu (Co gibi) bulunduğunda foto-bozunmanın etkinliği artmaktadır. Uyartılmış halin deaktivasyonu CoPc gibi paramanyetik komplekslerde daha hızlı ise de, uzun ışıma zamanları altında paramanyetik metallerin yüksek bir kararlılık gösterdiği görülmektedir [205, 206]; oksijen paramanyetik metal merkezine koordine olduğu zaman başka süreçler de meydana gelebilir [203, 207].



Bu tepkime CoPc'de olduğu gibi paramagnetik bir metalin varlığında kolaylaşmaktadır ve CoPc-TiO₂'nin neden daha çok bozunma ürünü verdiğini açıklayabilir. Fotokatalitik reaksiyon mekanizmasında bir başka önemli adım da pozitif yüklü MPc iyon radikalının görünür ışıkla temel hale dönmesidir. Bu oldukça önemlidir, çünkü metalloftalosiyaninler temel hale geri döner ve tekrar kullanıma hazır bulunurlar. Özellikle Iliev ve arkadaşları [208] bu türden sonuçlar almıştır ve olası mekanizma Şekil7.6'de gösterilmiştir.



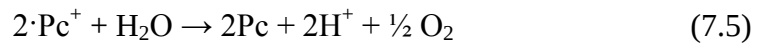
Şekil 7.6 : 4-CP fotodegradasyona sırasında meydana gelen katalitik redoks sürecinin şematik gösterimi [208].

Bu sebeple, MPc uygun enerji seviyesinde bulunan TiO_2 'nin iletim bandına kendi iletim bandındaki elektronlarından birini sunarak veya bu elektronu doğrudan moleküler oksijene aktararak yükseltgenmiş olur.

Bu durumda, katyonik MPc radikali hassaslaştırıcı yükseltgen olarak davranır, çözülmüş 4-CP molekülleriyle tepkimeye girer ve çok reaktif olan 4-klorofenoksit radikalleri oluşturur, bunlar da kirletici türlerin bozunmasına neden olan ilk adımı meydana getirir.



Bu tepkime boyunca, MPc molekülü ilk yükseltgenme basamağına döner ve yine fotokatalitik çevrime girer. Bu sayede katalizörün tekrar kullanılabilirliği arttığı gibi 4-CP'nin süperosit radikali, hidroksil radikali ve singlet oksijen molekülü ile foto oksidasyonuna da katkıda bulunarak fotobozunma veriminin artmasını sağlar. Buna ilave olarak, su bir elektron vericisi olarak davranabilir ve yükseltgenmiş hassaslaştırıcıyı aşağıdaki tepkime uyarınca yeniden oluşturabilir [209] :



Bu durumda, 4-CP'nin MPc/ TiO_2 üzerinde bozunması suyun elektron vericisi olarak davranması şeklinde yürüyebilir ve böylece tepkime durmadan devam eder. Su aşırı miktarda ortamda bulunduğu için, bu tepkime geçerli olur. Suyun elektron çiftini ftalosiyanın katyonuna vermesi denklem 7.5'de açıklanmıştır [209].

7.9 Fotokatalizörlerin Yeniden Kullanılması

Çevresel uygulamalarda fotokatalizörlerin yeniden dönüştürülebilirliğinin önemi dikkate alındığı zaman, 4-CP'nin beş çevrim boyunca bozunmasında fotokatalizörün etkinliği incelenmiştir. Her bir deneme aynı koşullarda yürütülmüştür : 100 mL 0,013 M 4-CP, 0,1 g katı fotokatalizör ve 120 dakika görünür ışıma uygulanmıştır.

Her deneyden sonra, fotokatalitik bozunmayı içeren çözelti süzülmüş, yıkanmış ve katı madde kurutulmuştur. Kurutulmuş fotokatalizör örnekleri 4-CP'nin bozunmasında tekrar kullanılmıştır. Yeniden kullanımda, bileşik **18** ve bileşik **17** için sırasıyla deney 1 ile deney 5 arasında katalitik aktivitenin % 99'dan % 84'e ve % 99'dan % 90'a indiği gözlenmiştir (Çizelge 7.5).

Çizelge 7.5 : MPC/ TiO₂ kompozitlerinin 4-CP'nin fotokatalitik bozunmasında tekrar kullanımının ard arda beş çevrimde gösterilmesi.

Katalizör	% Bozunma				
	İşlem 1	İşlem 2	İşlem 3	İşlem 4	İşlem 5
bileşik 18	99	98	96	93	90
bileşik 17	99	96	92	88	84

Sabitlenmiş MPC moleküllerinin muhtemelen fotokatalitik proses boyunca bozunduğu düşünülmektedir. Bir başka olasılık da fotokatalizörün aktivitesinin düşmesinde daimi olarak katalizör yüzeyinde hapsedilmesi olabilir.

Bunun sonucunda, beş çevrimden sonra katalitik aktivite % 85-90 civarında kalmıştır ve bu çalışmada elde edilen fotokatalitik kompozit malzemelerin son derece fazla geri dönüştürülebilirliği ve uzun süre etkisini gösterebildiği görülmüştür.

7.10 Sonuç

Sonuç olarak ftalosiyanin-TiO₂ kompozitleri kullanıldığında ilk 30 dakikada 4-klorofenolun, yaklaşık % 99 parçalandığı ve 30 dakikadan sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Modifiye edilmemiş saf TiO₂ tozu görünür alan ışımasında belirgin bir bozunma göstermemektedir, ancak hassaslaştırılmış TiO₂ tozları kullanıldığında fotokatalitik aktivitede belirgin bir artma ortaya çıkmaktadır. Foto-bozunma deneyinde 4-CP için karanlıkta yapılan deneyde, 360 dakika tutulduğunda ciddi bir bozunma gözlenmemiştir (sonuç % 3 civarında bulunmuştur).

Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü TiO₂'nin görünür ışık altında fotokatalitik olmadığını kanıtlamaktadır. Bu sonuçlara göre, TiO₂ yüzeyinde hassaslaştırıcı olarak MPc bulunduğunda ciddi ölçüde değişmektedir. MPc'nin temel halindeki elektronlar foton soğurarak uyartılmakta ve TiO₂'nin iletkenlik bandına aktarılmaktadır. Bu şekilde, hidroksit ve peroksit radikalleri gibi son derece aktif radikaller TiO₂ yüzeyinde oluşturulur ve fotoelektronlar ve elektron boşlukları birbirinden etkili şekilde ayrılır. Ayrıca, bilindiği gibi MPc türlerinin agregasyonu, iç dönüşümün artmasıyla uyartılmış triplet hal ömürlerini kısaltmaktadır ve foto-hassaslaşma etkinliğini düşürmektedir.

Bunun sonucunda, TiO₂ yüzeylerine boyar maddelerin tek moleküllü olarak dağılması

fotokatalitik aktiviteyi kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak, 4-CP'nin ZnPc-TiO₂ ve CoPc-TiO₂ heterojen katalizörler varlığında Görünür bölge ışınına maruz bırakıldığında 4-CP'nin foto-degradasyonu yükseltildiği ve ilk 30 dakikada 4-CP hemen hemen tamamen bozunduğu gözlenmiştir. Güç bozunan organik kirleticilerin özgün bir örneği olan 4-klorofenol'ün bozunmasını ve zararsız moleküllere dönüşmesini sağlayan ftalosiyanin-TiO₂ kompozitlerinin tipik örnekleri bu tez çalışmasında gerçekleştirilen dört farklı ftalosiyanin molekülünde Zn ve Co merkez iyonları kullanılarak kanıtlanmıştır. Ftalosiyanin yapılarının karboksilik asit sübstitüentleri vasıtasıyla TiO₂ nano-tozlarına etkin bir şekilde bağlanabileceği gösterilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda ftalosiyanin çekirdeği üzerindeki sübstitüentler ve merkez metal iyonları değiştirilerek dönüşümün daha kısa sürede gerçekleştirilmesi yönünde araştırmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **R. Bayrak, K. Karaoğlu, Y. Ünver, K. Sancak, F. Dumludağ.** (2012). Synthesis, characterization, spectral and electrical properties of peripherally tetratriazole-substituted phthalocyanines and its metal complexes, *J.Organomet.Chem.*, 712, 57-66.
- [2] **H. T. Akçay, R. Bayrak, S. Karşlıoğlu, E. Şahin.** (2012). Synthesis, characterization and spectroscopic studies of novel peripherally tetraimidazole substituted phthalocyanine and its metal complexes, the computational and experimental studies of the novel phthalonitrile derivative, *J.Organomet.Chem.*, 713, 1-10.
- [3] **A. Nas, S. Fandaklı, H. Kantekin, A. Demirbaş, M. Durmuş.** (2012). Novel organosoluble metal-free and metallophthalocyanines bearing triazole moieties : Microwave assisted synthesis and determination of photophysical and photochemical properties, *Dyes and Pigments.*, 95, 8-17.
- [4] **Braun, A., Tscherniac, J.** (1907). Products of the action of acetic anhydride on phthalamide, *Chem. Ber.*, 40, 2709-2714.
- [5] **de Diesbach, H., von der Weid, E.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chem. Acta.*, 10, 886-888.
- [6] **Dandridge, A. G., Drescher, H. A., Thomas, J.** (1928). GB Patent No. 322169. British Patent Office.
- [7] **Linstead, R. P.** (1934). Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *J. Chem. Soc.*, 1022-1027.
- [8] **Robertson J. M., Linstead, R. P., Dent, C. E.** (1935). Molecular weights of the phthalocyanines, *Nature.*, 135, 506-507.
- [9] **Robertson J. M., Woodward, I.** (1937). An X-ray study of the phthalocyanines, Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 219-230.
- [10] **Robertson J. M., Woodward, I.** (1940). An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part IV. Direct quantitative analysis of the platinum compound, *J. Chem. Soc.*, 36-38.
- [11] **İ. Acar, Z. Bıyıklıoğlu, M. Durmuş, H. Kantekin.** (2012). Synthesis, characterization and comparative studies on the photophysical and photochemical properties of peripherally and non-peripherally tetra-

substituted zinc(II) phthalocyanines, *J.Organomet.Chem.*, 708-709, 65-74.

- [12] **A. M. Sevim, S. Arıkan, A. Koca, A. Gül.** (2012). Synthesis and spectroelectrochemistry of new phthalocyanines with ester functionalities, *Dyes and Pigments.*, 92, 1114-1121.
- [13] **A. Alemdar, A. R. Özkaya, M. Bulut.** (2009). Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines, *Polyhedron*, 28, 3788-3796.
- [14] **Liu, W., Jensen, T. J., Fronczek, F. R., Hammer, R. P., Smith, K. M., Vicente, M. G. H.** (2005). Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, 48(4), 1033-1041.
- [15] **McKeown, N.B.** (1998). Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press.
- [16] **Manno, D., Della, R., Serra, A.** (1998). Langmuir-Blodgett films of a phthalocyanine symmetrically functionalized with eight ester units, *Mater. Sci. Eng. C.*, 5(3-4), 317-320.
- [17] **Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R., Bekâroğlu, Ö.** (2007). Characterisation of Langmuir-Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours, *Sensors and Actuators, B : Chemical.*, B123 (2), 1017-1024.
- [18] **Pernin, D., Simon, J.** (2001). Ionoelectronics : cooperative complexation properties of a functionalized crown ether substituted phthalocyanine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech , Sec. A : Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 355, 457-478.
- [19] **Lutsenko, O. G., Pimkov, I. V., Golubchikov, O. A., Maizlish, V. E.** (2007). A method for preparation of a heterogeneous phthalocyanine catalyst for oxidation of sulfur-containing compounds, *Rus Patenti*, 2313393 C1 27 Dec (2007), 1-4.
- [20] **de la Escosura, A., Claessens, C. G., Ledoux-Rak, I., Zyss, J., Martinez-Diaz, M. V., Torres, T.** (2005). [2,2]Paracyclophane-bisphthalocyanines : non-classical push-pull systems for second harmonic generation, *J. Porph. Phthalocyanines*, 9 (10-11), 788-793.
- [21] **G.Keser Karaoğlu, G. Gümrükçü, A. Koca, A. Gül, U. Avcıata.** (2011). Synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines with fused conjugated unsaturated groups, *Dyes and Pigments.*, 90 11-20.
- [22] **G. Gümrükçü, M. Ü. Özgür, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu.** (2011). Synthesis and electrochemical, electrical and gas sensing properties of novel mononuclear metal-free, Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Lu(III) and double-decker Lu(III) phthalocyanines

substituted with 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenoxy, *Synthetic Metals.*, 161(1-2), 112-123.

- [23] **W. Orellana.** (2012). Metal-phthalocyanine functionalized carbon nanotubes as catalyst for the oxygen reduction reaction : A theoretical study, *Chemical Physics Letters*, 541, 81-84.
- [24] **M. A. Özdağ, T. Ceyhan, H. Ünver, A. Elmalı, Ö. Bekaroğlu.** (2010). Strong optical limiting property of a ball-type supramolecular zinc-phthalocyanine in polymer-phthalocyanine composite film, *Optics Communications.*, 283(2), 330-334.
- [25] **L. Gao, X. Qion, L. Zhang, Y. Zhang.** (2001). Tetra-trifluoroethoxyl zinc phthalocyanine : potential photosensitizer for use in the photodynamic therapy of cancer, *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology.*, 65(1), 35-38.
- [26] **F. Wang, G. Yuan, Y. Liu, G. Pan.** (2012). Synthesis and optoelectronic properties of helical nanowires of cobalt phthalocyanine, *Materials Letters.*, 83, 56-58.
- [27] **J. Ahmed, Y. Yuan, L. Zhou, S. Kim.** (2012). Carbon supported cobalt oxide nanoparticles–iron phthalocyanine as alternative cathode catalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources.*, 208, 170-175.
- [28] **S. Anderson, H. Anderson.** (2000). Templates in Organic Synthesis : Definitions and Roles (F. Diederich and P. J. Stang, eds) Wiley-VCH, 1-35.
- [29] **De Diesbach H. ve von der Weid E., Helv.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Chim. Acta.*, 10, 886-888.
- [30] **Wöhrle, D.** (2001). Phthalocyanines in macromolecular phases - Methods of synthesis and properties of the materials, *Macromol. Rapid Commun.*, 22 (2), 68-97.
- [31] **Özkaya, A. R., Gürek, A. G., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.** (1997). Electrochemical and spectral properties of octakis(hexylthio)-substituted phthalocyanines, *Polyhedron.*, 16 (11), 1877-1883.
- [32] **T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, Ö. Çelikbıçak, M. K. Erbil, B. Salih, Ö. Bekaroğlu.** (2007). Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types, *Polyhedron.*, 26, 4239-4249.
- [33] **E. Yabaş, M. Sülü, F. Dumludağ, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu.** (2012). Electrical and electrochemical properties of double-decker Lu(III) and Eu(III) phthalocyanines with four imidazoles and N-alkylated imidazoles, *Polyhedron.*, 42, 196-206.
- [34] **Ö. Bekaroğlu.** (2010). Ball Type Phthalocyanines : Synthesis and Properties, in J. Jiang (Ed), *Structure and Bonding, Functional Phthalocyanine*

Molecular Materials, (Vol. 135, pp. 105-136). ISBN : 978-3-642-04751-0.

- [35] **M. Özer, A. Altındal, B. Salih, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu.** (2008). Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 896-900.
- [36] **H. G. Yağlıoğlu, M. Arslan, Ş. Abdurrahmanoğlu, H. Ünver, A. Elmalı, Ö. Bekaroğlu.** (2008). The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu(III) phthalocyanine, *J. Phys. Chem. Solids.*, **69(1)**, 161-167.
- [37] **Ficken, G. E., Linstead, R. P.** (1952). Conjugated macrocycles, XXIII. Tetracyclohexenotetrazaporphin, *J. Chem. Soc.*, 4846-4854.
- [38] **Ficken, G. E., Linstead, R. P., Stephen, E., Whalley, M.** (1958). Conjugated macrocycles. Part XXXI. Catalytic hydrogenation of tetrazaporphins, with a note on its stereochemical course, *J. Chem. Soc.*, 3879-3886.
- [39] **Kaplan, M. L., Lovinger, A. J., Reents, W. D. Jr., Schmidt, P. H.** (1984). The preparation, spectral properties and X-Ray structural features of 2,3-naphthalocyanines, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **112**, 345-358.
- [40] **Leznoff, C. C., Greenberg, S., Khouw, B., Lever, A. B. P.** (1987). The synthesis of monosubstituted and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide, *Can. J. Chem.*, **65 (8)**, 1705-1713.
- [41] **Greenberg, S., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C.** (1988). Approaches towards the synthesis of a 2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyanine as a pure isomer, *Can. J. Chem.*, **66(5)**, 1059-1064.
- [42] **Young, J. G., Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-substituted phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55(7)**, 2155-2159.
- [43] **Stihler, P., Hauschel, B., Hanack, M.** (1997). Synthesis of a bisdienophilic phthalocyanine and of precursors for repetitive Diels-Alder reactions based on hemiporphyrazines and phthalocyanines, *Chem. Ber.*, **130(6)**, 801-806.
- [44] **Hanack, M., Stihler, P.** (2000). Synthesis of ladder-type oligomers incorporating phthalocyanine units, *Eur. J. Org. Chem.*, **2**, 303-311.
- [45] **Berezin, B. D.** (1981). Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. *John Wiley and Sons Ltd., New York*.
- [46] **Owen, I., Kenney, M.** (1962). Phthalocyaninoaluminum compounds, *Inorg. Chem.*, **1**, 331, 333.
- [47] **Gaspard, S., Maillard, P.** (1987). Structure of tetra-tert-butylphthalocyanines – synthesis mechanism, *Tetrahedron*, **43(6)**, 1083-1090.
- [48] **Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S.** (1980). Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases, *Chem. Lett.*, **10**, 1277-1280.

- [49] **Lever, A. B. P.** (1965). The phthalocyanines, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 27, 27-114.
- [50] **Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S., McKeown, N. B.** (1998). The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols, *Chem. Eur. J.*, 4(9), 1633-1640.
- [51] **McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J.** (1990). Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25- octa- alkyl- 22,25- bis (carboxypropyl)phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18- hexa- alkyl- 22,25- bis (carboxypropyl) phthalocyanines, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans.*, 1, 4, 1169-1177.
- [52] **Snow, A. W., Griffith, J. R., Marullo, N. P.** (1984). Synthesis and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds, *Macromolecules.*, 17 (8), 1614-1624.
- [53] **Brach, P. J., Grammatica, S. J., Ossanna, O. A., Weinberger, L.** (1970). Improved synthesis of metal-free phthalocyanines, *J. Heterocycl. Chem.*, 7 (6), 1403-1405.
- [54] **Leznoff, C. C., Drew, D. M.** (1996). The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side-strapped 1,11,15,25-tetrasubstituted phthalocyanines, *Can. J. Chem.*, 74 (3), 307-318.
- [55] **Tamilova, L. G., Chernykh, E. V., Ioffe, T. T., Luk'yanets, E. A.** (1983). Phthalocyanines and related-compounds .22. synthesis and spectral-electrochemical study of rare-earth elements diphtalocyanines, *Zh. Obshch. Khim.* 53(11), 2594-2601.
- [56] **Barrett, P. A., Dent, C. E., Linstead, R. P.** (1936). Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [57] **Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A.** (1993). Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc) - high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂(Pc)I and Ni(PC)I, *Inorg. Chem.*, 32(16), 3546-3553.
- [58] **Gürol, I., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.** (1994). Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag(I) and Pd(II), *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, 4, 497-500.
- [59] **Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S.** (1983). Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organik strong bases, *Chem. Lett.*, 3, 313-316.
- [60] **Poon, K. W., Yan, Y., Li, X. Y., Ng, D. K. P.** (1999). Synthesis and electrochemistry of ferrocenylphthalocyanines, *Organometallics.*, 18 (17), 3528-3533.
- [61] **Kempa, A., Dobrowolski, J.** (1988). Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms, *Can. J. Chem.*, 66 (10), 2553-2555.

- [62] **Shaabani, A.**, (1998). Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation, *J. Chem. Res.-S.*, *10*, 672-673.
- [63] **Mikhalenko, S. A., Luk'yanets, E. A.** (1969). Phthalocyanines and related compounds. I. Synthesis and some properties of tetraphenyl phthalocyanines, *Zh. Obshch. Khim.*, *39* (9), 2129-2136.
- [64] **Weber, J. H., Busch, D. H.** (1965). Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chem.*, *4* (4), 469-471.
- [65] **Metz, J., Schneider, O., Hanack, M.** (1984). Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)iron and (phthalocyaninato)cobalt compounds and their pyridine adducts, *Inorg. Chem.*, *23* (8), 1065-1071.
- [66] **Kobayashi, N., Higashi, R., Tomura, T.** (1997). Phthalocyanines containing silicons in their peripheral substituent groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *70*, 2693-2698.
- [67] **Hanack, M., Vermehren, P.** (1991). Soluble bisaxially substituted (phthalocyaninato)ruthenium complexes, *Chem. Ber.*, *124* (8), 1733-1738.
- [68] **Dent, C. E., Linstead, R. P.** (1934). Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1027-1031.
- [69] **Barrett, P. A., Frye, D. A., Linstead, R. P.** (1938). Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1157-1163.
- [70] **Barrett, P. A., Dent, C. E., Linstead, R. P.** (1936). Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [71] **Dent, C. E., Linstead, R. P.** (1934). Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1027-1031.
- [72] **Nevin, W. A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M., Leznoff, C. C., Lever A. B. P.** (1987). Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, *26* (6), 891-899.
- [73] **N.Ozan, Ö. Bekaroğlu.** (2003). Synthesis and characterization of a triazine containing three phthalocyanines, *Polyhedron.*, *22*, 819-823.
- [74] **Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.** (1971). Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*, *93* (11), 2622-2628.
- [75] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.** (1975). Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($x = 1-5$) by an induced shift

technique and determination of the structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by x-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (11), 3033-3038.

- [76] **Durmuş, M.** (2004). Yeni tip non-periferel alkoksi süstitüe ftalosiyenin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.*
- [77] **McKeown, N.B.** (1998). Phthalocyanine Materials; Synthesis, *Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [78] **Philips, D.** (1997). Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines, *In Progress in Reaction Kinetics.*, 22, 175.
- [79] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 27, 1287-1291.
- [80] **Moser, F.H., Thomas, A.L.** (1983). The Phthalocyanines, Vol. 1 : Properties, Boca Raton, Florida. CRC Press.
- [81] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.** (1982). Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5245-5247.
- [82] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P.** (1985). Columnar Mesophases from Metal and Metal-free Derivatives of Phthalocyanine, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 130, 223-229.
- [83] **Piechocki, C., Boulou, J. C., Simon, J.** (1987). Annelides .2. Discotic Mesogens Possessing an Electrical Dipole Moment Perpendicular to the Molecular Plane-Synthesis and Mesomorphic Properties, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 149, 115-120.
- [84] **Ionescu, N. I., Popescu, D.** (1982). Oxidation of methanol on copper phthalocyanine, *Rev. Roum. Chim.*, 27 (4), 481-484.
- [85] **Chebotareva, N., Nyokong, T.** (1977). First-row transition metal phthalocyanines as catalysts for water electrolysis : a comparative study, *Electrochim. Acta.*, 42 (23, 24), 3519-3524.
- [86] **Ercolani, C., Gardini, M., Pennesi, G., Rossi, G.** (1985). Dioxygen activation and catalytic-oxidation of triphenylphosphine by iron phthalocyanine compounds, *J. Mol. Catal.*, 30 (1,2), 135-144.
- [87] **Steinbach, F., Joswig, H. J.** (1978). Metal phthalocyanines used as catalysts in gas-phase reactions .10. decomposition and reduction of no catalyzed by crystalline monomeric beta-metal phthalocyanines of 1st transition period, *J. Catal.*, 55 (3), 272-280.
- [88] **Kasuga, K., Nagao, S., Fukumoto, T., Handa, M.** (1996). Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalysed by tetra-*t*-butylphthalocyaninatoaluminium(III) chloride, *Polyhedron.*, 15 (1), 69-72

- [89] **D. Chatterjee, S. Dasgupta.** (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organik pollutants-Review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews.*, 6 186–205.
- [90] **A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk.** (2000). Titanium dioxide photo catalysis, *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev.*, 1, 1–21.
- [91] **D.M. Blake.** (1999). Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, *National Technical Information Service, Springfield.*
- [92] **U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat.** (1996). Photocatalytic degradation of organik contaminants. Halophenols and related model compounds, *Chem. Rev.*, 3, 77–104.
- [93] **M.R. Hoffmann, S.C. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann.** (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95(1), 69-96.
- [94] **O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun.** (1993). Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 93(2), 671-698.
- [95] **A. Mylonas, E.** (1994). Papaconstantinou, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis.*, 92, 261-267.
- [96] **G. B. Lubkin.** (1996). Power Applications of High Temperature Superconductors, *Physics Today.*, 49, 48.
- [97] **A. L Linsebigler, G. Lu, J. T Yates.** (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews.*, 95, 735-758.
- [98] **J. M. Herrmann.** (1999). Heterogeneous Photocatalysis : Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today.*, 53 : 1 , 115-129.
- [99] **Q. Ye, P.Y. Liu, Z.F. Tang, L. Zhai.** (2007). Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum.*, 81, 627-631.
- [100] **J. Augustynski.** (1993). The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂, *Electrochimica Acta.*, 38, 43.
- [101] **M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. P. Verneker, Dubow.** (1980). Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry.*, 84, 1987-1991
- [102] **U. Diebold.** (2003). The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports.*, 48, 53-229.

- [103] **K. M. Schindler, M. Kunst.** (1990). Charge-Carrier Dynamics in TiO₂ Powders, *Journal of Physical Chemistry.*, 94 : 21, 8222-8226.
- [104] **N. S. Lewis, M. L. Rosenbluth.** (1989). Photocatalysis-Fundamentals and Applications. *Wiley Interscience* : 2, 110.
- [105] **I. K. Konstantinou, T. A. Albanis.** (2004). TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis B : Environmental.*, 49, 1-14.
- [106] **Y. Zhao, Chunzhong Li, Xiuhong Liu, Feng Gu.** (2007). Highly enhanced degradation of dye with well-dispersed TiO₂ nanoparticles under VISible irradiation, *Journal of Alloys and Compounds.*, 440 (1-2), 281-286.
- [107] **R. Yang, M. Wang, Z. Shen, W. Wang, H. Ma, J. Gu.** (2007). The degradation and mineralization of 4-chlorophenol in aqueous solutions by elektron beam irradiation in the presence of TiO₂ nanoparticles, *Radiation Physics and Chemistry.*, 76 (7), 1122-1125.
- [108] **K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney.** (2004). Treatment of Hazardous Organik and Inorganik Compounds Through Aqueous-Phase Photocatalysis : A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 43, 7683-7696.
- [109] **L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert.** (2007). Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole, in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.*, 188 (1), 34-42.
- [110] **M. Styliidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios.** (2004). VISible light-induced phjotocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B : Environmental.*, 47, 189-201.
- [111] **M. Kaneko, I. Okura.** (2002). Photocatalysis, Science and Technology, *Springer.*, 29-33.
- [112] **Z.Jin, X. Zhang, Y. Li, S. Li, G. Lu.** (2007). 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO₂ photocatalyst under VISible light irradiation, *Catalysis Communications.*, 8 (8), 1267-1273.
- [113] **P. Cazla, E. Pelizzetti, K. Mogyrosi, R. Kun, I. Dekany.** (2007). Size Dependent Photocatalytic Activity of Hydrothermally Crystallized Titania Nanoparticles On Poorly Adsorbing Phenol In Absence and Presence Of Fluoride Ion, *Applied Catalysis B : Environmental.*, 72, 314-321.
- [114] **J. Jui, S. Isoda, M. Adachi, F. Wang.** (2007). Preparation of TiO₂ Nanocrystalline With 3-5 nm an Application For Dye ensitized Solar Cell, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.*, 189, 314-321.

- [115] **R. Carrera, A. L. Vazquez, E. Arce, M. Moran-Pineda, S. Castillo.** (2007). Photodecomposition of NO by Sol-Gel TiO₂ Catalysts Under Atmospheric Conditions : Effect of the method on the textural and morphologic properties, *Journal of Alloys and Compounds.*, 434-435, 788-791.
- [116] **C. B. Almquist, P. Biswas.** (2002). Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity, *Journal of Catalysis.*, 212, 145- 156.
- [117] **C. C. Wang, Z. Zhang, J. Y. Ying.** (1997). Photocatalytic Decomposition of Halogenated Organiks over Nanocrystalline Titania, *NanoStructured Materials.*, 9(1-8), 583-586.
- [118] **L. Cao, A. Huang, F. J. Spiess, S. L. Suib.** (1999). Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts, *Journal of Catalysis.*, 188, 48.
- [119] **S.J. Kim, E. G. Lee, S. D. Park, C. J. Jeon, Y.H. Cho, C. K. Rhee, W. W. Kim.** (2001). Photocatalytic Effects of Rutile Phase TiO₂ Ultrafine Powder with High Spesific Surface Area Obtained by a Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature, *Journal of Sol-Gel Science and Tecnology.*, 22, 63-74.
- [120] **Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying.** (1998). Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photcatalyst, *Journal of Physical Chemistry.*, 102, 10871-10878.
- [121] **K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maria, J. M. Coronado, J. Soria, P. L. Yue.** (2003). The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂, *Journal of Catalysis.*, 219, 107-116.
- [122] **S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann.** (1994). Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles, *Journal of Physical Chemistry.*, 98, 13695-13704.
- [123] **W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffman.** (1994).The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂ : Correlation of Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *Journal of Physical Chemistry.*, 98, 13669-13679.
- [124] **Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li.** (2000). The Preparation, Characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal-Ion-Doped TiO₂ Nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A.*, 151, 205-216.
- [125] **K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maria, J. M. Coronado, J. Soria, P. L. Yue.** (2003). The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂, *Journal of Catalysis.*, 219, 107-116.
- [126] **S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann.** (1994). Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles, *Journal of Physical Chemistry.*, 98, 13695-13704.

- [127] **E. Stathatos, P. Lianos, P. Falaras, A. Siokou.** (2000). Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO₂ Films, *Langmuir.*, 16, 2398-2400.
- [128] **F. Sayılkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, E. Arpaç, H. Sayılkan.** (2007). Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured mono and double layer thin films for Malachite Green dye degradation under UV and VIS-lights, *Journal of Hazardous Materials.*, 144, 140-146.
- [129] **F. Sayılkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, E. Arpaç, H. Sayılkan.** (2007). Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite Green dye under UV and VIS-irradiation, *Journal of Haz. Mater.*, 148(3), 735-744.
- [130] **N. Venkatachalam, M. Palanichamy, Banumathi Arabindoo, V. Murugesan.** (2007). Alkaline earth metal doped nanoporous TiO₂ for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A, *Catalysis Communications.*, 8 (7), 1088-1093.
- [131] **W.C. Hung, S. H. Fu, J. J. Tseng, H. Chu, T. H. Ko.** (2007). Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method, *Chemosphere.*, 66 (11), 2142-215.
- [132] **T. J. Kemp, Robin A. McIntyre.** (2006). Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene, *Polymer Degradation and Stability.*, 91(12), 3010-3019.
- [133] **Y. Xie, C. Yuan.** (2004). Photocatalysis of Neodymium Ion Modified TiO₂ Sol Under VISible Light Irradiation, *Applied Surface Science.*, 221, 17-24.
- [134] **X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang, W. K. Ge.** (2001). Photocatalytic Activity of WO_x-TiO₂ Under VISible Light Irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.*, 141, 209-217.
- [135] **M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito.** (2000). Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to VISible Light, *Journal of Collid and Interface Science.*, 224, 202-204.
- [136] **J. Liao, K. Ho.** (2005). A photovoltaic cell incorporating a dye sensitized ZnS/ZnO composite thin film and a hole-injecting Pedot layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 82, 229-241.
- [137] **T. Ren, Z. Lei, G. Luan, G. Jia, J. Zhang, R. Yu, C. Li.** (2006). Fabrication of CdS-ZnS layered thin films by hydrothermal seeded growth method, *Thin Solid Films.*, 513, 99-102.
- [138] **A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qui, S. Kirumakki, S. Tichy.** (2007). Synthesis, Characterization and activity in cyclohexene epoxidation of mesoporous TiO₂-SiO₂ mixed oxides, *Catalysis Communications.*, 8, 950-956.
- [139] **F. Sayılkan, M. Asiltürk, Ş. Şener, S. Erdemoğlu, M. Erdemoğlu, H. Sayılkan.** (2007). Hydrothermal synthesis, characterization and

photocatalytic activity of nano-sized TiO₂ based catalyst for Rhodamine B degradation, *Turkish Journal of Chemistry.*, 31, 211-221.

- [140] **A. D. Paola, L. Palmisano, V. Augugliaro.** (2000). Photocatalytic behaviour of mixed WO₃/WS₂ powders, *Catalysis Today*, 58, 141-149.
- [141] **A. Socha, E. Chrzescijanska, E. Kusmierek.** (2006). Photoelectrochemical treatment of 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid at electrode covered with TiO₂/RuO₂, *Dyes and Pigments*, 71, 10-18.
- [142] **P. A. Carneiro, M. E. Osugi, C. S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan, M. Valnice, B. Zanoni.** (2005). Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution, *Chemosphere.*, 59 (3), 431-439.
- [143] **K. Zakrzewska, M. Radecka.** (2007). TiO₂-SnO₂ system for gas sensing—Photodegradation of organic contaminants, *Thin Solid Films.*, 515(23), 8332-8338.
- [144] **L. R. Hou, C. Z. Yuan, Y. Peng.** (2007). Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites, *Journal of Hazardous Materials.*, 139 (2), 310-315.
- [145] **C. Kan, X. Liu, G. Duan, X. Wang, X. Yang, L. Lu.** (2007). Synthesis and characterization of the air–water interfacial TiO₂/ZrO₂ binary oxide film, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 310 (2), 643-647.
- [146] **T. Mishra.** (2007). Anion supported TiO₂-ZrO₂ nanomaterial synthesized by reverse microemulsion technique as an efficient catalyst for solvent free nitration of halobenzene, *Catalysis Communications*, 09(1), 21-26.
- [147] **Q. Xiao, Z. Si, Z. Yu, G. Qiu.** (2007). Sol–gel auto-combustion synthesis of samariumdoped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under Visible light irradiation, *Materials Science and Engineering : B.*, 137 (1-3), 189-194.
- [148] **Young Ku, Yu-Chun Lee, Wen-Yu Wang.** (2006). Photocatalytic decomposition of 2- chlorophenol in aqueous solution by UV/TiO₂ process with applied external bias voltage, *Journal of Hazardous Materials.*, 138, 350-356.
- [149] **M. Saquib, M. Muneer.** (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes pigments.*, 56, 37-49.
- [150] **S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan.** (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye : comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 7, 65-82.

