

**Nanometal Kaplı Silika Mikroparçacıkların Ftalosiyaninler
ile Modifikasyonu ve Organik Kirliliklerin Giderilmesindeki
Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi**

Program Kodu: 3001

Proje No: 114Z673

Proje Yürütücüsü:
Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ

Araştırmacı(lar):
Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN

Bursiyer(ler):
Aysun KORKMAZ

HAZİRAN 2016
GAZİANTEP

ÖNSÖZ

Başarıyla sonuçlanan bu çalışmada öncelikle esterik (-COOCH₃) uçlar taşıyan ftalosiyanimler sentezlenerek katı destek olarak seçilen, aminopropiltrietoksilan (APTES) ile amin fonksiyonel hale getirilmiş, SiO₂ mikroparçacığa bağlanmış ve oluşan yapının fotofizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. İkinci olarak literatürde ilk defa silikanın üzeri nanoboyutta altın veya gümüş ile kaplanmış ve amin (-NH₂) fonksiyonel olması için sistamin ile yüzeyi modifiye edilmiştir. Oluşan bu yapının üzerine, proje kapsamında sentezlenen, ester fonksiyonel ftalosiyanimler bağlanarak yeni heterojen fotokatalizör türevleri (SiO₂@Au/Ag-Pc) elde edilmiştir. Elde edilen yapılarından fotokimyasal ölçümler sonucu yüksek singlet oksijen üretim miktarına sahip olan kompozit (SiO₂@Ag-Pc) seçilmiştir. Bu kompozit, bir kartuşa doldurularak fotokatalitik çalışmalarda kullanılmıştır. Böylece aynı ftalosiyanimin türevi hem silikaya doğrudan bağlanarak hem de yüzeyi nanometal ile kaplanmış silikaya bağlanarak katı desteğin ftalosiyanimlerin fotokatalitik aktivitesine etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yine literatürde ilk defa fotokatalitik çalışmalarda kullanılabilir yeni bir düzenek proje ekibi tarafından tasarlanarak kurulmuş olup, bu düzenekten alınan sonuçlar sonraki çalışmalar ve endüstriye yönelik ürün geliştirmek için önemli bir adım olmuştur. Ayrıca katı destek olarak seçtiğimiz silika ucuz olması, kolay ulaşılabilir olması ve modifikasyonunun kolay olması gibi nedenler ile diğer katı destek malzemeler ile kıyaslandığında daha avantajlı durumdadır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında daha düşük madde miktarı ile daha yüksek aktivite elde edildiğinden çalışmamızın birçok fotokatalitik çalışmalara rehber ve birçok alanda uygulanabilir potansiyele sahip olduğu doğrulanmıştır. Buna atık sularda organik kirleticilerin parçalanması veya dönüşümü ve tekstil endüstrisi atıklarında renk giderimi örnek verilebilir.

Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında yürütülen bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: 114Z673) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	6
3.1 Gerekli kimyasal ve sarf malzemelerin alınması.....	6
3.2 Çalışmada kullanılan yeni ftalosiyanın (Pc) sentezi ve karakterizasyonu	6
3.3 Sentezlenen Bileşiklerin (1, 3a, 3b ve 3c) Karakterizasyonu:	11
3.4 Sentezlenen Pc'lerin fotofizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi	16
3.5 Çalışmada kullanılan silikanın modifikasyonu ve nanometaller ile kaplanması	20
3.6 Silikanın Altın nano parçacıklarla kaplanması	25
3.7 Silikanın Gümüş nano parçacıklar ile kaplanması	26
3.8 Altın ve Gümüş nanoparçacıklarla kaplanan silikanın SEM-EDX analizi	27
3.9 Hazırlanan silikanın sentezlenen Pc'ler ile modifikasyonu ve karakterizasyonu	29
3.10 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu.....	34
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	40
5. SONUÇ	51
KAYNAKLAR.....	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1 Singlet oksijen üretiminin Jablonski diyagramı ile özetlenmesi.....	2
Şekil 2. 2 Ftalosiyanın tarafından üretilen singlet oksijenin DPBF molekülünü oksitlemesi	3
Şekil 2. 3 Ftalosiyanın fotobozunmasından elde edilen UV spektrumu.....	4
Şekil 2. 4 Tip II mekanizması.....	4
Şekil 3. 1 a. Fotokimyasal ölçümler için hazırlanan optik masa b. Peristaltik pompa	6
Şekil 3. 2 Proje kapsamında hazırlanan asimetric ftalosiyanın genel sentez şeması.....	7
Şekil 3. 3 1 bileşiğine ait sentez şeması	8
Şekil 3. 4 Sentez deney düzeneği	8
Şekil 3. 5 a. Reaksiyon sonrası elde edilen karışım b. Buzlu suya dökülen karışım.....	8
Şekil 3. 6 Reaksiyon sonrası elde edilen ürün	9
Şekil 3. 7 Kristallendirme sonrası elde edilen ürün	9
Şekil 3. 8 Sentezlenen yeşil renkli metali ftalosiyanın	10
Şekil 3. 9 Ftalosiyanın kolon kromatografisi ile saflaştırma düzeneği	11
Şekil 3. 10 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait DMSO'da ve Kloroform'da UV-vis. spektrumları	12
Şekil 3. 11 Beer Lambert Kuralının 3b Bileşiğine Uygulanması	13
Şekil 3. 12 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait IR Spektrumları	14
Şekil 3. 13 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait IR Spektrumları	15
Şekil 3. 14 1 ve 3b Bileşikleri İçin Elde Edilen Kütle Spektrumu.....	15
Şekil 3. 15 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin kloroform ve DMSO'da alınan Standartlaştırılmış Absorpsiyon, Emisyon ve Uyarılma spektrumları.....	17
Şekil 3. 16 3a bileşiğinin singlet oksijen ölçüm grafiği.....	19
Şekil 3. 17 3b bileşiğinin singlet oksijen ölçüm grafiği.....	20
Şekil 3. 18 3c bileşiğinin singlet oksijen ölçüm grafiği.....	20
Şekil 3. 19 Silika jelin HCl ile aktifleştirilmesi	21
Şekil 3. 20 Silika jelin Pirana ile aktifleştirilmesi	21
Şekil 3. 21 HCl ve Pirana ile aktifleştirilen silikanın FT-IR (ATR) da spektrumu	22
Şekil 3. 22 Aktif hale getirilen silikanın IR –Pelet ile alınan spektrumu.....	22
Şekil 3. 23 APTES ile modifiye edilen silika jelin FT-IR(pelet) spektrumu	23
Şekil 3. 24 SiO ₂ , SiO ₂ -HCl ve SiO ₂ -HCl+aptes ait FT-IR spektrumları	24
Şekil 3. 25 Aktifleştirilen silikanın APTES ile modifikasyonun şematik gösterimi	24
Şekil 3. 26 Farklı miktarlarda altın ile kaplanan silisyum örnekleri.....	25
Şekil 3. 27 Silikanın altın nano parçacıklarla kaplanması.....	25
Şekil 3. 28 Farklı miktarlarda gümüş ile kaplanan silisyum örnekleri.....	26
Şekil 3. 29 Silikanın Gümüş nano parçacıklarla kaplanması.....	26
Şekil 3. 30 Saf silikanın SEM görüntüleri ve EDX analizi	27
Şekil 3. 31 SEM Mapping görüntüsü: 4 gr SiO ₂ +0.1 gr Ag A.SiO ₂ &Ag B.Gümüş C.Oksijen D.Silisyum	28
Şekil 3. 32 4 gr SiO ₂ +0.1 gr Ag SEM görüntüleri EDX analiz sonuçları	28
Şekil 3. 33 4 gr SiO ₂ +0.2 gr Au A.SiO ₂ &Au B.Gümüş C.Oksijen D.Silisyum.....	29
Şekil 3. 34 4 gr SiO ₂ +0.2gr Au SEM görüntüleri EDX analiz sonuçları	29
Şekil 3. 35 HCl ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu.....	30
Şekil 3. 36 HCl ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu.....	30
Şekil 3. 37 Modifiye edilen silikaların XRD spektrumu	31
Şekil 3. 38 Pirana ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu	32
Şekil 3. 39 Pirana ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyon	32
Şekil 3. 40 Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu	32
Şekil 3. 41 Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonunun şematik özeti	33
Şekil 3. 42 Modifiye edilen silikaların IR spektrumu	33
Şekil 3. 43 Modifiye edilen silikaların IR spektrumu	34
Şekil 3. 44 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu.....	35

Şekil 3. 45 Gümüş nanoparçacıklarla kaplı silikalara sistamin bağlanması	35
Şekil 3. 46 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu.....	36
Şekil 3. 47 Gümüş nanoparçacıkların ftalosiyanın ile modifiye edilmesi	36
Şekil 3. 48 Gümüş kaplı silikaların ftalosiyanın ile modifikasyonunun XRD analiz spektrumu	37
Şekil 3. 49 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu.....	37
Şekil 3. 50 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu.....	38
Şekil 3. 51 Altın nanoparçacıklarla kaplı silikalara sistamin bağlanması	38
Şekil 3. 52 Altın nanoparçacıklarla kaplı silikaların ftalosiyanın ile modifikasyonu	38
Şekil 3. 53 Ftalosiyanın ile kaplanan silikaların XRD spektrumu	39
Şekil 4. 1 Batch yönteminde kullanılan deney düzeneği	40
Şekil 4. 2 Orange G çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasından sonra elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları	42
Şekil 4. 3 Orange G çözeltisinin kalibrasyon eğrisi.	42
Şekil 4. 4 Hazırlanan fotokatalizörlerin fotokatalitik performanslarının karşılaştırması.	43
Şekil 4. 5 Şekil 5. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.	44
Şekil 4. 6 Düzeneğin deney sırasındaki fotoğrafı.	45
Şekil 4. 7 Metil oranj çözeltisinin her bir giderimden sonraki renk değişimleri.	46
Şekil 4. 8 Kullanılan çözeltilerin ve her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerin UV-Vis absorbans spektrumları	47
Şekil 4. 9 Metil oranj ve 4-klorofenol için çizilen kalibrasyon eğrileri.....	48
Şekil 4. 10 SiO ₂ @Ag-Pc fotokatalizörün orange G, metil oranj ve 4-klorofenol için giderim sayısına bağlı olarak elde edilen parçalanma yüzdeleri.	49
Şekil 4. 11 Hazırlanan heterojen katalizörün tekrar-tekrar kullanılması sonrasında elde edilen fotokatalitik performanslarının karşılaştırılması.	50

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3. 1 3a, 3b ve 3c Bileşiklerin UV-vis. Spektrumundan Elde Edilen Değerler.....	12
Tablo 3. 2 3a, 3b ve 3c Bileşiklerinin IR Spektrumundan Elde Edilen Değerler.....	14
Tablo 3. 3 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait MALDI TOF MS Analiz Sonuçları.....	15
Tablo 3. 4 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait Teorik ve Bulunan Elementel Analiz Sonuçları....	16
Tablo 3. 5 Ftalosiyanın bileşiklerinin farklı çözücü içerisindeki spektral parametreleri.....	18
Tablo 3. 6 Ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde fotofizikokimyasal parametreleri	19
Tablo 4. 1 Her bir giderimden sonra hesaplanan %parçalanma değerleri.....	50

ÖZET

Bu çalışmada genel olarak, silika mikroparçacık üzeri altın veya gümüş ile nanoboyutta kaplanıp, hazırlanan bu katı destek malzeme yüzeyine sentezlenen yeni ftalosiyanimler (MPcs) bağlanarak heterojen ve tekrar-tekrar kullanılabilir ftalosiyanim bazlı fotokatalizörlerin geliştirilmesi üzerine durulmuştur. Ayrıca katı destek üzerine bağlanmış ftalosiyanimlerden bir kartuş hazırlanarak bu kartuşun da içinde yer aldığı fotokatalitik çalışmalar için proje ekibi tarafından tasarlanan yeni bir düzenek kurulmuştur.

Bu proje kapsamında yapılan çalışmaları şöyle özetleyebiliriz: Çalışmada β -konumlarında hacimli esterik gruplar (-COOCH₃) içeren asimetric ftalosiyanimler uygun metal tuzlarının (MgCl₂, ZnCl₂ ve GaCl₃) varlığında sentezlenmiştir. Bu yeni ftalosiyanimlerin karakterizasyonundan sonra fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri yapılarak aralarından singlet oksijen üretim miktarı yüksek olan ftalosiyanimler seçilmiştir. Diğer taraftan katı destek için kullanılan silika mikroparçacıklar ilk olarak -NH₂ fonksiyonel grubu taşımaları için modifiye edilmiş, ikinci olarak ise aynı boyuttaki silika mikroparçacıkların yüzeyi altın veya gümüş ile nanoboyutta kaplanmış ve karakterize edilmiştir. Nanometal yüzeyi sistamin ile modifiye edilerek bu katı destek yüzeyinin de -NH₂ fonksiyonel olması sağlanmıştır. Daha sonra yüksek singlet oksijen üretim miktarına sahip ftalosiyanimler esterik uçlarından (-COOCH₃) amin (-NH₂) fonksiyonel gruplu silika mikroparçacığa bağlanmış ve bağlanan silikanın ftalosiyanimlerin singlet oksijen üretim miktarına katkısı incelenmiştir. Ayrıca aynı ftalosiyanim türevi esterik uçlarından (-COOCH₃) amin (-NH₂) fonksiyonel nanometal kaplı silika mikroparçacığa bağlanarak nanometal kaplı silika mikroparçacığın aynı ftalosiyanimlerin singlet oksijen üretim miktarına katkısı incelenmiştir. Singlet oksijen üretim miktarı yüksek olan kompozitler seçilerek bir kartuş hazırlanmış ve ilk defa grubumuzca tasarlanan bir düzenek kullanılarak atık sulardaki organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılmıştır. Yaptığımız bu fotokatalitik çalışmalarda organik kirleticilere örnek olarak 4-klorofenol, orange-G ve metil orange kimyasalları kullanılmıştır.

Proje kapsamında elde edilen sonuçlar ile iki adet uluslar arası ve üç adet ulusal bildiri sunulmuştur. Diğer taraftan proje sonuçlarının uluslararası bilimsel ortamla paylaşılması için bir adet makale uluslararası indeksli bir dergiye sunulmuş olup ikinci makalenin yazımı yapılmaktadır ve fotokatalitik işlemler için proje kapsamında kurulan düzenek için patent başvurusu yapılacaktır. Ayrıca projede bursiyer olarak bir adet yüksek lisans öğrencisi çalıştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanimler, nanometal, fotokatalizörler, singlet oksijen, fotoboşunma.

ABSTRACT

The general purpose of this work was to develop phthalocyanine-based recyclable and heterogeneous photocatalysts with immobilization of novel synthesized phthalocyanines on solid support silica microparticles coated with gold or silver nanoshell. In addition it was intended to prepare a cartridge with phthalocyanines bonded on the solid support and to establish a new mechanism designed for photocatalytic studies.

The works carried out under this project can be summarized as follows: In this study tetraperiferal phthalocyanines contain both bulky esteric groups (-COOCH₃) and functional -SH groups on β -positions were synthesized in the presence of corresponding metal salts (MgCl₂, ZnCl₂ and GaCl₃). After characterization novel phthalocyanines which have the high singlet oxygen production were chosen by measuring the photophysical and photochemical properties. On the other hand, initially silica microparticles used for the solid support were modified to bear the -NH₂ functional groups, then the surface of the same size silica microparticles were coated with gold or silver nanoshell and were characterized. Next, the esteric groups (-COOCH₃) of phthalocyanines having the high amount of singlet oxygen production were bonded to amine functional groups (-NH₂) on the silica microparticle and the contribution of the bonding of phthalocyanines on silica, the singlet oxygen production amount were examined. In addition, the same phthalocyanine derivatives were bounded covalently to the nanometal coated silica microparticles with -SH functional groups and the contribution of the nanometal coated silica on the singlet oxygen production amount of the phthalocyanines were examined. A cartridge was prepared by selecting composites producing high amounts of singlet oxygen and used for the apparatus designed by our group was used for the removal of organic pollutants in water for the first time. In this study, 4-chlorophenol methyl orange and orange-G chemicals were used as examples for organic pollutants for the photocatalytic measurements.

In our study, with the decomposition of organic pollutants or their conversion into harmless forms which is harmful for human health and environment were aimed to obtain cleaner and habitable environment, and to contribute the reducing our country's dependence on foreign sources. In addition, two international and there national absract were published from this Project, one article was submitted to international journal and scholarships was given to a graduate student during the Project.

Keywords: Phthalocyanines, nanometal, photocatalysts, singlet oxygen, photodegradation

1.GİRİŞ

Katalizör olarak ucuz ve kolaylıkla temin edilebilir malzemelerin kullanılması, kimyasal işlemlerin ekonomisi açısından büyük rol oynamaktadır. Termal olarak kararlı, kolay ulaşılabilir ve düşük maliyetli olmalarından dolayı ftalosiyanimler bu açıdan oldukça büyük ilgi çekmektedir. Ftalosiyanimlerin fotokatalitik açıdan en önemli özelliği ışık varlığında temel hal moleküler oksijenden oksidatif işlemler için önemli bir parametre olan reaktif singlet oksijen üretme yeteneklerinin olmasıdır. Yapılan çalışmalara bakıldığında ftalosiyanimlerin varlığında gerçekleşen çoğu fotokatalitik reaksiyon homojen ortamda gerçekleşmekte ve bu da ftalosiyanimlerin geri kazanılmasını güçleştirmektedir. Bu durumu önlemek için ftalosiyanimlerin katı bir yüzeye bağlanması, katalizörün geri kazanılması ve tekrar kullanılması amacı ile yapılmaktadır. Homojen katalizörleri heterojen katalizörlere çevirmek için çok farklı destek malzemeleri ve ftalosiyanimlerin bu katı desteklere bağlanma şekilleri mevcuttur. İnorganik bir yüzeye katalizörün kovalent bağlanması sadece katalizörün iyi bir şekilde geri dönüşümünü sağlamaz aynı zamanda katalitik açıdan desteğin minimum etkilenmesini de sağlamaktadır.

Çok çeşitli inorganik destek malzemeleri arasında, silika jel geniş yüzey alanına sahip olması, mükemmel dayanıklılığı (termal ve mekanik), kolay ulaşılabilir olması, ekonomik olması ve organik veya organometalik türler ile yüzeyinin modifiye edilebilir olmasından dolayı özellikle tercih edilmektedir. Bundan dolayı yaptığımız bu çalışmada sentezlenecek yeni ftalosiyanimler için katı destek olarak silika jel kullanılmış ve silika jelin varlığının ftalosiyanimlerin fotokatalitik aktivitesine katkısı araştırılmıştır. Daha sonra literatürde ilk defa silika jel üzeri nanoyutta metaller ile kaplanarak aynı ftalosiyanimler bu yüzeye de bağlanmış ve böylece nanometaller ile kaplamanın ftalosiyanimlerin fotokatalitik aktivitesine etkisi de tespit edilmiştir. Ayrıca projede ekibimiz tarafından tasarlanan ve hazırlanan malzemelerin fotokatalitik aktivitesinin araştırılmasında kullanılan yeni bir düzenek kurulmuştur.

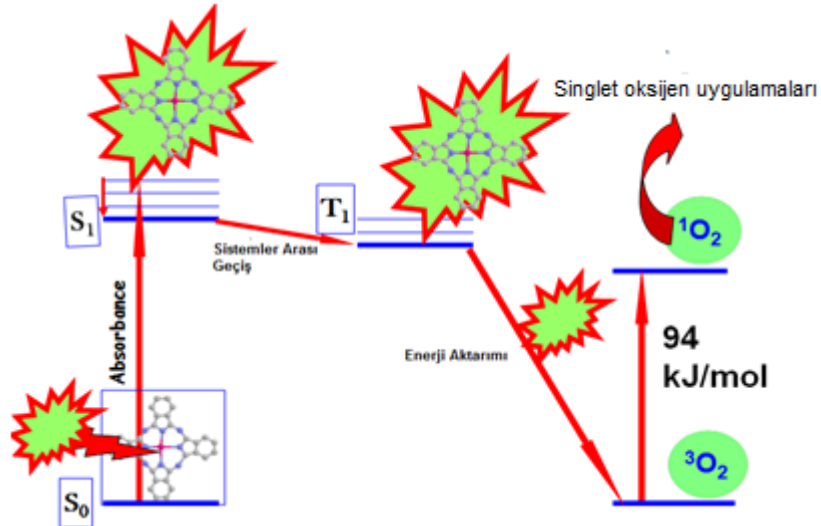
Bu proje kapsamında ulaşılan sonuçlar literatüre yeni katkılar sağlayarak bizim için sonraki projelerde bir basamak niteliğinde olacaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

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

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

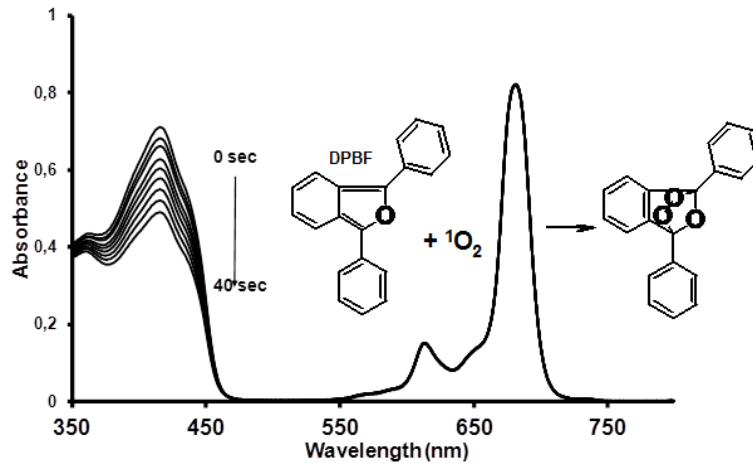
Işığın absorpsiyonunun sebep olduğu fiziksel ve kimyasal değişimler fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalar olarak bilinmektedir. Temel haldeki (S_0) bir molekül ışığı absorpladığı zaman, Jablonski diyagramında görüldüğü gibi (Şekil 2.1), uyarılarak daha yüksek enerjili bir üst orbitale (S_1) geçmektedir. Çözelti ortamında uyarılmış moleküllerin ömrü çarpışmadan dolayı oldukça kısadır ve bu yüzden moleküller titreşimsel durulma (VR) ile S_1 konumun ilk basamağına dönmektedirler.



Şekil 2. 1 Singlet oksijen üretiminin Jablonski diyagramı ile özetlenmesi

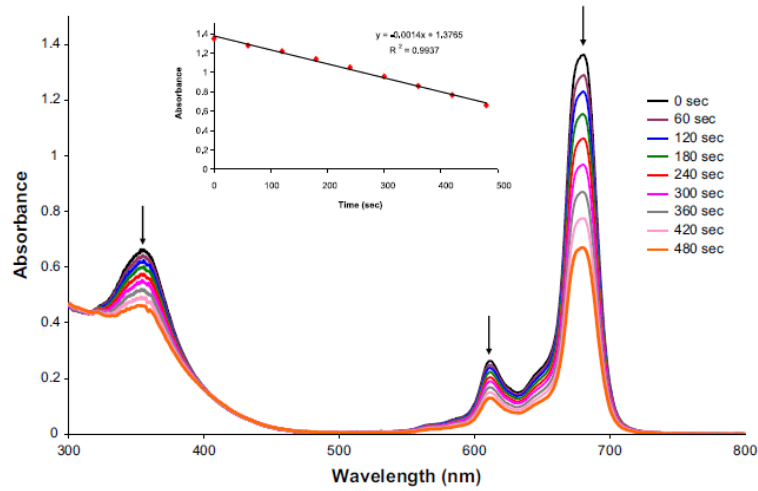
Uyarılmış moleküller S_1 basamağından ışık yayarak (floresans, F) veya enerjilerini ısı olarak çevreye vererek iç dönüşümle (IC) durulmaya uğramaktadır. Bazı uyarılmış moleküller sistemler arası geçiş (ISC) ile uyarılmış triplet basamağına (T_1) geçmektedirler. Burada

enerjileri yüksek olan moleküller fotoalgılama (PS) yolu ile enerjilerini diğer moleküllere aktararak veya enerjilerini ışık olarak salarak (fosforesans, P) temel hallerine (S_0) dönmektedirler [3]. Böylece ftalosiyanın ışığa maruz bırakılması ile üretilen singlet oksijen bu moleküllerin fotokatalitik çalışmalarda veya fotodinamik terapide (PDT) kullanılmasına imkan vermektedir. Fotofiziksel çalışmalar floresans ile triplet kuantum verimleri ve ömürlerini, fotokimyasal çalışmalar ise singlet oksijen ve fotobozunma kuantum verimlerini içermektedir. MPc kompleksleri için singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}) organik çözücülerde 1,3-difenilzobenzofuran (DPBF) ve suda çözünen ftalosiyaninler için 9,10-antrasendil-bis(metilen)dimalonik asit (ADMA) gibi bir singlet oksijen söndürücü kullanılarak rahatlıkla belirlenebilmektedir [4]. Işığa maruz bırakılan ftalosiyanın tarafından üretilen singlet oksijen ile reaksiyona giren DPBF veya ADMA'nın pik şiddetindeki azalma UV spektrofotometresi ile izlenerek elde edilen absorbans değişiminden üretilen singlet oksijen miktarı hesaplanmaktadır (Şekil 2.2).



