

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KRİSTAL FTALOSİYANİNLERDE
SOL-JEL UYGULAMALARI

Harun TÜYSÜZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2004

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KRİSTAL FTALOSİYANİNLERDE
SOL-JEL UYGULAMALARI

Harun TÜYSÜZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Vefa AHSEN

GEBZE
2004

Harun TÜYSÜZ'ün tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından ..Kimya...Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof.Dr. Vefa AHSEN

(Tez Danışmanı)

ÜYE : Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE : Prof.Dr. Z. Ziya ÖZTÜRK

ONAY

G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve..... sayılı kararı.

ÖZET

Araştırma grupları tarafından her yıl binlerce bileşik sentezlenip yapısı aydınlatılmaktadır. Ancak bu bileşikler geniş ve önemli bir kullanım alanı bulduktan sonra önem kazanmaktadırlar.

Bu çalışmada, ilgili ftalonitril türevinden 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(13,17-dioksanonakosan-15-sülfanil)ftalosiyanimato nikel(II) bileşiği sentezlendi. Bileşiğin yapısı; IR, UV-Vis, NMR ve Kütle spektrumuyla karakterize edildi. Bileşiğin mezogenik özellikleri DSC ve Polarize Mikroskop ile araştırıldı.

Ftalosiyanim bileşiği sol-jel matriksi içerisine enkapsüle edildi. Hibrit filmler oluşturuldu ve bu filmler FT-IR ve UV-Vis spektrofotometresi ile takip edildi. Matriks içerisine enkapsüle edilen ftalosiyanim moleküllerinin düzenlenmeleri AFM ile incelendi.

Püskürtme yöntemiyle altın elektrot içeren kuartz yüzeyinde hibrit filmler oluşturuldu ve QCM sisteminde bu filmlerin uçucu organik bileşiklerin (VOC) buharlarına karşı olan sensör özellikleri araştırıldı.

SUMMARY

Every year thousands of compounds are synthesised and their structures are determined by research group. But these compounds get an importance after they found wide and important application area.

In this study, 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(13,17-dioxanonacosane-15-sulfanyl) phthalocyaninato nikel (II) compound has been synthesized from the corresponding phthalonitrile derivative. The compound has been characterized by IR, NMR, UV-Vis spectroscopy and mass spectra. The mesogenic properties of compound was investigated by Differential Scanning Calorimetry and Optical Microscopy.

The phthalocyanine compound has been encapsulated in sol-gel matrix. Hybrid films were formed and these films have been investigated by FT-IR and UV-Vis by spectroscopy. The arrangement of encapsulated phthalocyanine molecule in the sol-gel matrix has been studied by AFM

Hybrid films were deposited on the quartz crystals which have gold electrodes by spray method and sensor properties of them against to the volatile organic compounds (VOC) vapour were investigated.

TEŞEKKÜR

Çalışmaların esnasında bana her türlü desteği sağlayan, bilgi ve deneyimleriyle bana ışık tutan değerli danışmanım Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Eğitimim esnasındaki yardımlarından dolayı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım esnasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK, Yrd.Doç. Dr. Devrim ATILLA ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma, TÜBİTAK-MAM Kimya Bölümü, Anorganik Kimya grubu çalışanlarına teşekkür ederim.

Sensör ölçümleri esnasındaki yardımlarımdan dolayı TÜBİTAK-MAM ve GYTE Fizik Bölümünden Prof. Dr. Z.Ziya ÖZTÜRK ve Uzm.Arş. Cihat TAŞALTIN'a ve AFM ölçümlerindeki yardımından dolayı tekniker Adem ŞEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Kimyager olmamda büyük emekleri geçen değerli hocam Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, TÜBİTAK-MAM MKTAE'ndeki stajyerliğim ve deneysel çalışmalarım sırasında laboratuvarlarının kapılarını kullanımına açan ve bilgileriyle bana büyük destek veren Uzm.Arş. Gamze Gül AVCI'ya teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak beni her zaman destekleyen aileme teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TESEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ	XIV
GRAFİKLER DİZİNİ	XV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XVI
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	4
2.1.Ftalosiyeninler	4
2.1.1.Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	5
2.1.2.Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları	6
2.1.2.1.Aksiyal Olarak Substitüe Edilmiş Ftalosiyeninlerin Sentezi	7
2.1.2.2.Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler	10
2.1.2.2.1. Periferel Okta(<i>op</i>)-süstitüe Ftalosiyeninler	10
2.1.2.2.2. Non-peripheral okta(<i>onp</i>)-süstitüe Ftalosiyeninler	12
2.1.3. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması	14
2.1.4. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metotlar	16
2.1.5. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	17
2.1.6. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri ve Agregasyonları	21
2.1.7. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	22

2.1.7.1. Ftalosiyeninlerde Sensör Uygulamaları	22
2.1.7.2. Ftalosiyeninlerde Sol-Jel Uygulamaları	27
2.2. Sıvı Kristaller	35
2.2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi	35
2.2.2. Sıvı Kristalin Tanımı	36
2.2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları	37
2.2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	38
2.2.5. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	38
2.2.6. Sıvı Kristal Yapıyı Aydınlatma Yöntemleri	40
2.2.7. Ftalosiyeninlerde Sıvı Kristallık	41
2.3. Sol-jel Prosesi	46
2.3.1. Sol-jel Prosesinin Tarihçesi	47
2.3.2. Sol-jel Prosesinin Avantajları	48
2.3.3. Sol-jel Prosesinin Dezavantajları	50
2.3.4. Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları	51
2.3.4.1. Sol-jel kaplamalar	51
2.3.4.2. Hibrit Malzemelerin Üretilmesi	53
2.3.4.3. Sol-Jel Prosesinde Sensör Uygulamaları	55
2.3.4.4. Diğer Uygulama Alanları	57
2.3.5. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Çıkış Malzemeleri ve Özellikleri	58
2.3.5.1. Metal Alkolatlar	59
2.3.5.1.1. Metal Alkolatların Reaksiyonları	59
2.3.5.1.1.1. Hidroliz Reaksiyonları	59
2.3.5.1.1.2. Kondenzasyon ve Polikondenzasyon Reaksiyonları	62
2.3.6. Sol-Jel Prosesinde İnce Filmler ve Oluşturma Teknikleri	63
2.3.6.1. Sol-Jel Daldırma Prosesi (Dip Coater)	64
2.3.6.2. Döner Kaplama Ünitesi (Spin Coater)	65

2.3.6.3. Püskürtme Yöntemi	67
3. KONUSYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR ve YAYINLAR	68
4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	70
5. DENEYSEL KISIM	73
5.1. Maddelerin Sentezi	73
5.1.1. 5,6-Dikloro –1,3- izobenzofurandion Sentezi	73
5.1.2. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi	74
5.1.3. 4,5-Dikloroftalamid Sentezi	75
5.1.4. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi	76
5.1.5. 1,3-Bis-dodesiloksipropan-2-ol Sentezi	77
5.1.6. Toluen–4-sülfonikası 2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletil ester Sentezi	78
5.1.7. 1,3-bis-dodesiloksipropan-2-tiyol Sentezi	79
5.1.8. 1,2-Bis (13, 17-dioksanonakosan-15-sülfanil) ftalonitril Sentezi	80
5.1.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(13,17-dioksanonakosan-15-sülfanil) ftalosiyanimato nikel (II) Sentezi	81
5.2. Sol-jel ve Sol-jel Ftalosiyanim Hibrit Filmlerinin Oluşturulması ve Sensör Özelliklerinin Araştırılması	83
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	84
6.1. NiPc Ait Kütle Spektrumu ve Yorumlanması	85
6.2. NiPc’ye Ait ¹ H-NMR Spektrumu ve Yorumlanması	87
6.3. NiPc’ye Ait ¹³ C- APT NMR Spektrumu ve Yorumlanması	88
6.4. FT-IR Ölçümleri	89
6.5. UV-Vis Ölçümleri;	95
6.6. NiPc’nin DSC Ölçümleri;	97
6.7. NiPc’nin Polarize Mikroskop Altındaki Görünümü	98
6.8. AFM Ölçüm Sonuçları	99

6.9. Sensör Ölçüm Sonuçları	105
6.9.1. Diklorometan'ın Sensör Ölçüm Sonuçları	106
6.9.2. Benzen'in Sensör Ölçüm Sonuçları	108
6.9.3. Etanol'un Sensör Ölçüm Sonuçları	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	124

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyanin
PcH ₂	Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	Metalli Ftalosiyanin
NPc	Naftaloftalosiyanin
NiPc	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(13,17 dioksanonakosan-15-sülfanil) ftalosiyaninato nikel (II)
LC	Sıvı Kristal
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5-5)
DMF	Dimetilformamit
DCM	Diklorometan
THF	Tetrahidrofuran
TEOS	Tetraetilen ortosilikat
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
UV/Vis	Ultra Viyole/ Visible
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
EI	Electron Impact
APT	Attach Proton Test
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
AFM	Atomik Güç Mikroskopi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorometri
QCM	Kuartz Kristal Mikrodenge
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
ml	Mililitre

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Metalli Ftalosiyanın (PcM)	1
2.1. Ftalosiyanınların Adlandırılması	5
2.2. Dilyumlu Ftalosiyandan MPc Sentezi	6
2.3. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi	8
2.4. Merkez Atomu Üzerinden Polimerleşen Ftalosiyanın	9
2.5. Hibrit, silan ftalosiyanın polimerinin sentezi	10
2.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezi	11
2.7. H ₂ Pc-op-CN ve Türevlerinin Sentezi	12
2.8. Non-periferel Okta-sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezi	13
2.9. Non-periferel Okta-sübstitüe Ftalosiyanınların ve Naftaloftalosiyanınların Sentezi	14
2.10. Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizması	15
2.11. Farklı Sübstitüe Ftalosiyanınlar İçin UV/Vis Spektrumu	19
2.12. Kovalent Bağlı Ftalosiyanın Sentezi	29
2.13. Katalizör Amaçlı Kullanılan, Kovalent Bağlı Bir Ftalosiyanın	31
2.14. Katı, Sıvı ve Sıvı Kristal Fazda Moleküllerin Düzenlenmeleri	36
2.15. Tipik Bir Sıvı Kristalin Moleküler Yapısı	37
2.16. Sıvı Kristal Display Hücresi	39
2.17. Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları	51
2.18. TEOS'un Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonu	54
2.19. TEOS'un Hidroliz, Kondenzasyon ve Polikondenzasyon Reaksiyonları	59
2.20. Metal Alkolatların Hidroliz Tepkimesi	60
2.21. R Değerinin Hidroliz Hızına ve Film Kalınlığına Etkisi	61

2.22. Cam Yüzeyine Filmin Yapışması	63
2.23. Daldırma Prosesi İle Film Oluşturma	64
2.24. Döner Kaplama Ünitesi İle Film Oluşturma	66
3.1. Periferel Sübstitüe Ftalosiyenin Sentezi	68
3.2. Periferel Sübstitüe Nipç	69
6.1. ^1H ve ^{13}C- APT Spektrumlarının Yorumlanmasında Kullanılmak Üzere Numaralandırılmış NiPç	86
6.2. Düzenlenmiş Sıvı Kristal NiPç Bileşiğinin Polarize Mikroskop Altındaki Görünümü	98
6.3. Cam Yüzeyine Kaplanmış Sol-jel İnce Filminin AFM'deki Görünümü	99
6.4. Cam Yüzeyine Kaplanmış Sol-jel İnce Filminin AFM'de Elde Edilen Yapı ve Seçilen Herhangi İki Nokta Arasında Yükselti Farklılıkları	100
6.5. Cam Yüzeyine Kaplanmış Sol-jel İnce Filminin AFM'deki Üç Boyutlu Görünümü	100
6.6. Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPç Filminin AFM'deki Görünümü	101
6.7. Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPç Filminin AFM'de Elde Edilen Yapısı ve Seçilen Herhangi İki Nokta Arasında Yükselti Farklılıkları	102
6.8. Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPç Filminin AFM'deki Üç Boyutlu Görünümü	102
6.9. Kütlece 5/1 $\text{SiO}_2/\text{NiPç}$ Karışımından Oluşan Filmin AFM'deki Görünümü	103
6.10. Kütlece 5/1 $\text{SiO}_2/\text{NiPç}$ Karışımından Oluşan Filmin AFM'de Elde Edilen Yapısı ve Seçilen Herhangi İki Nokta Arasında Yükselti Farklılıkları	104
6.11. Kütlece 5/1 $\text{SiO}_2/\text{NiPç}$ Karışımından Oluşan Filmin AFM'deki Üç Boyutlu Görünümü	104

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Süstitüe Gruba Bağlı Olarak Ftalosiyaninlerin Q Bandının Dalga Boyunda Meydana Gelen Değişimler	20
2.2. Ftalosiyanin Tek Kristallerinin Vakumda ve NO ₂ Buharları ile Doyurulmuş Ortamda, İletkenlik Aktivasyon Enerjilerindeki Değişim	24
4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	70
4.2.Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	71
6.1. NiPc'nin DSC Sonuçları ve Entalpi Değerleri	98
6.2. Kuartzların numaralandırılması	105

GRAFİKLER DİZİNİ

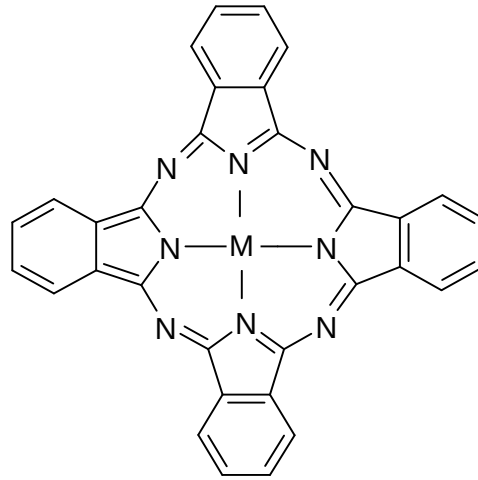
<u>Grafik</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Farklı Sübstitüe Ftalosiyeninler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları	41
2.2. Farklı Geçiş Metali Sübstitüentli Periferel Ftalosiyeninlerin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları	42
2.3. Değişik Non-Periferel Sübstitüentli Metallo Ftalosiyeninler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları	43
2.4. Zincir Uzunluğuna Bağlı Olarak LuPc'nin Berraklaşma Sıcaklığındaki Değişim	44
2.5. Farklı Lantanit Merkezleri İçeren Periferel Sübstitüe $[(C_{12}H_{25}O)_8Pc]_2M$ İçin Berraklaşma Sıcaklıklarındaki Değişim	45
6.1. Diklorometan'ın Sensör Tepkileri	107
6.2. Benzen'in Sensör Tepkileri	110
6.3. Etanol'un Sensör Tepkileri	112
6.4. Sensör Dizisinin Algılayıcı Filmlere Duyarlılığı	113

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. PcSO_2Cl 'nin Absorpsiyon Spektrumu	30
6.1. NiPc Ait Kütle Spektrumu	85
6.2. NiPc'e Ait ^1H -NMR Spektrumu	87
6.3. NiPc'nin ^{13}C -APT NMR Spektrumu	88
6.4. NiPc'e Ait FT-IR Spektrumu	89
6.5. 2 Saat Hidroliz Edilmiş, TEOS Filmlerinin FT-IR Spektrumu	90
6.6. 2 Saat Hidroliz Edilmiş, Farklı Sürelerde Isıtılmış TEOS Filmlerinin FT-IR Spektrumu	91
6.7. Farklı Sürelerde Hidroliz Edilmiş TEOS Filmlerinin FT-IR Spektrumu	92
6.8. TEOS ve TEOS Ftalosiyanın Karışımından Elde Edilen Filmin FT-IR Spektrumu	93
6.9. TEOS Ftalosiyanın Karışımı ve Saf Ftalosiyanın Filmlerinin Üst Üste Çakıştırılmış FT-IR Spektrumu	94
6.10. NiPc'nin 1×10^{-5} M THF içinde UV-Vis Spektrumu	95
6.11. Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPc Filminin UV-Vis Spektrumu	95
6.11. Değişik Konsantrasyonlardaki Ftalosiyanın ve Sol-jel Matriksi Karışımının UV-Vis Spektrumu	96
6.12. NiPc'e Ait DSC Spektrumu, İlk Isıtma ve Soğutma	97
6.13. NiPc'e Ait DSC Spektrumu, İkinci Isıtma ve Soğutma	97

1.GİRİŞ

Ftalosiyanin kelimesi, bu bileşiğin keşfinden 26 yıl sonra ilk kez Linstead tarafından kullanılmıştır. Bu bileşik ismini Yunanca'daki, mineral yağ anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden almaktadır [1]. Makrosiklik metalli ftalosiyanin bileşiği şekil 1.1 gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Metalli Ftalosiyanin (PcM)

Ftalosiyaninler (Pc) ilk kez 1907'de, South Metropolitan Gaz Company (Londra)'de çalışan Braun ve Tcherniac tarafından, asetik asit ve ftalimit'den *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde de Diesbach ve von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200⁰C de ısıtılması esnasında %23 verimli mavi renkli bir ürün olarak elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [2]. 1929'dan 1933'e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında çeşitli ftalosiyaninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez metotlarını geliştirmiştir [3].

Linstead'in ftalosiyaninlerin yapıları üzerine çalışmaları çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır [4,5]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyaninlerin polimorfizm, spektroskopik, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik, çözünürlük özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.

Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir [6-11]. Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyaninler [12-15], non-linear optik malzeme olarak [16-18], sıvı kristal olarak [19-21], moleküler yarı iletken olarak [22], elektrofotografide [23], optik veri depolamada [24], fotodinamik kanser tedavisinde [25], yakıt hücrelerinde [26], fotoelektrokimyasal hücrelerde [27], fotovoltaiik hücrelerde [28, 29], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [30], elektrokromik madde olarak [31] ve fotosensitizer olarak [32] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

Sol-jel, kolloidal süspansiyonların jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesini içeren proseslerin tümünü tanımlar [33]. Sol-jel prosesinin temeli inorganik polimerizasyon reaksiyonlarına dayanır.

Sol- jel prosesi ile ilgili ilk çalışmalar 1800'lü yılların ortalarında, Ebelman ve Graham'ın silika jeller üzerine yaptıkları araştırmalar ile başlamıştır. Bu ilk çalışmalarda tetraetilortosilikatın asidik şartlar altında hidrolizi ile camsı saydam bir malzeme elde edilmiştir [34].

Her yeni bileşikte olduğu gibi, ftalosiyaninlerin kullanım alanının artması bu bileşiklere olan ilgiyi de arttırmıştır. Birden fazla bileşik bir arada kullanılarak yeni sınıf hibrit malzemeler oluşturulabilmektedir. Son yıllarda sol-jel prosesinde ftalosiyaninler kullanılarak yeni uygulama alanları saptanmıştır. Bazı uygulama alanlarında ise, daha iyi verimler elde edilecek şekilde malzemeler geliştirilmiştir. Makrobileşiklerin silika ağ içine yerleştirilmesi ile elde edilen filmlerde yüzeye daha iyi bir yapışma sağlandığı, mekaniksel ve optiksel özelliklerinde iyileşmelerin olduğu saptanmıştır. Bu malzemelerin özellikle;

fotoelektrik [35], üçüncü harmonik, non-linear optiksel filmlerin hazırlanmasında [36], fiberlerde, moleküler filtrelerde, gaz membranlarında, biosensörlerde [37], sensörlerde [38-40], optiksel amaçlı cihazlarda [41], katalizör olarak [42-45] kullanım alanları araştırılmaktadır.

Sol-jel prosesinde ftalosiyanınların kullanılması ile ilgili yapılacak daha fazla çalışma, bunların uygulama alanlarındaki artışı da beraberinde getirecektir.

Bu çalışmada; sentezlenen ftalosiyanınların sol-jel matriksine yerleştirilip hibrit filmler oluşturulması, bu filmlerin spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ve sensör özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyanimler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan makrosiklik bileşiklerdir. En az üç hetero atom ve dokuz üyeden oluşan bileşikler makrosiklik bileşik olarak adlandırılır.

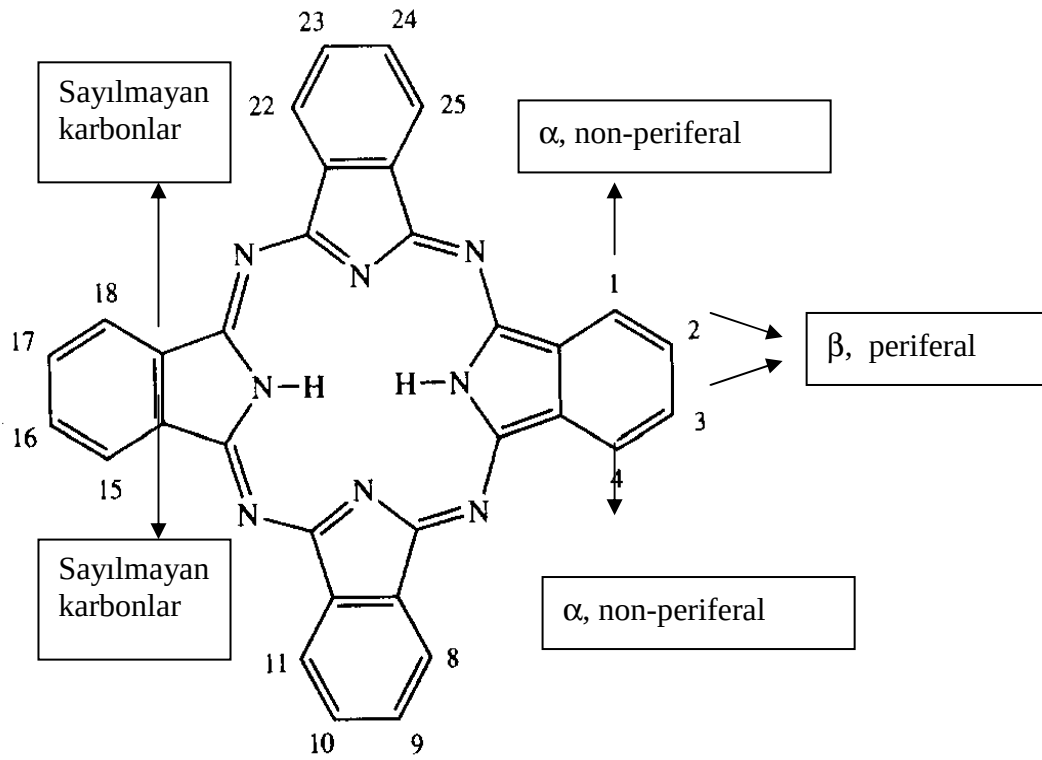
Ftalosiyanimler yapısal olarak porfirinlere benzerler fakat doğada bulunmazlar. Ftalosiyanimler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler.

PcH₂ ilk defa 1907 de 2-siyanobenzamit sentezi esnasında yan ürün olarak elde edildi [46]. 1927’de piridin varlığında 1,2-dibromobenzenin bakır(I)siyanür ile ısıtılması sonucu %23 verimle bakır ftalosiyanim sentezlendi [2]. Ftalosiyanim terimi ilk olarak 1933 de Linstead tarafından kullanıldı [1]. 1929 dan 1933’e kadar Linstead ve arkadaşları ftalosiyanimlerin yapısını aydınlatılar ve çeşitli metal ftalosiyanimlerin sentez metotlarını geliştirdiler [47-51].

Bakır ftalosiyanimlerin endüstriyel üretimine 1935’de ICI tarafından başlandı, ICI ftalikanhidrit, üre ve metal tuzlarından bakır ftalosiyanim üretimini geliştirdi. Bunu 1936 ve 1937’de I.G. Farbenindustrie ve Du Pont takip etti, ftalosiyanimlerin en önemlisi olan bakır ftalosiyanim şimdi dünyada bütün ülkelerde üretiliyor. Işığa, kimyasallara ve ısıya direnç gibi iyi özelliklerinden dolayı bakır ftalosiyanim endüstriyel olarak boyacılıkta, tekstil ve baskı boyalarında mavi pigment olarak kullanılmaktadır.

2.1.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

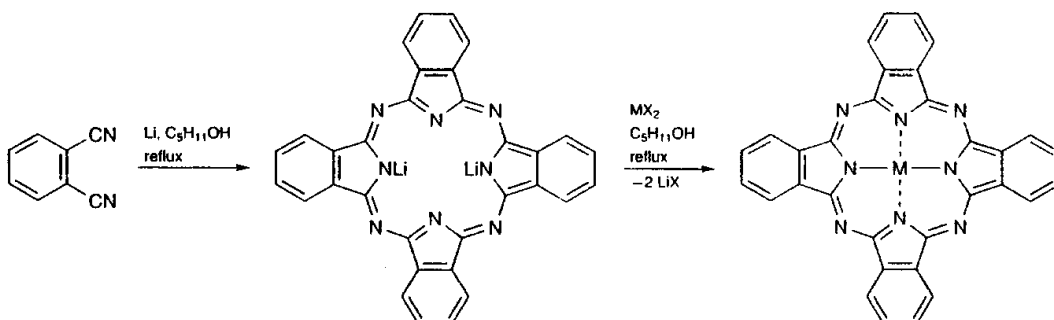
Ftalosiyeninler süstitüe sayısına (tetra, okta, hekzadeka) ve süstitüentin konumuna göre adlandırılır. α pozisyonuna süstitüe olan Pc'ler (np=1,4,8,11,15,18,22,25) non-periferal ftalosiyeninler, β pozisyonuna (p=2,3,9,10,16,17,23,24) süstitüe olanlar ise periferal olarak adlandırılırlar. Benzen üzerindeki kuarterner karbon atomları numaralandırılmaz.



2.1.2. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları

Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki hemen her metal ile kompleksleri sentezlenebilir [52]. Ftalosiyenin; ftalikasit, ftalikanhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoindolindiimin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde oluşur [7-10].

Alkali-metal ftalosiyeninlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyeninler (MPc) sentezlenebilir. Örneğin dilyumlanmış ftalosiyeninler değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyenin verirler (Şekil 2.2). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyeninli reaksiyon karışımına hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyeninler (H₂Pc) oluşur.



Şekil 2.2. Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi

Ftalosiyenin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve de dikkatli bir şekilde temizlemektir. İlave olarak eğer sentez süresince istemeyerek de olsa metal-iyon safsızlıkları da olursa, bu ftalosiyenin elektronik davranışını etkiler.

2.1.2.1. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanınların Sentezi

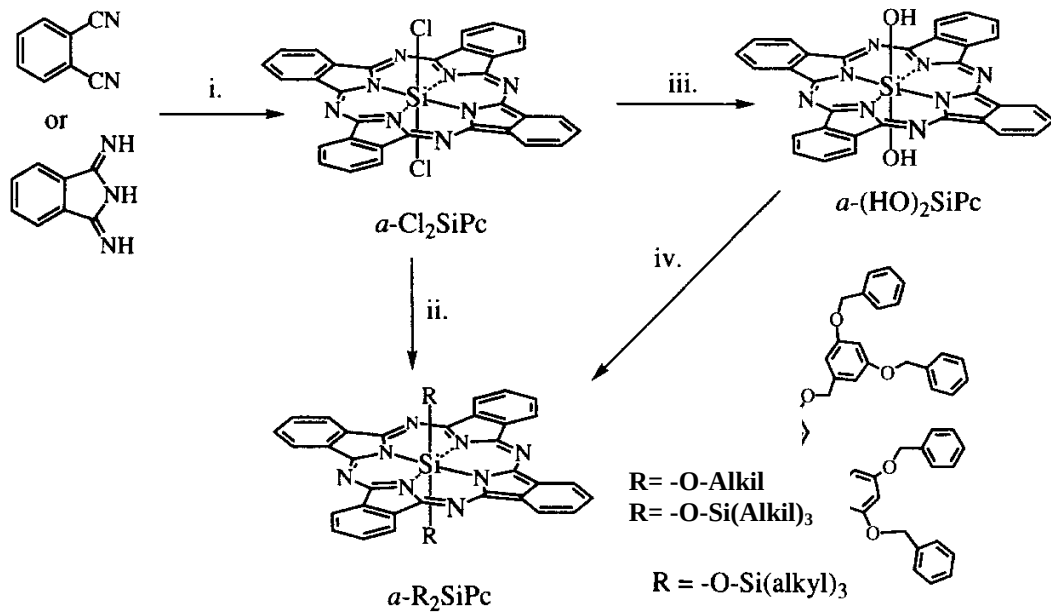
Bir MPC'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 ya da +4 oksidasyon halinde olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak sübstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. İlave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkez metal atomları ile koordinasyon bağları yapar [53]. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar.

I. Okso-Titanyum(IV) Ftalosiyanın ve İlgili Bileşikler

Ftalonitril veya diiminoisoindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile α -ClTiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben α -ClTiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile *oxo*-titanyumPc (α -OTiPc) sentezlenir. *Oxo*-titanyumPc (α -OTiPc) foto iletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir [54]. Benzer bir metot α -OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan α -ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır [55]. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile α -HOAlPc elde edilir.

II. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc

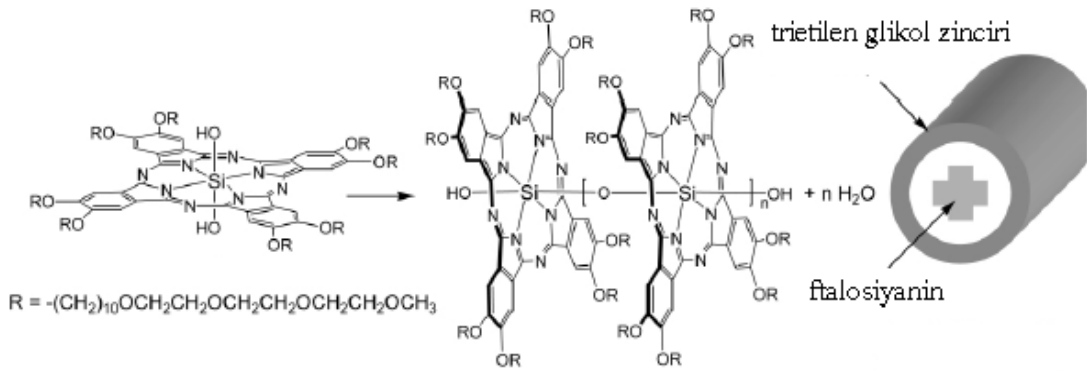
Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [56]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (α -R₂SiPc, Şekil 2.3) [57, 58]. Bu kompleksler pek çok organik çözücünde çözünür. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



Şekil 2.3. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Silikon tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücünde (kinolin gibi) ısıtma. **ii.** Katalizör olarak uygun bir baz kullanarak uygun bir alkolle tolüen içerisinde 80⁰C'de reaksiyon **iii.** Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. **iv.** Uygun alkil veya silil klorürle kuru pridin içerisinde kaynatma.,

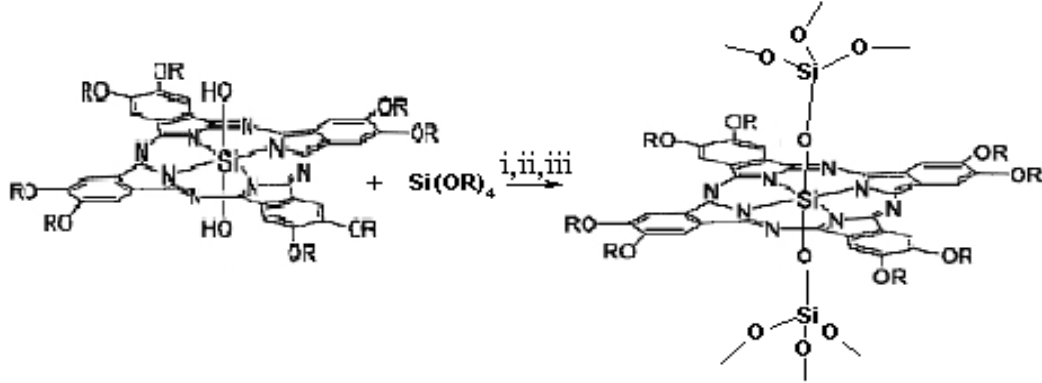
Bu sentez tekniği naftaloftalosiyaniinlere de (NPc) uygulanabilir [59]. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş bazı SiPc'ler ve SiNPc'ler ticari olarak da bulunmaktadır. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [60].

(OH)₂MPc kapalı formülü ile gösterilen ftalosiyaniin monomerleri polimerleştirildiği gibi (şekil 2.4), sol-jel prosesinde kullanılarak yeni hibrit ftalosiyaniin polimerleri de sentezlenmektedir (şekil 2.5).



şekil 2.4. Merkez Atomu Üzerinden Polimerleşen Ftalosiyaniin

$(\text{OH})_2\text{SiPc}$ monomeri TEOS gibi bir metal alkolat ile reaksiyona sokularak farklı bir hibrit polimer sentezlenebilmektedir [61].

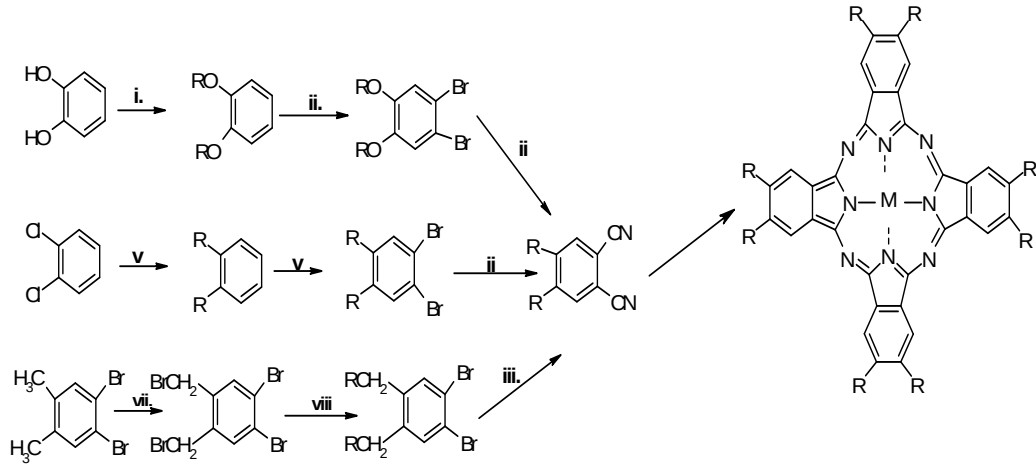


Şekil 2.5. Hibrit, Silan Ftalosiyanın Polimerinin Sentezi **i.**Hidroliz **ii.** Kondenzasyon **iii.** Polikondenzasyon ve polimerleşme.

2.1.2.2. Okta Sübstitüe Ftalosiyanınlar

2.1.2.2.1. Periferal Okta(*op*)-sübstitüe Ftalosiyanınlar

Bu tek izomerli ftalosiyanınlar 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [62]. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-op-C_n), bir eter bağı ($\text{MPc-op-C}_1\text{OC}_n$) veya bir oksimetilen kısmı (MPc-op-OC_n) olabilir. 1,2-dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.6).



$R = -OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- OC_n ,

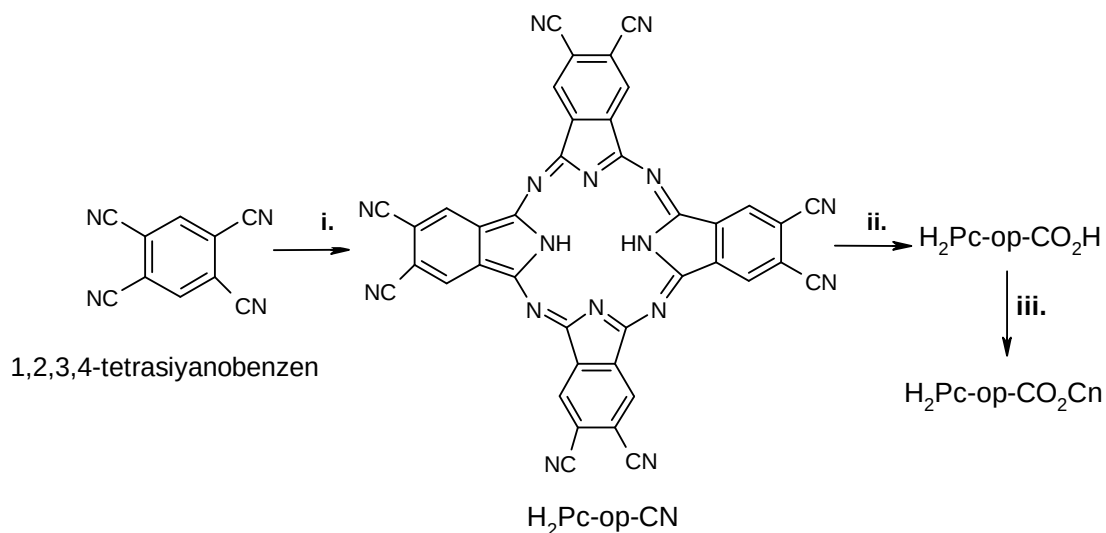
$R = -C_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_n ,

$R = -CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_1OC_n ,

$R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-(OE) $_nC_1$,

Şekil 2.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100⁰C. **ii.** Brom, diklormetan, 0⁰C. **iii.** Bakır (I) siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150⁰C). **iv.** Ftalonitril siklotetramerizasyonu. **v.** Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 h. **vi.** Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 h. **vii.** N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. **viii.** Uygun alkol, baz katalizör.

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenen oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.7) [63,64]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanılabilir, sıvı kristal $H_2Pc-op-CO_2Cn$ türü bileşikler hazırlanabilir (Şekil 2.7) [65].

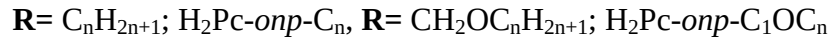
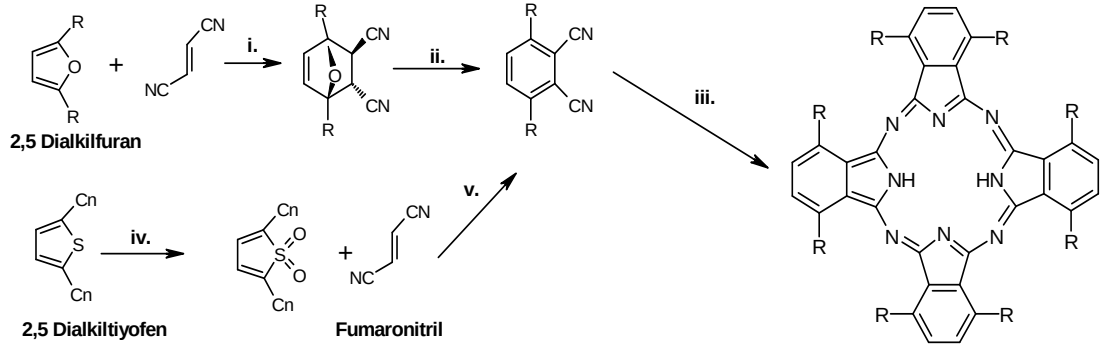


Şekil 2.7. $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Lityum, propanol, kaynatma. **ii.** Sulu baz kullanılarak hidroliz. **iii.** Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

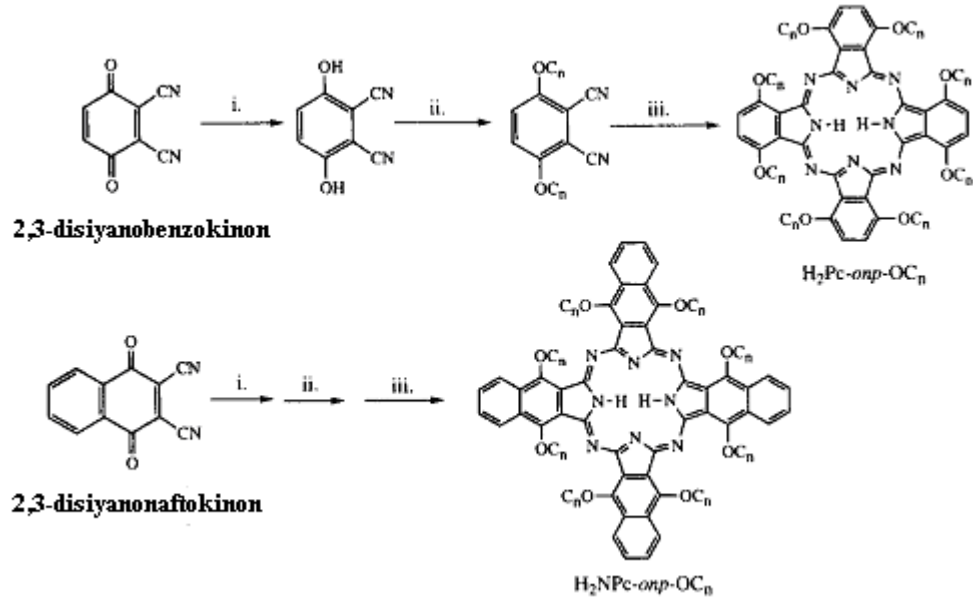
2.1.2.2.2. Non-periferal Okta (onp)-Süstitüe Ftalosiyanınlar

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-periferal okta-alkil-süstitüe ftalosiyanınleri ($MPc-onp-C_n$) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler [66]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.8). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir.

Tiyofen yolu basit MPC-*onp*-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPC-*onp*-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [67].



Şekil 2.8. Non-periferel Okta-süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi (H₂Pc-*onp*-C_n); Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Aseton, 0°C **ii.** Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78°C, sulu çalışma **iii.** Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz **iv.** Klorbenzoik asit, diklormetan **v.** 200°C.



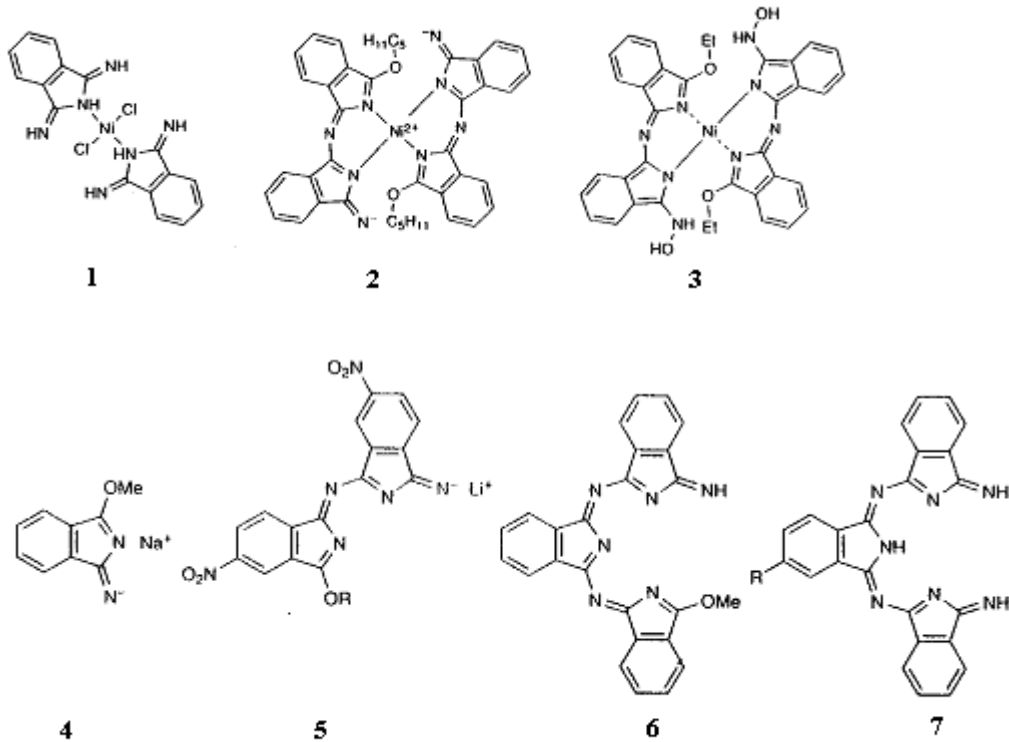
Şekil 2.9. Non-periferal Okta-süstitüe Ftalosiyaninlerin ve Naftaloftalosiyaninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$); Başlangıç maddeleri ve şartlar: **i.** Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme **ii.** Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında kaynatma, potasyum karbonat **iii.** Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

Aynı araştırma grubu $MPc-onp-C_n$ serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyan-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [68] (Şekil 2.9).