- [151] **C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong.** (2002). Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere.*, 46, 905-912.
- [152] **N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee.** (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water : investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.*, 157, 111-116.
- [153] **J. Jun, M. Dhayal, J. Shin, J. Kim, N. Getoff.** (2006). Surface properties and photoactivity of TiO₂ treated with elektron beam, *Radiation Physics and Chemistry.*, 75, 583-589.
- [154] **D. Mardare, F. Iacomì, D. Luca.** (2007). Substrate and Fe-doping effects on the hydrophilic properties of TiO₂ thin films, *Thin Solid Films.*, 515, 6474-6478.
- [155] **B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan.** (2002). Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere.*, 46, 1173-1181.
- [156] **M. Asiltürk, F. Sayılkan, S. Erdemoğlu, M. Akarsu, h. Sayılkan, M. Erdemoğlu, E. Arpaç.** (2006). Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rodamine B, *Journal of Hazardous Materials.*, 129, 164-170.
- [157] **F. Sayılkan, M. Asiltürk, S. Erdemoğlu, M. Akarsu, H. Sayılkan, M. Erdemoğlu, E. Arpaç.** (2006). Characterization and photocatalytic propertise of TiO₂-nanosols syntesized by hydrothermal process at low temperature, *Materials Letters.*, 60, 230-235.
- [158] **A. F. Caliman, C. Cojocar, A. Antoniadis, I. Poullos.** (2007). Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO₂ suspensions, *Journal of Hazardous Materials.*, 144 (1-2), 265-273.
- [159] **H.K. Singh, M. Saquib, M.M. Haque, M. Muneer.** (2007). Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions, *Journal of Hazardous Materials.*, 144 (1-2), 374-380.
- [160] **Z. Yuan, J. Zhang, B. Li, J. Li.** (2007). Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method, *Thin Solid Films.*, 515 (18), 7091-7095.
- [161] **F. Sayılkan, M. Asiltürk, H. Sayılkan, Y. Önal, M. Akarsu, E. Arpaç.** (2005). Characterization of TiO₂ synthesized in alcohol by a sol-gel process : The effects of annealing temperature and acid catalyst, *Turkish Journal Of Chemistry.*, 26, 697-706.
- [162] **H. Sayılkan, S. Şener, E. Şener.** (2003). The Sol-Gel Synthesis and Application of Some Anticorrosive Coating Materials, *Materials Science.*, 39 (5), 733-739.

- [163] **K. Byrappa, M. Yoshimura.** (2001). "Handbook of Hydrothermal Technology", *Chapter 1 : Hydrothermal Technology – Principles and Applications*, Williams Andrew Publishing.
- [164] **F. Zhang, H. Li.** (2007). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanofibres, *Materials Science and Engineering : C*, 27, 80-82.
- [165] **B. Jiang, H. Yin, T. Jiang, Y. Jiang, H. Feng, K. Chen, W. Zhou, Y. Wada.** (2006). Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organiks as modifiers, *Materials Chemistry and Physics*, 98, 231-235.
- [166] **D. Suk Kim, S. Kwak.** (2007). The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis A : General.*, 323, 110-118.
- [167] **C. C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner.** (2003). TiO₂(Fe₃⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties, *Thin Solid Films*, 43, 186-190.
- [168] **P. Evans, D. W. Sheel.** (2007). Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 7.04,013
- [169] **Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima.** (1998). Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films : dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 106 (1-3), 51-56.
- [170] **K. Shieh, M. Li, Y. Lee, S. Sheu, Y. Liu, Y. Wang.** (2006). Antibacterial performance of photocatalyst thin film fabricated by defection effect in Visible light, *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2, 121-126.
- [171] **C. Sichel, M. de Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernández-Ibáñez.** (2007). Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi : Fusarium species, *Applied Catalysis B : Environmental*, 74, 152-160.
- [172] **Blake, D. M.** (2001). Bibliography of Work on The Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. In : *National Renewable Energy Laboratory.*, p 1-158.
- [173] **Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone,** (1991). N. Photocatalyzed destruction of water contaminants., *Environ. Sci. Technol.*, 25(9), 1522-1529.
- [174] **Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M.** (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications - a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnolog.*, 77, 102-116.
- [175] **Chen, D., Ray, A. K.** (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, 56, 1561-1570.

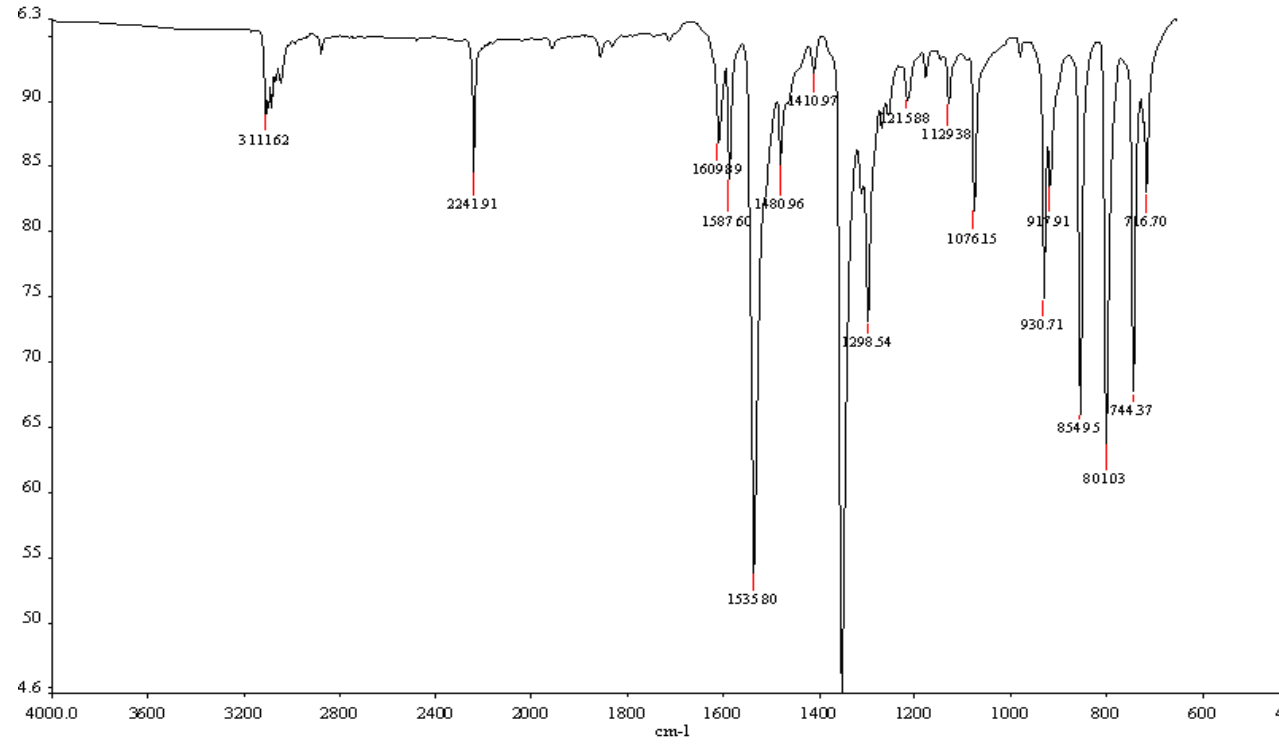
- [176] **Michael, R. H, Scot, T. M., Wonyong, C., Detlef, W. B.** (1995). Environmental application of semiconductor photocatalysis., *Chem. Rev.*, 95, 69- 96.
- [177] **Mills, A., Davies, R. H., Worsley, D.** (1993). Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 417-425.
- [178] **Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M.** (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application : a review. *Chemosphere.*, 48, 1047-1060.
- [179] **Mills, A., Belghazi, A., Rodman, D.** (1996). Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis. *Water Research.*, 30, 1973-1978.
- [180] **Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M.** (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*, 77, 102-116.
- [181] **Mills, A., LeHunte, S.** (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A.*, 108, 1-35.
- [182] **Shephard, G. S., Stockenstrom, S., de Villiers, D., Engelbrecht, W. J., Wessels, G. F. S.** (2002). Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Research.*, 36, 140-146.
- [183] **X. Chen and Samuel S. Mao.** (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis, Properties, *Modifications, and Applications*, *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959
- [184] **K. Ozoemena, N. Kuznetsova¹, T. Nyokong.** (2001). Photosensitized transformation of 4-chlorophenol in the presence of aggregated and non-aggregated metallophthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.*, 139, 217–224
- [185] **D. Chatterjee, S. Dasgupta.** (2005). Review-Visible light induced photocatalytic degradation of organik pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews.*, 6, 186–205
- [186] **H. Shinohara, O. Tsaryova, G. Schnurpfeil, D. Wöhrle.** (2006). Differently substituted phthalocyanines : Comparison of calculated energy levels, singlet oxygen quantum yields, photo-oxidative stabilities, photocatalytic and catalytic activities, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry.*, 184, 50–57
- [187] **G. Granados O., C. A. Pa´ez M., F. Mart´ınez O., E. A. Pa´ez-Mozo.** (2005). Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with fetallophthalocyanines, *Catalysis Today.*, 107–108, 589–594.

- [188] **Ö. Yıldırım, A. M. Sevim, A. Gül.** (2012). Novel water-soluble metallophthalocyanines supported on cotton fabric, *Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.*, 128, 1–8.
- [189] **A. M. Sevim, C. Ilgün, A. Gül.** (2011). Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric., *dyeing Dyes and Pigments.*, 89, 162-168.
- [190] **J. Hodak, C. Quinteros, M. I. Litterb and E. San Roman.** (1996). Sensitization of TiO₂ with phthalocyanines. Part 1.—Photo-oxidations using hydroxoaluminium tricarboxymonoamidophthalocyanine adsorbed on TiO₂, *J. Chem. SOC., Faraday Trans.*, 92 (24), 5081-5088.
- [191] **Q. Sun and Y. Xu.** (2009). Sensitization of TiO₂ with Aluminum Phthalocyanine : Factors Influencing the Efficiency for Chlorophenol Degradation in Water under Visible Light., *J. Phys. Chem., C* 113, 12387–12394.
- [192] **M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi.** (2006). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution soy meal hull, *J. Hazard. Mater. B.*, 135, 171-179.
- [193] **I. Konstantinou, T. Albanis.** (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations : A review, *Appl. Catal. B-Environ.* 49, 1-14.
- [194] **(a) R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El Sayed.** (2005). FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *J. Mol. Struct.*, 753, 119-126. **(b) Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang.** (2014). Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications, *Chem. Rev.*, 114, 10095-10130.
- [195] **A.M. Sevim, İ. Özçeşmeci, A. Gül.** (2013). Synthesis and photophysical properties of a novel ethynyl zinc(II) phthalocyanine and its functionalized derivative with click chemistry, *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, 17, 540-547.
- [196] **S. Takagi, T. Shimada, T. Yui, H. Inoue.** (2001). High Density Adsorption of Porphyrins onto Clay Layer without Aggregation : Characterization of Smectite-Cationic Porphyrin Complex, *Chem. Lett.*, 30, 128-129.
- [197] **A. Ebrahimian, M.A. Zanjanchi, H. Noei, M. Arvand, Y. Wang.** (2014). TiO₂ nanoparticles containing sulphonated cobalt phthalocyanine : Preparation, characterization and photocatalytic performance, *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, 2, 484-494.
- [198] **O. Jung, S. Kim, K. Cheong, W. Li, S. Saha.** (2003). Metallorganic Chemical Vapor Deposition and Characterization of TiO₂ Nanoparticles, *Korean Chem. Soc.*, 24, 49-54.
- [199] **Z. Huang, B. Zheng, S. Zhu, Y. Yao, Y. Ye, W. Lu, W. Chen.** (2014). Photocatalytic activity of phthalocyanine-sensitized TiO₂–SiO₂

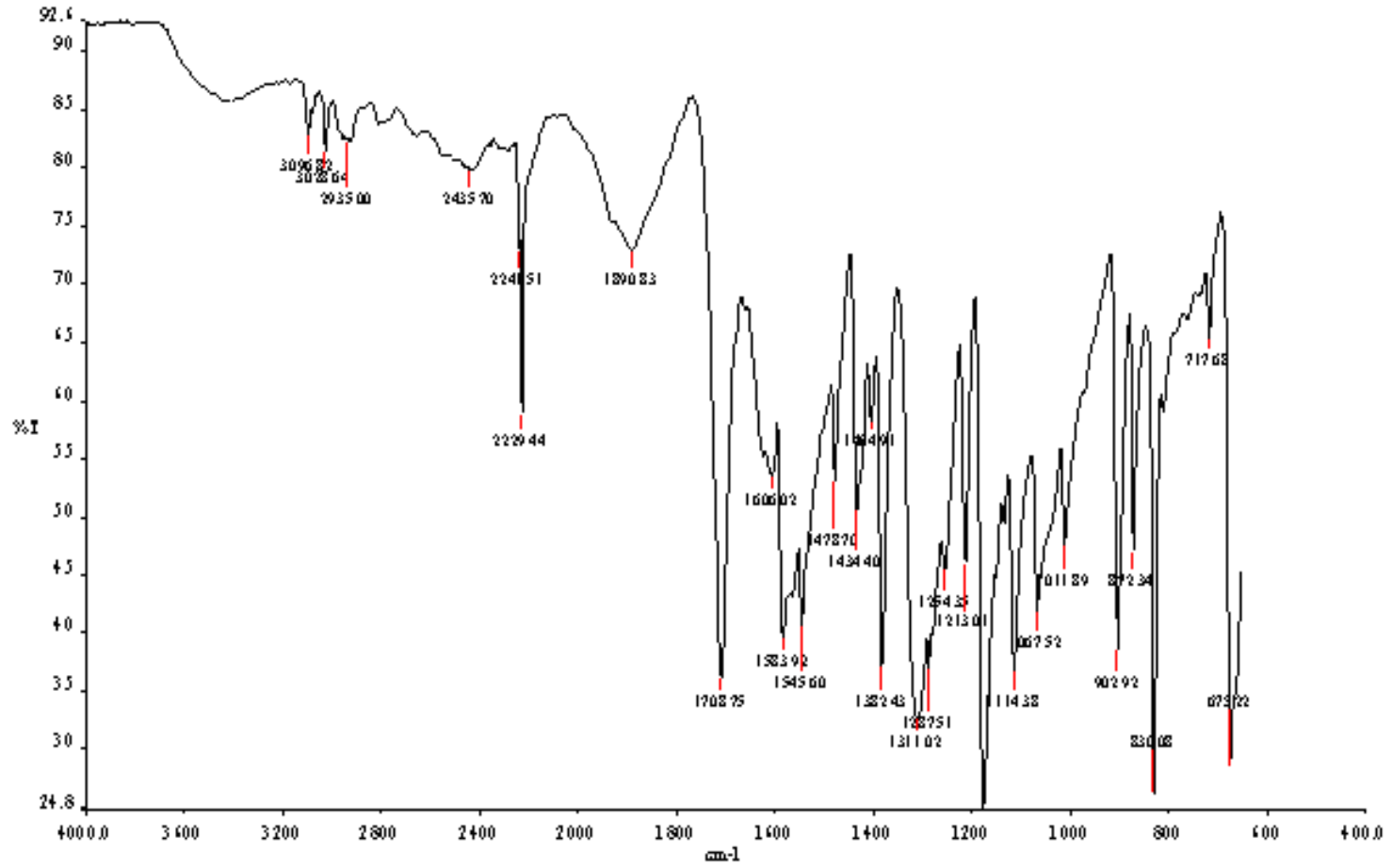
microparticles irradiated by Visible light, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 25, 148-152.

- [200] **O. Gilma Granados, M. Carlos A. Páez, O. Fernando Martínez, Edgar A. Páez- Mozo.** (2005). Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with metallophthalocyanines, *Catal. Today.*, 107, 589-594.
- [201] **a. W. Vallejo, C. Diaz-Uribe, A Cantillo.** (2015). Methylene blue photocatalytic degradation under Visible irradiation on TiO₂ thin films sensitized with Cu and Zn tetracarboxy-phthalocyanines, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 299, 80-86.
- [202] **S. Ghasemi, S. Rahimnejad, S. Rahman Setayesh, M. Hosseini, M.R. Gholami.** (2009). Kinetics investigation of the photocatalytic degradation of acid blue 92 in aqueous solution using nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid, *Prog. React. Kinet. Mech.* 34, 55-76.
- [203] **T. Sauer, G.C. Neto, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira.** (2002). Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 149, 147-154.
- [204] **P. Kluson, M. Drobek, A. Kalaji, S. Zarubova, J. Krysa, J. Rakusan.** (2008). Singlet oxygen photogeneration efficiencies of a series of phthalocyanines in well-defined spectral regions, *J. Photochem. Photobiol A : Chem.* 199, 267-273.
- [205] **Y. Xu, Z. Chen.** (2003). Photo-oxidation of Chlorophenols and Methyl Orange with Visible Light in the Presence of Copper Phthalocyaninesulfonate, *Chem. Lett.*, 3, 592-593.
- [206] **J. Moser, M. Gratzel.** (1984). Photosensitized electron injection in colloidal semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6557-6564.
- [207] **K.T. Ranjit, I. Willner, S. Bossmann, A. Braun.** (1998). Iron (III) Phthalocyanine-Modified Titanium Dioxide : A Novel Photocatalyst for the Enhanced Photodegradation of Organic Pollutants, *J. Phys. Chem. B* 102, 9397-9403.
- [208] **V. Iliev.** (2002). Phthalocyanine-modified titania-catalyst for photooxidation of phenols by irradiation with Visible light, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 151, 195-199.
- [209] **O. Gilma Granados, M. Carlos A. Páez, O. Fernando Martínez, Edgar A. Páez- Mozo.** (2005). Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with metallophthalocyanines, *Catal. Today.* 10, 589-594.

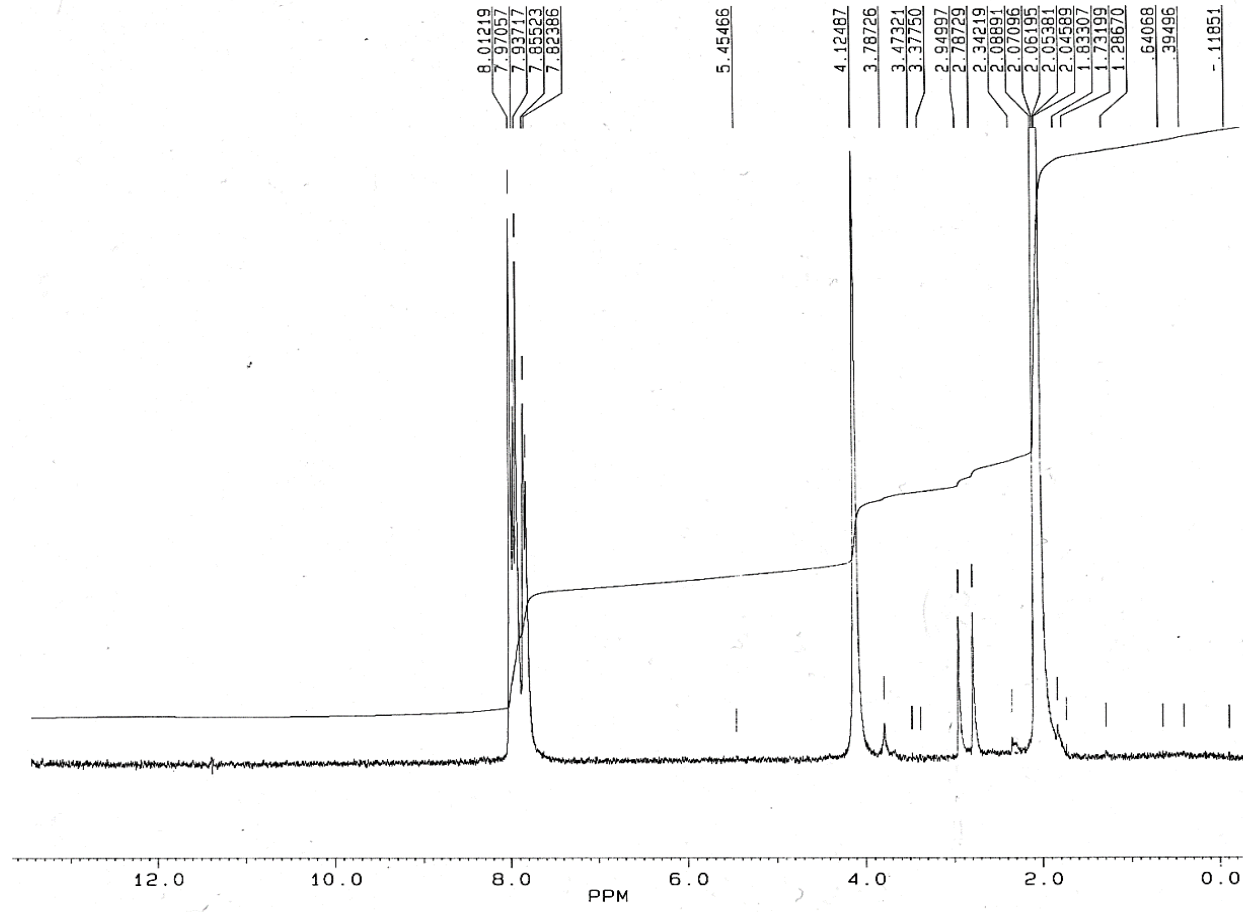
EKLER



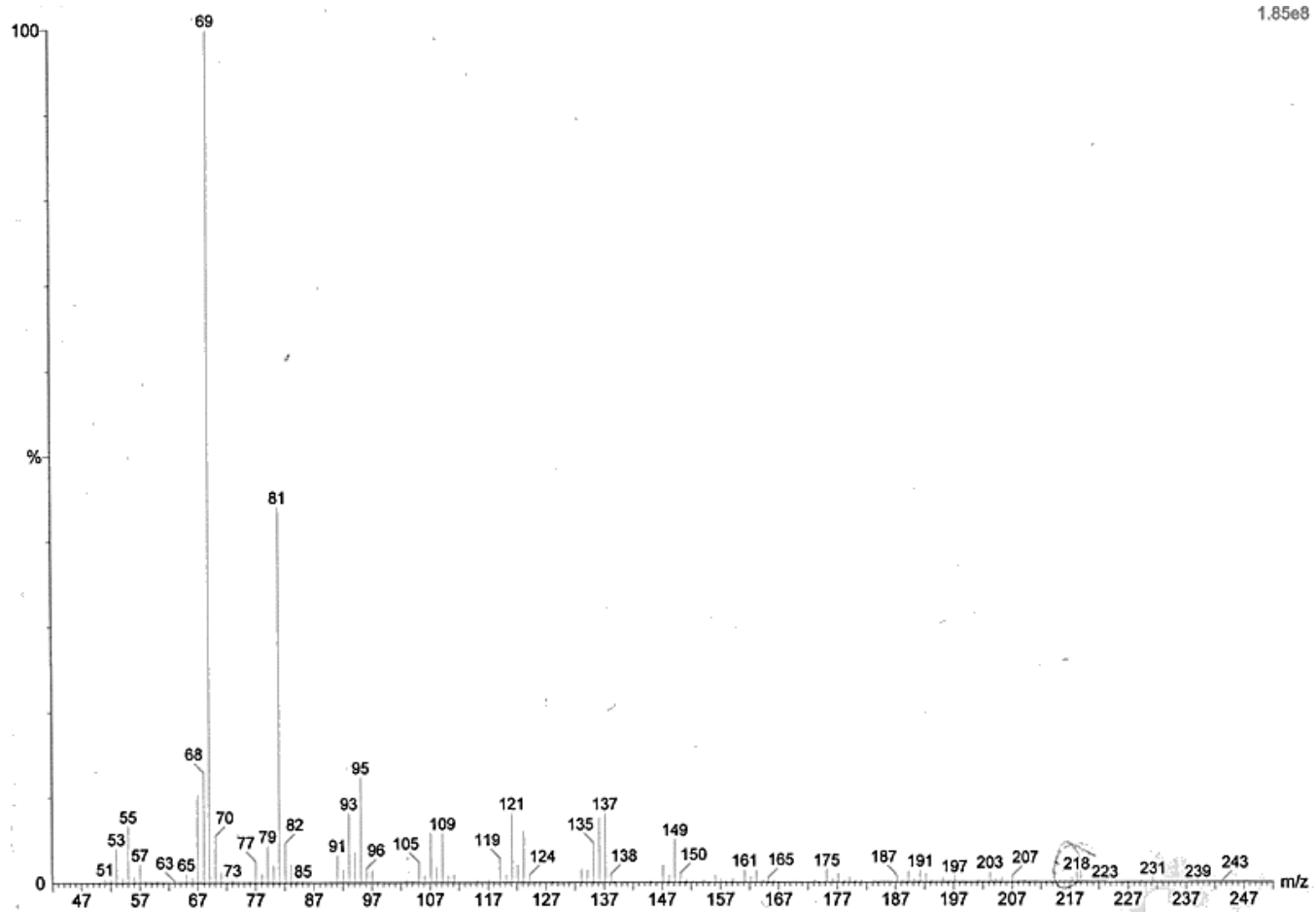
Şekil A.1 : 4-Nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu.



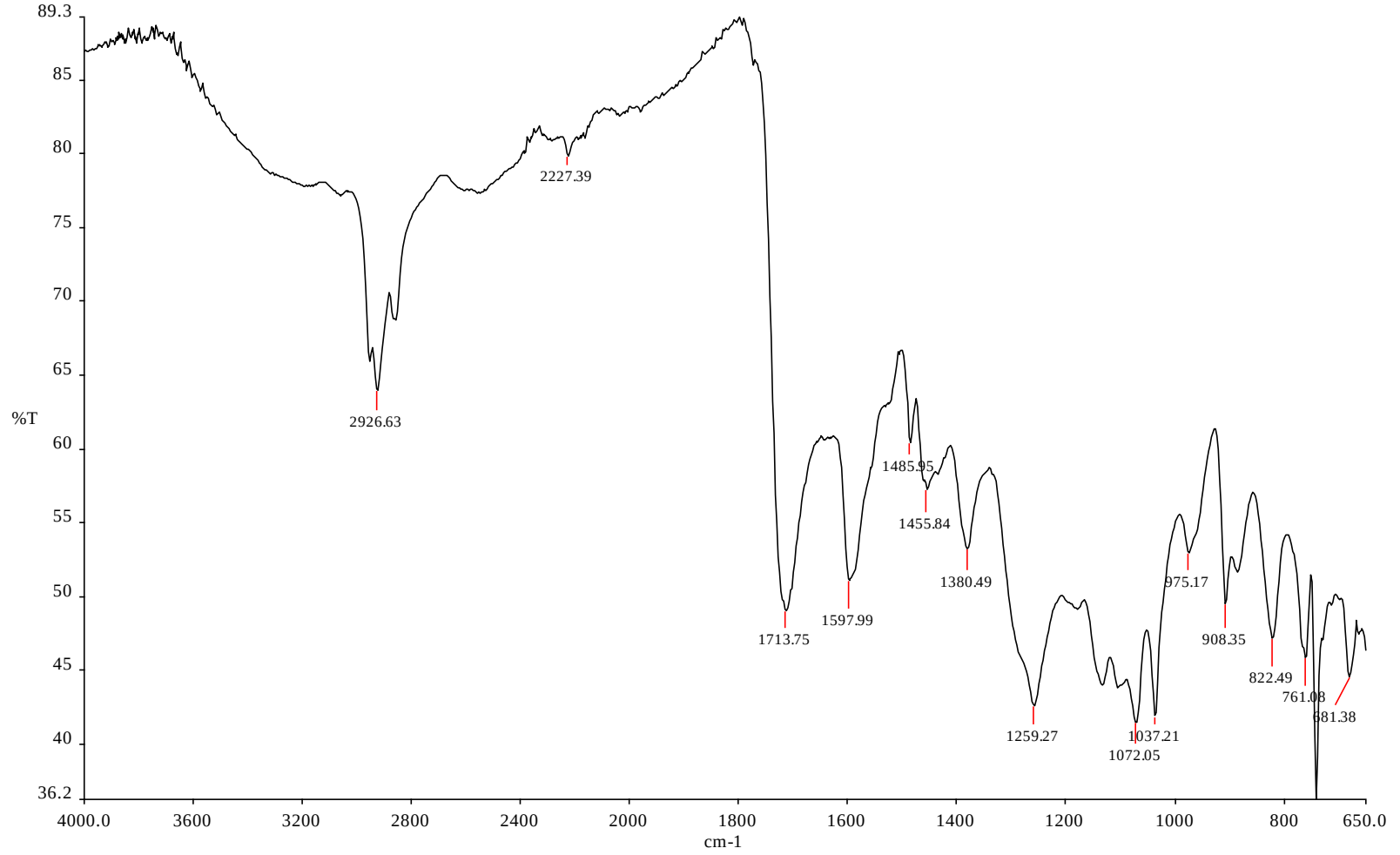
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin IR spektrumu.



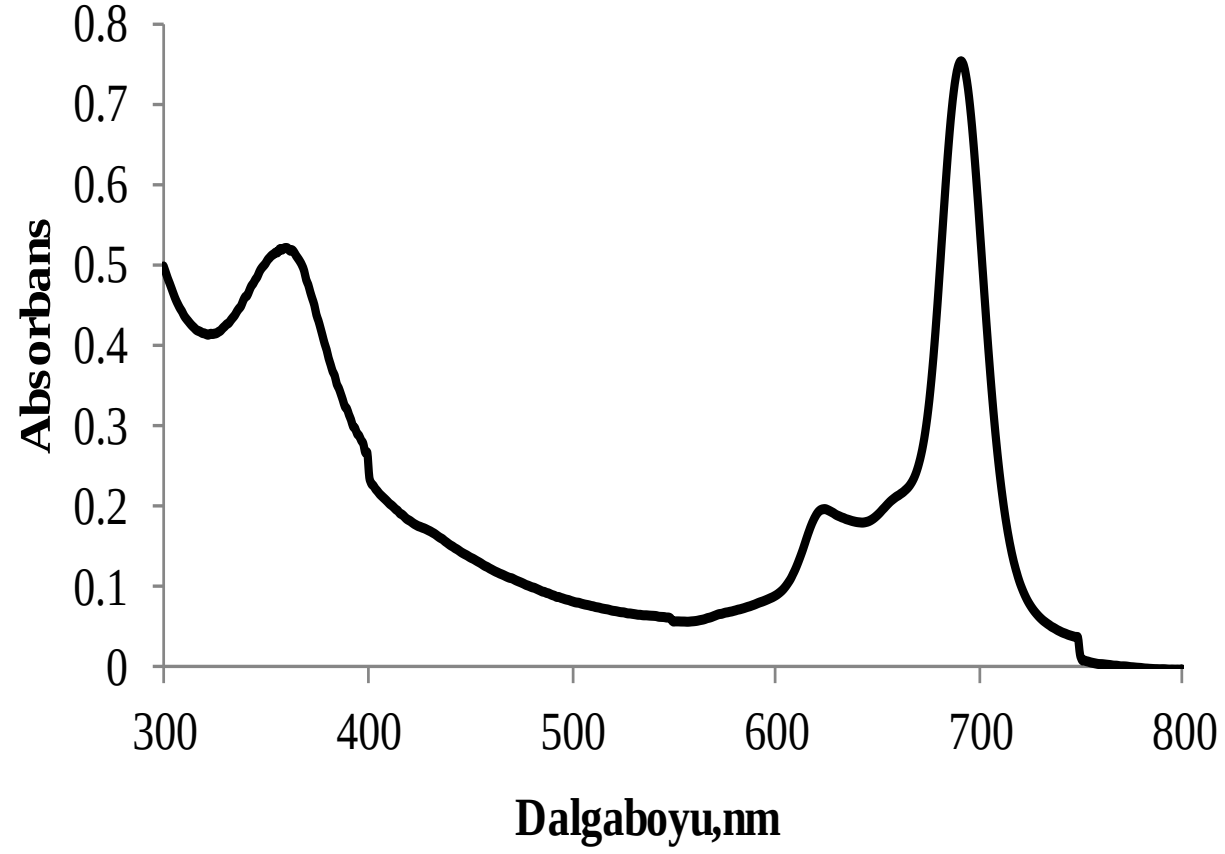
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



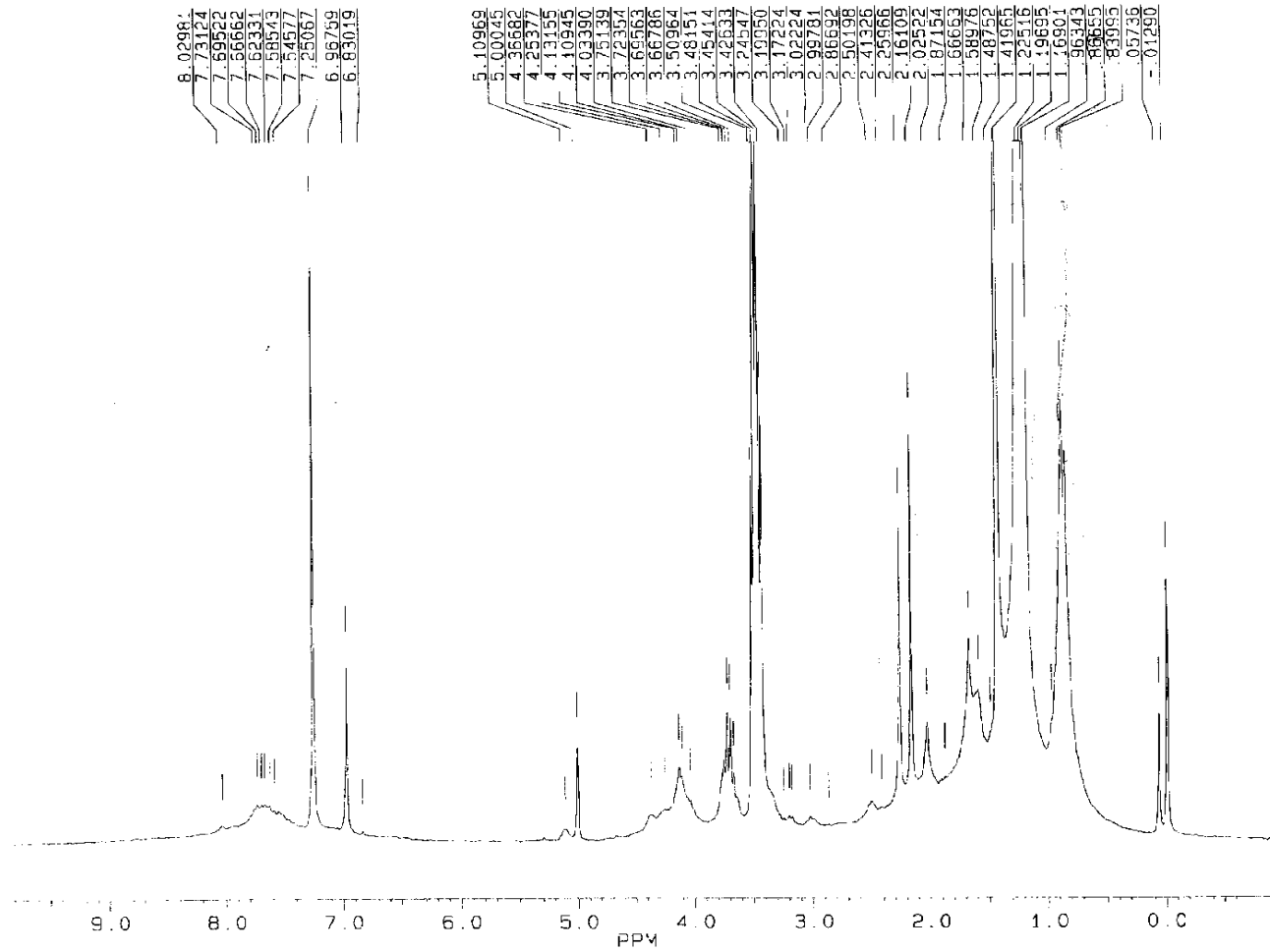
Şekil A.4 : 1 bileşiğinin Kütle spektrumu.