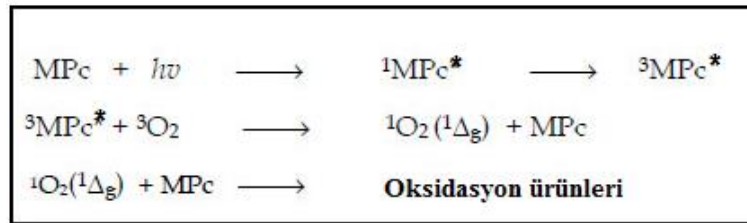
Şekil 2. 2 Ftalosiyanın tarafından üretilen singlet oksijenin DPBF molekülünü oksitlemesi

MPc komplekslerinin ışığa karşı dayanıklılığının fotokatalizör olarak kullanımlarında oldukça önemli olduğu bilinmektedir. Fotobozunma, spektrumlardaki maksimumlar değişmeksizin (hem B hem de Q bandında) pik şiddetindeki azalma veya MPc ışığa maruz kaldığında yeni piklerin oluşması ile karakterize edilmektedir (Şekil 2.3). Fotobozunma kuantum verimleri (Φ_d) literatürde verildiği gibi ölçülmekte ve hesaplanmaktadır [5]. Ftalosiyanın molekülleri genellikle kendi ürettikleri singlet oksijenle aşınma yolu ile oksitlenerek fotobozunmaktadırlar. Ftalosiyanınların hem floresans ve hem de triplet kuantum verimi parametreleri, unsüstitüe çinko ftalosiyanın (ZnPc) veya klorofil II gibi çok iyi bilinen referanslar kullanılarak, literatürde verilen [6, 7] karşılaştırmalı metotlar ile belirlenmektedir.



Şekil 2. 3 Ftalosiyanın fotobozunmasından elde edilen UV spektrumu

Ftalosiyanın singlet oksijen uygulamalarında kullanım alanlarından bir tanesi, fotodinamik terapide (PDT) fotoalgılayıcı (PS) olarak kullanılmalarıdır [8]. Etkili bir PS için yüksek triplet basamağı kuantum verimleri ve uzun triplet ömürleri gerekmektedir. Bu kriterler ftalosiyanın makrohalkasına çinko, alüminyum ve silisyum gibi diamanyetik metallerin bağlanması ile sağlanabilmektedir. Ishii ve Kobayshi tarafından yayınlanan güncel çalışmada bir dizi substitüe ve unsüstitüe MPc komplekslerinin fotofizikokimyasal (triplet ve singlet basamağı parametreleri) verileri sunulmuştur [9]. Metalsiz ftalosiyanın türevleri PDT'de çok az etkin olmalarına rağmen, özellikle ZnPc komplekslerinin PDT'deki etkinliği çok iyi bilinmektedir [10, 11]. Fotoalgılama esnasında, Tip II mekanizması (Şekil 2.4) ile son olarak substratı oksitleyen başlıca stotoksik türler, uyarılmış singlet oksijen, $O_2(^1\Delta_g)$, üretmekte ve daha sonra enerjisini temel hal oksijene, $O_2(^3\Sigma_g)$, transfer etmektedir (Şekil 2.1). Böylece sistemler arası geçiş yolu ile triplet basamağına çıkan MPc molekülü ilk olarak singlet basamağına uyarılmaktadır [12].



Şekil 2. 4 Tip II mekanizması

Ftalosiyanın komplekslerinin, alkanlar ile alkenlerin dönüşümleri ve çevre kirliliğine yol açan kirleticilerin fotobozunmasını içeren birçok reaksiyon için fotokatalizör olarak görev yaptıkları bilinmektedir. Fotokataliz, katalizör olarak kullanılabilir ftalosiyanınlar gibi fotoaktif metaryaller ve ışığın kombinasyonu kullanılarak moleküllerin dönüşüm veya parçalanma reaksiyonları olarak bilinmektedir. Fotooksidatif katalizör olarak kullanılan ftalosiyanınların, yüksek

kimyasal kararlılık göstermeleri, redoks aktif olmaları, güçlü koordinasyon özellikleri, görünür bölge ile yakın infrared (NIR) aralığında güçlü absorpsiyon yapımları ve singlet oksijen üretme yetenekleri gibi bir takım üstün karakteristik özelliklere sahip oldukları bilinmektedir [13]. Ftalosiyanimler tarafından üretilen singlet oksijenin organik kirleticilerin fotooksidasyonunda önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir [14]. Bu yüzden yüksek singlet oksijen üretim kapasitesine sahip fotoalgılayıcıların geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında ftalosiyanimlerin hem homojen katalizde ve hem de katı bir yüzeye tutturularak heterojen katalizde kullanıldıkları görülmektedir [15]. Ftalosiyanimlerin katı bir destek üzerine bağlanarak heterojen katalizde kullanılmalarının, katalizörün ortamdan kolayca ayrılması, nispeten az madde miktarı ile çalışmaları ve daha düşük maliyetli olmaları nedeni ile homojen faz ile karşılaştırıldığında daha avantajlı olduğu rapor edilmiştir [16]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde nanofiber polimerlerin [17], SiO₂ nanoparçacıkların [18], SiO₂-TiO₂ mikroparçacıkların [19], tek katmanlı karbon nanotüplerin (SWCNTs) [20], Fe₃O₄ nanoparçacıkların [21] ftalosiyanimlere destek malzemesi (katı yüzey) olarak kullanıldıkları görülmüştür.

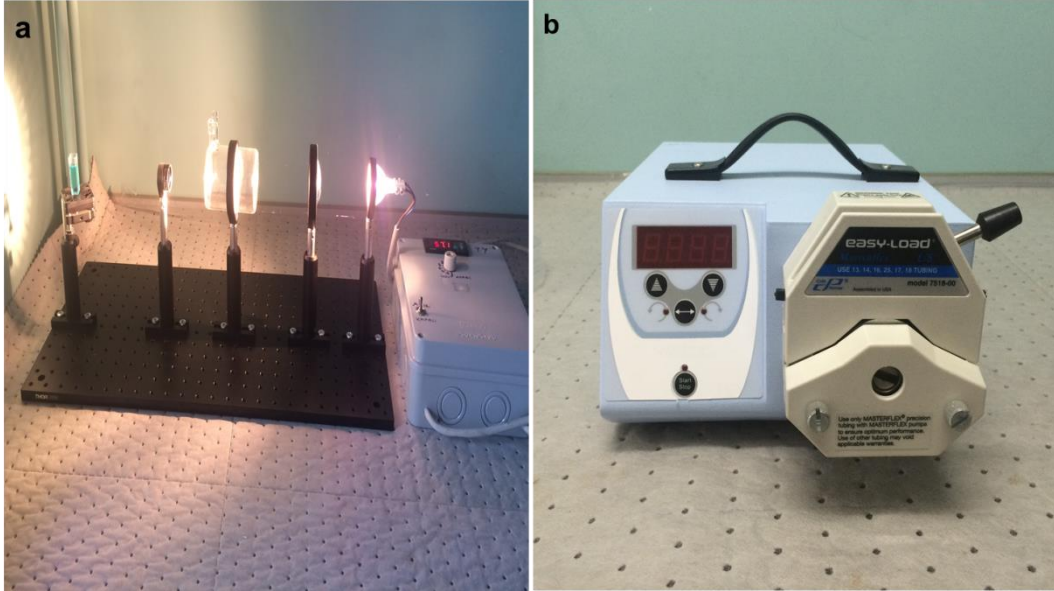
Metalik nanoparçacıkların ftalosiyanimler ile modifiye edilmesi, singlet oksijen üretim miktarını dolayısı ile fotokatalitik verimliliği artırdığından bu alanda çalışmalar son zamanlarda giderek yaygınlaşmaktadır. Metalik nanoparçacıklar (MNPs) arasında altın veya gümüş nanoparçacıkların (AuNPs veya AgNPs) nanoteknolojide büyük bir etkiye sahip oldukları ve dolayısıyla yoğun bir araştırma konusu oldukları bilinmektedir [22]. Soy metal nanoparçacıkların bilinen en önemli fiziksel özelliklerinden bir tanesi yüzey plazmon rezonans (SPR) etkisine neden olan, görünür bölgedeki ışığı absorplama yeteneğine sahip olmalarıdır. 2-100 nm aralığında çaplara sahip küresel AuNPs için SPR absorpsiyon bandı yaklaşık 520 nm civarında bulunmuştur, bu yüzden AuNP'lar görüntüleme, sensör, tıp ve optik gibi alanlarda kullanılmaktadır [23]. Ftalosiyanim halkasının periferel konumlarında kükürt atomları bulunduğu ftalosiyanimler MNP-S bağı yardımı ile metalik nanoparçacık üzerine kovalent olarak bağlanmaktadır. Ftalosiyanimler metalik nanoparçacıklara bağlandığında ftalosiyanimlerin fotokatalitik özelliklerinde pozitif yönde bir etki görülmüştür. Bu etkinin, fotokatalitik reaksiyonlarda parçalanan veya başka türeve dönüştürme yüzde verimlerinde önemli bir artışa neden olduğu rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında bu etkinin nanoparçacıkların ağır atom etkisinden kaynaklandığı öne sürülmektedir [24].

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu bölümde projenin ilk on iki ayında yapılan sentez, karakterizasyon ve fotofizikokimyasal ölçümlerden bahsedilmiştir.

3.1 Gerekli kimyasal ve sarf malzemelerin alınması

Bu iş paketi için proje takviminde önerilen sürede gerekli olan sarf malzeme, kimyasallar ve makine teçhizatın alım işlemleri eksiksiz olarak yapılmıştır. Fotokimyasal işlemler için gerekli olan optik masa (Şekil 3.1a) ve katalitik işlemler için gerekli olan peristaltik pompa (Şekil 3.1b) kurularak deneyler için uygun hale getirilmiştir.

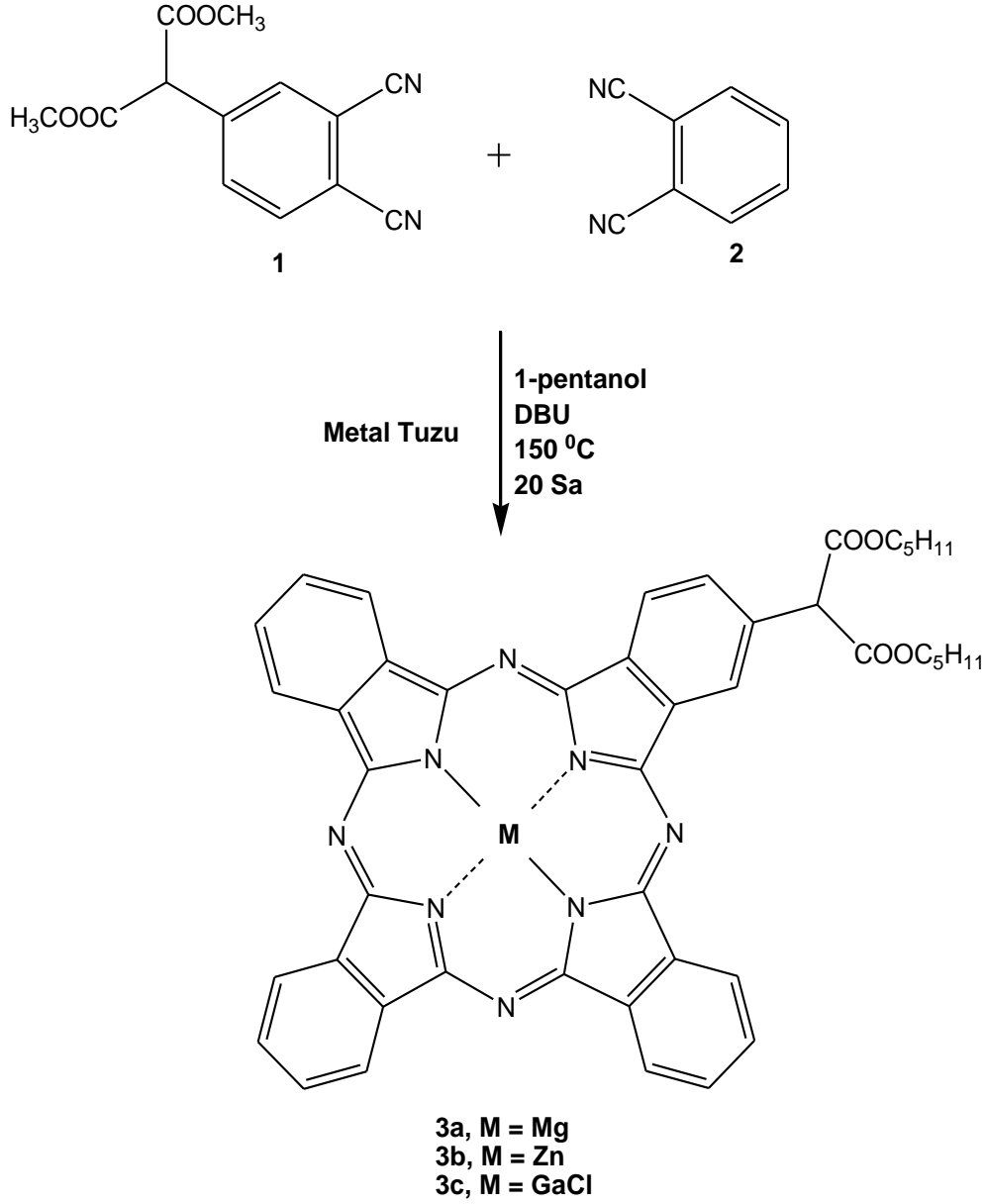


Şekil 3. 1 a. Fotokimyasal ölçümler için hazırlanan optik masa b. Peristaltik pompa

3.2 Çalışmada kullanılan yeni ftalosiyanınların (Pc) sentezi ve karakterizasyonu

Projede önerilen başlangıç bileşiği (1b, proje başvuru formunda) başarılı bir şekilde sentezlendi ve karakterize edildi. Ancak bu bileşikten ftalosiyanınların sentezinde bazı güçlükler yaşandı. Yaptığımız kapsamlı literatür taramasında serbest –SH fonksiyonel gruplarının ftalosiyanınların sentezi aşamasında, güçlü bazik ortam sebebi ile dimerleştiği ve bu yüzden önerilen yapının sentezlenemediği sonucuna varıldı.

Projede önerilen ftalosiyanın bazlı heterojen fotokatalizöre ulaşmak için aşağıda ayrıntılarını paylaştığımız çalışmalar yapıldı. Öncelikle dimetil malonat süstitü ftalonitril (1) literatüre göre sentezlenerek karakterize edildi ve bu dinitrilden uygun metal tuzları ile unsubstitüe ftalonitril kullanılarak asimetrik ftalosiyanınlar (Şekil 3.2) hazırlandı.

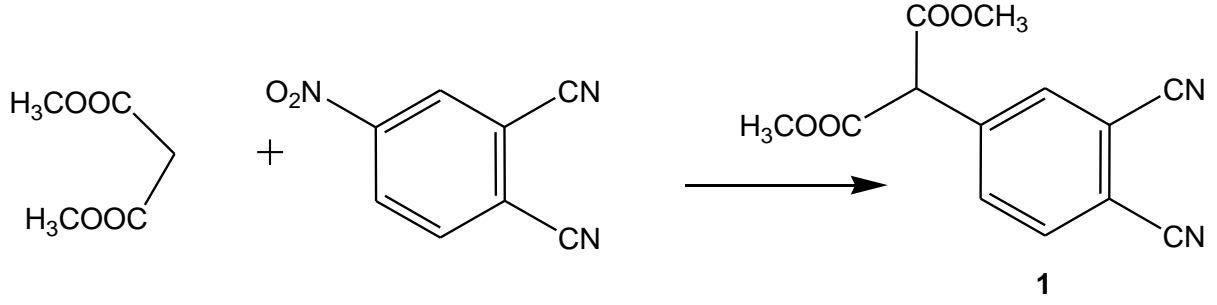


Şekil 3. 2 Proje kapsamında hazırlanan asimetrik ftalosiyanınların genel sentez şeması

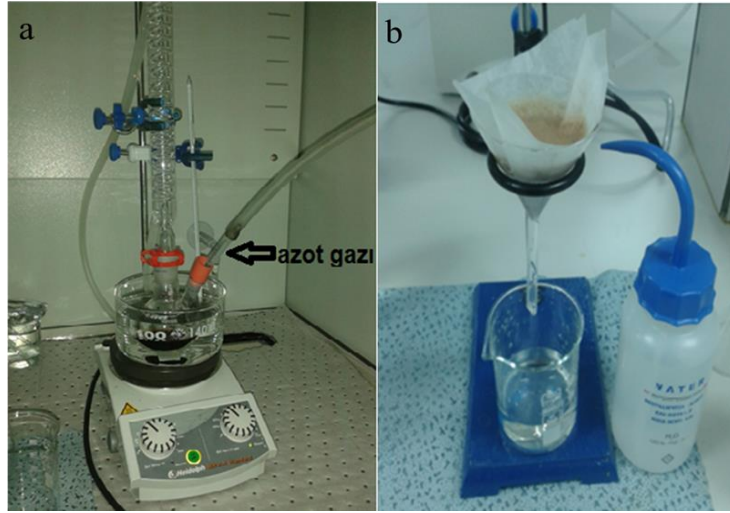
Dimetil 2-(3,4-disiyanofenil)malonat'ın Sentezi (1):

1.5 g (7.5 mmol) 4-nitroftalonitril, 1.25 ml (10.1 mmol) dimetil malonat ve 1.8 g (13 mmol) K_2CO_3 alınarak iki boyunlu bir balona eklendi. Üzerine 15 mL DMSO eklenen bu karışım $60^\circ C$ 'te, azot atmosferinde 24 saat karıştırıldı (Şekil 3.3). Elde edilen karışım buzlu suya dökülerek çöktürüldü ve filtrasyonla ayrıldı (Şekil 3.4). Daha sonra etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı (Şekil 3.5). Verim: 1.43 mg (% 75). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3080, 3115 (CH, aromatik), 2900, 2800 (CH, alifatik), 2233 (CN), 1720, 1700 (C=O, ester). 1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ (ppm): 8.16 (d, 1H, Aromatik), 7.95 (s, 2H, Aromatik), 5.37 (s, 1H, CH), 2.50, 3H,

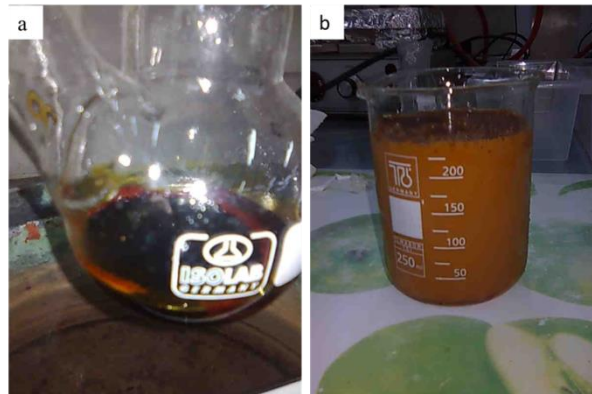
OCH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 258.2; bulunan: 281.4 [M+Na]⁺. C₁₃H₁₀N₂O₄ için hesaplanan elementel analiz %: C, 60.47; H, 3.90; N, 10.85; bulunan %: C, 60.50; H, 3.88; N, 10.92.



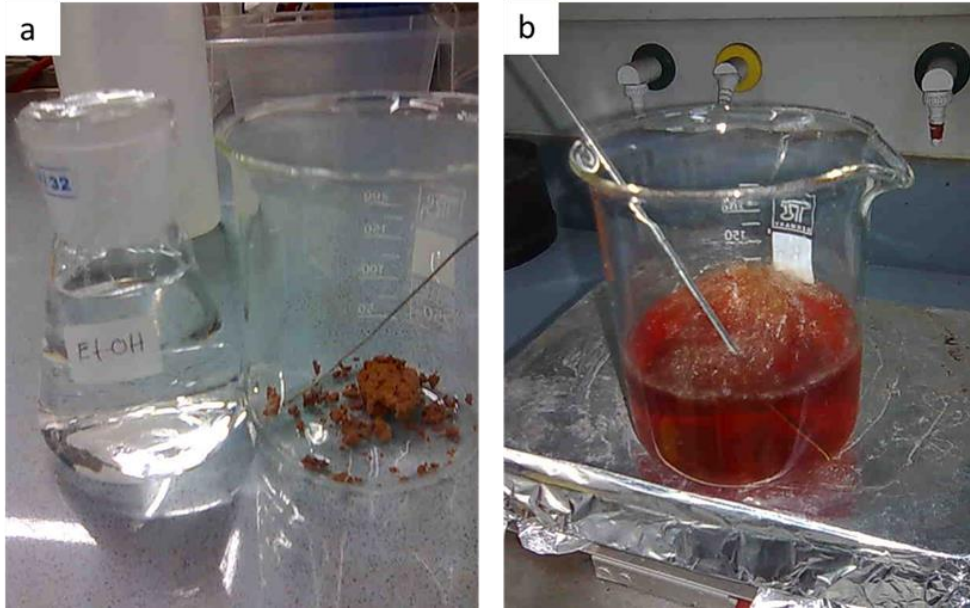
Şekil 3. 3 1 bileşiğine ait sentez şeması



Şekil 3. 4 Sentez deney düzeneği



Şekil 3. 5 a. Reaksiyon sonrası elde edilen karışım b. Buzlu suya dökülen karışım



Şekil 3. 6 Reaksiyon sonrası elde edilen ürün

a. reaksiyon sonrası elde edilen ürünün kurutulduktan sonraki hali b. kurutulan ürünün etanol-su karışımında kristallendirilmesi



Şekil 3. 7 Kristallendirme sonrası elde edilen ürün

2. 3a, 3b ve 3c Ftalosiyanınlarının Sentezi ve Karakterizasyonu:

3a, 3b ve 3c İçin Genel Sentez Yöntemi:

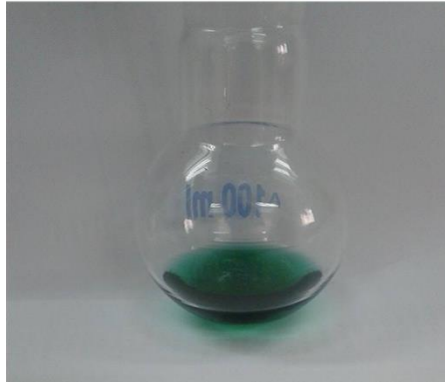
100 mg (0.38 mmol) 1 bileşiği, 140 mg (1.1 mmol) 2 bileşiği ve yeterli miktarda metal tuzu (36 mg, 0.38 mmol $MgCl_2$, 83 mg, 0.38 mmol $Zn(AC)_2$ ve 66 mg, 0.38 mmol $GaCl_3$) alınarak

bir balona konuldu ve üzerlerine 5 ml 1-pentanol eklendi. Karışım azot gazı atmosferinde 110 ° C'e kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta üzerine katalitik miktarda (10 ul) DBU eklendi. Reaksiyon 150 ° C'e kadar ısıtılarak azot gazı atmosferinde 20 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen kirli yeşil reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 20 mL hekzan / su (1:1) karışımına döküldü(Şekil 7). Çöken kısım filtrasyonla ayrılarak kloroform / metanol (9:1) hareketli fazı ve silika sabit fazı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Şekil 8).

3a) Verim: 38 mg (% 13), UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max/\text{nm}}$ (log ϵ): 673.9 (5.10). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3049 (CH, aromatik), 2921, 2852 (CH, alifatik), 1727 (C=O, ester). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d-DMSO), δ (ppm): 9.05-7.50 (m, 15H, aromatik), 4.95 (s, 1H, CH), 4.12 (t, 2H, OCH₂), 1.52-1.21 (m, 6H, CH₂), 1.08 (t, 3H, CH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 779.1; bulunan: 780.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$. C₄₅H₃₈N₈O₄Mg için hesaplanan elementel analiz %: C, 69.37; H, 4.92; N, 14.38; bulunan %: C, 69.88; H, 4.83; N, 14.21.

3b) Verim: 46 mg (% 15), UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max/\text{nm}}$ (log ϵ): 672.8 (5.09). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3074, 3049 (CH, aromatik), 2924, 2855 (CH, alifatik), 1734 (C=O, ester). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d-DMSO), δ (ppm): 9.11-8.07 (m, 15H, aromatik), 5.78 (s, 1H, CH), 4.41 (t, 2H, OCH₂), 1.49-1.36 (m, 6H, CH₂), 0.88 (t, 3H, CH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 820.2; bulunan: 825 $[\text{M}+5\text{H}]^+$. C₄₅H₃₈N₈O₄Zn için hesaplanan elementel analiz %: C, 65.89; H, 4.67; N, 13.66; bulunan %: C, 66.01; H, 4.72; N, 13.45.

3c) Verim: 26 mg (% 8), UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max/\text{nm}}$ (log ϵ): 684 (4.98). IR (ATR): ν (cm^{-1}): 3084, 3010 (CH, aromatik), 2949, 2924 (CH, alifatik), 1726 (C=O, ester). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d-DMSO), δ (ppm): 8.78-7.95 (m, 15H, aromatik), 5.53 (s, 1H, CH), 4.18 (t, 2H, OCH₂), 1.68-1.25 (m, 6H, CH₂), 1.08 (t, 3H, CH₃). MS (MALDI TOF), m/z: hesaplanan: 860; bulunan: 862 $[\text{M}+2\text{H}]^+$. C₄₅H₃₈N₈O₄GaCl için hesaplanan elementel analiz %: C, 62.85; H, 4.45; N, 13.03; bulunan %: C, 62.73; H, 4.34; N, 12.88.