2.1.3. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyaninlerin reaksiyon mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Çünkü kullanılan başlangıç maddeleri ve uygulanan reaksiyon şartları çok çeşitlidir ve genellikle reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Buna rağmen oluşum mekanizması için öneriler vardır [69-71] ve ftalonitril gibi ftalik asitlerin üre ile eritilerek ftalik anhidrite dönüşmesiyle olan mekanizma kabul edilmiştir ama tam olarak anlaşılamamıştır [72]. Örneğin pentan-1-ol'de nikel (II) klorür ve izoiminoindolin reaksiyonunda gözlenen ara ürünler **1** ve **2**'nin [73] veya

karşılaştırmalı bir elektro kimyasal metotla gözlenen **3**'ün oluşumu [74] genelleştirilemez (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

Özellikle metallsiz ftalosiyanınlarde, reaksiyonda template etki gözlenmez ve izole edilmiş **4**, **5**, **6** ve varsayılan **7** numaralı ara ürünleri üzerinden gerçekleşmektedir [75].

Eğer aynı reaksiyon şartları uygulandırısa metalli ve metallsiz ftalosiyanınların oluşum mekanizmalarındaki fark tartışılabilir. Baz olarak kendi alkoksitini içeren bir alkol çözeltisi içerisindeki ftalonitril türeviden başlayarak ftalosiyanın oluşumu reaksiyonu irdelenmiştir [76-80]. Son zamanlarda önerilen husus ise ftalosiyanınleri oluşturacak ilk ara ürünün (**5** numaralı bileşik gibi bir dimerik tür) oluşumu sırasında metal atomu varlığında bile template etkinin olmamasıdır [76]. Daha sonra metal atomu dimerik tür için ve ftalonitril moleküllerine saldırmak için koordinasyon

merkezi olarak hareket eder, bu da reaksiyonu destekleyen uzaysal bir yakınlık sağlar. Son zamanlara kadar büyük sübstitüentli simetrik olmayan ftalosiyanimlerden başlayan ftalosiyanimlerin oluşumunda farklı ürün karışımlarını açıklayabilmek için template etki kullanılıyordu. Bunlara örnek olarak 3,5-di-*tert*-ftalonitril [76], 3-[2-etilhekziloksi)-ftalonitril ve 3-(4-bütilbenziloksi)ftalonitril verilebilir. Metalli ftalosiyanimler aşağı yukarı beklenen istatistiksel ürün karışımını gösterirken, metal template etkisi olmayan bir reaksiyon çoğunlukla en az sterik engelli izomeri verir. D_{4h} simetrisindeki 1,8,15,22-(2-etilhekziloksi) ftalosiyanim izomeri buna örnektir. 3,5-di-*tert*-bütilftalonitrilin oktan-1-ol içerisinde lityum oktanolat ile reaksiyona sokulursa hiç ftalosiyanim oluşmaz [80]. Sadece sterik engel değil elektronik etki de ftalonitrillerin siklokondenzasyonunda önemli bir etkidir [76, 80].

2.1.4. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Metotlar

Sübstitüe olmayan ftalosiyanimler, süblimasyon [81] veya konsantre sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilir [82]. Bu klasik metotlar ftalosiyanimlerin saflaştırılması için uygulanabilir çünkü ftalosiyanimler asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir.

Çözünürlüğü artırılmış sübstitüe ftalosiyaninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri de uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajelin absorbans olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir [81]. Bazı durumlarda sübstitüe olmamış ftalosiyaninler için uygulanan metotlar da uygulanmasına rağmen molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılık düşer ve süblimasyon yapmak zorlaşır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

2.1.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

Ftalosiyaninlerdeki makrosiklik halka, 18 π elektron sistemiyle Hückel kuralına uyup aromatiklik göstermektedir. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å^0 dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å^0 dur. Molekül simetrisi, D_{4h} simetrisine uymaktadır.

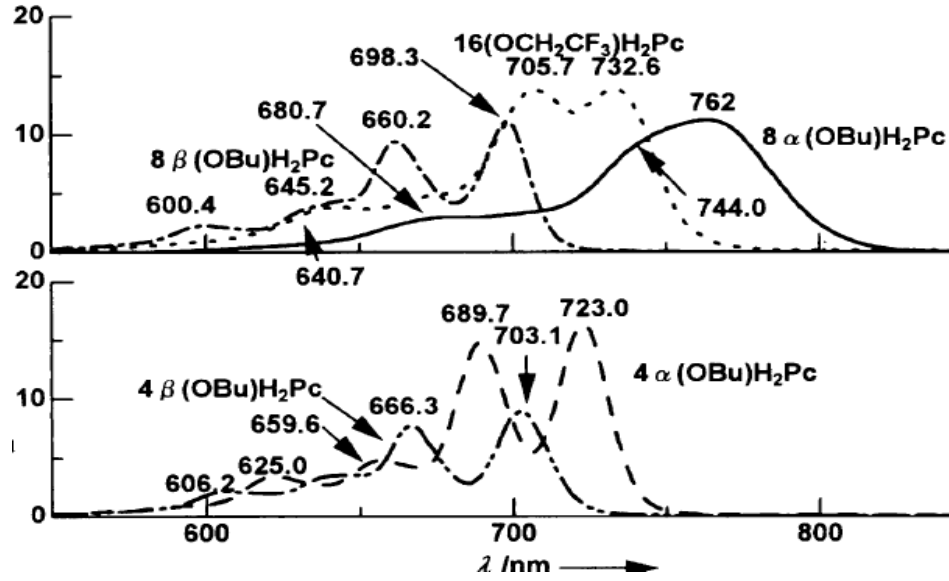
Kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Havada $400-500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar önemli bir bozulmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ den önce bozunmazlar [83]. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat, nitrik asit, seryum tuzları gibi) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.

Ftalosiyaninlerin π elektronu bakımından zengin olmaları nedeniyle UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunların en önemlileri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan Q bandı ve B (soret) bandıdır.

Q bantları	: 720 – 500 nm
B veya soiret bantları	: 420 – 320 nm
N bantları	: 330 – 285 nm
L bantları	: 270 – 230 nm'dir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz olmaları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift band verirken metalli ftalosiyaninler ise tek ve daha şiddetli bir band verirler. Ftalosiyaninlerde agregasyon olduğu durumlarda Q bandı daha düşük dalga boyuna (maviye) kayar.

Ftalosiyaninin α benzo pozisyonuna (non-periferal) elektron verici bir grup bağlandığı zaman β sübstitüe göre, B ve Q bantları daha yüksek dalga boylarına (kırmızıya) kaymaktadır. Her zaman geçerli olmamakla beraber, ftalosiyaninin β benzo pozisyonuna (periferal) elektron verici bir grup bağlandığı zaman, B ve Q bantları düşük dalga boylarına (maviye) kaymaktadır. Kobayashi 35 farklı Pc üzerine yaptığı çalışmalarla, bu bileşiklerin spektroskopik özellikleri üzerine bir genelleme yapmıştır [84]. Sübtitüent sayısının tetradan oktaya geçilmesi durumunda, aromatik halka üzerinde bulunan sübstitüe grupların sayısı artacağından daha yüksek bir dalga boyunda soğurma gözlenir.



Şekil 2.11. Farklı Sübstitüe Ftalosiyeninler İçin UV/Vis Spektrumu

Şekil 2.11'deki UV/Vis spektrumlarında da görüldüğü gibi aynı sübstitüe ftalosiyeninlerde non-periferal olanlar daha yüksek bir dalga boyunda soğurma yapmaktadırlar.

Tablo 2.1'de bazı ZnPc'lerin Q bandındaki $\lambda_{\max}$ değerleri verilmiştir. Güçlü elektron verici grupların (-SR gibi) absorpsiyon katsayılarına daha büyüktür. O, N ve elektronegatifliği güçlü olan halojenürler aromatik halkaya sübstitüe oldukları zaman indüktif etkiden dolayı S, P gibi elektronegatifliği daha düşük olan gruplara nazaran daha zayıf elektron verici olarak davranmaktadırlar. Dolayısıyla -SR türü sübstitüentlerin absorpsiyon pikleri daha yüksek dalga boylarında çıkmaktadır.

Tablo.2.1. Sübstitüe Gruba Bağlı Olarak Ftalosiyaninlerin Q Bandının Dalga Boyunda Meydana Gelen Değişimler

Ftalosiyanin türü, (THF)	Q bandı için $\lambda_{\max}/\text{nm}$
ZnPc	670
4 α (OBu)ZnPc	696
4 α (SBu)ZnPc	708
4 β (SBu)ZnPc	687
4 β (OBu)ZnPc	674
8 β (OBu)ZnPc	674
8 β (SBu)ZnPc	707
8 α (SBu)ZnPc	779
8 α (OBu)ZnPc	758
4 α (NO ₂)ZnPc	669
4 β (NO ₂)ZnPc	671
4 α ,4 β (NO ₂)ZnPc	674
4 α (SO ₂ Ph)ZnPc	664
4 β (SO ₂ Ph)ZnPc	677
4 α (SO ₂ Ph)4 β (tBu)ZnPc	668
16(OCH ₂ CF ₃)ZnPc	707
4 α (SPh)ZnPc	707
4 β (SPh)ZnPc	684
8 β (SPh)ZnPc	708
4 α (SPh)4 β (tBu)ZnPc	709

Elektron çekici gruplar (-NO₂, -SO₂Ph) sübstitüe olduğunda, β sübstitüe ftalosiyaninlerin Q bandları α 'ya göre daha yüksek dalga boyuna kaymaktadır. Elektron verici gruplarda (-OBu, -Sbu, -SPh, -OCH₂CF₃) ise tam tersi bir durum söz konusudur, α sübstitüe ftalosiyaninlerin Q bandları β 'ya göre daha yüksek dalga boyuna kaymaktadır [84].

α sübstitüe Pc'lerin LUMO ve HOMO arasındaki enerji farkları daha düşük olduğundan absorpsiyon katsayıları daha büyüktür. Daha düşük enerjili soğurmalar yüksek dalga boyuna tekabül ettiklerinden dolayı; α sübstitüe Pc'ler β sübstitüe Pc'lere nazaran daha yüksek bir dalga boyunda soğurma yaparlar [84].

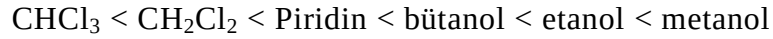
2.1.6. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri ve Agregasyonları

Süstitüe olmayan Pc'lerin çözünürlükleri oldukça sınırlıdır. Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir. -COOH, -SO₃H gibi fonksiyonel gruplar takıldığında, ftalosiyeninler su içerisinde bile çözünür hale gelmektedir. Tetra süstitüe Pc'ler farklı izomerleri içerdiklerinden ve daha düzensiz olduklarından dolayı okta süstitüe Pc'lere nazaran çözünürlükleri daha fazladır.

Pc'lerde agregasyon çözücünün türüne ve konsantrasyonuna, merkez atomuna, fonksiyonel grubun yerine ve türüne bağlı olarak değişmektedir. Metallerin agregasyon sıralaması;

Cu>H>Fe>VO>Zn>Co≥Al şeklindedir [10].

Sielcken ve Nolte, basit siklik polietilerlerle süstitüe olmuş ftalosiyeninlerin dimerleşmeleri ile ilgili olarak bazı çözücülerin, dimerleştirici etkilerini artıran sıraya göre şöyle dizmişlerdir [86];



Sterik olarak daha kalabalık olan α pozisyonundaki süstitüentler agregasyon üzerine daha belirgin bir etki yaparlar. Non-periferik süstitüentler sterik olarak Pc'nin konformasyonel hareketliliğini sınırladığından agregasyonu engeller.

2.1.7. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyeninler parlak renklere sahip olması, kimyasal kararlılıkları ve ısıya dayanıklı olmalarından dolayı, uygulama alanlarında tercih sebepleri olmuşlardır. Ftalosiyeninler endüstride, mürekkeplerde (özellikle tükenmez kalemelerde), plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, tekstilde kumaşların boyanmasında pigment veya boyar madde olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda fotokopi makinelerinde fotoiletken madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca, kimyasal sensörlerde, elektrokromik gösterge cihazlarında, kanser terapisi ve diğer medikal alanlarında fotodinamik reaktif olarak, optik veri depolamada, bazı kükürt reaksiyonlarında katalizör olarak, yakıt hücresi uygulamalarında elektrokatalizör olarak, sıvı kristal renkli gösterge uygulamalarında, yarı iletken polimer olarak uygulama alanı bulmuştur [7].

2.1.7.1. Ftalosiyeninlerde sensör uygulamaları

Ftalosiyeninler, yarıiletken özellik, film haline getirilebilme, iyi kimyasal ve termal dayanıklılık gibi özellikler gösterdiklerinden, gazların tanınmasında sensör olarak kullanılmıştır. Ftalosiyeninlere periferik konumlarına uygun gruplar ek edilerek ve boşluklarına uygun metal atomu yerleştirilerek daha iyi sensörler geliştirilebilir.

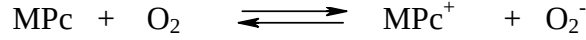
Bir elektrotun ftalosiyenin filmi ile kaplanması ile basit bir ftalosiyenin sensörü hazırlanabilir. İnce film bir buhar ile etkileştiğinde, iletkenliğinde değişimler gözlenir, iletkenliğin değişiminden gidilerek buharın varlığı tayin edilebilir. Ftalosiyeninler genelde zayıf iletken malzemelerdir (10^{-12} S/cm gibi) ve yaygın elektrotlarla iletkenlik değişimlerinin ölçülmesi için 10-700 V voltaj gerekmektedir. Böyle bir yüksek voltaj, ftalosiyeninlerin elektrokimyasal olarak bozunmasına yol açar. Geliştirilen mikroelettronik yüzeyli elektrotlarda (1-25 μ m), 1 Volttan daha az bir gerilimle ölçümler yapılabilir.

Mikrosensörler, elektronik bir yüzey ve kimyasal olarak duyarlı bir kaplamadan oluşur. Elektronik olarak herhangi bir gazın analit ile etkileşimini ve bu etkileşim sonucu kaplamada kimyasal olarak meydana gelen değişimler saptanarak, elektrik sinyale dönüştürülür. Ftalosiyanın bir gaz ile etkileştiğinde, bu etkileşim sonucu iletkenlikte büyük değişimler meydana gelir. Etkileşim ve iletkenlikte meydana gelen değişimler gazın, elektron verici veya alıcı olmasına bağlı olarak değişir. O_2 , NO^- , NO_2 gibi gazlar ftalosiyanınlarla etkileştiğinde; bunların iletkenliklerinde bir artışı, aktivasyon enerjisinde azalmaya neden olurlar. Diğer yandan NH_4^+ gibi elektron verici bir gaz ftalosiyanın ile etkileştiğinde; bunların iletkenliğinde bir azalmaya neden olur ve elektron alıcı gazların yaptığına tersi bir etki yaparlar [10].

1948 yılında ftalosiyanınların yarıiletken olduğu anlaşıldığı zaman, O_2 'nin yaptığı etki de tespit edilmiştir [87]. Bu etki, Heilmair ve Harrison [88] tarafından bakır ftalosiyanın kristalleri kullanılarak, vakumda, hava, oksijen ve hidrojen atmosferinde çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, oksijenin absorplanması, ftalosiyanın iletkenliğini arttırdığı ve aktivasyon enerjisini düşürdüğü saptanmıştır. Hidrojen ise oksijenin tersi bir etki yapmıştır.

O_2 , NO^- , NO_2 ve NH_4^+ 'mun, metallsiz, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn ftalosiyanın filmleri üzerine olan etkileri Kaufhold ve Hauffe tarafından çalışılmıştır [89]. NO^- , NO_2 ftalosiyanınların iletkenliğini büyük bir oranda arttırırken, aktivasyon enerjisini düşürmektedir. O_2 'nin yaptığı etki benzer olmasına rağmen şiddeti, NO^- , NO_2 'e nazaran daha azdır.

Oksijen ile ftalosiyanin arasındaki etkileşim, paramagnetik süperoksit ve oksit ftalosiyanin ürünlerini oluşturan bir zayıf yük transfer denkliği olarak tanımlanmıştır [90].



Oksijenin ftalosiyanin iletkenliği üzerine yaptığı etki oldukça küçüktür, tek bir ftalosiyanin kristalinin iletkenliğini 10^{-14} den 10^{-13} (S/cm) arttırırken, bir film için ise 10^{-14} den 10^{-12} 'ye çıkarmaktadır [91].

NO_2 'in ftalosiyanin filmleri ve kristalleri ile olan etkileşimleri sonucu, bunların iletkenliklerini en çok değiştiren gazlar olduğu saptanmıştır, dolayısıyla sensör araştırmalarında en çok kullanılan gaz olmuştur. NO_2 'in metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerle olan etkileşimleri ve iletkenliklerde meydana gelen değişimler araştırılmıştır (Tablo 2.2.) [92].

Tablo 2.2. Ftalosiyanin Tek Kristallerinin Vakumda ve NO_2 Buharları İle Doyurulmuş Ortamda, İletkenlik Aktivasyon Enerjilerindeki Değişim.

Ftalosiyanin	E (eV) vakumda	E (eV) NO_2 ile doyurulmuş
MnPc	0.37	0.10
CoPc	0.60	0.22
NiPc	0.74	0.10
CuPc	0.79	0.17
ZnPc	0.69	0.17
PbPc	0.58	0.28
H_2Pc	0.85	0.15

Elektron verici ftalosiyanin ve elektron alıcı NO_2 arasındaki etkileşim esnasında ftalosiyanin bileşiğinin boşluğunda, yük transfer kompleksi oluşur. Bu etkileşim spektroskopik yöntemlerle de izlenebilir. Ftalosiyanin, NO_2 buharlarına maruz bırakıldığında Q bantlarının şiddetlerinde sapmalar gözlenir ve 560 nm’lerde yeni bir band oluşur. Bu değişim karakteristik radikal ftalosiyanin katyonlarının oluştuğunu gösterir. Sıcaklık $150\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye ısıtıldığında spektrum normal halini alır, yani katyonik ftalosiyanin NO_2 ’in uzaklaştırılması ile başlangıçtaki halini alır. Infrared spektrumunda, ftalosiyanin filmleri NO_2 gazına maruz bırakıldığında, spektrumun yansıma veya geçirgenliğine bağlı olarak nötral NO_2 , N_2O_4 ve NO_2^- iyonlarına ait pikler gözlenebilir. Transmission spektrumu NO_2 , N_2O_4 ile ilgili pikleri gösterirken; yansıma spektrumu ise sadece NO_2^- iyonlarına ait olan pikleri gösterir.

Ftalosiyanin filmlerin iletkenlik yanıtları kristallere göre farklılık arz eder. NO_2 ’nın derişimine bağlı olarak, farklı ftalosiyanin filmleri değişik iletkenlik yanıtları verirler [93].

Polimer filmler herhangi bir analit ile etkileştiğinde; optiksel, elektriksel özellikleri veya kütleleri değiştiğinden sensör uygulamaları için oldukça elverişlidirler. Sensör amaçlı kullanılacak analitte herhangi bir fiziksel ve kimyasal özelliğinin değişiminden faydalanılarak, sensör ölçümleri yapılabilmektedir. Analitteki kütle, direnç, akım, ısı, piezoelektrik sabitleri, optiksel özellikleri gibi değişimlerden çıkılarak farklı tür sensör cihazları geliştirilmiştir. Kütle değişimlerine duyarlı sensörlerde QCM elektrot sistemleri kullanılır. Çözücü buharlarına maruz bırakılan QCM’de çözgen türüne ve konsantrasyona bağlı olarak kuartz yüzeyinde bir kütle artışı meydana gelir [94].

Kuartz kristal rezanatör (QCR) elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye çeviren transduserdir. Kuartz kristal mikrobals (QCM) olarak da bilinen bu malzemeler her iki yüzeyinde eşit çaplı dairesel elektrotlar bulunan AT-kesim ince bir kuartzdan oluşur.

Kuartz yüzeyine kaplanan film, analit ile etkileştiğinde ek bir kütle meydana gelmektedir. Bu ek kütle sistemin kinetik enerjisini artırırken, potansiyel enerjisini etkilememektedir. Bu iki enerji dengesinin yeniden sağlanması ise rezonans frekansının değişimine neden olmaktadır. Aynı durum kimyasal filmin adsorpladığı/absorpladığı gaz molekülleri için de geçerlidir.

Filmlerin sensör tepkileri frekans değişimlerinden (Δf) çıkılarak ortalama duyarlılıklarının (S_g) hesaplanmasıyla daha net bir şekilde saptanabilir.

$$\Delta f = - \frac{C_f \cdot f_o^2}{A} \Delta m$$

Δf ; Rezonans frekansındaki değişim f_o ; Kuartzın rezonans farkı

A ; Duyarlı katmanın alanı Δm ; Kütle değişimi

$$\bar{S}_g = \frac{1}{\Delta f_L} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta f_{gi}}{P_{gi}}$$

S_g ; Ortalama sensör duyarlılığı, Δf_L ; Frekans değişimi

Δf_{gi} ; Sensör tepkisinin sabit kısmı basıncıdaki satürasyon frekansı

P_{gi} ; Organik çözücünün kısmi basıncı

Değişik teknikler ile ftalosiyanın filmleri oluşturulabilir. Vakum Sublimasyon, Langmuir-Blodgett (L-B) bunların başında gelmektedir. Sübstitüe olmayan ftalosiyanın filmleri Vakum Sublimasyon tekniği ile hazırlanırken, organik çözücülerde çözünebilir ftalosiyanın filmleri Langmuir-Blodgett tekniği ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemler ile elde edilen filmlerin morfolojileri değişmekte ve gaz buharlarına yanıt süreleri de farklılık göstermektedir. Son yıllarda sol-jel prosesi ile film oluşturma tekniği de oldukça popüler hale gelmiştir.

2.1.7.2. Ftalosiyeninlerde Sol-Jel Uygulamaları

1984'ten beri organik pigmentlerin bir çoğu değişik özelliklerinin incelenmesi için, metalik oksit içerisine sol-jel yöntemiyle yerleştirilmektedir. Fakat son yıllara kadar makrosiklik bileşiklerden olan MPc ile ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. Diğer birçok bileşikte olduğu gibi Pc'lerde sol-jel prosesinde uygulama alanı bulmuştur. Bu hibrit (hem organik hem de inorganik birimler içeren karışık yapı) malzemeler, kovalent bağlı ve herhangi bir bağlanmanın olmadığı şekilde (enkapsüle) olmak üzere iki farklı yolla hazırlanabilir.

1. Kimyasal Bağlanma Olmadan Oluşturulan Hibrit Yapılar;

Bu tür yapıda Pc'ler direk olarak sol-jel matriksinin içerisine doped edilerek, inorganik malzemenin içerisine hapsedilir. Organik moleküller özelliklerini koruyarak, (bazen de optiksel özelliklerini genişleterek, inorganik matriks ile organik moleküller arasındaki etkileşimlerden dolayı) çok etkili bir biçimde gözenekli matriks içerisine yerleştirilebilir. Pc'lerin sol-jel matriksinin içerisine yerleştirilmesindeki temel prensip; Pc'lerin sol-jel çözgenlerinde çözünür olmasıdır. Aksi halde yığın şeklindeki heterojen bir kompozit elde edilir, bunların uygulamada çok da bir önemi yoktur [41]. Fakat karışık çözgen sistemleri kullanılarak bu sorunun önüne geçilebilir.

Yapılan ölçümlerde oluşturulan sol-jel matriksin mikro gözeneklerinin çapları 20 ile 30 nm arasında değişmektedir. İnorganik matriksin gözenek boyutu prosesin akışına göre farklılık gösterir. Bu farklılıklar, kullanılan katalizörlerin asitlik veya bazlık değerlerine, uygulanan sıcaklığa, kullanılan başlangıç malzemelerin türüne, oluşturulan matriksin farklı işlenmesinden kaynaklanır. MPc'lerin boyutları 2 nm civarındadır (fakat süstitüe gruplara bağlı olarak bu değer oldukça değişkendir). Bu da kolaylıkla MPc'lerin inorganik matriks içerisine yerleşebileceğini göstermektedir [41]. Oluşturulan hibrit yapıda inorganik ağ malzemenin iskeletini oluşturur. Pc'lerde inorganik ağ içerisine fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeksizin yerleşirler. Böylece iki farklı özellikteki bileşiğin özellikleri tek bir malzemede toplanmış olur. Elde edilen ürün ise polimerlerle karşılaştırılabilecek düzeyde bir sağlamlıktadır.

2. Kovalent Bağlı Ftalosiyanın Metal Oksit Ağı Hibrit Yapılar

Bu tür hibrit malzemelerin hazırlanma aşamalarını şöyle sıralayabiliriz;

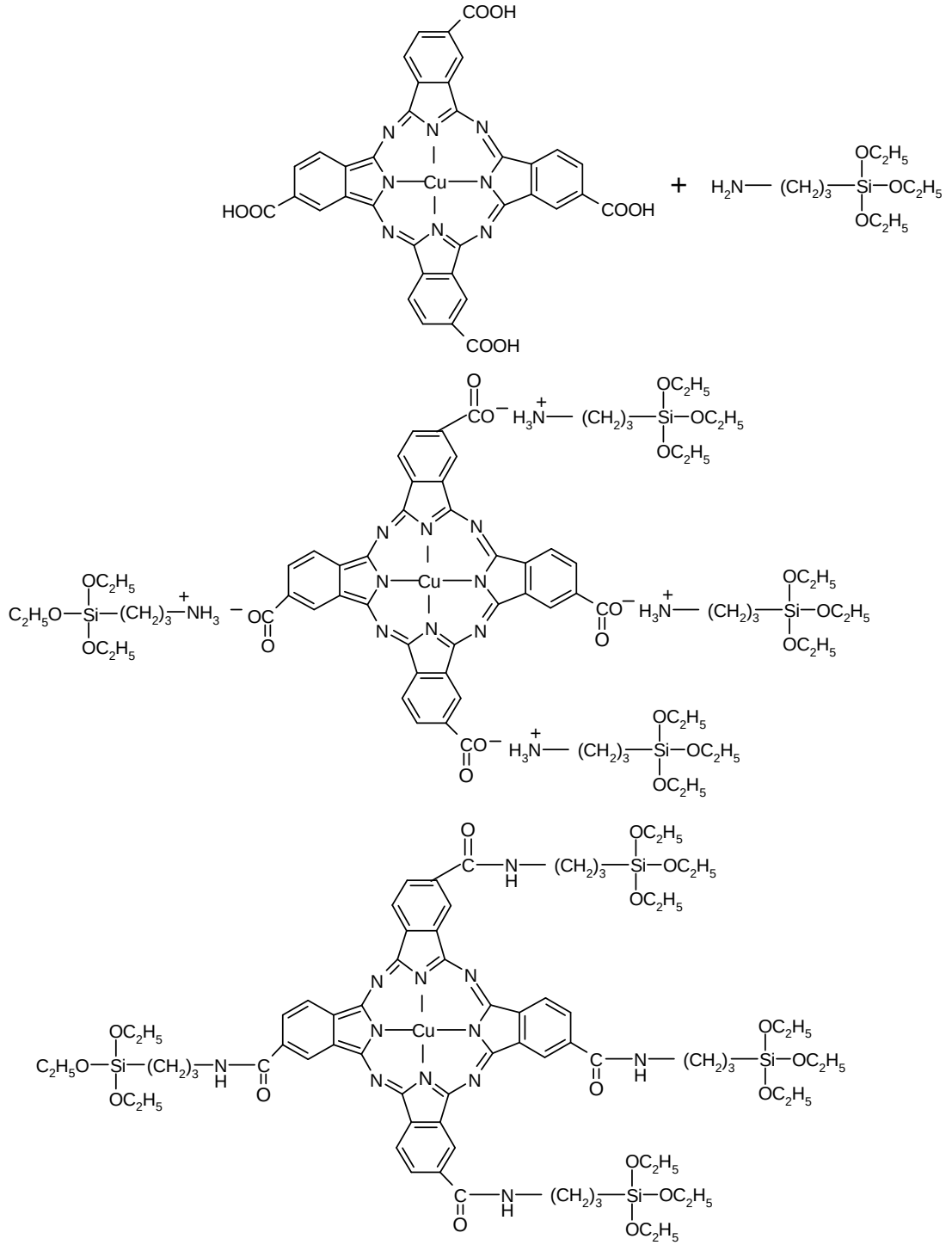
a-) Ftalosiyaninlere uygun fonksiyonel grupların takılması,

b-) Metal alkolat bileşiklerine uygun fonksiyonel grupların takılması,

c-) Metal alkolat ve ftalosiyanınların kondenzasyon tepkimesi,

d-) Oluşturulan metallo alkolat-ftalosiyanın bileşiğinin yeni bir metal alkolat ile muamelesi; hidroliz, kondenzasyon ve polikondenzasyon reaksiyonları üzerinden hibrit malzemenin oluşturulması.

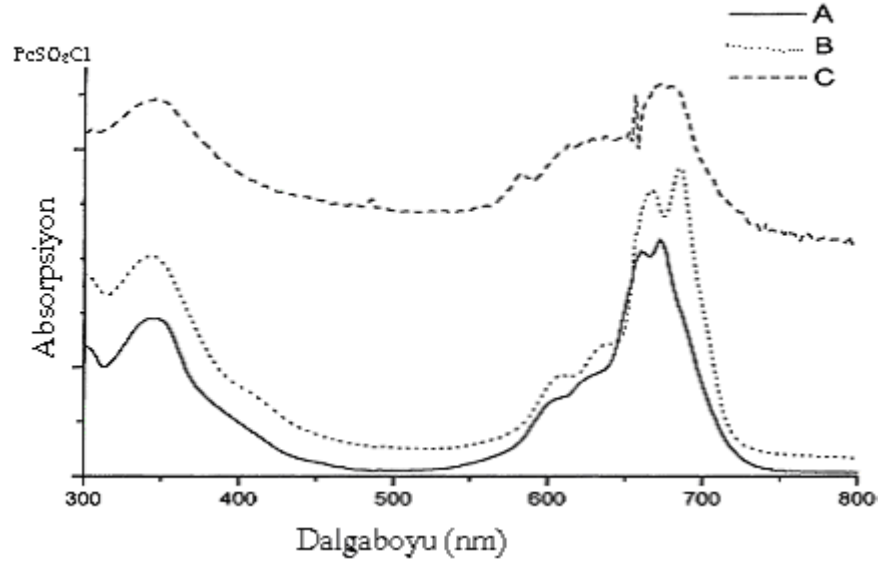
Metal alkolat üzerindeki süstitüe gruplar; $-NH_2$, $-SH$ ve Pc üzerindeki süstitüe gruplar ise; $-COOH$, $-SO_3H$ türündeki gruplardır. Şekil 2.12.'de Nagomi'nin sentezlediği tipik kovalent bağlı bir sol-jel Pc hibrit malzemesi görülmektedir [96]. Kovalent bağlanma gerçekleştirildikten sonra hibrit bileşik hidroliz edilebileceği gibi, ortama farklı türden bir metal alkolat bileşiği ilave edilerek de hidroliz reaksiyonu gerçekleştirilebilir. Bu tür kondenzasyon reaksiyonlarının verimleri oldukça yüksektir, bu oran %100'e çok yakındır. Bu tür reaksiyonlar spektrofotometrik yöntemlerle kolaylıkla takip edilmektedir [97].



Şekil 2.12. Kovalent Bağlı Ftalosiyanın Sentezi

Şekil 2.12’de görüldüğü gibi ftalosiyanın bileşiği ve metal alkolat bileşiği amit bağları üzerinden kovalent olarak bağlanmaktadır. Reaksiyon tipik bir asit-baz reaksiyonudur. Kondenzasyon sonucu kimyasal bağlanma gerçekleşmektedir.

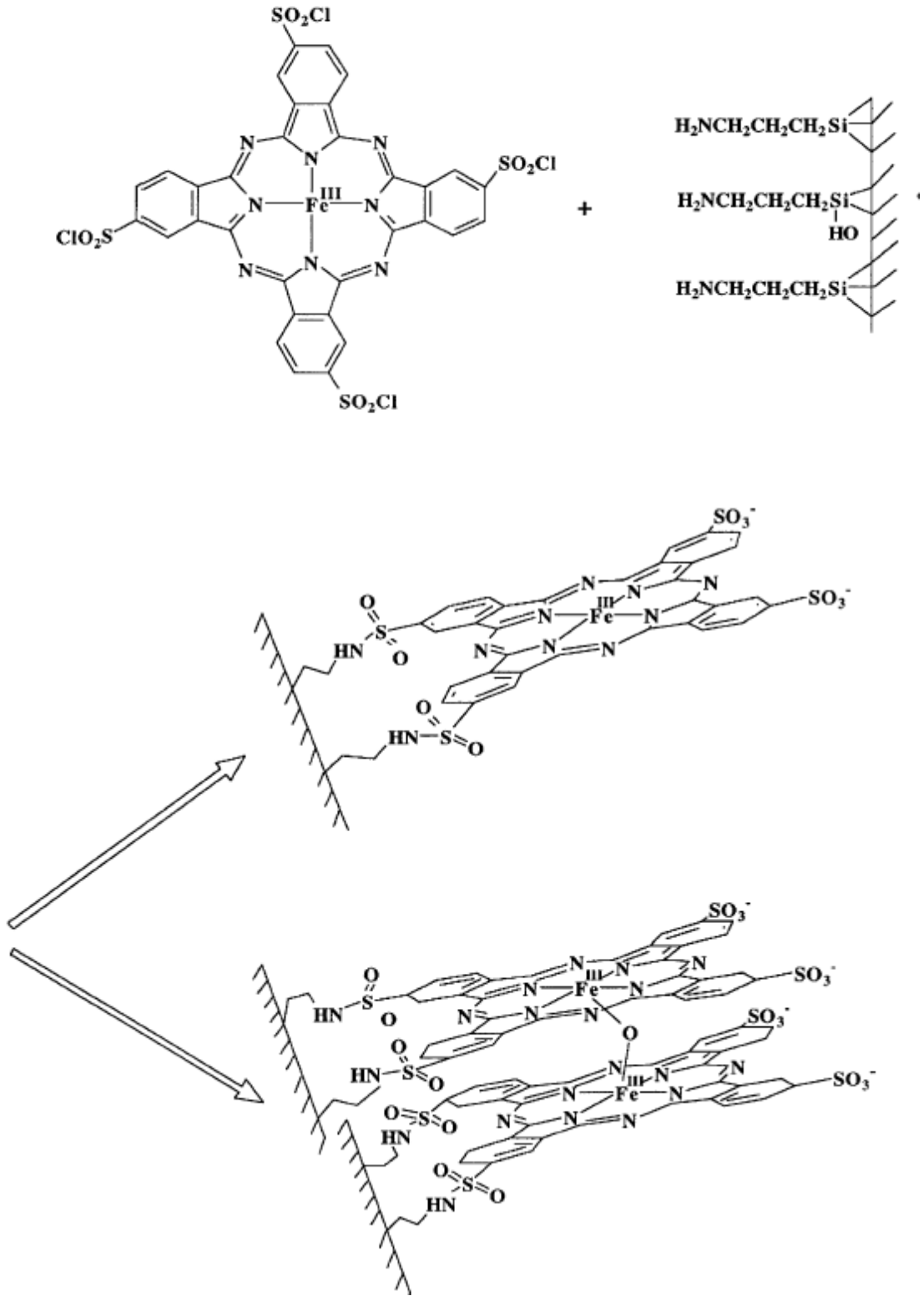
Spektrum 2.2'deki absorpsiyon spektrumunda görüldüğü gibi inorganik matrikse kovalent olarak bağlanan Pc molekülleri özelliklerini korumaktadır.



Spektrum 2.1. PcSO_2Cl 'nin absorpsiyon spektrumu, A (diklorometanda), B (dikloretanda) ve PcSi, C (nujolda)

UV spektrofotometresi ile yapılan yapı analizinde; PcSO_2Cl için 672 ve 678 nm dalga boylarında karakteristik Q bantları gözlenmiştir. PcSi (hibrit ağ) için yapılan analizlerde, PcSO_2Cl için gözlenen karakteristik piklerin yerinin değişmediği deneysel olarak saptanmıştır. Bu da ftalosiyanin gruplarının hibrit ağ içerisinde özelliklerinin değişmediğini göstermektedir. Ayrıca malzemelerini termal dayanıklılık testlerinden de hibrit ağa giren Pc'nin değişime uğramadığı saptanmıştır [96].

İnorganik matrikse kovalent olarak bağlanan Pc bileşiklerinin yüzey alanları genişlediklerinden dolayı, özellikle katalizör amaçlı çalışmalarda ilgi çekici olmuşlardır. Metal alkolat destek hammaddesi görevi de yapmaktadır. Yüzeye kovalent olarak bağlanan ftalosiyaninler sabitlenerek, (katalitik özelliklerini kaybetmeksizin), reaksiyonları katalizlemektedirler [44].



Şekil 2.13. Katalizör Amaçlı Kullanılan, Kovalent Bağlı Bir Ftalosiyanın

Şekil 2.13.'de fonksiyonel grup olarak amin içeren silan bileşiği ile, sülfü grubu içeren ftalosiyanın kovalent olarak bağlanmıştır. Bu hibrit malzeme 2-metilnaftalen

ve 2,3,6 trimetilfenolün, hidrojen peroksit ve t-bütilhidroperoksitin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır [44].

İnorganik veya organik bir yapıya MPC'ler kovalent olarak bağlandıkları zaman, bu tür bileşikler inorganik matriks içerisine daha yüksek oranlarda yerleştirilebilir. Enkapsüle durumlarında yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığı zaman Pc molekülleri agregasyona uğrayacaklardır. Ayrıca MPC'lerin çözünürlükleri, sol-jel prosesinde yaygın olarak kullanılan çözgenlerde (alkol vb...) düşük olduğundan dolayı proses esnasında bazı çökmeler gözlenebilir. Kovalent bağlı durumlarda ise bu tür sorunların önüne geçilebilmektedir [41].

Burada dikkat edilmesi gereken bir husus vardır, her metal alkolat ile kondenzasyona dayanıklı kovalent bağlar oluşturamaz. Hibrit bileşiklerde, organik yapı anorganik yapıya M-C bağı ile bağlanmaktadır. Silisyumlu bileşikler ile hidrolize dayanıklı kovalent bağlar oluşturulabilmektedir. Silisyum yerine geçiş metalleri kullanıldığında bu durum geçerli olmamaktadır. Geçiş metalleri ile karbon arasındaki M—C bağı, Si—C'ye nazaran daha iyoniktir ve su ile kolaylıkla hidroliz reaksiyonlarını verir.

Sol-jelli Pc'ler geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Makrobileşiklerin silika ağ içerisine yerleştirilmesi ile elde edilen filmlerde yüzeye daha iyi bir yapışma sağlandığı, mekaniksel ve optiksel özelliklerinde iyileşmelerin olduğu saptanmıştır. Bu malzemeler özellikle; fotoelektrik [35], üçüncü harmonik, non-linear optiksel filmlerin hazırlanmasında [36], fiberlerde, moleküler filtrelerde, gaz membranlarında, biosensörlerde [37], sensörlerde [38-40] optiksel amaçlı [41] ve katalizör olarak [42-45] kullanım alanları araştırılmaktadır.

Sol-jel prosesinin kazandırdığı avantajları şöyle sıralayabiliriz;

1. Bu malzemeler sensör olarak kullanıldığında; iyi geçirgenlik, termal dayanıklılık, düşük kimyasal aktivite, gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca, belki de en önemli özelliği, sol-jel matriksinin fiziksel (yüzey alanı, şekli, gözenek boyutu) ve kimyasal (polarite, kırılma indisi, yoğunluğu gibi) özelliklerinin saptanabilir olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı sol-jel kompozitler kimyasal ve biokimyasal sensörlerin gelişmesine çok büyük katkılarda bulunacaktır. Çoğu sol-jel temelli malzemeler çok iyi karakterize edilebilmektedir ve analitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeksizin matriks içerisine enkapsüle olmasına zemin hazırlamaktadır [38].
2. Sol-jel ile elde edilen malzemeler Pc'lere iskelet oluşturmakta ve sol-jel matriksi ftalosiyanın moleküllerini sardıklarından, ftalosiyanın çevresel dayanıklılıklarını daha da artırmaktadır [41]. Mikro gözenekler arasında toksik etki gösteren küçük çaplı moleküller kolaylıkla difüze olabilmekte ve Pc'lerle etkileşebilmektedir, bu da daha iyi sensörlerin yapılmasına olanak sağlamaktadır [39].
3. Matriks içerisinde bulunan Pc'ler dimer oluşturmaya meyillidirler. Sol-jel matriksinin içerisine yerleşen Pc'ler birbirlerinden kısmen ayrıldığından kolloidal bir yığılmanın (agregasyonu) önüne geçilmektedir. Pc halkasındaki merkez atoma süstitüe gruplara ve çözgene bağlı olarak Pc'ler, sol-jel matriksinin içerisinde monomer olarak izole edilebilmektedir. Dimerleşmenin oranının düşürülmesi optiksel amaçlar için daha verimli bir kullanım alanı doğurmuştur [41, 98]

4. Sol-jel prosesinin ılıman polimerizasyon koşulları, diğer birçok yöntem ile gerçekleştirilemeyen, kırılğan moleküllerin enkapsüle edilmesine olanak sağlar. Bunun yanında hidrofilik ve hidrofobik gibi özellikler kontrol edilebilmektedir [40]. Reaksiyon şartları oda koşulları olduğundan, biyolojik ve biyokimyasal maddeler gibi sıcaklığa oldukça duyarlı olan bazı yapılar da matriks içerisine enkapsüle edilebilmektedir [99].
5. Bu proste kullanılan kimyasallar toksik etki göstermemektedirler, dolayısıyla çevre ile dost olan yeni sınıf katalizörler oluşturulabilmektedir [44].
6. Sol-jel prosesinde çıkış malzemesi olarak sıvı çözeltiler kullanıldıklarından dolayı, diğer birçok kimyasalın homojen olarak ilave edilmesine olanak sağlar. Prosesin sıvı fazda olması, farklı konsantrasyonlardaki kompozitlerin hazırlanmasını da mümkün kılmaktadır [41].
7. Sol-jel matriksinin gözenekleri kontrol edilebilmektedir. Enkapsüle edilecek maddeye bağlı olarak farklı mikro gözenekler oluşturulabilir. İnorganik matriks içerisinde merkez atomlarda bulunan bir kısmi pozitif ve oksijen atomlarında bulunan kısmi negatif yüklerinden dolayı, matriks içerisine yerleştirilen moleküller elektrostatik olarak etkileşime girebilmektedir [38]. Bu da sensör amaçlı kullanıldığında, toksik etki gösteren NO_x, CO gibi gazlar ile etkileşimi kolaylaştırmaktadır [100].

2.2. Sıvı Kristaller

2.2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

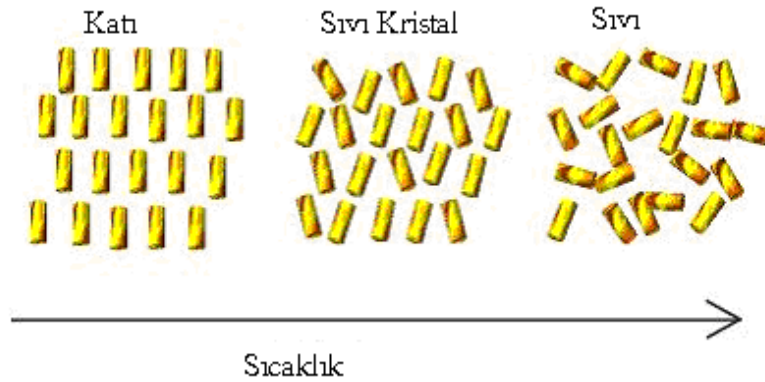
Sıvı kristaller üzerine çalışmalar 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in kolesteril benzoat maddesinin 2 farklı erime noktasına sahip olduğunu fark etmesi ile başlamıştır. Yapılan ilk çalışmalar ışığında elde edilen bu maddenin sıcaklık artışına karşı önce bulanık bir sıvı haline geldiği ardından sıcaklık artışına karşı sıvının berrak ve ışığı geçiren bir hal aldığını gözlemlemiştir. Yapılan bu çalışma ve bulunan bu sonuç itibarıyla yeni bir fazın (sıvı kristal) varlığı kabul görmüş ve bu çalışmalardan dolayı Reinitzer sıvı kristal fazı bulanık kişi olarak kabul görmüştür [101].