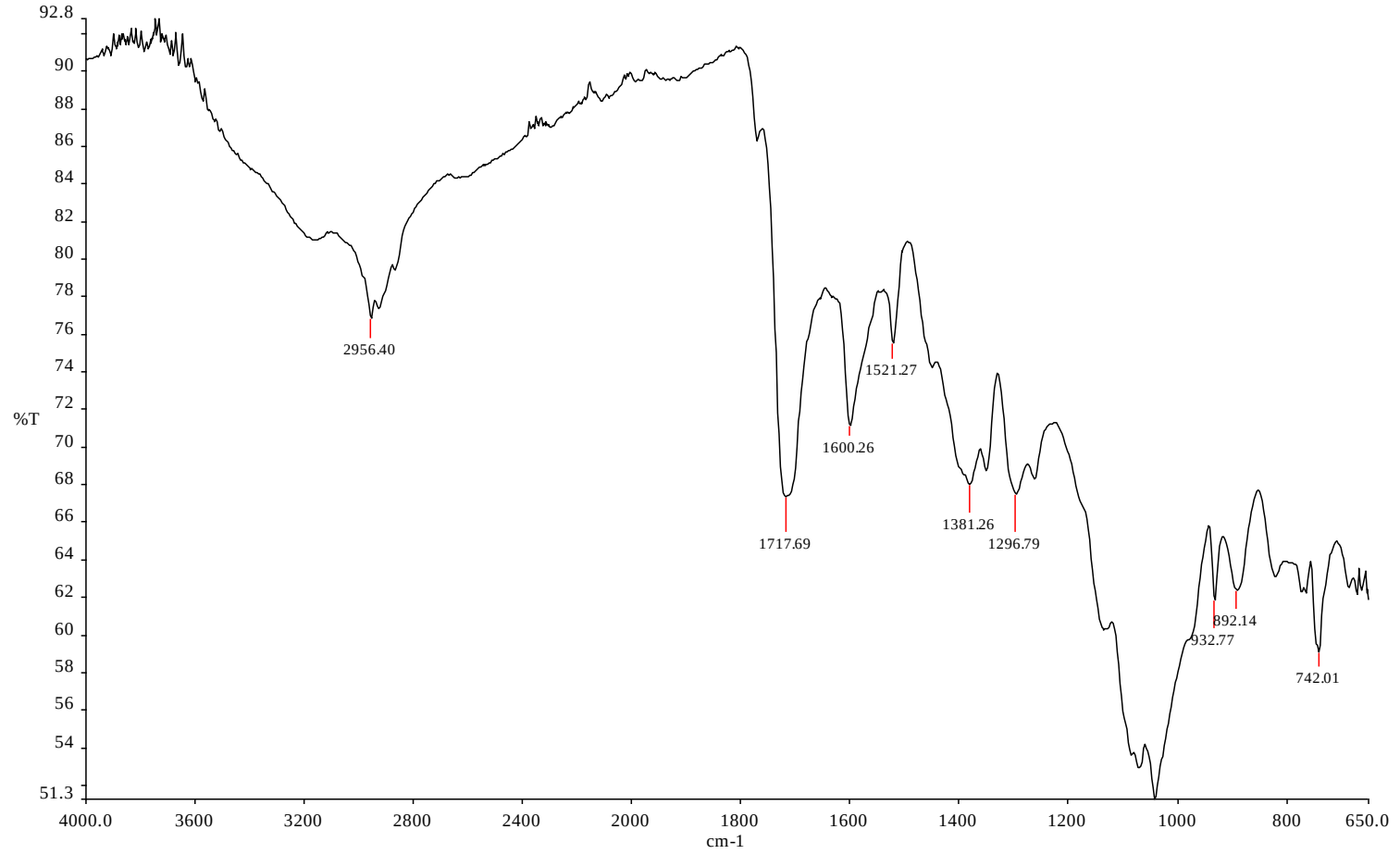
Şekil A.5 : 5 bileşiğinin IR spektrumu.



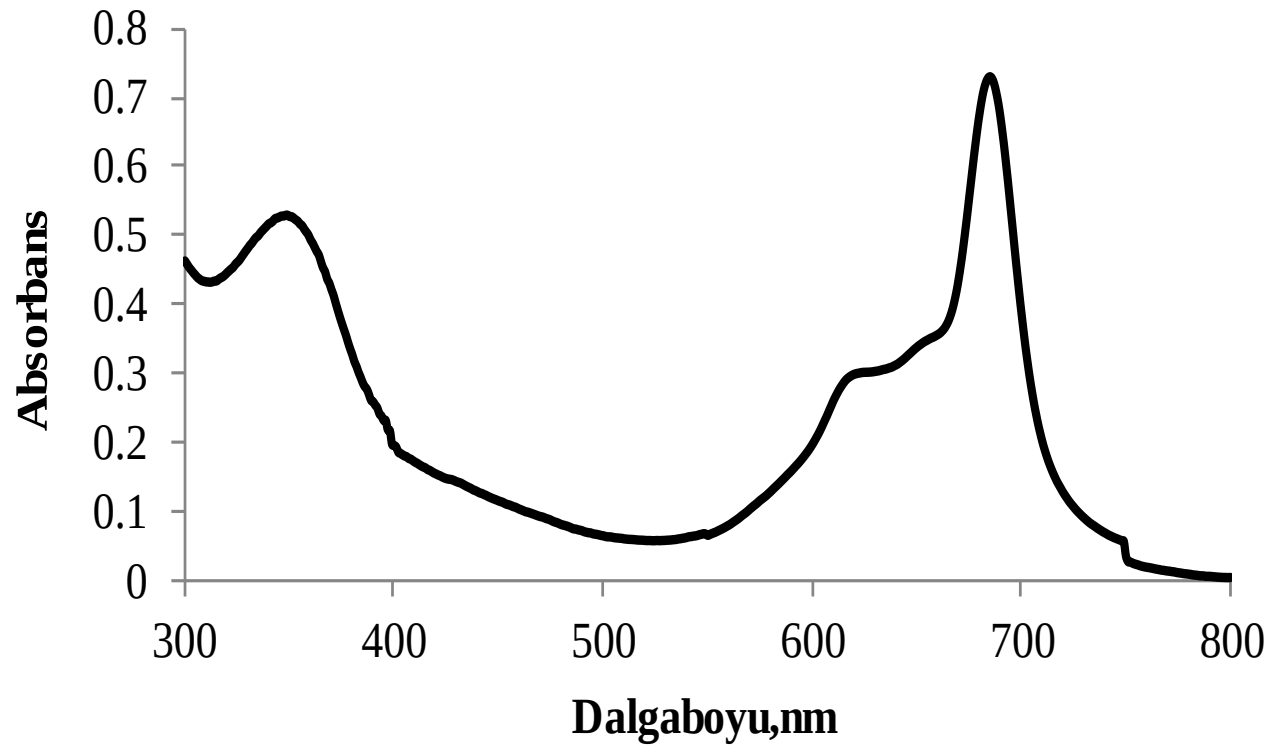
Şekil A.6 : 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



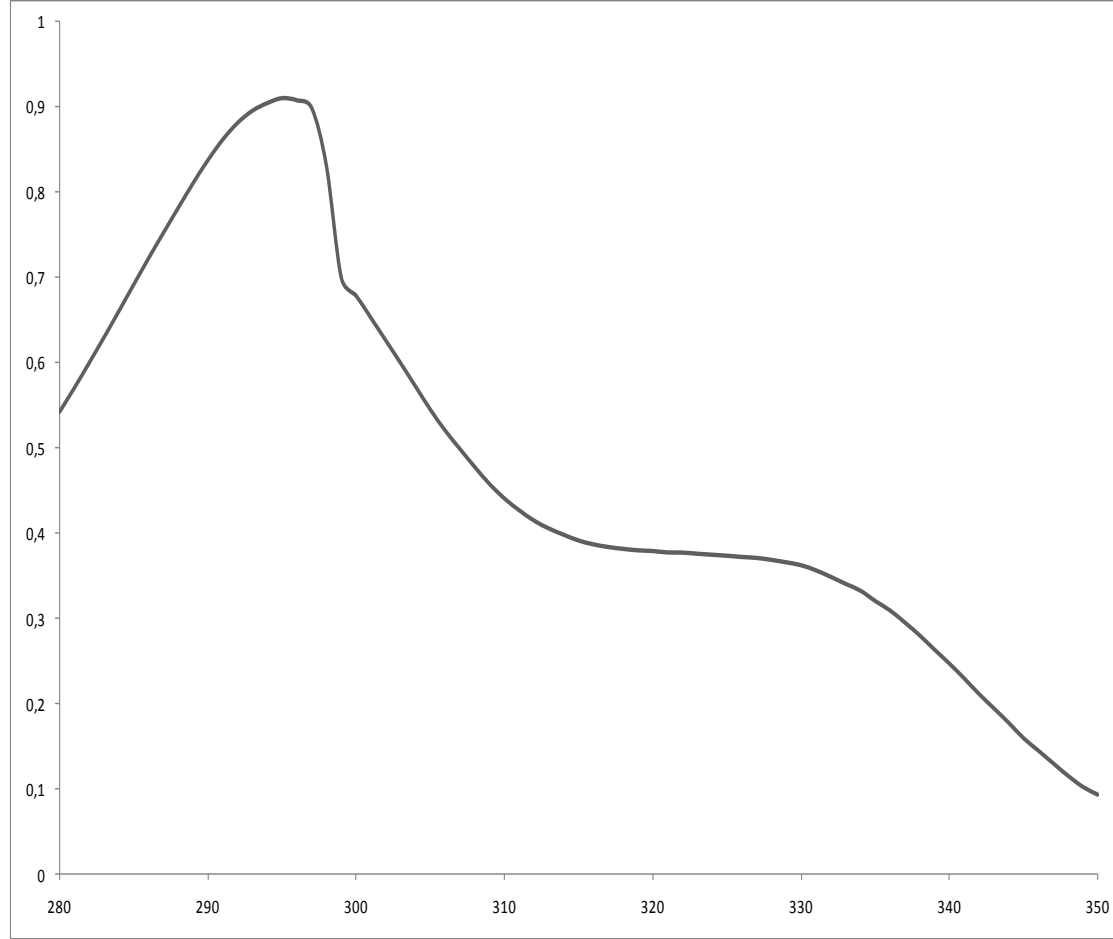
Şekil A.7 : 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



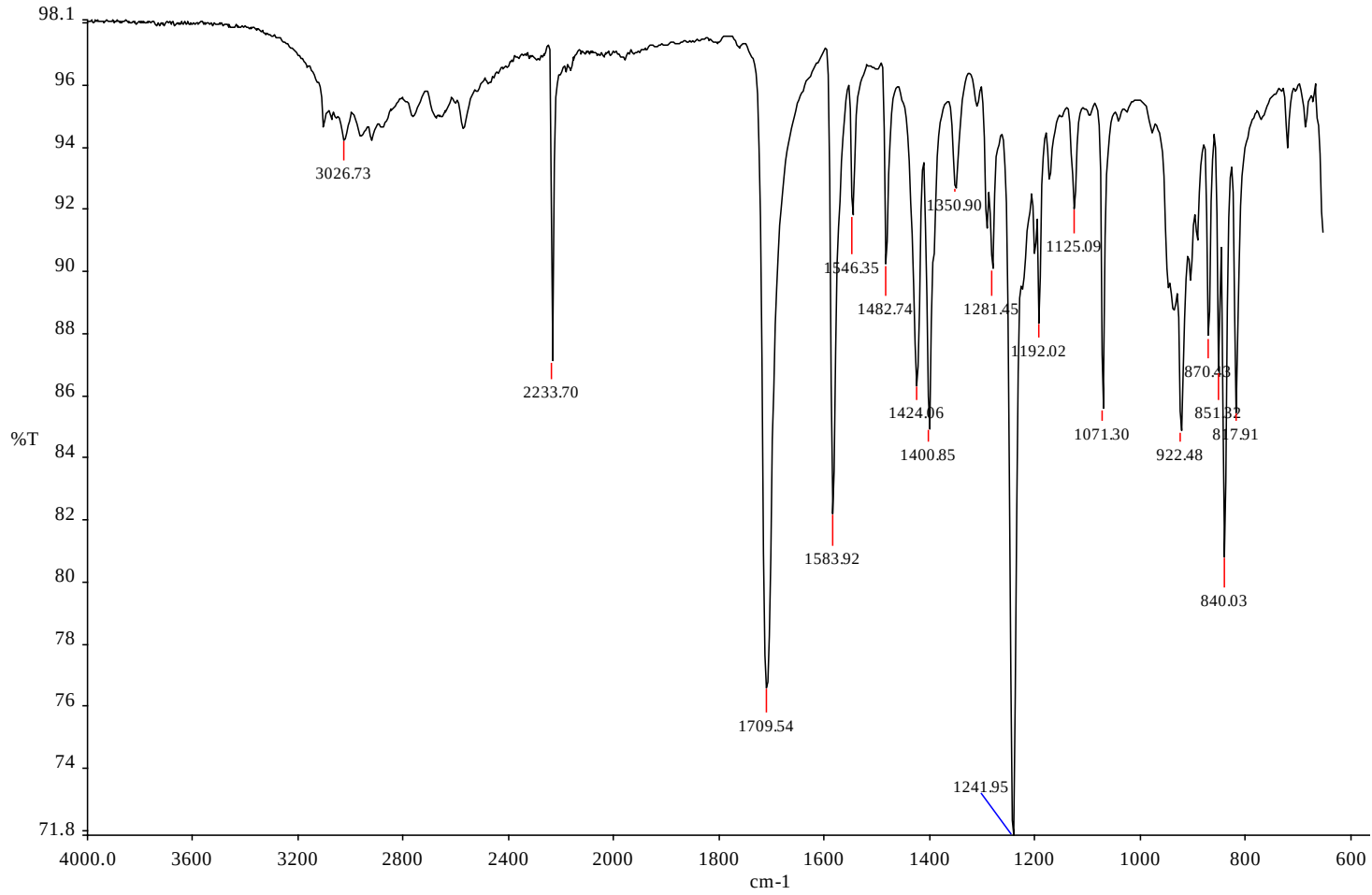
Şekil A.8 : 6 bileşiğinin IR spektrumu.



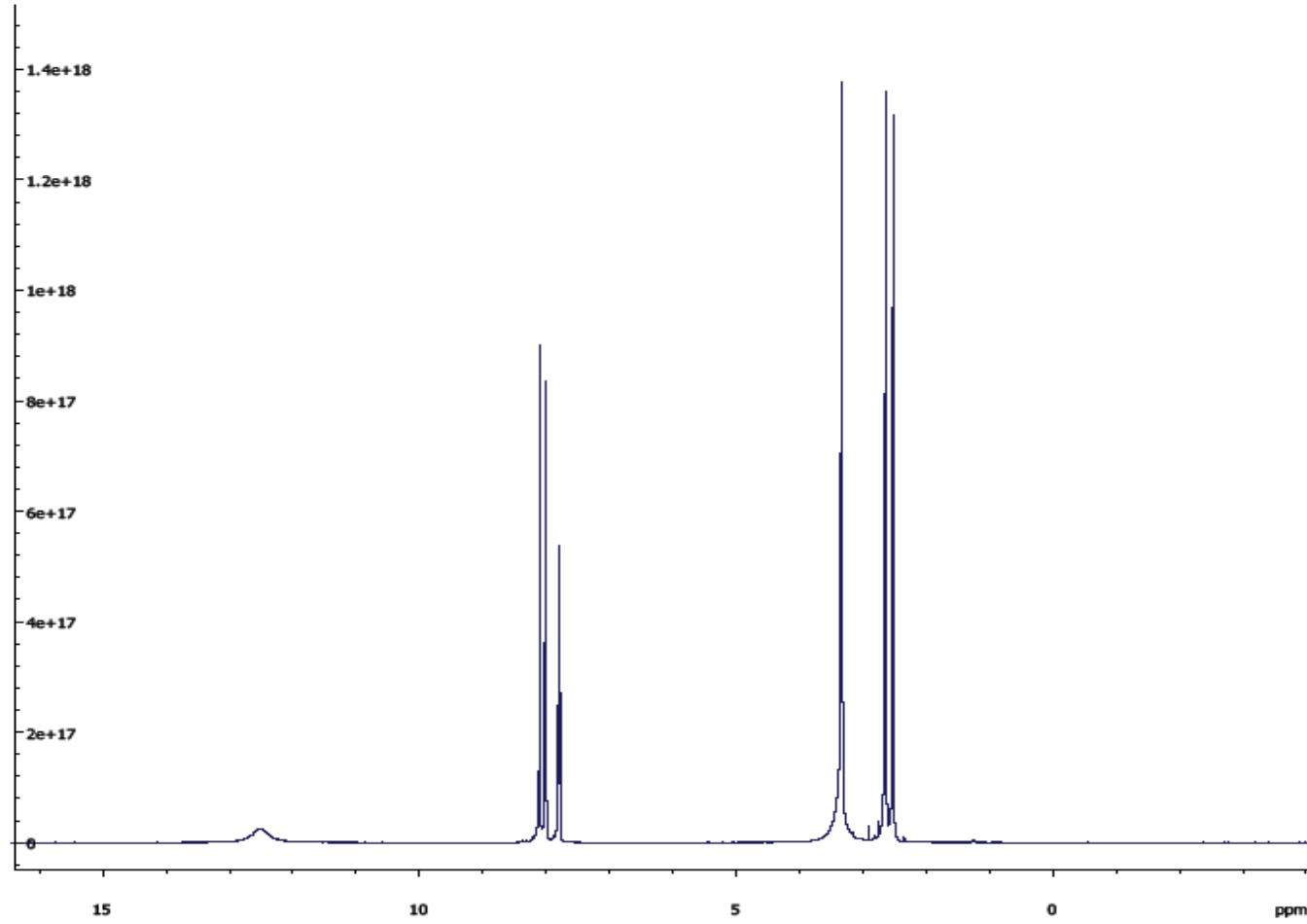
Şekil A.9 : 6 bileşğının UV-Vis spektrumu.



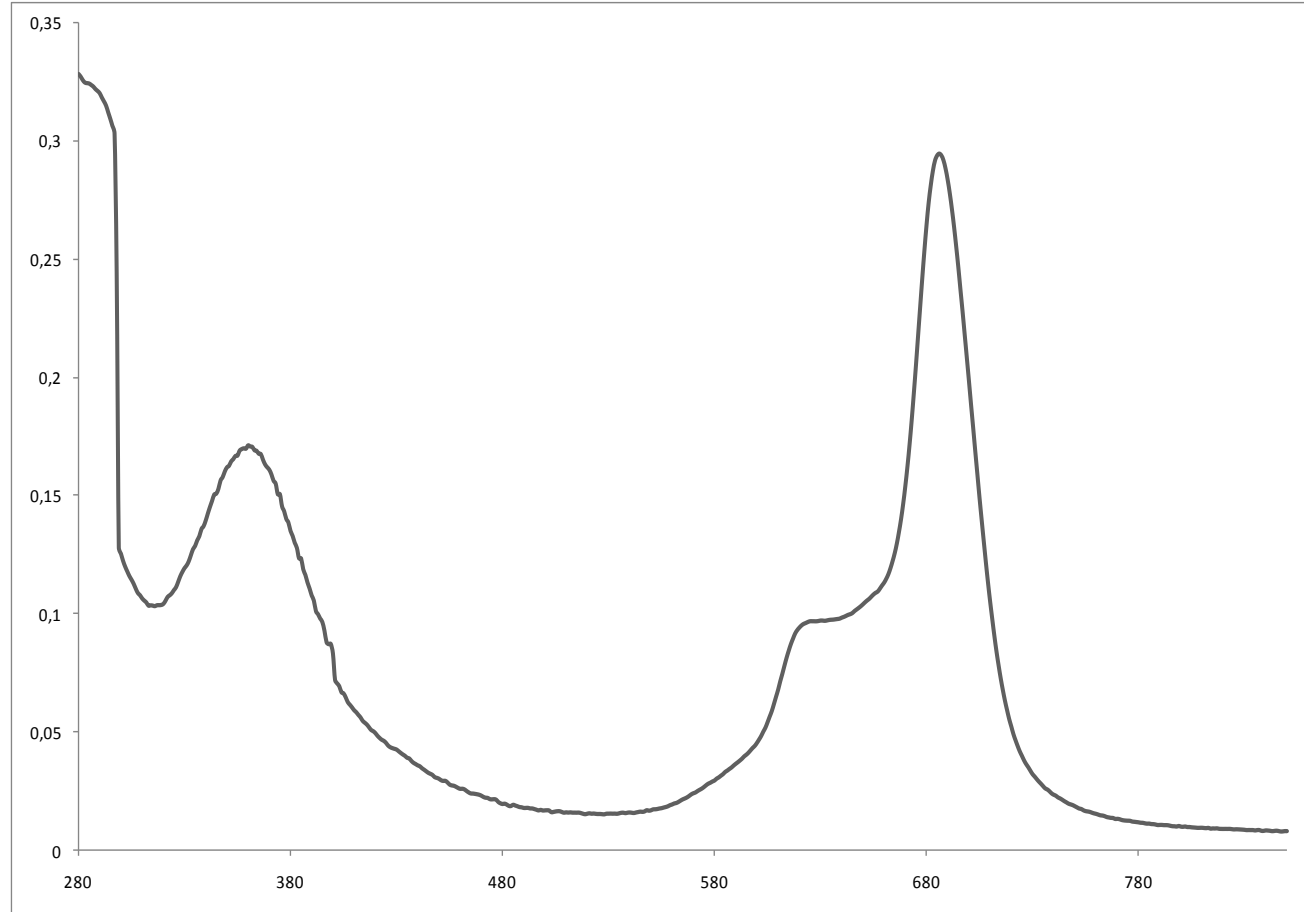
Şekil A.10 : 2 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



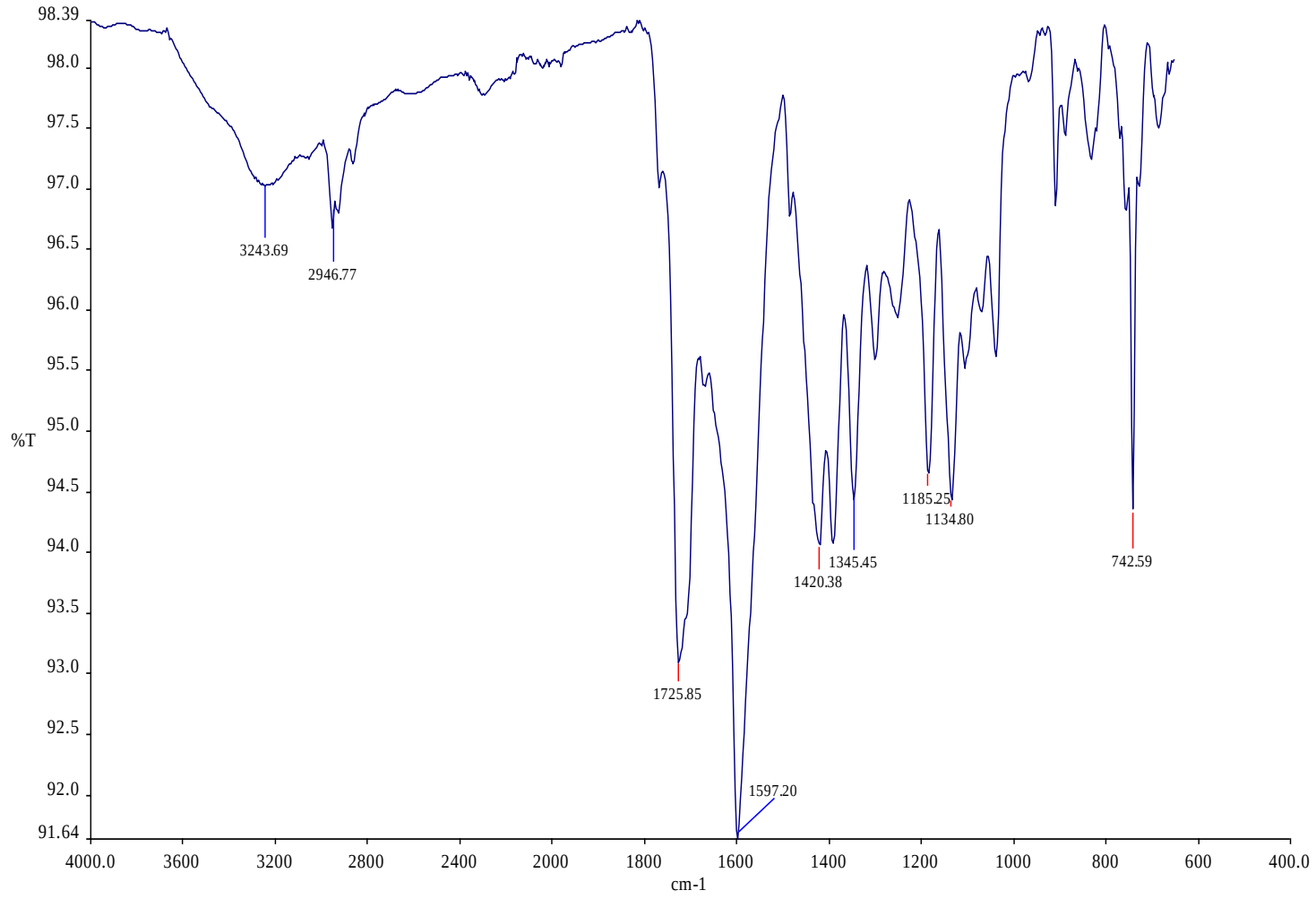
Şekil A.11 : 2 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



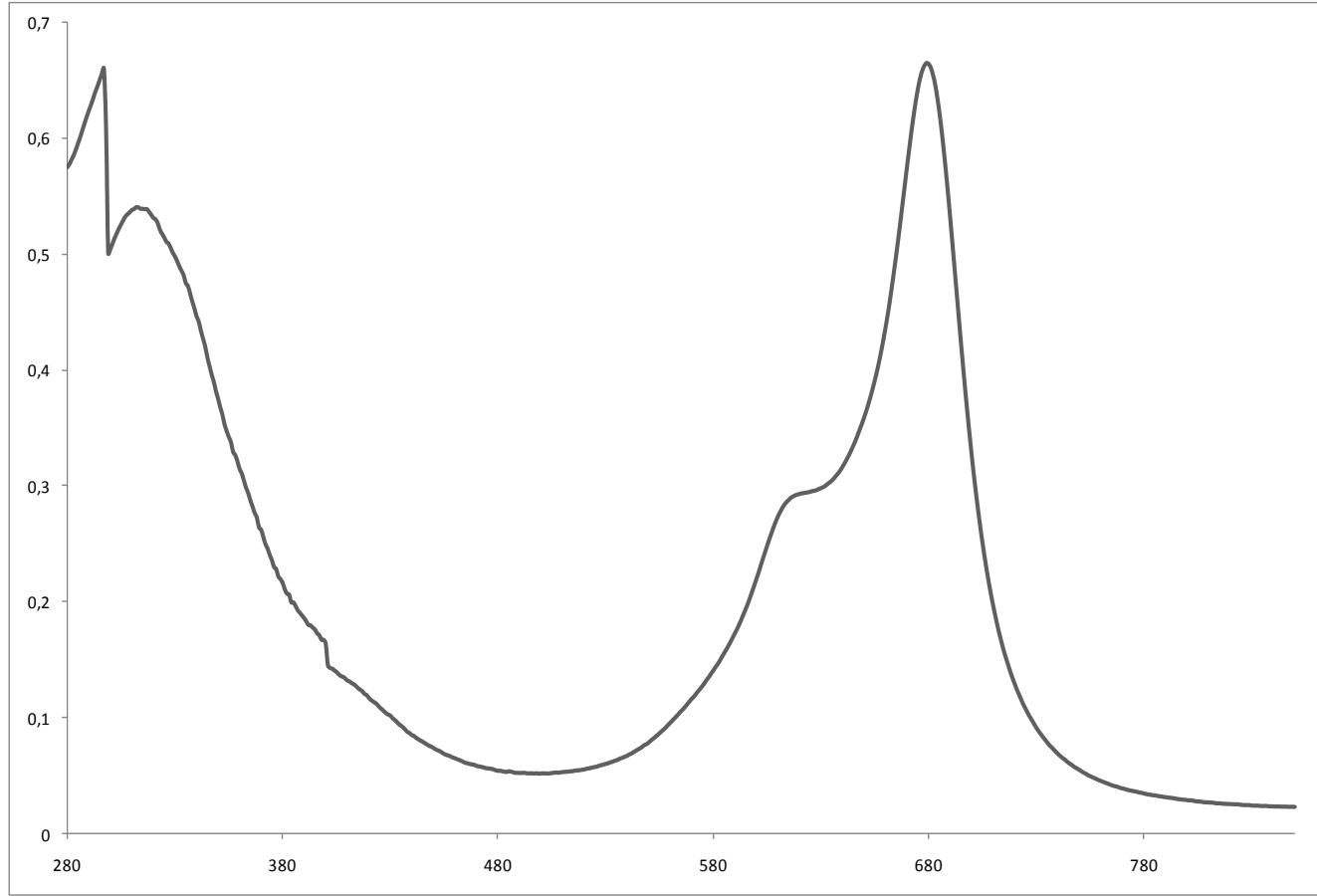
Şekil A.12 : 2 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.