Şekil 3. 8 Sentezlenen yeşil renkli metalli ftalosiyanin



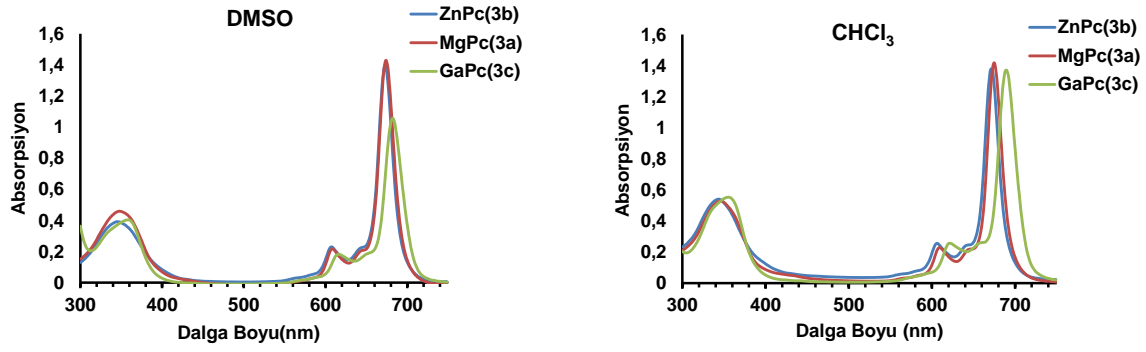
Şekil 3. 9 Ftalosiyenin kolon kromatografisi ile saflaştırma düzeneği

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

Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması Şekil 3.2' de verilmiştir. **1** bileşiği literatürdeki verilere göre sentezlenip karakterize edildi. Bileşik için yapılan karakterizasyon tekniklerinden elde edilen sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğu tespit edildi.

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

3a, **3b** ve **3c** komplekslerinin UV-vis. Spektrumları DMSO, DMF, THF, kloroform ve toluen gibi çözücülerde alınmıştır. Kloroform ve DMSO'da alınan spektrumlar örnek olarak Şekil 3.10'da verilmiştir. Diğer spektrumlardan elde edilen veriler Tablo 3.1'de özetlenmiştir. Tablo 1'deki sonuçlar incelendiğinde **3a** bileşiği için en uzun dalga boyu kloroformda, **3b** için



Şekil 3. 10 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait DMSO'da ve Kloroform'da UV-vis. spektrumları

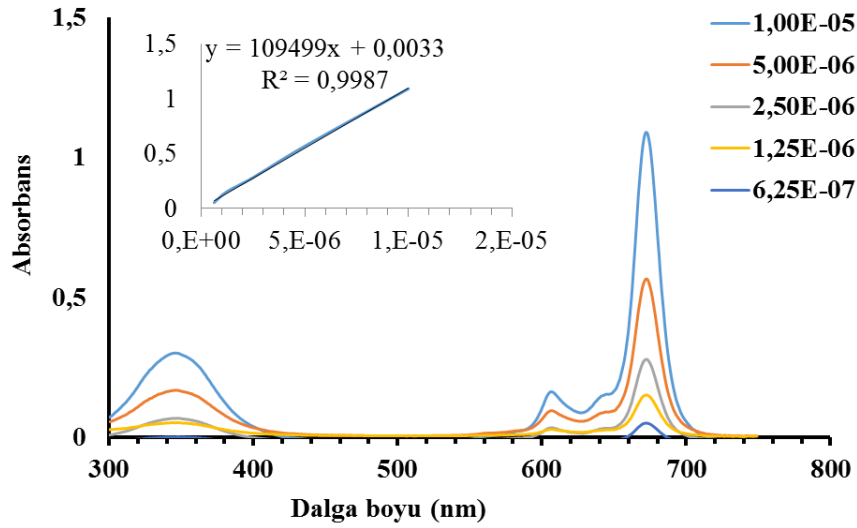
DMSO'da ve **3c** için ise yine kloroformda elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara rağmen kloroformun düşük kaynama noktasına sahip olması bu çözücünün fotofizikokimyasal ölçümlerde kullanılmasını kısıtlamaktadır. Ayrıca bileşikler DMSO içerisinde çok iyi çözüldüğünden çalışılan konsantrasyonlarda herhangi bir agregasyona rastlanmamıştır. Diğer taraftan fotodinamik terapide kullanılması aşamasında sulu ortam gerektiğinden DMSO'da çözülmüş ftalosiyanın 9:1 oranında suda karıştırılarak uygulanmaktadır. Bu yüzden yapmış olduğumuz fotofizikokimyasal işlemlerde DMSO çözücüsü kullanılmıştır.

Tablo 3. 1 3a, 3b ve 3c Bileşiklerin UV-vis. Spektrumundan Elde Edilen Değerler

Bileşik	Çözücü	λ_{\max}	$\log(\epsilon)$
3a	DMSO	673.958	5.15
	DMF	670.213	5.15
	THF	672.729	5.13
	CHCl ₃	674.795	4.98
	Toluen	674.631	5.03
3b	DMSO	672.805	5.05
	DMF	668.898	5.12
	THF	666.187	4.99

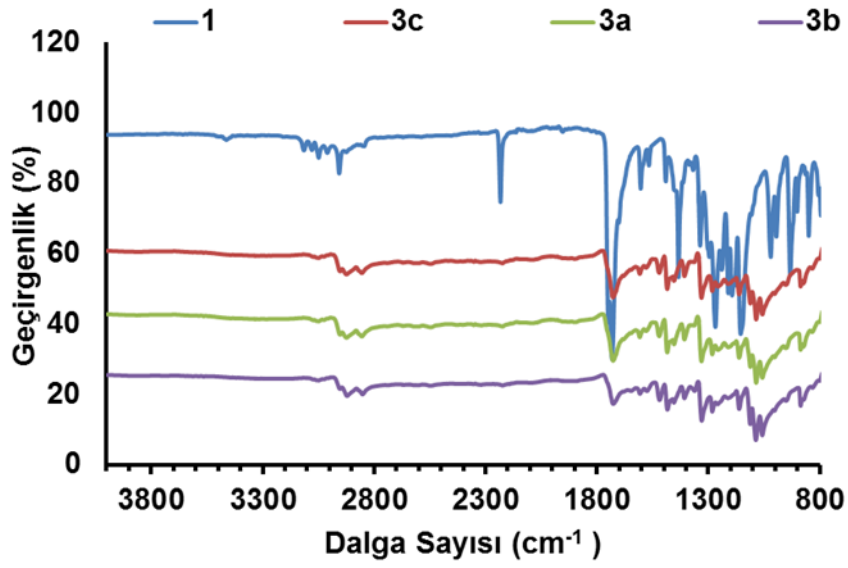
	CHCl ₃	671.602	4.95
	Toluen	671.946	5.02
3c	THF	680.154	5.21
	CHCl ₃	689.587	5.15

Bu bileşikler için Beer Lambert kanunu 1×10^{-5} – 6.25×10^{-7} konsantrasyon aralığında DMSO içerisinde uygulanmış ve bu konsantrasyon aralığında herhangi bir agregasyona rastlanmamıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3. 11 Beer Lambert Kuralının 3b Bileşiğine Uygulanması

Komplekslerin IR spektrumları ATR tekniği kullanılarak alındı. Sentezlenen bu dört bileşiğin (1, 3a, 3b, 3c) IR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 3.12) 1 bileşiğinde bulunan CN grubuna ait pikin kaybolduğu ve elde edilen ftalosiyanın asimetrik olması sebebi ile ester C=O grubuna ait pikin şiddetinin azaldığı tespit edildi. Diğer aromatik ve alifatik CH gruplarına ait pikler aynı şekilde durmakla birlikte bir miktar kaymaların olduğu tespit edildi (Tablo 3.2).

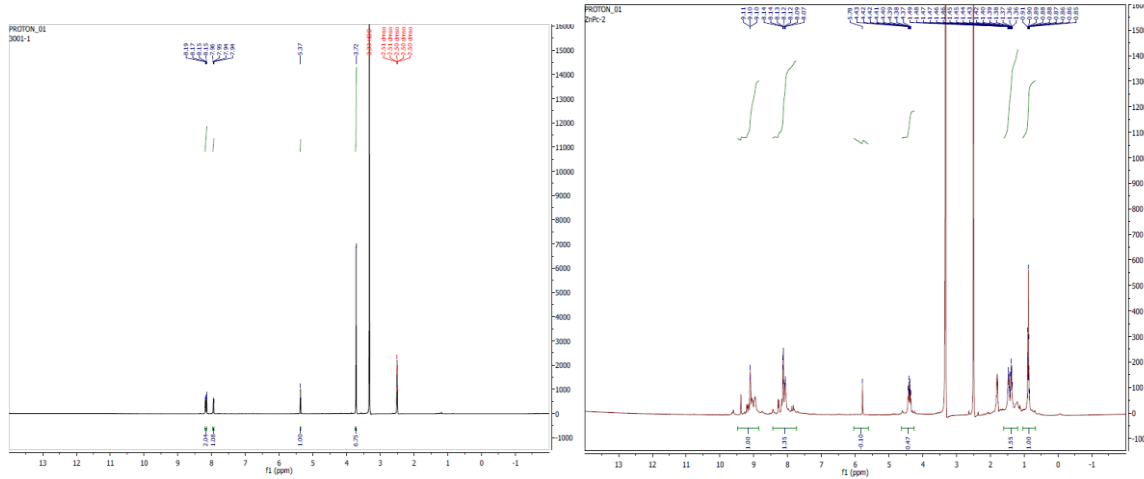


Şekil 3. 12 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait IR Spektrumları

Tablo 3. 2 3a, 3b ve 3c Bileşiklerinin IR Spektrumundan Elde Edilen Değerler

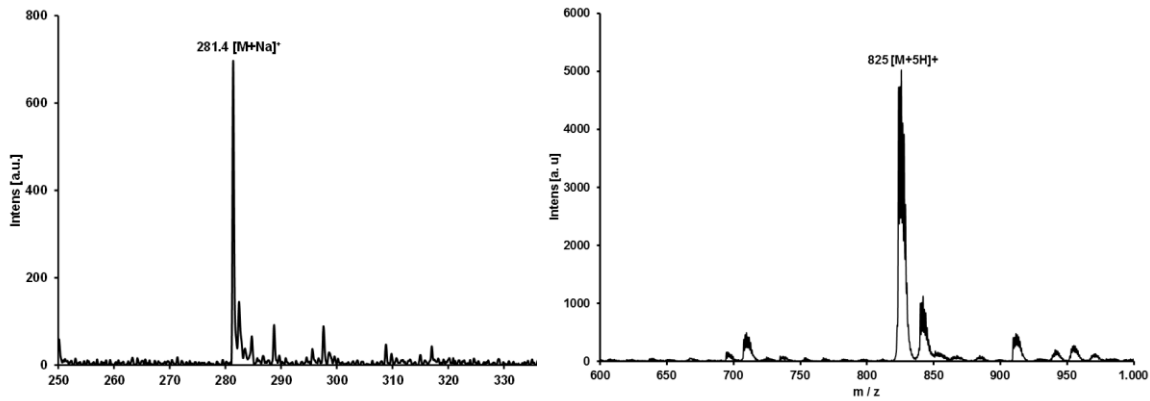
Bileşik	Aromatik-CH	Alifatik-CH	CN	C=O
1	3080,3115 cm ⁻¹	2900,2800 cm ⁻¹	2233 cm ⁻¹	1700,1720 cm ⁻¹
3a	3049 cm ⁻¹	2921,2852 cm ⁻¹	—	1727 cm ⁻¹
3b	3074,3049 cm ⁻¹	2924,2855 cm ⁻¹	—	1734 cm ⁻¹
3c	3010,3084 cm ⁻¹	2949,2924 cm ⁻¹	—	1726 cm ⁻¹

1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerin ¹H NMR spektrumları 400 MHz'lik bir cihazda ve d-DMSO çözücüsünde alınmıştır. Bileşiklerden elde edilen spektrumlar incelendiğinde aromatik ve alifatik protonların beklenen kayma değerlerinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.13'de 1 ve 3b bileşiğine ait ¹H NMR spektrumları örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3. 13 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait IR Spektrumları

1, 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin MS spektrumları ise MALDI TOF tekniği ile alınmıştır. Bu ftalosiyanın moleküler iyon pikleri beklenildiği bölgede görülmüş (Tablo 3.3) olup 1 ve 3b bileşikleri için elde edilen kütle spektrumları örnek olarak Şekil 3.14 'de verilmiştir.



Şekil 3. 14 1 ve 3b Bileşikleri İçin Elde Edilen Kütle Spektrumu

Ayrıca bileşiklere (1, 3a, 3b ve 3c) ait elementel analiz sonuçları (Tablo 3.4) da teorik olarak hesaplanan sonuçlarla uyum içerisindedir. Tüm bu karakterizasyon teknikleri bize hedeflediğimiz moleküllerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Tablo 3. 3 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait MALDI TOF MS Analiz Sonuçları

Bileşik	m / z Hesaplanan	m / z Bulunan
1	258.2	281.4 [M+Na] ⁺
3a	779.1	780.2 [M+H] ⁺

3b	820.2	825 [M+5H] ⁺
3c	860	862 [M+2H] ⁺

Tablo 3. 4 1, 3a, 3b ve 3c Bileşiklerine Ait Teorik ve Bulunan Elementel Analiz Sonuçları

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

3.4 Sentezlenen Pc'lerin fotofizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi

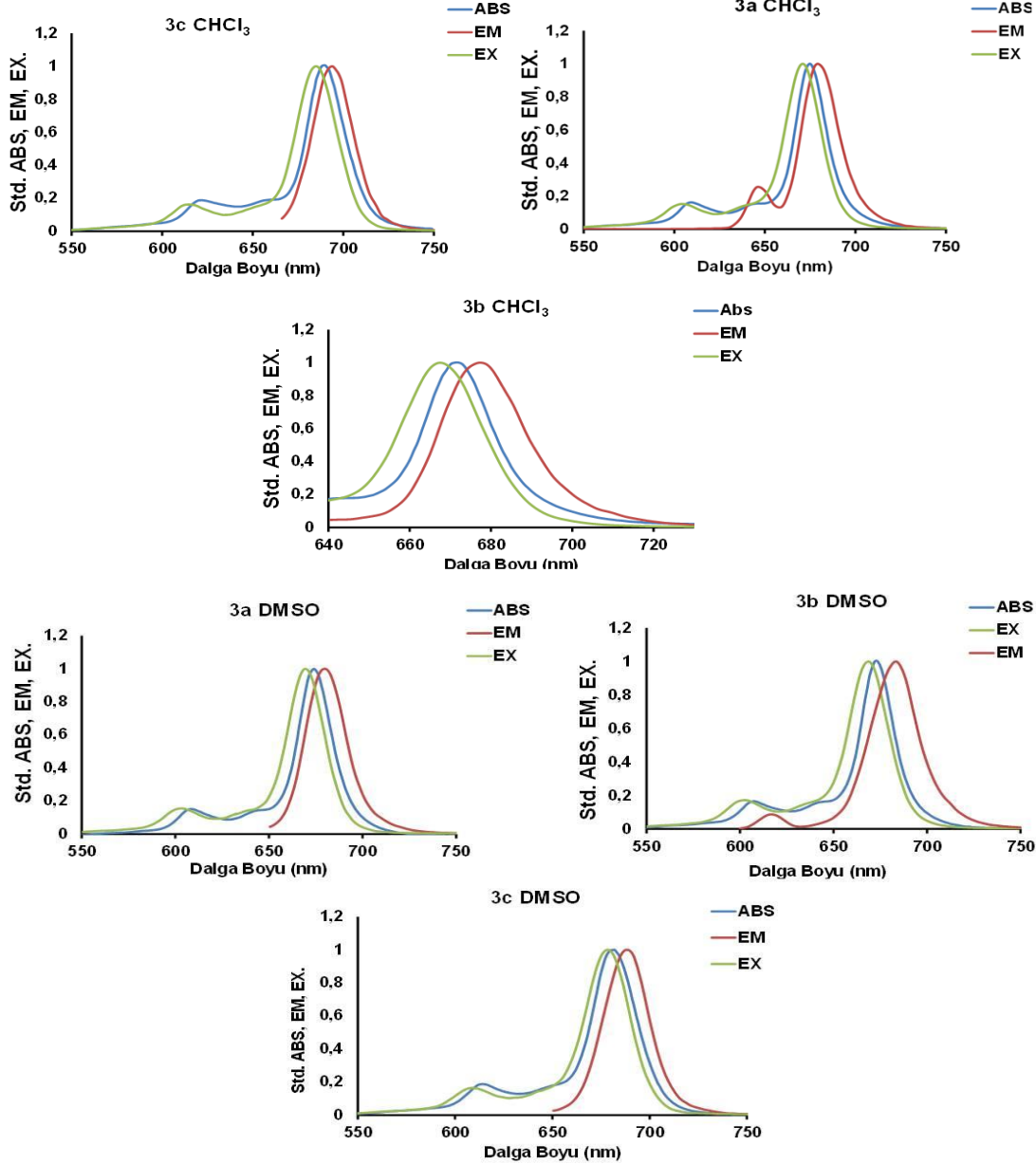
Fotofiziksel Ölçümler: Yapmış olduğumuz bu çalışmada fotofiziksel ölçüm olarak sentezlenen ftalosiyanın floresans spektrumları (uyarılma ve emisyon) alınarak floresans kuantum verimleri (Φ_F) ve ömürleri hesaplanmıştır. Floresans kuantum verimleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Eşitlik 1) floresans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

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

Burada F ve F_{std} sırasıyla örneğin ve standardın (unsüstitüe çinko ftalosiyanın, ZnPc) floresans emisyon grafiklerinin alanlarını, A ve A_{std} ise sırası ile örneğin ve standardın uyarılma dalga boylarını, n² ve n_{std}² terimleri de kullanılan çözücülerin refraktik indekslerini ve son olarak Φ_F (Std) ise standardın floresans kuantum verimini göstermektedir.

3a, 3b ve 3c Bileşiklerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi:

Sentezlenen bu yeni ftalosiyanın ve standardın 2.3 x 10⁻⁷ M konsantrasyonda DMSO ve CHCl₃'de çözeltileri hazırlandı ve floresans emisyon ve uyarılma spektrumları alındı (Şekil 3.15).



Şekil 3. 15 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin kloroform ve DMSO'da alınan Standartlaştırılmış Absorpsiyon, Emisyon ve Uyarılma spektrumları

Emisyon ve uyarılma spektrumlarının birbirlerinin ayna görüntüsü oldukları tespit edilmiştir. 3a bileşiğinin DMSO'da floresans emisyon piki 680 nm'de, 3b bileşiğinin emisyon piki 683 nm'de ve 3c bileşiğinin emisyon piki ise 688 nm'de görülmüştür. Diğer taraftan 'Stokes' kaymasının (yaklaşık 10 nm civarında) ftalosiyanimler için görülen normal aralıklarda olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3.5). Bu bileşiklerin floresans kuantum verimleri Eşitlik 1 yardımıyla ZnPc standardına karşı hesaplanmıştır. Floresans kuantum verimi hesaplarından elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir (Tablo 6). Enyüksek floresans kuantum verimi 3a bileşiğinden elde edilirken en düşük floresans kuantum verimi de 3c bileşiğinden elde edilmiştir. Komplekslerin floresans ömürleri PhotochemCAD isimli program kullanılarak ve bileşiklerin absorpsiyon spektrumları ile emisyon spektrumları yardımıyla hesaplanmıştır. **3a, 3b ve 3c**

bileşiklerinin floresans ömürleri sırası ile 2.38, 3.49 ve 1.15 ns olarak hesaplanmıştır ve bu değerlerin de yaygın monomerik ftalosiyanimler için normal sınırlarda olduğu görülmüştür

Tablo 3. 5 Ftalosiyanimin bileşiklerinin farklı çözücü içerisindeki spektral parametreleri

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

Fotokimyasal Ölçümler: Bu çalışmada fotokimyasal işlem olarak sentezlenen ftalosiyanimlerin singlet oksijen kuantum verimleri hesaplanmıştır. Bu deney için Şekil 1a'daki optik düzenek ve UV-vis. spektrofotometresi kullanılmıştır. Yine bu çalışmada da standart olarak ZnPc ve singlet oksijen söndürücü olarak ise 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF) kullanılmıştır. Singlet oksijen kuantum verimi aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır.

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

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

3a, 3b ve 3c Bileşiklerinin Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi:

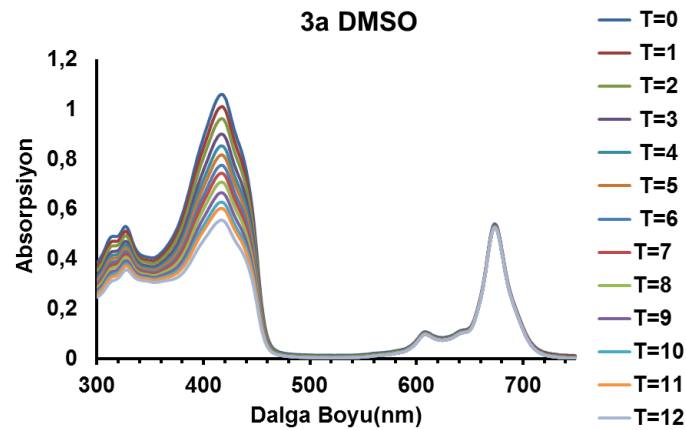
Bu çalışma için $\sim 2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda DPBF ve $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonda ftalosiyanimlerin ayrı ayrı DMSO ve CHCl₃'de çözeltileri hazırlanarak eşit hacimlerde bir UV küvetine konulmuştur. Daha sonra bu karışımın UV-vis. spektrumu alınarak T=0 olarak kaydedilmiştir. Spektrumda 680 nm civarlarında çıkan pik ftalosiyanimlerin Q bandı olarak

417 nm'de gözükten pik ise DPBF molekülüne ait pik olarak bilinmektedir. Karışımın olduğu küvet 5 saniye süre ile yukarıda bahsettiğimiz optik masa yardımıyla ışığa maruz bırakılmış ve tekrar UV-vis. spektrumu alınarak bu spektrum da T=5 olarak kaydedilmiştir. Spektruma bakıldığında ışığa maruziyet sonucu ftalosiyanın tarafından üretilen singlet oksijen ile DPBF molekülünün absorbansının geçen zamanla orantılı olarak azaldığı yani molekülün parçalandığı gözlemlenmiştir. Böylece DPBF molekülünün absorbansındaki azalma da kullanılarak yukardaki eşitlik (Eşitlik 2) yardımı ile kullanılan ftalosiyanın singlet oksijen kuantum verimi hesaplanmıştır.

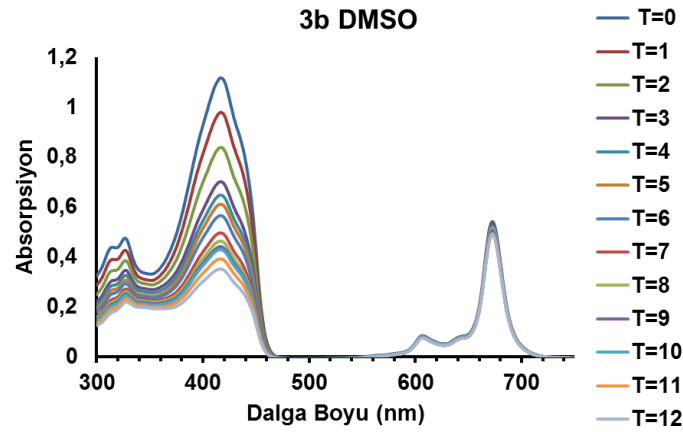
Tablo 3. 6 Ftalosiyanın bileşiklerinin DMSO içerisinde fotofizikokimyasal parametreleri

Bileşik	Φ_F	$\tau_F(ns)$	Φ_Δ
3a	0.35	2.38	0.48
3b	0.49	3.49	0.62
3c	0.19	1.15	0.66

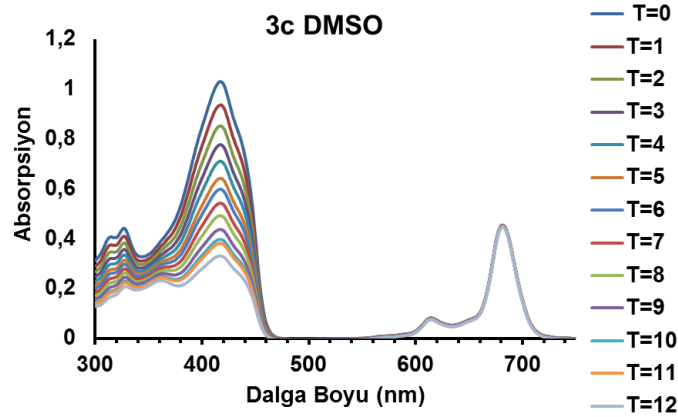
3a, 3b ve 3c bileşiklerinin ışık varlığında ürettikleri singlet oksijen yardımıyla bozulan DPBF molekülünün spektrumları sırasıyla Şekil 3.16, 17 ve 18'de verilmiştir. Spektrumdan elde edilen veriler ile yukarıdaki eşitlik (Eşitlik 2) kullanılarak bileşiklerin ürettikleri singlet oksijen miktarları hesaplanmıştır (Tablo 3.6). Hesaplamalar sonucunda en yüksek singlet oksijen miktarı 3c bileşiğinden elde edilirken en düşük singlet oksijen miktarı 3a bileşiğinden elde edilmiştir.