Alman fizikçi O.Lehmann, polarize mikroskop altında yaptığı deneylerle bu yapının sıvı kristal olduğunu söylemiştir [102]. Daha sonra sentetik nematik sıvı kristal olan p-azoksianisol 1890 yılında Gattermann ve Ritschke tarafından sentezlenmiş ve Lehmann tarafından karakterize edilmiştir [102,103]. 1922 yılında Friedel bu tür maddelerin ne gerçek sıvı ne de gerçek kristal olduğunu ve sıvı kristal adının yanlış kullanıldığını belirtmiş ve bu halin “mezomorfus” olarak adlandırılmasını önermiştir. Friedel bu mezomorfik bileşikler üç sınıfa ayırmıştır. Birinci sınıf; sabunumsu bir yapı gösterdiğinden *simektik* olarak adlandırılmıştır. Bu sınıfın özelliği moleküllerin (D simetrisi hariç) bir katmanlar serisinde yanyana düzenlenmiş olmasıdır. İkinci sınıf; *nematik* olarak adlandırılmıştır. Nematik maddeler, simektik fazın yapısındaki düzenliliği aynı derecede göstermezler. Bununla beraber, benzer optik özelliklere ve moleküler düzene sahiptirler. Sıvı kristallerin üçüncü sınıfı; kolesterol türevlerine benzerliğinden dolayı *kolesterik* olarak tanımlanmıştır [104]. 1959 yılına kadar 1400 sıvı kristal faz oluşturan bileşik bulundu. 1992 yılında bu sayı 50.000 sıvı kristal bileşiğe çıkmıştır [105].

2.2.2. Sıvı Kristalin Tanımı

Katı fazdan daha düzensiz, sıvı fazdan daha düzenli olan ve hem katı fazın hem de sıvı fazın özelliklerini gösteren, maddenin dördüncü hali sıvı kristal olarak adlandırılır. Sıvı kristal, katılara özgü kristal hale sahip olurken aynı zamanda da sıvılara özgü olan viskozite gibi özelliklere sahiptir. Bu ara hale yani geçiş haline sahip olması nedeniyle sıvı kristal faza *mezofaz* denildiği gibi *mezomorfizm* (iki faz arası) de denir. Mezofaz oluşturan moleküllere ise *mezogen* denir. Sıvı kristalde faz terimi ise; birçok organik bileşiğin erimeleri ve katılaşmalarında belirli sıcaklık aralığı içinde meydana gelen moleküller arasında uzun mesafeli düzenlenmenin bir sonucu ortaya çıkar.

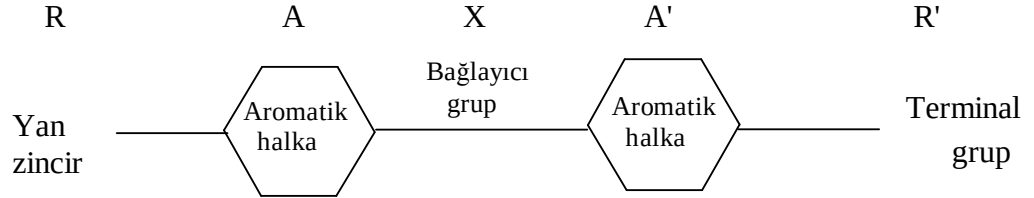
Katı fazda moleküller oldukça düzenlidir ve az miktar translasyonel serbestliğe sahiptir. Sıvı kristal halin karakteristik translasyonel hali katı ve sıvı fazlar arasında yer alır ve bu sıvı kristal terimiyle aynı anlama gelen mezojenik terimini oluşturur. Aşağıda her bir faz için yönelme gösterilmiştir;



Şekil 2.14. Katı, Sıvı Kristal ve Sıvı Fazda Moleküllerin Düzenlenmeleri

2.2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları

Sıvı kristal moleküllerini oluşturan en yaygın yapı şekil 2.15.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15. Tipik Bir Sıvı Kristalin Moleküler Yapısı

Şekil 2.15'de gösterildiği gibi aromatik sıvı kristal molekülleri bir yan zincir (R), iki veya daha fazla aromatik halka (A ve A'), bağlayıcı gruplarla (X) bağlanmış ve bir terminal grubu (R') kapsar.

Yan zincir ve terminal gruplara örnek olarak alkil, alkoksi, nitro ve siyano grupları verilebilir.

Bağlayıcı gruplar, stilben (- CH= CH-), ester, azoksi (- N=N-), shiff bazı (- CH=N -), asetilen ve diasetilen gibi gruplardır.

Aromatik halka olarak da doymuş sikloheksan ya da doymamış fenil, bifenil ve terfenil gibi yapılar kullanılır.

2.2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller moleküllerin bileşimlerine ve yapılarına göre sınıflandırılabilir.

2.2.4.1. Moleküllerin Bileşimlerine Göre Sınıflandırma

1- Termotropik sıvı kristaller

- a) Nematik sıvı kristaller
- b) Simektik sıvı kristaller

2- Liyotropik sıvı kristaller

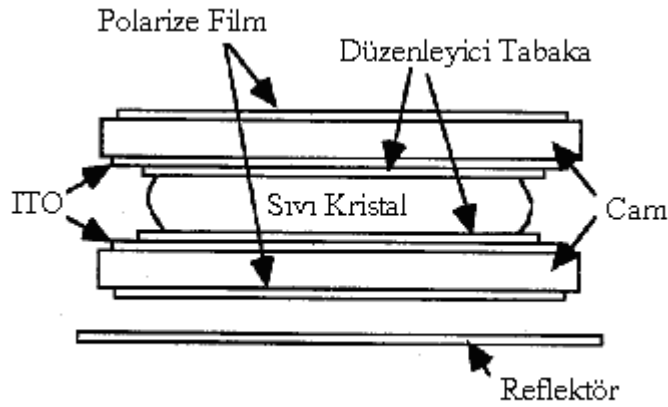
2.2.4.2. Moleküllerin Yapısına Göre Sınıflandırma

- 1- Kalamitik Sıvı Kristaller (çubuk şekli)
- 2- Diskotik Sıvı Kristaller (disk şekli)
- 3- Polimerik Sıvı Kristaller

2.2.5. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristallerin en önemli uygulama alanı olarak sıvı kristal ekran yapımını söyleyebiliriz. Günümüzde televizyon ve benzeri ekranların yapımında sıvı kristal malzemeler kullanılmaktadır. Bu ekranlar katot ışıını tüplerinin yerini almaktadır. LC cihazlar ayrıca iletişim sistemlerinin optik sistemleri olarak da önemli rol oynamaya başlamıştır. LC'ler 1970'den beri termal sensörlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Sıvı kristal maddeler bundan başka basınç ve kimyasal, elektrik ve magnetik alan sensörleri üretiminde, anizotropik çözenler ve ayırma ortamı olarak da kullanılmaktadır.

2.2.5.1. Sıvı Kristal Ekranlar (LCD): LCD alanının öncüsü bükümlü (twisted) nematik ekran olarak adlandırılan elektrooptik bir cihazdır. Bir sıvı kristal display elde etmek için birkaç yöntem vardır. En çok bilineni “bükümlü nematik sıvı kristal” yöntemidir. Yüksek anizotropik özelliğe ve düşük bir viskoziteye sahip olan ve oda sıcaklığında nematik sıvı kristal özelliği gösteren karışımından hazırlanır. Daha sonra bu karışım, iç yüzeyleri, sıvı kristal direktörün yüzeye paralel dizilimini sağlayan bir sürfektanla kaplı, iletken indiyum kalay oksit (ITO) geçirgen metalik kaplamaya sahip iki cam parça arasına yerleştirilir. Bir cam parçası üzerindeki paralel dizilimin doğrultusu, diğer cam parçası üzerindeki paralel dizilimin doğrultusuna dik durumdadır.



Şekil 2.16 Sıvı Kristal Display Hücresi

2.2.5.2. Sıvı Kristal Sensörler: Kiral nematik sıvı kristaller tek bir dalga boyunda ışığı yansıtıklarından, bunlardan kolaylıkla renkli ekranlar yapılabilir. Yansıtılan dalga boyu sıcaklığa karşı oldukça hassas halde yapılabilen kiral nematik sıvı kristalin alanı (pitch) tarafından belirlenir. Bu yolla bir ekran, sıcaklıktaki birkaç 10°C değişiklikten sonra viyolede kırmızıya kadar renkleri canlı şekilde yansıtır. Farklı sıvı kristal karışımlarının uygun şekilde kullanılması ile vücut sıcaklığını ve oda sıcaklığını ölçen termometreleri de içine alacak şekilde her türlü termometre yapılmaktadır.

Kiral nematik kristallerin seçimli refraksiyonundan; basınç, radyasyon, yapısal yoğunluk gibi yapı aydınlatması yapılmaktadır. Bazı sıvı kristaller ayrıca kimyasal reaksiyonun doğrultusunu belirlemek için çözen olarak veya molekülleri yeniden düzenlemek ve kinetik çalışmalar yapmak için bir ortam olarak kromatografik ayırmalarda da kullanılmaktadır.

2.2.5.3. Diğer Uygulama Alanları: NMR ölçümlerinde çözen olarak nematik sıvı kristaller kullanıldığında, moleküller arası dipol dipol ince yapısını da gösterecek şekilde oldukça iyi ayrılmış NMR spektrumları elde etmek mümkündür. Sıvı kristal çözenler içindeki moleküllerin spektrumlarının incelenmesi; kimyasal kaymaların anizotropisi, direkt magnetik dipol-dipol etkileşimleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, moleküler düzen hakkında bilgi verir. Ayrıca, oldukça dirençli polimer sıvı kristaller; hafif, kurşun geçirmez yelek ve miğferlerin yapımında kullanılabilirler [106].

2.2.6. Sıvı Kristal Yapının Aydınlatma Yöntemleri

1-Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), değişik faz geçiş sıcaklıklarını belirler ve geçişte verilen veya alınan ısı miktarını kalori cinsinden verir. Mezofazın türü hakkında herhangi bilgi vermez

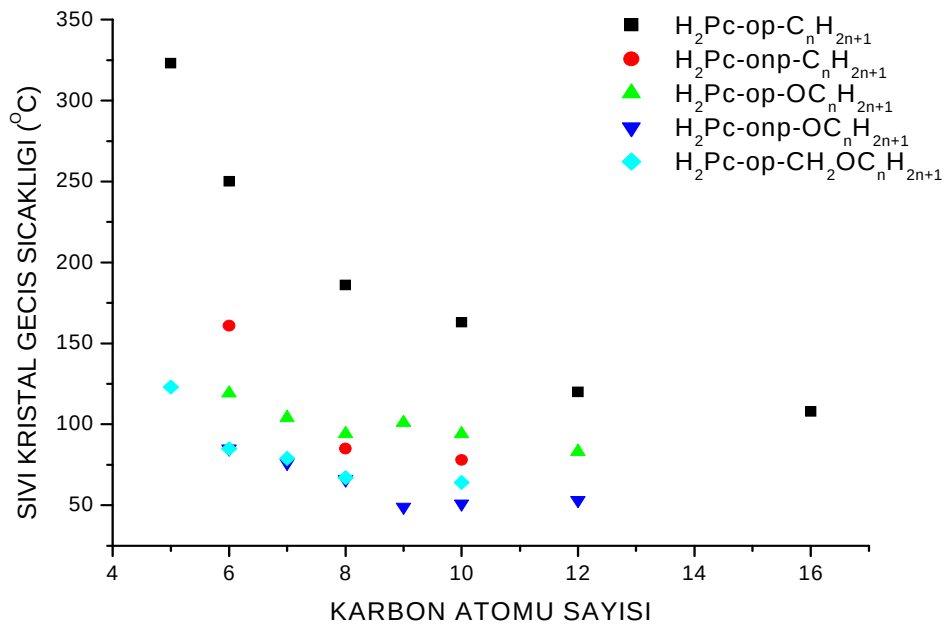
2-Polarize mikroskop, farklı tekstürleri verir. Bı tekstürlerden çıkılarak mezofazın türü belirlenir.

3-X-ışınları, molekülün birbirine olan konumlarını gösterir. Ayrıca bu yöntem ile düzensizlik parametresi (S) hesaplanabilir.

2.2.7. Ftalosiyaninlerde Sıvı Kristallık

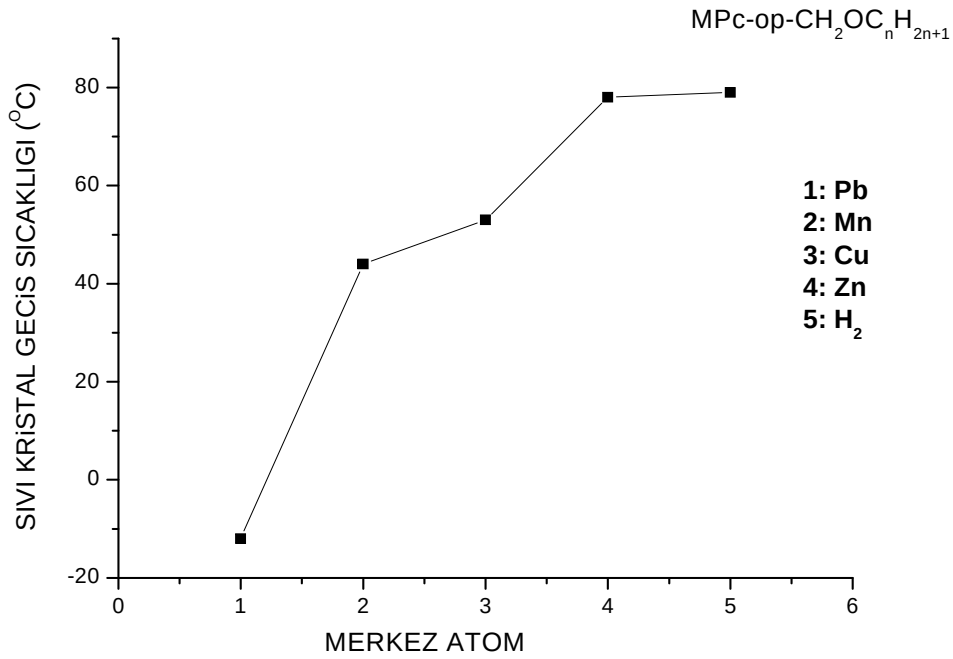
Süstitüent etkisiyle ftalosiyaninlerin çözünürlük, agregasyon ve sıvı kristal geçiş sıcaklığı gibi birçok özelliği üzerinde oynamalar yapılabilmektedir. Süstitüentlere bağlı olarak Pc'ler değişik mezofazlar göstermektedirler. Örneğin alkil, alkoksi, alkoksimetil veya oligo(etilenoksi) grupları ftalosiyaninleri periferel olarak süstitüe olduğunda termotropik diskotik sıvı kristal özelliğini göstermektedir. Aynı durum okta non-periferel süstitüe alkil veya alkoksimetil Pc için de görülmektedir. Bazı benzo-15-crown-5 süstitüe ftalosiyaninlerde diskotik mezofaz göstermektedir.

Aşağıdaki grafiklerde değişik süstitüe ve merkez atomları için sıvı kristal geçiş sıcaklıkları verilmiştir.



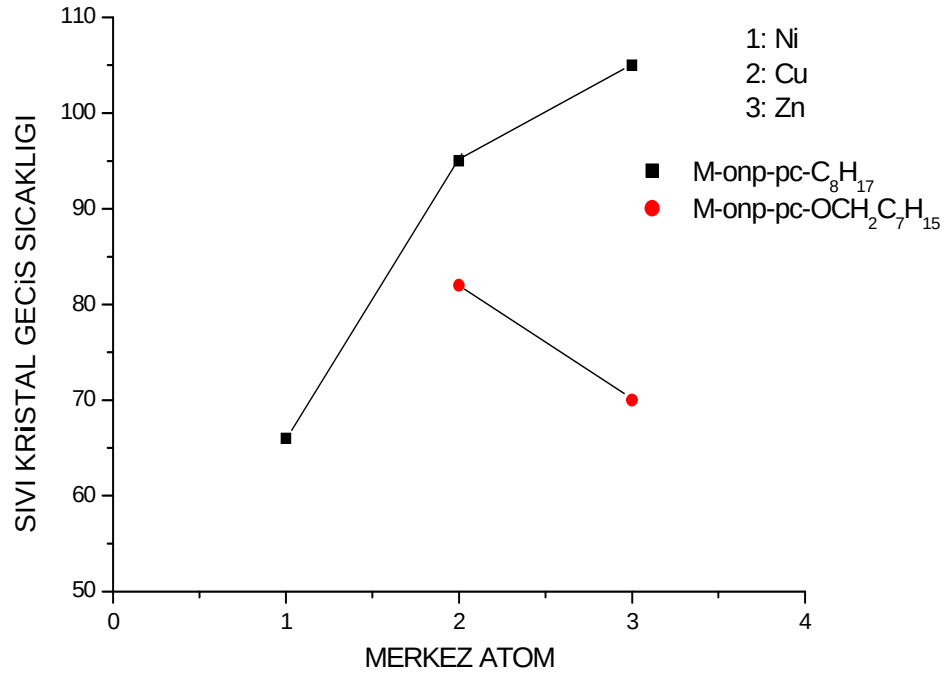
Grafik 2.1. Farklı Süstitüe Ftalosiyaninler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları

Grafik 2.1. incelendiği zaman; non-periferal süstitüe ftalosiyaninlerin periferal olan süstitüentlere nazaran daha düşük bir sıvı kristal geçiş sıcaklığı gösterdikleri görülmektedir [85,146]. Süstitüentteki zincir uzunluğunun artması sıvı kristal geçiş sıcaklığını düşürmektedir. Ftalosiyanin ile süstitüent arasındaki bağın zayıflaması sıvı kristal geçiş sıcaklıklarınıda düşürmektedir. Alkil zinciri ile Pc arasında C-C türü bağlanma olduğundan sıvı kristal geçiş sıcaklıkları daha yüksektir.



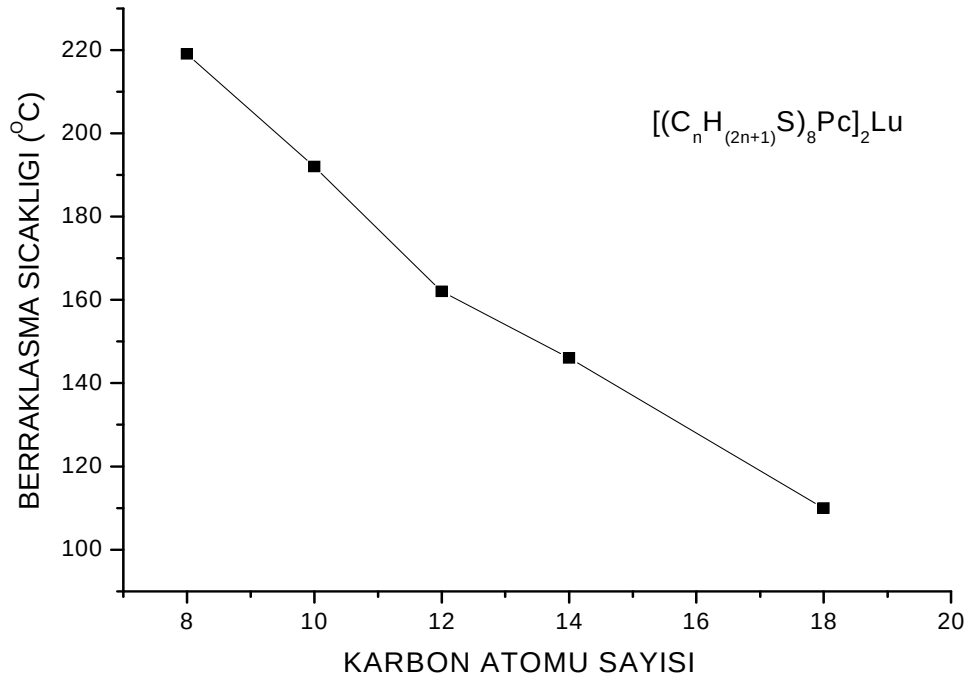
Grafik 2.2. Farklı Geçiş Metali Süstitüentli Periferal Ftalosiyaninlerin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları

Grafik 2.2.'de görüldüğü gibi geçiş metallerinin çapı azaldıkça (merkez atom ile ligand arasındaki etkileşim arttığından) oluşturdukları bileşiğin sıvı kristal geçiş sıcaklıkları artmaktadır [146]. Periferal alkoksi süstitüe bileşikler içerisinde metallsiz ftalosiyaninler, metallilere nazaran daha yüksek bir sıvı kristal geçiş sıcaklığı gösterdiği grafikten görülmektedir.



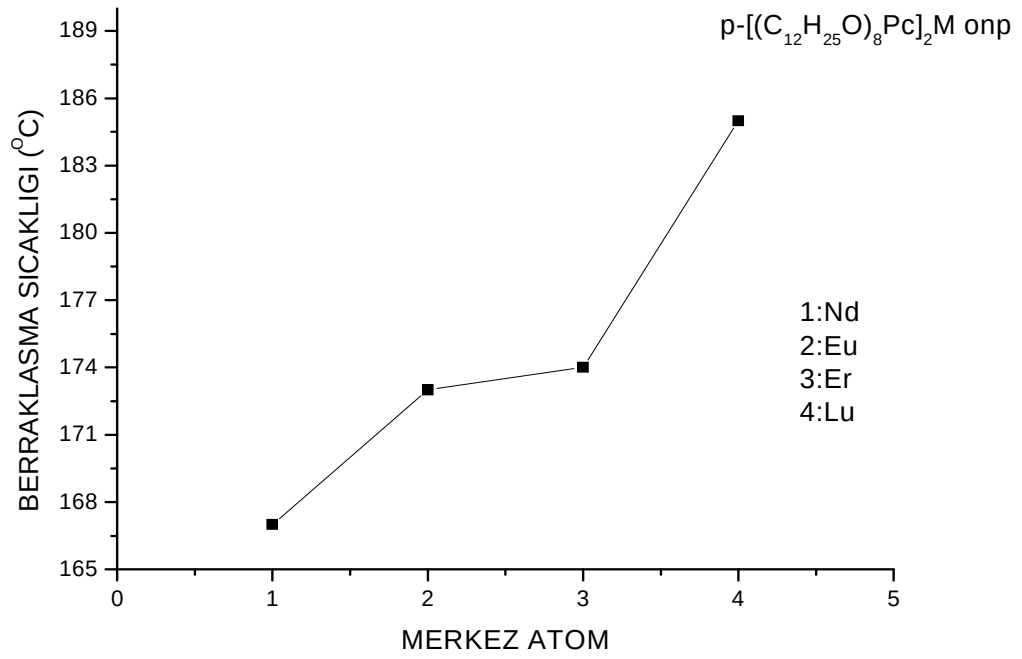
Grafik 2.3. Değişik Non-Periferal Süstitüentli Metallo Ftalosiyaninler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları

Alkil zinciri süstitüe metalo ftalosiyaninlerde, merkez atomun çapı azaldıkça sıvı kristal geçiş sıcaklığı artmaktadır. Alkoksü süstitüe metalo ftalosiyaninler için ise tersi bir durum söz konusudur. Bu da süstitüentün türünün değişmesi ile merkez atom ile Pc arasındaki etkileşiminde farklandığını göstermektedir. Alkoksü gruplarındaki oksijenin üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar elektrostatik etkileşimleri daha da güçlendirmektedir.



Grafik 2.4. Zincir Uzunluğuna Bağlı Olarak $LuPc_2$ 'nin Berraklaşma Sıcaklığındaki Değişim

Diğer farklı merkez atomlu ve süstitüeli ftaloasiyaninlerde olduğu gibi sandviç türü bileşik oluşturan $LuPc_2$ 'de de zincir uzunluğu arttıkça berraklaşma sıcaklığı belirgin bir şekilde düşmektedir [147].



Grafik 2.5. Farklı Lantanit Merkezleri İçeren Periferel Süstitüe $[(C_{12}H_{25}O)_8Pc]_2M$ İçin Berraklaşma Sıcaklıklarındaki Değişim

Merkez atom olarak lantanit türü elementler kullanıldığında; merkez atomunun f orbitallerindeki elektron sayısı arttıkça bu bileşiklerin berraklaşma sıcaklığı da artmaktadır [148].

2.3. Sol-jel Prosesi

Sol, kolloidal parçacıkların sıvı içerisinde dağılımıdır. Kolloid çapları 1-100 nm arasında değişen katı parçacıklardır. Katı ağ ile, gözenek boyutları mikrometrenin altında olan ve ortalama uzunluğu mikrometreden daha büyük olan polimerik zincirlerin birbirine bağlanması ile oluşan yapı ise jel olarak adlandırılır [33].

Sol-jel, kolloidal süspansiyonların jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesini içeren proseslerin tümünü tanımlar [107]. Sol-jel prosesinin temeli inorganik polimerizasyon reaksiyonlarına dayanır. Makromoleküler oksit ağ, başlangıç maddelerinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda oluşur. Bu prosesin genel basamakları aşağıdaki gibidir;

1. Başlangıç maddesinin çözeltisinin hazırlanması. Çıkış maddeleri genelde düşük viskoziteye sahip metal türevli (organik-anorganik) bileşiklerdir.
2. Üretilecek malzemeye göre gerekli tepkenlerin katılımı ile homojen bir karışımın elde edilmesi.
3. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu elde edilen solun kullanılması veya karışımın bir jele dönüştürülmesi.
4. Elde edilen jelin istenilen malzemeye göre uygun işlem veya işlemlere (kurutma, sinterleme, çözgen uzaklaştırma gibi) tabii tutulması.

Sol-jel prosesinde, çözelti hem sol halinde hem de jelleştirildikten sonra kullanım alanı bulabilmektedir.

2.3.1. Sol-jel Prosesinin Tarihçesi

Sol- jel prosesi ile ilgili ilk çalışmalar 1800'lü yılların ortalarında, Ebelman ve Graham'ın silikajeller üzerine yaptıkları araştırmalar ile başlamıştır. Bu ilk çalışmalarda tetraetilortosilikatın asidik şartlar altında hidrolizi ile camsı saydam bir malzeme elde edilmiştir [34]. 1800'li yılların sonundan 1920'li yıllara kadar Ostwald, Lord Rayleigh gibi bilim adamları jellerden kristal oluşumları ile ilgili çalışmalarını literatüre kazandırmışlardır [108,109]. 1940'lı yıllara gelindiğinde, Jenear Glaswerk Schott şirketi için çalışan Geffcken ve Berger sol-jel prosesi ile hazırlanan oksit kaplamalar ile ilgili çalışmalarını patentlediler. Bu patent 1943 yılında yayınlandı ve II. Dünya Savaşı sırasında silisik asidin kolloidal çözeltilerinden ince filmler üretildi [110]. 1950'li yıllarda D.M. Roy ve R. Roy, faz dengeleri üzerinde yaptıkları deneylerle homojen katılar elde edilmesi üzerinde çalıştılar ve 1950'li yıllardan sonra bu proses sanayide kullanılmaya başlanmıştır. 1953 yılında otomobillerin dikiz aynalarının üretimi bu yöntem üzerinden yapılmaya başlanmıştır. Bunu yansıtıcı kaplamalar izlemiştir. 1964 yılından sonra yansıtıcı kaplamalar yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1960'lı yıllardan sonra, diğer yöntemlerle elde edilemeyen Al, Si, Ti, Zr gibi yeni seramik oksit kompozitler sentezlenmiştir. 1968 yılında Stober, TEOS'nun hidroliz reaksiyonları için NH_4^+ katalizör olarak kullanıldığında oluşan küreciklerin boyutlarının ve iskelet yapısının kontrol edilebileceğini keşfetti. Silika tozlarının boyutları; NH_4^+ ve suyun başlangıç konsantrasyonuna, silikon oksidin türüne (metil, etil, pentil, ester gibi...), kullanılan karışıma ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir.

1969 yılında Schroeder püskürtme, döner kaplama ve daldırma yöntemi ile kaplama yöntemini tanımlayarak, yüzeylerin oksit tabakalar şeklinde kaplanması ile ilgili ilk çalışmaları yayımladı [111].

1969-1971 yıllarında birçok metal oksidin çözelti içerisinde metal(I)-oksijen-metal (II) bağlarını oluşturduğunun anlaşılması bu proses için bir dönüm noktası olmuştur. Bunun anlaşılması çok katmanlı oksit tabakaların, cam seramiklerin ve kristal tabakaların oluşumunu etkin kılmıştır [112].

1970'lerden sonra sol-jel prosesi ile üretilen ürünlerde büyük bir artış olmuştur ve bu proses bütün dünyanın dikkatini çekmeye başlamıştır .

2.3.2. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesinin diğer geleneksel yöntemlere olan üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır.

1. Sol-jel kimyasında kullanılan malzemelerin çoğu ticari olarak mevcuttur. Bu çözeltilerin viskozitesi düşük olduğundan, homojenlik kısa bir süre içinde moleküler seviyede sağlanabilmektedir. Tepkenler moleküler düzeyde homojen olduğundan elde edilen jel de o derece homojen olmaktadır. Çözeltilerin kullanılabilir olması ince film ve fiberlerin üretilmesine olanak verir [113]. Bu çözeltilerin viskozitelerinin düşük olması nedeniyle daldırma, püskürtme gibi basit yöntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir [114].
2. Tepkimenin düşük (oda sıcaklığı) sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi bir kolaylıktır. Düşük tepkime sıcaklıkları inorganik matriksin organik gruplarla modifiye edilmesine olanak vermektedir. Bu ise yeni tür malzemelerin (hibrit malzemeler) üretilmesini sağlar. Böylece, malzemenin hem inorganik hem de organik bileşiklerin özelliklerine sahip olması sağlanır [115]. Ayrıca prosesin ılıman şartları, sıcaklık artışlarına oldukça duyarlı olan enzim, protein gibi bazı yapıların hibrit malzemelerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Diğer proseslere nazaran jel oluşumu daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir, bu yüzden organik moleküller oksit jel matriksinin içerisine kolaylıkla yerleştirilebilir. Düşük sıcaklıkta buharlaşma kayıpları en düşük düzeyde olduğundan yüksek tepkime sıcaklıklarında olabilecek faz değişimleri gözlenmez. Bunun bir

sonucu olarak geleneksel yöntemlerle üretilemeyen birçok cam ve seramik malzemeler, sol-jel yöntemiyle üretilabilmektedir [113].

3. Jel'in kontrollü ısıtılması sonucu istenilen gözenekli seramik ve kristal olmayan katılar elde edilebilir. Bu malzemenin gözenek boyutu çıkış maddelerinin bileşimleri değiştirilerek ayarlanabilir ve farklı gözenek boyutuna sahip malzemeler her zaman sentezlenebilir [113].
4. Çalışma ortamı oda şartlarıdır. Tepkimeleri gerçekleştirmek için büyük ve karmaşık sistemler gerekmeyp, küçük tepkime kapları yeterli olmaktadır [113].
5. Çözeltiler için organik çözenler kullanılabilir. Tepkimenin akışı üzerinde etkili olan parametrelerin kontrol edilmesi ile, elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilmektedir [116].
6. Tepkimelerin gerçekleşmesi için ortamın inert olması gerekmemektedir.
7. Diğer prosesler ile elde edilemeyen, moleküler düzeyde homojenleştirilmiş çok bileşenli sistemler hazırlanabilmektedir.
8. Hidroliz reaksiyonlarında katalizör olarak hem asit hem de bazın kullanılabilmesi; hidroliz süresinin ve hızının, jelin oluşturma süresinin ve gözenek boyutlarının kontrol edilebilmesine olanak sağlamaktadır.

2.3.3. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

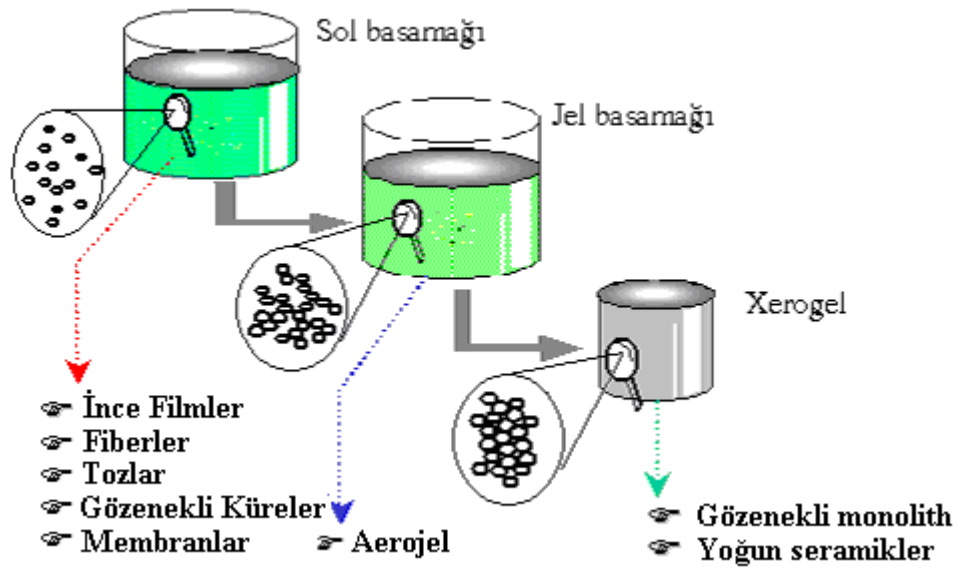
Yukarıda bahsedilen avantajlarının yanında sol-jel prosesinin bir kaç dezavantajı vardır. Bunlar;

1. Sol-jel prosesin en önemli dezavantajlarından birisi; jelleşme ve ısıt işlemleri esnasında malzemede büzölmelerin meydana gelmesi [33] ,
2. Elde edilen malzemede kalan istenmeyen hidroksil grupları ve organik maddelerinin kalıntılarını elimine etmenin zorluğu,
3. İstenmeyen durumlarda oksit ağıda gözenek sayısının fazla olması,
4. Çıkış maddelerinin pahalı olması,
5. Proses süresinin bazen çok uzun olmasıdır [113, 117].

Fakat günümüzde çoğu dezavantaj için alternatifler oluşturularak, sorunların üstesinden gelinmiştir. Başlangıç maddelerini uygun süstitüe gruplar takılarak jelleşme kontrol edilebilmektedir. Katalizör olarak baz kullanıldığı zaman elde edilen jellerde çekme oranının asitlere nazaran daha düşük olduğu ve elde edilen malzemede gözenek boyutlarının daha büyük olduğu tespit edilmiştir [112]. Uygun başlangıç maddesi, katalizör ve uygun reaksiyon şartları sağlandığı zaman sorunlar aşılabilmektedir. Başlangıç maddelerinin molar oranları değiştirilerek reaksiyon süreleri değiştirilebilmektedir.

2.3.4. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesinde inorganik ve organik bileşiklerin kullanılması ve bu malzemelerin özelliklerinin bir malzemede toplanması, tamamen farklı özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu nedenle sol-jel prosesinin uygulama alanı oldukça geniştir [115]. Karışım hem sol halinde hem de jel halinde kullanım alanı bulmaktadır.



Şekil 2.17. Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları

2.3.4.1. Sol-jel kaplamalar

Sol-jel prosesinin en çok kullanıldığı alanlardan birisi kaplamacılıktır. Sol-jel prosesi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az madde sarf edildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir. Cam ve aynalar, çift görüntüleri ve yansımaları yok etmek amacıyla silikat ve borosilikat kökenli kaplamalarla kaplanmaktadır.

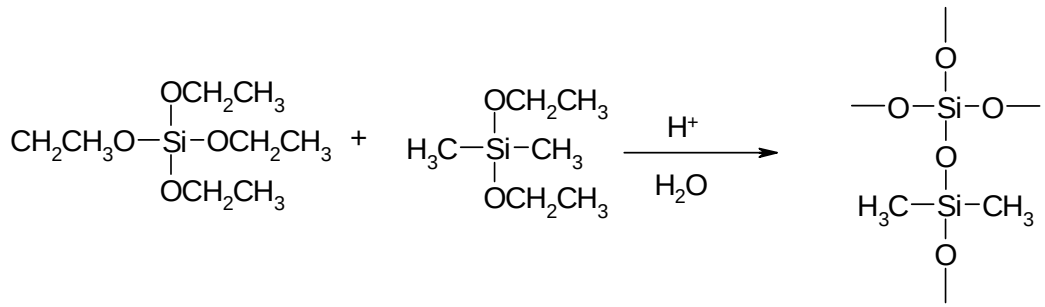
Bunun yanında geçirgenliği artırıcı veya sertliği artırıcı, kırılganlığı önleyici kaplamalar da geliştirilmiştir. Metal üzerine yapılan kaplamalar, genellikle oksidasyonu önlemek veya korozyona karşı korunmayı arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Örneğin demirin yüzeyi bir ZrO_2 katmanı ile kaplanarak demirin korozyonu önlenabilir. Paslanmaz çeliğin üzerine uygulanan ZrO_2 - SiO_2 kaplamalarla 650-950°C arasındaki sıcaklıklarda bile oksidasyona dayanıklı yüzeyler oluşturulabilir. Korozyon ve oksidasyonu önleme dışında başka amaçlar için de kaplamalar yapılmaktadır. Örneğin, paslanmaz çeliğin yüzeyi flüorür içerikli zirkonyum ile kaplanarak yüzeyin su itici (hidrofobik) özelliğe sahip olması sağlanabilir. Ormosil (Organically Modified Silanes) kaplanarak, metal yüzeylerin tutunma kabiliyeti artırılabilir. Güneş enerjisinden yararlanmak için kullanılan metallerin yüzeyine SiO_2 içerikli kaplamaların uygulanması ile çok daha iyi verimlere ulaşılmaktadır [118].

Metal alkolatlar (Al, Zr, Ti, Si) kullanılarak çelik yüzeylerin, yüksek ısıya, paslanmaya ve korozyona direnç göstermelerini sağlamak amacıyla, seramik kaplama maddeleri sentezlenmiştir. Bunun dışında; seramik yüzeyli cam malzemelerin ısıya karşı dayanıklı olmalarını sağlamak amacıyla boyar kaplama maddeleri; metal yüzeyine kolayca yapışarak esneklik kazandıran, yüksek ısıya dayanıklı seramik kaplama maddeleri [119]; yüzeylerin su etkisinden korunmasını sağlamak amacıyla metal alkolat türevlerinden hazırlanmış kaplama malzemeleri; camların mekanik şiddete karşı direnç kazanmalarını sağlamak amacıyla yine metal alkolatlardan türetilen seramik kaplama malzemeleri [120]; akrilik camlarda yansımayı önleyici kaplama maddesi olarak ZrO_2 , Al_2O_3 içerikli yeni seramik maddeler; tarihi eserlerin, cam ve seramiklerin kaplanması amacıyla amorf Al_2O_3 tozları [121]; epoksisilan bileşikleri kullanılarak, maddeleri ısı etkisinden korumak için demir(II) ve vanadyum(IV) içerikli silika-jel kaplama maddeleri [122]; fotoğraf endüstrisinde film kaplama maddesi olarak, yarı iletken özelliğe sahip V_2O_5

tabakaları [123]; cam ve elyafların baza ve değişik etkilere karşı direnç göstermelerini sağlamak için kaplama maddesi olarak ZrO_2-SiO_2 ve TiO_2 film ve seramik maddeleri; cam yüzeylerin nemden korunması için, organik gruplarla modifiye edilmiş silikat (ormocer) polimerlerinden kaplama maddeleri; silika camların dayanıklılığını arttırmak amacıyla jel türevli kaplama maddeleri; elektronik alanındaki çalışmalarda, esneklik kazanmasını sağlamak için, silikon yüzeylerin kaplanmasında kullanılan ince Ta_2O_5 filmleri; yine elektronik alanında cam yapımında ve yüzey kaplamada kullanılmak üzere, mekaniksel, elektriksel ve ısı etkilere dayanıklı yeni seramik maddeler; polimetallik alkolatlardan, film yüzeylerinin ince bir şekilde kaplanmasını sağlamak amacıyla çok saf, toz halde ve gözenekleri ayarlanabilen seramik maddeler; dişçilikte ve medikal alanda, kemik onarımında kullanılan çok ince yüzey kaplama maddeleri; cam slaytları kaplamak üzere, optik, elektriksel ve manyetik özellik gösteren VO_2 ince filmler üretilmiştir [124].

2.3.4.2. Hibrit Malzemelerin Üretilmesi

M-OC türü bağlanan bir yapıda, C-O bağının polaritesi yüksek olduğundan dolayı, bu tür bileşikler kolaylıkla hidrolizlenerek inorganik bir ağ oluşturabilmektedirler. Fakat monomerik yapı M-C bağı içerdiği durumlarda hidroliz reaksiyonları oldukça güçtür. Hidroliz, kondenzasyon ve polikondenzasyon reaksiyonları esnasında, M-C bağı herhangi bir reaksiyon vermeden oluşan ürünün yapısında kalır. Yani oluşan malzeme, hem organik hem de inorganik birimleri yapısında barındırır. Bu tür yapılara hibrit türü yapılar denir. Her türlü metal veya ametal ile hidroliz reaksiyonlarına dayanıklı kovalent bağlar oluşturulamaz. Geçiş metallerindeki çoğu M-C bağı iyonik karakterli olduğundan dolayı, rahatlıkla hidrolizlenmektedir.



Şekil 2.18. TEOS'ın Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonu

Şekil 2.18'de görüleceği gibi silisyum atomuna direk olarak bağlanan metil grupları herhangi bir değişime uğramadan polimerik ağın yapısına girerken, oksijen köprüsü üzerinden silisyum atomuna bağlanan etil grupları kondenzasyon reaksiyonunu vermektedir. Hibrit filmler kovalent bağlarla oluşturulduğu gibi, organik yapının inorganik ağa bağ yapmadan girmesi ile de oluşturulabilir.

Gerek kovalent bağlı hibrit yapılarda, gerekse kimyasal bağlanma sonucu oluşturulan malzemelerde yepyeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Bu yeni özellikler ise sol-jel prosesinin kullanım alanını oldukça artırmaktadır. Organik sentezlerde kullanılmak için heterojen indikatörler, doped edilen sol-jel malzemeler ile hazırlanmıştır [125]. Bu hibrit malzemeler; optikte, elektronikte, koruyucu kaplamalarda, nanokompozitlerde [126], çeşitli kirleticilerin absorpsiyon katsayılarını tanımlamak için absorpsiyon çalışmaları [127] gibi ilginç konularda da kullanım alanı bulmuştur.

Bu prosesin koşulları ılımlı olduklarından dolayı gerek kimyasal gerek biyolojik [128] bir çok madde sol-jel matriksinin içerisine yerleştirilerek yeni malzemeler sentezlenebilmekte ve bu prosesin kullanım alanını genişletmektedir.

2.3.4.3. Sol-jel Prosesinde Sensör Uygulamaları

Optiksel kimyasal sensör ve biosensör için sensör malzemelerinin üretiminde sol-jel prosesinin kullanılması son zamanlarda oldukça ilgi çekici olmuştur. Bu ise prosesin fabrikasyon işlemlerinin kolay ve esnek olması gibi avantajlarından kaynaklanmaktadır. Çoğu uygulamalarda sol-jel türevi malzemeler destek matriksi olarak kullanılmaktadır. Matriksin mikrogözenekleri içerisine analit duyarlı türler yerleştirilir, küçük analit moleküller ise matriks içerisine difüzyon olarak bu türler ile etkileşir.

Sensör matriksleri için genelde titan ve silika başlangıç malzemeleri kullanılmaktadır. Bunlar tek tek kullanıldıkları gibi karışım halinde de kullanılmaktadır. Sol-jel türevi silika veya titan camları, uygun alkoksizasyonlarının hidroliz ve kondenzasyonundan hazırlanır. Bu işlemleri ise yoğunlaştırma prosesini kontrol eden sıcaklık programı izler. Analit duyarlı molekül (Pc gibi...) sol ortamına ilave edildikten sonra; hidroliz, kondenzasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarından sonra, ısı işlemleri ile beraber, matriksin iskeletinde bir büyüme gerçekleşir. Bu esnada analit duyarlı malzemeler mikrogözenekler içerisine hapsolür. Analit molekülleri (çözücü buharları gibi) küçük boyutlu olduklarından dolayı bu mikrogözenekler arasından yayılarak analit duyarlı moleküller ile etkileşebilirler. Oluşan mikrogözenekler hidrolizin başlangıç pH'sına, sıcaklık programına ve su/alkoksizasyon oranına çok bağlıdır.

Sol-jel prosesinde sensör amaçlı çalışmalar ince film üzerine odaklanmıştır. Monolit yapılar (analit duyarlı maddenin matriks içerisine enkapsüle edilip, katı hale getirildiği karışık malzemeler) oldukça hassastır ve sıvı bir maddeye maruz kaldığı zaman, iç basınçtan dolayı malzeme içerisinde çatlamalar oluşabilmektedir. İnce filmlerin, bu tür dezavantajları olmadıklarından daha çok tercih edilmektedirler. Bu filmlerin kalınlıklarının kolayca kontrol edilebilmesi diğer bir tercih sebebidir.

Ayrıca sol-jel filmler, mekaniksel kuvvetler ile karşılaştırılabilecek kadar yüzeye iyi yapışır. İnce filmler oldukça hızlı bir algılama süresi vermektedir, bu ise birçok sensör uygulamalarında önem arz etmektedir [129].