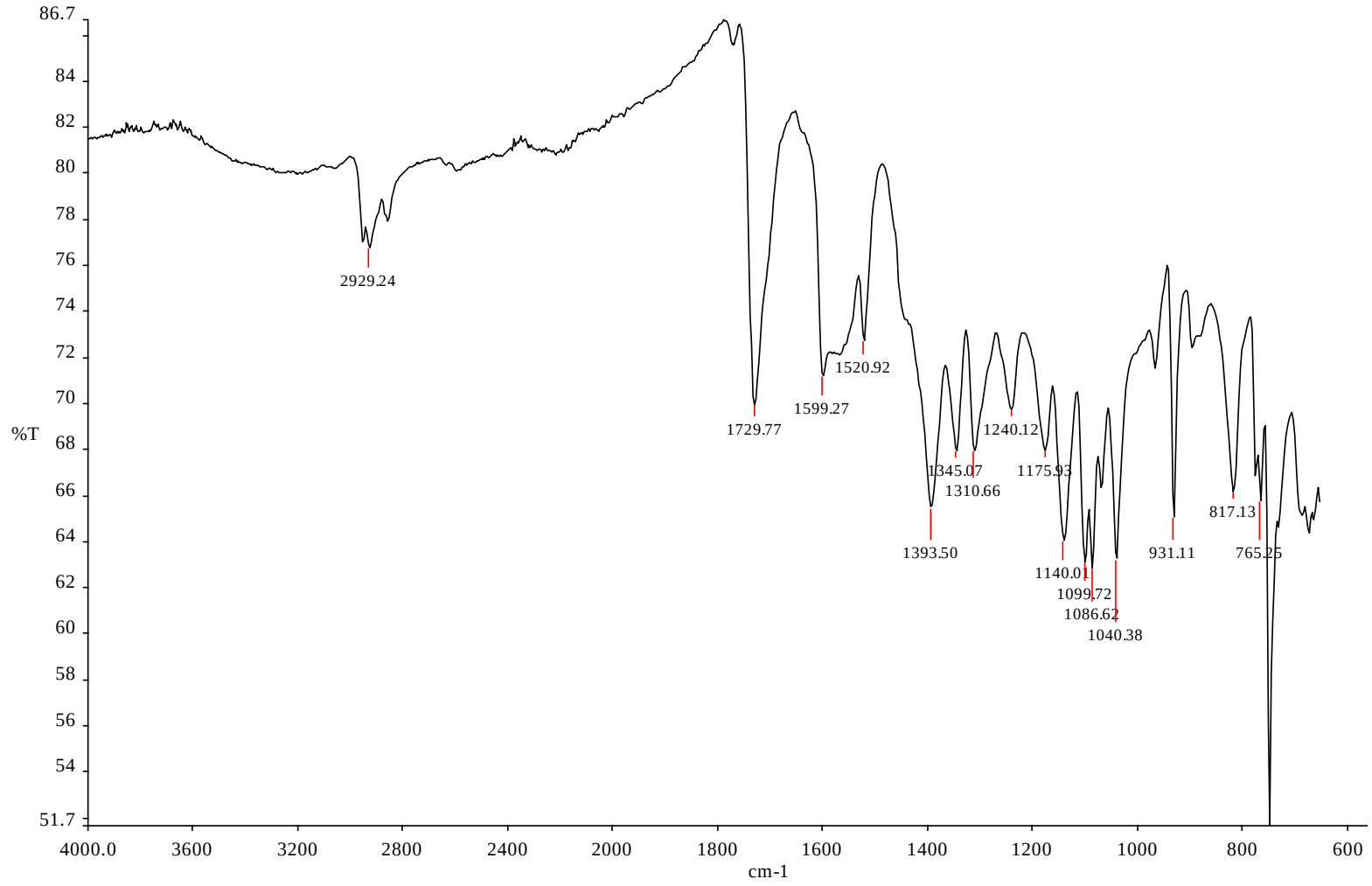
Şekil A.13 : 7 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



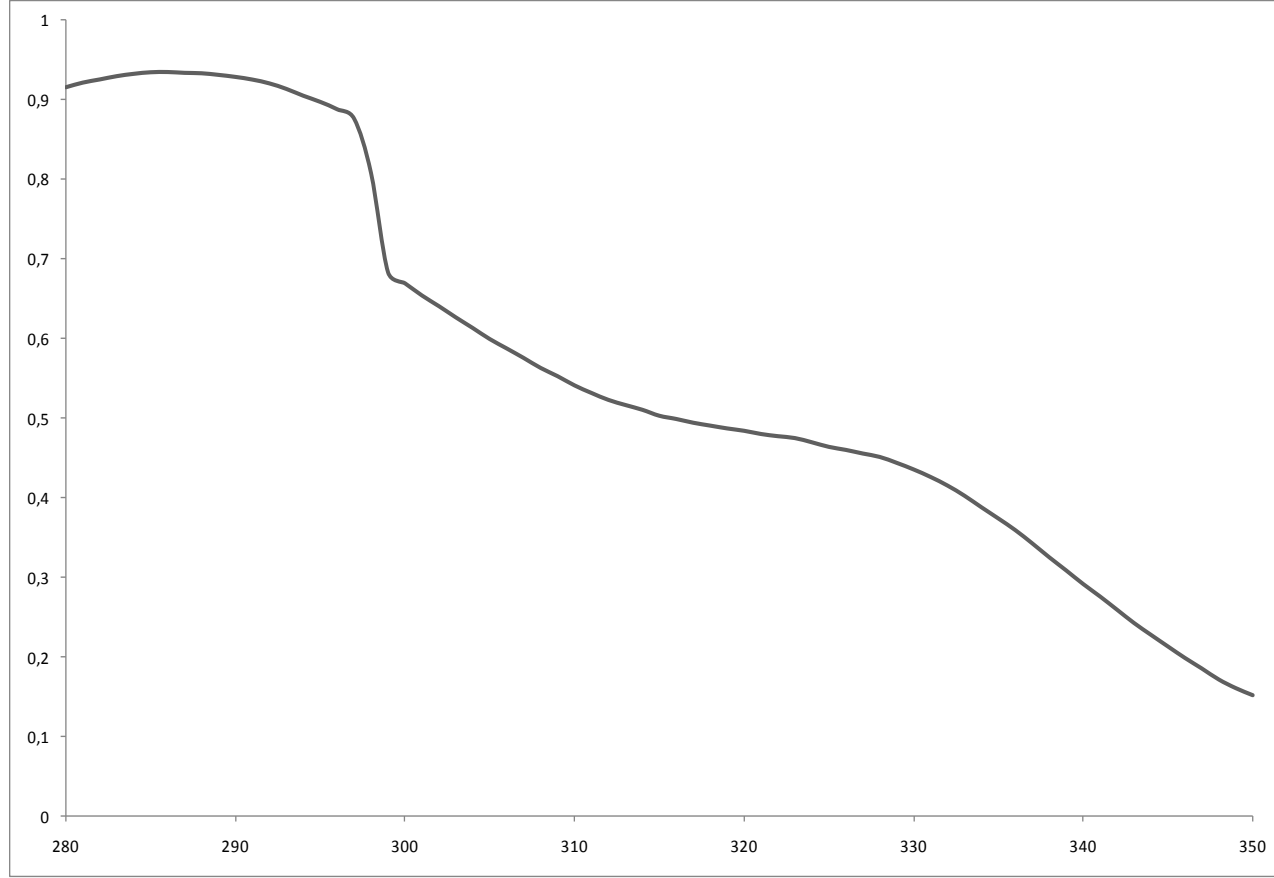
Şekil A.14 : 7 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



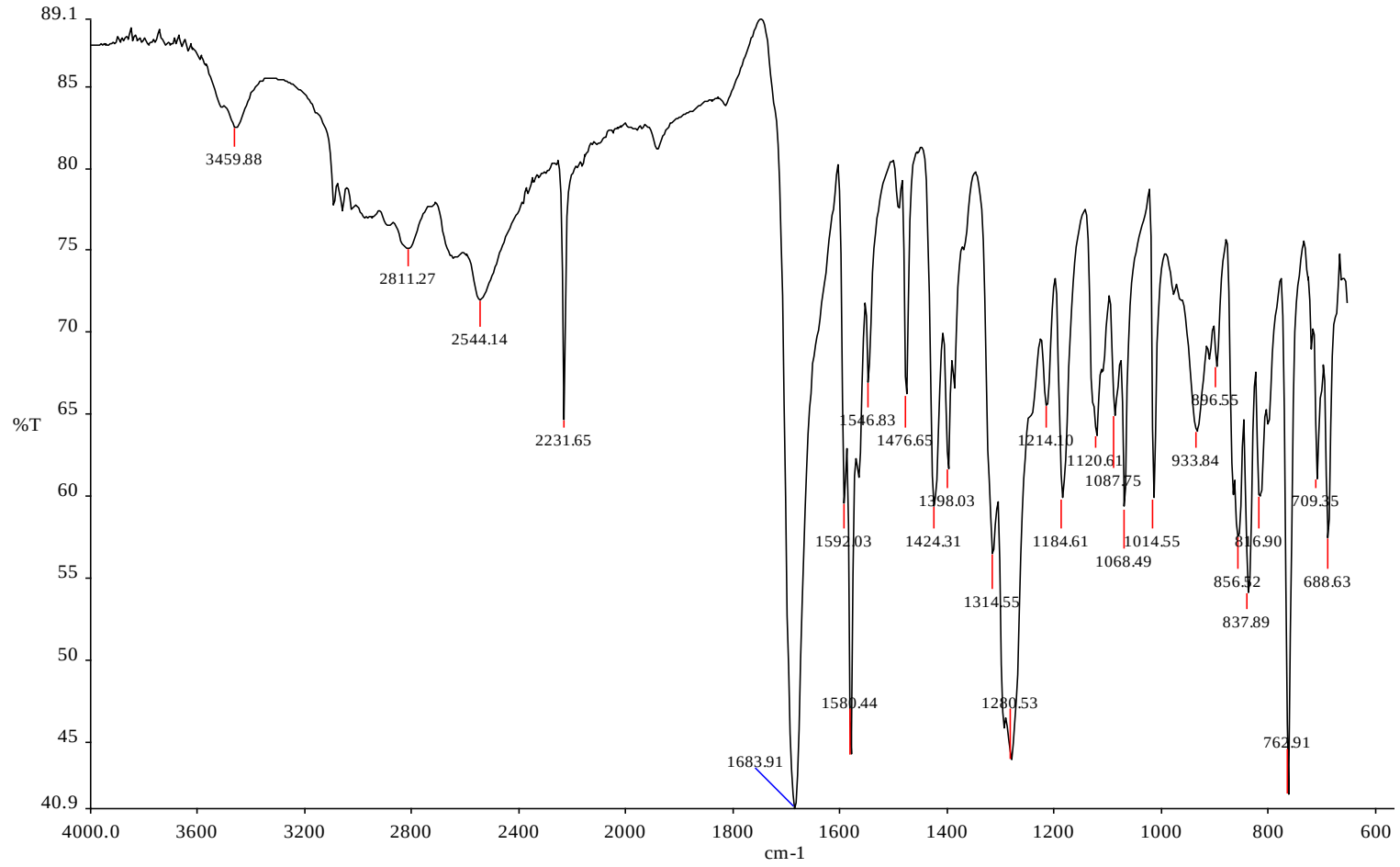
Şekil A.15 : 8 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



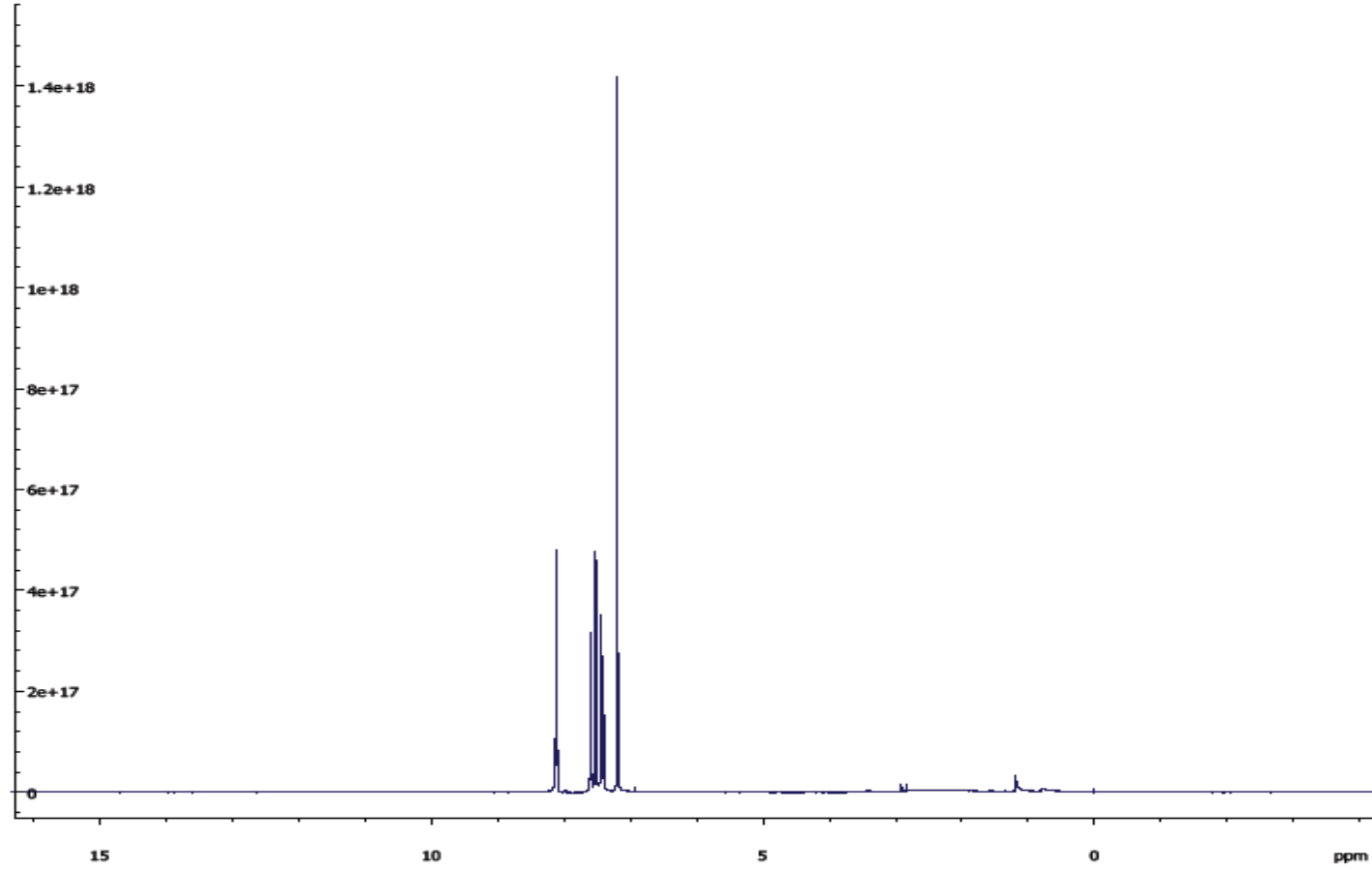
Şekil A.16 : 8 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



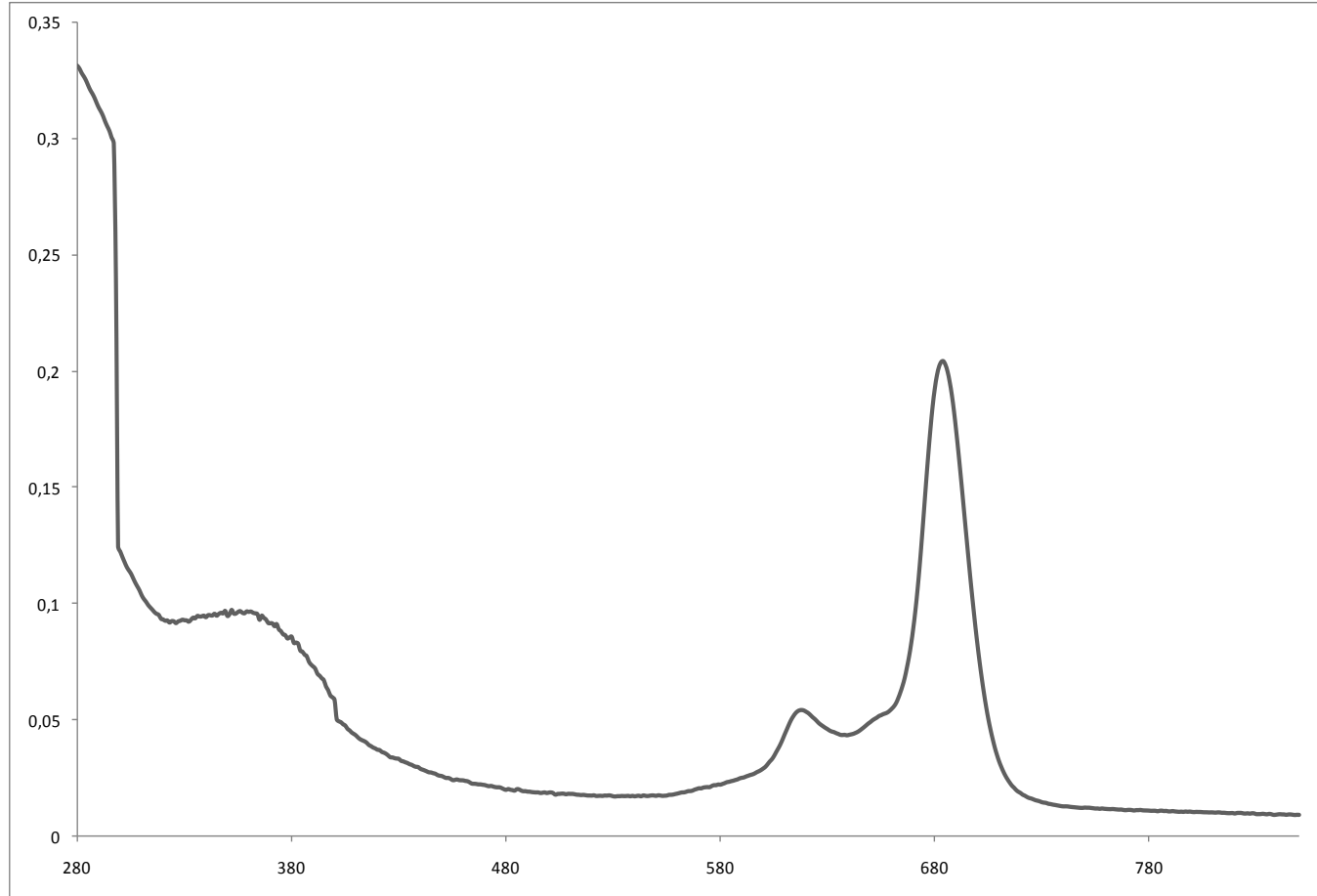
Şekil A.17 : 3 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



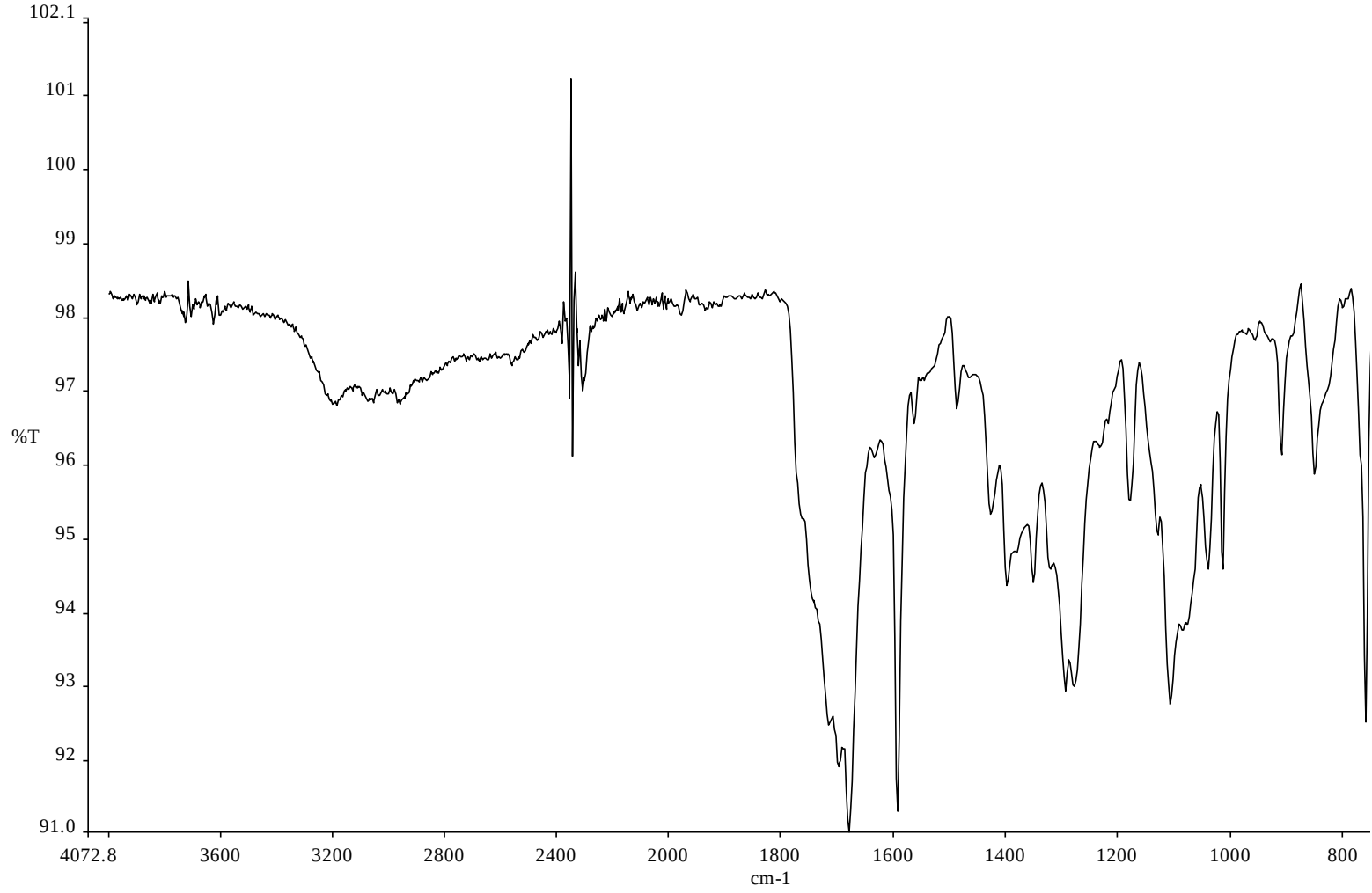
Şekil A.18 : 3 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



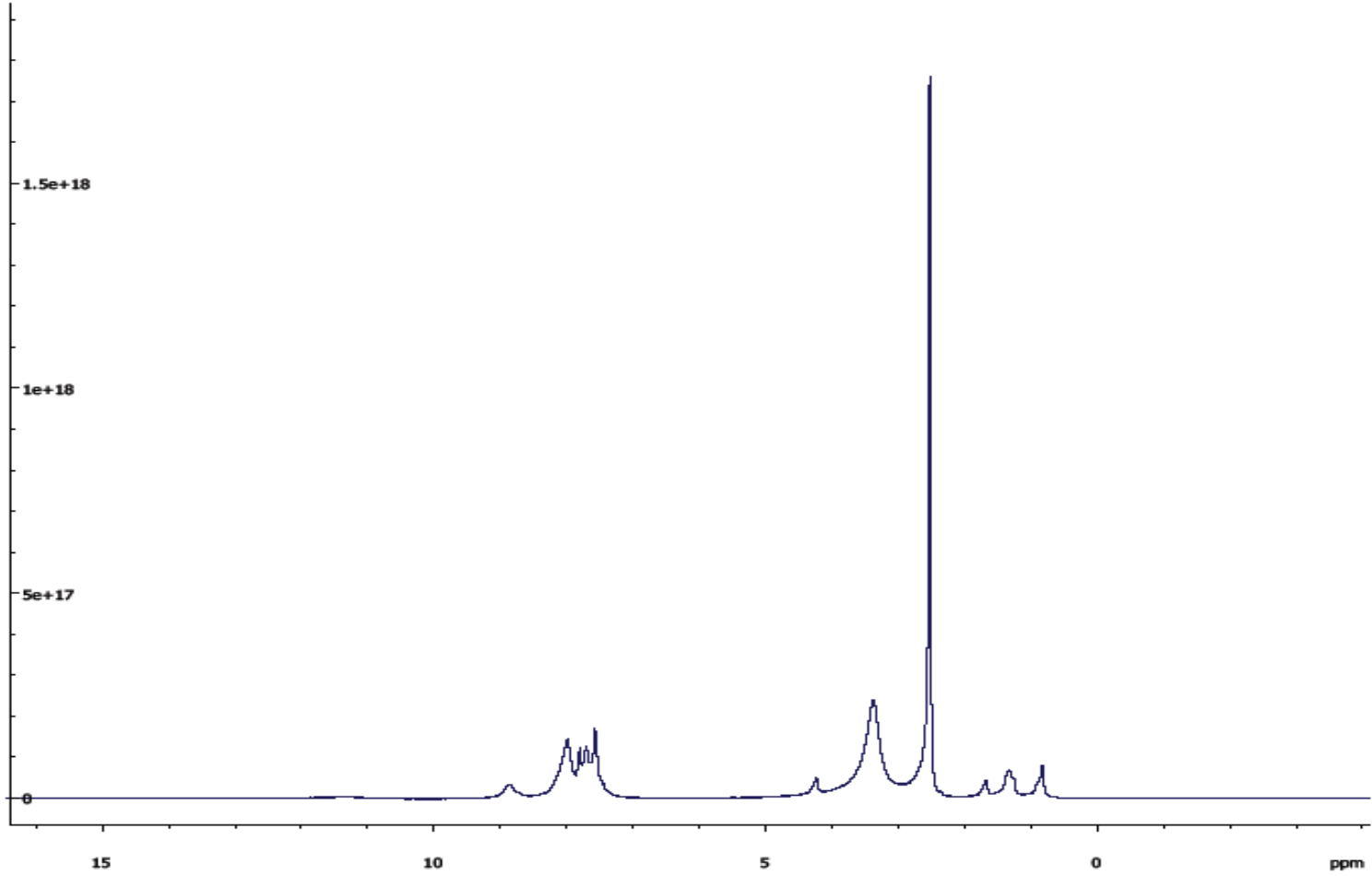
Şekil A.19 : 3 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.



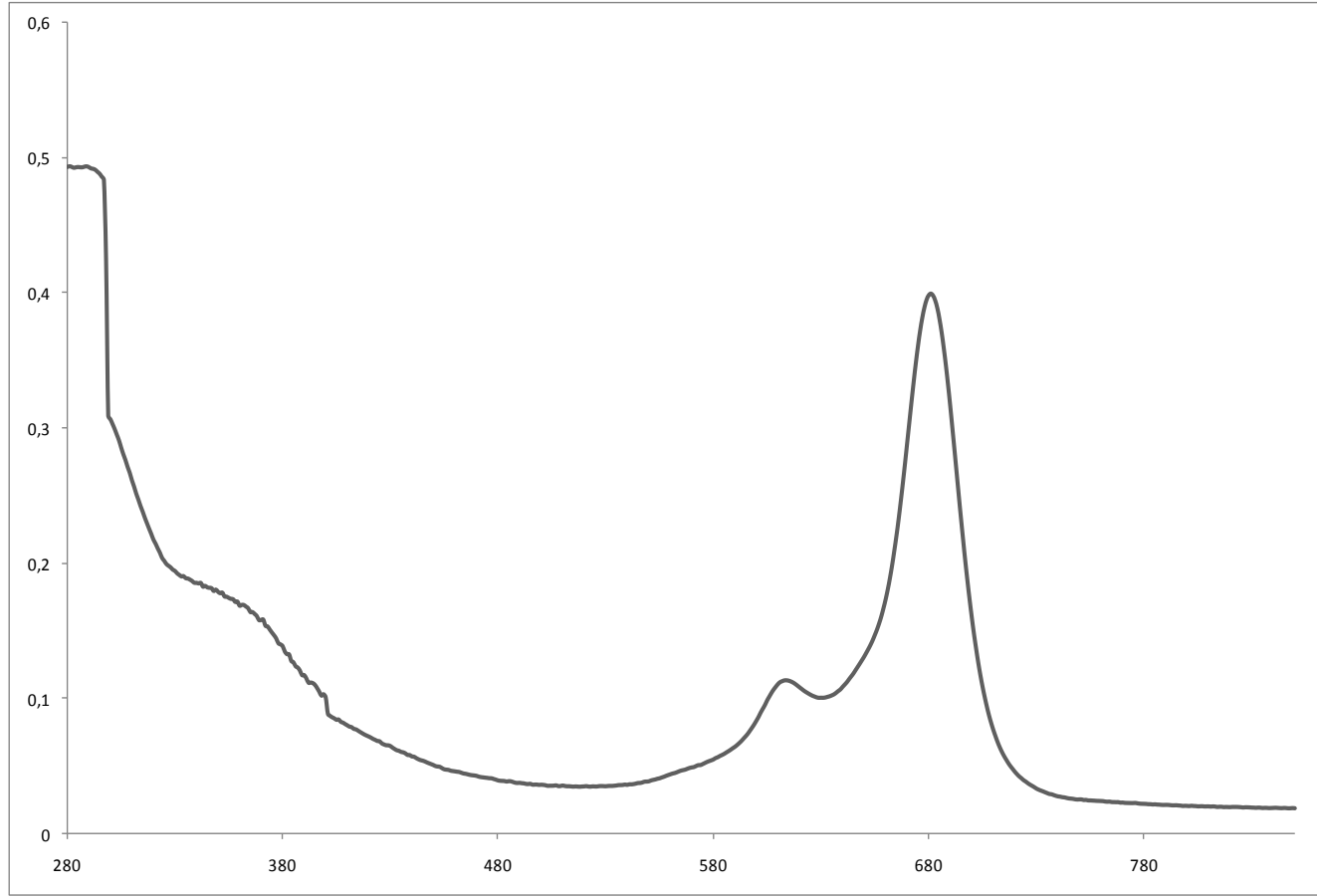
Şekil A.20 : 9 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



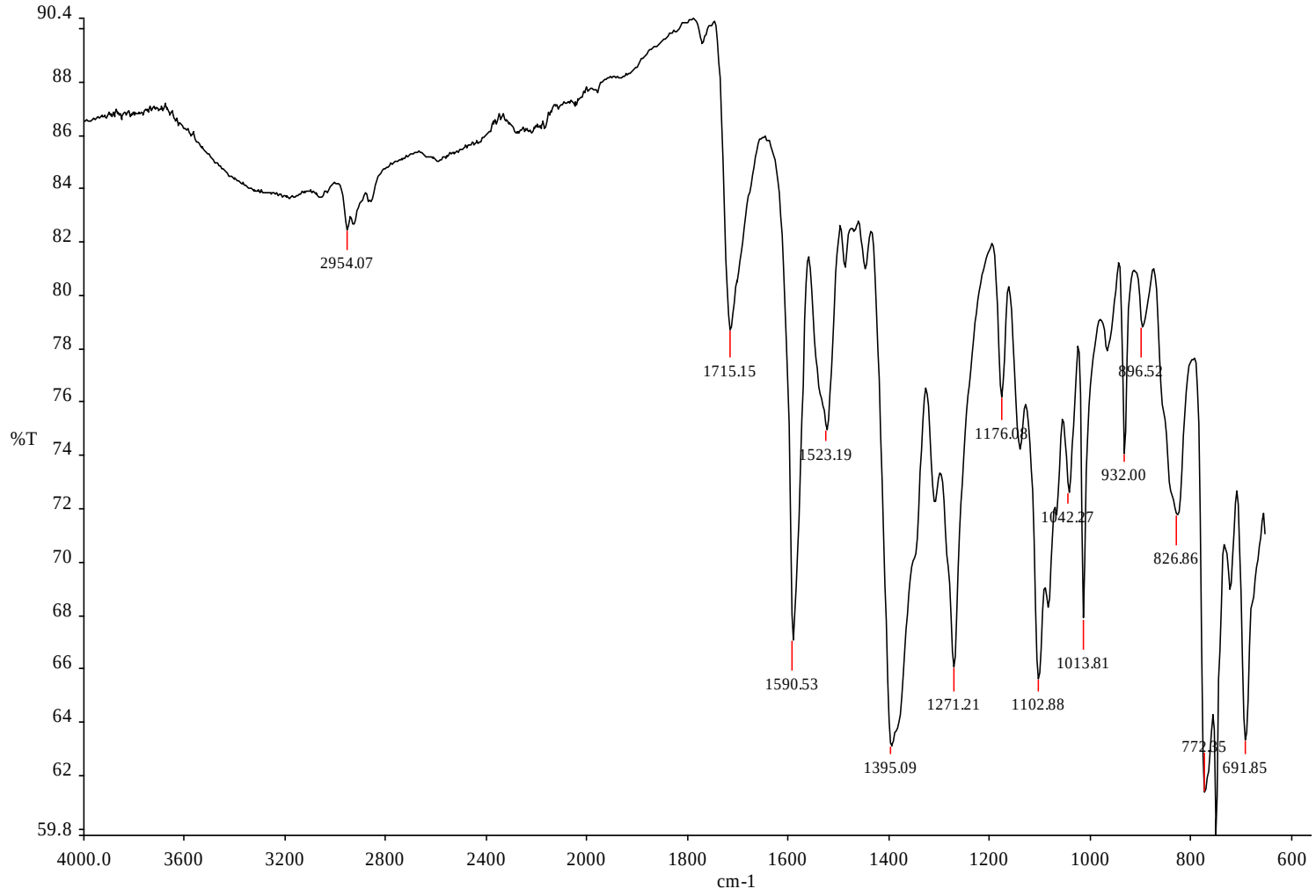
Şekil A.21 : 9 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



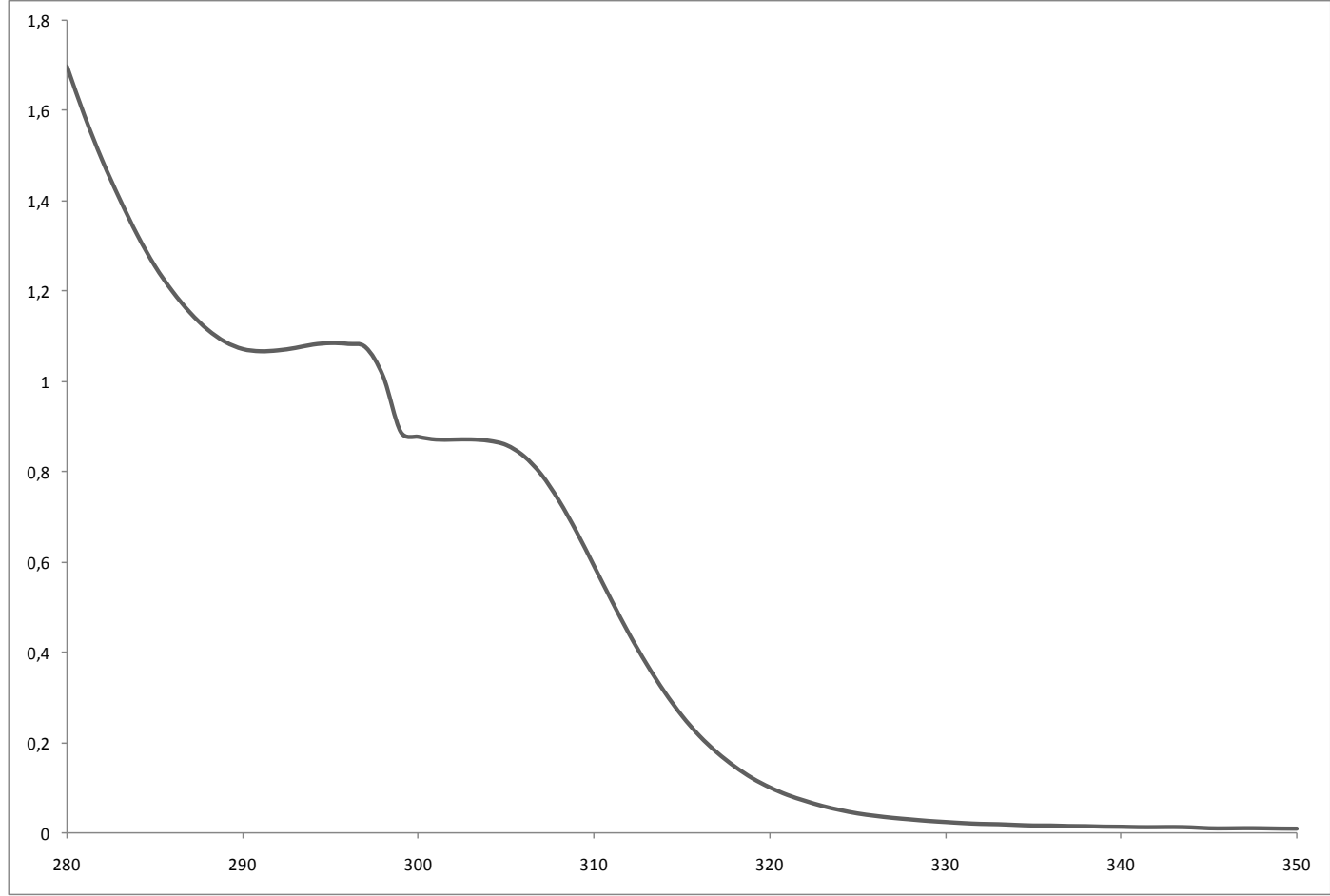
Şekil A.22 : 9 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.