Şekil 3. 16 3a bileşiğinin singlet oksijen ölçüm grafiği



Şekil 3. 17 3b bileşiğinin singlet oksijen ölçüm grafiği



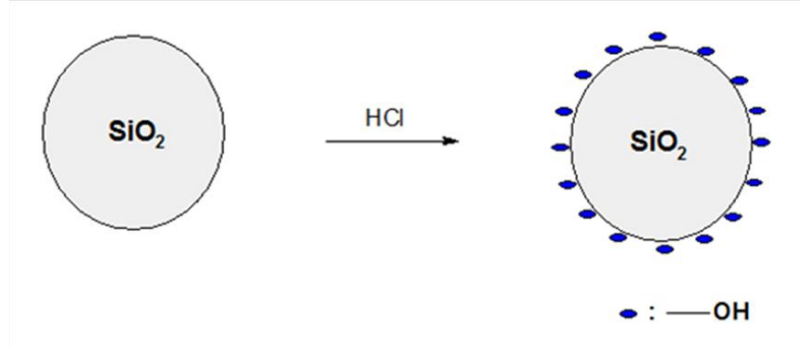
Şekil 3. 18 3c bileşiğinin singlet oksijen ölçüm grafiği

Sonuç olarak yapmış olduğumuz fotofizikokimyasal ölçümler bize en yüksek floresans kuantum verimine sahip olan bileşiğin 3a (MgPc) ve en yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olan bileşiğin ise 3c (GaClPc) olduğunu göstermiştir. Fotokimyasal çalışmalarda, özellikle fotodinamik terapi ve fotokatalitik uygulamalarda çinko ftalosiyanimler kullanılması nedeni ile bu çalışmada da aşağıda ayrıntılarını paylaştığımız silikanın modifikasyonu aşamasında 3b (ZnPc) bileşiği kullanılmıştır.

3.5 Çalışmada kullanılan silikanın modifikasyonu ve nanometaller ile kaplanması

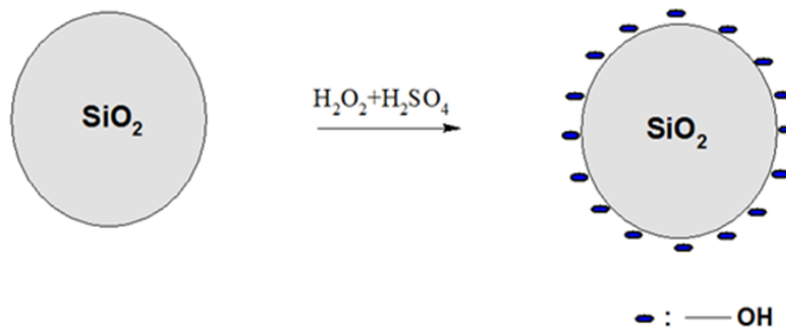
Silika jelin HCl ile aktifleştirilmesi: Silikanın yüzeylerinde silanol grublarının oluşması için kuvvetli asit olan HCl ile silikanın kimyasal tepkimesi gerçekleştirildi. 10 gr (0.16 mol) silika

100 ml HCl ile geri soğutucu altında 110-120 °C 500 rpm de 24 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Soğuma işlemi bittikten sonra çözelti saf su ile 5 defa yıkandı. Daha sonra yıkanan silika etüvde 8 saat 100 °C kurutulmaya bırakıldı. HCl aktifleştirilmiş silika FT-IR'da ATR modunda karakterize edildi. Silanol gruplarına ait O-H gerilme titreşim bantları Şekil 19'da görüldüğü üzere 3425 cm^{-1} de ve O-H eğilme titreşim bantları 1658 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 3. 19 Silika jelin HCl ile aktifleştirilmesi

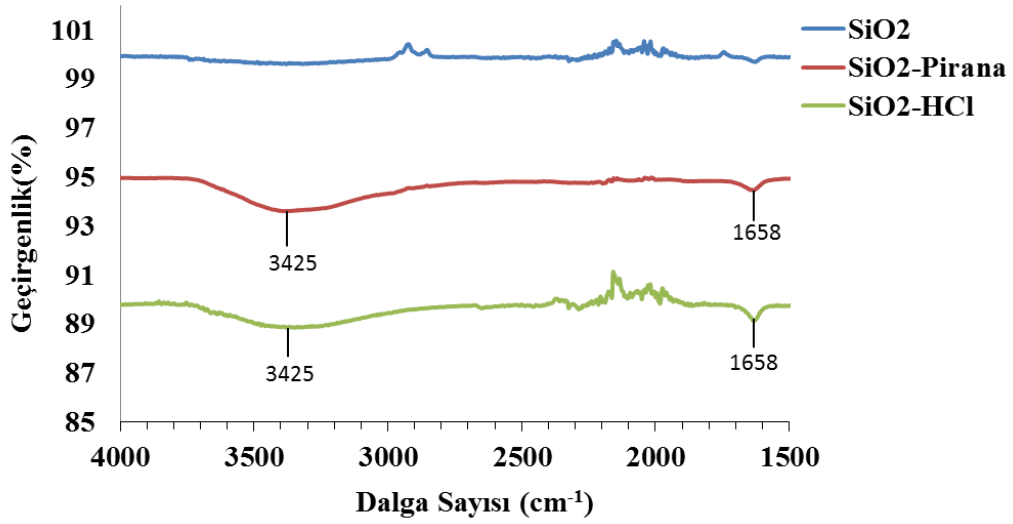
Silika jelin Pirana ile aktifleştirilmesi: 10 gr (0.16 mol) silika 100 ml pirana (25 ml H_2O_2 +75 ml H_2SO_4) ile 500 rpm de 30 dakika boyunca kendiliğinden reaksiyona sokuldu. Reaksiyon boyunca kaynama gözlemlendi ve ısı çıkışı gerçekleşti (ekzotermik). Tamamlanan reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Silika 5 defa saf su ile yıkandı ve daha sonra 100°C 'de etüvde 8 saat kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.20). Pirana ile aktifleştirilen silika FT-IR (ATR)da karakterize edildi. Aktifleştirilen silikanın FT-IR spektrumunda görülen adsorbe olan su ve O-H gerilme 3425 cm^{-1} lerde ve moleküler su O-H eğilme 1658 cm^{-1} 'lerde titreşim bantları gözlemlendi.



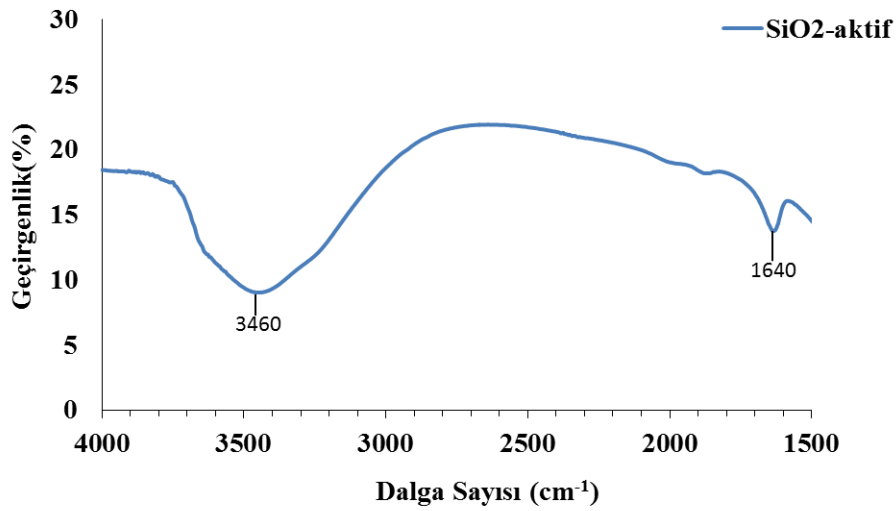
Şekil 3. 20 Silika jelin Pirana ile aktifleştirilmesi

HCl ve pirana ile aktifleştirilmiş silika FT-IR'da ATR modunda karakterize edildi. Silanol gruplarına ait O-H gerilme titreşim bantları 3425 cm^{-1} de ve O-H eğilme titreşim bantları 1658 cm^{-1} de gözlemlendi.

IR spektrumu alınan silika aktif hale getirildikten sonrada yeniden FT-IR ATR modunda spektrumu alındı fakat spektrumlar ATR ile alındığından ve sinyalde zayıf olduğundan beklenen güçlü serbest OH gruplarına rastlanamadı. Bu yüzden spektrum Pelet modunda yeniden alındı ve aktif hale getirilen silikadaki Silanol gruplarına ait O-H gerilme ve eğilme titreşim bantları 3425 cm^{-1} ve 1658 cm^{-1} aşağıdaki spektrumda da görüldüğü üzere daha kuvvetli olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.21 ve 22).



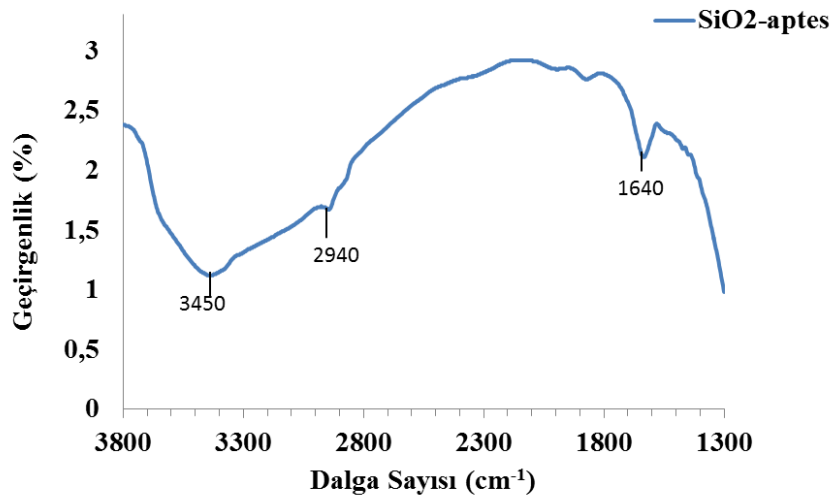
Şekil 3. 21 HCl ve Pirana ile aktifleştirilen silikanın FT-IR (ATR) da spektrumu



Şekil 3. 22 Aktif hale getirilen silikanın IR –Pelet ile alınan spektrumu

Aktifleştirilen silikanın APTES ile modifikasyonu

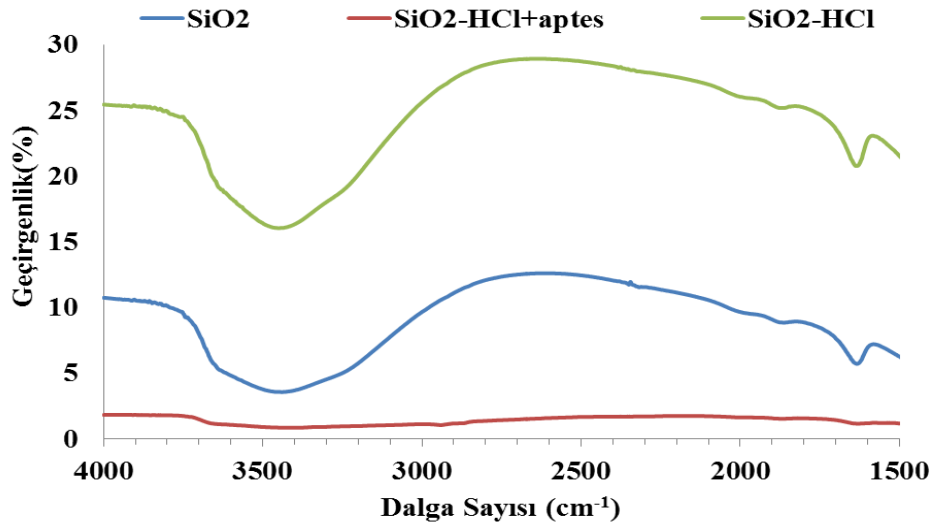
Silikanın yüzeyinde oluşan silanol gruplarına APTES (3-Aminopropil-trietoksisilan) ile kimyasal tepkime ile silkanın yüzeyine bağlanması gerçekleştirildi. 8 gr aktif silika %10 luk (90 ml toluen 10 ml aptes) APTES ile geri soğutucu altında 24 saat 110-120 °C 500 rpm de tepkimeye bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra modifiye edilmiş silika sırasıyla toluen ,etanol ve saf su ile 3'er defa yıkandı. Daha sonra 8 saat boyunca silika 100 °C' de kurutulmaya bırakıldı. Modifiye edilmiş silika FT-IR da karakterize edildi ve 2940 cm⁻¹ve 1640 cm⁻¹ de C-H gerilme pikleri ile 3450 cm⁻¹de N-H eğilme pikleri çok zayıf bir şekilde gözlemlendi (Şekil 3.23).



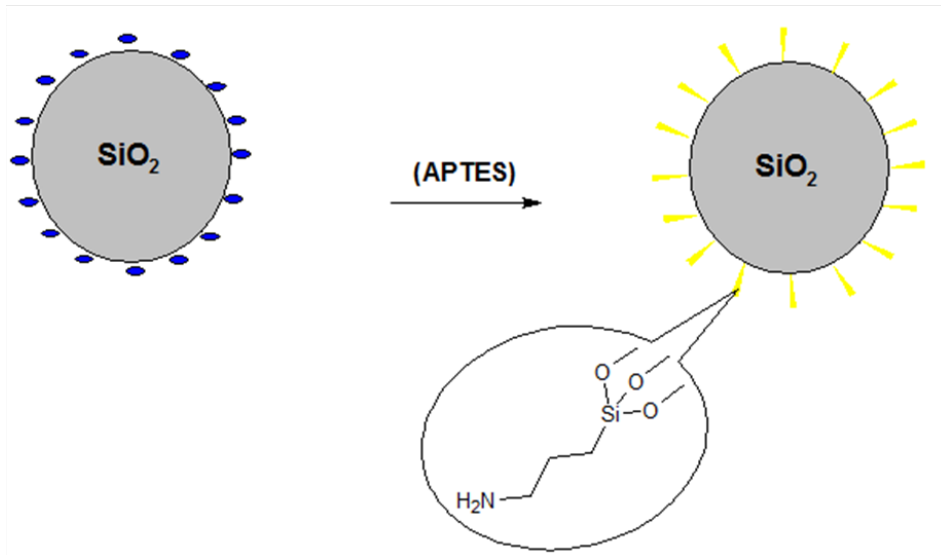
Şekil 3. 23 APTES ile modifiye edilen silika jelin FT-IR(pelet) spektrumu

Şekilde de görüldüğü gibi saf silikanın O-H pikleri zayıfken HCl ile aktifleştirme işlevinden sonra daha geniş ve şiddetli O-H pikleri rastlanmıştır. APTES ile modifikasyon yapıldıktan sonra silika jelin yüzeyinde bulunan silanol grupları azalarak amin ve -CH₂ pikleri gözlemlenmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi ve FT-IR spektroskopometresi ile yapılan karakterizasyon sonrasında silikanın APTES ile modifikasyonu gerçekleştirildi.

Şekilde görüldüğü gibi HCl ile aktifleştirilen silika jelin daha sonra APTES ile modifikasyonu sonucu silanol gruplarının azaldığı ve -NH₂ eğilme piklerinin 1594 cm⁻¹ de ve -CH₂ gerilme piklerinin 2978 cm⁻¹ e titreşim bantları gözlemlendi (Şekil 3.24).



Şekil 3. 24 SiO₂, SiO₂-HCl ve SiO₂-HCl+aptes ait FT-IR spektrumları



Şekil 3. 25 Aktifleştirilen silikanın APTES ile modifikasyonun şematik gösterimi

Silikalar aktifleştirilerek O-H pikleri meydana getirildi. Daha sonra aktifleştirilen yani oluşturulan silanol grupları APTES ile modifiye edildi (Şekil 3.25). İstenilen amaç O-H piklerinin azalmasıyla silikada amin ve CH₂ gruplarını oluşturmaktır. Sonuç olarak silika APTES ile modifiye edildi. O-H gruplarının azalmasıyla NH₂ pikleri FT-IR da gözlemlendi.

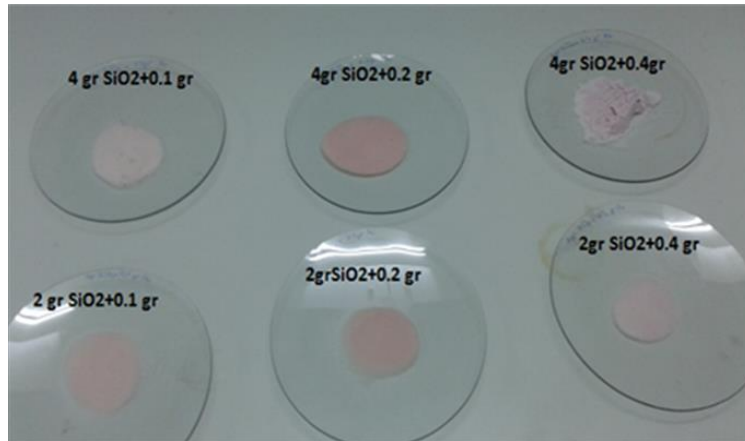
Projemizin diğer bir aşaması olan ftalosiyanın serbest silikaya bağlanmasının veya metal nanoparçacıkla kaplanmış silikaya bağlanmasının ftalosiyanın fotofizikokimyasal davranışlarını incelemek için ilk olarak katı destek olarak seçilen SiO₂ bileşiğini nanoboyutta altın ve gümüş ile kaplandı.

3.6 Silikanın Altın nano parçacıklarla kaplanması

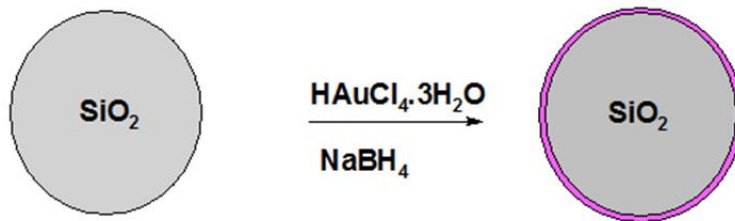
Kullanılan Kimyasallar ve Miktarları: 4 gr (66 mM) silika; 0.1 gr(2.54mM) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 0.2 gr(5 mM) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 0.4 gr (11.77mM) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; %1 lik 10 ml lik NaBH_4

4 gr (66 mM) silika tartılıp üzerine 3 farklı behere 0.1 gr(2.54mM) ,0.2 gr(5 mM) ,0.4 gr (11.77mM) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alıp 100 ml lik behere konulup 100 ml su ile tamamlandı. Oda sıcaklığında 5 dakika 500 rpm de karıştırıldı. Üzerine %1 lik 10 ml lik NaBH_4 eklenerek 2-3 dakika daha karıştırılıp kaplanan silikalar su ile 5-6 defa yıkandı. Yıkama işleminden sonra etüve kurumaya bırakıldı. Kaplanan silikalar kuruduktan sonra şekilde de görüldüğü üzere pembemsi renk gözlemlendi.

Silika üzeri farklı miktarlarda 0.1 gr, 0.2 gr ve 0.4 gr altın kaplandı. Yapılan literatür taraması sonucu 5Mm altın ile yapılan deney prosedürü tercih edilmektedir. Bizim gözlemlerimiz sonuçları da bunu desteklemektedir. Yani 4 gr $\text{SiO}_2 + 0.2$ gr Au (5Mm) kullanılarak yapılan deneme sonucu silikaların daha iyi renklendiği yani kaplanıldığını gözlemlendi ve kaplanan silikalar SEM cihazı ile analiz edilerek sonuçlar desteklendi (Şekil 3.26 ve 27).



Şekil 3. 26 Farklı miktarlarda altın ile kaplanan silisyum örnekleri

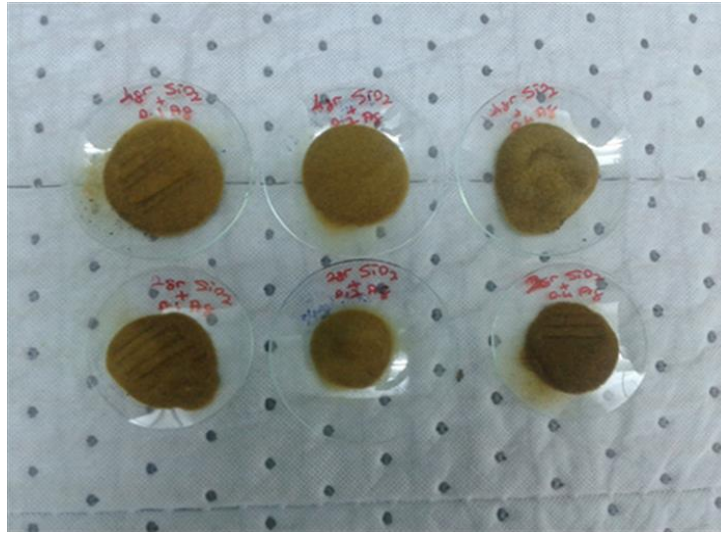


Şekil 3. 27 Silikanın altın nano parçacıklarla kaplanması

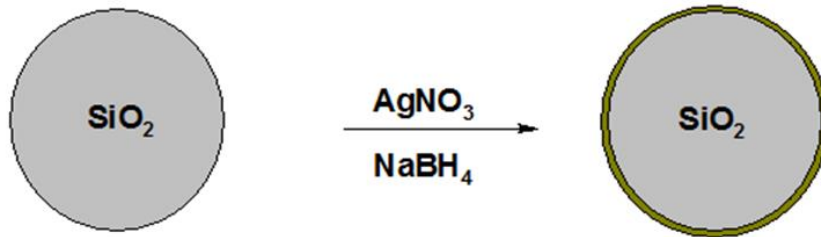
3.7 Silikanın Gümüş nano parçacıklar ile kaplanması

Kullanılan Kimyasallar ve Miktarlar: 4 gr (66mM) silika; 0.1 gr (5.88mM) AgNO_3 ; 0.2 gr(11.77mM) AgNO_3 ; 0.4 gr (23.54mM) AgNO_3 ; %1 lik 10 ml lik NaBH_4 .

4 gr (66mM) silika tartılıp üzerine 0.1 gr (5.88mM) , 0.2 gr(11.77mM), 0.4 gr(23.54mM) AgNO_3 alıp 100 ml lik behere konulup 100 ml su ile tamamlandı. Oda sıcaklığında 5 dakika 500 rpm de karıştırıldı. Üzerine %1 lik 10 ml lik NaBH_4 eklenerek 2-3 dakika daha karıştırılıp kaplanan silikalar su ile 5-6 defa yıkandı. Yıkama işleminden sonra etüve kurumaya bırakıldı. Kaplanan silikaların yeşilimsi renk aldığı gözlemlendi. Silika üzeri farklı miktarlarda 0.1 gr, 0.2gr ve 0.4 gr gümüş ile kaplandı (Şekil 3.28 ve 29). Yapılan literatür taraması sonucu 5Mm gümüş ile yapılan deney prosedürü tercih edilmektedir. Bizim gözlemlerimiz sonuçları da bunu desteklemektedir. Yani 4 gr SiO_2 +0.2 gr Ag (5Mm) kullanılarak yapılan deneme sonucu silikaların daha iyi renklendiği yani kaplanıldığını gözlemlendi ve kaplanan silikalar SEM cihazı ile analiz edildi.