Sol-gel matriksi içerisine kompleksler enkapsüle edilerek, gerek katyonların gerek anyonların tanınmasında sensör amaçlı kullanılmaktadır. Katyonlar, gözenekler arasından yayılarak matriks içerisinde bulunan analit ile kompleks oluşturabilmektedir.. Örneğin, sol-gel matriks içerisine enkapsüle edilen dimetilglioksim, Ni^{2+} içeren bir çözelti ile muamele edildiğinde, kırmızı renkli Ni-dimetilglioksim kompleksi oluşturmaktadır [30].

Bu proses biosensör yapımında da önem kazanmıştır. Ellerby'in yaptığı çalışmalar bu alandaki en önemli gelişmelerin başında gelmektedir. Ellerby, proteinleri spektroskopik özellikleri ve reaktivitelerinden herhangi bir kayıp olmaksızın sol-jel içerisine enkapsüle etmeyi başarmıştır [131]. Yine aynı grup birçok enzim sistemini bu metot ile matriks içerisine enkapsüle etmiş ve bunların enzimatik olarak aktif olduklarını ve birçok alanda kullanılabileceğini saptamıştır. Wang ise aynı yöntemi kullanarak sol-jel matriksi içerisine antikoru enkapsüle etmiştir [132].

Sensörlerin tepki profilleri çok çeşitli ve değişkendir. Sol-jel matriksinin en başında (hidroliz reaksiyonu gerçekleşmeden), reaksiyon ortasında ve reaksiyon sonuna doğru ftalosiyenin (Pc) ilave edilmesine bağlı olarak sensörlerin tepki süreleri farklı olmaktadır. İnorganik ağa en geç ilave edilen sistemin tepki süresini daha az olduğu saptanmıştır. Ayrıca doped edilen maddenin kısmi yüküne bağlı olarak da cevap süreleri değişmektedir. Pozitif yüklü Pc'lerin sol-jel matriksi içerisindeki cevap süreleri (response time) daha erken olarak algılanmıştır [38].

Nadir toprak metalları, (RE) ftalosiyeninlerle sandwiç tipi bileşikler oluşturlar ve $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ şeklinde gösterirler. Fakat Sol-jel matriksin içerisinde yerleştirilen REPC'lerin katyonik bir form oluşturmaya yatkın oldukları saptanmıştır. Dolayısıyla $\text{Ln}(\text{Pc})^+$ şeklinde katyonik olarak bulunurlar. PC'ler katyonik halde iken, inorganik ağ içerisinde bulunan oksijen atomlarının ortaklanmamış elektronları ile etkileşerek iyonik bir bağ oluşturmaktadır. Bu da PC'lerin sensör kabiliyetlerini arttırarak anyonik yapıdaki gazlarla (NO_x , CO gibi...) etkileşimi kolaylaştırmaktadır [100].

2.3.4.4. Diğer Uygulama Alanları

Bütün bunların dışında sol-jel prosesinin son zamanlarda gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaya başladığı alanlar ve yapılan çalışmaları şöyle sıralayabiliriz; yüksek teknoloji seramiklerinin ve nanofiltrasyon membranların üretilmesi [133, 134], elektrokimyasal uygulamalar [135], elektronik ve optik malzemelerin [136], fiberlerin, toz, tane ve kürelerin [112] üretilmesi, çok amaçlı iyon değiştirici olarak kullanılmak üzere titan alkolatların hidroliz ürünleri; iyon değiştirici ve yalıtkan malzeme yapımında kullanılmak üzere V_2O_5 jelleri; katyon ve anyon değiştirici olarak kullanılan sodyum titanat hazırlanmış ve karakterize edilmiştir .

Organik olarak modifiye edilmiş silikatların yüzeyi, yapıştırıcı özelliği olan maddeler ile kaplanarak, cam yüzeylerin daha esnek olmasını sağlamak amacıyla kaplama malzemesi hazırlanmıştır. Olefinlerin, seçimli hidrojenasyon gibi reaksiyonlarında hayli aktif olarak kullanılan katalizörler, metal alkolatlardan hazırlanmıştır. Bu yöntem ile elde edilen kaplamalar ile çeşitli yüzeylere (polikarbonat, cam alüminyum,...) anti-statik özellik kazandırılarak yüzeyin toz tutması önlenabilmektedir [137].

Yukarıda anlatılanlardan anlaşılacağı gibi sol-jel prosesi birçok endüstri alanında başarı ile uygulanan bir prosestir.

2.3.5. Sol-jel Prosesinde Kullanılan Çıkış Malzemeleri ve Özellikleri

Literatürde bir çok jel oluşturan inorganik bileşik olmasına rağmen çok azı sol-jel prosesinde kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedeni inorganik bileşiklerin çok azının organik çözügenlerde çözünmesidir. Eğer organik çözügenlerde çözünürse aşağıdaki çıkış maddeleri kullanılabilir.

Tuzlar: Nitratlar, asetatlar, formiyatlar gibi çözünebilen metal tuzları ve $ZrO(NO_3)_2$ gibi oksit ağı oluşturan tuzlar.

Oksitler: Ağı modifiye edebilen oksitler (Na_2O , K_2O ,...)

Hidroksitler: $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$,...

Organik bileşikler: Kelat yapıcı ligantlar (β -diketonlar, asitler ve türevleri ...), aminler, açılmatlar,...

Silanlar: Tetraetoksisilan, viniltrimetoksisilan,...

Metal alkolatlar

Hemen hemen bütün endüstri alanlarında, bu proses ile sentezlenen malzemeler içinde en büyük rolü metal alkolatlar oynamaktadır.

2.3.5.1. METAL ALKOLATLAR

2.3.5.1.1. Metal Alkolatların Reaksiyonları

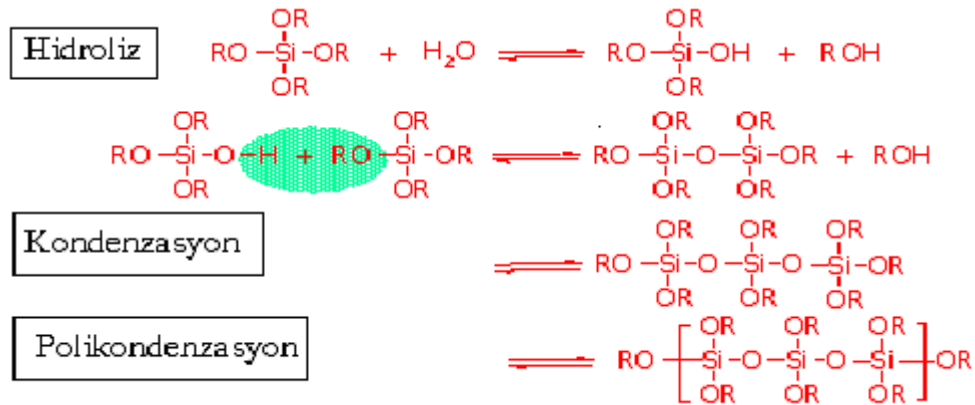
2.3.5.1.1.1. Hidroliz Reaksiyonları

Metal alkolatlar M-OC bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle su ile kolaylıkla tepkime (hidroliz) verirler.

Monomer: $M(OR)_4$, $R'-M(OR)_3$, $R'R''-M(OR)_2$

Ligant : $R, R', R'' = -CH_3, -C_2H_5, Ph$

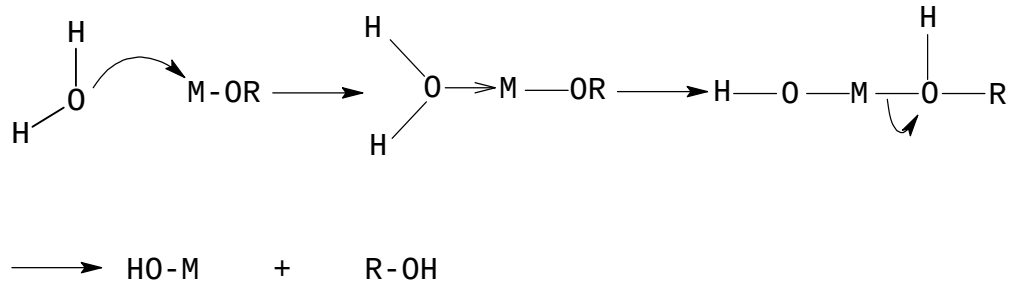
Metal : $M = Si, Al, Ti, Zr$



Şekil 2.19. TEOS'un hidroliz, kondenzasyon ve polikondenzasyon reaksiyonları

Hidroliz tepkimesi sonucu metal hidroksit ve alkol oluşur. Bu tepkime üç basamak üzerinden gerçekleşir [138, 139].

1. Su molekülündeki oksijen atomunun metale nükleofilik saldırısı.
2. Sudan metalin alkoksit grubuna protonun transferinin gerçekleşmesi.
3. Oluşan alkol molekülünün ayrılması (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Metal Alkolatların Hidroliz Tepkimesi

Hidroliz tepkimesinin hızı aşağıdaki değişkenlere bağlıdır.

- Metall atomunun kısmi yükü arttıkça hidroliz hızı artmaktadır.
- Ayrılan molekülün nükleofilik karakteri arttıkça hidroliz hızı da artmaktadır.
- Metall doymamışlık derecesi (N-n, koordinasyon genişlemesi yapabilme kabiliyeti) arttıkça hidroliz hızı artmaktadır.

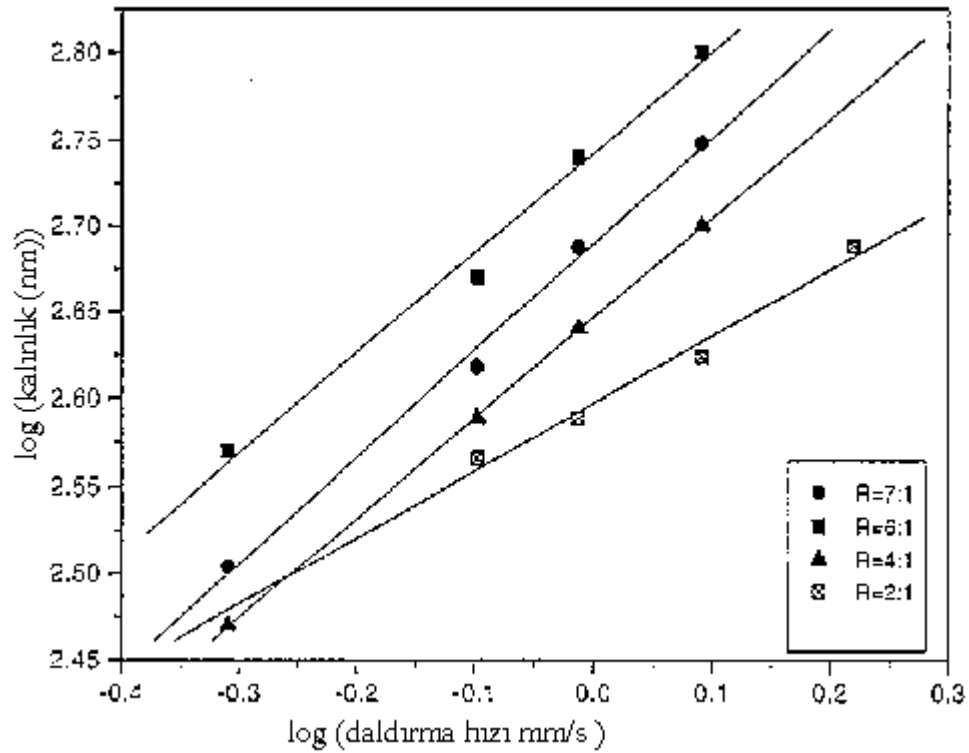
Katalizör (asit veya baz) kullanımı da hidroliz hızını arttırmaktadır. Geçiş metallerinin hidrolizi için katalizöre ihtiyaç yoktur. Silisyum gibi d orbitallerini bağ yapmada kullanamayan metaller için hidroliz, katalizör kullanımıyla arttırılmaktadır [139, 140].

Sol-jel prosesinin en önemli parametrelerinden biri başlangıç çözeltisinin pH'dır. Asit katalizörlüğünde, hidroliz hızlıdır ve jelleşme zamanı uzundur; baz katalizli reaksiyonda ise hidroliz yavaş, kondenzasyon daha hızlıdır, dolayısıyla daha kısa sürelerde jelleşme meydana gelmektedir ve elde edilen jellerde daha az çekme oluşmaktadır. Bazik koşullar altında oluşturulan jellerin gözenekleri daha

büyüktür [112]. Solun pH'sının düşük olması raf ömrünü uzatmaktadır. Hidroliz süresinin uzun ve sıcaklığın yüksek tutulursa, kaplama öncesi sol jelleşebilir.

Kaplama sonrasında, filmler kurutmaya bırakıldığında eksik kalan hidroliz reaksiyonları devam eder. Dolayısıyla filmlerin kalınlıkları azalır ve hidroliz reaksiyonları tamamlandığında sabit bir değere ulaşır. Ayrıca filmlerin farklı mekanlarda kurutulması da bunların kalınlıkları üzerine farklı etki yapar [129].

Hidrolizde kullanılan suyun oranının artırılması, hidroliz hızını belirgin bir şekilde artırmaktadır.



Şekil 2.21. R Değerinin Hidroliz Hızına ve Film Kalınlığına Etkisi

R değeri; ($H_2O/TEOS$ molar oran) ve daldırma hızı arttıkça grafikten de görüldüğü gibi film kalınlığı düzenli bir artış göstermektedir [129]. Su oranının,

hidroliz için gereken değerden daha fazla olması durumunda, su solu seyrelttiğinden silika moleküllerinin inorganik polimeri oluşturması daha uzun süre alabilmektedir.

Başlangıç maddesi olarak metal alkolat karışımları kullanıldığı zaman, su ve katalizör kullanılmadan da hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Hidroliz reaksiyonlarına daha duyarlı geçiş metalleriyle elde edilen metal alkolatlar, havanın neminden bile etkilenecek (örneğin, Ti ve Zr alkolat türevleri) hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarını başlatır. Bu hidroliz reaksiyonlarından silan türevi bileşikler de etkilenecek hidroliz reaksiyonlarını verirler [141].

2.3.5.1.1.2. Kondenzasyon ve Polikondenzasyon Reaksiyonları

Hidroliz sonucunda meydana gelen metal hidroksitler kondenzasyon tepkimeleri verirler. Deney şartlarına göre üç farklı mekanizma üzerinden kondenzasyon gerçekleşir.

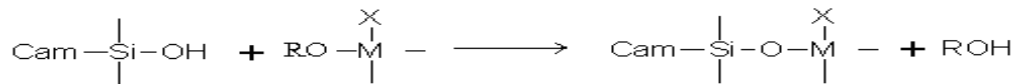
1. Alkoksilasyon; Bu mekanizmada alkol eliminasyonu ile iki metal arasında oksijen-köprüsü oluşur.
2. Oksolasyon; Alkoksilasyonun izlediği mekanizma üzerinden gerçekleşir. Fakat burada ayrılan molekül sudur.
3. Olasyon; Bu mekanizma metal atomunun koordinasyon küresi dolu olmadığında gerçekleşir. İki metal atomu arasında hidroksil köprüleri oluşur. Ortamdaki alkolün veya suyun derişimine bağılı olarak bu işlem iki şekilde gerçekleşir [139,141].

Silisyum alkolatın dışında metal alkolatların hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri çok hızlı ve kontrolsüz olarak gerçekleşmektedir. Kontrolsüz tepkimeler sonucu elde edilen ürünler fazla bir öneme sahip değildir. Metal alkolatların hidrolizini kontrollü olarak gerçekleştirmek için çeşitli organik ligantlar kullanılmaktadır. Bu organik ligantlar çeşitli fonksiyonel gruplara sahip asitler (metakrilikasit, vinilasetikasit...), β -ketoesterler (etilasetoasetat, allil asetoasetat,...), β -ketonlar (asetilaseton, 3-allil pentan-2,4-dion,...) polioller (polietilen glikol,...) gibi bileşiklerden oluşur. Bu ligantlar metal alkolatlar ile kompleksleştirilerek hidroliz tepkimeleri yavaşlatılır veya durdurulur. Sıcaklığın artması hem hidroliz hem de kondenzasyon hızını arttırmaktadır. [33,112,141]. Kondenzasyon reaksiyonlarını, polikondenzasyon reaksiyonları izleyerek polimerik bir inorganik ağ oluşur.

2.3.6. Sol-Jel Prosesinde İnce Filmler ve Oluşturma Teknikleri

Yüzeyde iyi bir yapışmanın sağlanabilmesi için, kaplanacak yüzeyin kirliliklerden çok iyi arındırılması gerekir. Cam yüzeyler aseton gibi organik çözgenle temizlendikten sonra, yüzeyde $-OH$ gruplarının sayısının artırılması için kuvvetli bir baz çözeltisinde (% 30'luk NaOH gibi) bir müddet bekletilmelidir. Genelde tutunma dipol-dipol etkileşmesi, Van der Waals kuvvetleri bazen de H-köprü bağları ile gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu nedenle polar gruplar içeren yüzeyler daha kolay kaplanabilmektedir. Oksit bazlı kaplamaların oksit bazlı yüzeylere bağlanmaları da $M-O-M'$ bağları ile olmaktadır (M ve M' , film ve sübstratın metal iyonlarıdır). Sübstrat ve kaplamanın temas yüzeyinde ne kadar çok $M'-OH$ ve $M-OH$ grubu bulunursa tutunma o kadar iyi olmaktadır.

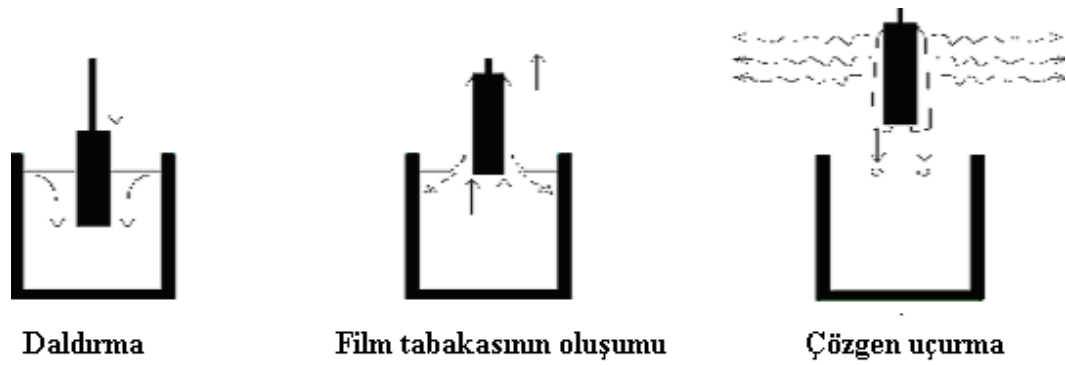
Şekil.2.22. Cam Yüzeyine Filmin Yapışması



Kaplama işleminden önce çözeltinin filtrelenmesi gerekir. Kaplama çözeltisinin, yüzeye tatbik edilmesinden sonra kuruması ve sertleşmesi gerekmektedir. Bu ise sıcaklık ile sağlanmaktadır.

2.3.6.1. Sol-jel Daldırma Prosesi (Dip Coater)

Bu proses oldukça basit ve kullanışlıdır. Temel prensip, kaplama çözeltisini içeren hazneye, kaplanacak malzemenin belirli bir hız ile daldırılması ve çıkarılmasıdır.



Şekil 2.23. Daldırma Prosesi İle Film Oluşturma

Bu kaplama prosesini, diğer kaplama yöntemlerinden ayıran en önemli özelliği; her türlü yüzeyin kaplanabilmesidir. Geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulmaktadır, fazla miktarda kaplama çözeltisi hazırlamak gerekir, seri olmayan kaplamalarda bu yöntem bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bu yöntemle birden fazla tabaka içeren karışık oksit kaplamaların oluşturulması oldukça pratiktir. Kaplamanın kalınlığı, malzemenin kaplama çözeltisinden geri çekme hızına, kaplama çözeltisinin konsantrasyonuna, viskozitesine ve çekme açısına bağlı olarak değişir. Malzemenin, kaplama çözeltisinden çekme açısı normalde 90 derecedir. 90 derece ile çekilmeyen malzemelerde kaplama kalınlıkları yüzeylere bağlı olarak farklılık gösterir ve homojen bir film oluşturulması oldukça güçtür.

Yüzeylerde oluşturulan filmlerin kalınlıkları ayrıca, çözeltinin yüzey gerilimi, buhar basıncı ve çözelti üzerinde bulunan nemden de etkilenmektedir.

Daldırma yöntemi ile ince film oluşturmak kolay gözüktü de, istenilen kalınlıkta ince bir film oluşturulması oldukça güçtür. Kaplamanın kalınlığı Landau-Levich eşitliğine göre hesaplanabilir [137].

$$h = 0.94x \frac{(n.v)^{2/3}}{k^{1/6} .(d.g)^{1/2}}$$

h = Kaplama kalınlığı,

v = Daldırma hızı

n = Vizkozite,

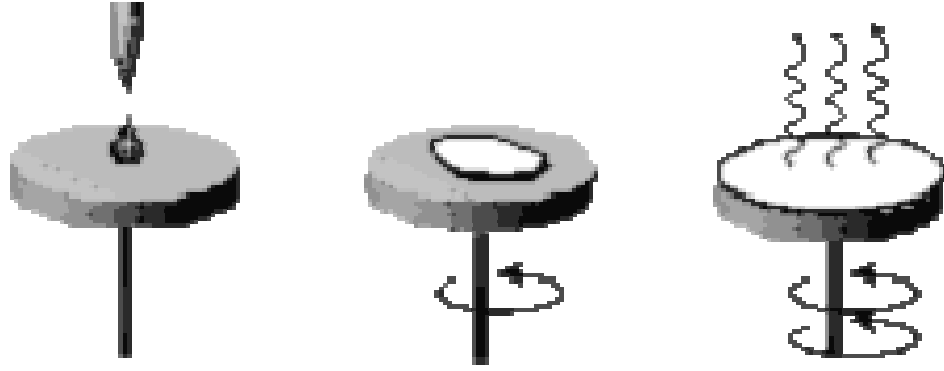
g = Yerçekimi ivmesi

k = Sıvı-buhar yüzey gerilimi,

d = Yoğunluk

2.3.6.2. Döner Kaplama Ünitesi (Spin Coater)

İnce film oluşturmak için kullanılan diğer bir yöntem, döner kaplama ünitesi ile yapılan kaplamalardır. Burada prensip; kaplanacak malzemenin yüzeyine çözelti damlatıldıktan sonra, malzeme döndürülerek kaplama çözeltisinin yüzeye dağıtılması ve ince film oluşturulmasıdır.



Şekil 2.24. Döner Kaplama Ünitesi İle Film Oluşturma

Döner kaplama ünitesinin avantajı; çok hızlı bir şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Her türlü yüzeyin kaplanamaması ise bu prosesin dezavantajı olarak sayılabilir. Daldırma prosesinde aynı anda materyalin her iki yüzeyi kaplanabilirken, döner kaplama ünitesinde ancak tek bir yüzey kaplanabilmektedir. Tek yüzeyi kaplanacak düz yüzeyli malzemelerde (cam, metal gibi) bu yöntem başarı ile uygulanabilir.

Kaplamanın kalınlığı aşağıdaki parametrelere bağlıdır [142].

$$h = \frac{(1 - P_A/P_{A0}) \times (3n \cdot m)^{1/3}}{(2P_{A0} \cdot w^2)^{1/3}}$$

h ; Kaplamanın kalınlığı,

P_A ; Birim hacimdeki uçucu çözücünün kütlesi

P_{A0}; **P_A**'nın başlangıç değeri ,

n; Viskozite

w ; Açısal hız,

m ; Çözgenin buhar basıncı

2.3.6.3. Püskürtme yöntemi:

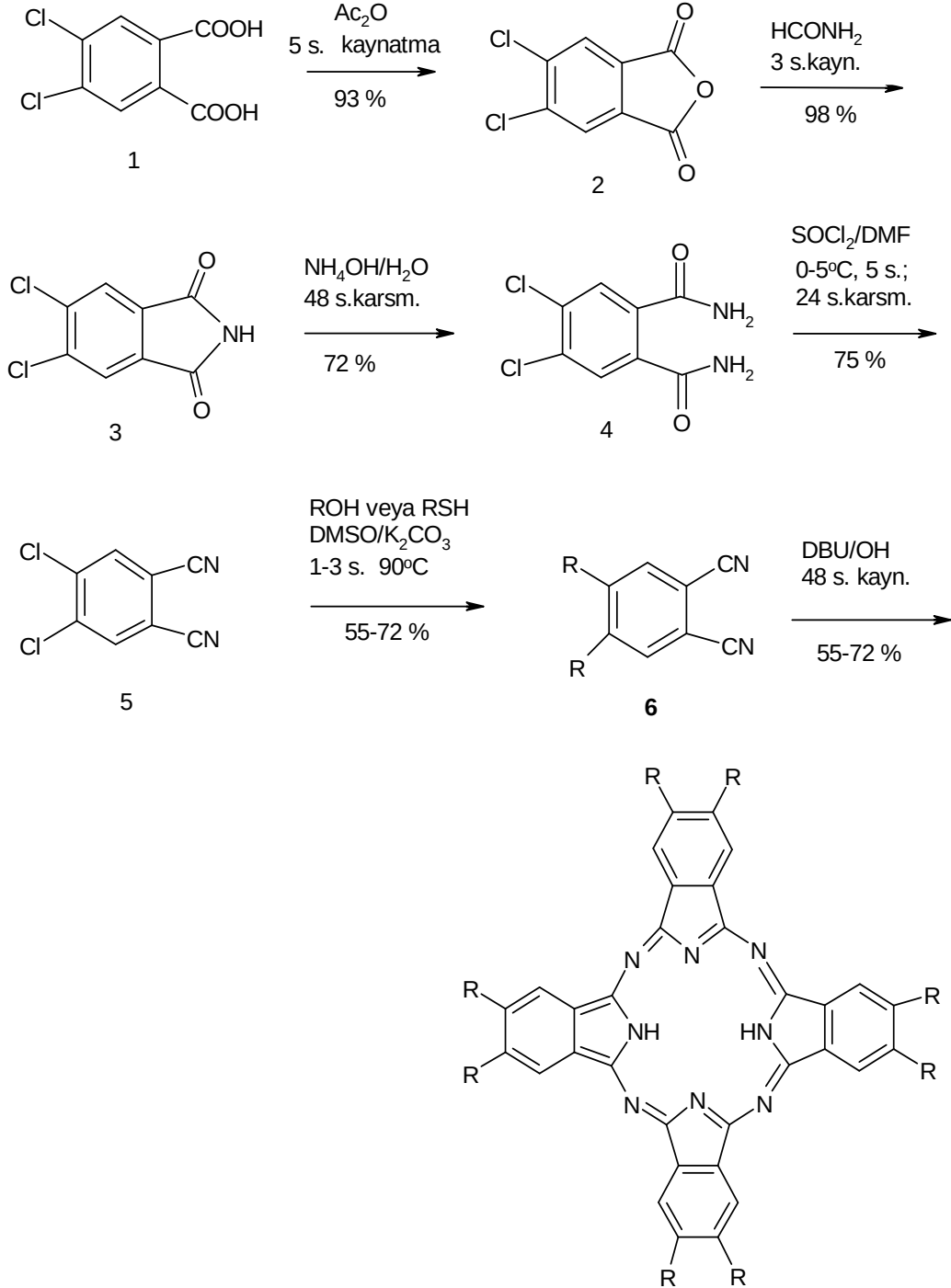
Kaplanacak yüzeyin üzerine, kaplama çözeltisi direk olarak tabanca ile püskürtülür. Oldukça basit ve ucuz bir yöntemdir. Herhangi bir cihaz gereksinimi olmadan yüzeylerde film tabakası oluşturulabilir. Fakat hassas bir kalınlık isteniyorsa, genelde bu yöntem tercih edilmez. Kalınlığı mikron düzeyinde istenilen bir filmin bu yöntemle, homojen olarak elde edilmesi oldukça güçtür.

Yaygın olarak bu üç yöntem kullanılmaktadır, fakat bunun yanı sıra aşağıda çok yaygın olarak kullanılmayan yöntemler de mevcuttur;

- Akış Kaplama Prosesi
- Kapiler Kaplama Prosesi
- Baskı (printer) Tekniği
- Kimyasal Kaplama
- Kurutma ve İyileştirme Tekniği

3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR ve YAYINLAR

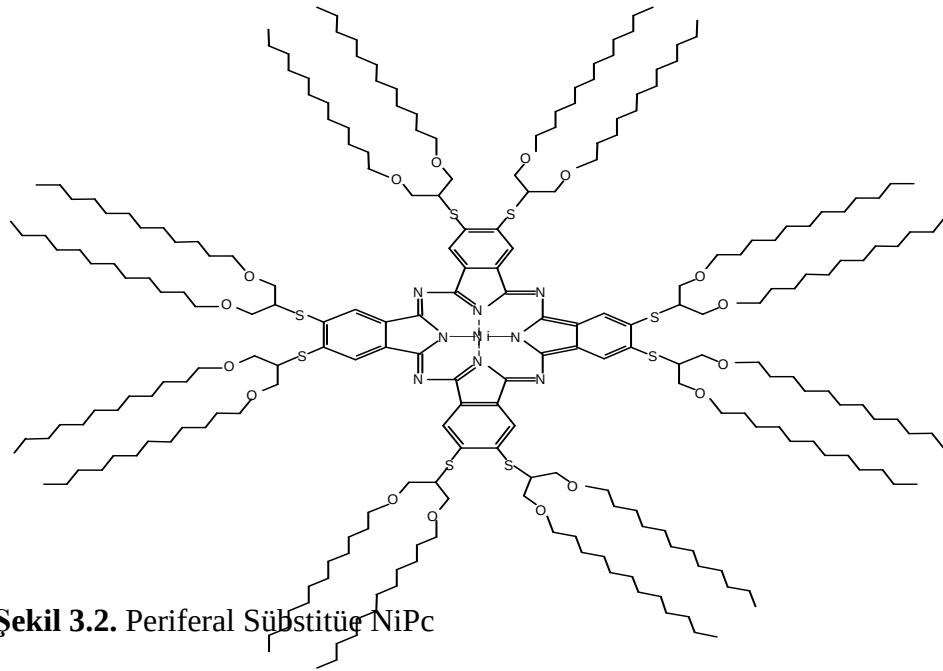
Periferal ftalosiyanınların sentezi için Wöhrle basit bir yöntem önermiştir [143];



Şekil 3.1. Periferal Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

Bu yöntem özellikle –OR ve –SR süstitüe ftalosiyeninlerin sentezlerinde kullanılmaktadır.

4,5 dikloftalikasitten çıkarak, oda koşullarında sıvı kristal özelliği gösteren sübtitüe NiPc, A.G.Gürek tarafından sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır [144] .



Sol-jel prosesi çok eski bir proses olmasına rağmen, ftalosiyanınle ilgili yapılan çalışmalar için oldukça yeni bir metottur. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanınlerin sol-jel matriksi içerisindeki düzenlenmeleri ilk defa Kobayashi ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [145].

Ftalosiyaninler farklı özelliklerinin araştırılması için sol-jel matriksinin içerisine yerleştirilmiştir (Bkz. Ftalosiyaninlerde sol-jel uygulamaları bölüm 2.1.7.2).

Pc'lerin uçucu organik çözücülere olan sensör tepkileri QCM sisteminde, V. Ahsen ve Z. Z.Öztürk tarafından araştırılmıştır [149, 150].

4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1 Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
4,5- Dikloro ftalik asit	Fluka	36248	Ekstra saf
Asetik andihrit	Merck	412500305 K184481	Saf
Petrol eteri	Merck	100909	Ekstra saf (40 60 ⁰ C)
N,N,dimetil Formamid	Fluka	154440	Saf, kuru
Etanol	Merck	100990	Kuru
Metanol	Merck	106008	Kuru
Amonyak	Fine Chemicals	0666110112	%25'lik
Tiyoniklorür	Fluka	88952	
Dodekanol	Merck	8034631000	Ekstra saf
Sodyum hidroksit	Merck	106462	Saf
Epiklorhidrin	Fluka	45340	Saf
4-Toluensülfonil klorür	Merck	808326	Sentez için
Diklormetan	Merck	106049	Ekstra saf, kuru
Hidroklorik asit	Fluka	07102	%37
Pridin	Merck	107463	Kuru
Tiyoüre	Fluka	88812	Ekstra saf
Dimetilsülfoksit	Fluka	60153	Ekstra saf, kuru
Sodyum sülfat	Fluka	13479	Ekstra saf
Diklormetan	Merck	106049	Ekstra saf, kuru
Potasyum karbonat	Riedel	12611	Kuru
Metanol	Merck	104368	Kuru

n-pentanol	Merck	106008	Kuru
Fosfor pentaoksit	Merck	100450	Kuru
Nikel klorür	Fluka	72247	Ekstra saf, kuru
DBU	Fluka	33481	Ekstra saf
Silikajel	Merck	109385	70-230 mesh
Tetrahidrofuran	Merck	K32085014321	> %99, Kuru
Tetraetoksiortosilikat	Degussa	Dynasil A	> %99
Lam	Isolab		-

Tablo 4.2 Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

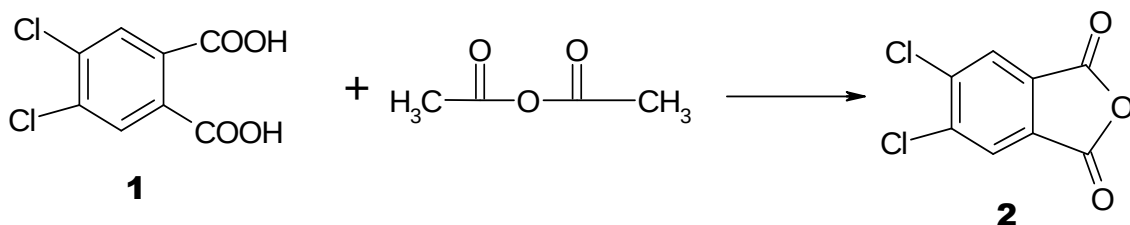
Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Bruker 200 MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
DSC	Mettler Toledo Star ^e Thermal Analysis System/DSC 822 ^e	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan – pol Isıtma Ünitesi; Linkam TMS 93 Soğutma Ünitesi; Linkam LNP	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

AFM	Veeco Metrology Group Digital Instruments Nanoscope IV	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Jetspray Kaplama Ünitesi	TÜBİTAK-MAM MKTAE’de Geliştirilmiş	TÜBİTAK-MAM
Daldırma Kaplama Ünitesi	TÜBİTAK-MAM’da Geliştirilmiş	TÜBİTAK-MAM

5. DENEYSEL KISIM

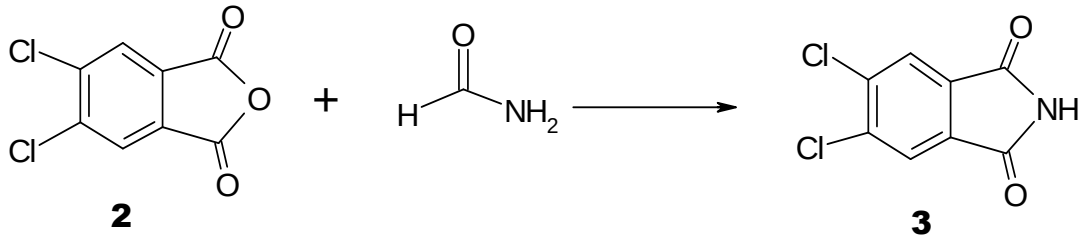
5.1. Maddelerin Sentezi

5.1.1. 5,6-Dikloro –1,3- izobenzofurandion (2) Sentezi



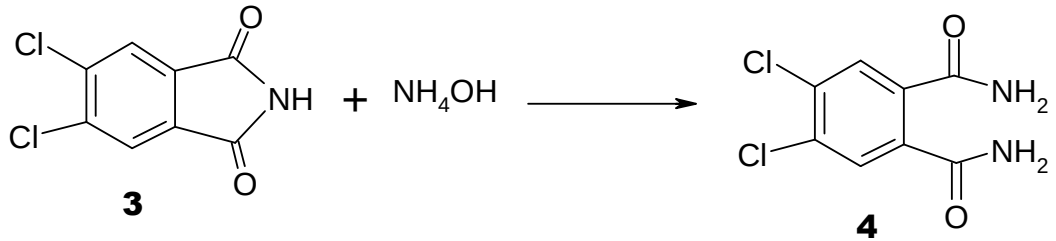
50 g (0.213 mol) 4,5-Dikloro ftalik asit (1) ve 83.3 ml asetik anhidrit 250 ml'lık balona aktarılır ve geri soğutucu altında 5 saat boyunca kaynatılır (yağ banyosu 140 °C). Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile (5/1 CH_2Cl_2 / EtOH silikajel sistemi) izlenir. Reaksiyonda başlangıç maddesinin tükenmediği görülürse kaynatma sürdürülür. Oluşan HAc basit damıtma düzeneği ile damıtılır. Kalan heterojen karışım dietil eterle karıştırılıp süzülür. Çökelti, dietil eter ile iyice yıkanır, öğütülür ve vakum etüvünde kurutulur (30 °C). Elde edilen 2 numaralı bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$, erime noktası: 185-186 °C'dir. Reaksiyondan 41.32 g ürün elde edilmiş olup verim % 89.5'dir.

5.1.2. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion (3) Sentezi



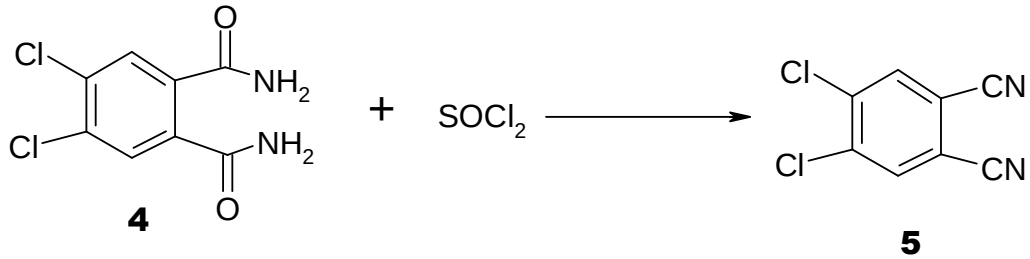
40.5 g (0.187 mol) **2** numaralı bileşik ve 57,2 ml formamid 100 ml'lık balona aktarılır ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır (yağ banyosu, 220 °C). Reaksiyon İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile CH₂Cl₂/MeOH (100/1) çözücü sisteminde izlenir, başlangıç maddesinin kalmadığı görüldüğünde, reaksiyon sonlandırılır. Karışım soğutulur, karışıma su ilave edilir ve süzülür. Çökelti birkaç kez suyla yıkanır. Vakum etüvünde (70 °C) kurutulur. Elde edilen **3** numaralı bileşiğin kapalı formülü: C₈H₃Cl₂NO₂, erime noktası: 189 °C'dir. Reaksiyondan 39.5 g ürün elde edilmiştir, verim % 98'dir.

5.1.3. 4,5-Dikloroftalamid (4) Sentezi



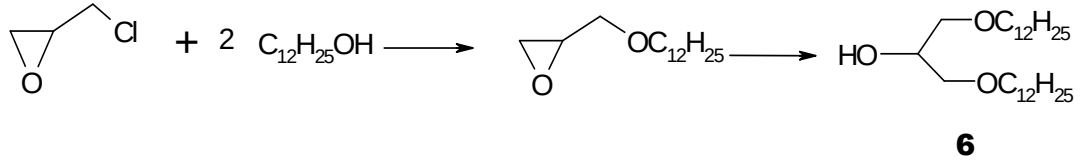
39.5 g (0.183 mol) **3** numaralı bileşik ve 600 ml %25'lik NH_4OH çözeltisi tek boyunlu balona alınır ve oda sıcaklığında karıştırılır. 2 saat sonra viskozlaşan karışıma 50 ml daha NH_4OH çözeltisi ilave edilir. Karışım 72 saat boyunca oda koşullarında karıştırılır. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (50/1) çözücü sisteminde TLC ile izlenir, başlangıç maddesinin tükendiği görüldüğünde reaksiyon sonlandırılır. Karışım süzülür, saf suyla yıkanarak nötürleştirilir ve vakum etüvünde (80°C) kurutulur. Elde edilen **4** numaralı bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, erime noktası: $245-246^\circ\text{C}$ 'dir. Reaksiyondan 29 g ürün elde edilmiştir, verim % 68'dir.

5.1.4. 4,5-Dikloroftalonitril (5) Sentezi



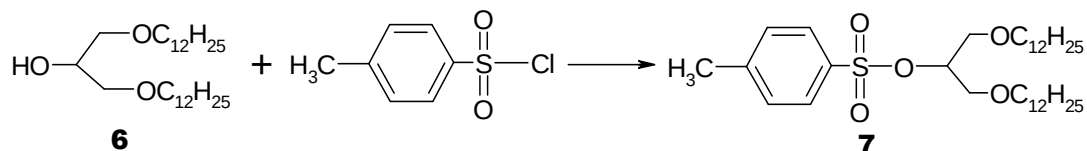
140 ml kuru DMF argon gazı eşliğinde üç boyunlu bir reaksiyon balonuna alınır, tuz + buz banyosuyla sıcaklık 0°C 'ye düşürülür. 98 ml SOCl_2 damla damla ilave edilir. Sıcaklık $-5-0^\circ\text{C}$ arasında tutulup **4** numaralı amid bileşiği, argon gazı varlığında, yavaş yavaş reaksiyon balonuna ilave edilir. Karışım 4 saat buz banyosunda ve bir gece de oda sıcaklığında karıştırılır. Karışım 800 g buzun üzerine yavaşça dökülerek 1 saat daha karıştırılır ve süzülür. Çökelti, biraz CH_2Cl_2 ile çözülür, üzerine 700 ml MeOH ilave edilir. Aktif kömürle kaynatılıp süzülür. Açık sarı homojen karışım, iki defa MeOH'den kristallendirilir. Vakum etüvünde kurutulur (30°C). Elde edilen **5** numaralı bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$, erime noktası: $182-184^\circ\text{C}$ 'dir. Reaksiyondan 19 g ürün elde edilmiş olup verim % 80'dir.

5.1.5. 1,3-Bis-dodesiloksiopropan-2-ol (6) Sentezi



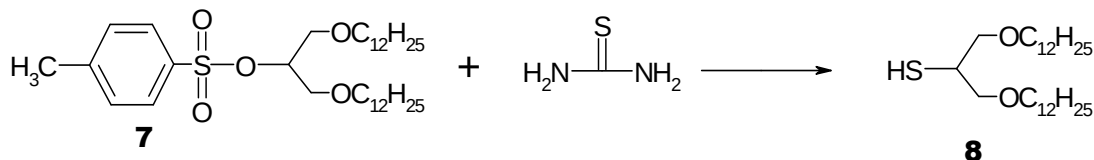
Üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferinde 200 g (1,07 mol) dodekanol ilave edilir. Karışım 120 °C'ye ısıtılır ve üzerine 13,33 g (0.33 mol) NaOH ilave edilir. Tüm NaOH'ler çözünene kadar karışım aynı sıcaklıkta tutulur. Ardından 15.33 g (0.166 mol) epiklorhidrin damla damla ilave edilir. Karışım bu sıcaklıkta 48 saat karıştırılır ve soğutulduktan sonra üzerine 150 ml su edilerek 300 ml CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur, CH₂Cl₂ döner buharlaştırıcıda çekilir. Karışımda mevcut dodekanolün fazlası vakum altında damıtılır (önce su trompunda, ardından yağlı pompayla). Sıcaklık artırılarak, doğrudan pompa yardımıyla 10⁻² mmHg'da 170-190°C arasında, beyaz madde damıtılır. Elde edilen **6** numaralı bileşiğin kapalı formülü: C₂₇H₅₆O₃ olup reaksiyondan 45 g ürün elde edilmiştir. Verim % 63'tür.