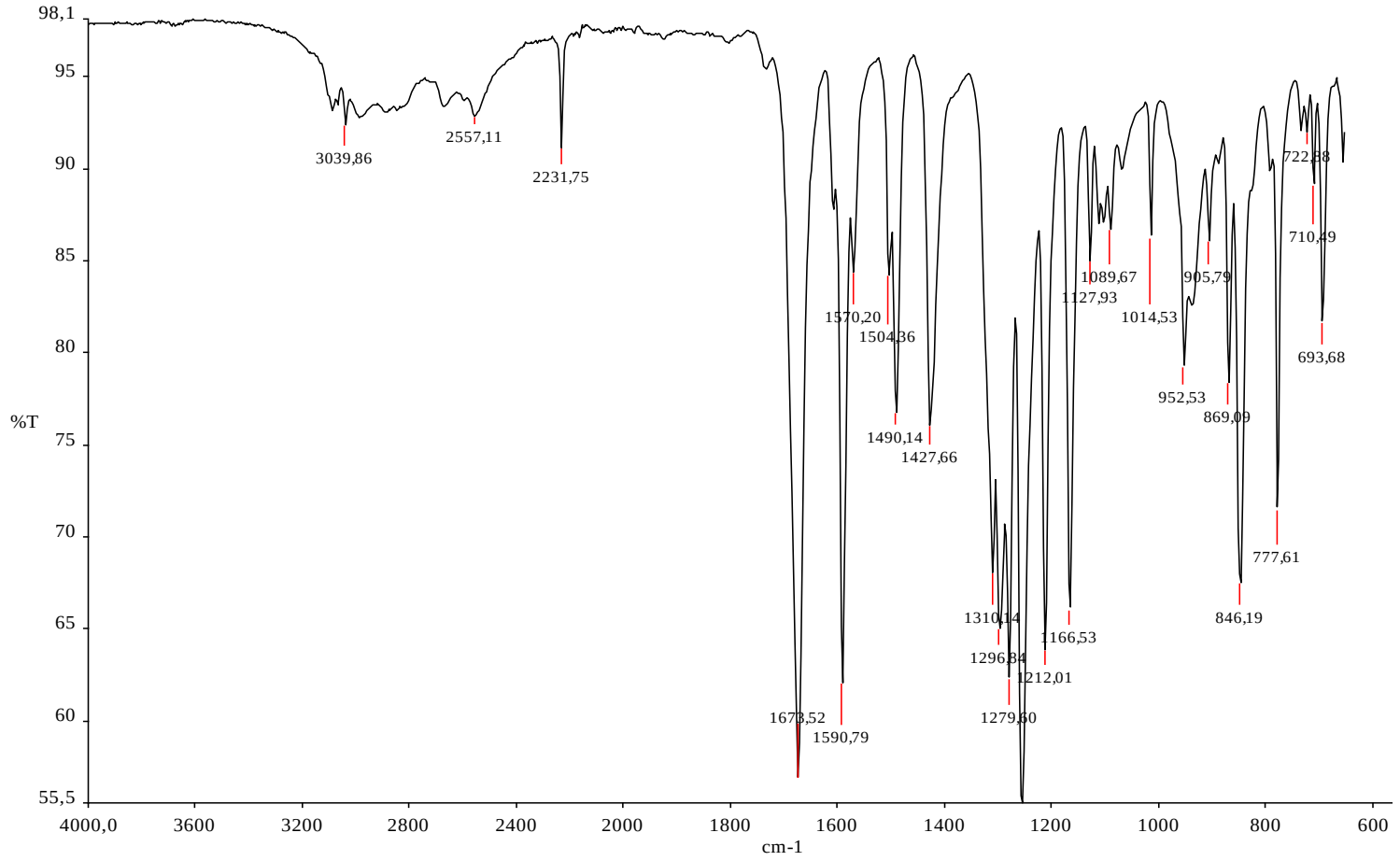
Şekil A.23 : 10 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



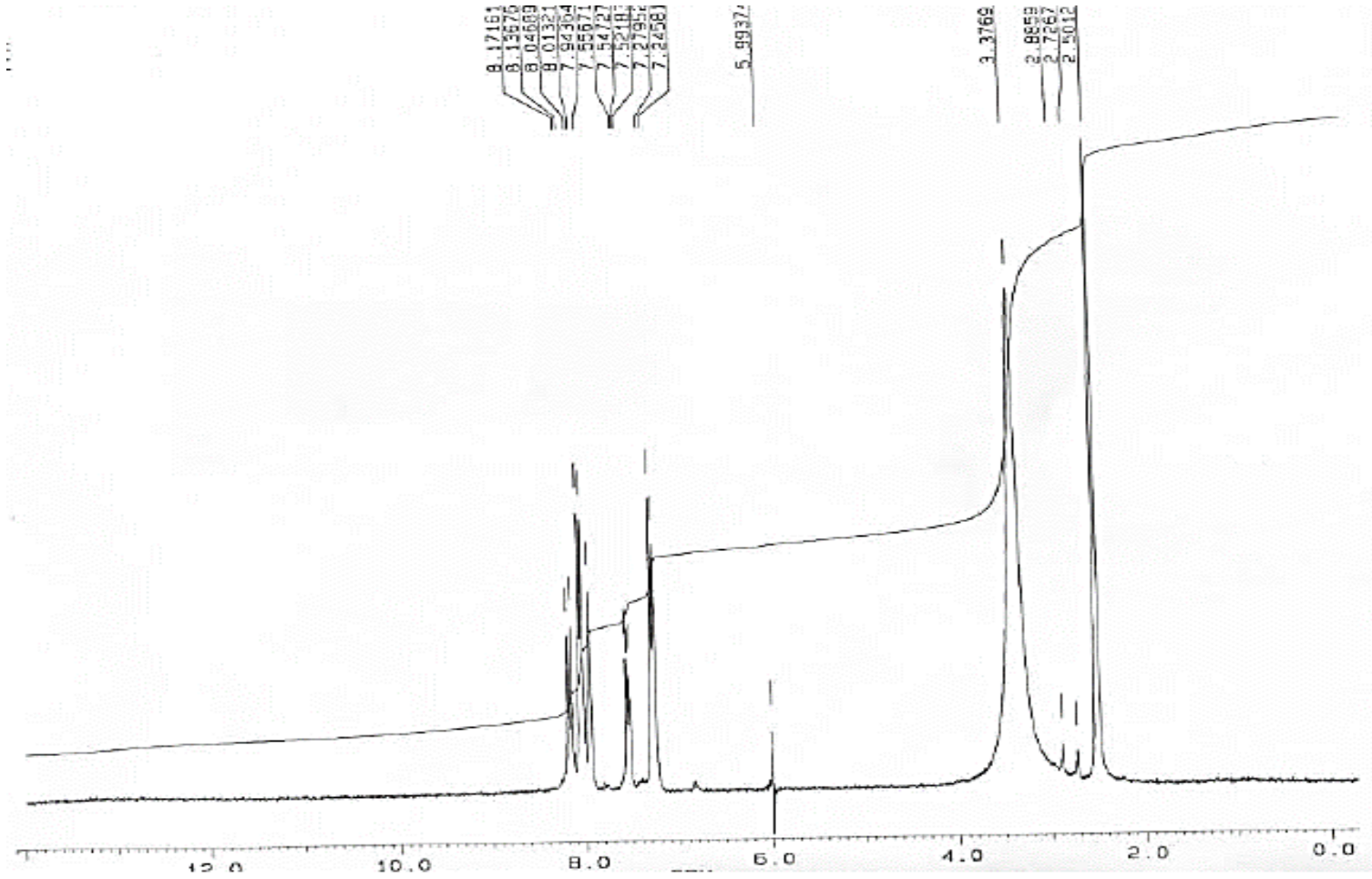
Şekil A.24 : 10 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



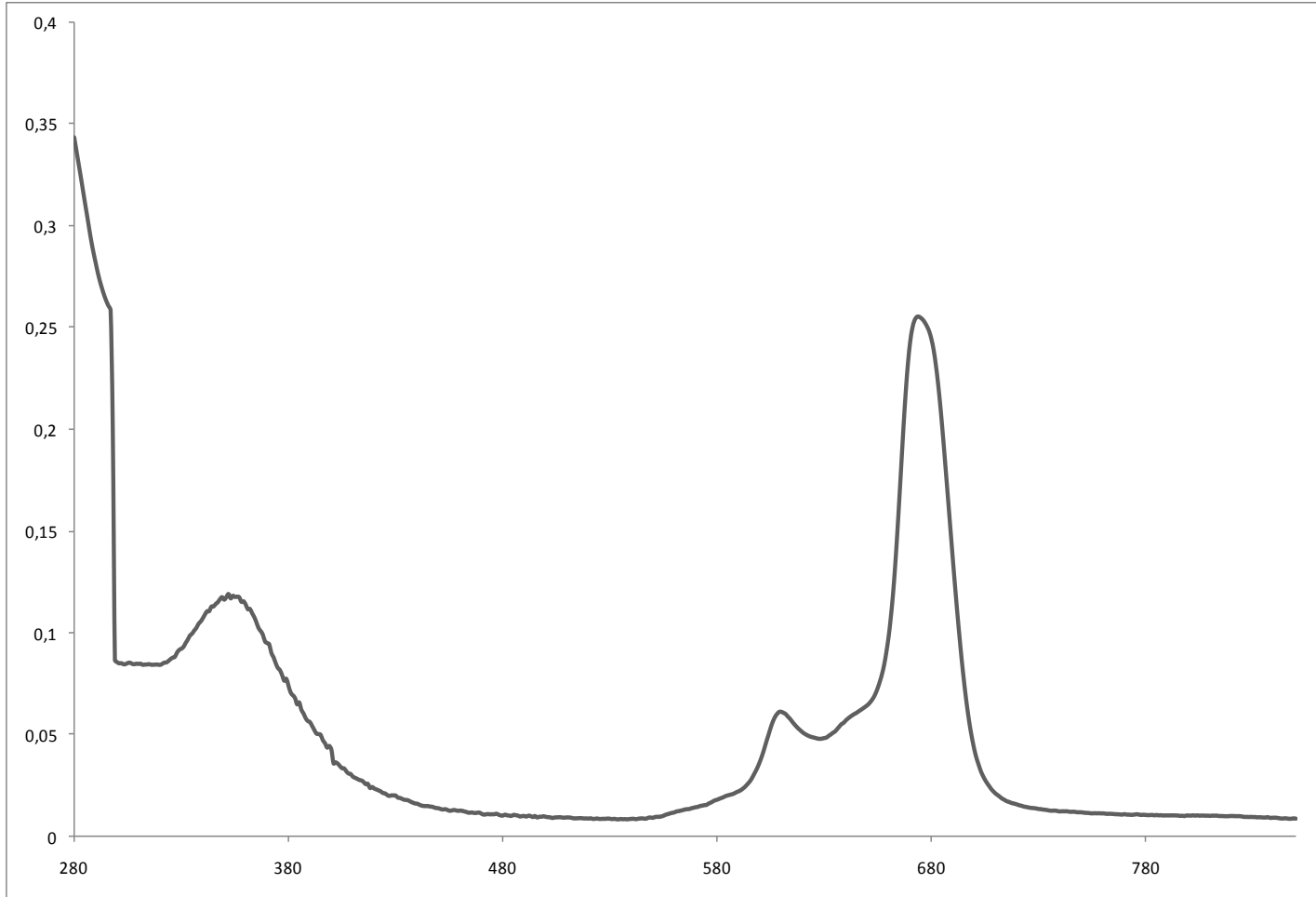
Şekil A.25 : 4 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



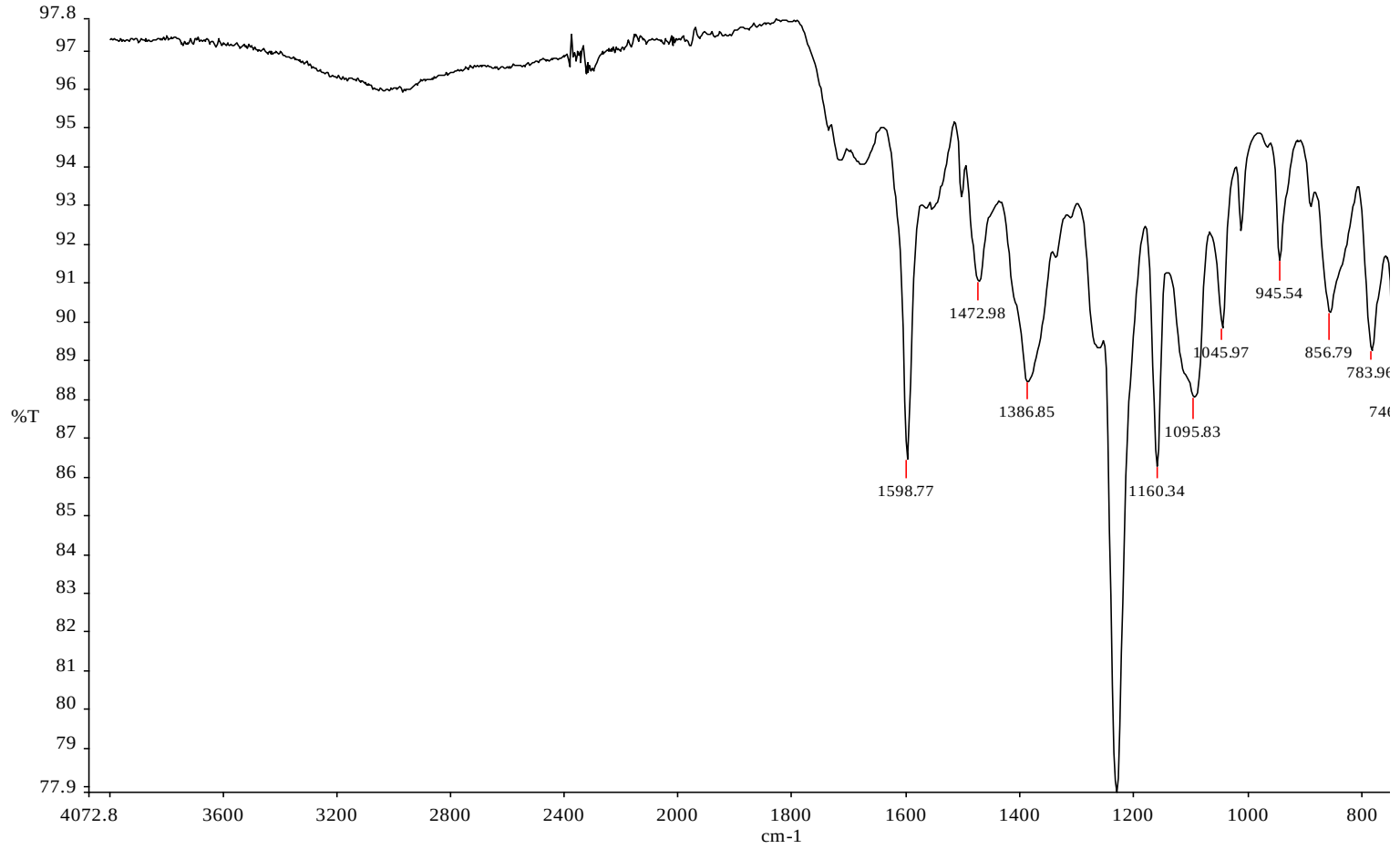
Şekil A.26 : 4 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



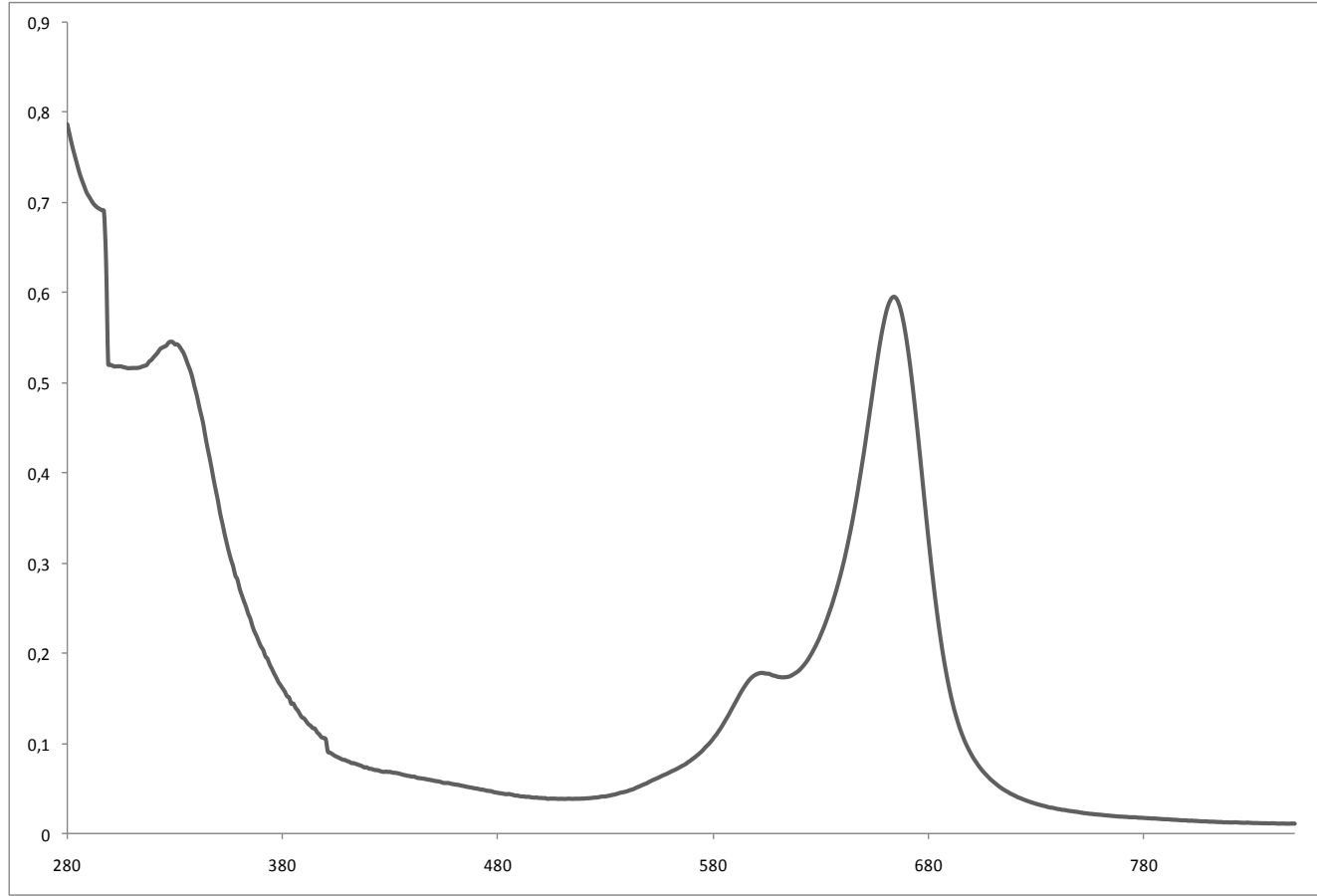
Şekil A.27 : 4 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.



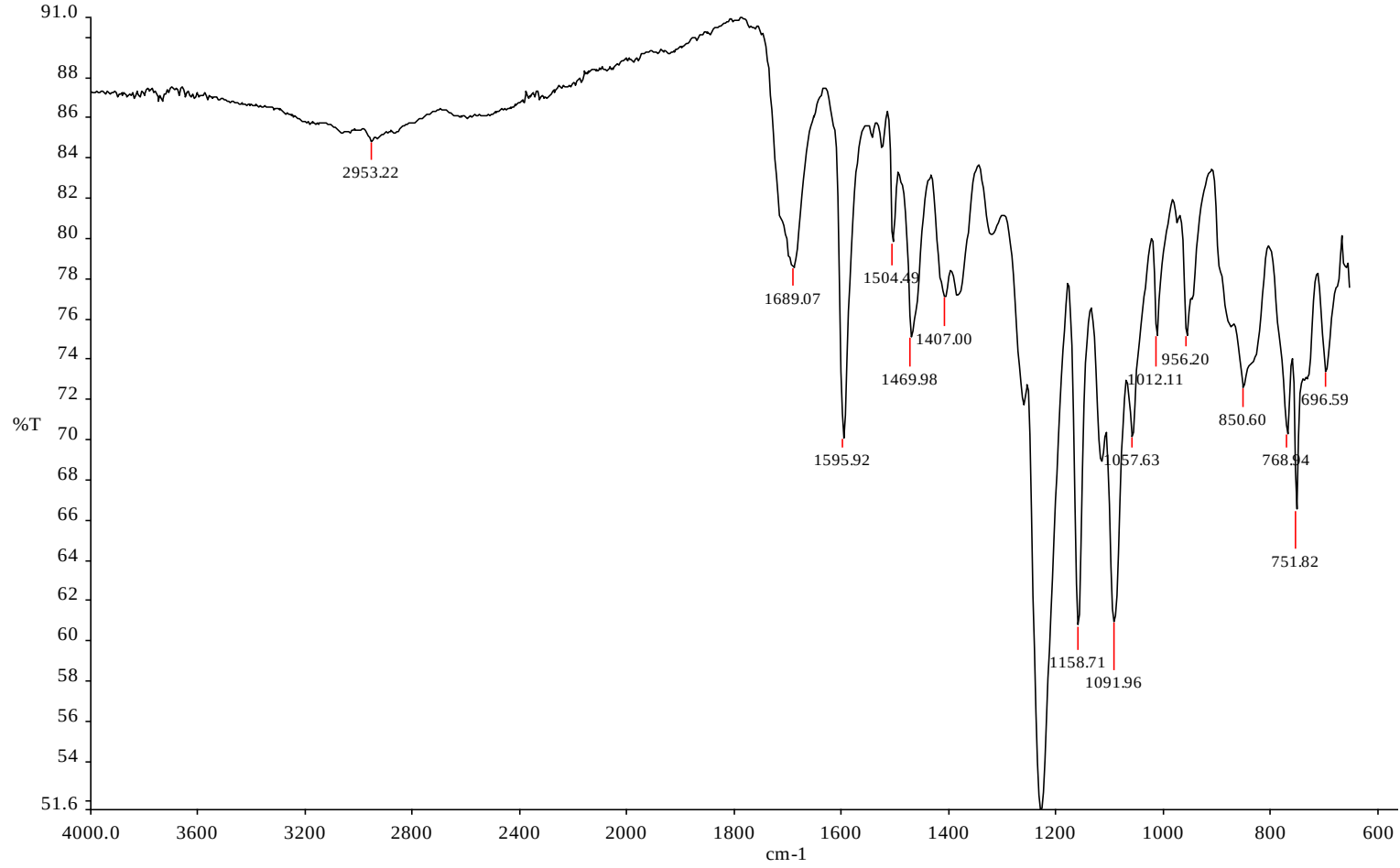
Şekil A.28 : 11 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



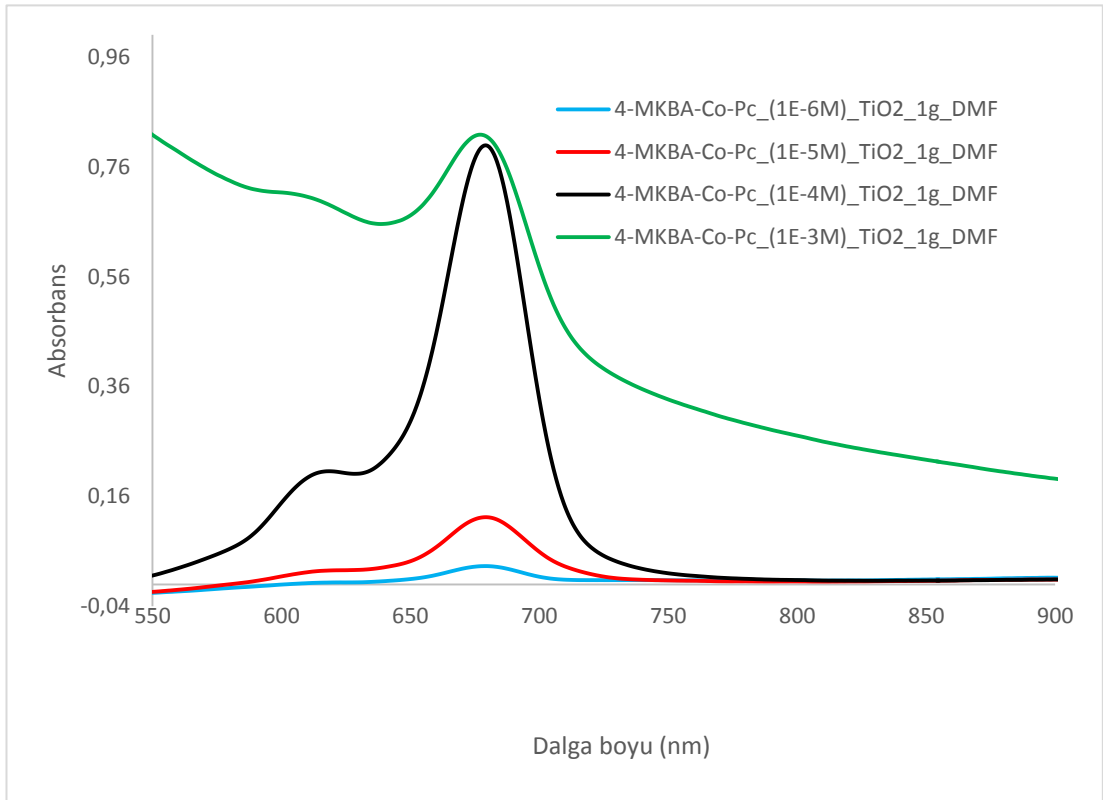
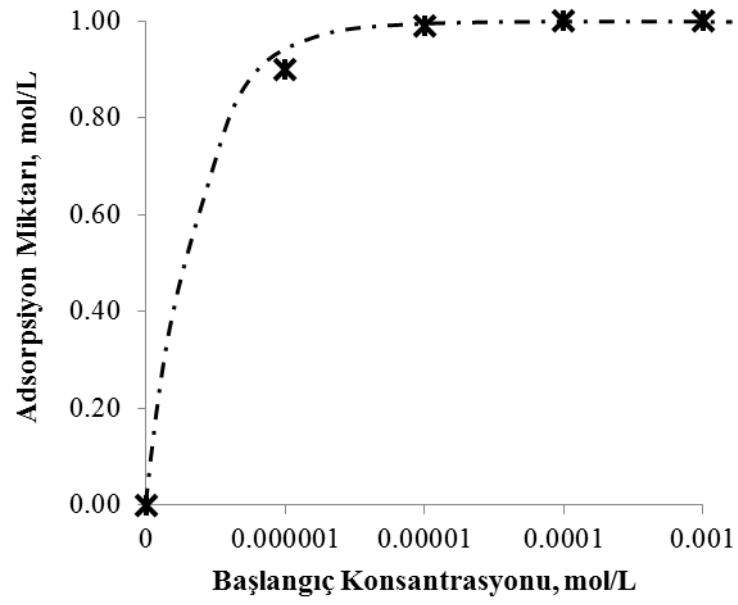
Şekil A.29 : 11 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



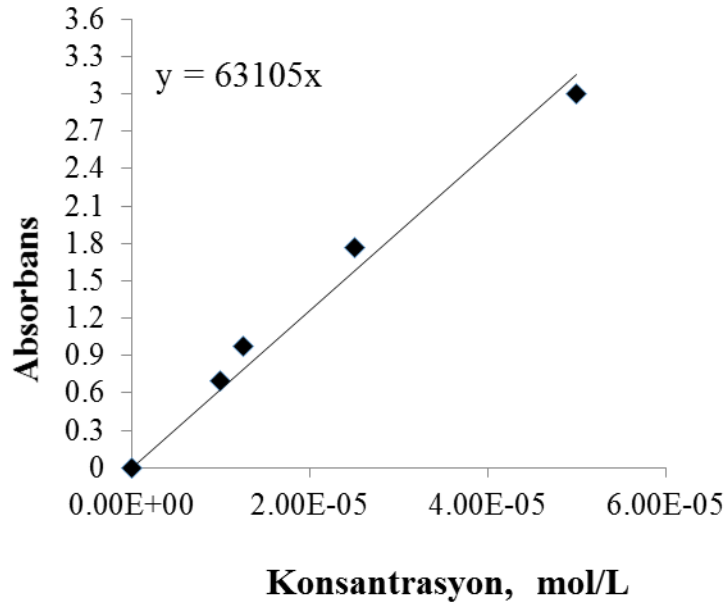
Şekil A.30 : 12 bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.



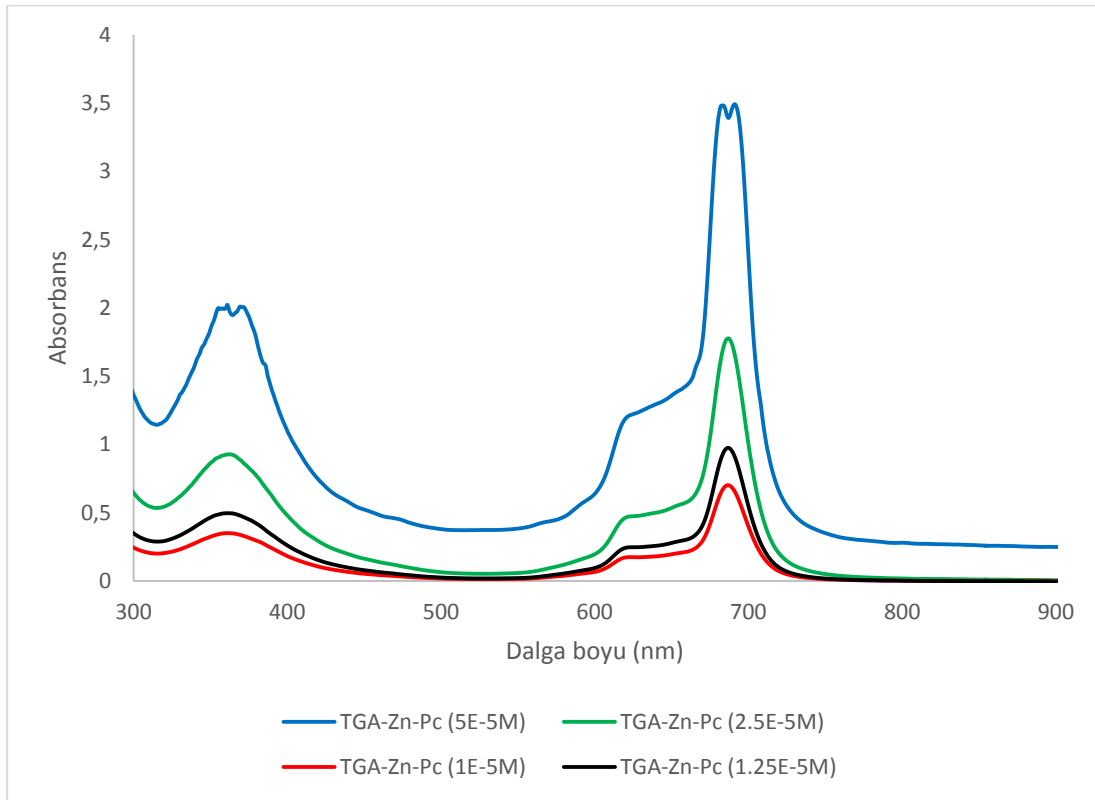
Şekil A.31 : 12 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil A.32 : Pc'ler için optimum derişğin tesbiti (4MKBA-Co-Pc).