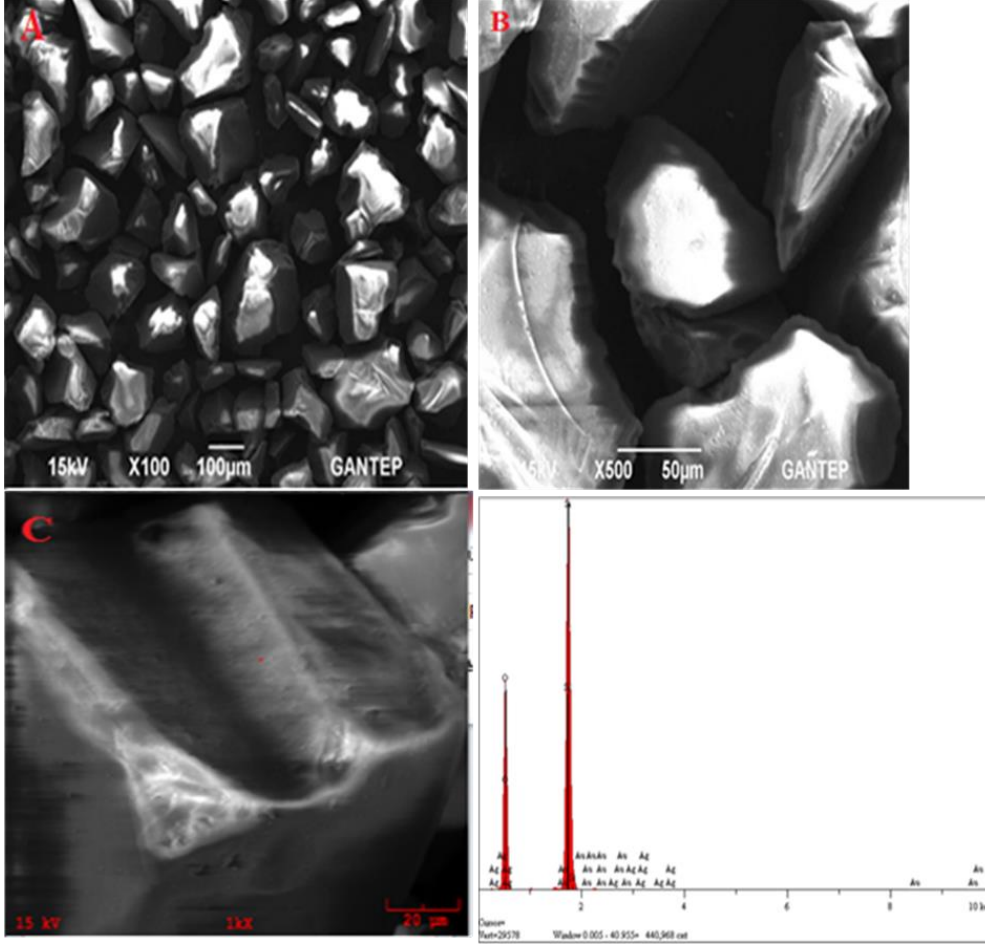
Şekil 3. 28 Farklı miktarlarda gümüş ile kaplanan silisyum örnekleri



Şekil 3. 29 Silikanın Gümüş nano parçacıklarla kaplanması

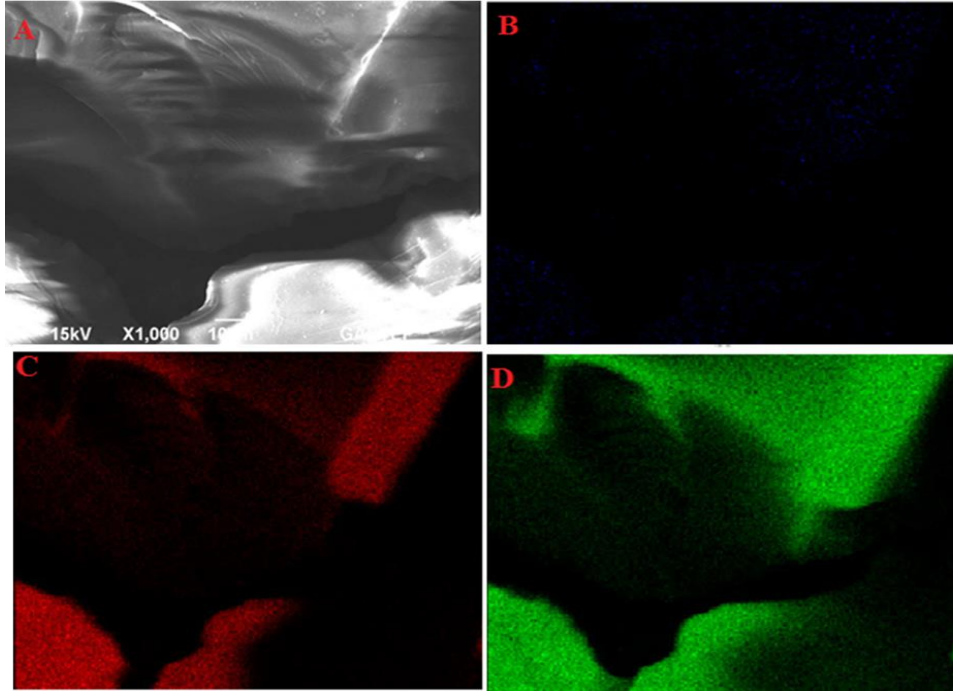
3.8 Altın ve Gümüş nanoparçacıklarla kaplanan silikanın SEM-EDX analizi

Altın ve gümüş ile kaplanan silikalar fiziksel olarak modifiye edildiği gözlemlendi. En iyi sonuç veren 5 Mm altın ve gümüşün SEM ve EDX sonuçları alındı. Alınan sonuçlar doğrultusunda silikaların nanoparçacıklarla kaplanıldığı görüldü (Şekil 3.30).

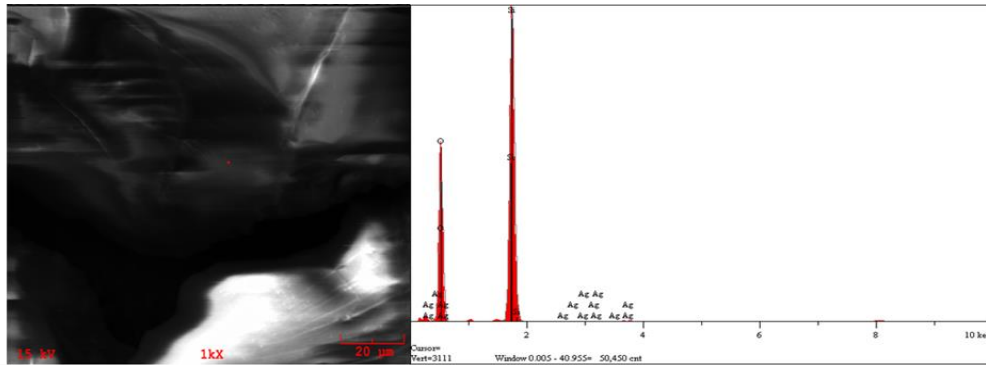


Şekil 3. 30 Saf silikanın SEM görüntüleri ve EDX analizi

Gümüş nanoparçacık ile modifiye edilen silikaların SEM cihazı ile görüntüleri alındı ve EDX analizi yapıldı. Şekil 3.30'da görülen gümüş nano kaplı silika parçacığından bir nokta alınarak mapping görüntüsü alınmıştır. Şekil 3.30'B de görülen mavi renkler silika parçacığının üzerindeki gümüşleri göstermektedir. Ayrıca EDX analizi yapılan silika parçacığının üzerindeki gümüş oranları %0.344 olarak belirlendi.



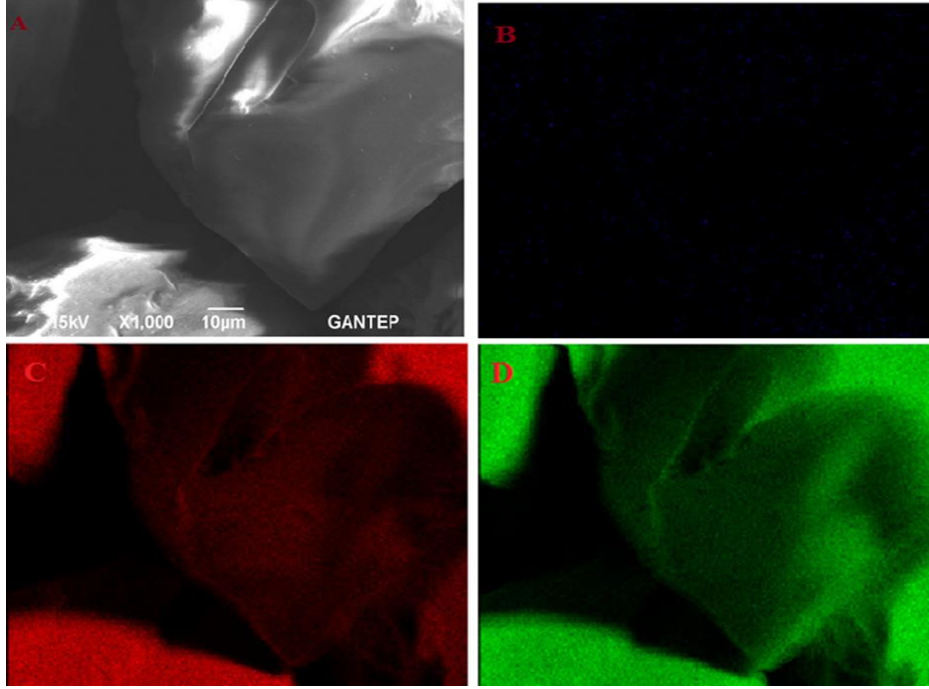
Şekil 3. 31 SEM Mapping görüntüsü: 4 gr SiO₂+0.1 gr Ag A.SiO₂&Ag B.Gümüş C.Oksijen D.Silisyum



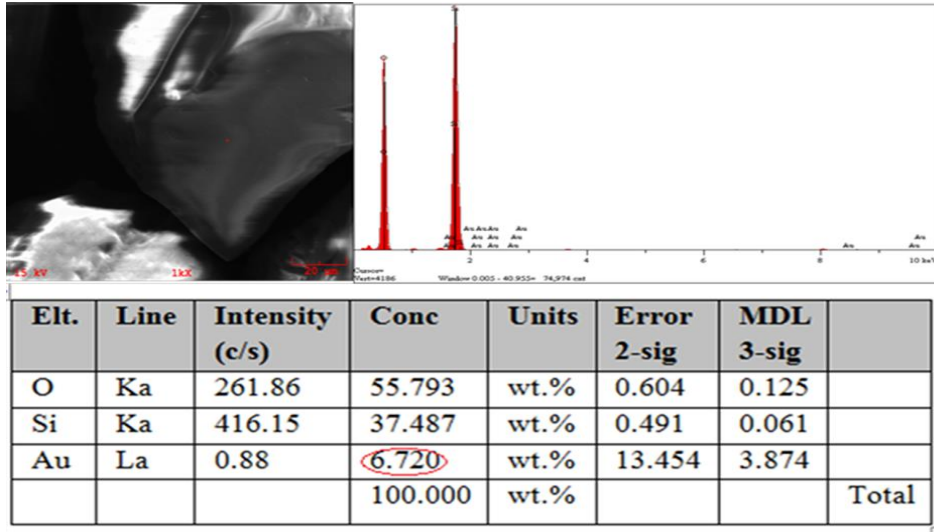
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Conc	Units	Error 2-sig	MDL 3-sig	
O	Ka	130.74	51.939	wt.%	0.845	0.163	
Si	Ka	311.65	47.717	wt.%	0.565	0.081	
Ag	La	0.91	0.344	wt.%	20.011	0.189	
			100.000	wt.%			Total

Şekil 3. 32 4 gr SiO₂+0.1 gr Ag SEM görüntüleri EDX analiz sonuçları

Altın nanoparçacık ile modifiye edilen silikaların SEM cihazı ile görüntüleri alındı ve EDX analizi yapıldı. Şekil 3.32'de görülen altın nano kaplı silika parçacığından bir nokta alınarak mapping görüntüsü alındı. Şekil 3.32'B de görülen mavi renkler silika parçacığının üzerindeki altınları göstermektedir. Ayrıca EDX analizi yapılan silika parçacığının üzerindeki altın oranları %6.720 olarak belirlendi.



Şekil 3. 33 4 gr SiO₂+0.2 gr Au A.SiO₂&Au B.Gümüş C.Oksijen D.Silisyum



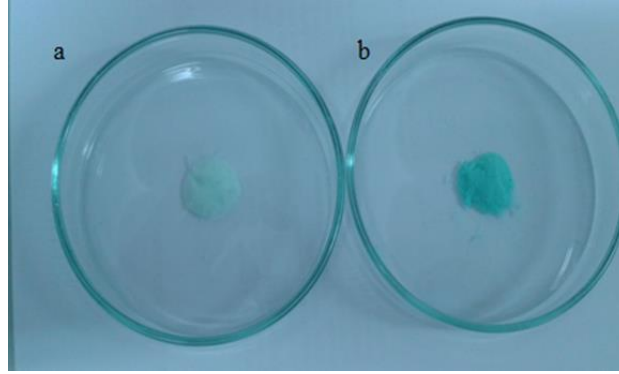
Şekil 3. 34 4 gr SiO₂+0.2gr Au SEM görüntüleri EDX analiz sonuçları

3.9 Hazırlanan silikanın sentezlenen Pc'ler ile modifikasyonu ve karakterizasyonu

Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu:

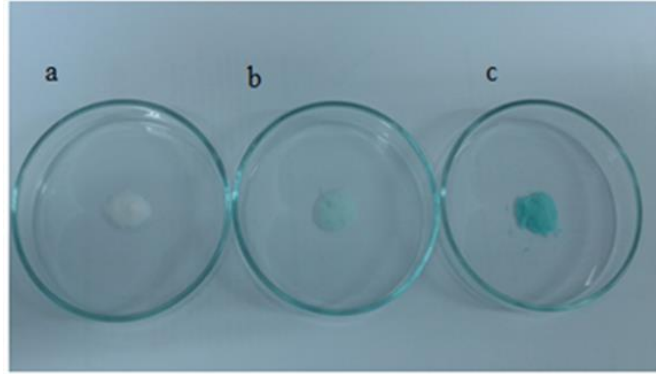
Kullanılan Kimyasallar ve Miktarları: 0.1 gr HCl ve Pirana ile aktifleştirilmiş silika; 1 mg (2a bileşiği) Mono-(diester) substitue asimetrik çinko ftalosiyanın, 5 ml THF; 150 µl isopropil magnezyum bromür.

0.1 gr HCl ve Pirana ile aktifleştirilmiş silika tartılarak üzerine 1 mg (2a bileşiği) Mono-(diester) substitue asimetrik çinko ftalosiyanın, 5 ml çözücüsü THF ve katalizör olarak 150 µl isopropil magnezyum bromür eklenip 30 dk boyunca karıştırıldı. 30 dk sonrasında THF ile 6-7 defa yıkama yapılarak silikaların beyazdan yeşil renkle kaplandığı gözlemlendi. Daha sonra IR bakılmak üzere etüve kurumaya bırakıldı. Kurumaya bırakılan silikalar fiziksel olarak ftalosiyanın ile kaplanıldığı gözle görülebilir şekilde yeşil rengi aldı. Katalizör kullanılarak kaplama yapılan silikaların katalizör kullanılmadan yapılan silikalara göre daha koyu ve daha iyi kaplanıldığı gözlemlendi (Şekil 3.35).



Şekil 3. 35 HCl ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

a.Katalizör kullanılmadan kaplanan silika **b.**Katalizör kullanılarak kaplanan silika

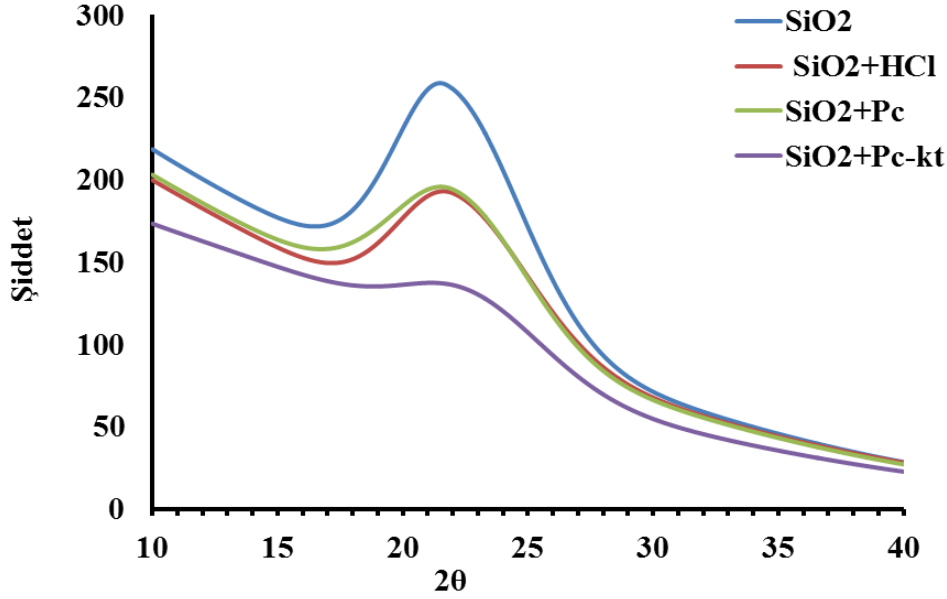


Şekil 3. 36 HCl ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

a.HCl ile Aktifleştirilmiş Silika **b.** Katalizör kullanılmadan kaplanan silika **c.**Katalizör kullanılarak kaplanan silika

Şekil 3.36'da aktifleştirilmiş silika ,katalizör kullanılarak ve kullanılmayarak ftalosiyanın ile kaplı 3 farklı silikanın renkleri görülmektedir. HCl ile aktifleştirilen silikanın rengi beyaz ve katalizör kullanılmayarak ftalosiyanın ile kaplanan silikanın renginin neredeyse hiç değişmediği gözlemlendi. Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile kaplanan silikaların rengi beyazdan koyu yeşile döndüğü gözlemlendi.

Aktif hale gelen silikaların ftalosiyanın ile modifiye edildiğinde renklere bakılarak gözle görülebilir bir değişikle kaplanıldığı tespit edildi. Ftalosiyanın ile modifiye edilen silikalar FT-IR ve XRD analiz yöntemleriyle karakterize edildi. Gümüş nanokaplı silikalar ftalosiyanın ile modifiye edildi ve sonuçlar XRD ile analiz edildi (Şekil 3.37). Elde edilen sonuçlara göre $2\theta=21.98^\circ$ $2\theta=22.32^\circ$ kayma gözlemlendi.

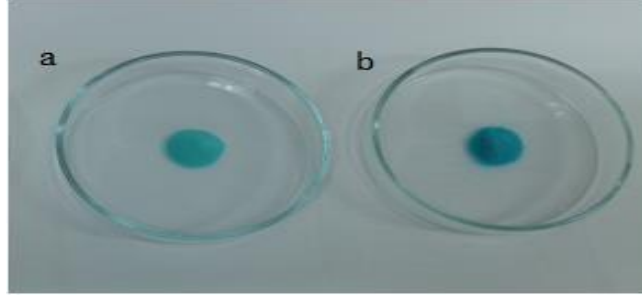


Şekil 3. 37 Modifiye edilen silikaların XRD spektrumu

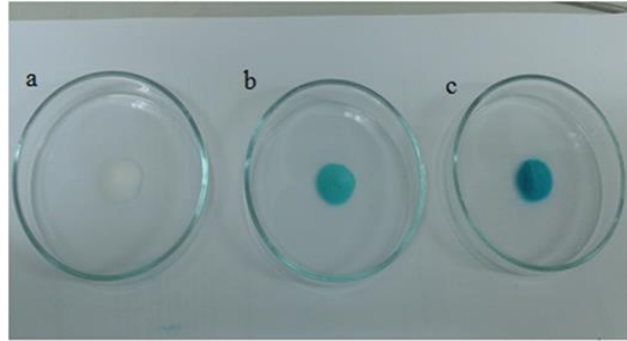
Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu:

Kullanılan Kimyasallar ve Miktarları: 0.2 gr pirana ile aktifleştirilmiş silika; 1 mg Mono-(diester) substitue asimetrik çinko ftalosiyanın, 5 ml THF; 150 µl isopropil magnezyum bromür.

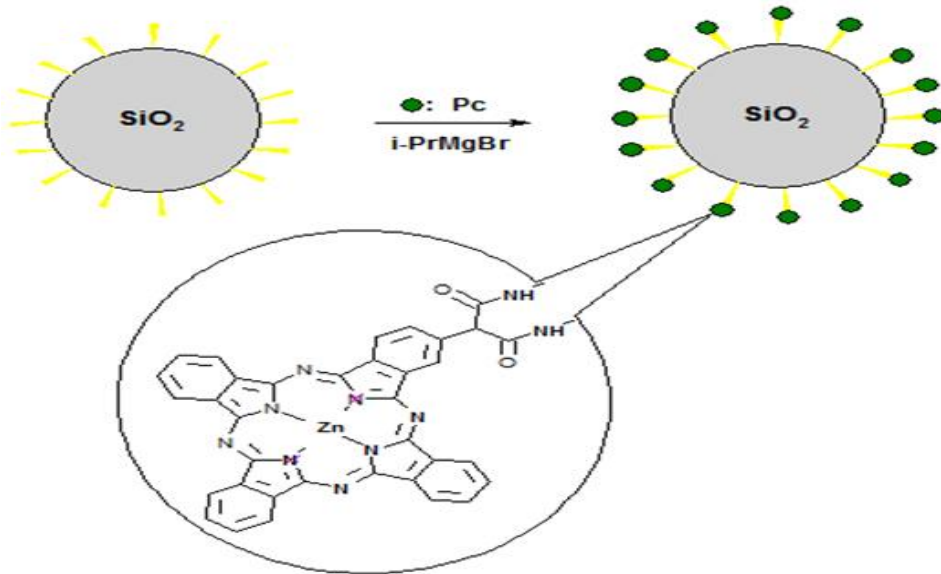
0.2 gr pirana ile aktifleştirilmiş silika tartılarak üzerine 1 mg Mono-(diester) substitue asimetrik çinko ftalosiyanın, 5 ml çözücüsü THF ve katalizör olarak 150 µl isopropil magnezyum bromür eklenip 1 saat boyunca karıştırılır. 1 saat sonrasında THF ile 6 -7 defa yıkama yapılarak silikaların Şekil 38' de görüldüğü üzere beyazdan yeşil renkle kaplandığı gözlemlendi. Ayrıca katalizör kullanılan silikanın katalizör kullanmayan silikalara göre daha iyi kaplanıldığı gözlemlendi (Şekil 3.38 ve 39).



Şekil 3. 38 Pirana ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu
a.Katalizör kullanılmadan kaplanan silika **b.**Katalizör kullanılarak kaplanan silika

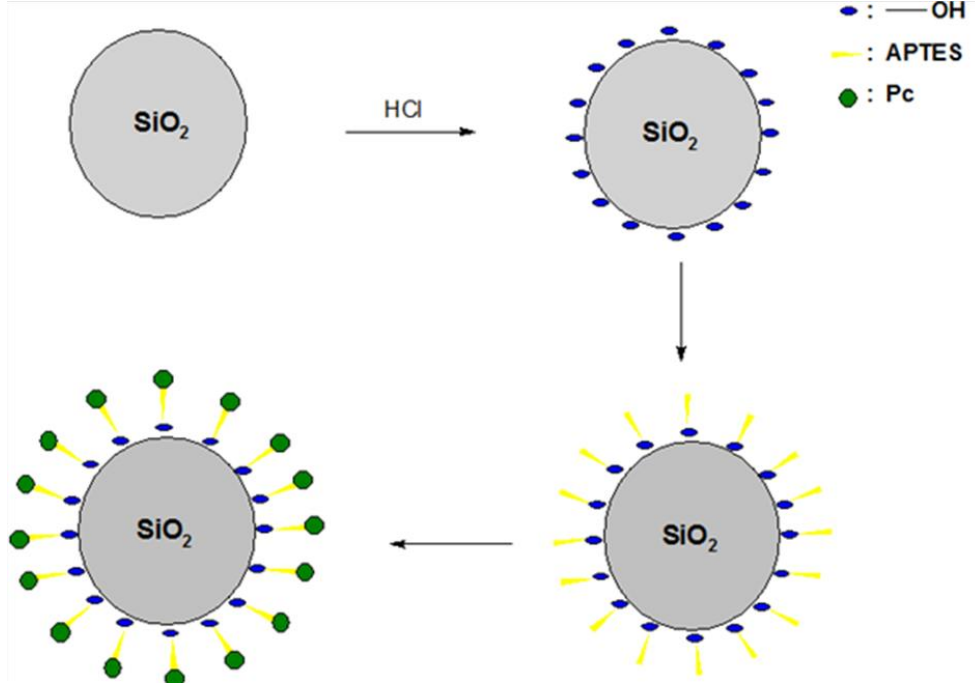


Şekil 3. 39 Pirana ile Aktifleştirilmiş Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyon
a.Pirana ile Aktifleştirilmiş Silika, **b.**Katalizör kullanılmadan kaplanan silika, **c.**Katalizör kullanılarak kaplanan silika



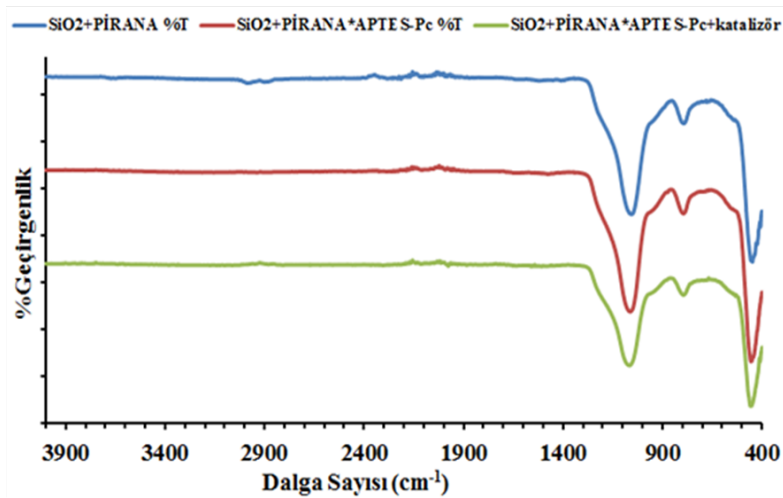
Şekil 3. 40 Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

Şekil 3.39’da görüldüğü gibi silikalar HCl ve pirana ile aktifleştirilip APTES ile modifiye edildi. APTES ile modifiye edilen silikalarda amin grupları gözlemlendi. Oluşan amin gruplarına sentezlenen ftalosiyanınler katalizör ortamında eklenerek bağlanması sağlandı. Böylece silikalar ftalosiyanın (Pc) ile modifiye edildi (Şekil 3.40).