5.1.6. Toluen-4-sülfonikası 2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletil ester (7) Sentezi



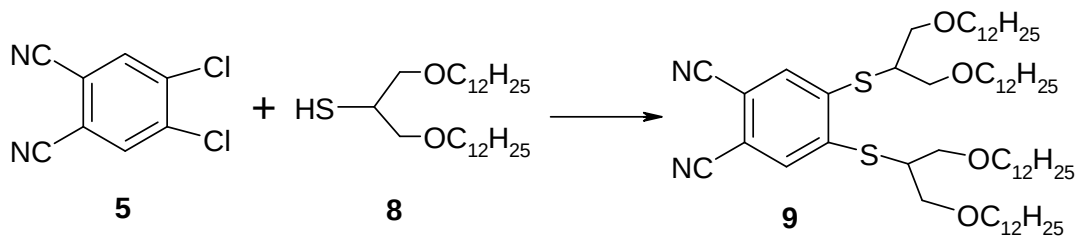
250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna aktırılan 45 g (0,104 mol) 1,3-bis-dodesiloksi-propan-2-ol (6), argon atmosferi altında ve ılık su banyosunda, 120 ml kuru piridin içerisinde çözülür. Çözünme sonrası ılık su banyosu kaldırılır. 22,215 g (0,116 mol) p-toluen sülfonil klorür argon atmosferinde 45 ml kuru piridin içerisinde çözülür ve reaksiyon balonuna damla damla ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 3 gün boyunca karıştırılır. Daha sonra karışım 600 ml su + soğuk HCl'e dökülür, piridin kokusu gidene kadar HCl ilave edilir. CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur, çözücü döner buharlaştırıcıda çekilir. Kalan yağlı madde CH₂Cl₂/hekzan (5/2) çözücü sisteminde TLC ile izlenir ve maddenin kirli olduğu görülür, hekzan/CH₂Cl₂ (5/1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (70-230 mesh) sistemle kolon kromatoğrafisi yapılarak madde temiz olarak elde edilir. Elde edilen 7 numaralı bileşiğin kapalı formülü: C₃₄H₆₂SO₅. Reaksiyondan 47 g sıvı ürün elde edilmiş olup verim % 76'dir.

5.1.7. 1,3-bis-dodesiloksipropan-2-tiyol (8) Sentezi



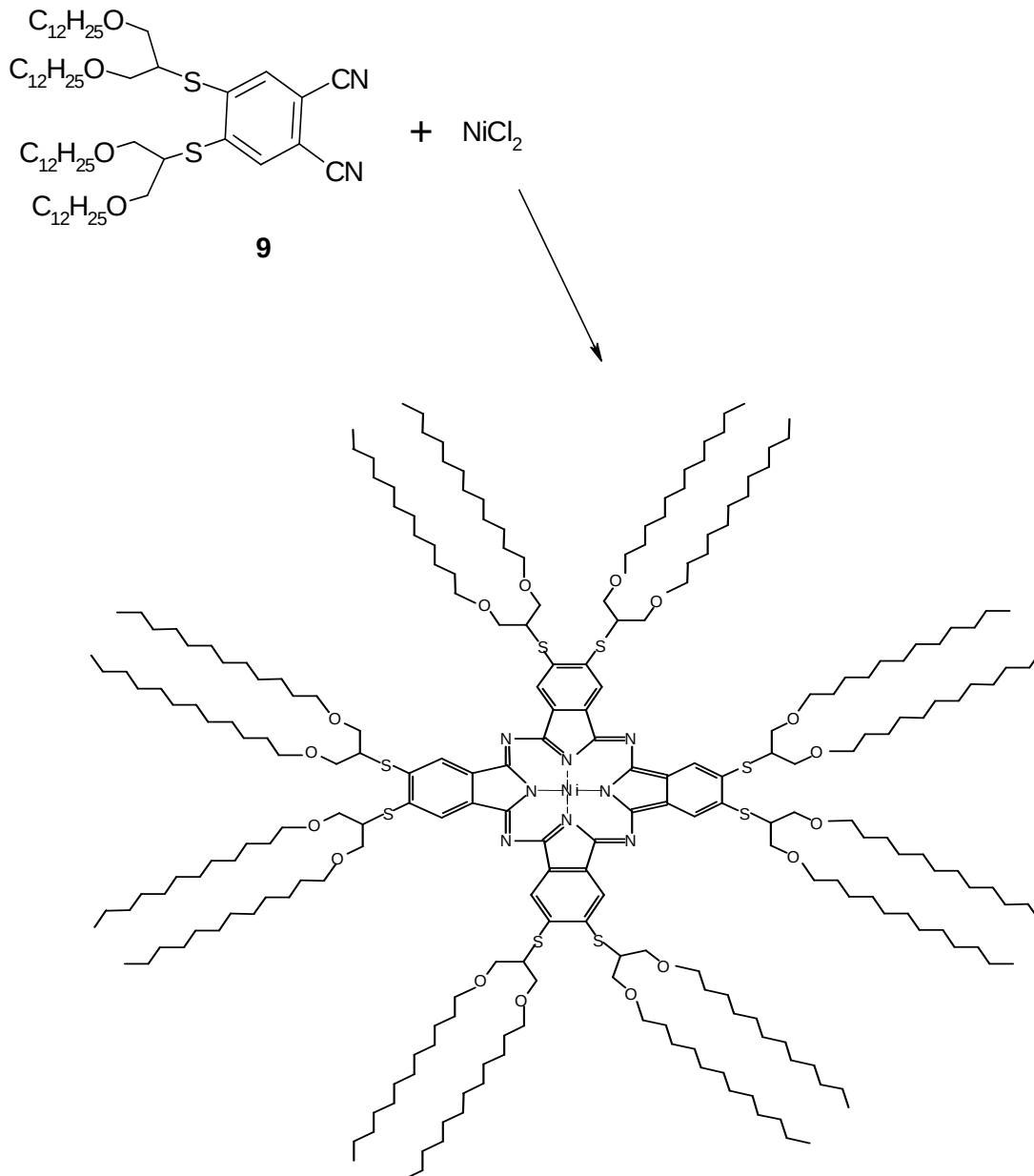
Argon atmosferinde, tek boyunlu balona 14 g (23,98 mmol) tolüen –4-sülfonik asit 2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletil ester (7), 3,29 g (43,22 mmol) tiyoüre ve 82,5 ml kuru etanol ilave edilir. Bu karışım 4 gün süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. 1,89 g NaOH, 50 ml suya ilave edilerek seyreltik NaOH çözeltisi (0,945 M) hazırlanır. Bu çözelti, argon gazı yardımıyla degaze edilir ve reaksiyon karışımına aktarılır. Reaksiyon karışımı 4 saat daha kaynatılır. Karışım soğutulur, seyreltik HCl ile asitlendirilir (pH:2). Dietil eter ile ekstrakte edilir, organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur. Adi damıtma düzeneği ile dietil eter çekilir. Geri kalan yağsı madde, hekzan/CH₂Cl₂ (5/2) silikajel sisteminde TLC ile izlenir. Madde kirli olduğundan, yürütücü çözelti olarak hekzanın kullanıldığı, silikajel dolgulu (70-230 mesh) sistem ile kolon kromatografisi yapılır ve madde temiz olarak elde edilir. Elde edilen **8** numaralı bileşiğin kapalı formülü: C₂₇H₅₆SO₂ dır. Reaksiyondan 6.3 g sıvı ürün elde edilmiştir, verim %59’dur.

5.1.8. 1,2-Bis (13, 17-dioksanonakosan-15-sülfanil) ftalonitril (9) Sentezi



Argon atmosferinde, tek boyunlu bir balonda 0.665 g (3,37 mmol) **5** nolu bileşik 40 °C'de 8 ml DMSO içinde çözülür. 6 g (13.79 mmol) **8** nolu bileşik ilave edilir ve 40 °C'de 15 dakika karıştırılır. Kuru 1.68 g (12,17 mmol) K₂CO₃ argon atmosferinde porsiyonlar halinde reaksiyon ortamına ilave edilir. Reaksiyon argon atmosferinde 50 °C'de 48 saat boyunca karıştırılır. Silikajel, hekzan/CH₂Cl₂ (1/1) sisteminde TLC ile izlenir, 5 nolu başlangıç maddesinin tükendiği görülür ve reaksiyon sonlandırılır. Karışım 100 ml suya ilave edilir ve CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilir (4x25 ml). Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur, CH₂Cl₂ döner buharlaştırıcıda çekilir. Geriye kalan yağsı **9** numaralı bileşik 2/1 CH₂Cl₂/MeOH çözgen sisteminde kristallendirilir. Reaksiyondan 3,25 g ürün elde edilmiştir, verim %95'dir.

5.1.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(13,17-dioksanonakosan-15-sülfanil) ftalosiyanimato nikel (II) Sentezi



Argon atmosferi altında tek boyunlu reaksiyon balonunda 0,506 g (0,50 mmol) **9** numaralı bileşik, 4,4 ml n-pentanol içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Üzerine 0,114 ml (0,772 mmol) DBU ve 0,164 g (102 mmol) kuru NiCl₂ ilave edilir. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 20 saat kaynatılır. Reaksiyon CH₂Cl₂/Hekzan (50/1) silikajel sisteminde TLC ile izlenir, başlangıç maddesinin tükendiği görüldüğünde vakum damıtma düzeneği ile n-pentanol damıtılarak ortamdan uzaklaştırılır. Geri kalan katı madde sıcak etanol ile çalkalanarak santrifüj

tüplerine aktarılır ve santrifüj edilir. Etanol fazı dekante edilerek kirliliklerle beraber ortamdan uzaklaştırılır. Geri kalan katı yeşilimsi maddeye CH_2Cl_2 ilave edilerek yeniden santrifüj edilir. NiPc ve CH_2Cl_2 fazı dekante edilerek diğer kirliliklerden arındırılır. CH_2Cl_2 'nın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi yapılarak 190,6 mg madde temiz olarak elde edilir. Reaksiyon verimi % 37'dir.

5.2. Sol-jel ve Sol-jel Ftalosiyanın Hibrit Filmlerinin Oluşturulması ve Sensör Özelliklerinin Araştırılması

Çözgen olarak; tetrahidrofuran (THF), metal alkolat olarak; tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılır. Hidroliz reaksiyonları 0.1 M'lık (pH=1.02) HCl ile gerçekleştirilir. TEOS'un, THF'da %10'luk çözeltisi hazırlanır, 1/4 TEOS/H₂O molar oranında 0.1 M HCl ile hidroliz edilir. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır.

Yukarıdaki aynı oranlar kullanılarak kütlece 1/50, 1/10, 1/5, 1/1 ftalosiyanın/SiO₂ oranlarında farklı karışımlar hazırlanır. İlk önce TEOS, THF'da çözülür ve karıştırılır. 1/4 TEOS/H₂O molar oranında 0.1 M HCl kullanılarak damla damla karışıma ilave edilerek hidroliz işlemi gerçekleştirilir. Oluşturulan bu sol 15 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine THF'da çözülmüş ftalosiyanın ilave edilir ve karışım 2 saat daha oda sıcaklığında karıştırılır.

Cam yüzeyler kaplanmadan önce birtakım temizleme işlemlerinden geçirilir. AFM ve UV-Vis ölçümleri için lam'lar uygun boyutlarda kesilir. %30'luk sıcak NaOH çözeltisinde 15 dk ve ardından %10'luk HCl çözeltisinde 10 dk bekletilir ve saf su ile durulanıp etüvde kurutulur.

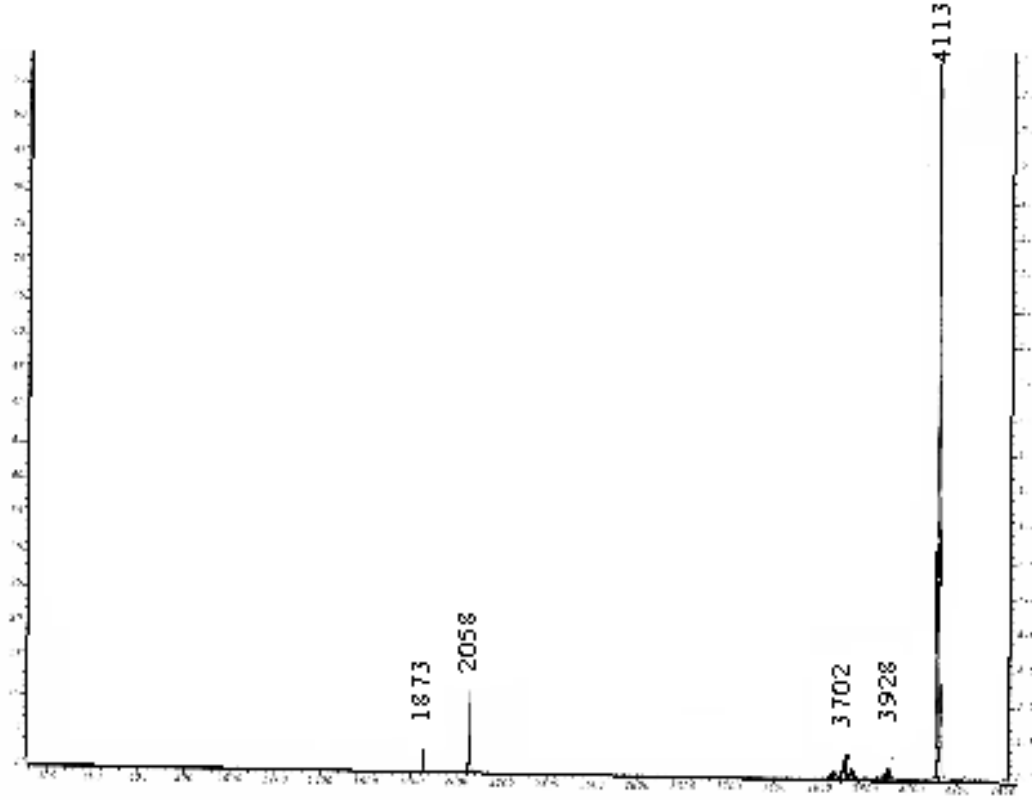
Cam yüzeyler jetsprey ve daldırma cihazı kullanılarak kaplanır. Sensör çalışmalarında, her iki yüzeyinde altın elektrotlar bulunan AT kesimli 10 MHz'lik kuartz kristalleri kullanılmıştır. Kuartzlar jetsprey (püskürtme) yöntemi ile kaplanır. Sensör ölçümleri için kuartz yüzeyi, saf Pc, saf sol-jel ve kütlece 50/1, 10/1, 5/1 ve 1/1 SiO₂/Pc oranlarını içeren hibrit filmler ile kaplanır. Her bir kuartzta toplam 20 KHz'lik frekans farkı yaratacak kütle püskürtülür.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada sentezlenen 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis (13,17-dioksanonakosan-15 sülfanil) ftalosiyaninato nikel (II) 'nin yapısı kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. DSC'de bileşiğin sıvı kristal geçiş sıcaklığı ve entalpi değeri belirlendi. TEOS'ın farklı sürelerde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarından elde edilen filmlere olan ısı etkisi FT-IR spektrofotometresi ile izlendi. Ftalosiyanın bileşiği sol-jel matriks içerisine enkapsüle edildikten sonra spektroskopik özelliklerindeki değişimler, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi ile takip edildi. Saf NiPc ve sol-jel matriksi içerisindeki NiPc bileşiğinin polarize mikroskop ve AFM altındaki görünümleri araştırıldı.

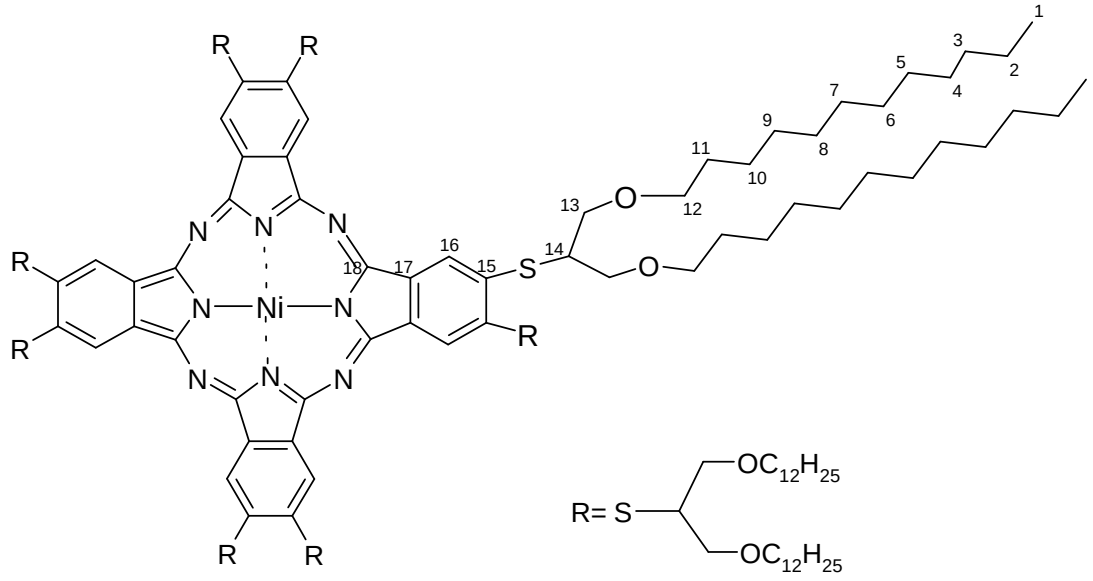
Camın 1500 cm^{-1} dalgasayısından daha küçük değerlerde geçirgenliği çok düşük olduğundan, FT-IR'da cam yüzeyine kaplanan filmlerde çok iyi ölçümler yapılamadı. Bütün sol-jel FT-IR ölçümleri, saf KBr tabletleri oluşturulup yüzeyleri sol-jel filmleri ile kaplanarak gerçekleştirildi.

6.1. NiPc'ye Ait Kütle Spektrumu ve Yorumlanması



Spektrum 6.1. NiPc'e Ait Kütle Spektrumu (FD; Field Desorption)

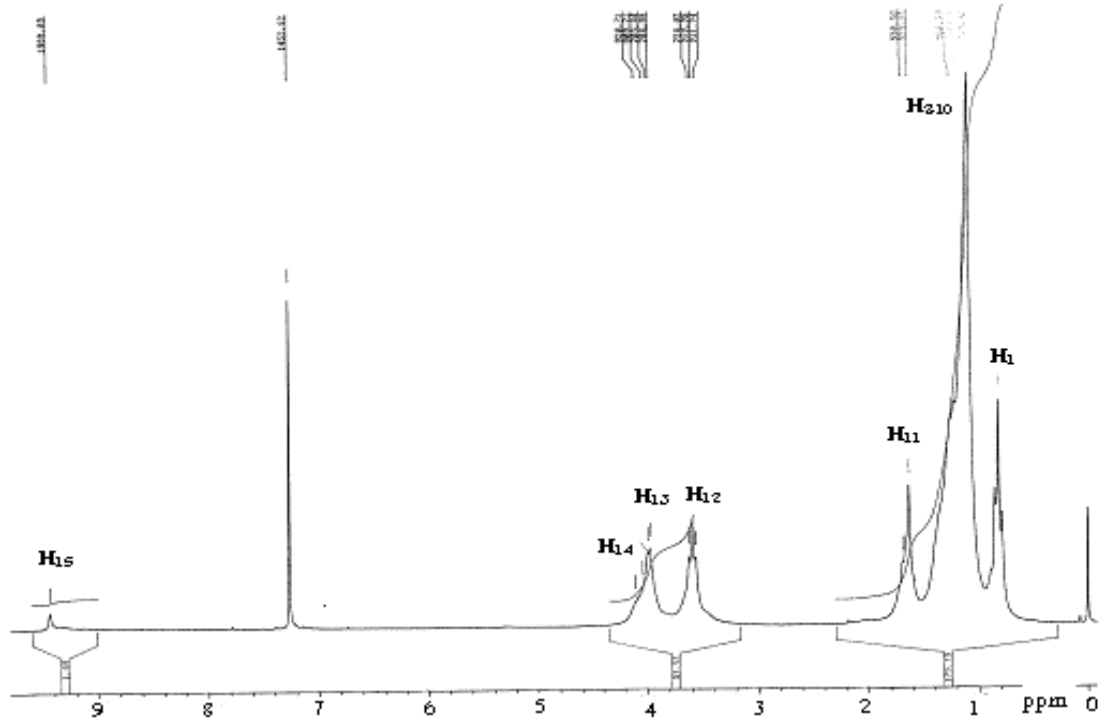
Field Desorption (FD) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, 4113'de $[M]^+$ piki, 3928.1'de $[M-OC_{12}H_{25}]^+$ piki, 3702.4'de $[M-CH(CH_2OC_{12}H_{25})_2]^+$ piki, 2058'de $[M-5CH(CH_2OC_{12}H_{25})_2]^+$ piki, 1873'de $[M-OC_{12}H_{25}\{5CH(CH_2OC_{12}H_{25})_2\}]^+$ piki görülmektedir.



Şekil 6.1. ^1H ve ^{13}C -APT Spektrumlarının Yorumlanmasında Kullanmak Üzere Numaralandırılmış NiPc

Molekül simetrik olduğundan dolayı, karbon atomlarının numaralandırılması simetrilerine göre yapılmıştır.

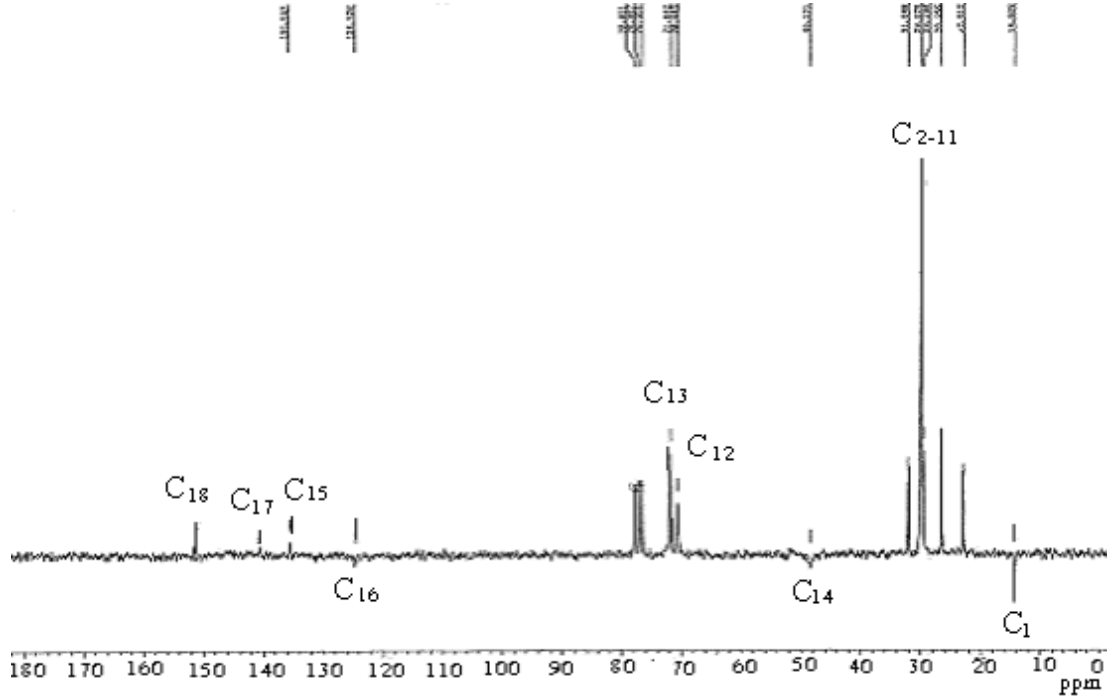
6.2. NiPc'ye Ait ^1H -NMR Spektrumu ve Yorumlanması



Spektrum 6.2. NiPc'ye Ait ^1H -NMR Spektrumu

Dötero Kloroform içinde alınmış ^1H -NMR spektrumunda 0.81 ppm'deki pik alkil zincirindeki metil gruplarına ait 48 protonu, 1.09 ppm'deki pik çokluğu C2-C10 üzerindeki toplam 288 protonu, 1.62 ppm'deki pik çokluğu C11 üzerindeki toplam 32 protonu, 3.59 ppm'deki üçlü pik C12 üzerindeki toplam 32 protonu, 3.97 ppm'deki ikili pik C13 üzerindeki toplam 32 protonu, 4.04 ppm'deki pik çokluğu C14 üzerindeki toplam 8 protonu, 9.43 ppm'deki tekli pik benzen üzerinde bulunan (C15) toplam 8 aromatik protonu göstermektedir. 7.2 ppm'deki pik çözücünden kaynaklanmaktadır.

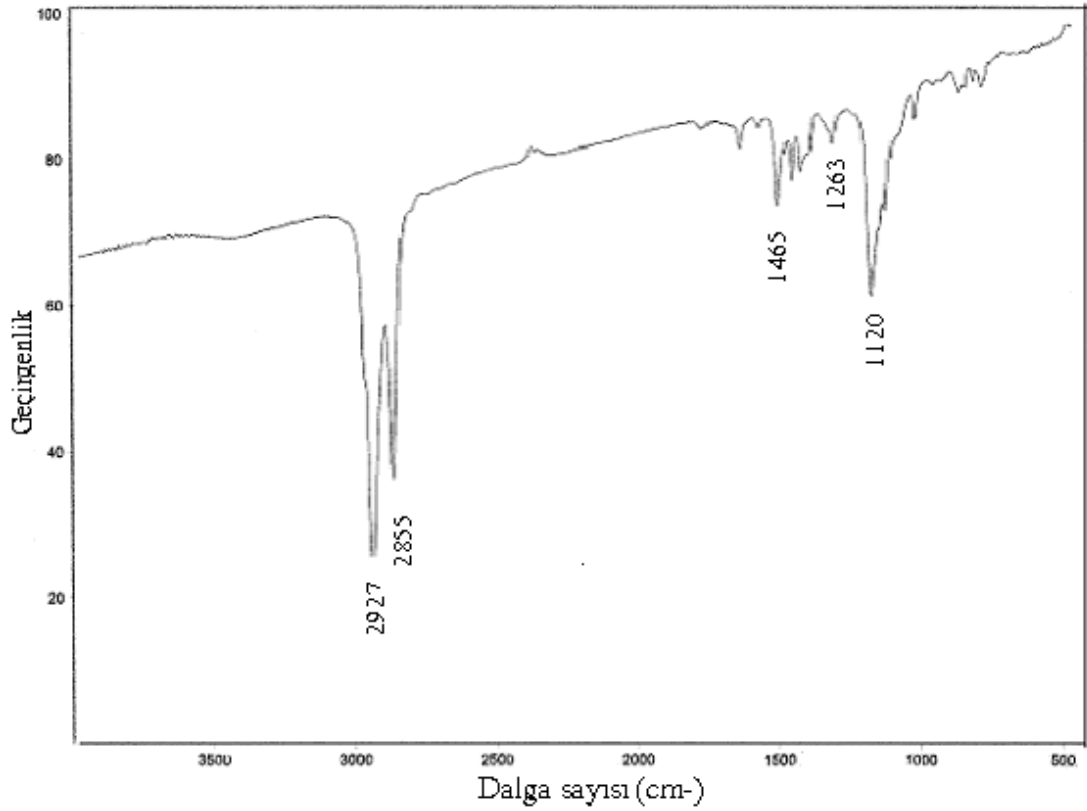
6.3. NiPc'ye Ait ^1H -NMR Spektrumu ve Yorumlanması



Spektrum 6.3. NiPc'nin ^{13}C - APT NMR Spektrumu

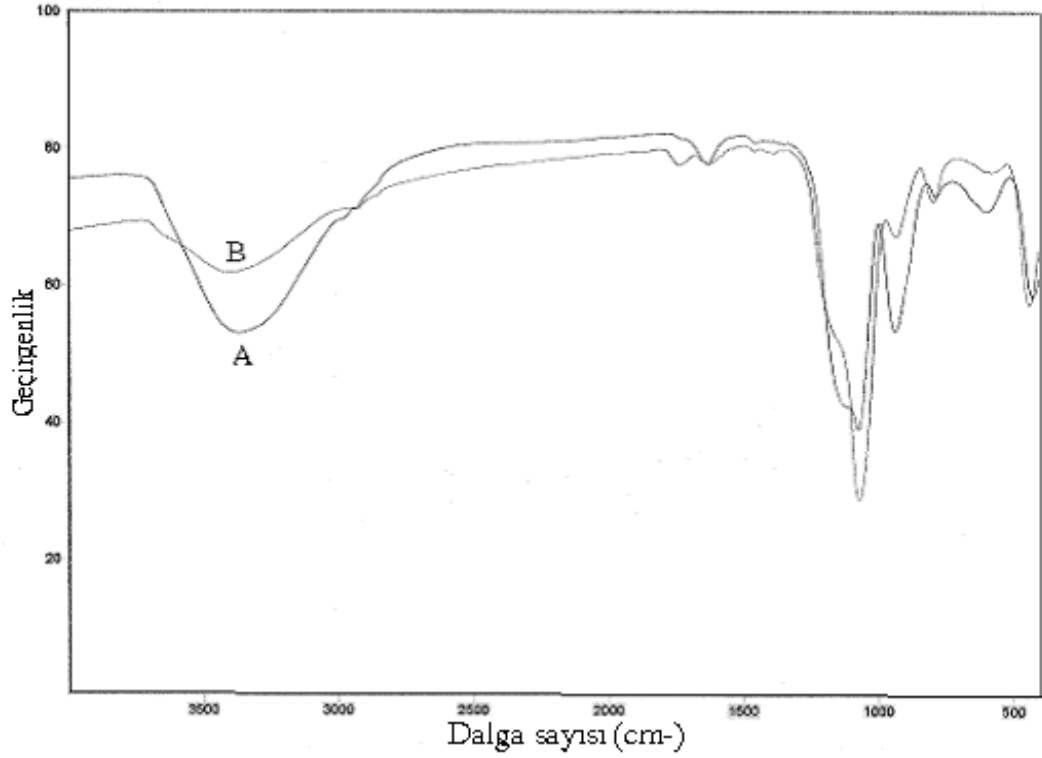
CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C - APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. 14.03 ppm'de metil gruplarına ait C₁ piki, 22-32 ppm aralığında alkil zincirindeki CH_2 (C₂₋₁₁) gruplarına ait karbon pikleri, 48.22 ppm'de tersiyer karbon atomlarına ait C₁₄ piki, 70.44 ppm'de C₁₂ piki, 71.64 ppm'de C₁₃ piki, 124.53 ppm'de aromatik C₁₆ atomlarına ait pik, 135.55 ppm'de C₁₅ piki, 140.91 ppm'de C₁₇ piki, 151.98 ppm'de C₁₈ piki görülmektedir.

6.4. FT-IR Ölçümleri;



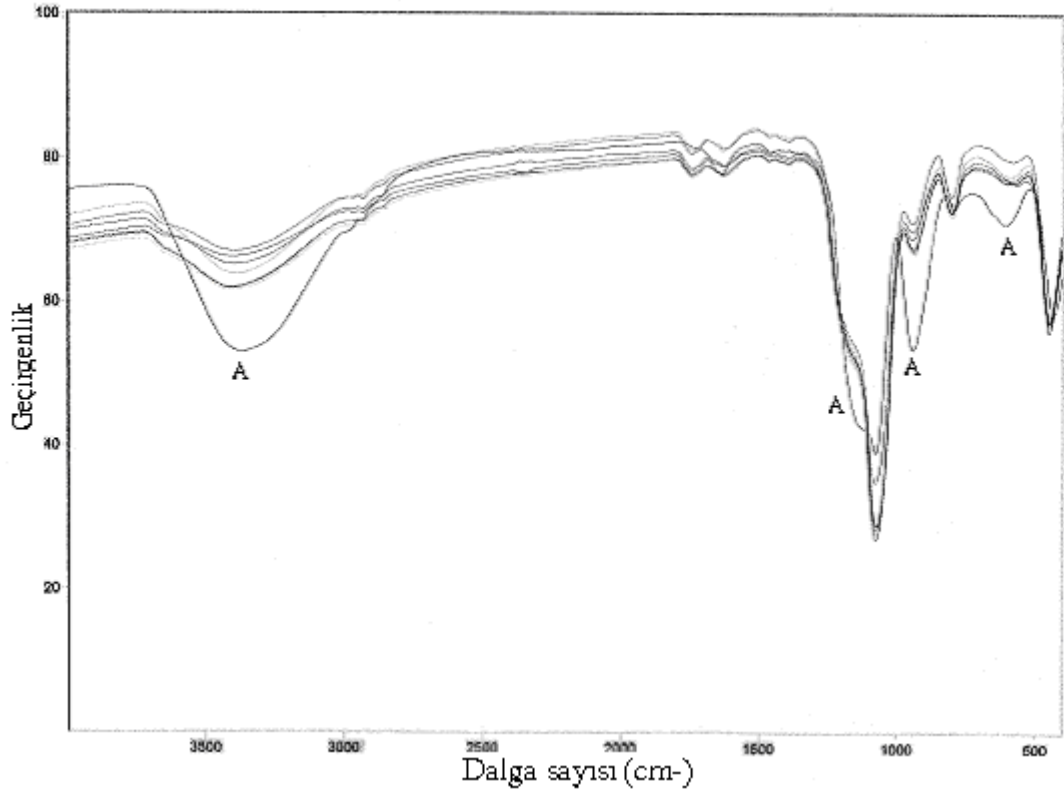
Spektrum 6.4. NiPc'e Ait FT-IR Spektrumu

KBr tablet hazırlanarak alınmış olan NiPc'ye ait FT-IR spektrumunda (spektrum 6.4); 2927'deki pikler aromatik ve alifatik C-H gerilmesini, 2855 CH₃'deki C-H , 1600 C_{ar}= N, 1414-1600 aralığı aromatik C=C gerilmesini, 1263 (S-C) ve 1120'deki pik (C-O) gerilmesini göstermektedir. Bulgular yapı ile uyum içindedir.



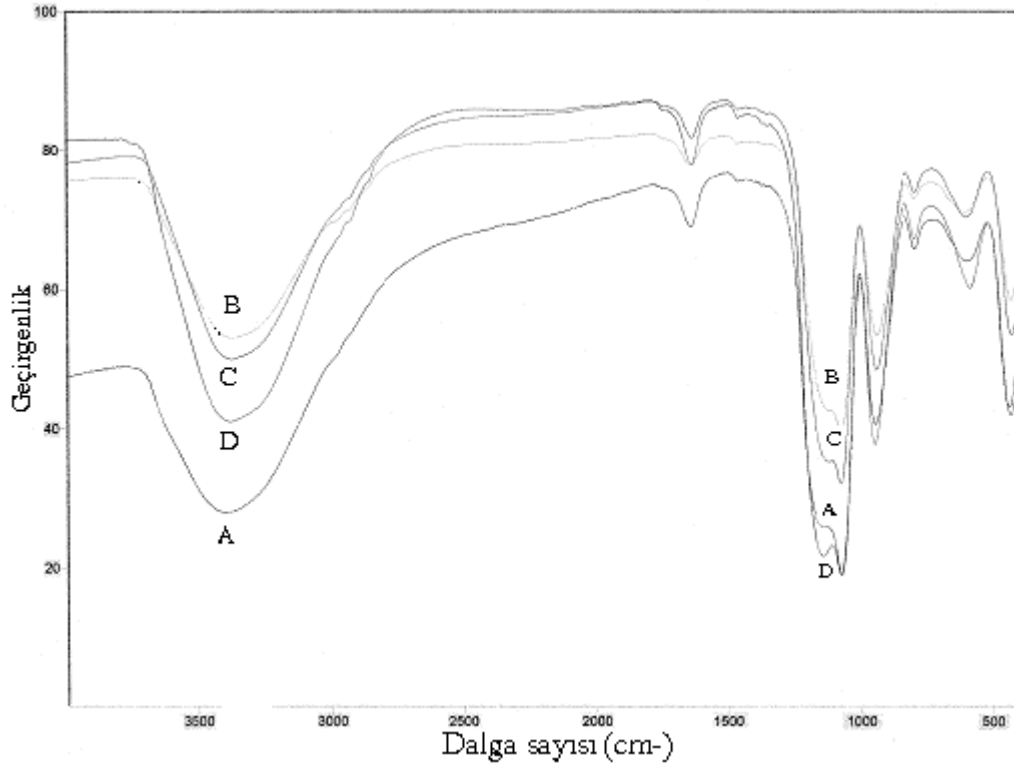
Spektrum 6.5. 2 Saat Hidroliz Edilmiş, TEOS Filmlerinin (A: Isıtılmamış, B 110 °C’de 2 Saat Isıtılmış) FT-IR Spektrumu

KBr üzerine kaplanmış film; 3370 piki yapıdaki suda bulunan –OH grubu titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Film ısıtıldıkça bu pikin şiddeti belirgin bir şekilde azalmaktadır. 1635 piki, Si-OH’a hidrojen köprüleri ile bağlı olan OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Film ısıtıldığında, bu pikin şiddetinin azaldığı ve 1736’da yeni oluşan pik inorganik ağ oluşumu sonucu farklı hidrojen köprü bağlarının oluştuğunu göstermektedir. 1076 ve 1140 pikleri Si-O-Si gerilmesi ve 801 piki Si-O-Si eğilmesini göstermektedir. Isı etkisiyle bu piklerin şiddetlerinin artması silika ağlarının oluştuğunu göstermektedir. 938 piki, Si-OH gerilmelerinden kaynaklanmaktadır, ısıtıldığında kondenzasyon reaksiyonları sonucu inorganik ağ oluştuğunda bu pikin şiddetinde de bir azalma olduğu görülmektedir. 446 piki O-Si-O eğilmesi ile ilgilidir (spektrum 6.5).



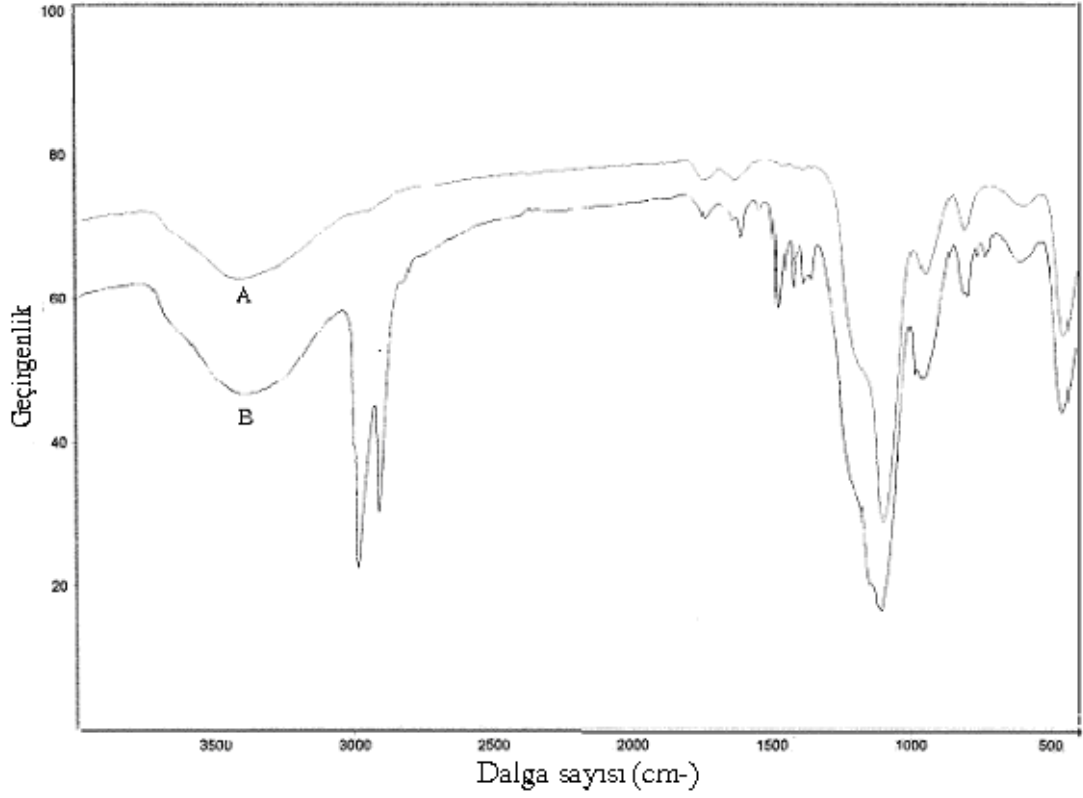
Spektrum 6.6. 2 Saat Hidroliz Edilmiş, TEOS Filmlerinin (A: Isıtılmamış ve 110 °C’de 15 Dk, 1, 2, 3, 4, 20, 28, 40 Saat Isıtılmış) Üst Üste Çakıştırılmış 9 adet FT-IR Spektrumu

KBr üzerine kaplanmış film; ısı işlemi 15 dk uygulandığında adsorbe sudaki OH gerilmesi ile ilgili olan 3370 piki ve Si-OH gerilmesi ile ilgili olan 938 pikinin şiddeti belirgin bir şekilde azalmaktadır. Bunun yanında inorganik silika ağının oluşumu ile ilgili olan Si-O-Si pikinin (1076) şiddeti artmaktadır. Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılan filmlerin üst üste çakıştırılan spektrumlarında görüleceği gibi aralarında belirgin bir farklılık yoktur (Spektrum 6.6).



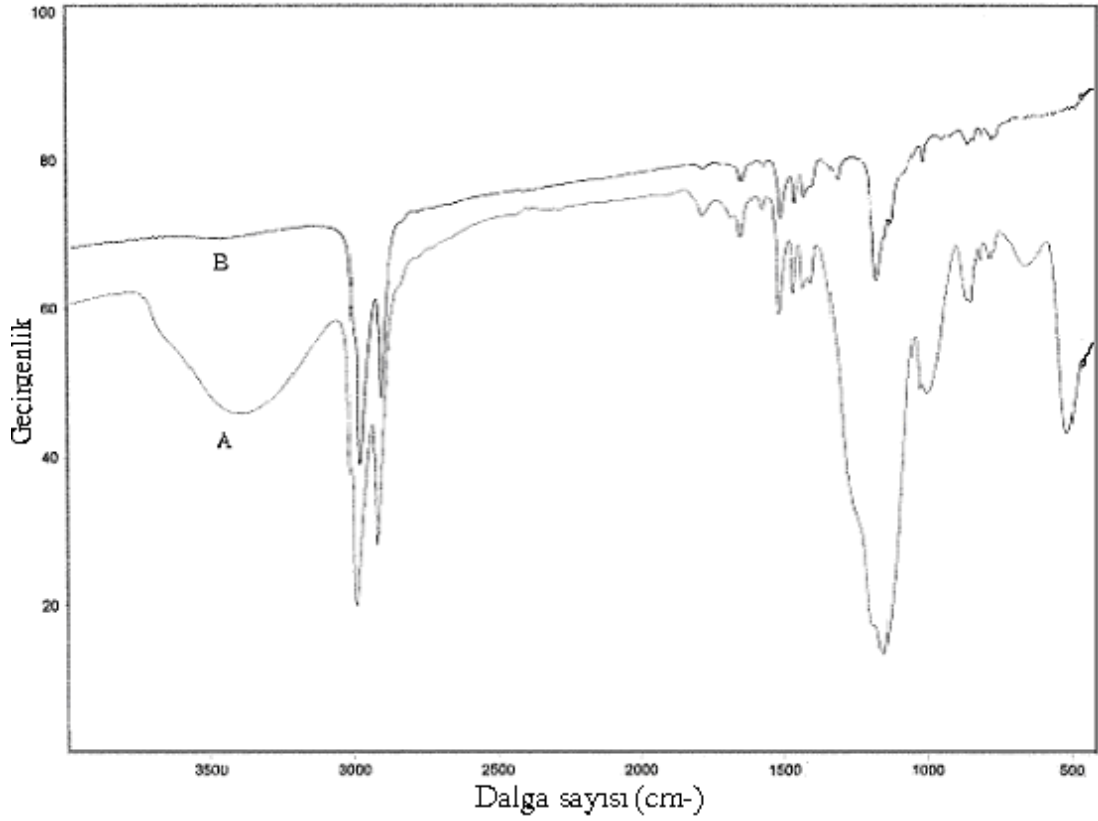
Spektrum 6.7. 30 dk (A), 2 (B), 3 (C) ve 20 (D) Saat Hidroliz Edilmiş Isıtılmamış TEOS Filmlerinin FT-IR Spektrumu

KBr üzerine kaplanmış film; 30 dk hidroliz edilen filmin spektrumuna bakıldığında 3000 cm^{-1} civarlarında alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan piklerin olmaması, ilk 30 dakikalık süreçte hidroliz olayının tamamen gerçekleştiğini göstermektedir. Bir başka deyişle TEOS'da bulunan $-\text{OC}_2\text{H}_5$ grupları hidroliz sonucu $-\text{OH}$ gruplarına dönüşmüştür. Hidroliz süresinin uzatılması piklerden de görüleceği gibi belirgin bir değişime yol açmamıştır (spektrum 6.7).