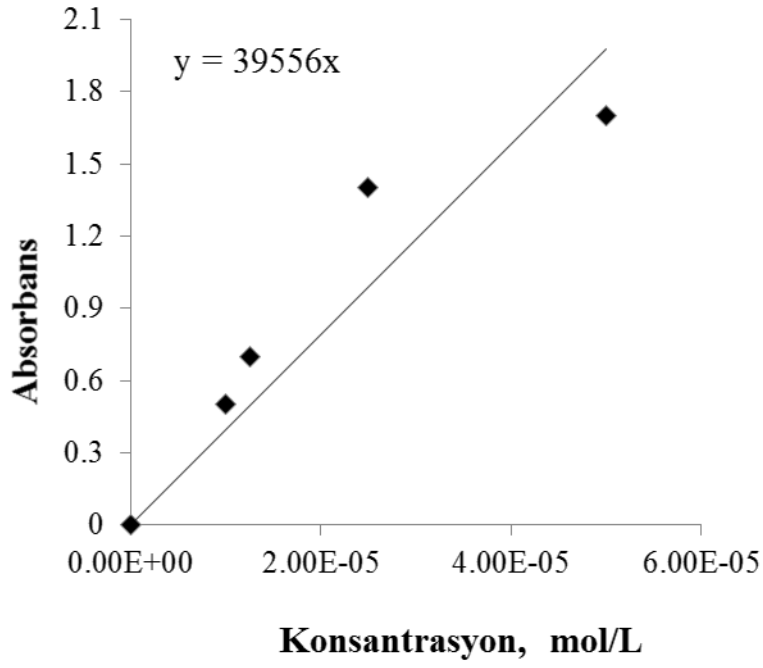
(a)



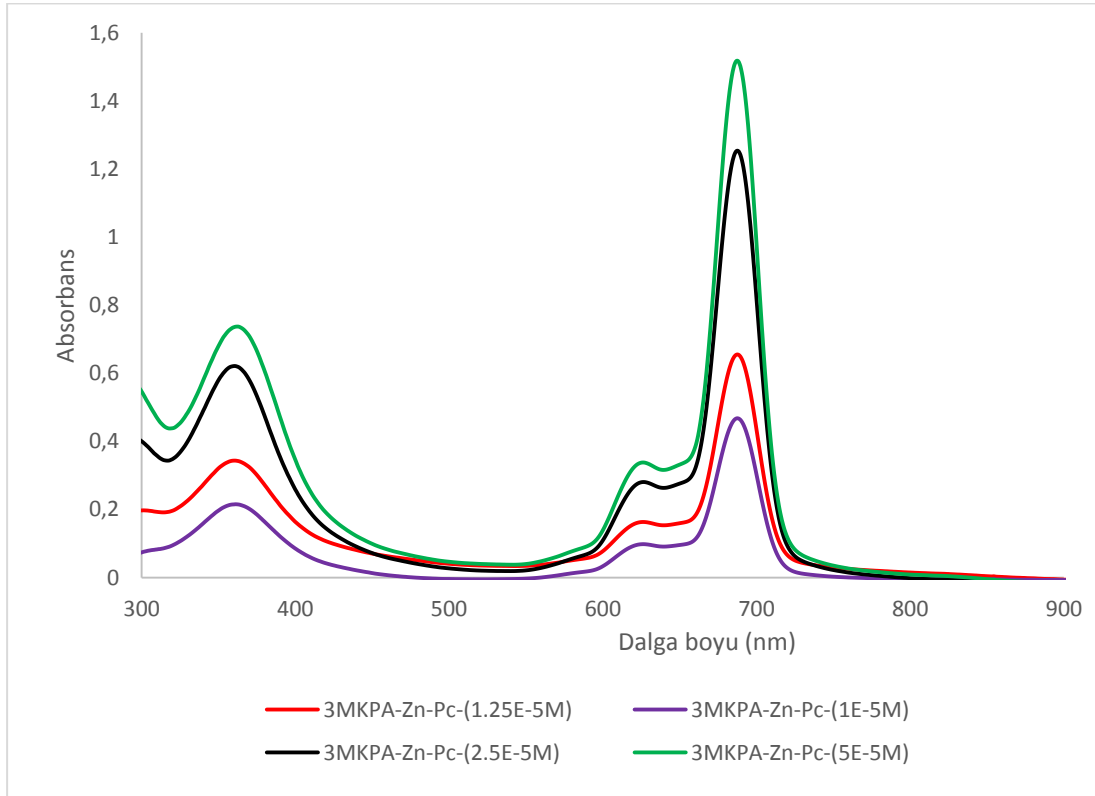
(b)

Şekil A.33 : 5 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.



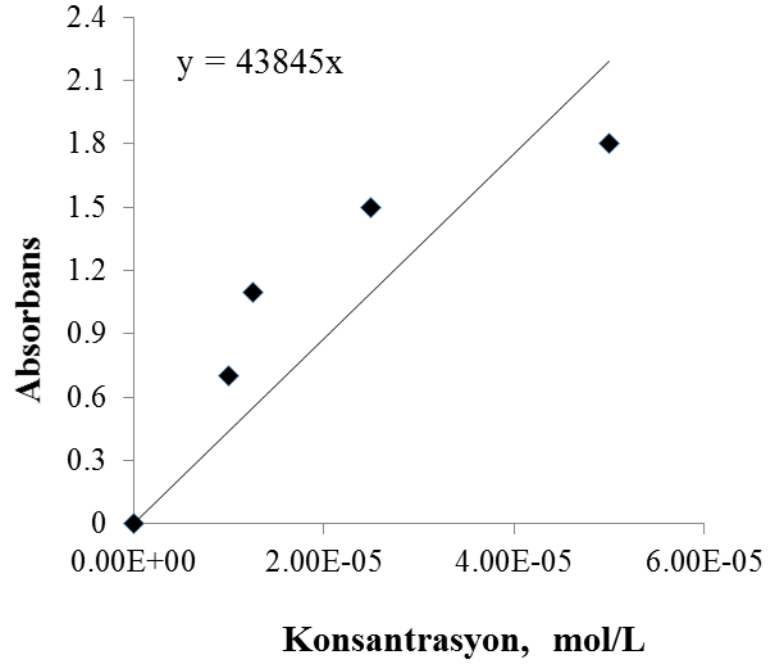


(a)

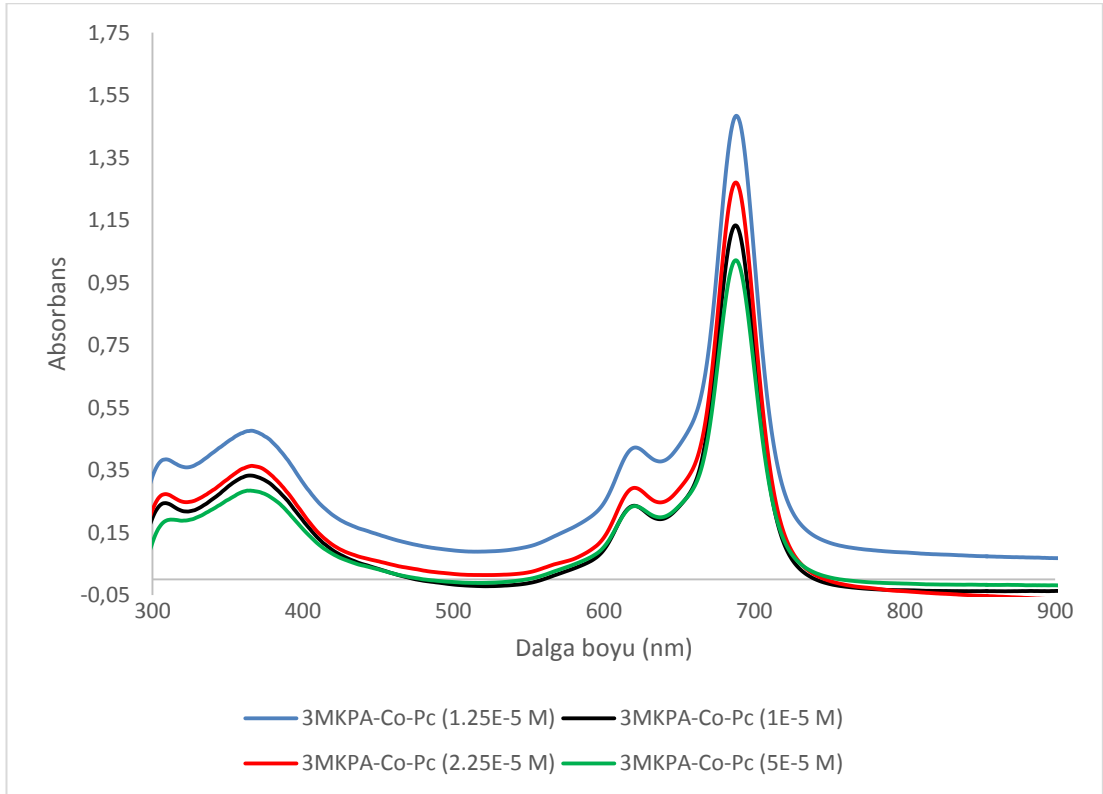


(b)

Şekil A.35 : 7 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.

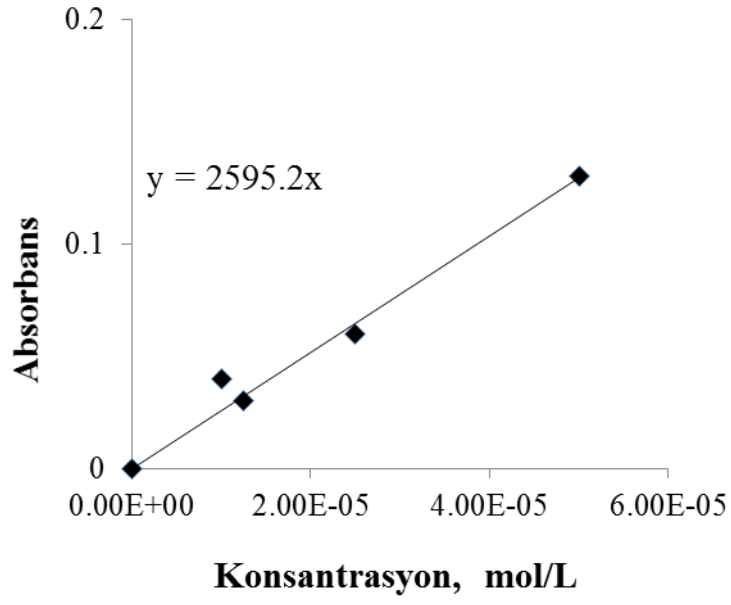


(a)

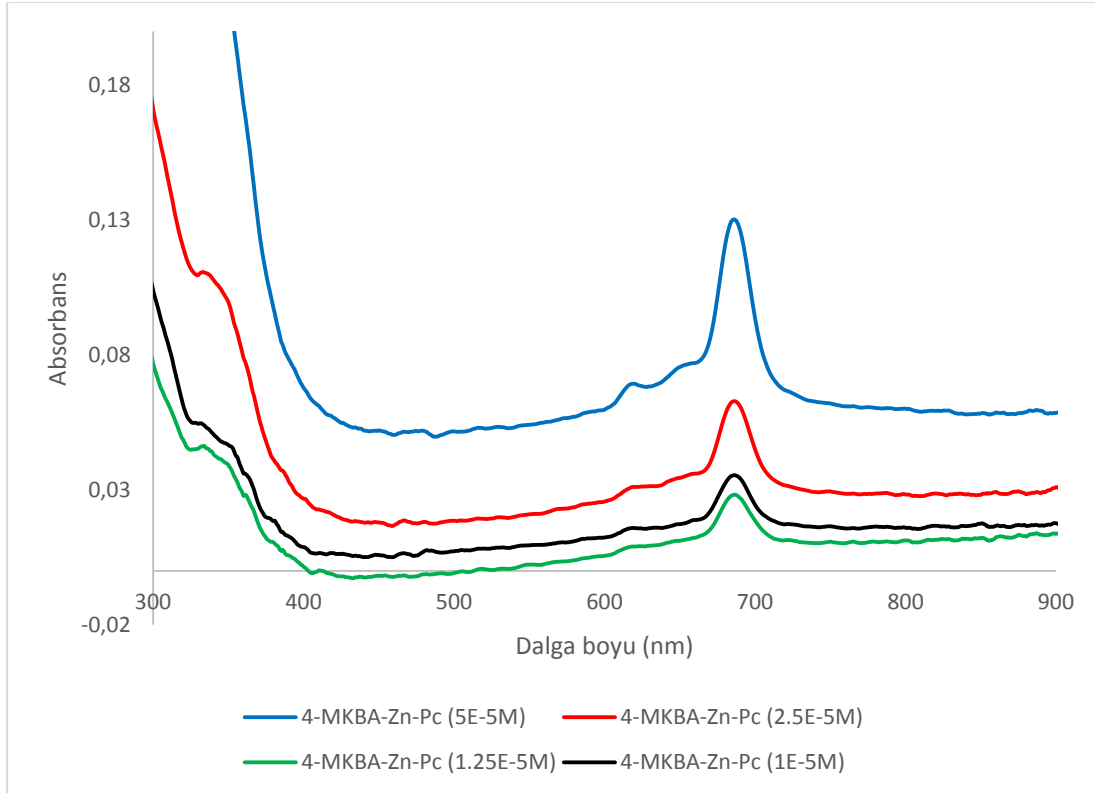


(b)

Şekil A.36 : 8 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.

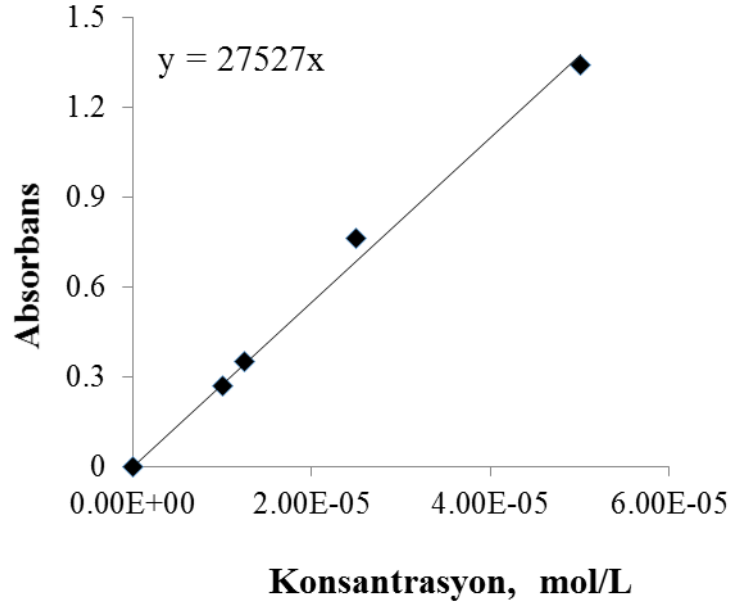


(a)

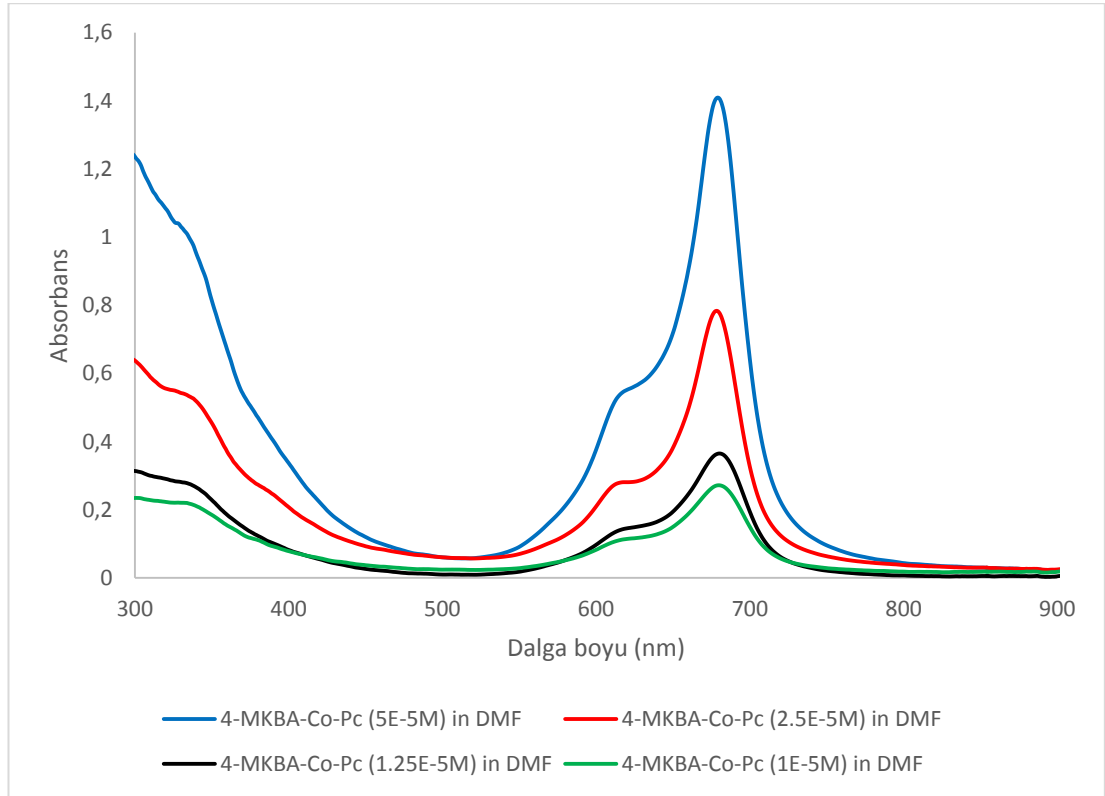


(b)

Şekil A.37 : 9 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.

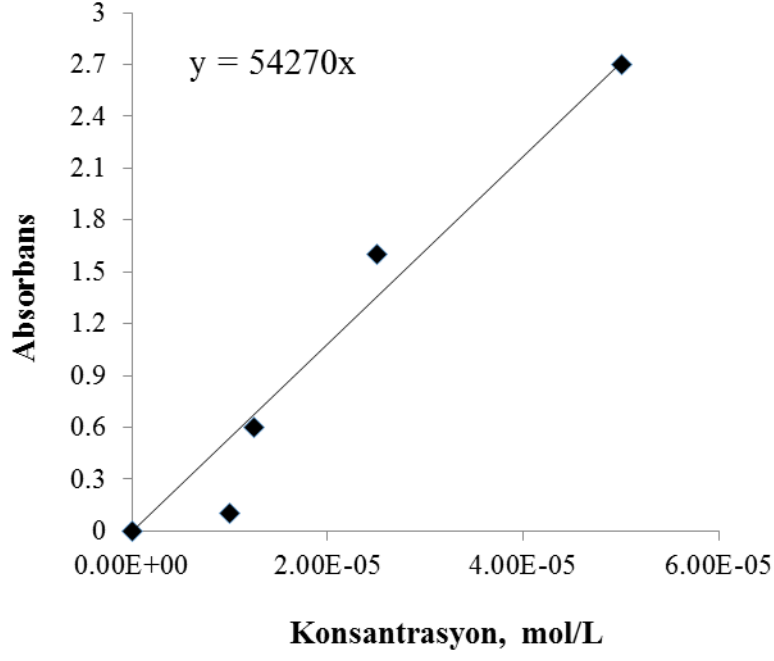


(a)

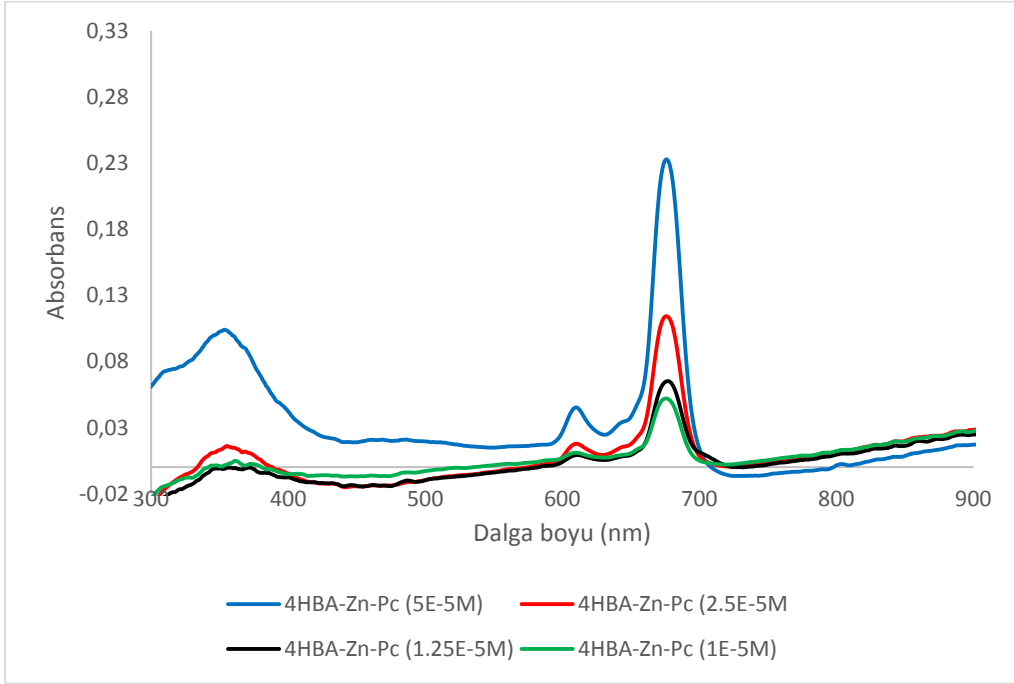


(b)

Şekil A.38 : 10 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.

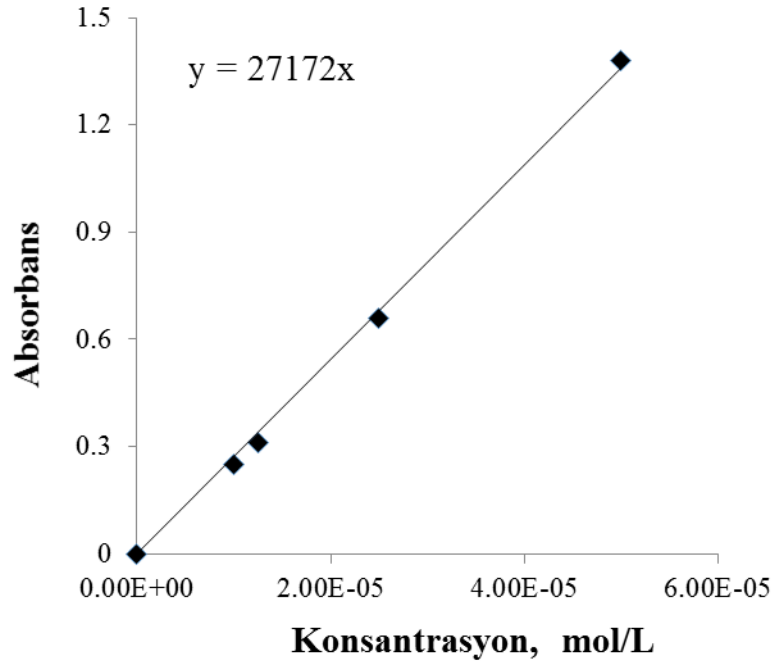


(a)

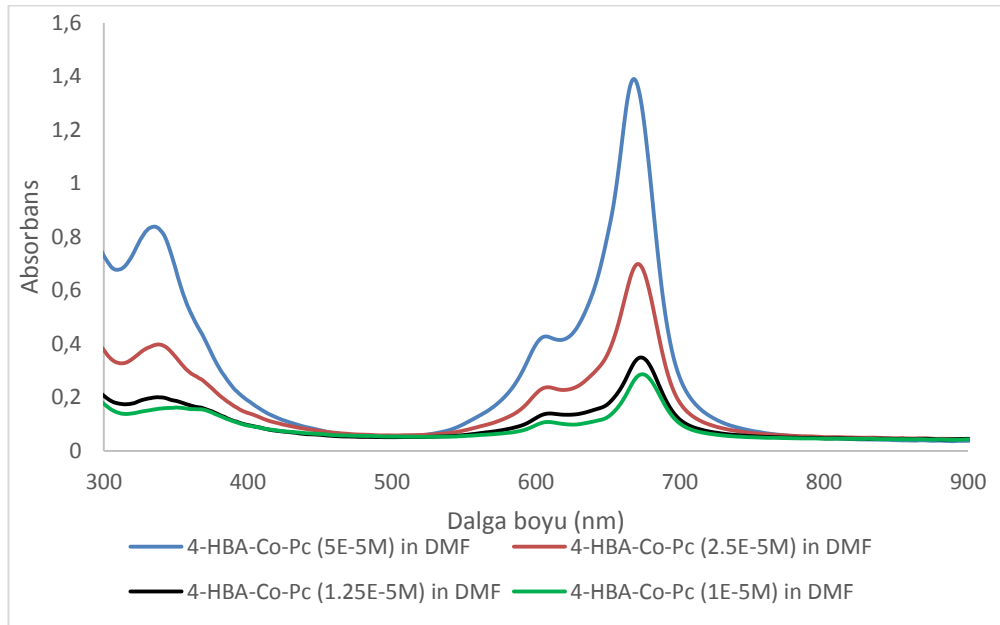


(b)

Şekil A.39 : 11 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.

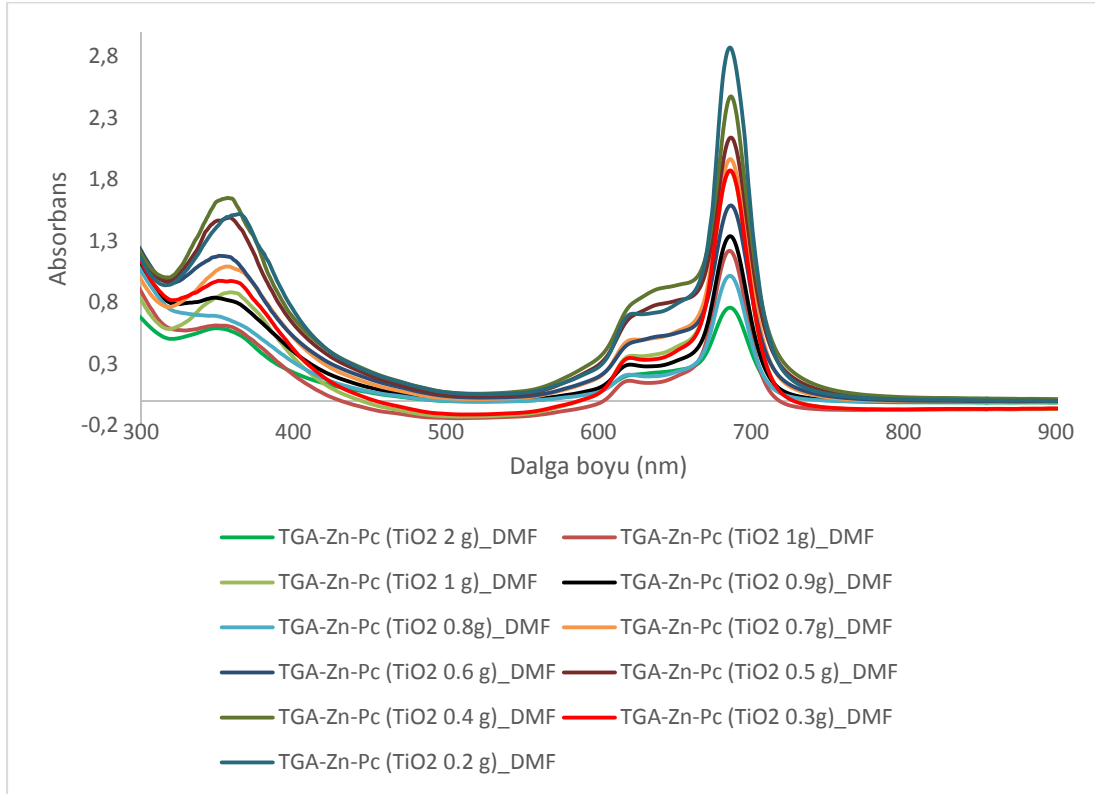
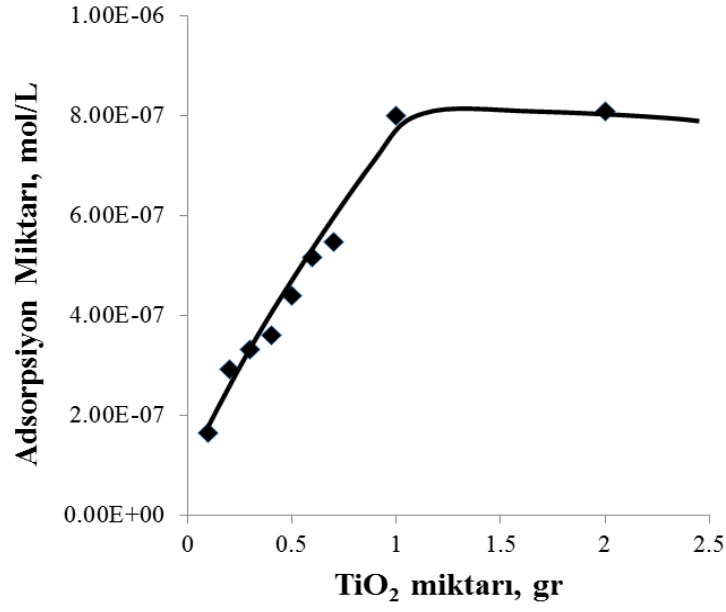


(a)

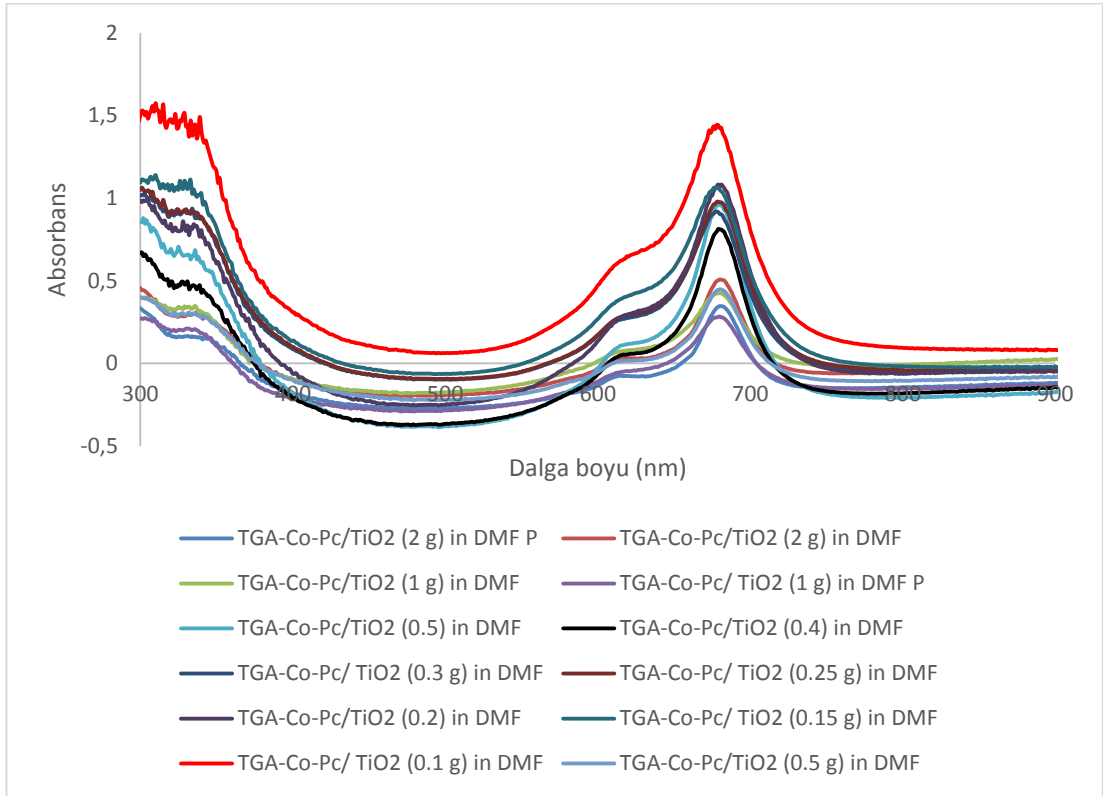
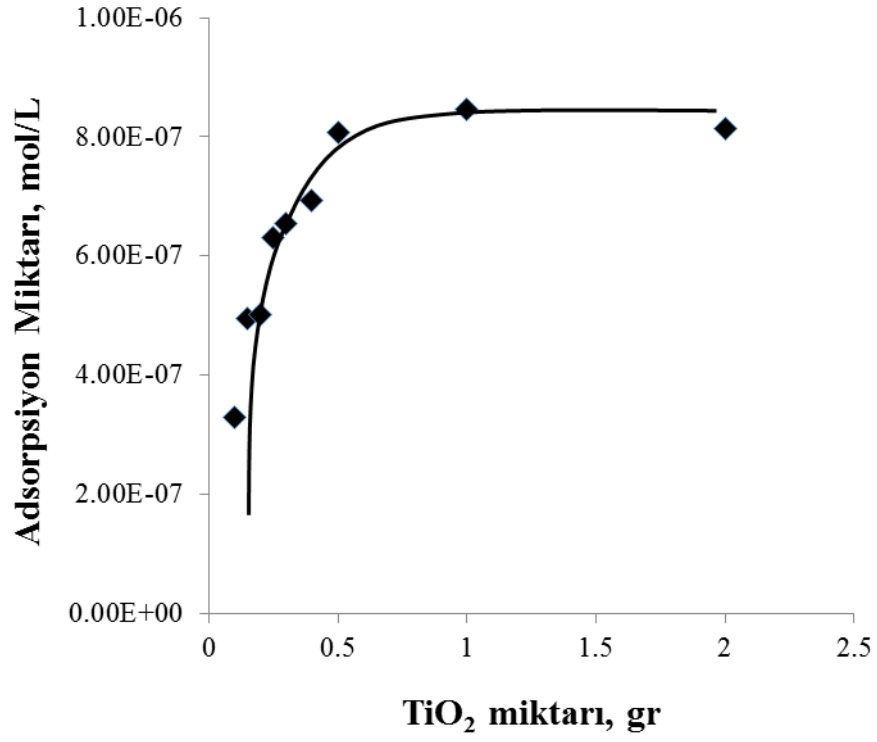


(b)

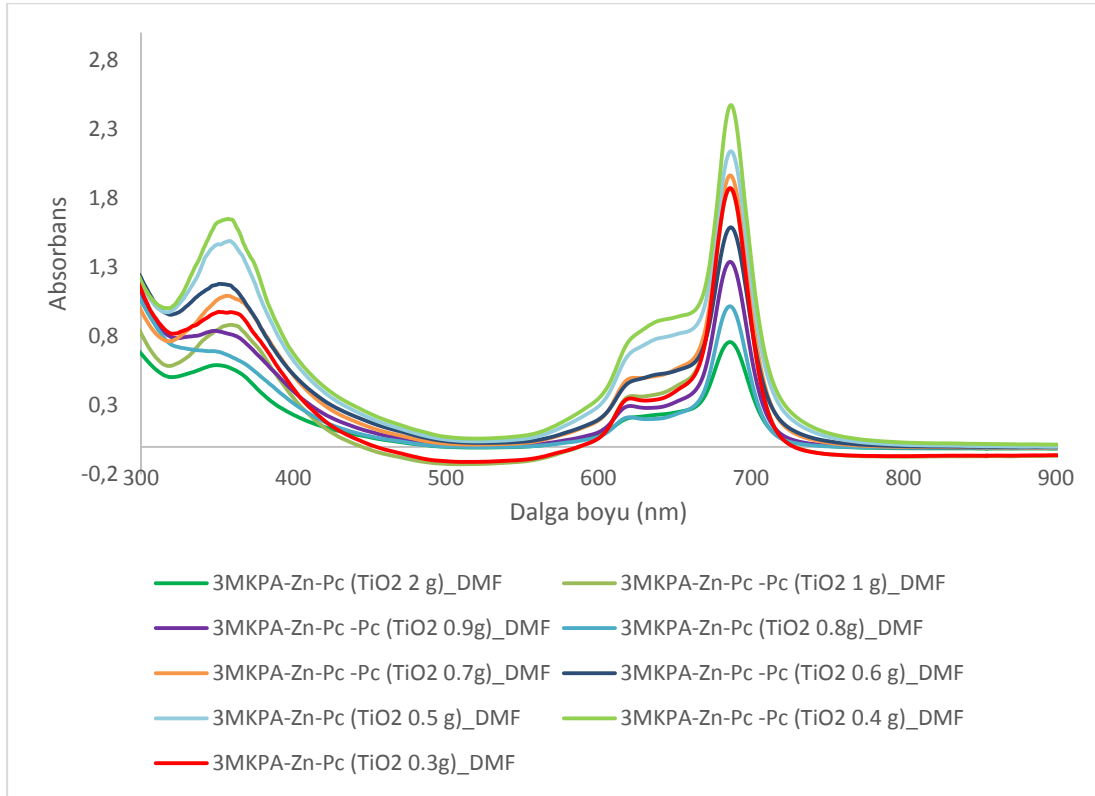
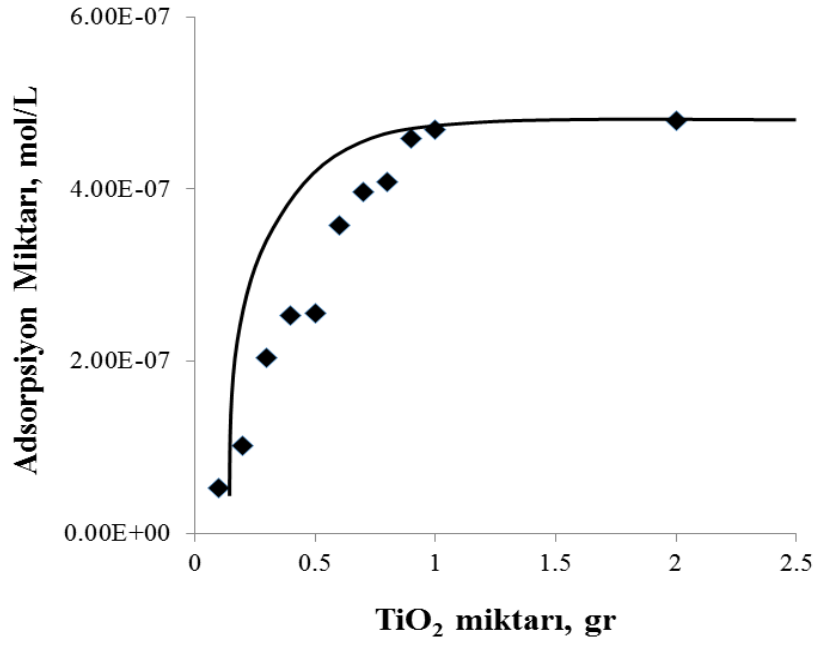
Şekil A.40 : 12 bileşiğinin; a) kalibrasyon eğrisi, b) UV-Vis Spektrumu.