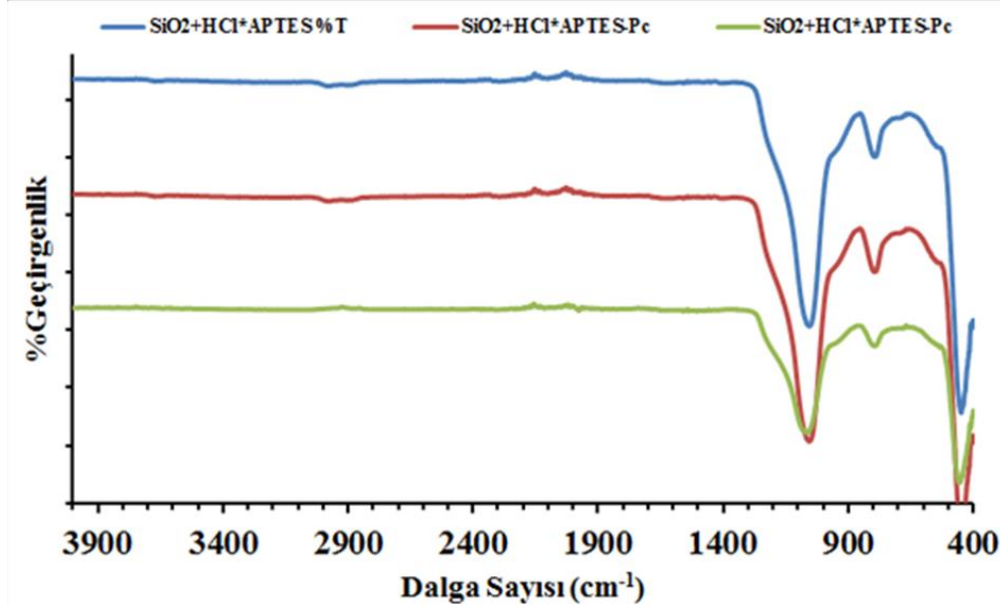
Şekil 3. 41 Amin Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonunun şematik özeti

Amin ile fonksiyonel grup içeren silika yukarıdaki prosedürde bahsedildiği gibi ftalosiyanın ile modifiye edildi. Silikalar modifiye edilirken katalizörün farkını görmek için uygulama yapıldı görüldüğü üzere katalizör eklenmeyen silikanın katalizör eklenene göre fiziksel olarak renginin daha açık olduğu gözlemlendi.



Şekil 3. 42 Modifiye edilen silikaların IR spektrumu

Dolayısıyla katalizör kullanılmayan silikaların ftalosiyanın ile kaplanılmadığı yorumu yapıldı. Katalizör kullanılan aktif silikaların rengi beyaz iken ftalosiyanın ile modifiye edildiğinde renk koyu yeşil renk aldığı gözlemlendi. Bu sonuçları desteklemek için silikaların IR spektrumuna bakıldı. Elde edilen ürünün spesifik $1630-1645\text{ cm}^{-1}$ de amid piki (-NHCO-) vermesi beklenirken etkileşimin çok zayıf olmasından dolayı beklenen sonuç elde edilemedi. Bu yüzden IR spektroskopinde ATR yerine Pelet ile bakıldı (Şekil 3.42 ve 43).



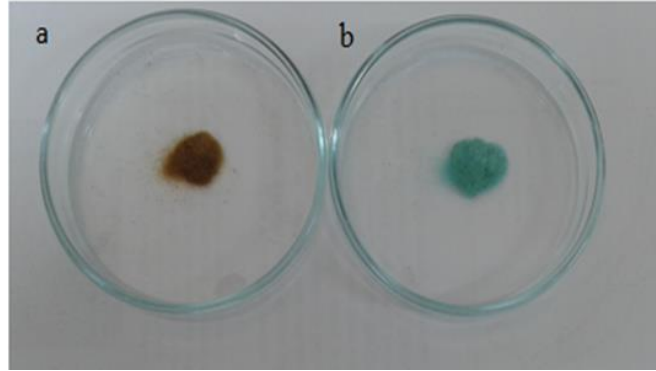
Şekil 3. 43 Modifiye edilen silikaların IR spektrumu

3.10 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

Kullanılan Kimyasallar ve Miktarları: 0.2 gr SiO₂@Au ve SiO₂@Ag; Sistamin(CA) Etanol, THF; İsopropil Magnezyum Bromür (katalizör).

0.2 gr SiO₂@Au ve SiO₂@Ag tartılarak ilk olarak nanometal yüzeyinde amin (-NH₂) fonksiyonel grubu oluşturmak için sistamin kullanıldı 30 dakika karıştırıldı. 30 dakika sonrasında silikalar etanol ile 5-6 kez yıkanarak üzerine 1 mg (2a bileşiği) Mono-(diester)substitue asimetrik çinko ftalosiyanın, 5 ml çözücüsü THF ve katalizör olarak 150 µl isopropil magnezyum bromür eklenip 30 dakika boyunca karıştırıldı. 30 dk sonrasında THF ile 6-7 defa yıkama yapılarak modifiye edilmiş Şekil 3.44 ve 45' de görüldüğü gibi silikaların yeşil renk aldığı gözlemlendi. IR spektrumları alınmak üzere etüve kurumaya bırakıldı.

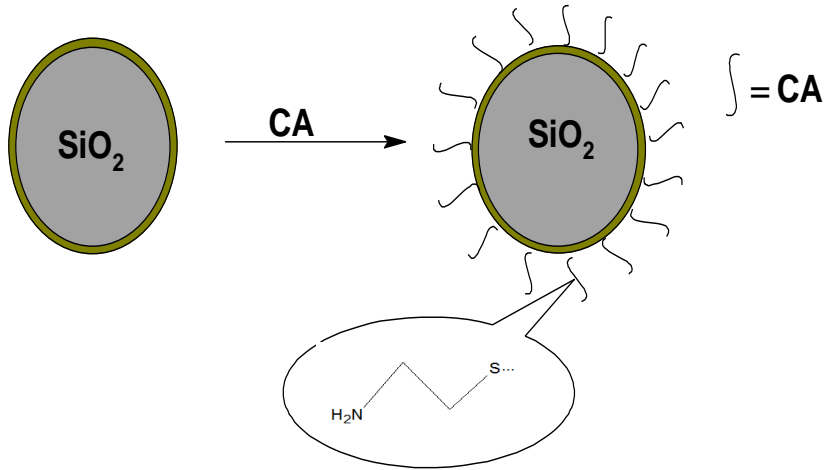
Gümüş nanoparçacıklarla kaplanmış silika sistamin kullanılarak SH fonksiyonel gruplar silikaya bağlanması sağlandı. Fonksiyonel gruplara yukarıdaki prosedürler uygulanarak ftalosiyanınin tutturulması sağlandı. Böylece gümüş nanoparçacık kaplı silikalar ftalosiyanın ile kaplanıldığında açık yeşil renk aldı.



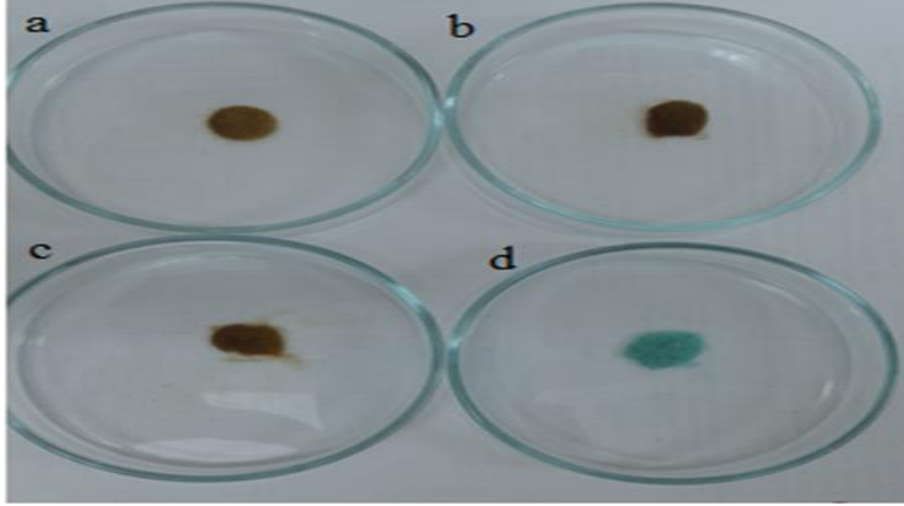
Şekil 3. 44 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

a.Gümüş nanoparçacıkla kaplanmış silika **b.**Ftalosiyanın ile kaplanmış silika

SH fonksiyonel silika ftalosiyanın ile kaplanırken gümüş nanoparçacık ile kaplanmış silika katalizör kullanılarak ve katalizör kullanılmayarak ftalosiyanınler modifiye edildi. Katalizör kullanılmayan silikaların ftalosiyanın ile kaplanılmadığı yani yüzeye ftalosiyanınlerin bağlanılmadığı gözlemlendi.

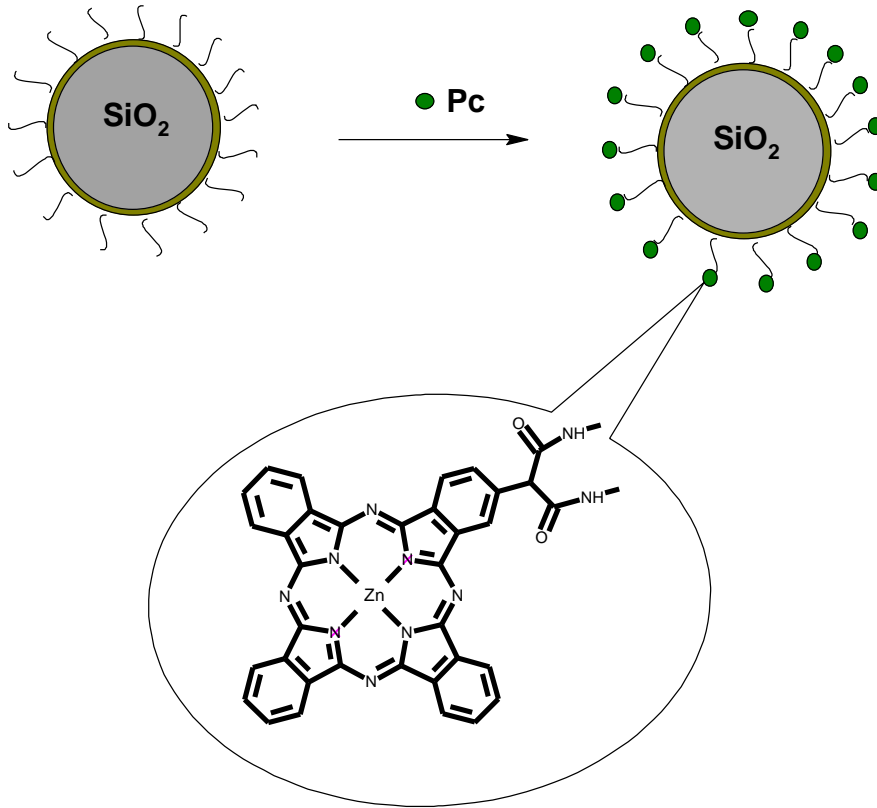


Şekil 3. 45 Gümüş nanoparçacıklarla kaplı silikalara sistamin bağlanması



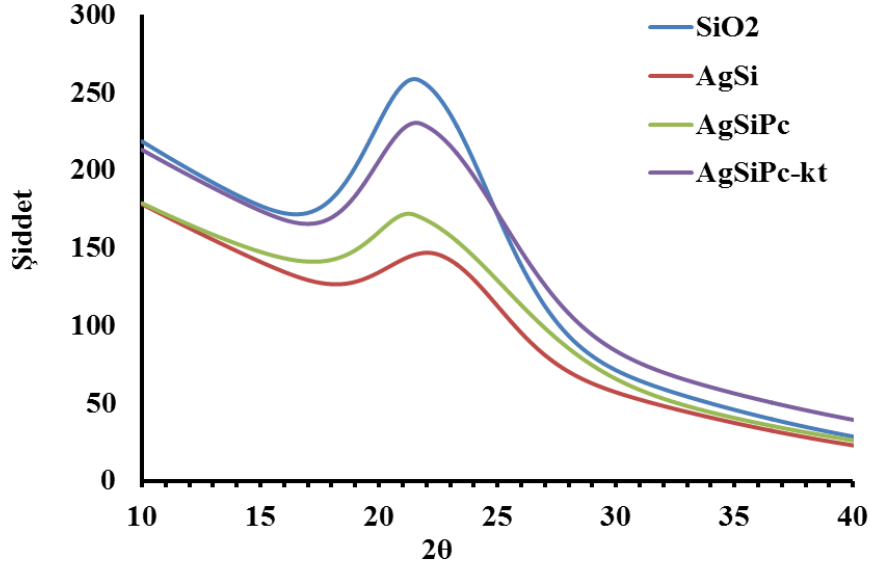
Şekil 3. 46 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

a.Gümüş nanoparçacık ile kaplanmış silika **b.** -SH fonksiyonel grubu bağlanmış silika **c.**Katalizör kullanılmadan ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika **d.**Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika



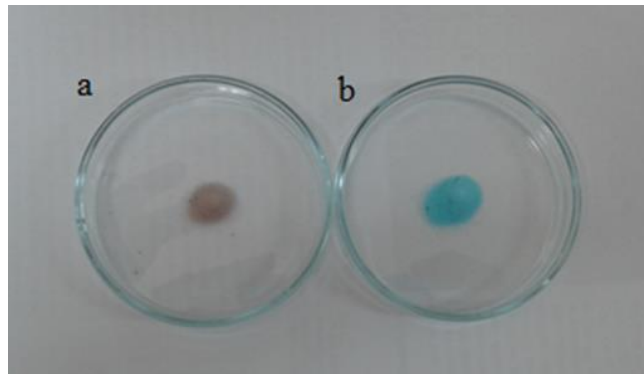
Şekil 3. 47 Gümüş nanoparçacıkların ftalosiyanın ile modifiye edilmesi

Gümüş nanokaplı silikalar ftalosiyanın ile modifiye edildi ve sonuçlar XRD ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlara göre $2\theta=22.54^\circ$ $2\theta=21.78^\circ$ kayma gözlemlendi.



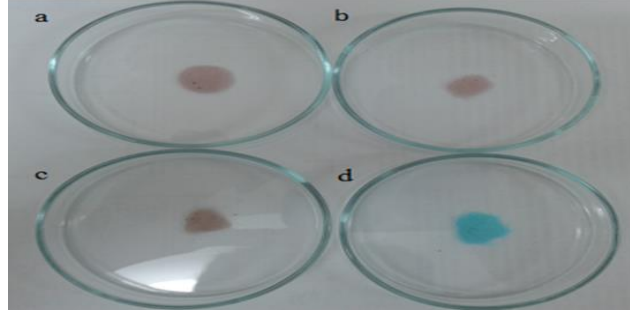
Şekil 3. 48 Gümüş kaplı silikaların ftalosiyanın ile modifikasyonunun XRD analiz spektrumu

Altın nanoparçacıklarla kaplanmış silikaya da yukarıdaki aynı işlemler uygulanarak ftalosiyanın ile modifiye edildi. Pembe renkli olan altın nanoparçacıklarla kaplanmış silika ftalosiyanın ile kaplanınca mavi renge dönüştü (Şekil 3.49, 50, 51 ve 52).



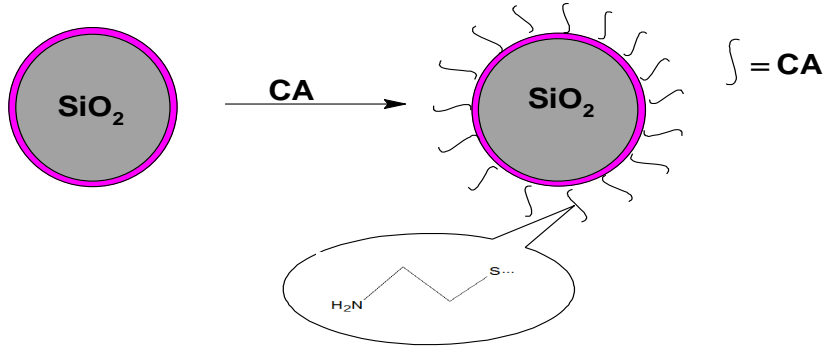
Şekil 3. 49 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

a. Altın nanoparçacıkla kaplanmış silika **b.** Ftalosiyanın ile kaplanmış silika

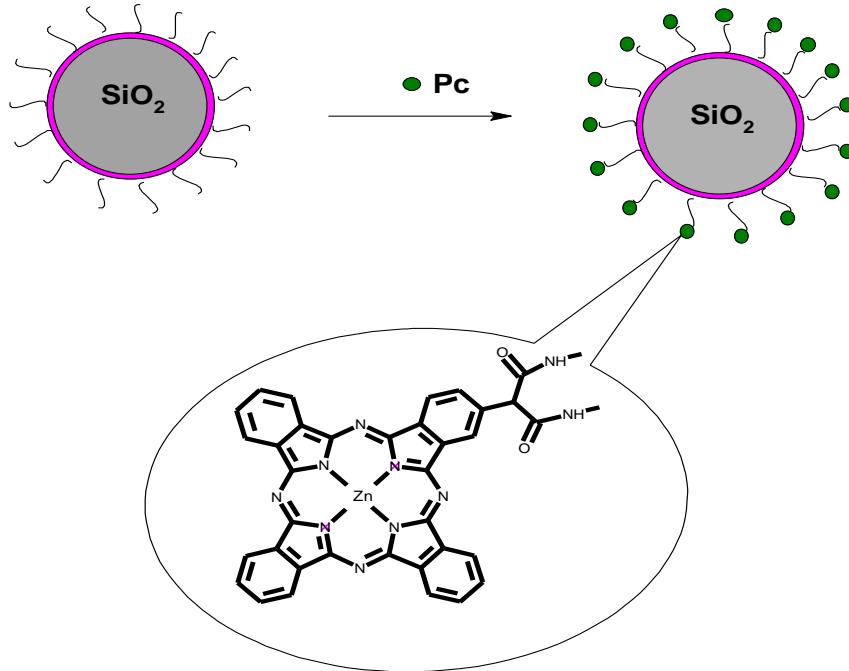


Şekil 3. 50 SH Fonksiyonel Silikanın Ftalosiyanın ile Modifikasyonu

a. Altın nanoparçacık ile kaplanmış silika **b.** -SH fonksiyonel grubu bağlanmış silika, **c.** Katalizör kullanılmadan ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika, **d.** Katalizör kullanılarak ftalosiyanın ile modifiye edilmiş silika

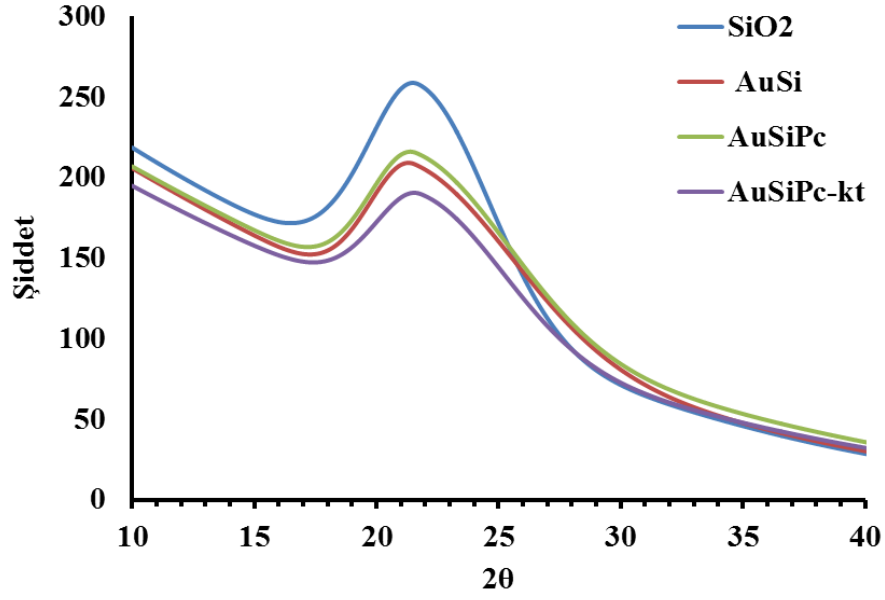


Şekil 3. 51 Altın nanoparçacıklarla kaplı silikalara sistamin bağlanması



Şekil 3. 52 Altın nanoparçacıklarla kaplı silikaların ftalosiyanın ile modifikasyonu

Altın nanokaplı silikalar ftalosiyanın ile modifiye edildi ve sonuçlar XRD ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlara göre $2\theta=21.53^\circ$ $2\theta=21.75^\circ$ kayma gözlemlendi (Şekil 3.53).

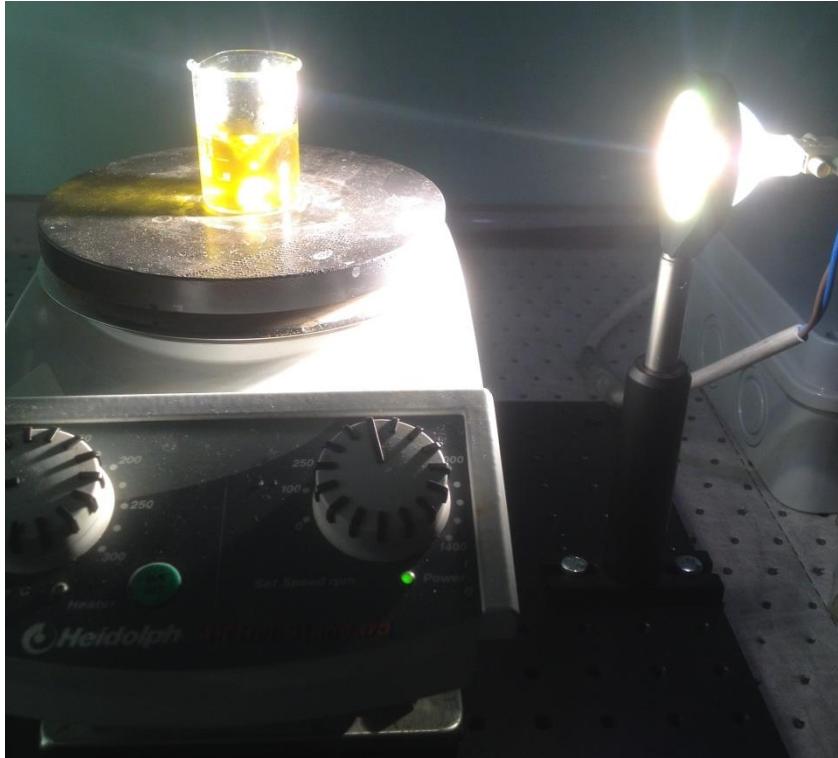


Şekil 3. 53 Ftalosiyanınlar ile kaplanan silikaların XRD spektrumu

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde projenin son altı aylık döneminde yapılan uygulamalardan ve elde edilen sonuçlardan bahsedilecektir. Bu dönemde yapılan çalışmaları şu şekilde sıralayabiliriz:

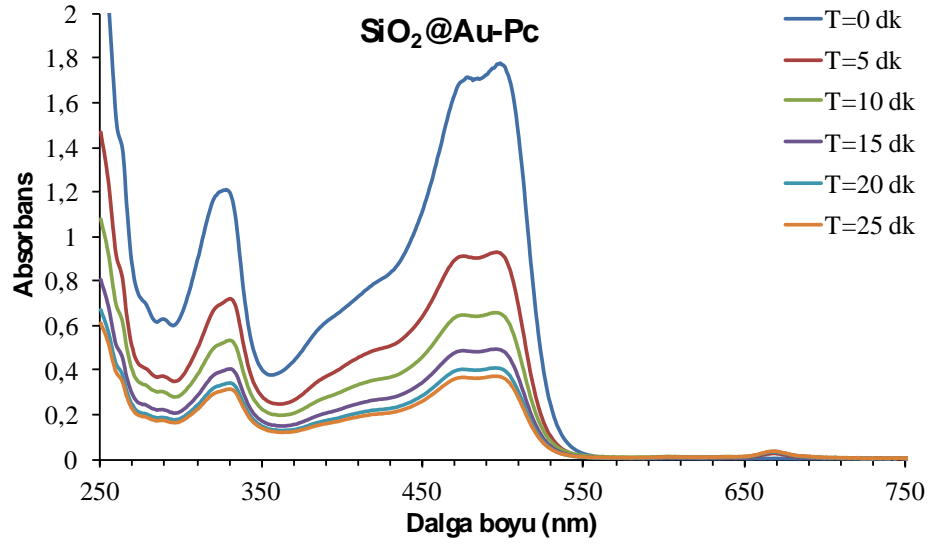
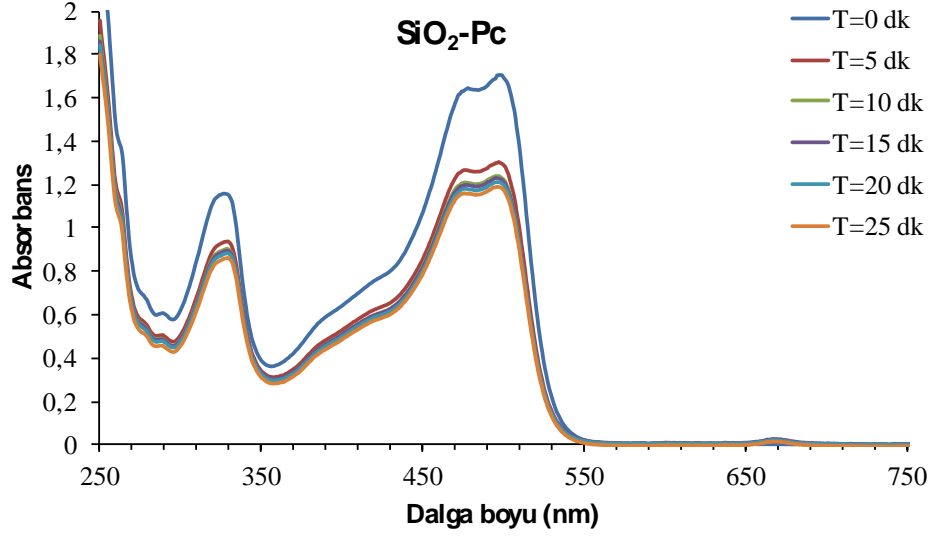
Geçen rapor döneminde hazırlanan ve çalışmada heterojen katalizör olarak kullanılacak Pc ile modifiye edilen ($\text{SiO}_2\text{-Pc}$, $\text{SiO}_2\text{@Ag-Pc}$ ve $\text{SiO}_2\text{@Au-Pc}$) SiO_2 parçacıklarının performans karşılaştırılması için öncelikle batch yöntemi kullanıldı. Şekil 4.1'de batch yöntemi için kullanılan deney düzeneği görülmektedir.