Spektrum 6.8. TEOS (A) ve TEOS Ftalosiyenin Karışımından (B) Elde Edilen Filmin FT-IR Spektrumu

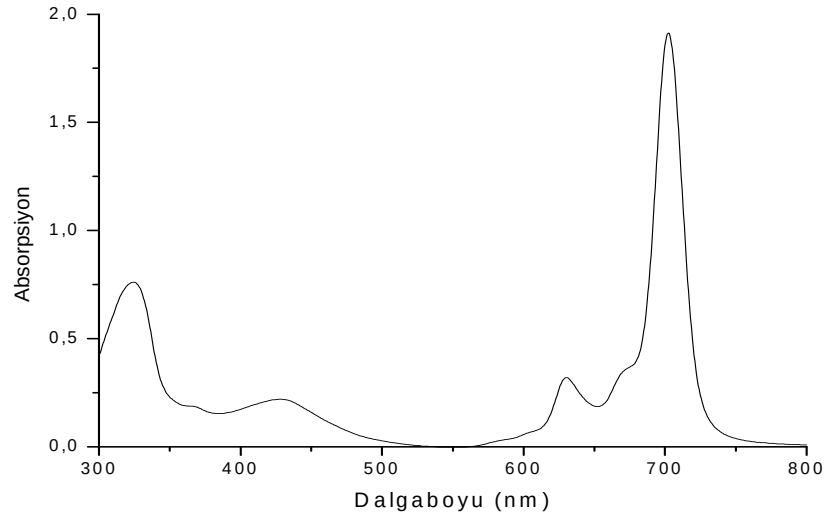
KBr üzerine kaplanmış film; Spektrum 6.8'den görüleceği gibi sol-jel matriksinin içerisine ftalosiyenin en kapsüle edilmesi, sol-jel matriksinin piklerinde belirgin bir değişime yol açmamıştır.



Spektrum 6.9. TEOS Ftalosiyenin Karışımı (A) ve Saf Ftalosiyenin (B) Filmlerinin Üst Üste Çakıştırılmış FT-IR Spektrumu

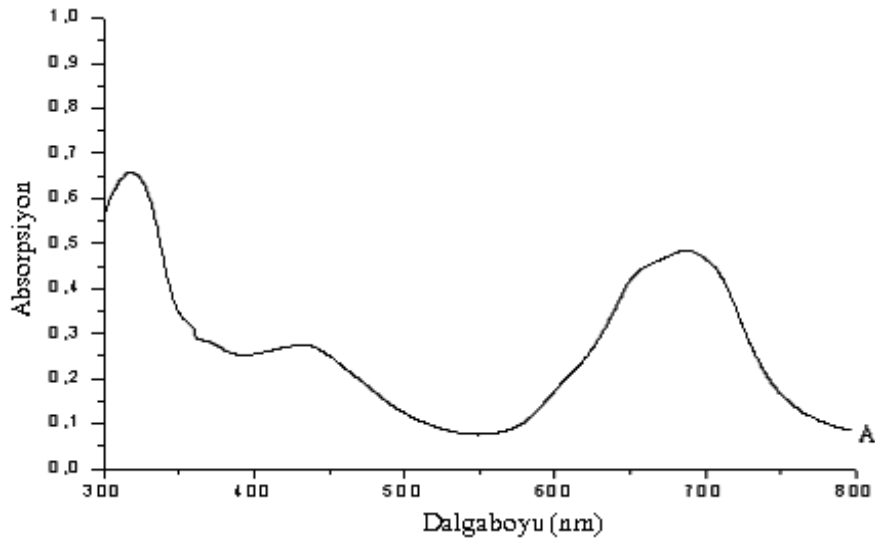
KBr üzerine kaplanmış film; Sol-gel matriksi içerisine enkapsüle edilen ftalosiyenin, saf ftalosiyenin filminde görülen aynı tür pikleri vermektedir, bu da ftalosiyenin moleküllerinin spektroskopik özelliklerini koruduğunu spektrum 6.9'da görmek mümkündür.

6.5. UV-Vis Ölçümleri



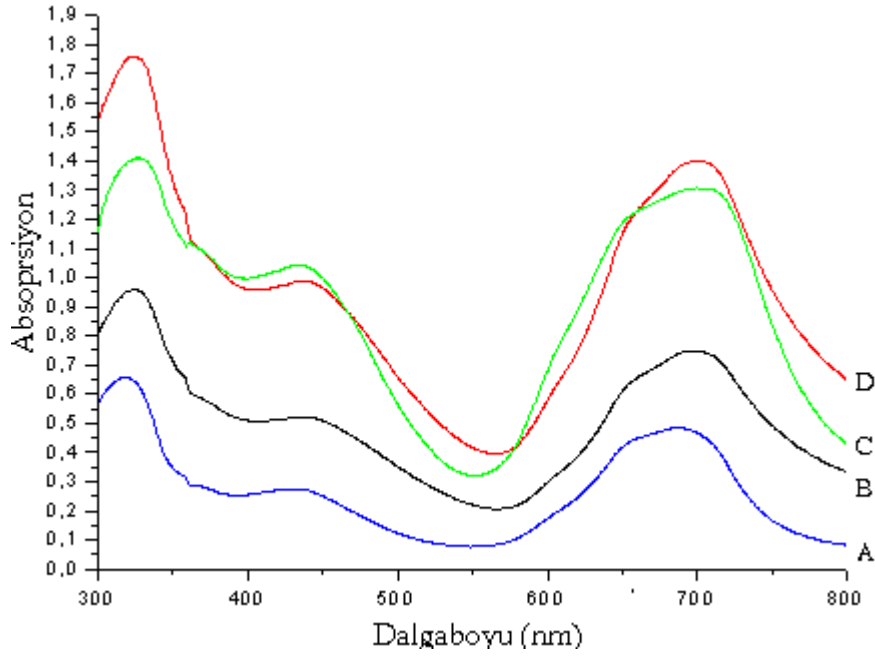
Spektrum 6.10. NiPc'nin 1×10^{-5} M THF içinde UV-Vis Spektrumu

Spektrum 6.10'da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan, 702 nm'de monomer ve 627 nm'de dimer formdaki ftalosiyanın için Q bandı, 327 nm'de ise B bandı görülmektedir.



Spektrum 6.11 Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPc filminin UV-Vis Spektrumu

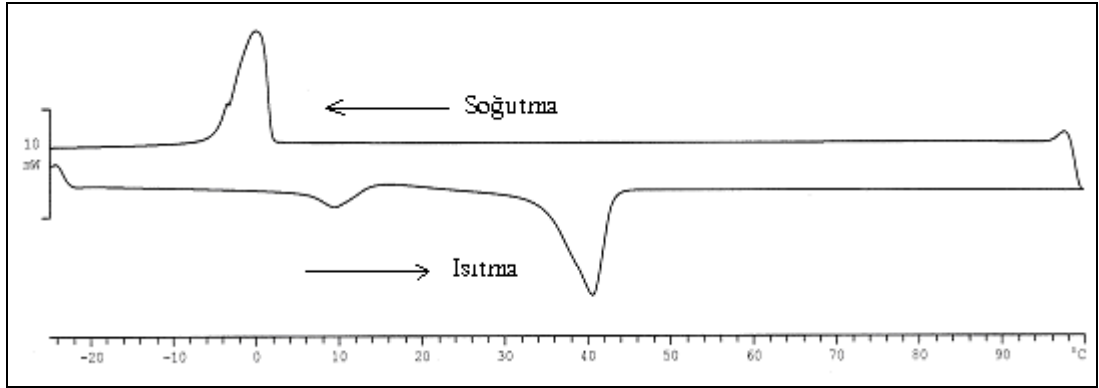
Spektrum 6.11, 600-800 nm arasındaki geniş band Q ve 330 nm civarındaki band ise B bandını göstermektedir.



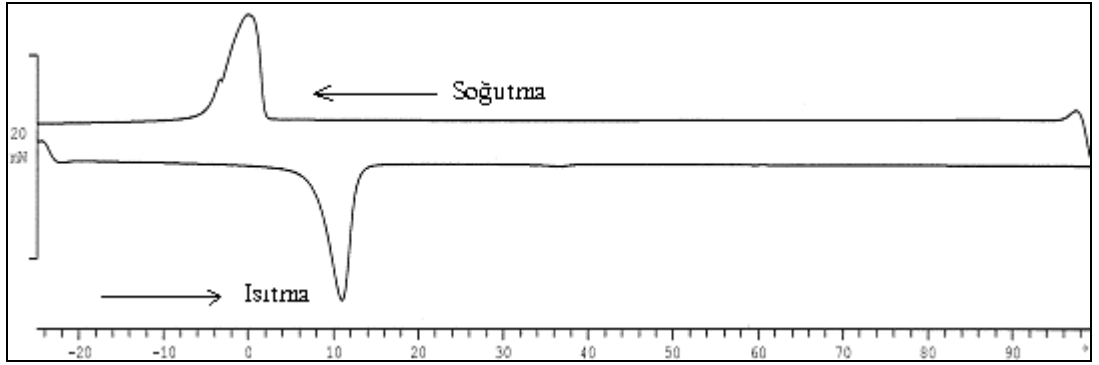
Spektrum 6.11. Değişik konsantrasyonlardaki ftalosiyani ve sol-jel matriksi karışımının UV-Vis spektrumu; A ftalosiyani filmi, B 1/10, C 1/5, D 1/1 kütlece ftalosiyani/SiO₂ karışımından oluşan filmleri göstermektedir.

Spektrum 6.11'den görüleceği gibi sol-jel matriksi içerisine enkapsüle edilen ftalosiyani spektroskopik özelliklerini korumaktadırlar. SiO₂ 300-800 nm arasında herhangi bir soğurma yapmamaktadır. Sol-jel matriksi içerisindeki ftalosiyani'nin Q bandları, saf ftalosiyani'lere nazaran kırmızıya (daha yüksek dalga boyuna) kaymıştır. Bu da sol-jel matriksi içerisindeki ftalosiyani'nin daha az agregasyona uğradıklarını göstermektedir. Matriks içerisinde ftalosiyani'nin kütlesinin artması, spektroskopik özelliklerinde belirgin bir değişime yol açmamıştır.

6.6. NiPc'nin DSC Ölçümleri



Spektrum 6.12. NiPc'e Ait DSC Spektrumu, İlk Isıtma ve Soğutma



Spektrum 6.13. NiPc'e Ait DSC Spektrumu, İkinci Isıtma ve Soğutma

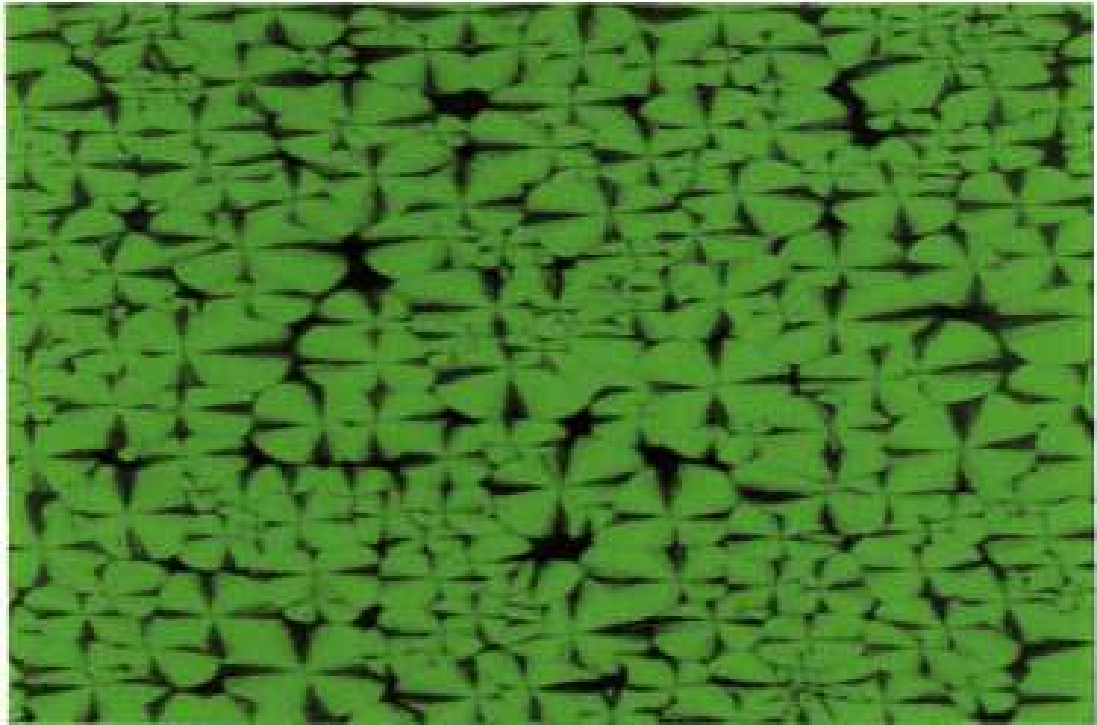
-25 ve 100 °C aralığında DSC (10 °C/dk ısıtma-soğutma hızı, 6.77 mg madde) ile yapılan ölçümde sadece izotropik sıvı geçiş sıcaklığı ve sıvı kristal geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında sıvı kristal özelliği gösteren NiPc bileşiği ilk ısıtıldığında 10 ile 30 °C arasında bir takım molekül düzenlenmeleri gerçekleştirmiş ve 40 °C sıvı kristalden izotrop hale geçmiştir. Soğutulduğunda 0 °C'de tekrar sıvı kristal hale geçmiştir (spektrum 6.12.). İkinci ısıtmada; 10 °C'de izotrop hale ve soğutulduğunda 0 °C sıvı kristal hale geçmektedir (spektrum 6.13.).

Tablo 6.1. NiPc'in DSC Sonuçları ve Entalpi Değerleri

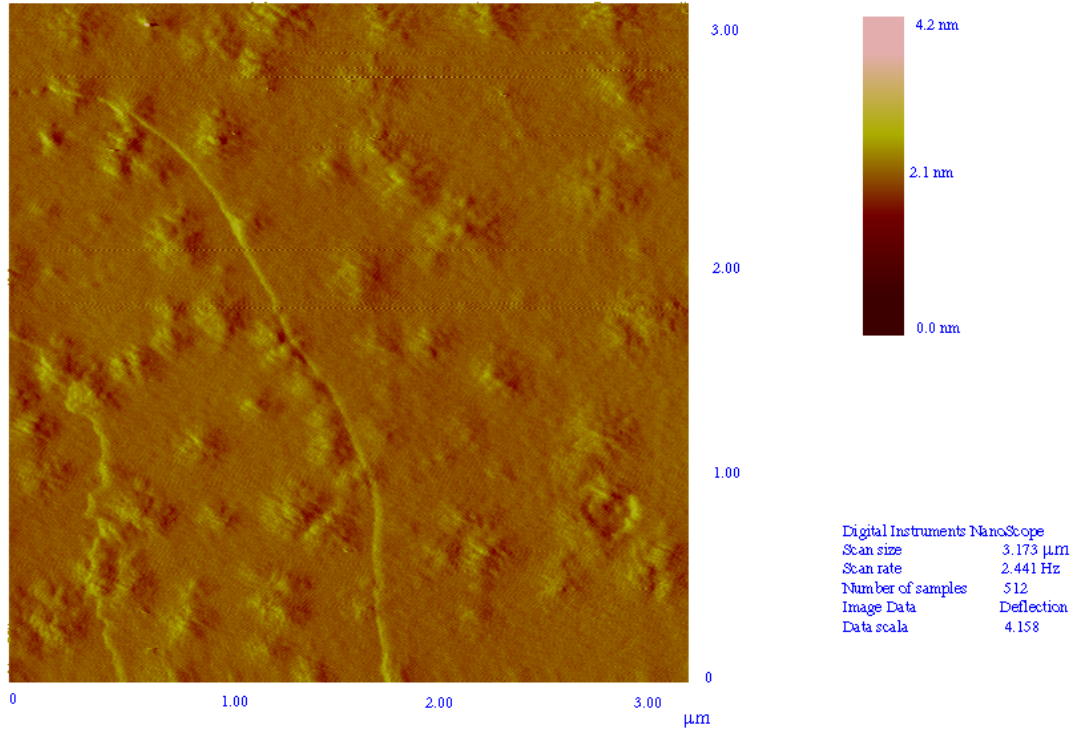
NiPc	Faz geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (kJ/mol)
Birinci ısıtma/soğutma	40 /0	-197 / 164
İkinci ısıtma/soğutma	10 /0	-162 / 164

6.7. NiPc'nin Polarize Mikroskop Altındaki Görünümü;

Oda koşullarında sıvı kristal özelliği gösteren NiPc film haline getirilip, 50 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılıp soğutulduktan sonra, bir gece 0 $^{\circ}\text{C}$ 'de bekletildiğinde moleküller düzenlenmektedirler. Fan şeklinde düzenlenen moleküllerin polarize mikroskop altındaki görünimleri şekil 6.2'de verilmiştir.

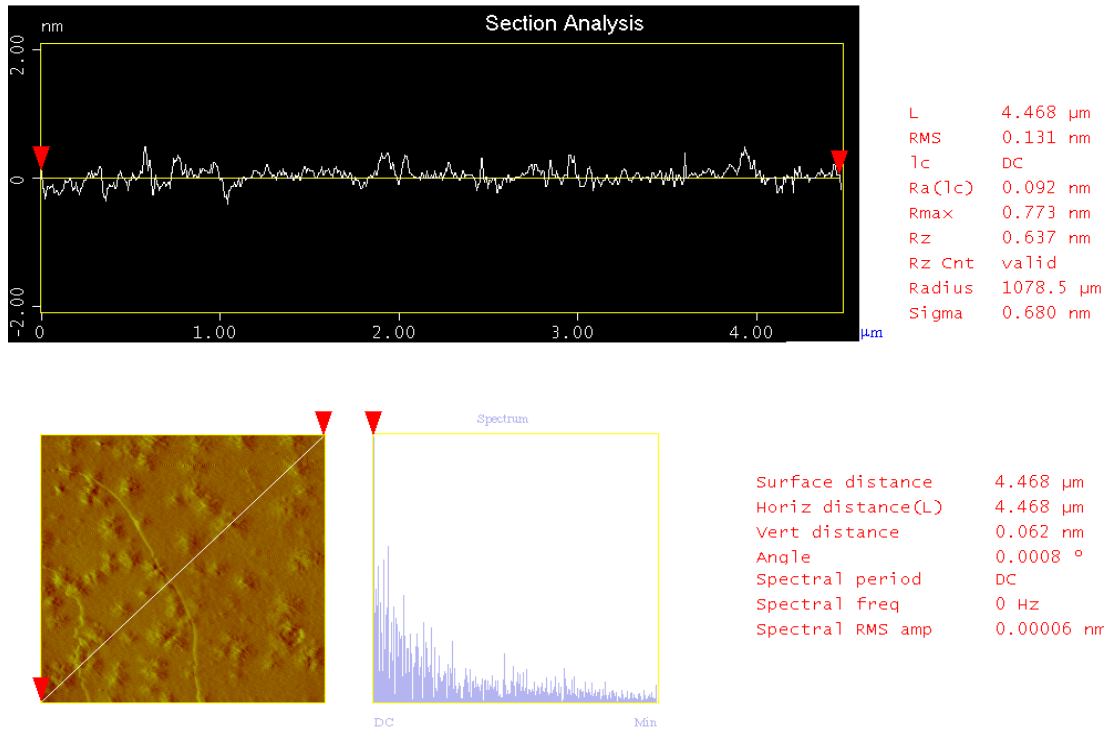
**Şekil 6.2.** Düzenlenmiş Sıvı Kristal NiPc Bileşiğinin Polarize Mikroskop Altındaki Görünümü

6.8. AFM Ölçüm Sonuçları

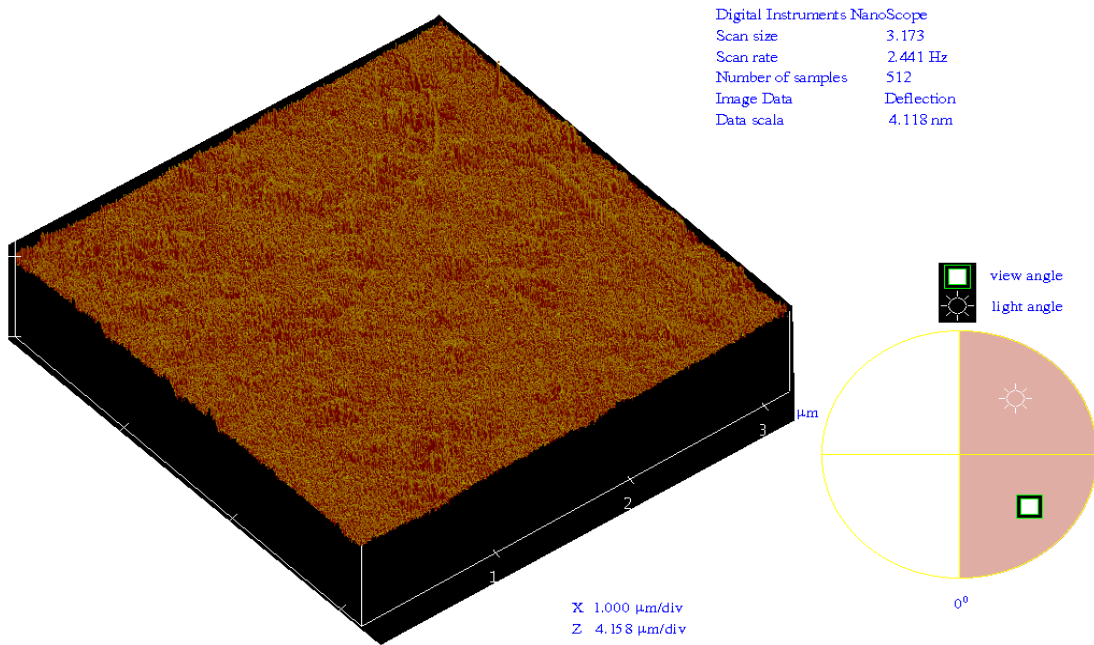


Şekil 6.3. Cam yüzeyine kaplanmış sol-jel ince filminin AFM’undaki görünümü

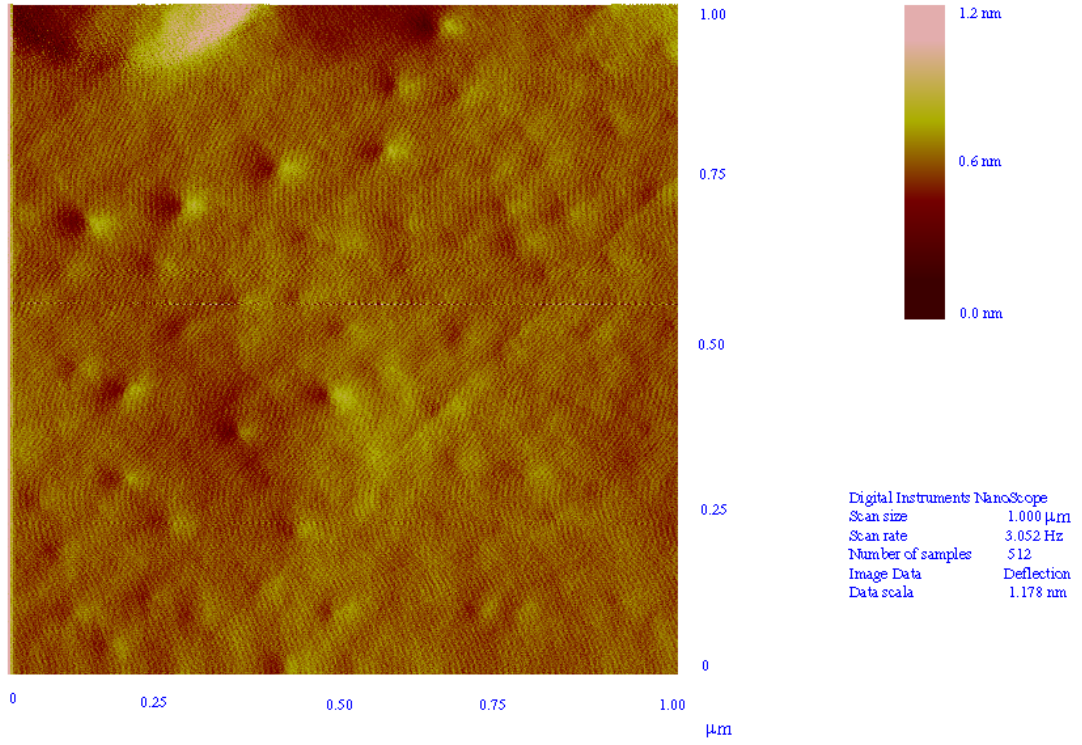
Şekil 6.3’de görüleceği gibi AFM’da $9 \mu\text{m}^2$ ’lik alanda tarama yapılmıştır. Şekildeki büyük resim yüzey morfolojisini, küçük skala ise filmin pürüzlüğünü göstermektedir. Filmin pürüzlüğü renklerle ifade edilmiştir. Film yüzeyinin ortalama pürüzlüğü 2,1 nm civarındadır.



Şekil 6.4. Cam Yüzeyine Kaplanmış Sol-jel İnce Filminin AFM’da Elde Edilen Yapı ve Seçilen Herhangi İki Nokta Arasında Yükselti Farklılıkları

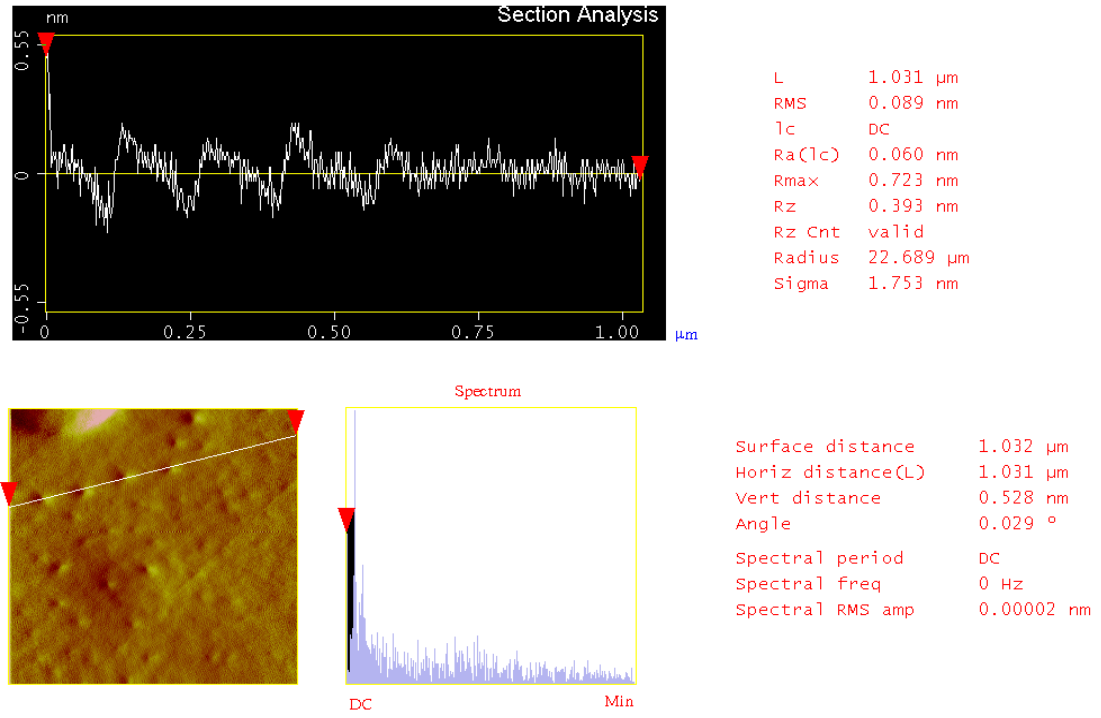


Şekil 6.5. Cam Yüzeyine Kaplanmış Sol-jel İnce Filminin AFM’ndaki Üç Boyutlu Görünümü

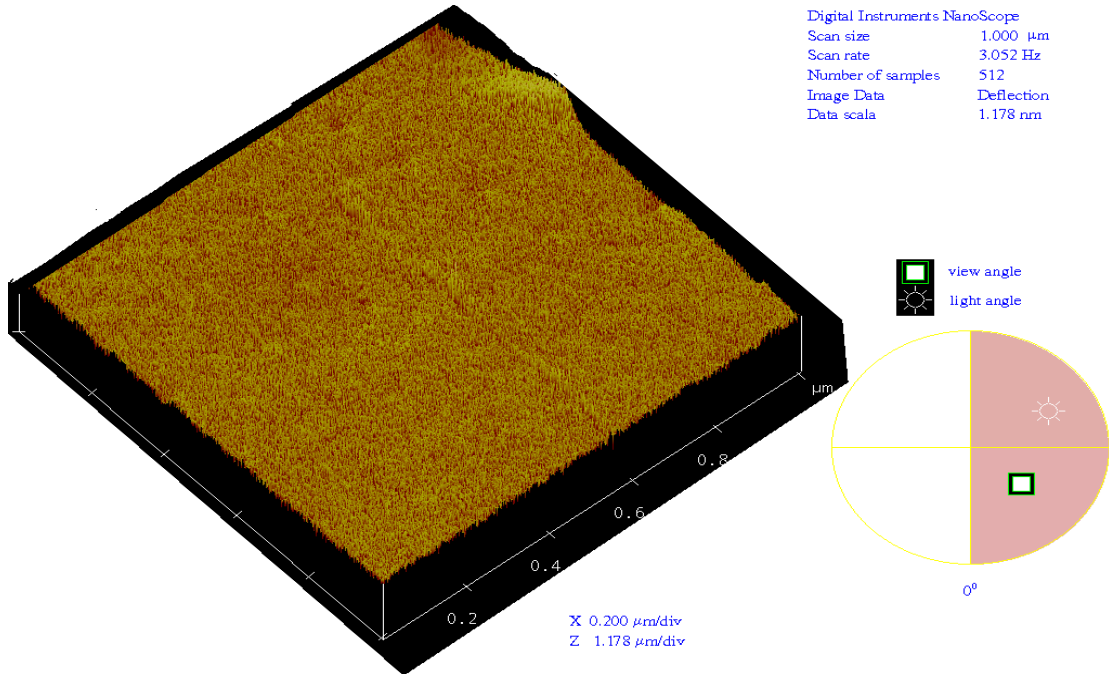


Şekil 6.6. Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPc Filminin AFM’ndeki Görünümü

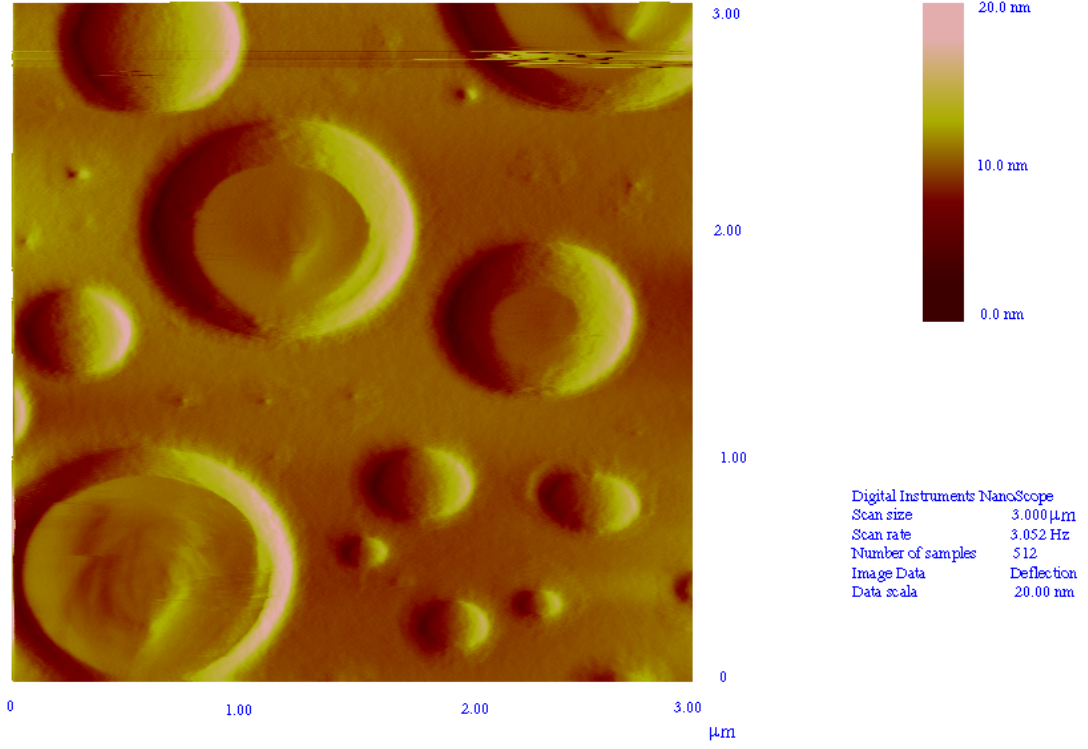
Şekil 6.6’da $1 \mu\text{m}^2$ ’lik alanda yapılan tarama verilmiştir. NiPc moleküllerinin oluşturdukları yığınlar görülmektedir. Oluşturulan filmin yüzeyinin ortalama pürüzlülüğü 0.7 nm civarındadır.



Şekil 6.7. Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPc Filminin AFM’da Elde Edilen Yapısı ve Seçilen Herhangi İki Nokta Arasında Yükselti Farklılıkları

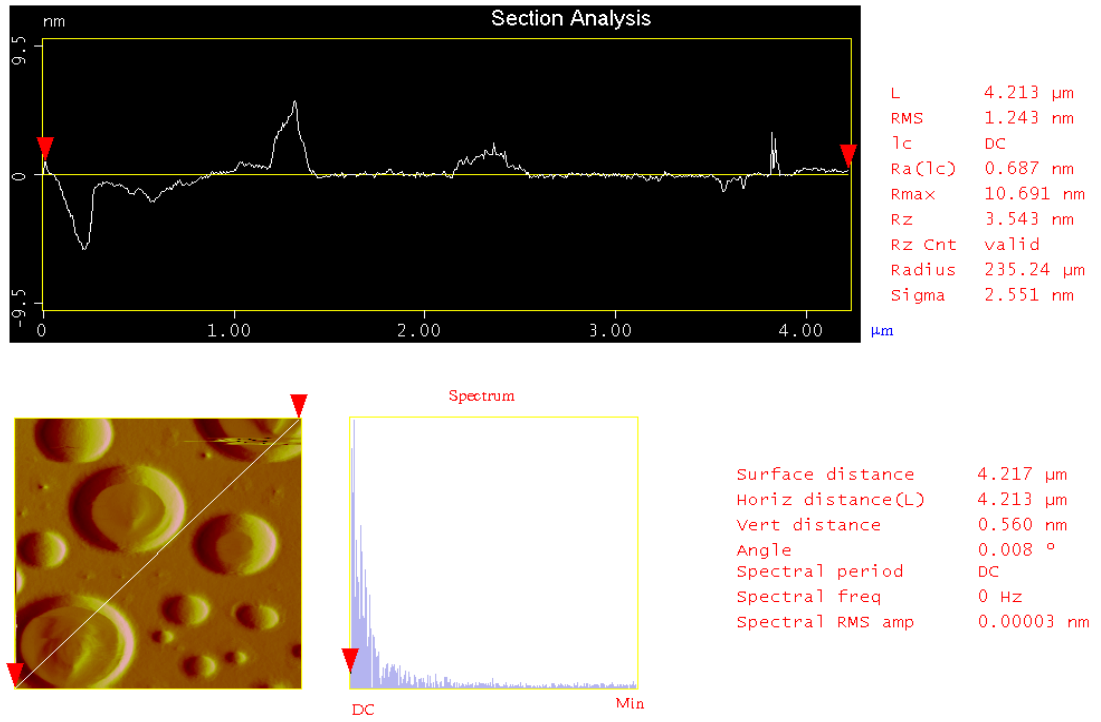


Şekil 6.8. Cam Yüzeyine Kaplanmış NiPc Filminin AFM’ndaki Üç Boyutlu Görünümü

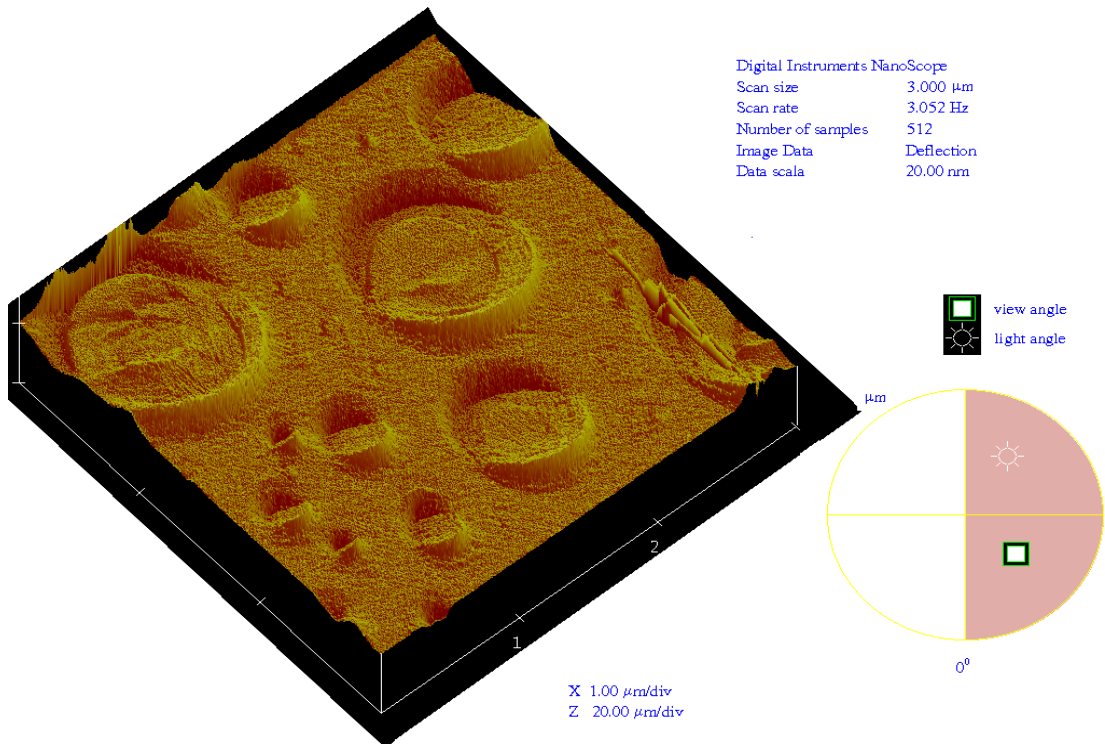


Şekil 6.9. Küttelece 5/1 SiO_2/NiPc Karışımından Oluşan Filmin AFM’undaki Görünümü

Şekil 6.9 ‘da $9 \mu\text{m}^2$ ’lik alanda yapılan tarama verilmiştir. Film yüzeyinin ortalama pürüzlülüğü 11 nm civarındadır. Şekil 6.9’da NiPc moleküllerinin sol-jel matriksi içerisinde oluşturdukları yığınlar görülmektedir. Oluşturulan yığınların boyutları oldukça değişkendir.



Şekil 6.10. Kütlece 5/1 SiO₂/NiPc Karışımından Oluşan Filmin AFM’da Elde Edilen Yapısı ve Seçilen Herhangi İki Nokta Arasında Yükselti Farklılıkları



Şekil 6.11. Kütlece 5/1 SiO₂/NiPc Karışımından Oluşan Filmin AFM’ndaki Üç Boyutlu Görünümü,

6.9. Sensör Ölçüm Sonuçları

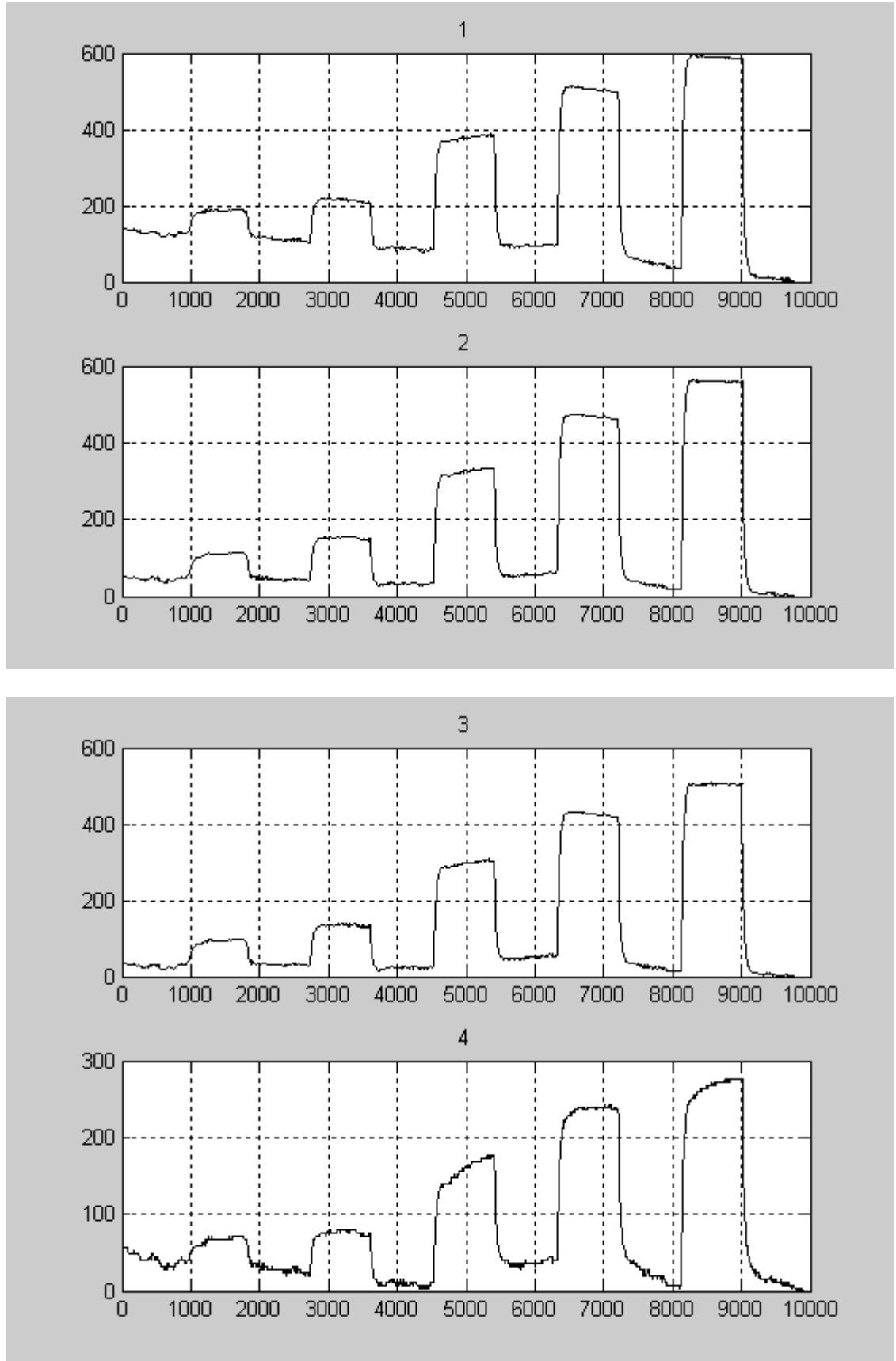
Bütün kuartzların iki yüzeyinde toplam 20 KHz'lik bir frekans farkı oluşacak şekilde jetsprey yöntemi ile kaplandı. Saf Pc, sol-jel ve sol-jel Pc hibrit filmleri oluşturuldu. Filmlerin numaralandırılması tablo 6.2'de verilmiştir.