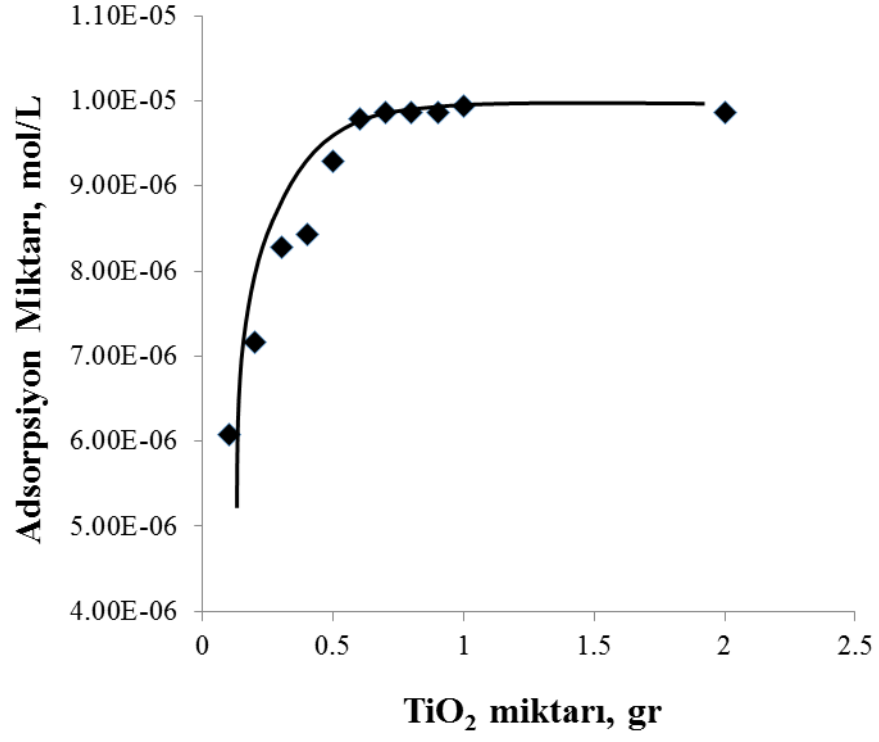
Şekil A.41 : bileşik 5/ TiO_2 (0.1-0.2-0.3-0.4-0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1-2g) DMF’de Adsorpsiyon grafi ve UV-Vis Spektrumu.



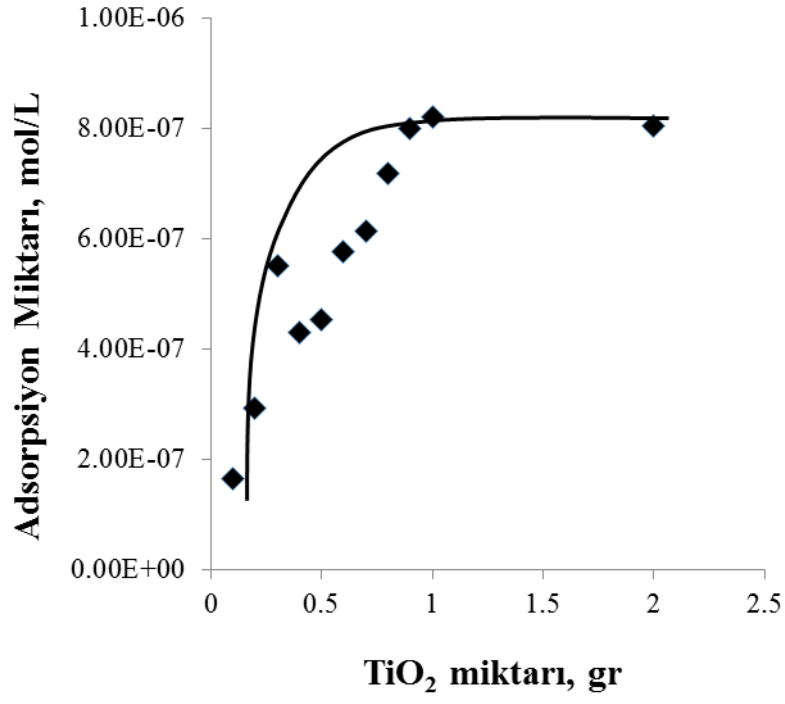
Şekil A.42 : bileşik 6/ TiO_2 (0,5- 0.1-0.2-0.25-0.3-0.4-0.5-1-2 g) DMF’de Adsorpsiyon grafi ve UV-Vis Spektrumu.



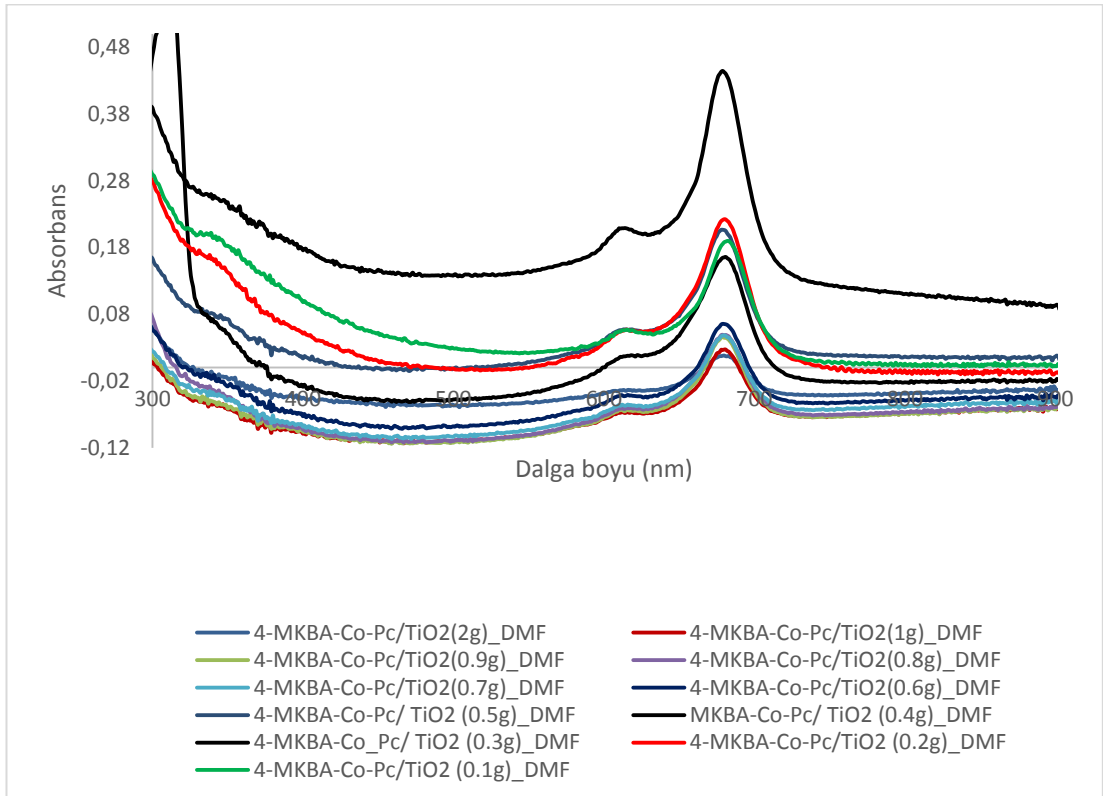
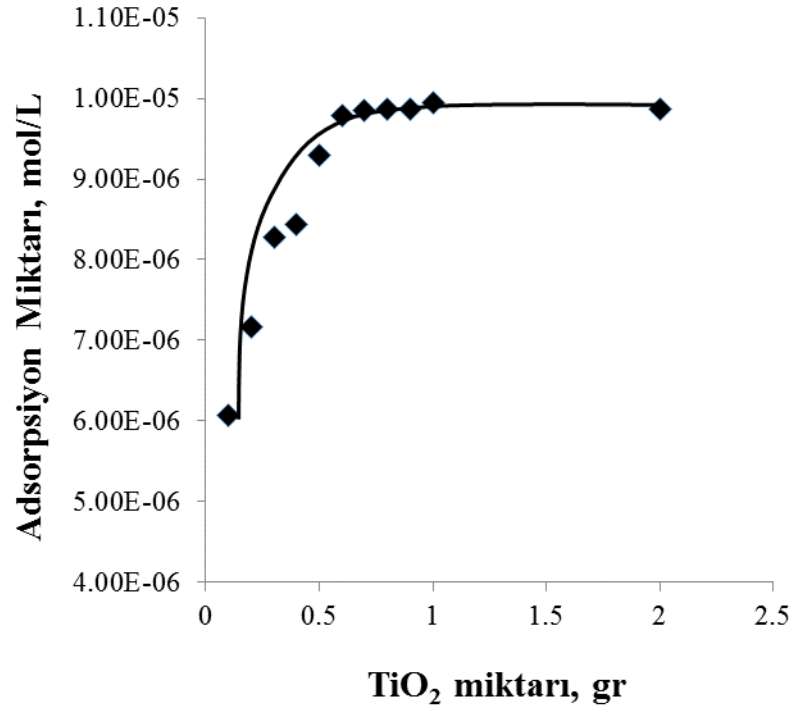
Şekil A.43 : bileşik 7/ TiO_2 (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-0,9-1-2g) DMF’de Adsorpsiyon grafiği ve UV-Vis Spektrumu.



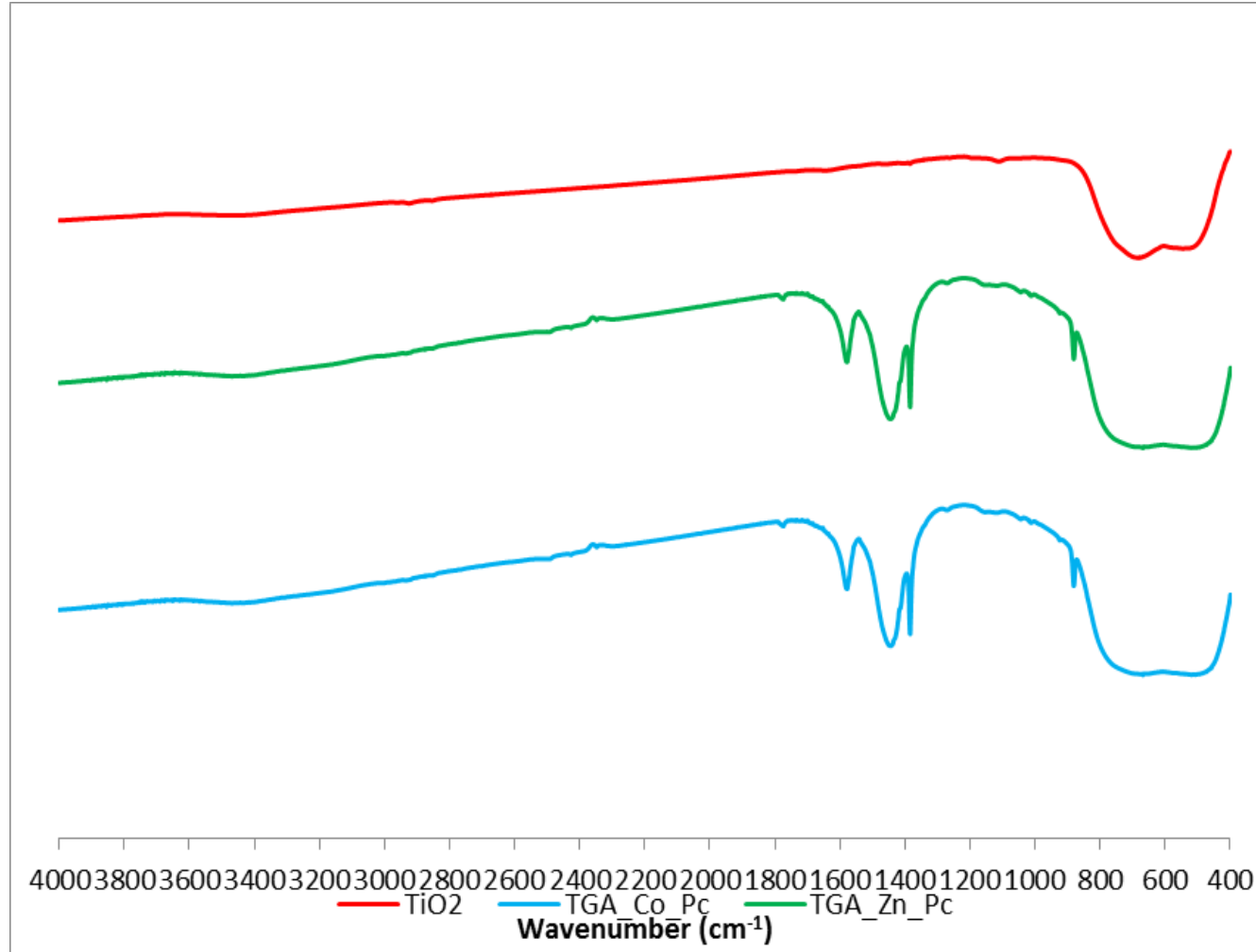
Şekil A.44 : bileşik **8**/ TiO₂ (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-0,9-1-2g) DMF’de Adsorpsiyon grafiği.



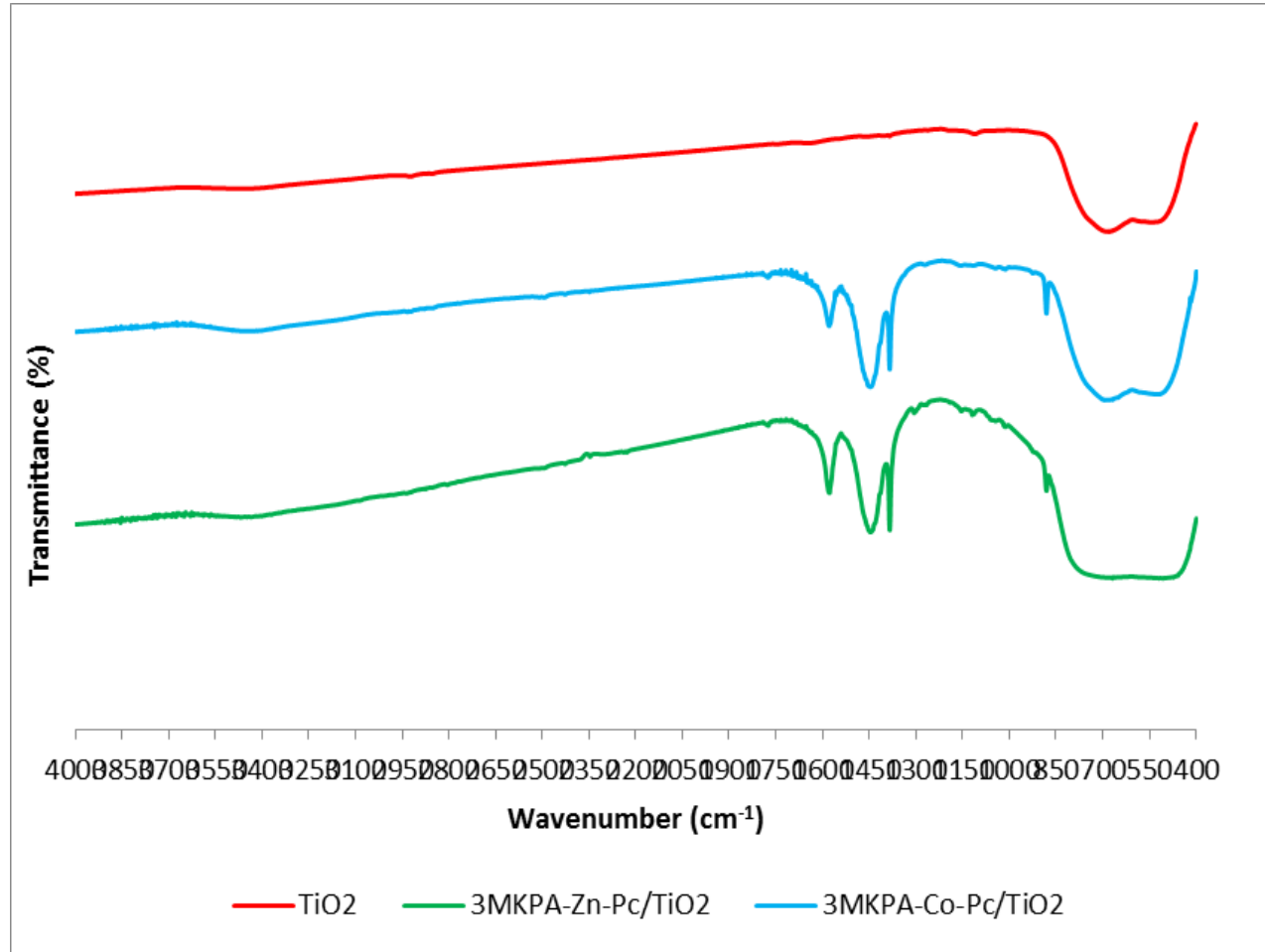
Şekil A.45 : bileşik **9**/ TiO₂ (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-0,9-1-2g) DMF’de Adsorpsiyon grafiği.



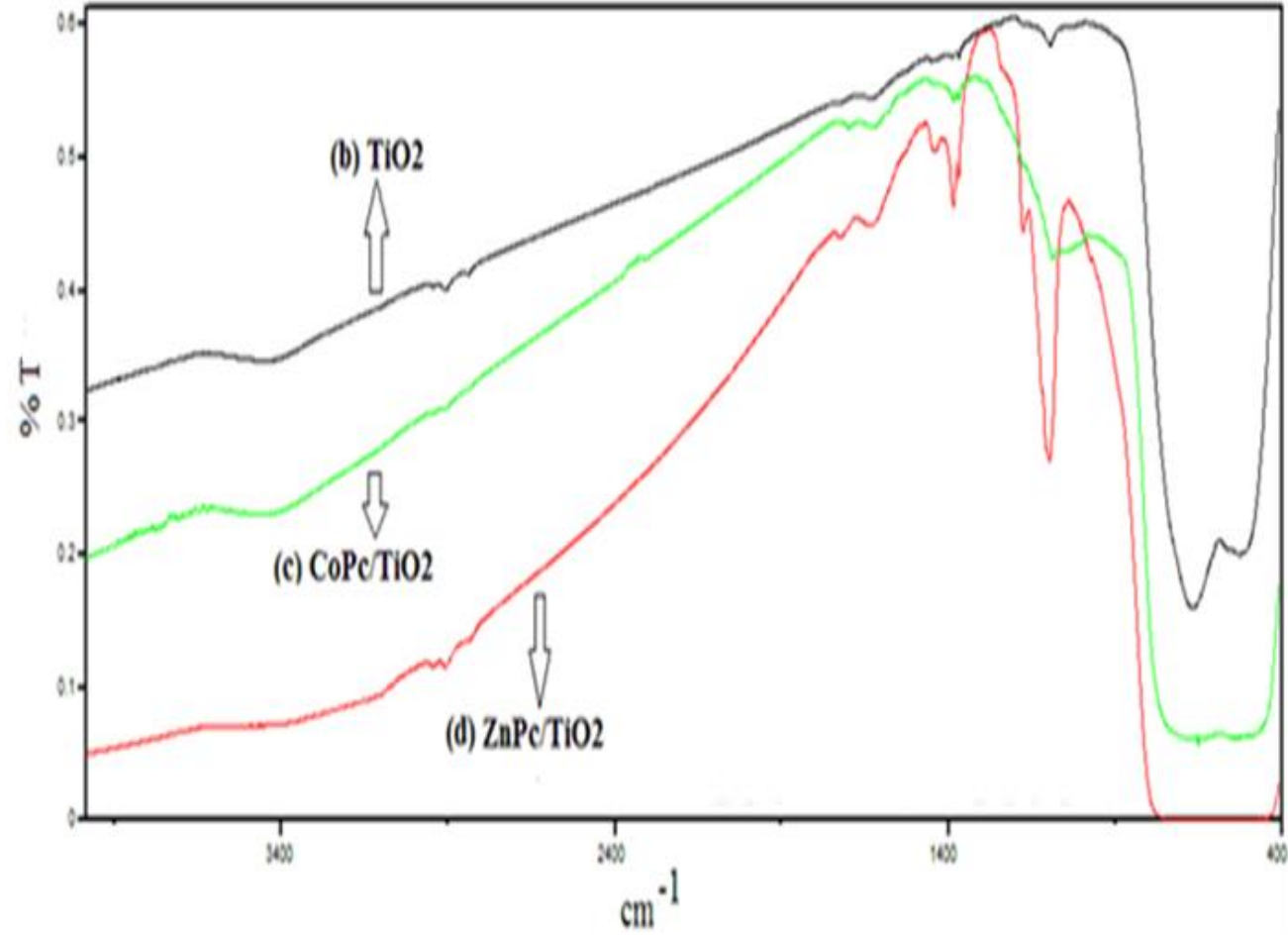
Şekil A.46 : bileşik **10**/ TiO_2 (0.1-0.2-0.3-0.4-0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1-2g) in DMF, Adsorpsiyon grafi ve UV-Vis Spektrumu.



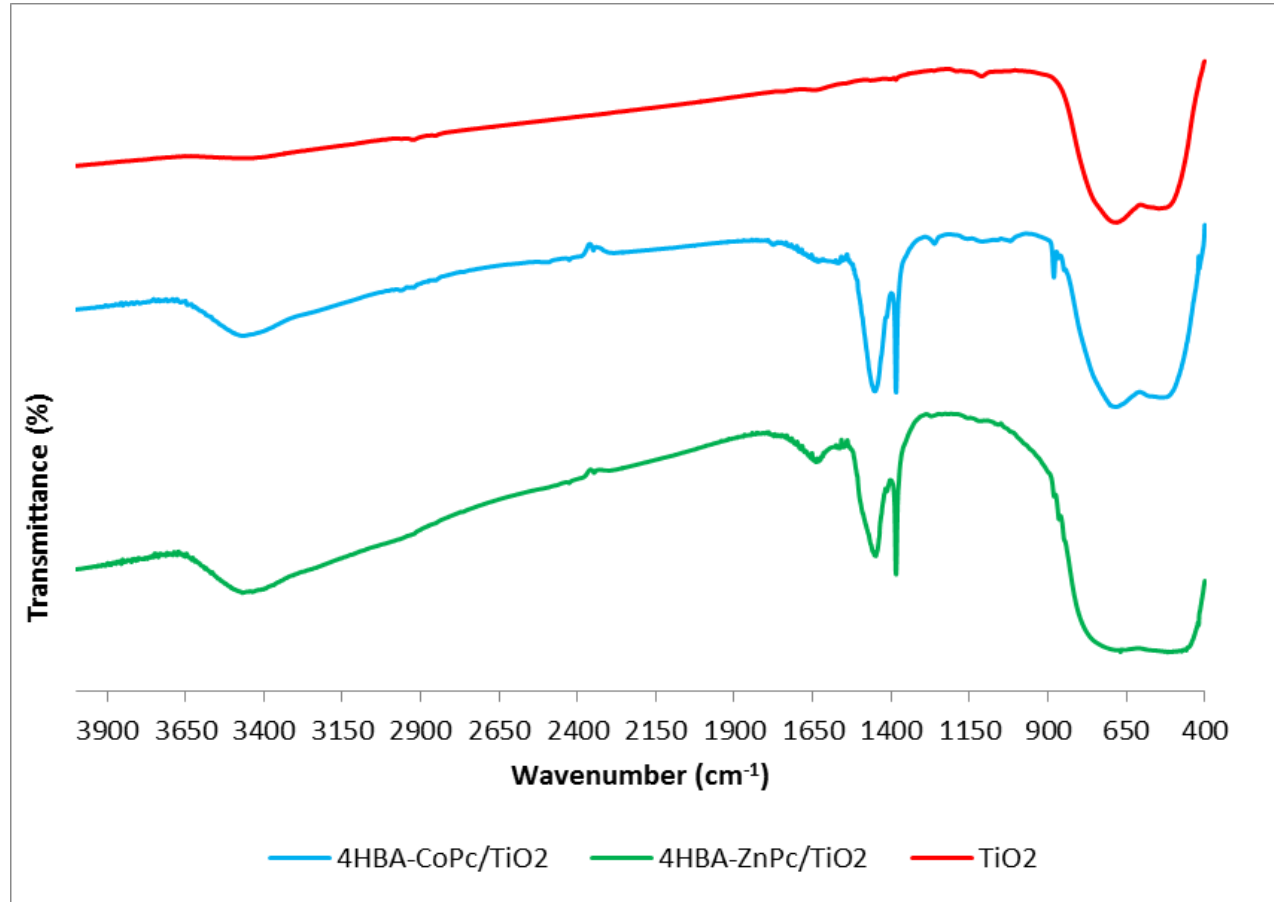
Şekil A.47 : TiO₂, bileşik 13 ve bileşik 14 IR Spektrumları.



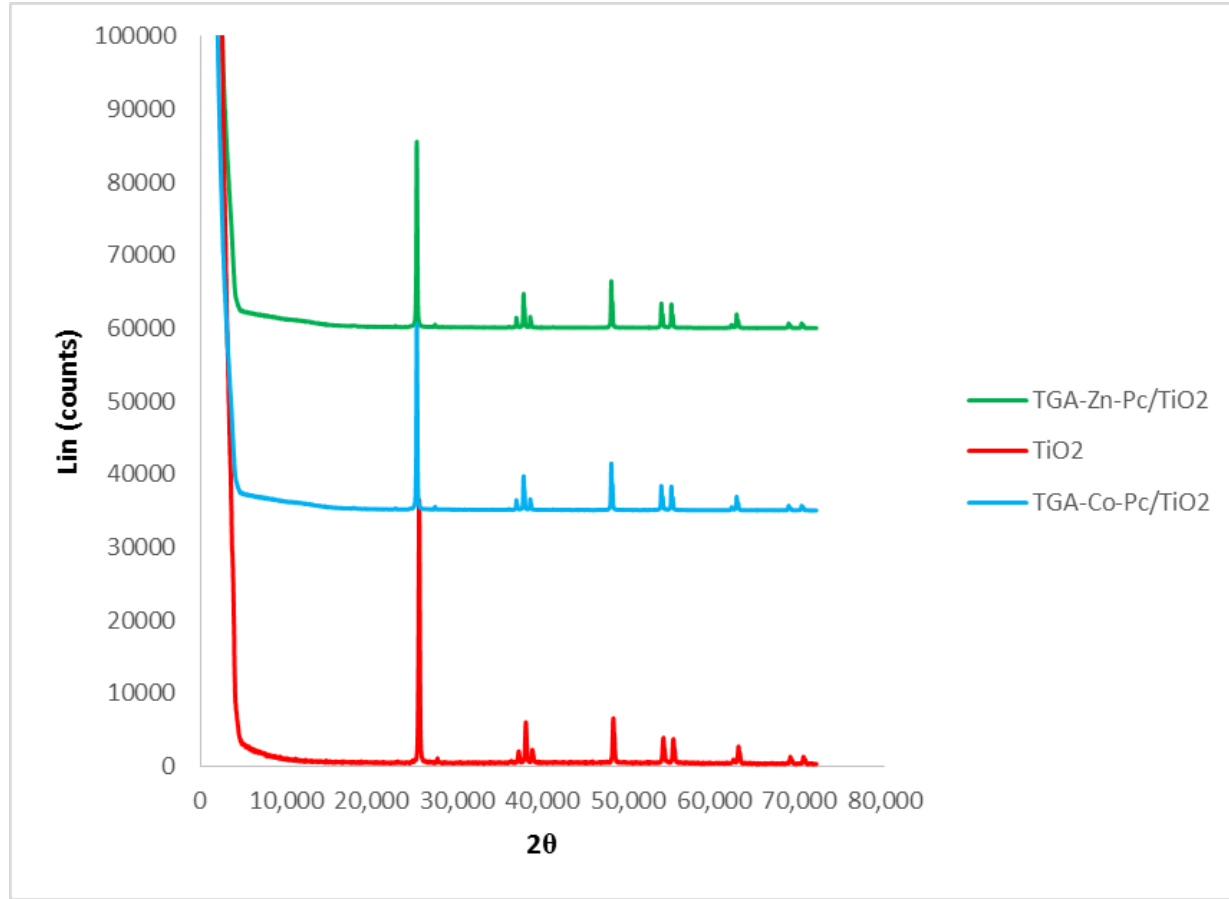
Şekil A.48 : TiO₂, bileşik 15 ve bileşik 16 IR Spektrumları.