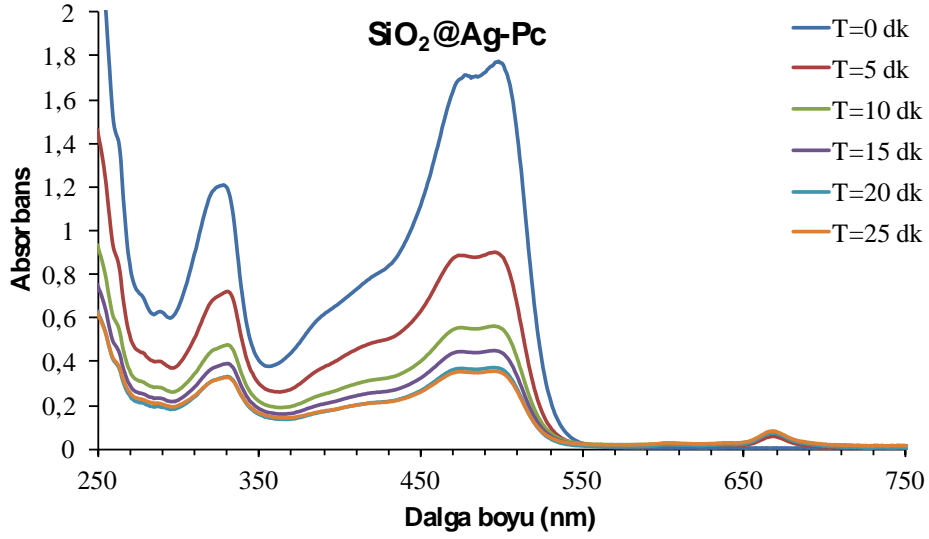


Şekil 4. 1 Batch yönteminde kullanılan deney düzeneği

Bu yöntemde 300 W gücünde quartz lamba kullanıldı. Lambanın numuneye mesafesi 15 cm idi. Ve voltaj ayarlayıcısı ile lambanın 90V olarak numune üzerine gönderildi. Fotokatalitik çalışmalarda öncelikle hazırlanan katalizörlerin performanslarını karşılaştırmak için her bir katalizörden 50 mg alınarak 50 mL'lik beher içerisine konuldu ve üzerine 20 mL 1.0×10^{-4} M Orange G çözeltisi eklendi. Hazırlanan karışım (fotokatalizör+Orange G) balık yardımı ile 500 rpm'de karıştırıldı. Fotokatalizör homojen karıştırıldıktan sonra 5 dk ara ile toplam 25 dk ışığa maruz bırakıldı. Her 5 dk sonrasında ortamdaki heterojen katalizörler santrifüj ile çöktürülerek üzerindeki kalan Orange G çözeltisinin derişimi Thermo Scientific Evaluation 201 serili UV-Vis Spektrofotometre ile belirlendi. Proje kapsamında hazırlanan $\text{SiO}_2\text{-Pc}$, $\text{SiO}_2\text{@Ag-Pc}$ ve $\text{SiO}_2\text{@Au-Pc}$ fotokatalizörlerin performansları yukarıda bahsedilen yöntemle belirlendi. Şekil

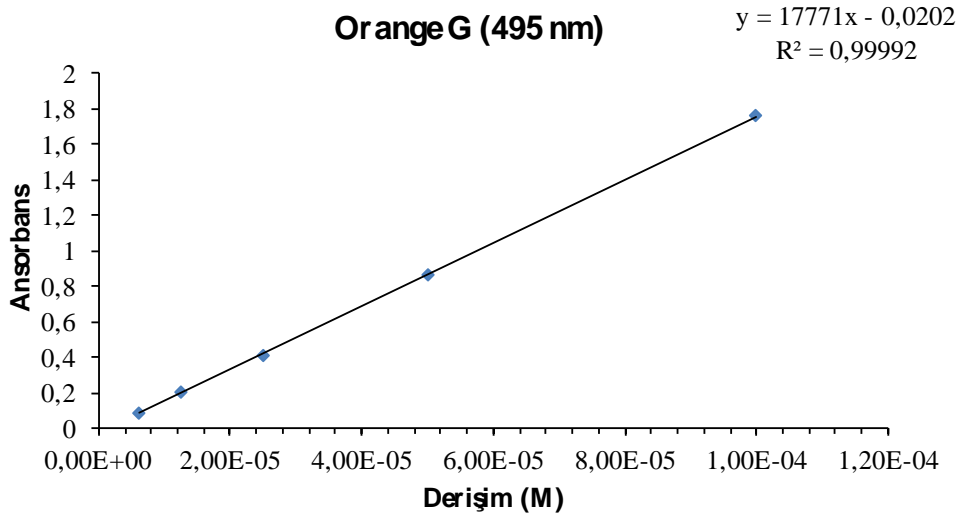
4.2'de üç farklı heterojen katalizör kullanılarak yapılan fotokatalitik çalışmalarda elde edilen Orange G çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasından sonra elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları görülmektedir.





Şekil 4. 2 Orange G çözeltisinin zamana bağlı olarak parçalanmasından sonra elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları

Şekilde görüldüğü gibi hazırlanan tüm fotokatalizörlerde zamana bağlı olarak Orange G derişimde azalma görülmektedir. Bu da hazırlanan fotokatalizörlerin Orange G moleküllerini parçaladığını göstermektedir. Ancak hazırlanan katalizörlerin performanslarını karşılaştırmak için her bir fotokatalizörlerin % parçalanma değerleri hesaplandı. Bunun için öncelikle Orange G çözeltisi için kalibrasyon eğrisi çizildi. Bu amaç için $1,0 \times 10^{-4}$ M'dan başlayarak her seferinde %50 seyrelterek en son $6,25 \times 10^{-6}$ M olarak şekilde 5 derişim hazırlandı. Şekil 4.3'te farklı derişimler hazırlanarak elde edilen kalibrasyon eğrisi görülmektedir. Kalibrasyon eğrisi elde etmek için Orange G'nin maksimum absorbans dalga boyu olan 495 nm kullanıldı.



Şekil 4. 3 Orange G çözeltisinin kalibrasyon eğrisi.

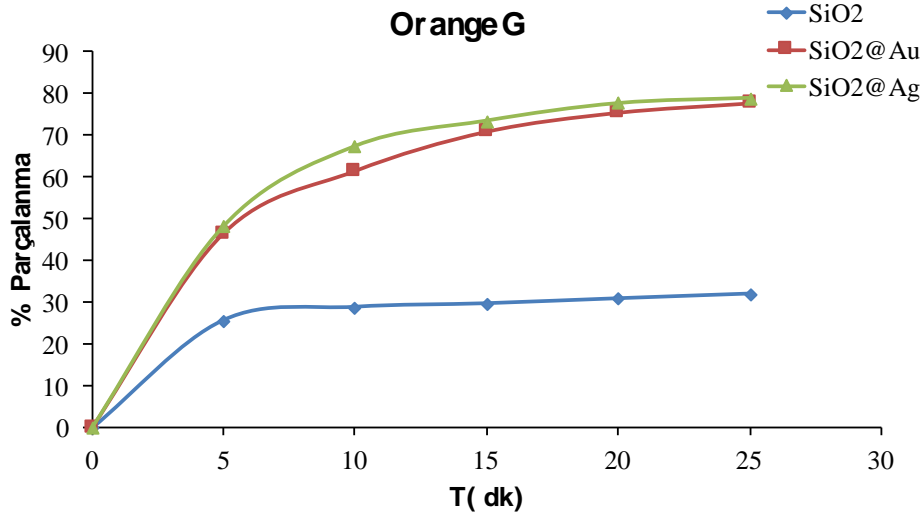
Elde edilen kalibrasyon eğrisi denkleminde faydalanarak her bir ölçüm sonrasında elde edilen absorbans değerlerinden, ortamda kalan Orange G çözeltisinin derişimleri belirlendi. Elde edilen derişimler ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak fotokatalizörlerin zamana bağlı olarak % parçalanmaları hesaplandı.

$$\text{Parçalanma (\%)} : ((C_0 - C_t) / C_0) * 100$$

C_0 : ilk derişim

C_t : belirli bir süre sonrasındaki derişim.

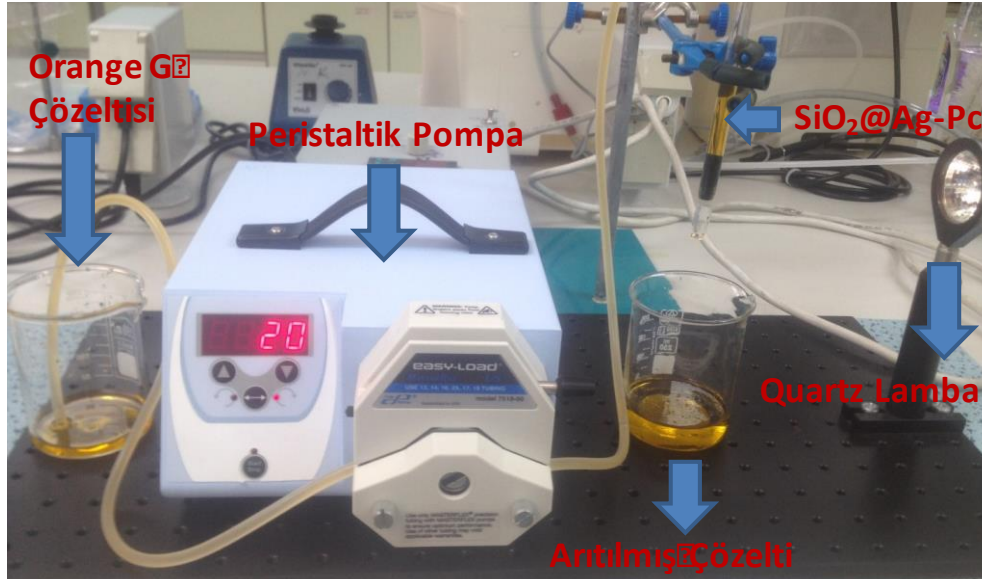
Yukarıdaki eşitlik ve kalibrasyon eğrisi yardımı ile her bir fotokatalizörün fotokatalitik performansları hesaplandı ve Şekil 4.4'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4. 4 Hazırlanan fotokatalizörlerin fotokatalitik performanslarının karşılaştırması.

Şekilde görüldüğü gibi SiO_2 parçacıkları Au veya Ag ($\text{SiO}_2@Ag\text{-Pc}$ ve $\text{SiO}_2@Au\text{-Pc}$) ile kaplandığında bariz bir şekilde fotokatalitik performansında artış olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde Au veya Ag nanoyapıları kullanıldığında Pc'lerin fotokatalitik performansında artış görülmektedir. Fotokatalitik performansındaki artışın ağır atom etkisinden olduğu belirtilmektedir. Ağır atomlar sistemler arası geçişe neden olduğu ve buna bağlı olarak fosforesans quantum veriminde bir artış olarak ortamda oluşan singlet quantum verimini artırmaktadır. Bu etkiden dolayı da $\text{SiO}_2@Ag\text{-Pc}$ ve $\text{SiO}_2@Au\text{-Pc}$ parçacıklarının fotokatalitik performansları, ürettikleri singlet oksijen miktarı SiO_2 göre daha fazla olduğu için aynı miktarda heterojen katalizör kullanılmasına rağmen daha fazla aktivite göstermektedir. Ayrıca Au ve Ag gibi metaller plazmonik özelliklere de sahiptir. Literatür incelendiğinde plazmonik nanomalzemelerin hem florensansı söndürme hem de zenginleştirme özelliğine sahiptir. Bu molekülün plazmonik yapıya ne kadar yakın ya da uzak olduğu ile ilgilidir. Eğer

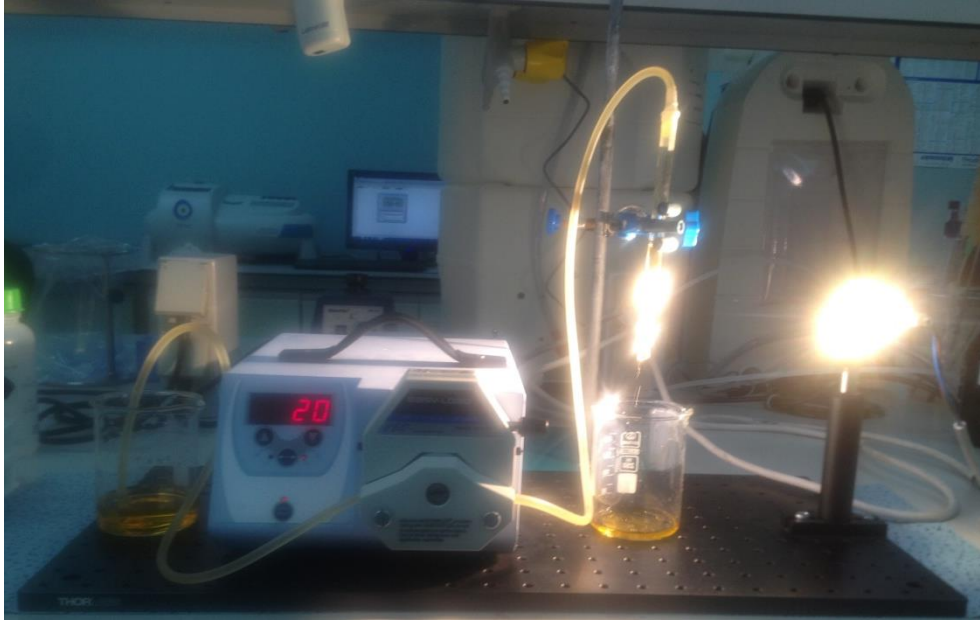
molekül plazmonik yapıya 10 nm kadar yakınsa floresansı söndürme, 10 nm'den daha uzak ise floresansı zenginleştirme özelliğine sahiptir. Hazırlanan $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au-Pc}$ parçacıklar plazmonik özelliklere sahip olduğundan ağır atom etkisi yanında plazmonik özelliklerde singlet oksijen üretimine etkisi olduğu düşünülmektedir. Pc molekülleri tiyol ucu yardımı ile (SH) yüzeye kovalent olarak bağlı olduğundan Pc molekülleri plazmonik yüzeylere (Au ve Ag) yakındır. Dolayısı ile floresansı söndürme özelliğine sahiptir. Floresans söndüğü zaman quantum veriminde bir düşüş buna bağlı olarak fosforesans quantum veriminde bir artış olmaktadır. Fosforesans quantum verimi de singlet oksijen üretimi ile doğru orantılıdır. Buna bağlı olarak düşük floresans quantum verimi (yüksek fosforesans quantum verimi) elde edildiğinde singlet oksijen üretim miktarı fazladır. Bu çalışmada kullanılan Au ve Ag plazmonik yapılar olduğundan, SiO_2 göre $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au-Pc}$ parçacıklardan daha yüksek fotokatalitik etki (yüksek singlet oksijen üretimi) elde edildi. $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ ve $\text{SiO}_2@\text{Au-Pc}$ karşılaştırıldığında $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ parçacıkların az da olsa daha yüksek performans gösterdiği görülmektedir. $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ parçacıkları hem Ag'nin ucuz hem de az da olsa daha yüksek performans gösterdiğinden dolayı sonraki çalışmalarda kullanıldı. Proje kapsamında önerilen deney düzeneği laboratuvarımızda kurulmuş olup fotoğrafı Şekil 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4. 5 Şekil 5. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.

Bu düzenekte öncelikle singlet oksijen üretimi için gerekli olan ışık kaynağı olarak 300 W gücünde quartz lamba kullanıldı. Singlet oksijeni üretecek olan Pc moleküllerini içeren katı destek ise cam kolon içerisine konuldu. Bu çalışmada en yüksek fotokatalitik aktivite gösteren Pc molekülleri ile modifiye edilmiş $\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$ parçacıkları heterojen katalizör olarak kullanıldı. Bu düzenekte kullanılan peristaltik pompa ise arıtılmak/parçalanmak istenen

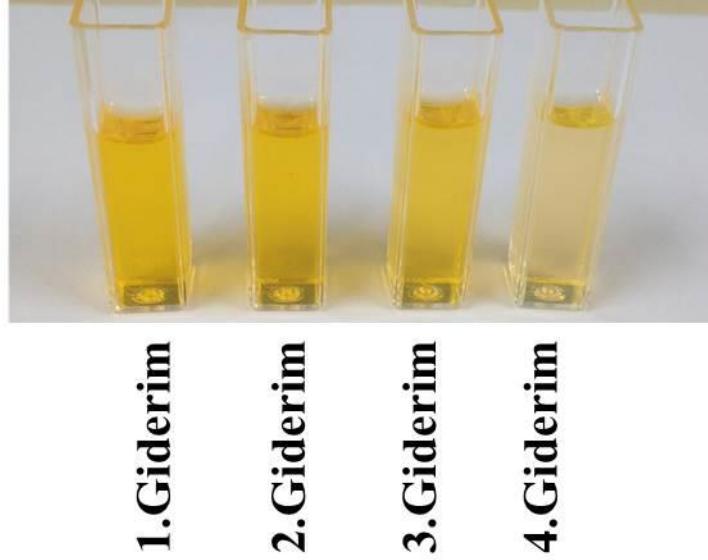
çözeltilerin belirli bir zamanda belirli bir hacminin kolona gönderilmesi için kullanıldı. Bu akış hızı olarak ifade edilmektedir ve birimi ise mL/dk'dır. Bu akış hızı peristaltik pompanın dönüş hızı (rpm) ve kullanılan silikon hortumun iç çapına bağlıdır. Cihaz ile birlikte bu parametreleri içeren dokümanda bilgiler bulunmaktadır. Sol tarafta bulunan boya çözeltisi hortum yardımı ile belirli bir hızda peristaltik pompa aracılığıyla heterojen katalizör içeren kolona taşındı. Kolondan çıkan çözelti (arıtılmış/parçalanmış) bir behere toplandı. Fotokatalitik performans ise elde edilen çözeltilerin absorpsiyon değerleri ölçülerek belirlendi. Şekil 4.6'da ise deney sırasında çekilen deney düzeneğinin fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 4. 6 Düzeneğin deney sırasındaki fotoğrafı.

Yapılan tüm fotokatalitik çalışmalarda heterojen katalizör olarak en yüksek aktivite gösteren SiO₂@Ag-Pc parçacıkları kullanıldı. Heterojen katalizör miktarı quartz lambanın çapına yaklaşık eşit olacak şekilde kolona dolduruldu. Bu yapılan çalışmalarda 0,5 g heterojen katalizör kullanıldığı zaman quartz lambanın çapına eşit bir yükseklik elde edilmektedir. Bu da ışık ile katalizörün etkileşiminin maksimum olması için yapıldı. Ayrıca lamba ile kolon arası ise 15 cm olarak ayarlandı. Voltaj ayarlayıcı düzenek ile deneyler 90 V'da yapıldı. Bu çalışmada projede kullanılacak olan kirli örnekler (Orange G, Metil oranj ve 4-Klorofenol) belirli değişimlerde çözeltileri hazırlandı. İç çapı 3 mm olan ve et kalınlığı 1.5 mm olan silikon hortum ile kolona transfer edildi. Bu sırada iç çapa bağlı olarak ve pompanın devir hızına bağlı olarak akış hızı değişmektedir. Tüm çalışmalarda akış hızı 16 mL/dk olacak şekilde

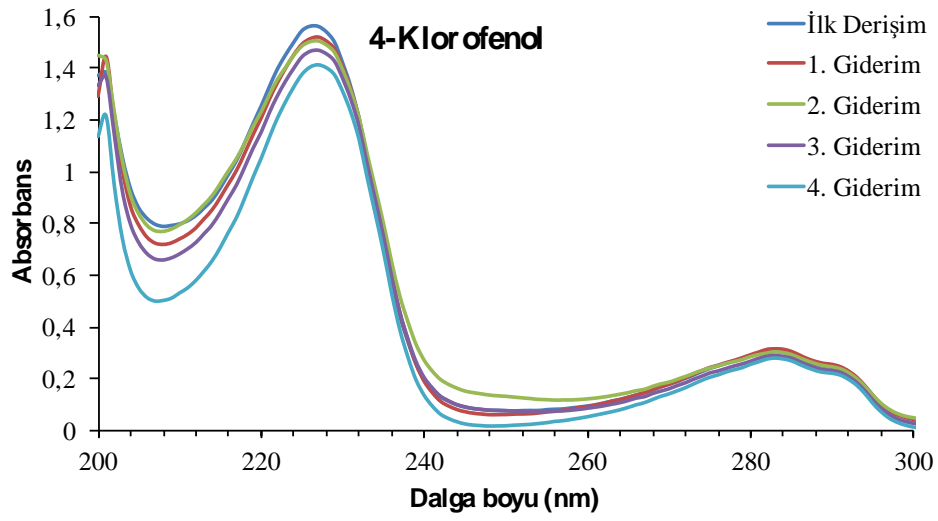
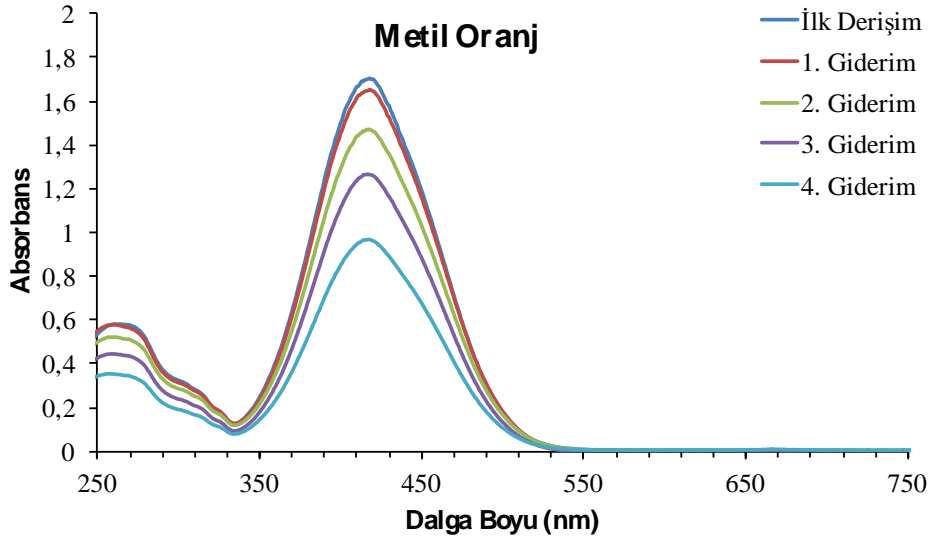
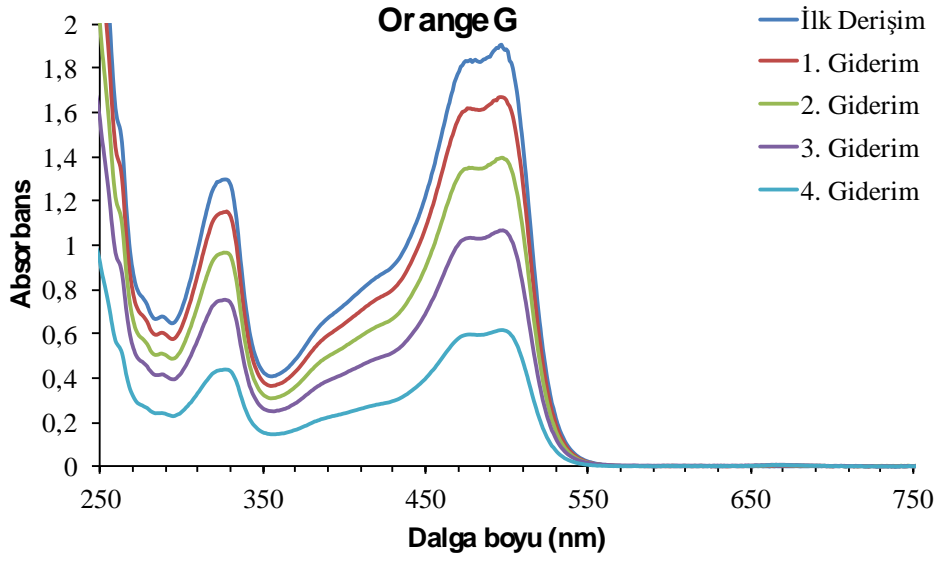
ayarlandı. Bunun için ise pompanın devir hızı 20 rpm olarak ayarlandı. Tüm çalışlarda aynı hız kullanıldı. Yapılan ön denemelerde akış hızının en düşük olmasına rağmen fotokatalitik performansın tek bir defa kolondan geçirilmesi ile yeterli olmadığı tespit edildi. Bu nedenle kolondan çözeltilerin birden fazla geçirilmesi gerektiğine karar verildi. Bu amaç için her bir çözelti için kolondan 4 defa geçirilerek daha fazla arıtılması/parçalanması sağlandı. Bu çalışmaları yaparken öncelikle ilk derişimdeki kirlilik çözeltileri kolona taşınarak ışık yardımı ile parçalanması sağlandı. Bu 1. Giderim olarak ifade edildi. Daha sonra elde edilen 1. Giderim sol tarafa alınarak tekrardan kolondan geçmesi sağlandı ve elde edilen sağ taraftaki çözeltiye 2. Giderim olarak ifade edildi. Bu şekilde çözeltiler tekrar tekrar kolondan geçirilerek daha fazla arıtılması/parçalanması sağlandı. Her bir çözelti için bu 4 defa yapıldı. Ayrıca her bir giderimden sonra kolonda kalan çözeltiler yıkanarak uzaklaştırıldı. Şekil 4.7’de Metil oranj çözeltilisinin her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerdeki renk değişimi görülmektedir.