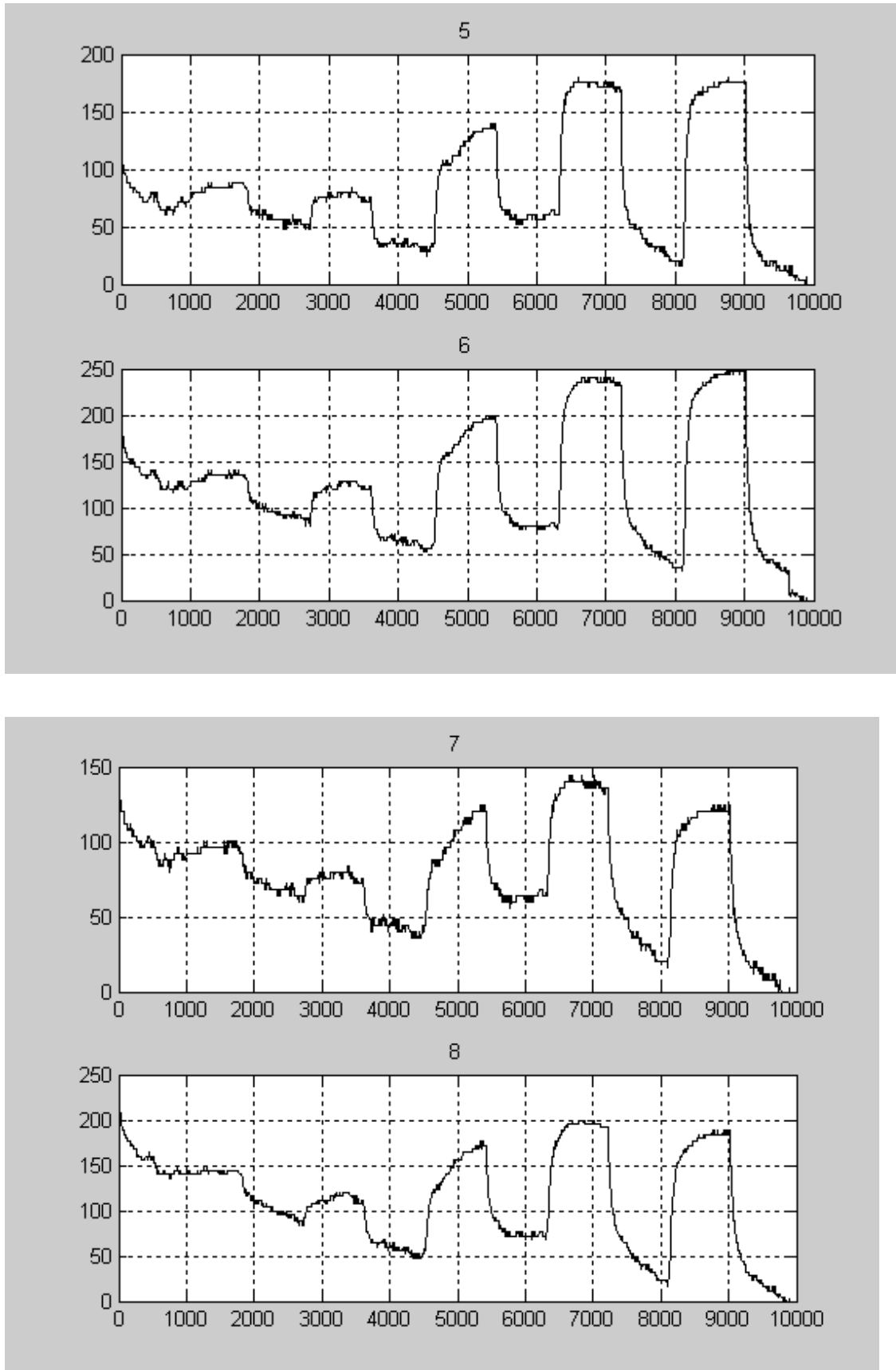
Tablo 6.2 Kuartzların Numaralandırılması

Numara	Kuartz yüzeyinde oluşturulan film
1	Saf Pc (Sıvı Kristal)
2	Saf Pc (Sıvı)
3	Saf Pc (Sıvı)
4	Kütlece 1/1 Pc/SiO ₂
5	Kütlece 1/5 Pc/SiO ₂
6	Kütlece 1/10 Pc/SiO ₂
7	Kütlece 1/50 Pc/SiO ₂
8	Sol-jel (SiO ₂)

2 ve 3 numaralı kuartzlar etüvde 70 °C'de 1 saat ısıtıldı ve kademeli olarak oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, -10 °C'de 2 saat bekletildi. Saf sol-jel (8) ve sol-jel Pc hibrit filmleri ile kaplı kuartzlar (4, 5, 6, 7) etüvde 110 °C'de 1 saat ısıtıldı. Bu filmlerin diklorometan, etanol ve benzen verdikleri sensör tepkileri sırasıyla grafik 6.1, 6.2 ve 6.3'te verilmiştir. Grafiklerde dikey eksen frekans farkını (Δf , Hz) ve yatay eksen ise zamanı (t, sn) belirtmektedir. Benzen ve diklorometan için; 1000, 2000, 5000, 7500 ve 10000 ppm, etanol için; 1000, 2000, 3000, 4000 ppm konsantrasyonda çalışılmıştır.

6.9.1. Dikolorometan'ın Sensör Tepkileri



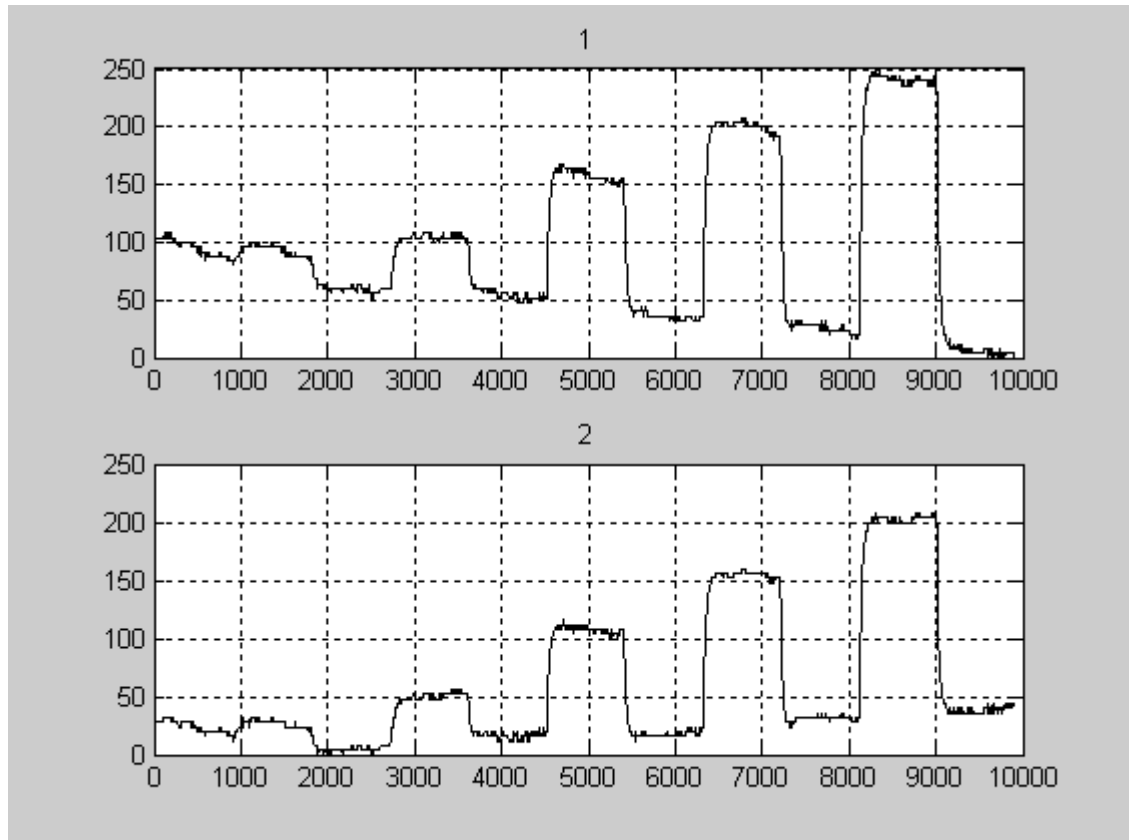


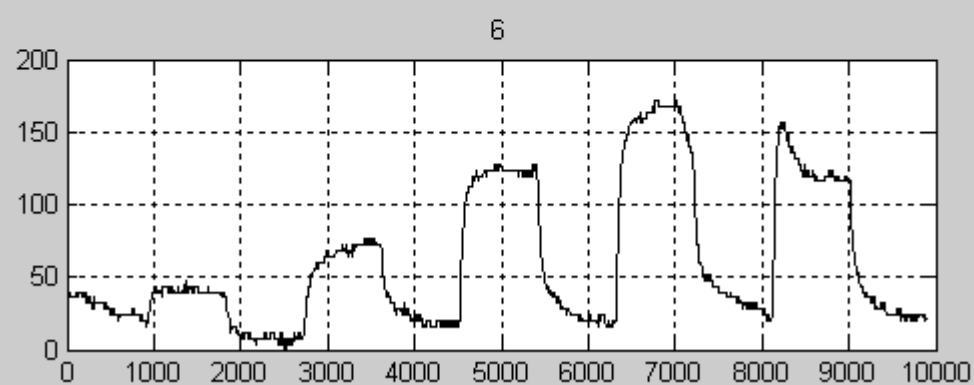
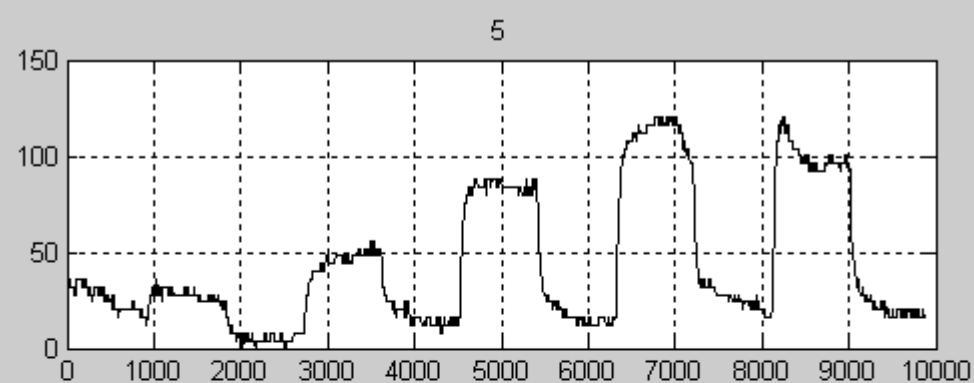
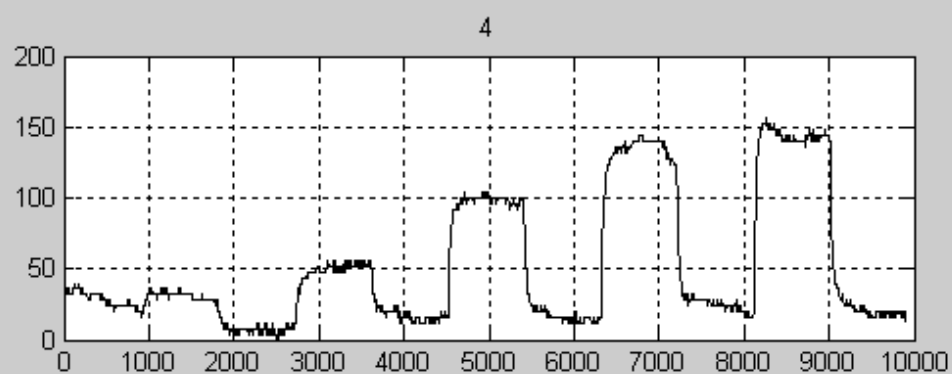
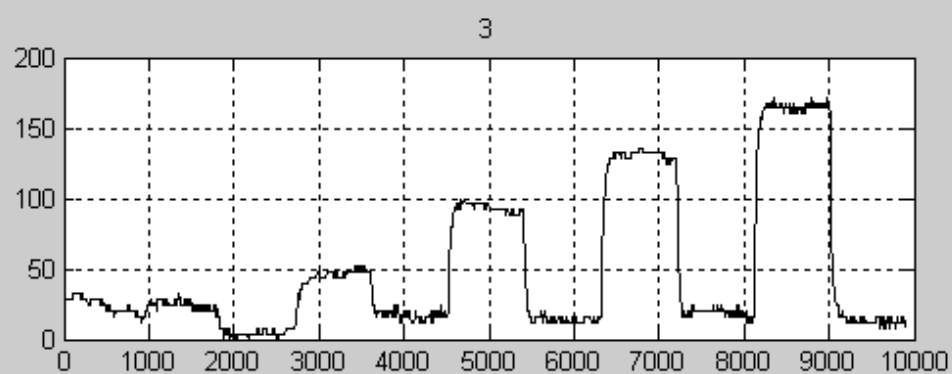
Grafik 6.1. Tablo 6.2’de yer alan algılayıcı filmlerin CH_2Cl_2 ’ye karşı sensör tepkileri

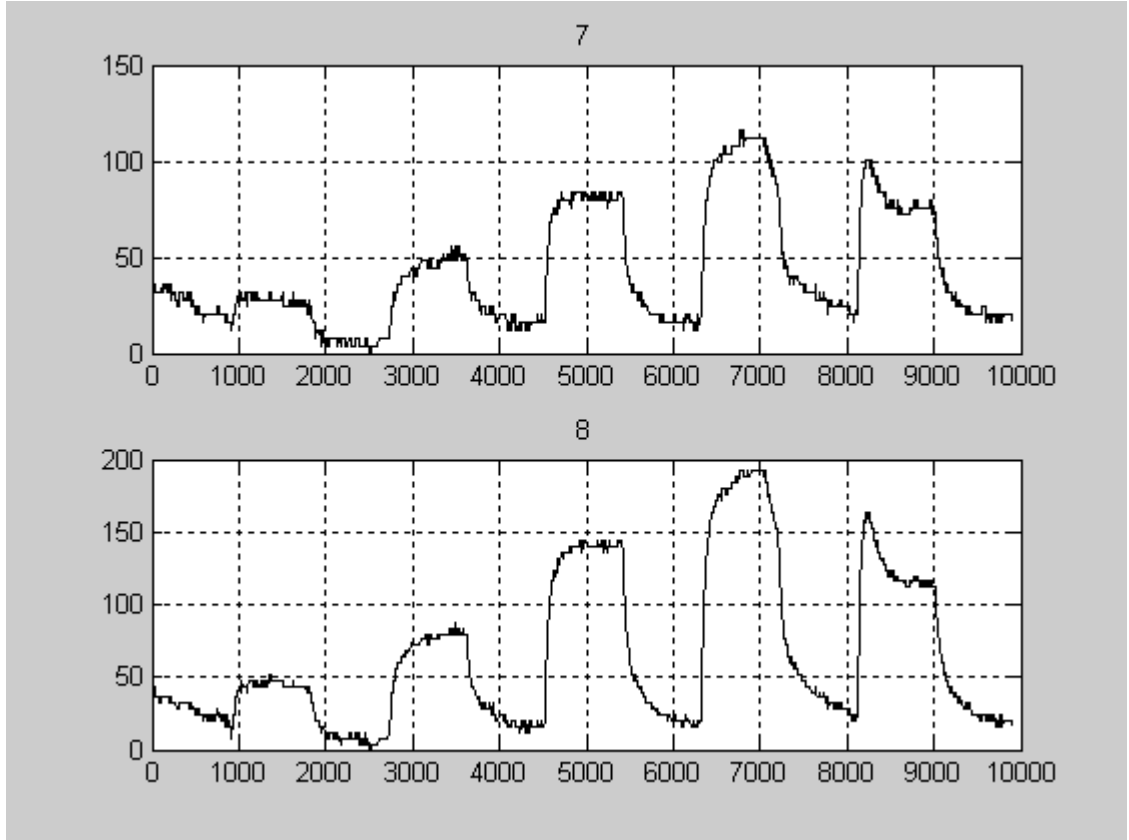
Grafikler incelendiğinde en yüksek tepkiyi sıvı kristal halde bulunan ftalosiyanimler vermiştir (Kuartz 1). DSC ölçüm sonuçlarına bakıldığında ikinci ısıtma işleminden sonra 10°C 'de ftalosiyanimlerin sıvı kristal halden sıvı hale geçtikleri görülmektedir. İlk ısıtmalarında ise 40°C 'de sıvı kristalden sıvı hale geçmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen sensör ölçümleri esnasında 1 numaralı kuartzda bulunan Pc molekülleri sıvı kristal halde iken, 2 ve 3 numaralı kuartzlardaki Pc molekülleri sıvı halde bulunmaktadır.

Saf sol-jel filmi (8) ftalosiyanimlere nazaran daha düşük tepki vermiştir. Belirli bir düzende olmasa da sol-jel matriksi içerisindeki Pc oranı azaldıkça bu filmlerin verdikleri sensör tepkileri de azalmaktadır. Bu ise sol-jel matriksleri içerisine düzensiz bir şekilde yerleşen ftalosiyanimlerin çözücü buharlarıyla etkileşememesinden kaynaklanmaktadır.

6.9.2. Benzen'in Sensör Tepkileri



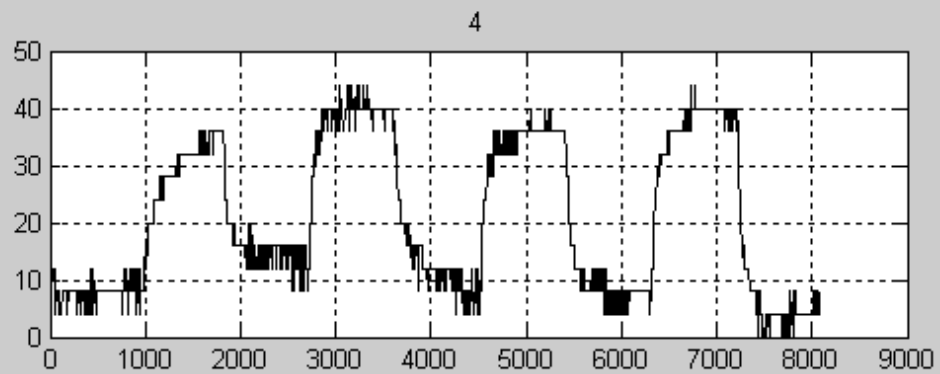
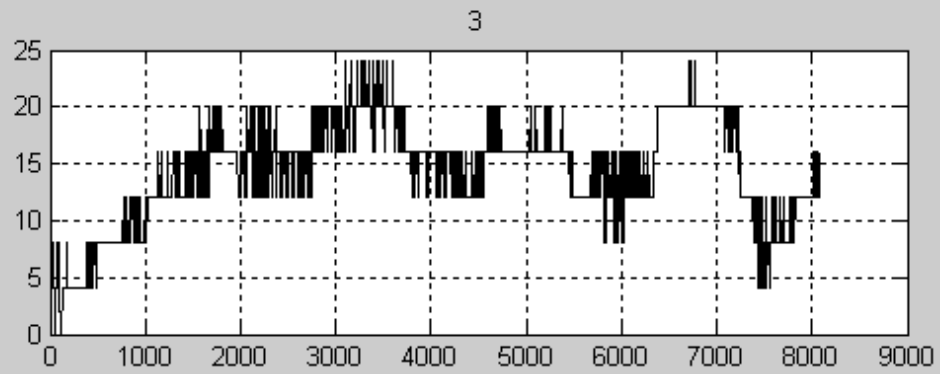
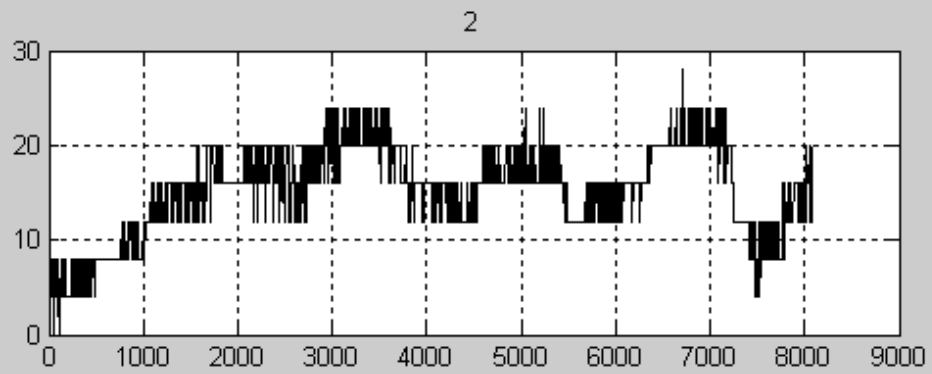
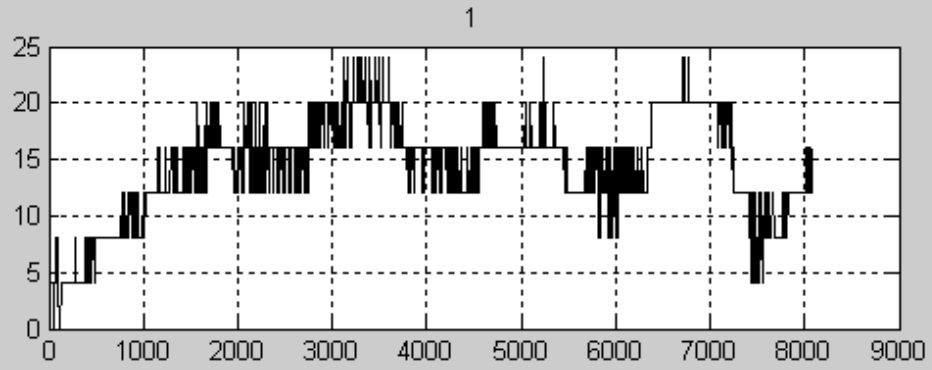


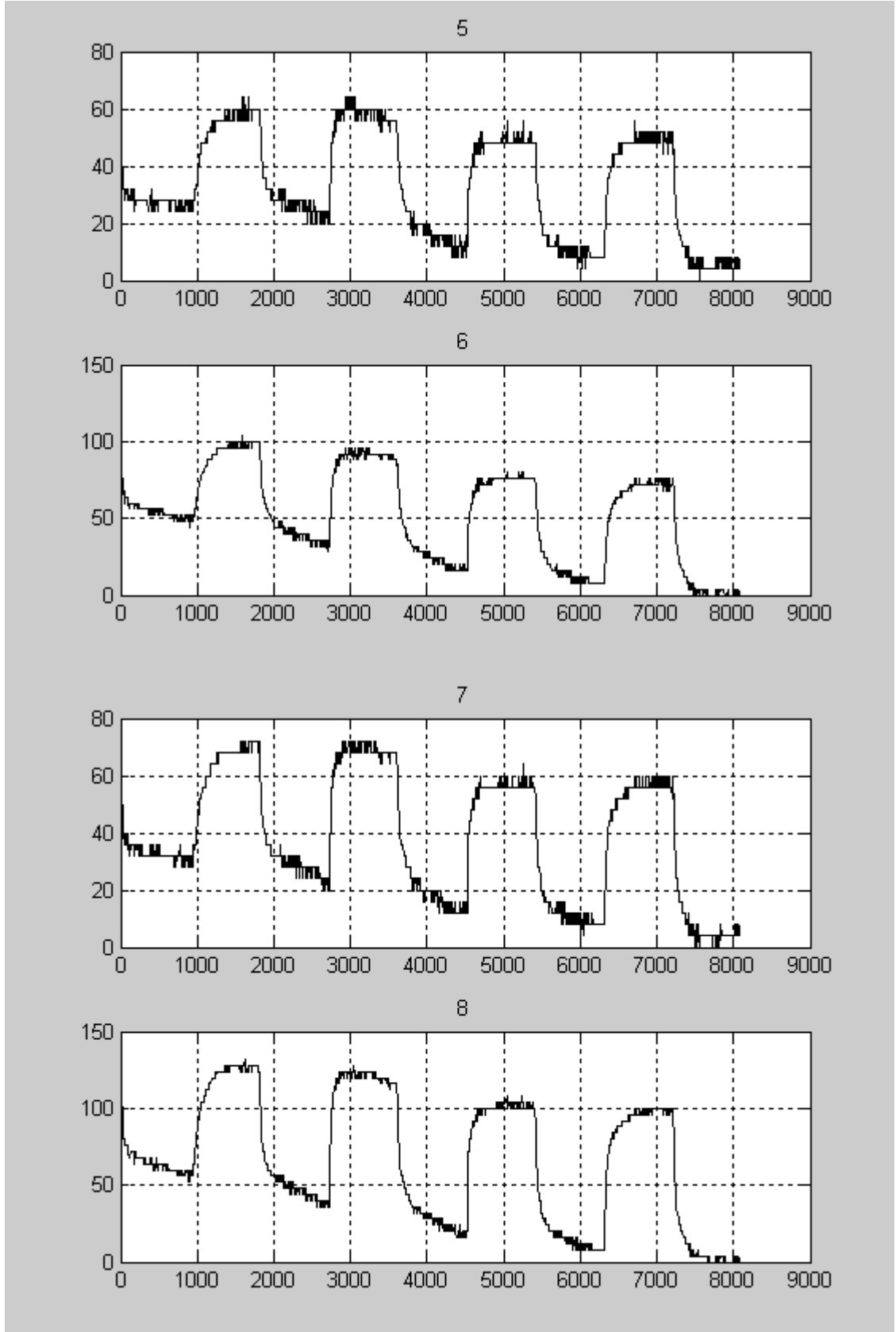


Grafik 6.2. Tablo 6.2’de yer alan algılayıcı filmlerin benzene karşı sensör tepkileri

Saf Pc (1) ve sol-jel filmi (8) birbirine yakın tepkiler vermişlerdir. Diklorometanın sensör tepkisinde görülen benzer davranış 1, 2 ve 3 numaralı filmlerde yine gözlenmiştir. Saf sol-jel ve hibrit filmler, saf ftalosiyanimlere nazaran daha düzensiz tepkiler vermiştir. Belirli bir konsantrasyondan sonra benzen buharları sol-jel filmlerinin yapılarını bozmaktadır. Hibrit filmlerinin kütlece oranlarının değişmesi, sensör tepkilerine orantılı bir şekilde yansımamıştır.

6.9.3. Etanol'un Sensör Tepkileri

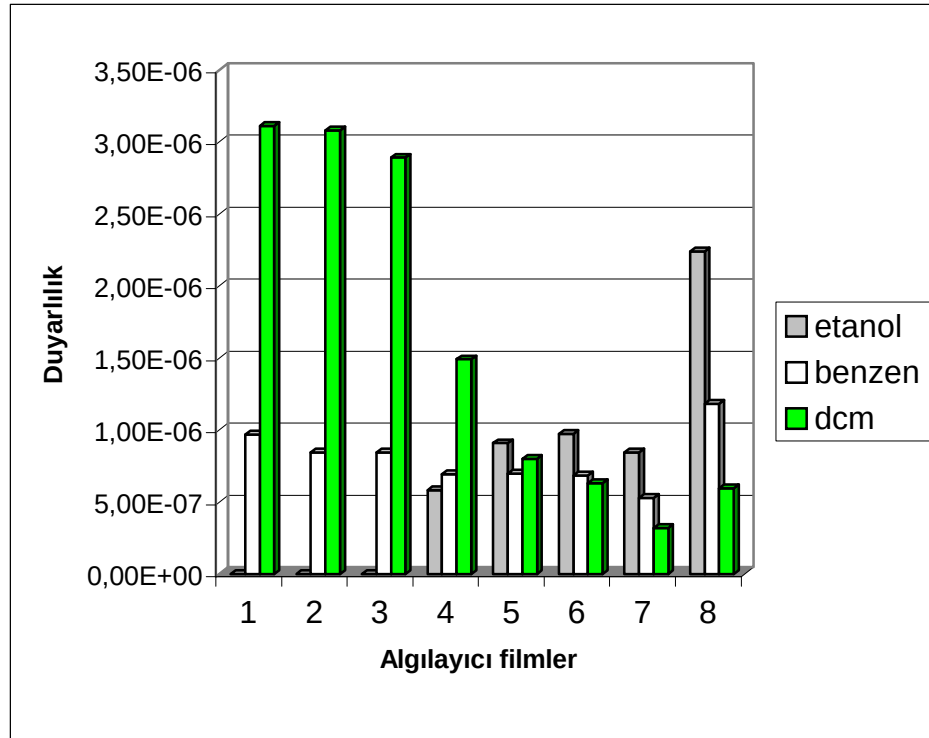




Grafik 6.3. Tablo 6.2’de yer alan algılayıcı filmlerin etanola karşı sensör tepkileri

Etanolun sensör tepkileri incelendiğinde saf ftalosiyanınların çok az bir tepki verdikleri görülmektedir (1, 2, 3). Hibrit filmdeki SiO_2 oranı arttıkça etonole olan sensör tepkileri de artmaktadır (4, 5, 6, 7). En iyi tepkiyi saf sol-jel filmi vermiştir.

Yapılan duyarlılık hesaplamalarında algılayıcı filmlerin verdikleri sensör tepkileri karşılaştırmalı olarak daha net ortaya çıkmaktadır (grafik 6.4).



Grafik 6.4. Sensör Dizisinin Algılayıcı Filmlere Duyarlılığı

Grafik 6.4'te görüleceği gibi saf Pc'ler en iyi diklorometana tepki verirken, en kötü tepkiyi etanola vermiştir. Diklorometandaki klor atomlarında bulunan ortaklanmamış elektronların çokluğu analit duyarlı moleküller ile iyonik etkileşimi arttırmaktadır. Ayrıca zayıfta olsa hidrojen bağları oluşturabilmektedir. Bu da daha iyi sensör tepkilerini vermektedir. NiPc molekülleri etanolde çözünmemektedir. Çözünme olayının temeli çözücü ve çözünen moleküller arasındaki etkileşimdir. Pc molekülleri etanolde çözünmediklerinden, sensör tepkileri de oldukça düşük ve düzensizdir. Sol-jel matriksinde bulunan oksijen bolluğu ve $-\text{OH}$ grupları ile iyonik etkileşim ve hidrojen bağı oluşumundan dolayı etanol daha iyi sensör tepkileri vermiştir. Benzen sol-jel ve ftalosiyanın filmlerine benzer duyarlılığı göstermiştir. Diklorometan, etanol gibi doymuş organik çözücüler ağırlıklı olarak ftalosiyanın

sübstitüe gruplarıyla etkileşmektedir. Benzende bulunan π bağları, konjuge ftalosiyanin halkası ile π - π etkileşimine girerek sensör tepkisi oluşturmuştur.

Sonuç olarak sentezlenen NiPc sol-jel matriksi içerisine yerleştirilmiş ve NiPc'nin spektroskopik özelliklerini koruduğu saptanmıştır. AFM ölçümlerinde Pc'lerin sol-jel matriksi içerisinde yığınlar oluşturduğu belirlenmiştir. Sensör ölçümlerine hibrit filmlerin iyi tepkiler vermediği belirlenmiştir. Farklı ftalosiyanin ve metal alkolattan çıkılarak değişik hibrit filmler oluşturulup, daha iyi sensör dizileri elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- 1- Linstead R.P., *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 1933: 465.
- 2- De Diesbach H. ve von der Weid E. *Helvetica Chimica Acta*, 1927; 10: 886.
- 3- Linstead R.P. *Journal of the American Chemical Society*, 1934: 1016.
- 4- Linstead R.P. ve Lowe A.R. *Journal of the American Chemical Society*, 1934: 1031.
- 5- Robertson I.M. *Journal of the American Chemical Society*, 1935: 615.
- 6- Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 20 Phthalocyanines, 1992:213.
- 7- Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
- 8- Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, 1993.
- 9- Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, 1993.
- 10- Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996.
- 11- Hanack M. ve Lang M. *Advanced Materials*, 1994: 6; 819.
- 12- Hanack M. ve Lang M. *Chemtracts* 1995: 8; 131.
- 13- Hanack M., Datz A., Fay R., Keppeler U., Koch J., Metz J., Metzger M., Schneider O. Ve Schulce H.-J. *Handbook of Conducting Polymers*, 1989, Skotheim.
- 14- Schulz H., Lehmann H., Rein M. ve Hanack M. *Structure Bonding*, 1991: 74; 41
- 15- Davies J.E.D., MacNicol D.D. ve Vögtle F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, Vol.9., Pergamon: Oxford, 1996: 283.

- 16- Nalwa H.S. ve Shirk J.S. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 4, 79.
- 17- Casstevens M.K., Samoc M., Pflieger J. ve Prasad P.N. *J.Chem.Phys.*, 1990: 92; 2019.
- 18- Simon J., Bassoul P. ve Norvez S. *New Journal of Chem.*, 1989; 13; 13.
- 19- Van der pol J.F., Neeleman E., Zwwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J. *Liquid Crystals*, 1989: 6; 577.
- 20- Simon J. ve Sirlin C. *Pure Appllied Chemistry*, 1989: 61; 1625.
- 21- Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. *Liquid Crystals* 1993: 15; 709.
- 22- Simon J. ve Andre J.-J. *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 1985: 73.
- 23- Gregory P. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 1991:59.
- 24- Kuder J.E. *Journal of Imaging Science*, 1998: 32; 51.
- 25- Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A.D., Mantareva V.N. ve Krastev K.K. *Photochemistry and Photobiology B*, 1993:21; 155.
- 26- Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. *Pure Appllied Chemistry*, 1986: 58; 1467.
- 27- Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I. *Journal of Physic Chemistry*, 1991: 95; 1745.
- 28- Wöhrle D. ve Meissner D. *Advanced. Materials*, 1991: 3; 129.
- 29- Takano S., Enokida T. ve Kambata A. *Chemical Letters*, 1984: 2037.
- 30- Law K.-Y. *Chemical Reviews*, 1993: 93; 449.
- 31- Battenberg A., Breidt V.F. ve Vahrenkamp H. *Sensors and Actuators B*, 1996: 30; 29.
- 32- Collins R.A. ve Mohamed K.A.. *J. Phys. D*, 1998: 21; 154.
- 33- Hench L.L. ve West K.J., *Chem. Rev.* 1990: 90; 33-72

- 34- Ebelmen M. *Ann. Chimie Phys.*, 1846: 16; 129
- 35- Deng H.H., Lu Z.H., Shen Y.C., Mao H.F., Xu H. *J. Chem. Phys.* 1998: 231; 95.
- 36- Blanco E., Narayano Rao D., Aranda F.J., Rao D.V.G.L.N., Tripathy S., Akkara J.A., Litran R., Ramirazdelsolar M., *J.Appl.Phys.* 1998: 83; 3441.
- 37- Peppas N.A., Langer R., *Science* 1994: 263; 1715.
- 38- Ingersoll C.M., Bright F.V., *Chemtech* 1997: 27; 26-31
- 39- Rella R., Eizzo A., Licciulli A., Siciliano P., Troisi L., Valli L., *Matariels Science and Engineering C* 2002: 22; 439-443
- 40- Guo Y., Guadalupe A.R., *Sensor and Actuators B* 1998: 46; 213-219
- 41- Hongbing Z., Minquan W., Wenzhe C., Guanghui L., *Optical Materials* 2003; 24; 377-382
- 42- Sorokin A.B., Buisson P., Pierre A.C., *Microporous and Mesoporous Materials* 2001: 46 ;87-98
- 43- Mangemation S., Sorokin A.B. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2001: 5; 674-680
- 44- Sorokin A.B., Tuel A., *Catalysis Today*, 2000: 57;45–59
- 45- Schubert U., Lorenz A., Kundo N., Stuchinskaya T., Gogina L., Salanov A., Zaikovskii V., Maizlish V. ve Shaposhnikov G.P., *Chem. Ber./ Recueil* 1997: 130; 1585-1589
- 46- Braun A. ve Tcherniac J. *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 1907: 40; 2709.
- 47- Linstead R.P. *Journal of the American Chemical Society*, 1934: 1016.
- 48- Byrne G.T., Linstead R.P. ve Lowe A.R. *Journal of the American Chemical Society*, 1934: 1017.
- 49- Anderson J.S., Bradbrook E.F., Cook A.H. ve Linstead R.P *Journal of the American Chemical Society*, 1938: 1151.
- 50- Linstead R.P. *Ber. Disch. Chem. Ges. A*, 1939: 72; 93.

- 51-Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Guillaud G. ve Maitrot M., *Journal of the American Chemical Society*, 1987: 109; 5119.
- 52-Lever A.B.P., *Adv. Inorganic Radiochemistry*, 1965: 7.
- 53-Cariati F., Galizzioli D., Morazzoni F. Ve Busetto C., *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions I*, 1975: 556.
- 54-Ghosez P., Cote R., Gastonguay L., Veilleux G., Denes G.ve Dodelet J.P. *Chemistry of Materials*, 1993: 5; 1581.
- 55-Wynne K.J. *Inorganic Chemistry*, 1984: 23; 4658.
- 56-Lowery M.K., Starshak A.J., Esposito J.N., Krueger P.C. ve Kenney M.E. *Inorganic Chemistry*, 1965: 118., 7197.
- 57-Joyner R.D. ve Kenney M.E. *Inorganic Chemistry*, 1962: 1; 236.
- 58-Krueger C. ve Kenney, M.E. *Journal of Organic Chemistry*, 1963:28; 3379.
- 59-Wheeler B.E., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schecthtman L.A., Dinniny D.R., Kenney M.E. *Journal of the American Chemical Society*, 1984:106; 7404.
- 60-Ford W.E., Rodgers M.A.J., Rihter B.D., Kenney M.E. *Inorganic Chemistry*, 1992: 31; 3371.
- 61-Kimura, M., Wada, K., Iwashima, Y., Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H. and Nagao Kobayashi, N. *Chem. Commun.*, 2003: 2504–2505
- 62-Pawlowski G. ve Hanack M. *Synthesis*, 1980: 287-289
- 63-Wöhrle D., Meyer G. ve Wahl B. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*, 1980: 181; 2127
- 64-Wöhrle D. Ve Preussner E., *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry and Physics*, 1985: 186; 2189.
- 65-Dulog L. ve Gittinger A., *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry*, 1993: 194; 394
- 66-McKeown N.B. ve Cook M.J. *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1990: 1169.

- 67-Cambridge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown N.B. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1991: 3053.
- 68-Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. ve Harrison K.J. *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1988: 2453.
- 69-Sander S. *Die Chemie*, 1942: 55; 255.
- 70-Gaspard S., Maillard P.H. *Tetrahedron*, 1987: 43; 1083.
- 71-Dörscher B., Pries R. ve Gunsser W. *Org. Magn. Reson*, 1984: 22; 658.
- 72-Hurley T.J., Robinson M.A. ve Trotz S.I. *Inorg. Chem.*, 1967: 6; 389.
- 73-Yang C.H. ve Chang C. *Journal of the American Chemical Society, Trans*, 1982: 2539.
- 74-Leznoff C.C., Greenberg S., Khouw B. ve Lever A.B.P. *Can.J.Chem.*, 1987: 65; 1705.
- 75-Rodriguez-Morgade S. ve Hanack M. *Chem.Eur.J.*, 1997:3; 1042.
- 76-Leznoff C.C., Hu M., Mc Arthur C.R., Qin Y., ve van Lier JE. *Can.J.Chem.*, 1994: 72; 1990.
- 77-Tomoda A., Saito S., Ogawa S. ve Shiharishi S. *Chem.Lett.*, 1980: 1277.
- 78-Tomoda A., Saito S., Shiharishi S. *Chem.Lett.*, 1983: 313.
- 79-Leznoff C.C., Hu M. ve Nolan K.J.M. *Journal of the American Chemical Society*, 1996: 1245.
- 80-Hanack M., Renz G., Strahle J. ve Sichmid S. *Journal of Organic Chemistry* 1991: 56; 3501.
- 81-Barrett P.A., Dent E.C. ve Linstead R.P., *J. Chem. Soc.*, 1936; 1719.
- 82-Byrne G.T., Linstead R.P. and Lowe A.R., *J. Chem. Soc.*, 1934; 1017.
- 83-Lawton E.A., *J.Phys.Chem.*, 62, 1958, 384.
- 84-Kobayashi N., Ogata H., Nonaka N. and Luk'yanets E.A. *Chem. Eur. J.* 2003: 9; 5123- 5134
- 85-McKeown N.B., *Pthalocyanine Materials Synnthesis, Structure and Function*, Cambridge Unv.Press, New York ,1998

- 86- Sielcken O.E., van de Kuil.L.A., Schoonman J. ve Nolte J.M., *J.Am.Chem. Soc.* 1990. 112; 8
- 87- Vartanyan A.T., *Zh.Fiz. Khim.*, 1948: 22; 769.
- 88- Heilmeyer G.H. ve Harrison E. *Phys. Rev.* 1963: 132; 2010
- 89- Kaufhold J. ve Hauffe K., *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 1965: 69; 168
- 90- Simon J.ve Andre J.J., *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin 1985: 112-116
- 91- Van Oirschor G.J., Van Leeuwen D., Medema J., *Electroanal. Chem.*, 1972: 37; 373
- 92- Van Ewyk R.L., Chadwick A.W. ve Hill C.S.A., *J.Chem.Soc. Faraday Trans.I.* 1984: 76; 2194
- 93- Miasik J.J., Hooper A. ve Tofield B.C. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.I.* 1986: 82; 1117
- 94- Buttry D.A., Ward M.D., *Sens. Actuators B.* 1993: 15; 32-37
- 95- Han D. S., Lee Y-J., Kim J.S., Kim E., *Synthetic Metals* 2001: 117; 203-205
- 96- Xia H., Nogami M. *Optical Materials* 2000: 1; 93-98
- 97- Ribeiro A.O., Biazotto J.C., Serra, O.A., *Journal of Non-Crystalline Solids* 2000. 273; 198-202.
- 98- Hongbing Z., Chen W., Wang M., *Materials Science* 2003: 57; 1108-112
- 99- Puccetti G. Ve Leblanc R.M., *Journal of Non-Crystalline Solids* 1999: 258; 57-69
- 100- Maruszewski K., Czernicki L., Wacławek W., Strek W., *Journal of Molecular Structure* 1997: 404; 141-145
- 101- Reinitzer F., *Monatsh.Chem.*, 1888: 9; 421. An English translation was published in *Liq.Cryst.*, 1989: 5; 7
- 102- Lehmann O., *Zs.Phys.Chem.*, 1890: 5; 427
- 103- Gattermann L. and Ritschke A., *Ber.Deutsch.Chem.Ges.*, 1890: 23; 1738

- 104- Brown G. and Wolken J., *Liquid Crystals and Biological Structure*, 1979:1-4; 1-55
- 105- Stegemeyer H., *Liquid Crystals.*, Steinkopff Darmstadt, Springer New York, (1994).
- 106- Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V., *Handbook of liquid crystals Low Molecular weight liquid crystals II*, vol.2B., Wiley-VCH New York, (1998)
- 107- Sanchez C.ve Livage J., *New J. Chem.*, 1990: 14; 513
- 108- Ostwald, W.Z., *Phys.Chem.*, 1897: 27; 365
- 109- Rayleigh L., *Philos. Mag.*, 1919: 38; 738
- 110- Geffcken, W. and Berger, E. *Reichspatentamt* 736411 ;1943
- 111- Schroeder, H. *Phys. Of Thin Films*, 1969; 5; 87-141
- 112- Klein, L.C. *Sol-Gel Technology for Thin Flms, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes* 1988, New Jersey
- 113- Mackenzie J.D., *J. Non-Crys. Solids*, 1988: 100; 162-168
- 114- Sanchez C.ve Ribot F., *New J. Chem.*,1994:18;1007-1047
- 115- Schubert U., Husing N. ve Lorenz A., *Chem. Mater.*, 1995; 2010-2027
- 116- Nabavi M., Doeuff, D., Sanchez C. ve Livage J., *J. Non-Crys. Solids*, 1990: 121; 31-34
- 117- Schmidt H., *J. Non-Crys. Solids*, 1988: 100; 51-64
- 118- Guglielmi M., *Sol-Gel Science And Technology*, 1997: 8; 443-449
- 119- Tabata K., Fujii Y., Asami H., Minaminozo H. and Yamamoto S., *Shinagawa Giho*, 1986: 30; 101-110
- 120- Strehlow P. ve Schmidt H., *Eur. Pat. Appl. EP. 294830*, 13pp ,1988
- 121- Yoldaş B.E., *Amer.Ceram. Soc., Bull.*, 1975: 53(3); 289-290
- 122- Hutter F., Schmidt H. ve Scholze H., *J.Non-Cryst. Solids*. 1986: 82; 373-377
- 123- Bullot J., Cordier P., Gallais O., Gauthier M. ve Livage J., *Phys. Status Solid A*. 1981: 68(2); 357-361
- 124- Yoldaş B.E. *J.Mater. Res.* 1990: 5; 1157

- 125- Sarussi L., Blum J. ve Avnir D., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000: 19; 17-22
- 126- Sanchez C., B. Lebeau., Ribot F. ve In M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000: 19; 31-38
- 127- Armon R. ve Zolkov C.H., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2000: 19; 95-100
- 128- Fennouh S., Guyon S., Livage J. ve Roux C., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000: 19; 647-649
- 129- McDonagh C., Sheridan F., Butler T., MacCarith B.D., *J.Non-Crystalline Solids* 1996; 194; 72-77
- 130- Zusman R., Rottman C., Ottolenghi M., Avnir D. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1990; 122; 107-109
- 131- Ellerby L.M., Nishida C.R., Nishida F., Yamanaka S.A., Dunn B., Valentine J.S. ve Zink J.I., *Science* 1992; 255; 1113-1115
- 132- Wang R., Narang U., Prasad P.N. ve Bright F.V., *Anal. Chem.*, 1993; 65; 2671
- 133- Segal D., *J. Mater. Chem.*, 1997; 7(8); 1297-1305
- 134- Kuraako K., Kuno N., Yazawa T., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2000: 19; 515-518
- 135- Lev O., Gun J., Sampath S. ve Rabinovich L. *Chem. Mater.*, 1997; 9; 2354-2375
- 136- Bernards T.N.M., Huls B.G. ve Vanbommel M.J., *J. Sol-Gel Science And Technology*, 1997: 10; 193-202
- 137- Brinker C.J., Scherer G.W., *Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990)
- 138- Bradley D.C., Mehrotra R.C. and Gaur D.P., *Metal Alkoxides*, Academic Press, 1978, London
- 139- Sanchez C. Ve Ribot F. *New J. Chem.*, 1994: 18; 1007-1047
- 140- Yoldas B. 1993. *J. Sol-Gel Science And Technology*, 1993: 1; 65-77