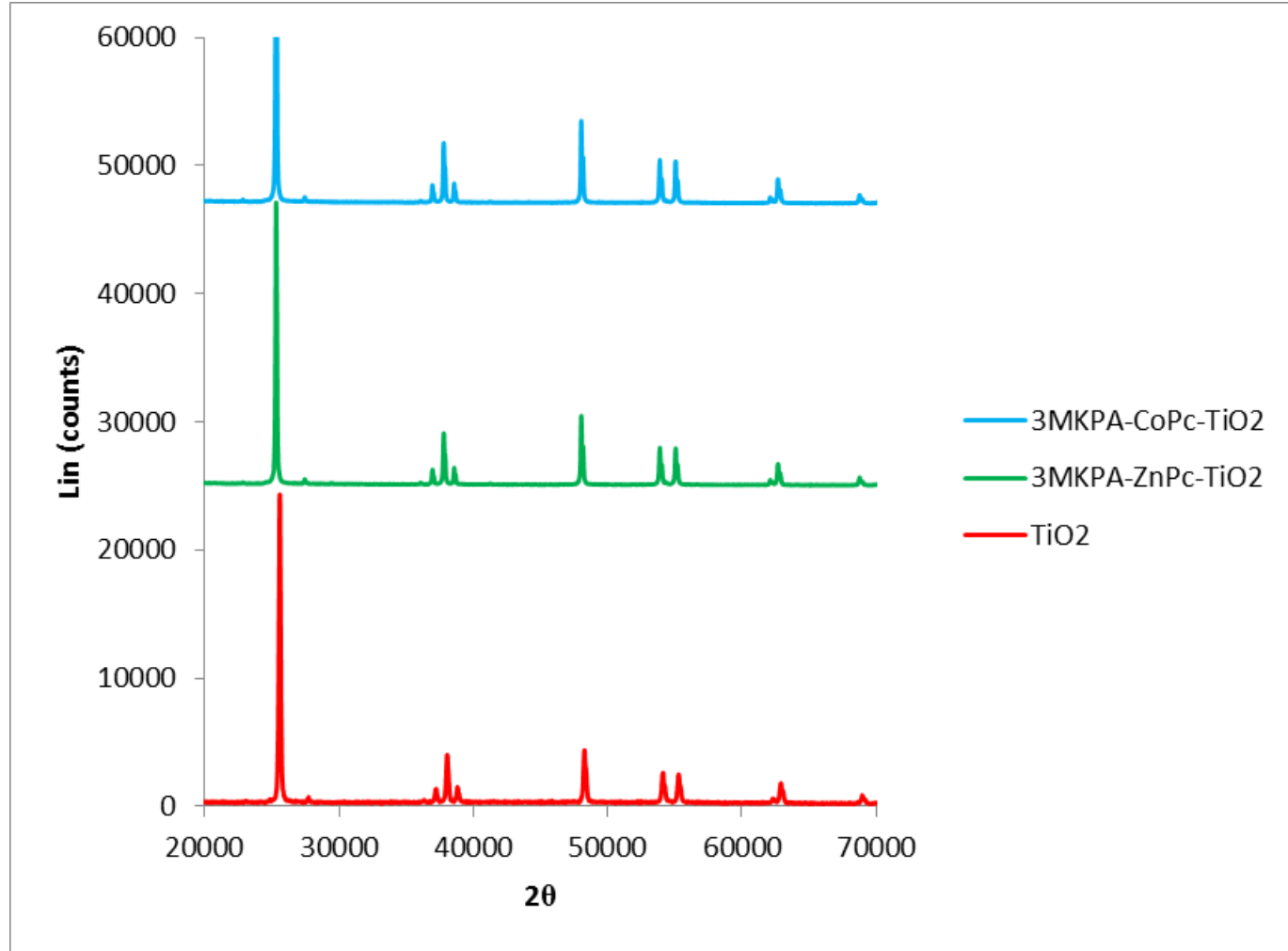
Şekil A.49 : TiO_2 , bileşik 17 ve bileşik 18 IR Spektrumları.



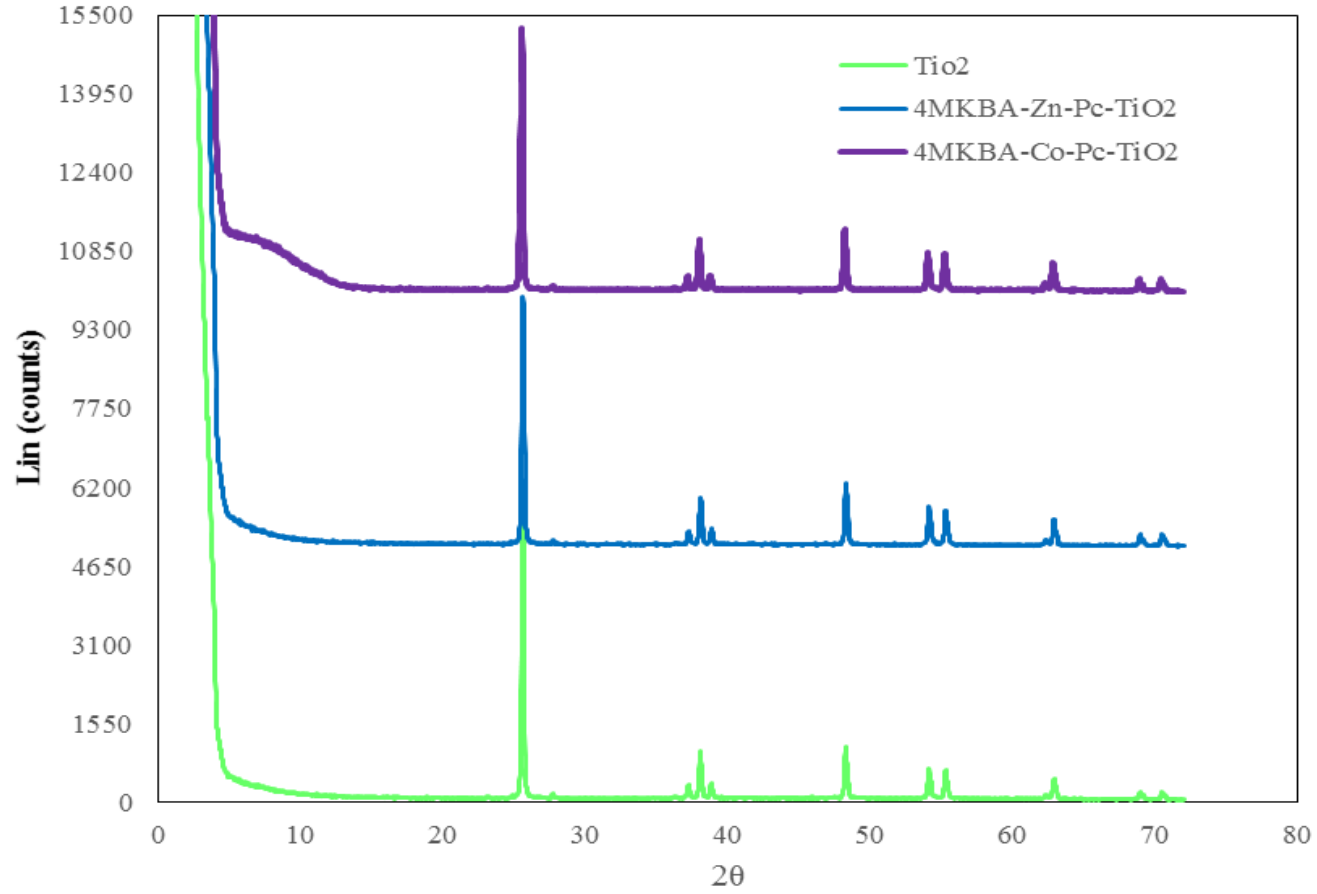
Şekil A.50 : TiO₂, bileşik 19 ve bileşik 20 IR Spektrumları.



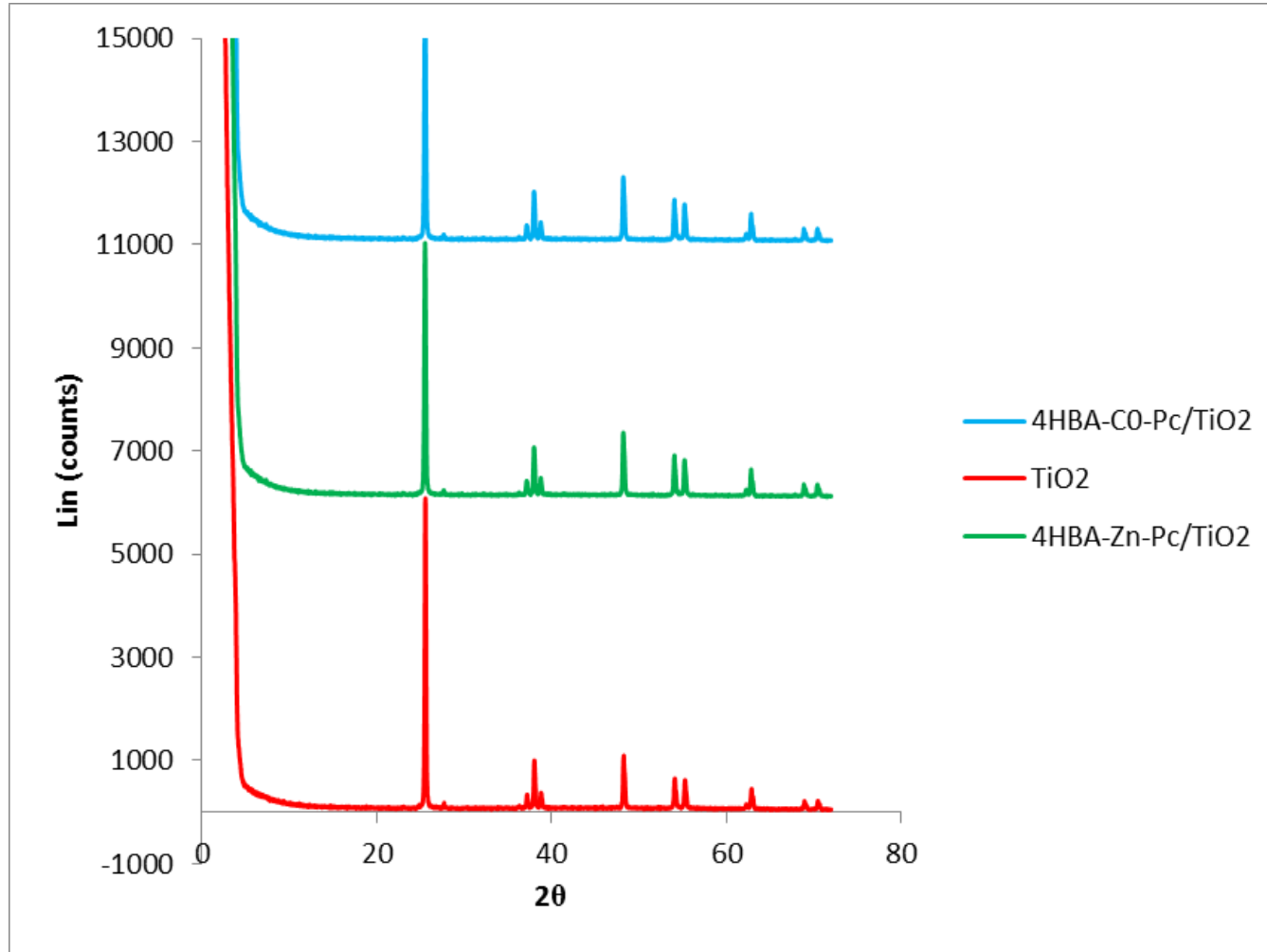
Şekil A.51 : TiO₂, bileşik 13 ve bileşik 14 XRD Spektrumları.



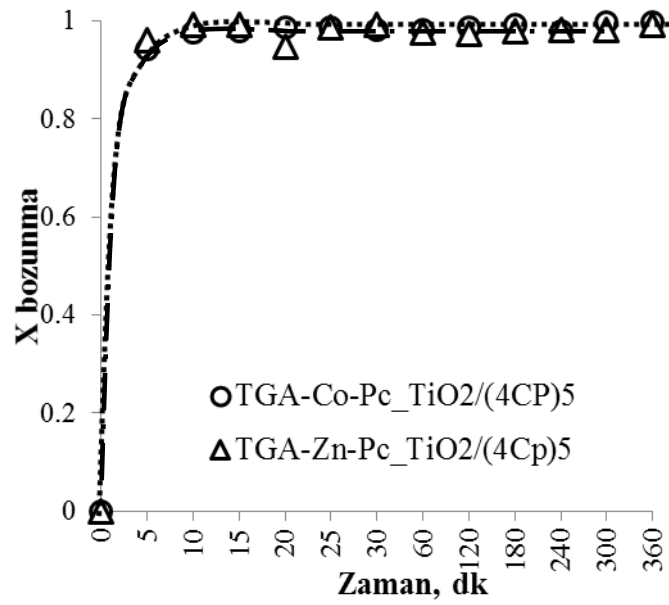
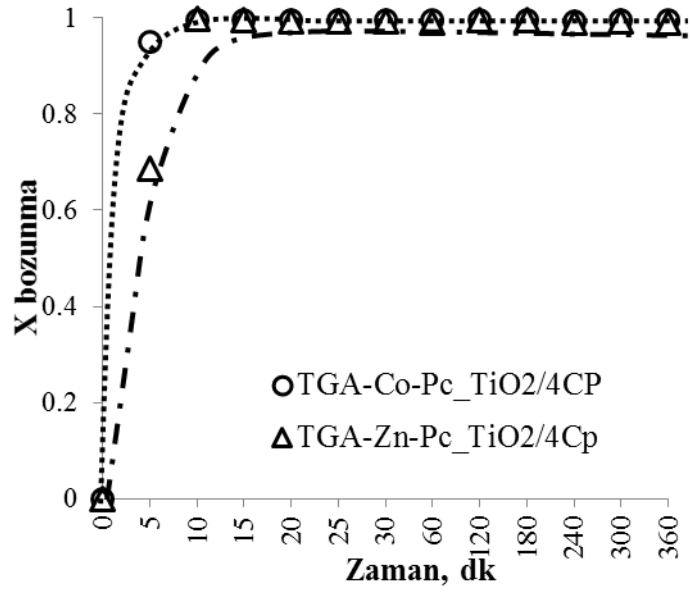
Şekil A.52 : TiO₂, bileşik 15 ve bileşik 16 XRD Spektrumları.



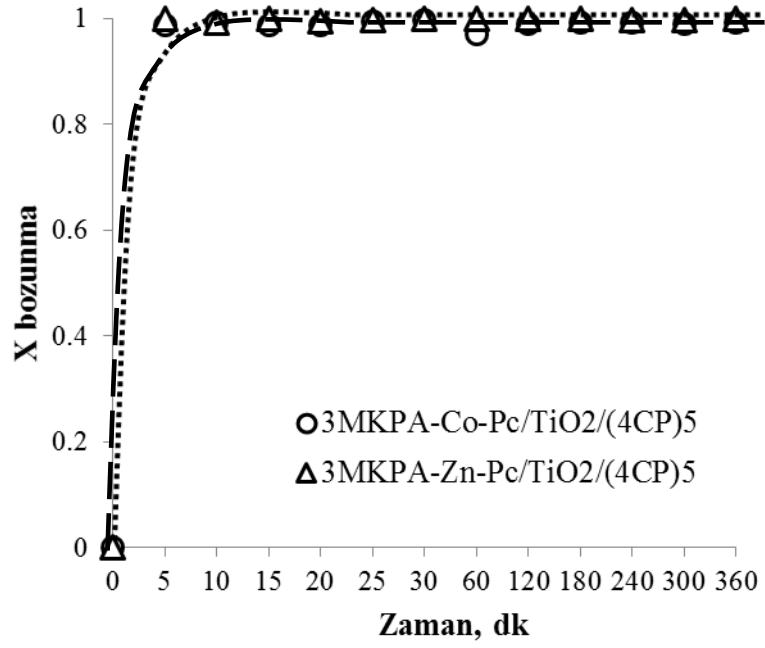
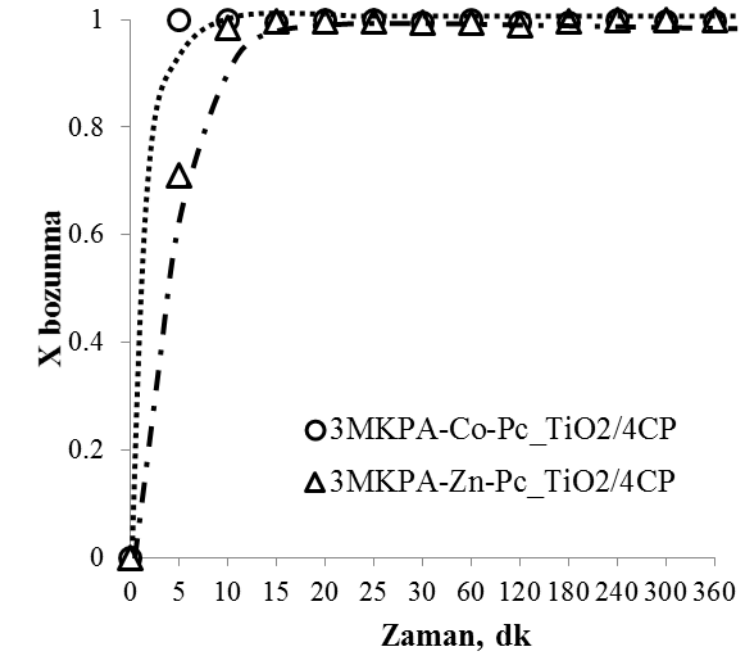
Şekil A.53 : TiO_2 , bileşik 17 ve bileşik 18 XRD Spektrumları.



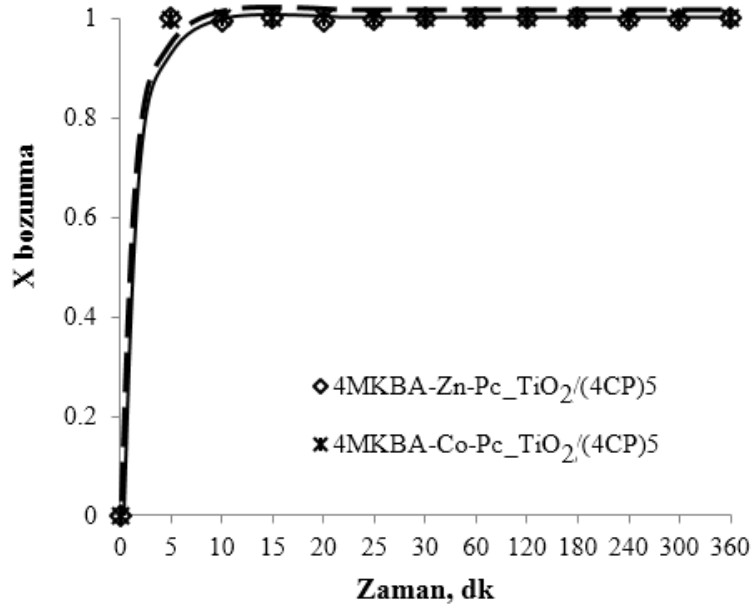
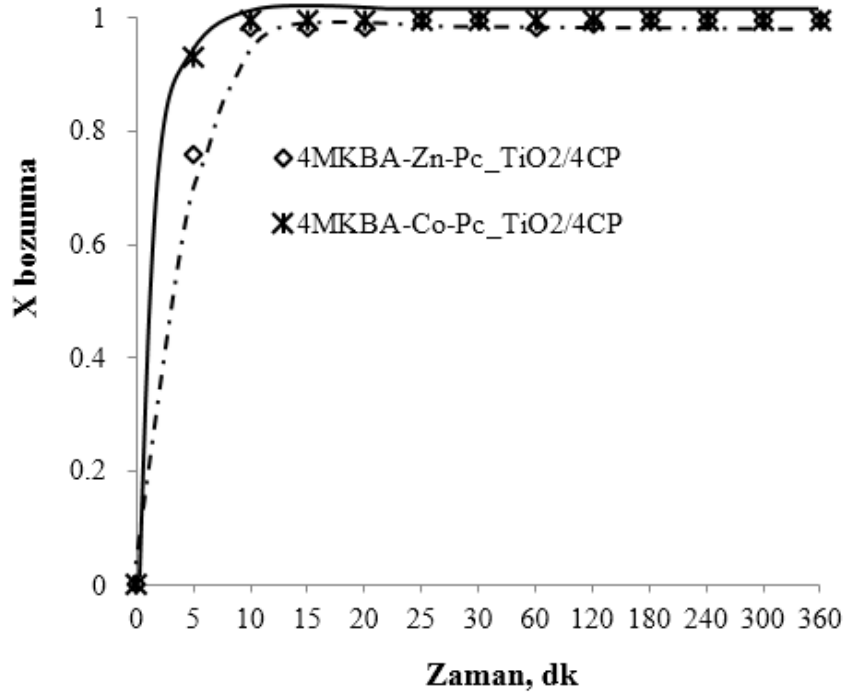
Şekil A.54 : TiO_2 , bileşik 19 ve bileşik 20 XRD Spektrumları.



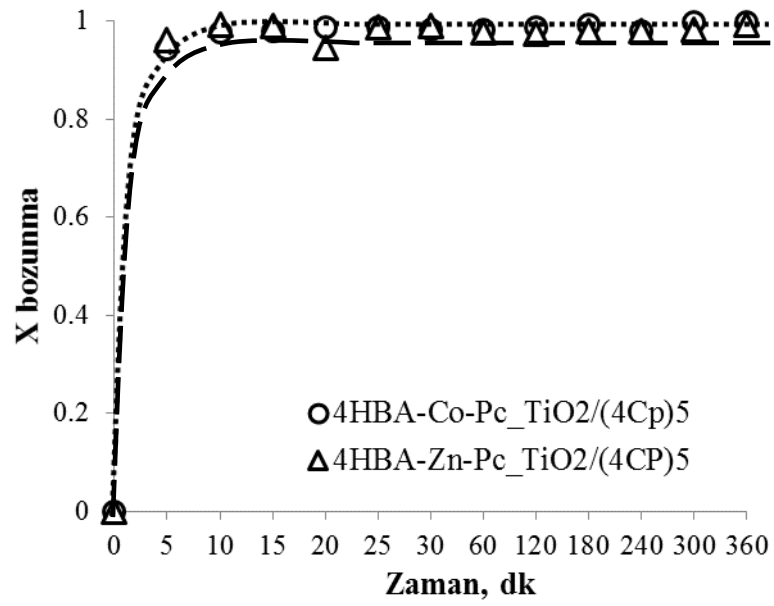
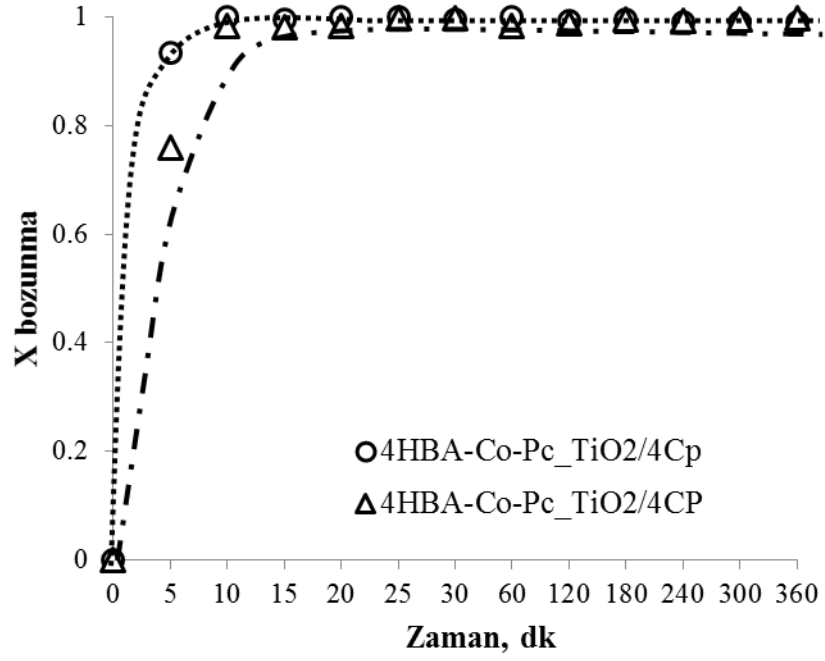
Şekil A.55 : 4-klorofenol'un bileşik 13 ve bileşik 14 ile fotokatalitik bozunması.



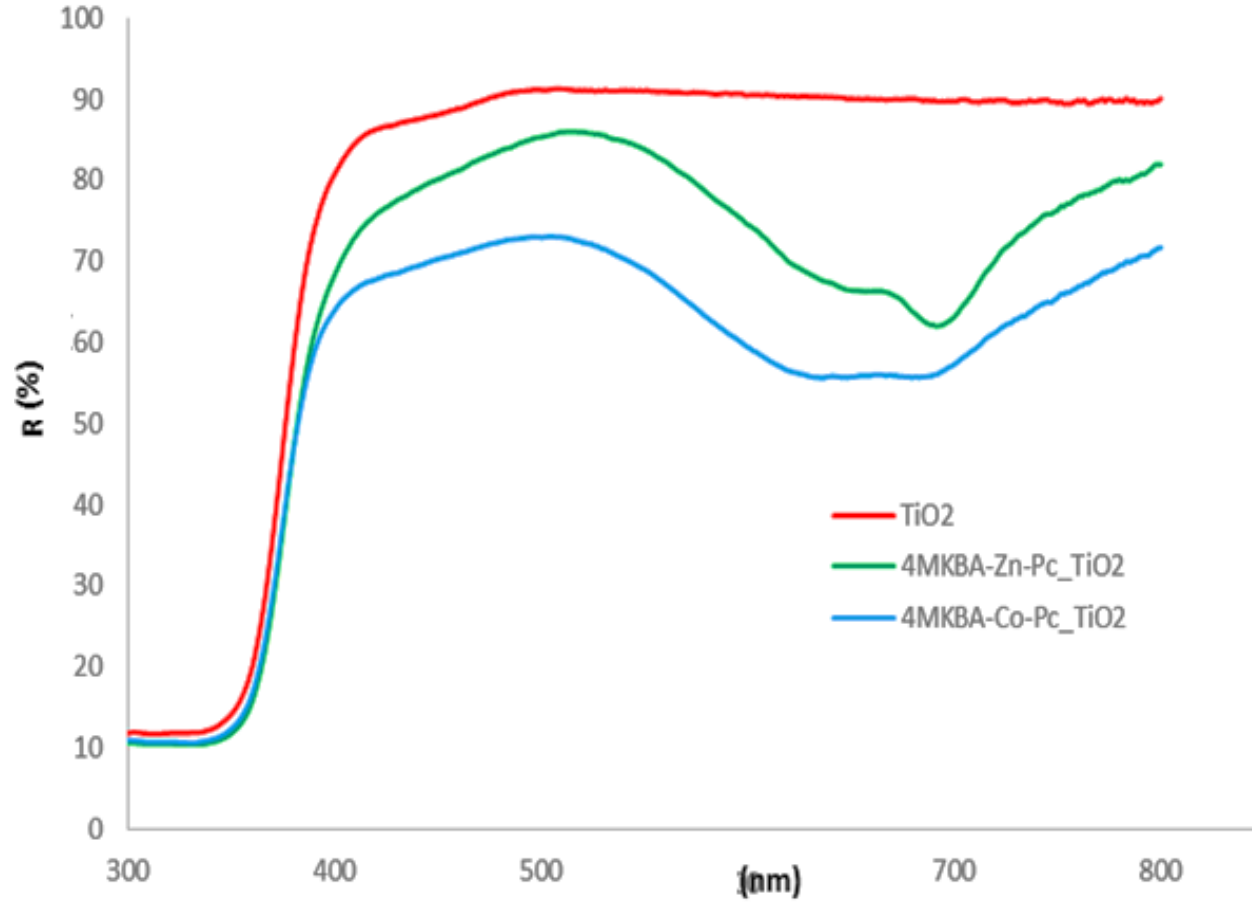
Şekil A.56 : 4-klorofenol'un bileşik 15 ve bileşik 16 ile fotokatalitik bozunması.



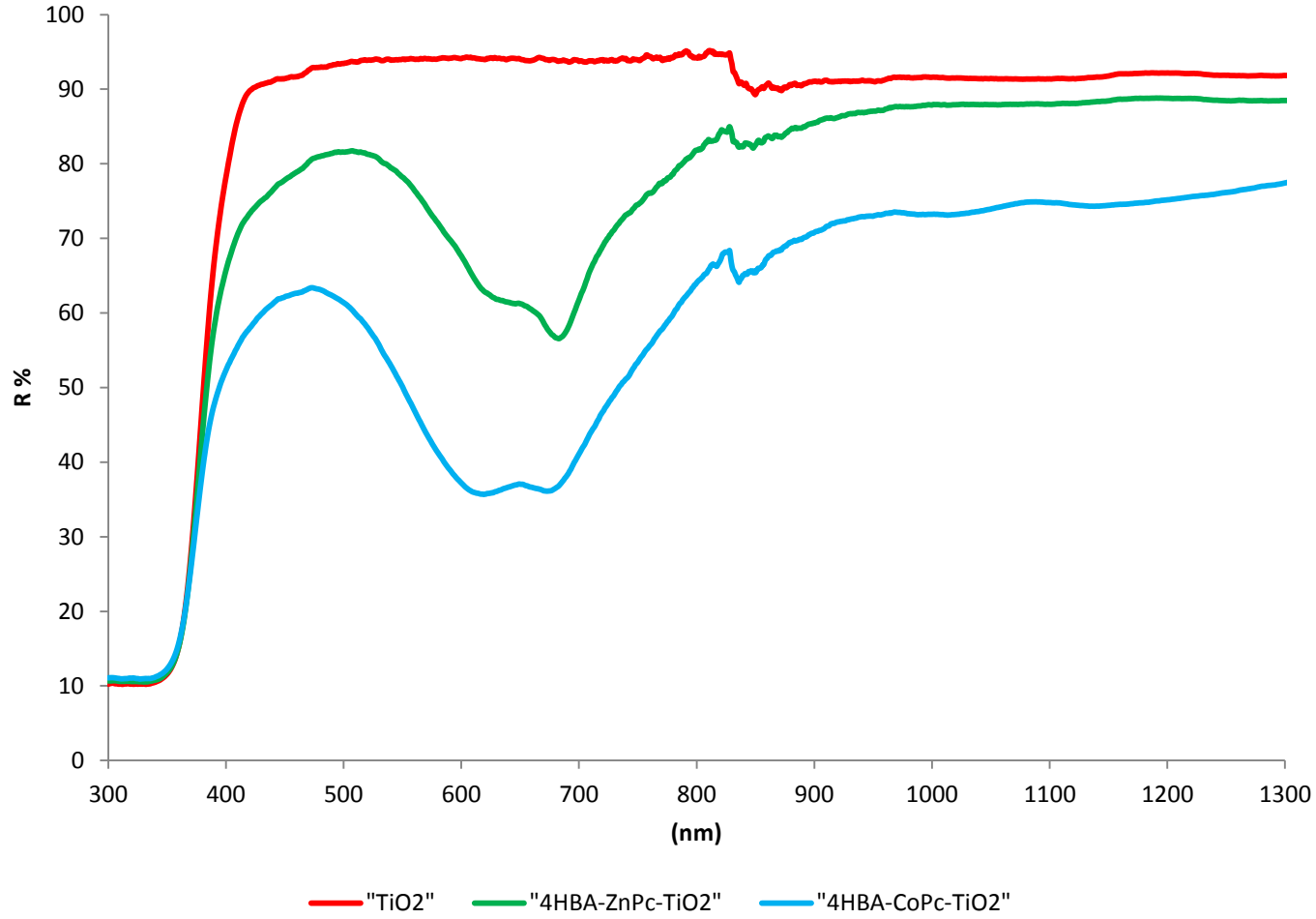
Şekil A.57 : 4-klorofenol'un bileşik 17 ve bileşik 18 ile fotokatalitik bozunması.



Şekil A.58 : 4-klorofenol'un bileşik 19 ve bileşik 20 ile fotokatalitik bozunması.



Şekil A.59 : TiO₂, bileşik 17 ve bileşik 18 DRS Spektrumları.



Şekil A.60 : TiO_2 , bileşik 19 ve bileşik 20 DRS Spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Yaghub MAHMINI

Doğum Yeri ve Tarihi : Gonbad-e Kavous/ Golestan/ İran, 07.06.1976

Adres : Arash Gharbi Cad. Sok 11. Plak 176. Gonbad-e Kavous.Golestan ili.İRAN

Lisans Üniversite : Shahid Beheshti University (National University of Iran), Tehran- Iran, (1995- 2000)

Yüksek Lisans Üniversite : Payam-E-Noor University, Mashhad- Iran, (2001-2004)

Yayın Listesi :

1. Naz Mohammed Agh-Atabay, Metin Tulu, **Yaghub Mahmiani**, Mehmet Somer, BasaranDulger, “FT-Raman, FT-IR, NMR structural characterization and antimicrobial activities of 1,6-bis (benzimidazol-2-yl)- 3,4-dithiahexane ligand and its Hg(II) halide complexes”, *Structural Chemistry* (2008) 19 : 71–80 (www.springerLink.com), doi : 10.1007/s11224-007-9253-z.
2. Naz Mohammed Agh-Atabay, **Yaghub Mahmiani**, Huseyin Cevik, Fahrettin Gucin, Basaran Dulger, “Synthesis,FT-Raman, FT-IR, NMR spectroscopic characterization and antimicrobial activity of new mixed aza-oxo-thia macrocyclic compounds”, *Structural Chemistry* (2008) 19 : 833–842 (www.springerLink.com), doi : 10.1007/s11224-008-9373-0.
3. Naz Mohammed Agh-Atabay, **Yaghub Mahmiani**, Huseyin Cevik, Basaran Dulger, “Synthesis, Raman, FT-IR, NMR spectroscopic data and antimicrobial activity of mixed aza-oxo-thia macrocyclic compounds”, *European Journal of Medicinal Chemistry* 44 (2009) 365-372, (www.sciencedirect.com) doi : 10.1016/j.ejmech.2008.02.038.
4. **Yaghub Mahmiani**, Altuğ Mert Sevim, Ahmet Gül, “Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Under Visible Light by Using TiO₂ Catalysts Impregnated with Co(II) and Zn(II) Phthalocyanine derivatives” *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 321 (2016) 24–32.