Şekil 4. 7 Metil oranj çözeltilisinin her bir giderimden sonraki renk değişimleri.

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

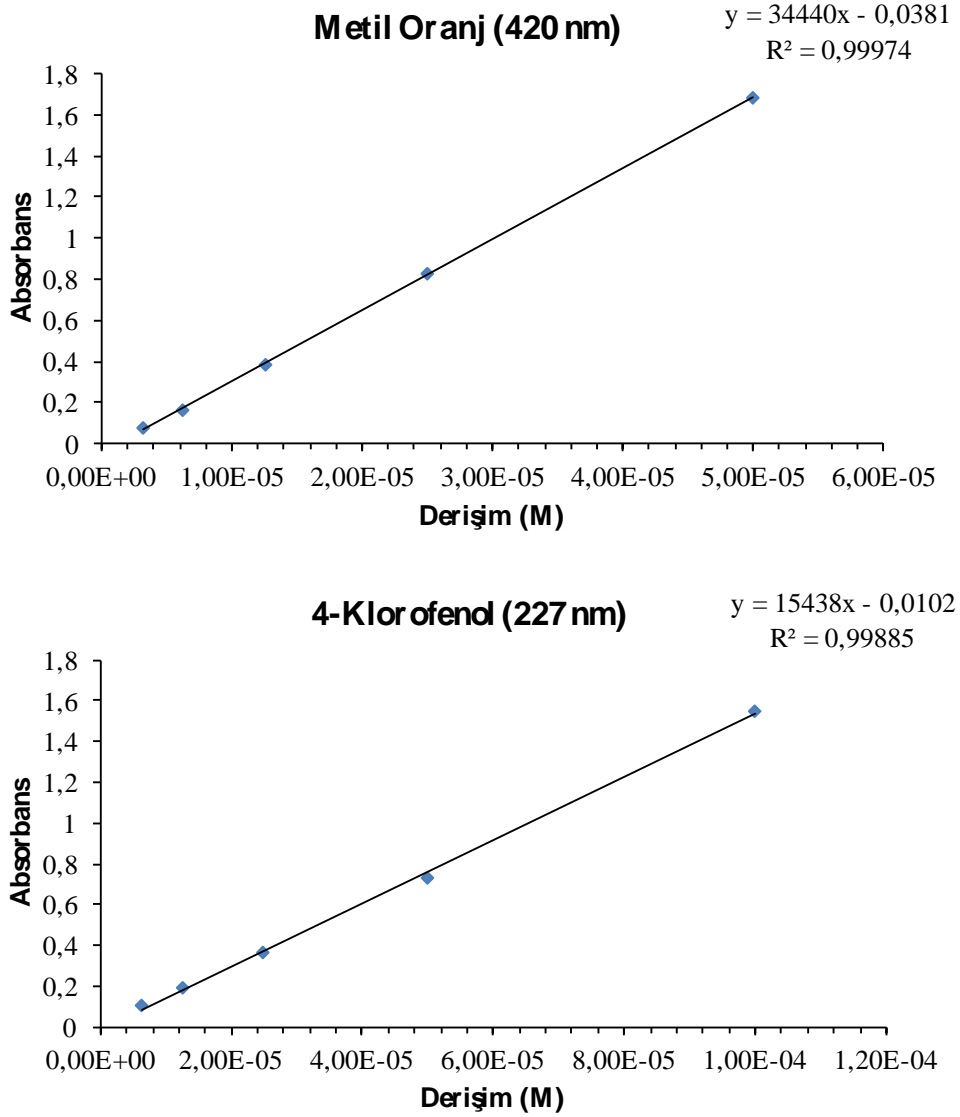
Kolondaki heterojen katalizörün fotokatalitik performansını belirlemek için proje kapsamında kullanılan tüm kirliliklerle aynı şartlarda kolona taşındı. Şekil 4.8’de kullanılan çözeltilerin ve her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerin UV-Vis absorbans spektrumları görülmektedir.



Şekil 4. 8 Kullanılan çözeltilerin ve her bir giderimden sonra elde edilen çözeltilerin UV-Vis absorbans spektrumları

Elde edilen absorbands spektrumları incelendiğinde tüm çözeltiler için ilk giderimlerde absorbands düşmesinin az olduğu görülmektedir. Buda ilk parçalanmalarda çözelti derişimi yüksek olduğu içindir. Ancak 3. ve 4. Giderimde kullanılan çözelti içerisindeki moleküllerin zaten bir kısmı parçalanmış olduğundan aynı miktardaki heterojen katalizörün aktivitesi artmaktadır. Yani molekül başına düşen katalizör miktarı artmaktadır Buna bağlı olarak ta seyreltik çözeltilerde aktivite daha yüksek elde edilmektedir.

Kolona doldurulan heterojen katalizörün fotokatalitik performansını belirlemek için yine % parçalanma hesaplandı. Ayrıca daha önce kalibrasyon eğrisi bulunmayan metil oranj ve 4-klorofenol için de yine 5 farklı derişimler hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Şekil 4.9'da elde edilen kalibrasyon eğrileri verilmektedir. Kalibrasyon eğrileri hazırlanırken moleküllerin maksimum absorbands yaptığı değerler kullanıldı ve bu değerler grafiğin üzerinde görülmektedir.



Şekil 4. 9 Metil oranj ve 4-klorofenol için çizilen kalibrasyon eğrileri.

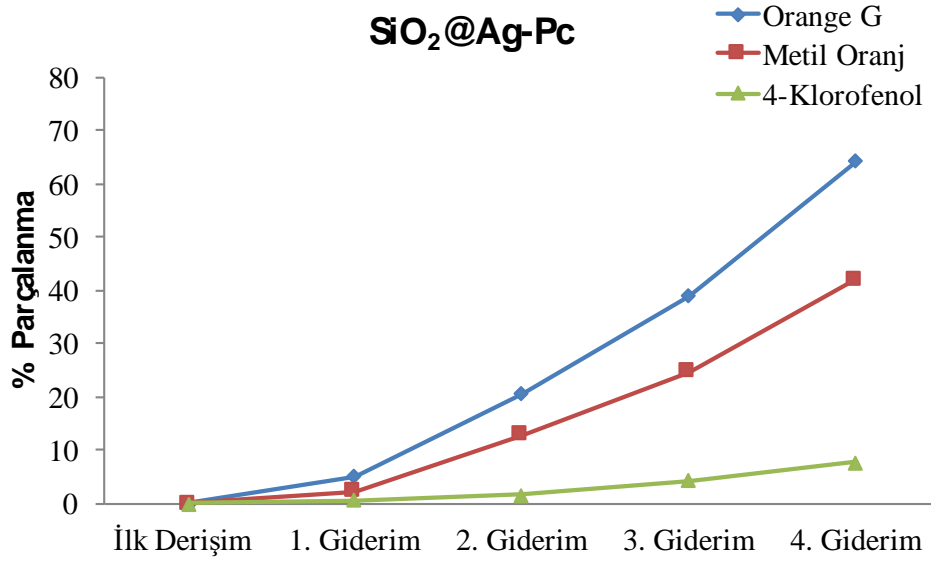
Elde edilen kalibrasyon eğrisi denkleminde faydalanarak (Orange G eğrisi yukarıda verilmişti) her bir giderim sonrasında elde edilen absorbans değerlerinden ortamda kalan orange G, metil oranj ve 4-klorofenol çözeltilerinin derişimleri belirlendi. Elde edilen derişimler ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak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

$$\text{Parçalanma (\%)} : ((C_0 - C_i) / C_0) * 100$$

C_0 : ilk derişim

C_i : belirli bir süre sonrasındaki derişim.

Yukarıdaki eşitlik ve kalibrasyon eğrisi yardımı ile fotokatalizörün ($\text{SiO}_2@\text{Ag-Pc}$) her bir çözelti için fotokatalitik performansları hesaplandı ve Şekil 4.10'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



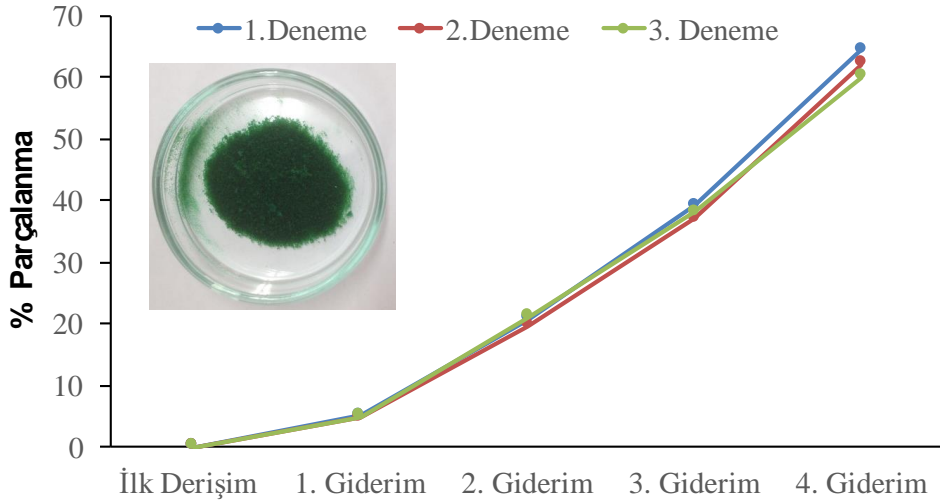
Şekil 4. 10 SiO₂@Ag-Pc fotokatalizörün orange G, metil oranj ve 4-klorofenol için giderim sayısına bağlı olarak elde edilen parçalanma yüzdeleri.

Grafik detaylı bir şekilde incelendiğinde her bir giderimden sonra % parçalanma giderek artmaktadır. Tüm çözeltiler için bu trend elde edildi. Ayrıca kullanılan çözeltilere bağlı olarak katalizörün fotokatalitik performansı farklılık göstermektedir. Bu durumun çözeltide var olan moleküllerin kimyasal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 1'de her bir giderimden sonra hesaplanan %parçalanma verilmektedir.

Tablo 4. 1 Her bir giderimden sonra hesaplanan %parçalanma değerleri

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

Ayrıca son olarak hazırlanan fotokatalizörün tekrar-tekrar kullanımı test etmek için orange G çözeltisi kullanılarak yine aynı şartlarda 3 defa deneme yapıldı. Şekil 11'de yapılan deneyler sonucunda her bir kullanım için elde edilen %parçalanma değerlerini içeren grafik görülmektedir. Ayrıca 3 tekrar denemesi yapıldıktan sonra heterojen katalizör yıkanarak kurutuldu ve heterojen katalizörün fotoğrafı da Şekil 4.11'de görülmektedir. Kullanılan heterojen katalizörün 3 deneme sonrasında katı destek üzerinde Pc moleküllerinin hala kovalent olarak bağlı olduğundan dolayı renginde bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.



Şekil 4. 11 Hazırlanan heterojen katalizörün tekrar-tekrar kullanılması sonrasında elde edilen fotokatalitik performanslarının karşılaştırılması.

5. SONUÇ

Sonuç olarak projede geçen 12 aylık dönem içerisinde öncelikle silikayı modifiye edebilmek için ester grubu taşıyan ftalosiyanimler başarılı bir şekilde sentezlenip çeşitli spektroskopik teknikler ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra silika değişik yöntemlerle aktifleştirilip APTES yardımıyla amin fonksiyonel hale getirilerek karakterize edilmiştir. Diğer taraftan yine silika öncelikle nano metaller ile (Au / Ag) kaplanarak daha sonra sistamin ile modifiye edilmiş ve yine ftalosiyanimlerdeki ester grubu ile reaksiyon verebilecek amin fonksiyonel hale dönüştürülmüştür. Böylece silika yüzeyleri yukarıda ayrıntılarını verdiğimiz yöntemler kullanılarak ftalosiyanimler ile modifiye edilmiştir. Ftalosiyanimlerle modifiye edilerek hazırlanan bu heterojen foto katalizörün spektroskopik yöntemler ile karakterizasyonunda spektrumlarda ftalosiyanimin molekülüne ait karakteristik pikler oldukça zayıf gözlenmiştir. Yaptığımız ayrıntılı literatür taramasında ftalosiyanimin molekülleri silika yüzeyine tek katman halinde bağlandığından özellikle IR spektrumlarından elde edilen piklerdeki zayıflık bu nedene bağlanmıştır. Böylece projede hedeflenen heterojen fotokatalizörlere başarılı bir şekilde ulaşılmıştır.

Projenin son altı aylık döneminde ise bir önceki rapor döneminde hazırlanan heterojen fotokatalizörlerin organik kirliliklere karşı performansları test edilmiştir. Performans değerlendirmesinde öncelikle katalizör ve kirliliğin bir arada olduğu bach yöntemi denenmiştir daha sonra ise hazırlanan bu heterojen fotokatalizörler varlığında yukarıda bahsedilen düzenek kurularak katalizörün performansı organik kirliliklere karşı test edilmiştir. Sonuç olarak proje kapsamında hazırladığımız heterojen katalizörlerin yukarıdaki düzenek yardımıyla organik kirlitcilerin giderilmesinde kullanılabilir nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır.

Projeden elde edilen sonuçlar ve edinilen deneyimler göz önüne alındığında sonraki çalışmalar için şu öneriler yapılabilir:

- Katalitik işlemlerde singlet oksijen üreten bileşen ftalosiyanim olduğundan özellikle atık sulardaki kirliliklerin giderilmesi için suda çözünür ftalosiyanimlerin sentezlenmesi gerekmektedir.
- Suda çözünürlük karboksilik asit gruplarınca sağlanacaksa bu gruplar yardımıyla ftalosiyanimlere amin fonksiyonel katı desteğe kolaylıkla bağlanmaktadır.
- APTES ile modifiye edildikten sonra yüzeyine ftalosiyanimin bağlanan silikalar, yüzey alanlarının çok geniş olması sebebi ile bir süre kirliliği yüzeyine hapsedmektedir. Bu şekilde bir çalışma yapılacaksa silica yüzeyinin kirlilikle doyurularak dinamik dengeye getirilmesi ve daha sonra katalitik performansın test edilmesi önerilmektedir.

- Silika yüzeyinin nanometaller ile kaplanarak ftalosiyeninler ile modifiye edilmesi ve katalitik performanslarının test edilmesi literatürde oldukça yenidir. Proje kapsamında elde edilen sonuçlara dayanarak katalitik işlemler için nanometal kaplı silica yüzeyine farklı ftalosiyeninler bağlanarak katalitik performans daha da artırılabilir.
- Proje kapsamında kurulan yukarıdaki düzenek için parametreler daha da sıtandardlaştırılıp gerçek atık sulardaki organic kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Linstead, R. P. 1934. "A new type of synthetic colouring matters", *J. Chem. Soc.*, 1016-1017.
- [2]. McKeown, N. B. 1998. *Phthalocyanine Materials—Synthesis, Structure and Function*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [3]. Gilbert, A., Baggott, J. 1995. *Essentials of Molecular Photochemistry*. USA: Library of congress.
- [4]. Nyokong, T. 2007. "Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines", *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 1707–1722.
- [5]. Idowu, M., Nyokong, T. 2007. "Photophysical and photochemical properties of zinc and aluminum phthalocyanines in the presence of magnetic fluid", *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 188, 200-206.
- [6]. Maree, D., Nyokong, T., Suhling, K., Philips, D. 2002. "Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines", *J. Porphyrins Phthalocyan.*, 6, 373-376.
- [7]. Ogunsipe, A., Nyokong, T. 2005. "Photophysicochemical consequences of bovine serum albumin binding to non-transition metal phthalocyanine sulfonates", *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4, 510-516.
- [8]. Allen, C. M., Sharman, W. M., Van Lier, J. E. 2001. "Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer", *J. Porphyrins Phthalocyan.*, 5, 161-169.
- [9]. Ishii, K., Kobayashi, N. in: Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R. 2003. (Eds.) *The Porphyrin Handbook*. Chapter 1. Vol. 16. Elsevier.
- [10]. Lukyanets, E. A. 1999. "Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer", *J. Porphyrins Phthalocyan.*, 3, 424-432.
- [11]. Zhang, X. F., Xu, H. J. 1993. "Influence of halogenation and aggregation on photosensitizing properties of zinc phthalocyanine (ZnPC)", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3347-3351.
- [12]. Bonnett, R. 1995. "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19-33.
- [13]. McKeow, N.B. 1998. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. London: Cambridge University Press, pp. 32–149.
- [14]. Wöhrle, D., Suvorova, O., Gerdes, R., Bartels, O., Lapok, L., Baziakina, N., Makarov, S., Slodek, A. 2004. "Efficient Oxidations and Photooxidations with

- Molecular Oxygen using Metal Phthalocyanines as Catalysts and Photocatalysts“ J. Porphyrins Phthalocyanines, 8,1020–1041.
- [15]. Marais, E., Klein, R., Antunes, E., Nyokong, T. 2007. “Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes”, J. Mol. Catal. A: Chem., 261, 36–42.
- [16]. Tang, S., Shao, C., Liu, Y., Li, S., Mu, R. 2007. “Electrospun nanofibers of poly(ethylene oxide)/teraaminophthalocyanine copper(II) hybrids and its photoluminescence properties”, J. Phys. Chem. Solids, 68, 2337–2340.
- [17]. Tombe, S., Antunes, E., Nyokong, T. 2013. “Electrospun fibers functionalized with phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates for photocatalytic applications”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 371, 125– 134.
- [18]. Qiana, W., Weia, W., Hong, M., Jianfenga, C., Guangwen, C., Haikui, Z. 2014. “Microwave assisted synthesis of ZnPc-COOH and SiO₂/ZnPc-COOHnanoparticles: Singlet oxygen production and photocatalytic property”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 443, 52– 59.
- [19]. Huang, Z., Zheng, B., Zhu, S., Yao, Y., Ye, Y., Lu, W., Chen, W. 2013. “Photocatalytic activity of phthalocyanine-sensitized TiO₂-SiO₂ microparticles irradiated by visible light”, Materials Science in Semiconductor Processing, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.014>.
- [20]. Ogunbayo, T. B., Nyokong, T. 2011. “Photocatalytic transformation of chlorophenols under homogeneous and heterogeneous conditions using palladium octadodecylthio phthalocyanine”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 350, 49– 55.
- [21]. Modisha, P., Nyokong, T., Antunes, E. 2013. “Photodegradation of Orange-G using zinc octacarboxy phthalocyanine supported on Fe₃O₄ nanoparticles”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 380, 131– 138.
- [22]. Hussain, H., Graham, S., Wang, Z., Tan, B., Sherrington, D. C., Rannard, S. P., Cooper, A. I., Brust, M. 2005. “Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers”, J. Am. Chem. Soc., 127, 16398-9.
- [23]. Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A. 2008. “Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine”, Acc. Chem. Res., 41, 1578-86.
- [24]. Hone, D.C. Walker, P.I. et al. 2002. “Generation of Cytotoxic Singlet Oxygen via Phthalocyanine-Stabilized Gold Nanoparticles: A Potential Delivery Vehicle for Photodynamic Therapy”, Langmuir, 18, 2985-87.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. YUSUF YILMAZ
Proje No:	114Z673
Proje Başlığı:	Nanometal Kaplı Silika Mikroparçacıkların Ftalosiyanimler ile Modifikasyonu ve Organik Kirliliklerin Giderilmesindeki Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	18
Araştırmacılar:	MEHMET KAHRAMAN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	GAZİANTEP Ü. NACİ TOPÇUOĞLU MESLEK Y.O.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2014 - 01/05/2016
Onaylanan Bütçe:	77091.0
Harcanan Bütçe:	65825.98
Öz:	<p>Bu çalışmada genel olarak, silika mikroparçacık üzeri altın veya gümüş ile nanoboyutta kaplanıp, hazırlanan bu katı destek malzeme yüzeyine sentezlenen yeni ftalosiyanimler (MPcs) bağlanarak heterojen ve tekrar-tekrar kullanılabilir ftalosiyanim bazlı fotokatalizörlerin geliştirilmesi üzerine durulmuştur. Ayrıca katı destek üzerine bağlanmış ftalosiyanimlerden bir kartuş hazırlanarak bu kartuşun da içinde yer aldığı fotokatalitik çalışmalar için proje ekibi tarafından tasarlanan yeni bir düzenek kurulmuştur.</p> <p>Bu proje kapsamında yapılan çalışmaları şöyle özetleyebiliriz: Çalışmada ?-konumlarında hacimli esterik gruplar (-COOCH₃) içeren asimetrik ftalosiyanimler uygun metal tuzlarının (MgCl₂, ZnCl₂ ve GaCl₃) varlığında sentezlenmiştir. Bu yeni ftalosiyanimlerin karakterizasyonundan sonra fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümleri yapılarak aralarından singlet oksijen üretim miktarı yüksek olan ftalosiyanimler seçilmiştir. Diğer taraftan katı destek için kullanılan silika mikroparçacıklar ilk olarak ?NH₂ fonksiyonel grubu taşımaları için modifiye edilmiş, ikinci olarak ise aynı boyuttaki silika mikroparçacıkların yüzeyi altın veya gümüş ile nanoboyutta kaplanmış ve karakterize edilmiştir. Nanometal yüzeyi sistemin ile modifiye edilerek bu katı destek yüzeyinin de -NH₂ fonksiyonel olması sağlanmıştır. Daha sonra yüksek singlet oksijen üretim miktarına sahip ftalosiyanimler esterik uçlarından (-COOCH₃) amin (-NH₂) fonksiyonel gruplu silika mikroparçacığına bağlanmış ve bağlanan silikanın ftalosiyanimlerinin singlet oksijen üretim miktarına katkısı incelenmiştir. Ayrıca aynı ftalosiyanim türevi esterik uçlarından (-COOCH₃) amin (-NH₂) fonksiyonel nanometal kaplı silika mikroparçacığına bağlanarak nanometal kaplı silika mikroparçacığının aynı ftalosiyanimlerin singlet oksijen üretim miktarına katkısı incelenmiştir. Singlet oksijen üretim miktarı yüksek olan kompozitler seçilerek bir kartuş hazırlanmış ve ilk defa grubumuzca tasarlanan bir düzenek kullanılarak atık sulardaki organik kirlleticilerin giderilmesinde kullanılmıştır. Yaptığımız bu fotokatalitik çalışmalarda organik kirleticilere örnek olarak 4-klorofenol, orange-G ve metil orange kimyasalları kullanılmıştır.</p> <p>Proje kapsamında elde edilen sonuçlar ile iki adet uluslararası ve üç adet ulusal bildiri sunulmuştur. Diğer taraftan proje sonuçlarının uluslararası bilimsel ortamla paylaşılması için bir adet makale uluslararası indeksli bir dergiye sunulmuş olup ikinci makalenin yazımı yapılmaktadır ve fotokatalitik işlemler için proje kapsamında kurulan düzenek için patent başvurusu yapılacaktır. Ayrıca projede bursiyer olarak bir adet yüksek lisans öğrencisi çalıştırılmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Ftalosiyanimler, nanometal, fotokatalizörler, singlet oksijen, fotobozunma.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Nanometal Kaplı Silika Mikroparçacıkların Ftalosiyanimler İle Modifikasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 2- Silika Destekli Yeni Heterojen Fotokatalizörlerin Hazırlanması (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),