- 141- Kulikov S.G., Veret-Lemarinier A.V., Galaup J.P., Chaput F., Boilot J.P.
Chemical Physics 1997; 216; 147-161
- 142- Meyerhofer D., *J. Appl. Phys.*, 1978; 49; 3993 – 3997
- 143- Wöhrle D., Eskes M., Shigehara A., Yamada A., *Synthesis*, 1993; 194-196
- 144- Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F. Ve Zugenmaier P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000; 338; 75-97
- 145- Kimura M., Wada K., Ohta K., Hanabusa K., Shirai H. ve Kobayashi N.,
J.Am. Chem. Soc. 2001; 123; 2438-2439
- 146- Ed. J.L. Serrano *Metallomesogens*; VCH; 1996; p. 161
- 147- Ben K., Nishizawa K., Ohta K., van de Craats A., Warman J.M., Yamamoto I., Shiria H. *J. Mater. Chem.* 2001; 11; 321
- 148- Sleven J., Binnemars K., Görller-Walrand C., *Mater. Sci. Eng. C* 2001; 18; 229
- 149- Basova T.V., Taşaltın C, Gürek A.G., Ebeoğlu M.A., Öztürk Z.Z., Ahsen V.,
Sensors and Actuators B 2003; 96; 70–75
- 150- Öztürk Z.Z, Zhou R., Weimar U., Ahsen V., Bekaroglu Ö., Gdpe W. *Sensors and Actuators B* 1995; 26-27; 208-212

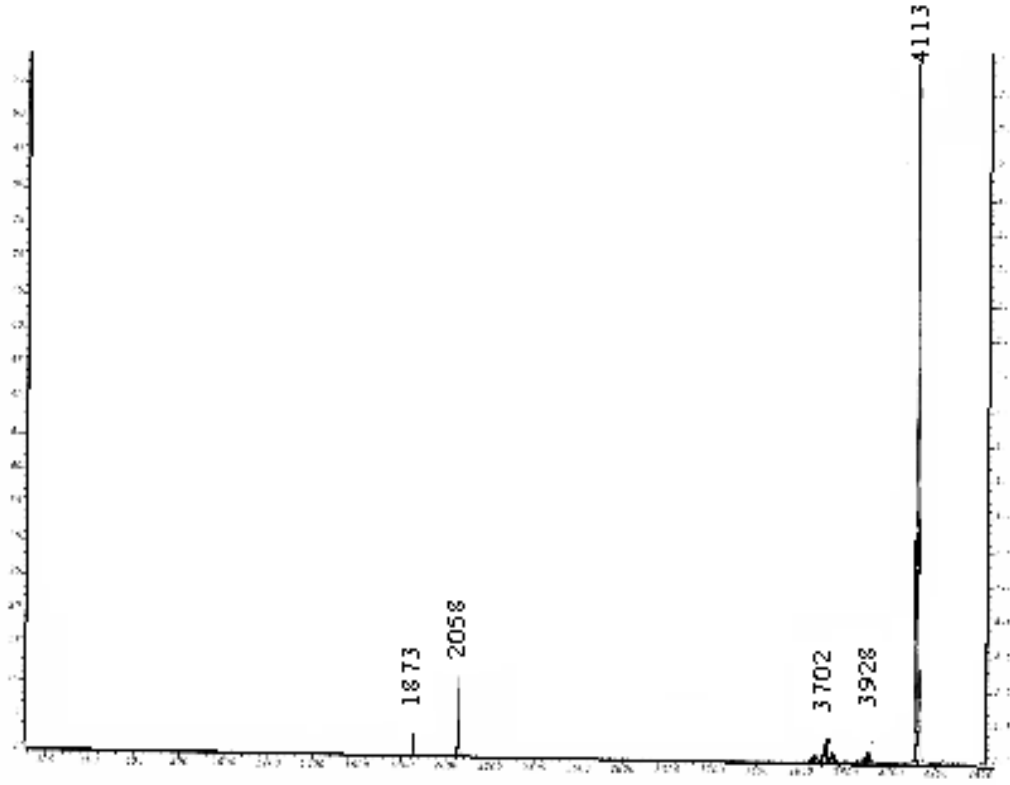
ÖZGEÇMİŞ

Harun TÜYSÜZ 1978 Hilvan doğumludur. İlk ve orta eğitimini Hilvan’da, lise eğitimini Gaziantep Fen Lisesi’nde tamamlamıştır. 1998 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girmeye hak kazanmıştır. 2001 yılında TÜBİTAK-MAM Malzeme ve Kimya Teknolojileri Bölümünde stajyer olarak çalışmıştır. 2002 yılında Akdeniz Üniversitesinden Kimyager ünvanını alarak mezun olmuştur. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

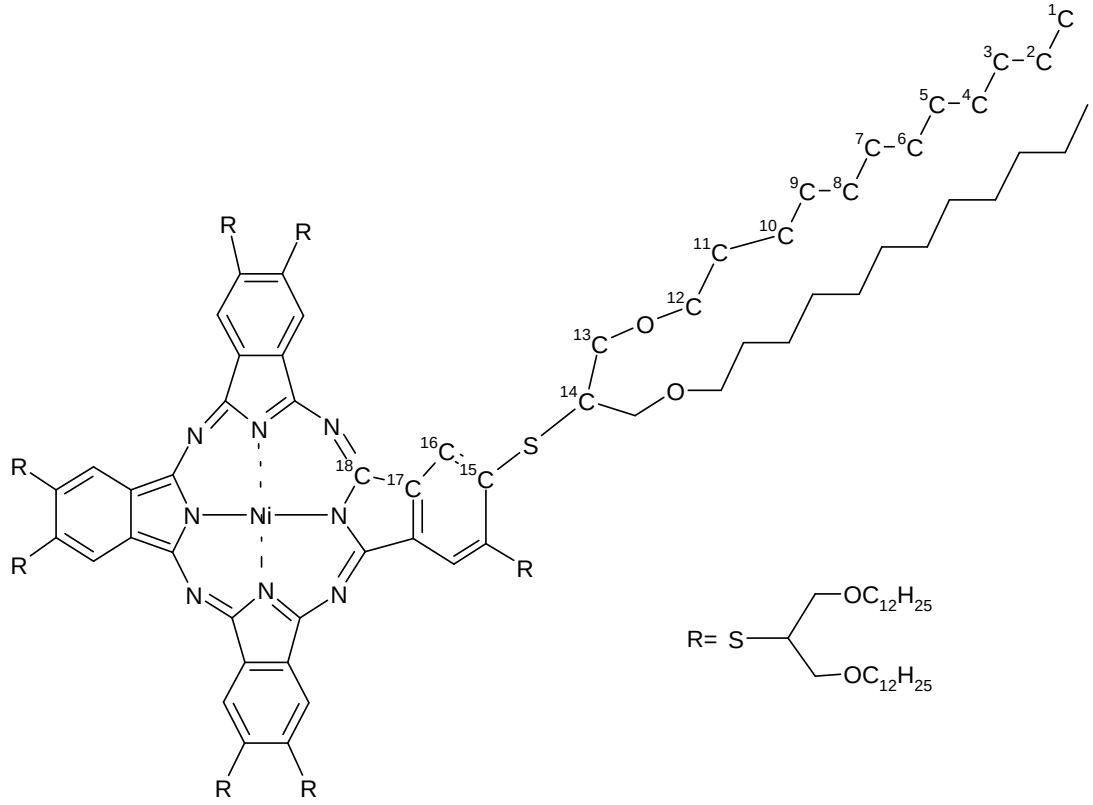
Bu çalışmada sentezlenen 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis (13,17-dioksanonakosan-15 sülfanil) ftalosiyanimato nikel (II) 'nin yapısı kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. DSC'de bileşiğin sıvı kristal geçiş sıcaklığı ve entalpi değeri belirlendi. TEOS'ın farklı sürelerde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarından elde edilen filmlere olan ısı etkisi FT-IR spektrofotometresi ile izlendi. Ftalosiyanın bileşiği sol-jel matriks içerisine enkapsüle edildikten sonra spektroskopik özelliklerindeki değişimler, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi ile takip edildi. Saf NiPc ve sol-jel matriksi içerisindeki NiPc bileşiğinin polarize mikroskop ve AFM altındaki görünümleri araştırıldı.

Camın 1500 cm^{-1} dalgasayısından daha küçük değerlerde geçirgenliği çok düşük olduğundan, FT-IR'da cam yüzeyine kaplanan filmlerde çok iyi ölçümler yapılamadı. Bütün Sol-jel FT-IR ölçümleri, saf KBr tabletleri oluşturulup yüzeyleri sol-jel filmleri ile kaplanarak gerçekleştirildi.



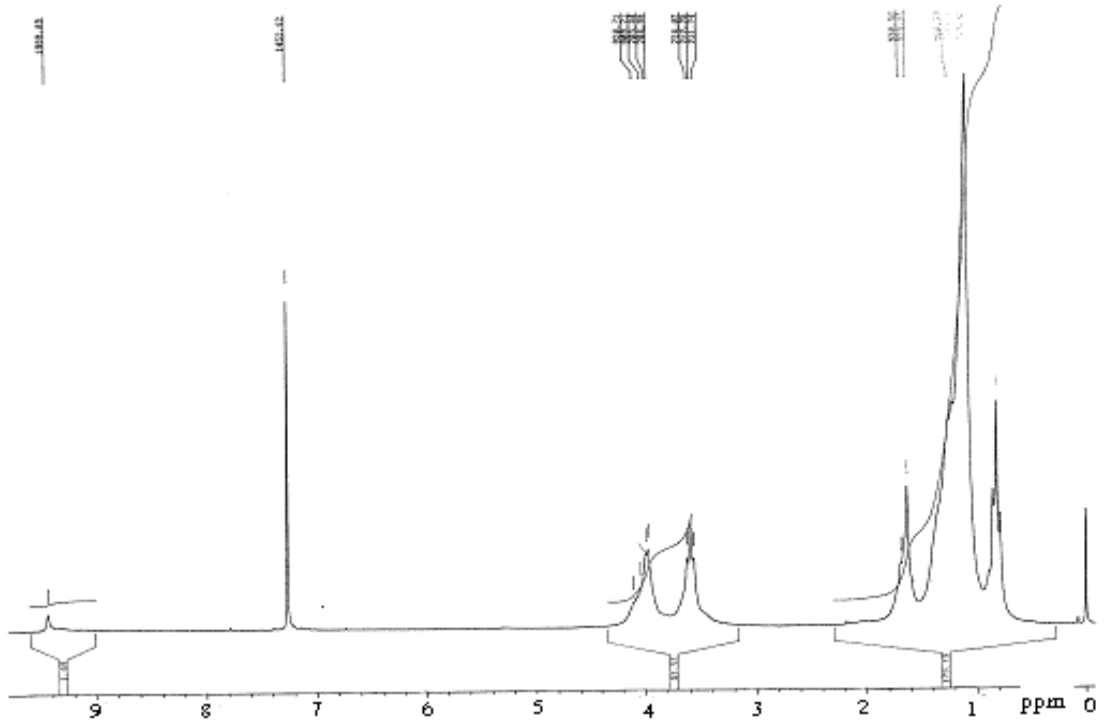
Spektrum NiPc ait kütle spektrumu (FD; Field Desorption)

Kütle Spektrumu (FD) : 4113'de $[M]^+$ piki, 3928.1'de $[M-OC_{12}H_{25}]^+$ piki, 3702.4'de $[M-CH(CH_2OC_{12}H_{25})_2]^+$ piki, 2058'de $[M-5CH(CH_2OC_{12}H_{25})_2]^+$ piki, 1873'de $[M-OC_{12}H_{25}\{5CH(CH_2OC_{12}H_{25})_2\}]^+$ piki görülmektedir.



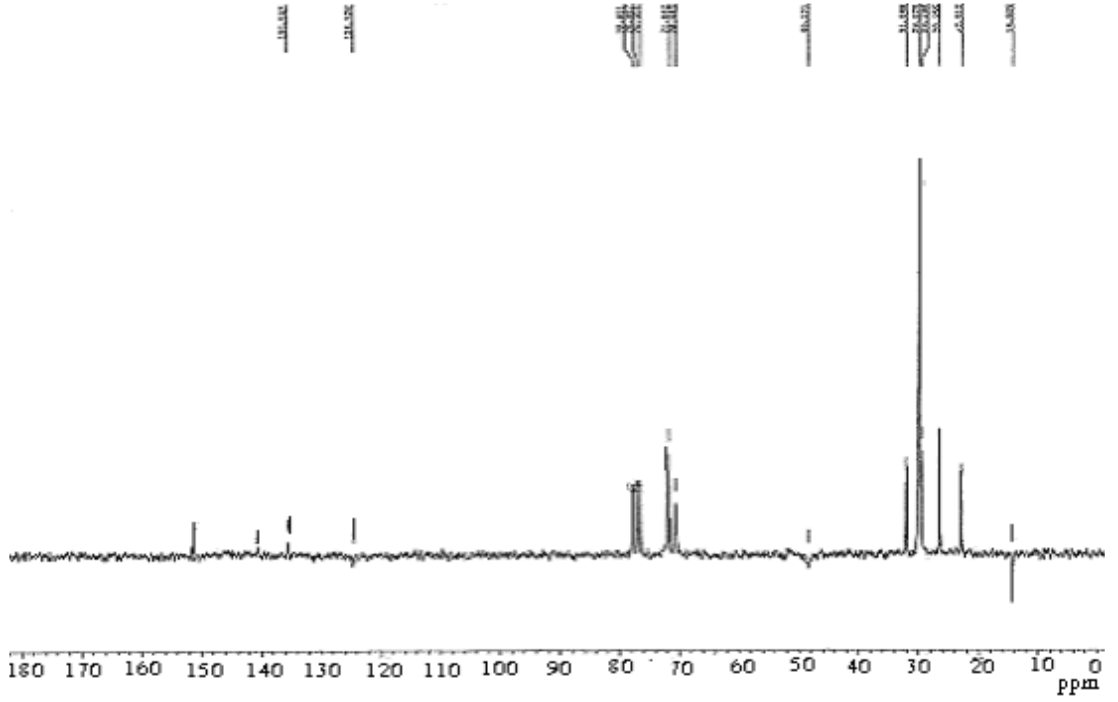
şekil: ^1H ve ^{13}C -APT spektrumlarının yorumlanmasında kullanmak üzere numaralandırılmış NiPc

Molekül simetrik olduğundan dolayı, karbon atomlarının numaralandırılması simetrilerine göre yapılmıştır.



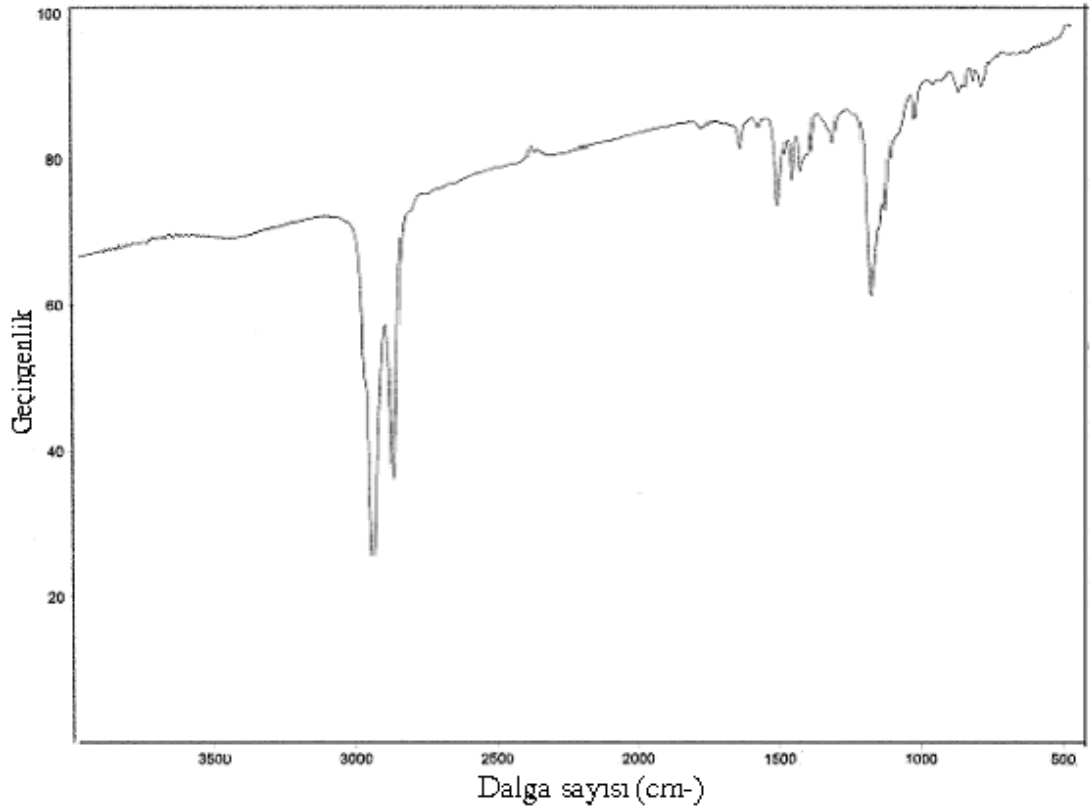
Spektrum NiPc'ye ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu: δ (ppm), CHCl_3 ; 0.81'deki pik üçe yarılmış C^1 üzerindeki toplam 48 protonu, 1.09'deki pik çokluğu ^2C - ^{10}C üzerindeki toplam 288 protonu, 1.62'deki pik çokluğu ^{11}C üzerindeki toplam 32 protonu, 3.59'daki üçlü pik ^{12}C üzerindeki toplam 32 protonu, 3.97'deki ikili pik ^{13}C üzerindeki toplam 32 protonu, 4.04'deki pik çokluğu ^{14}C üzerindeki toplam 8 protonu, 9.43'deki tekli pik benzen üzerinde bulunan (^{15}C) toplam 8 aromatik protonu göstermektedir. 7.2 ppm'deki pik çözücünden kaynaklanmaktadır.



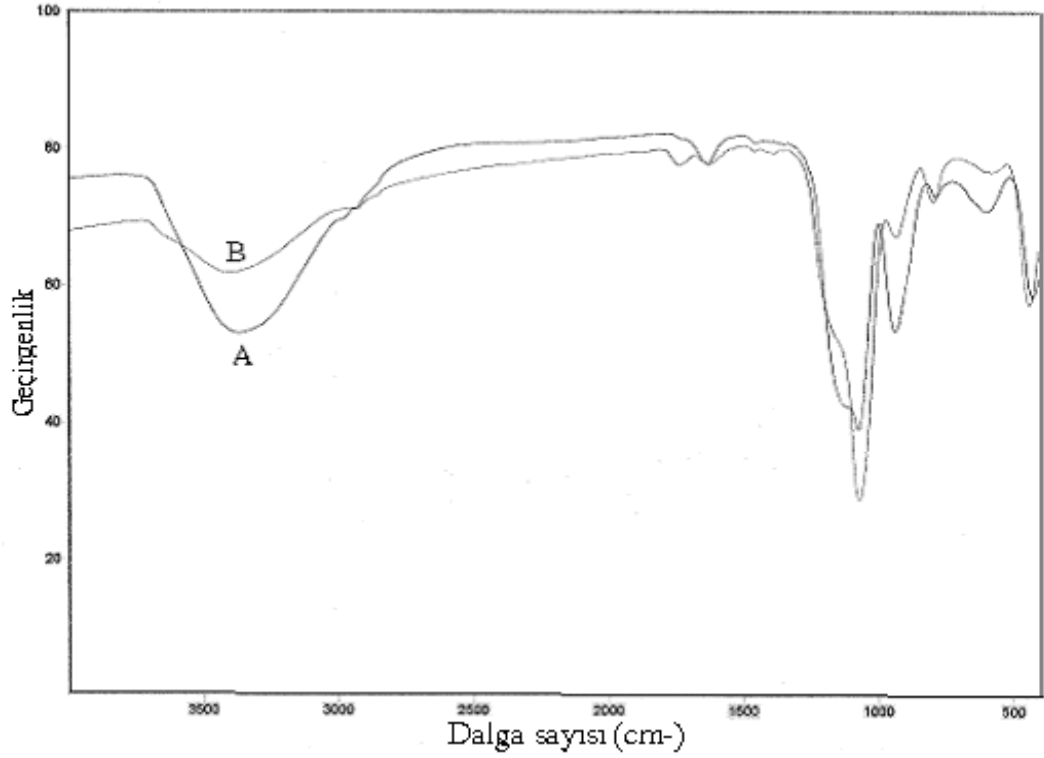
Spektrum NiPc'nin ^{13}C - APT NMR spektrumu

^{13}C - APT NMR spektrumu: δ (ppm), CDCl_3 ; ^{13}C - APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. 14.03 ppm'de ^{13}C piki, 22-32 ppm aralığında alkil zincirindeki CH_2 (^{12}C - ^{11}C) gruplarına ait karbon pikleri, 48.22'de tersiyer ^{14}C piki, 70.44'de ^{12}C piki, 71.64'de ^{13}C piki, 124.53 aromatik ^{16}C piki, 135.55'de ^{17}C piki, 140.91'de ^{15}C piki, 151.98'de ^{17}C piki görülmektedir.



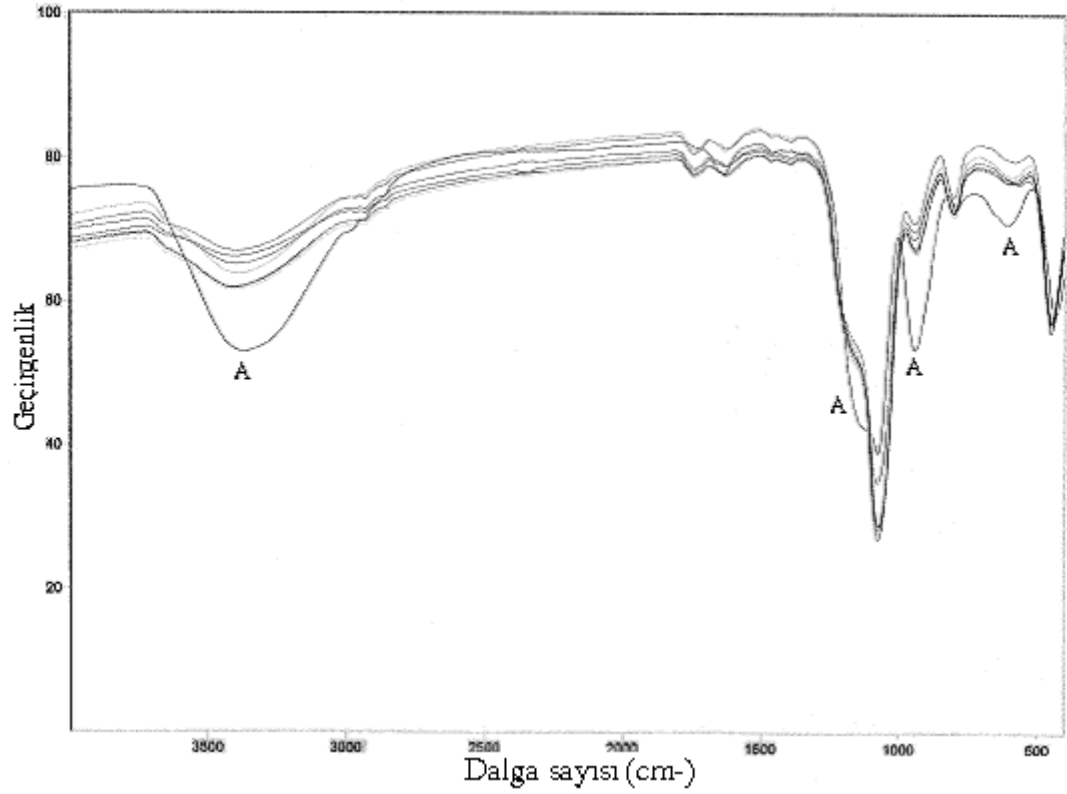
Spektrum NiPc'e ait FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet; 2927'deki pikler aromatik ve alifatik C-H gerilmesini, 2855 CH_3 'deki C-H , 1600 $\text{C}_{\text{ar}}=\text{N}$, 1414-1600 aralığı aromatik C=C gerilmesini, 1263 (S-C) ve 1120'deki pik (C-O) gerilmesini göstermektedir. Bulgular yapı ile uyum içindedir.



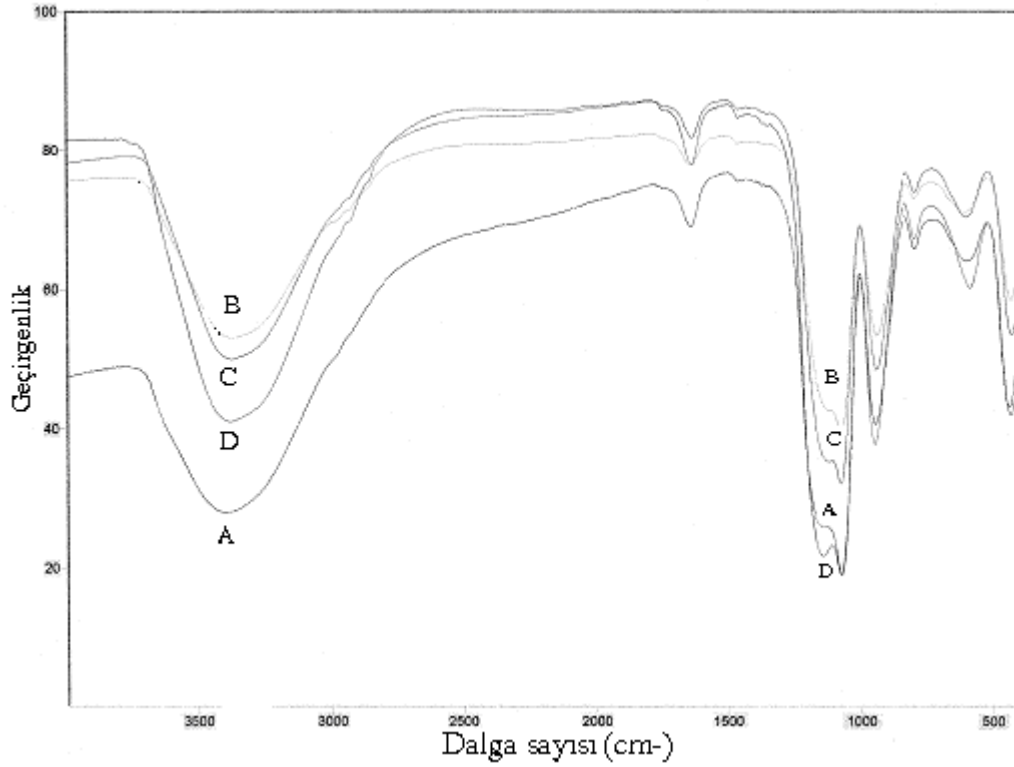
Spektrum 2 saat hidroliz edilmiş, TEOS filmlerinin (A: ısıtılmamış, B: 110 °C 2 saat ısıtılmış) FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), KBr üzerine kaplanmış film; 3370 piki yapıdaki suda bulunan -OH grubu titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Film ısıtıldıkça bu pikin şiddeti belirgin bir şekilde azalmaktadır. 1635 piki, Si-OH'a hidrojen köprüleri ile bağlı olan OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Film ısıtıldığında, bu pikin şiddetinin azaldığı ve 1736'da yeni oluşan pik inorganik ağ oluşumu sonucu farklı hidrojen köprü bağlarının oluştuğunu göstermektedir. 1076 ve 1140 pikleri Si-O-Si gerilmesi ve 801 piki Si-O-Si eğilmesini göstermektedir. Isı etkisiyle bu piklerin şiddetlerinin artması silika ağlarının oluştuğunu göstermektedir. 938 piki, Si-OH gerilmelerinden kaynaklanmaktadır, ısıtıldığında kondenzasyon reaksiyonları sonucu inorganik ağ oluştuğunda bu pikin şiddetinde de bir azalma olduğu görülmektedir. 446 piki O-Si-O eğilmesi ile ilgilidir.



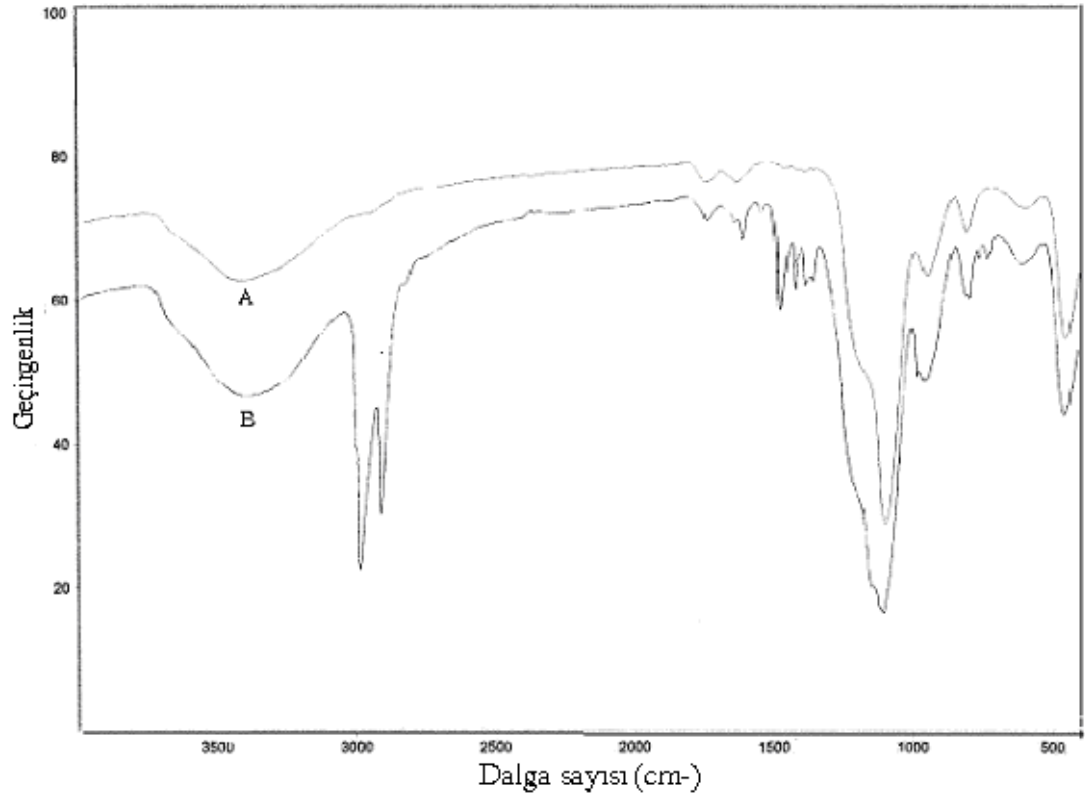
Spektrum 2 saat hidroliz edilmiş, TEOS filmlerinin (A: ısıtılmamış ve 110 °C’de 15 dk, 1, 2, 3, 4, 20, 28 ,40 saat ısıtılmış) FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), KBr üzerine kaplanmış film; ısı işlemi 15 dk uygulandığında adsorbe sudaki OH gerilmesi ile ilgili olan 3370 piki ve Si-OH gerilmesi ile ilgili olan 938 pikinin şiddeti belirgin bir şekilde azalmaktadır. Bunun yanında inorganik silika ağının oluşumu ile ilgili olan Si-O-Si pikinin (1076) şiddeti artmaktadır. Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılan filmlerin üst üste çakıştırılan spektrumlarında görüleceği gibi aralarında belirgin bir farklılık yoktur.



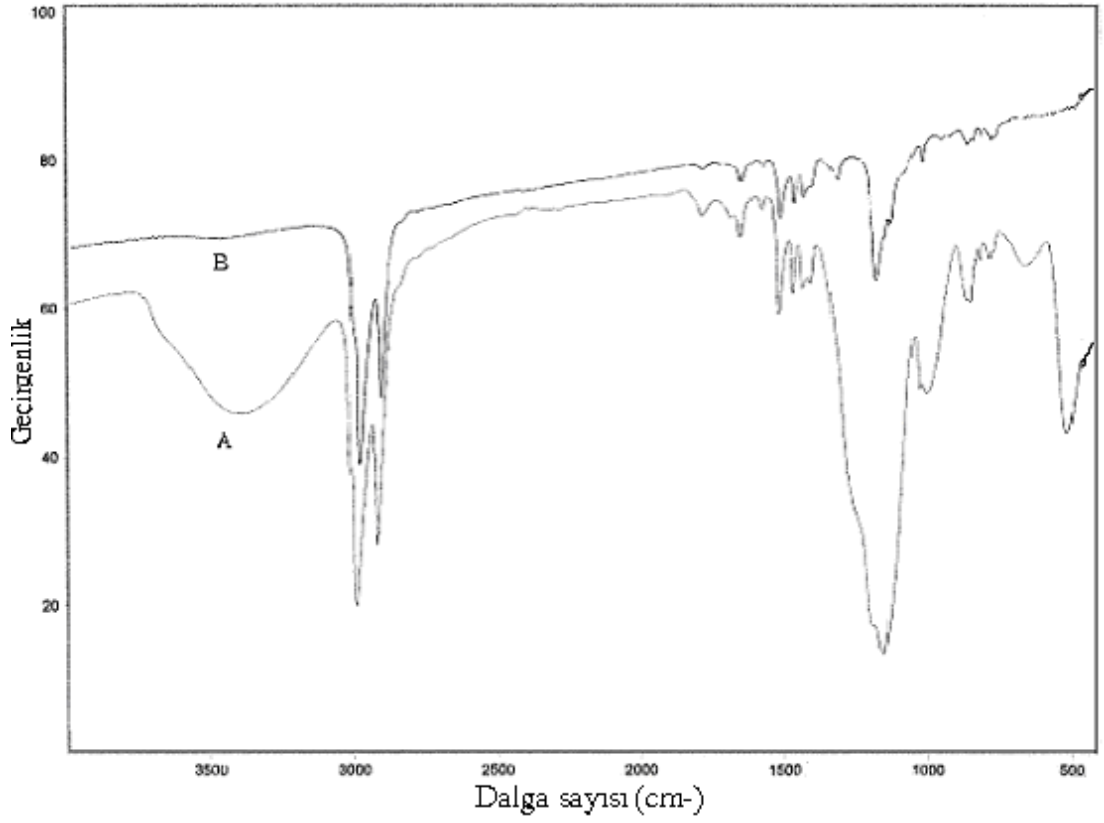
Spektrum 30 dk (A), 2 (B), 3 (C) ve 20 (D) saat hidroliz edilmiş TEOS filmlerinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: ν (cm⁻¹), KBr üzerine kaplanmış film; 30 dk hidroliz edilen filmin spektrumuna bakıldığında 3000 cm⁻¹ civarlarında alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan piklerin olmaması, ilk 30 dakikalık süreçte hidroliz olayının tamamen gerçekleştiğini göstermektedir. Bir başka deyişle TEOS'da bulunan -OC₂H₅ grupları hidroliz sonucu -OH gruplarına dönüşmüştür. Hidroliz süresinin uzatılması piklerden de görüleceği gibi belirgin bir değişime yol açmamıştır.



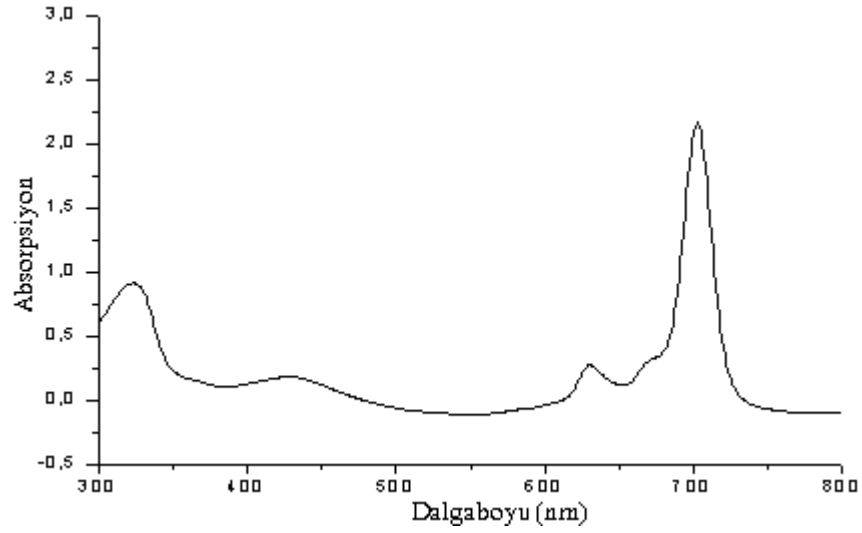
Spektrum TEOS (A) ve TEOS ftalosiyenin karışımından (B) elde edilen filmin FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), KBr üzerine kaplanmış film; Spektrumdan görüleceği gibi sol-jel matriksinin içerisine ftalosiyenin enkapsüle edilmesi, sol-jel matriksinin piklerinde belirgin bir değişime yol açmamıştır.



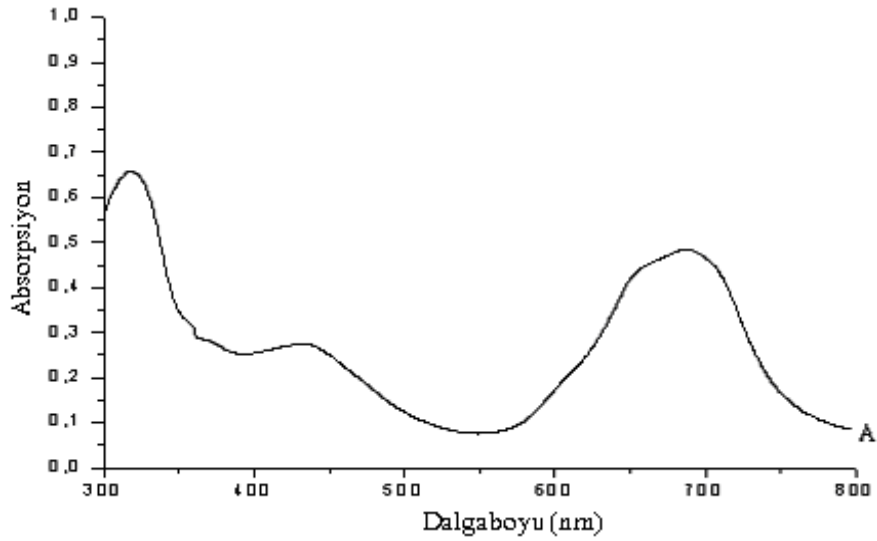
Spektrum TEOS ftalosiyanin karışımı (A) ve saf ftalosiyanin (B) filmlerinin üst üste çakıştırılmış FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), KBr üzerine kaplanmış film; Sol-gel matriksi içerisine enkapsüle edilen ftalosiyanin, saf ftalosiyanin filminde görülen aynı tür pikleri vermektedir, bu da ftalosiyanin moleküllerinin spektroskopik özelliklerini koruduğunu göstermektedir.



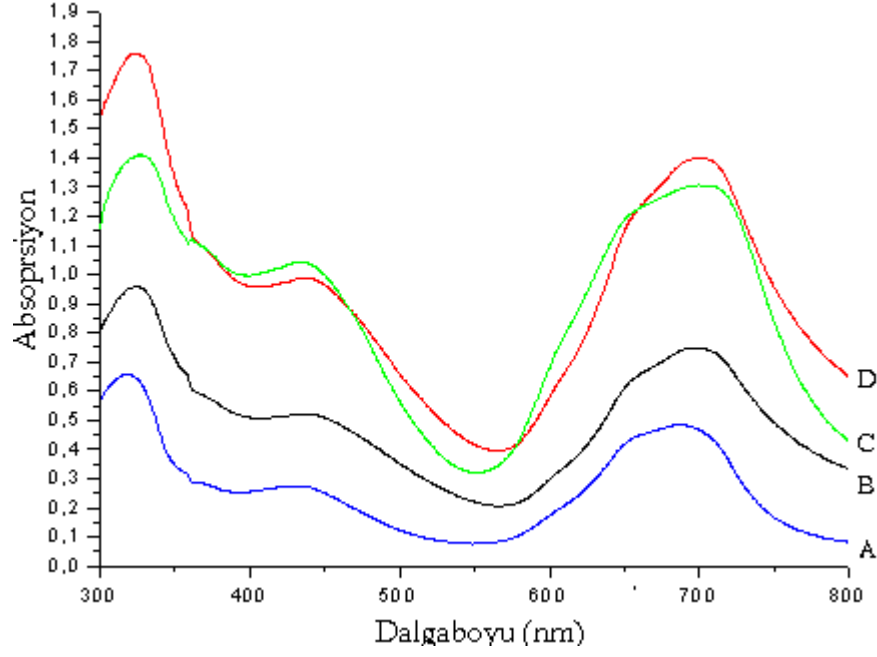
Spektrum NiPC'nin 1×10^{-5} M THF içinde UV-Vis spektrumu

Uv-Vis spektrumu: 702 nm'de monomer ve 627 nm'de dimer formdaki fatalosiyenin için Q bandı, 327 nm'de ise B bandı görülmektedir.



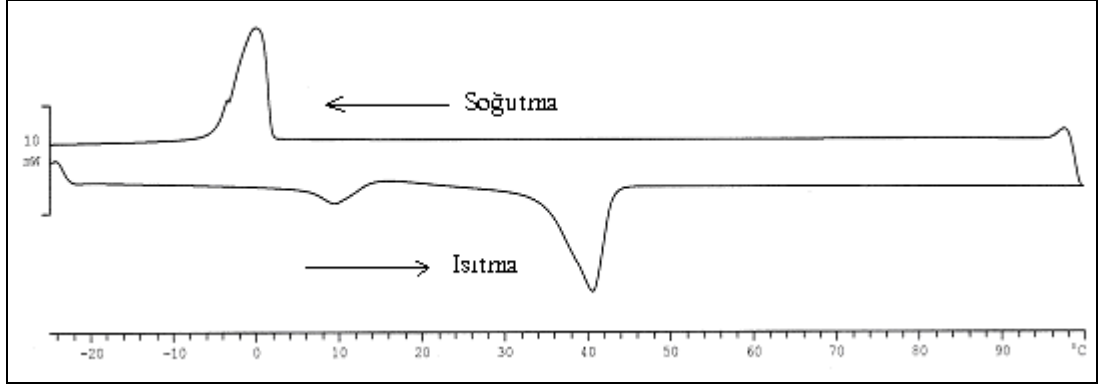
Spektrum Cam yüzeyine kaplanmış NiPc filminin UV-Vis spektrumu

Uv-Vis spektrumu: 600-800 nm arasındaki geniş band Q ve 330 nm civarındaki band ise B bandını göstermektedir.

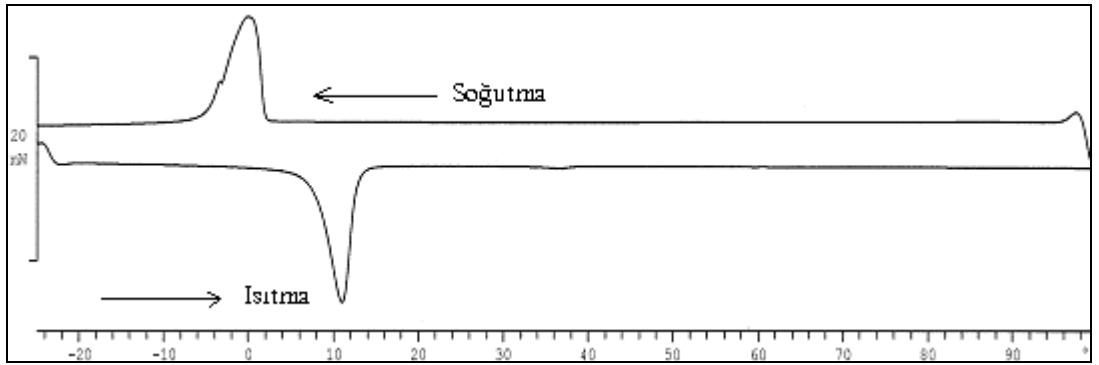


Spektrum Değişik konsantrasyonlardaki ftalosiyanın ve sol-jel matriksi karışımının UV-Vis spektrumu; A ftalosiyanın filmini, B 1/10, C 1/5, D 1/1 kütlece ftalosiyanın/SiO₂ karışımından oluşan filmleri göstermektedir.

UV-Vis spektrumu: Spektrumdan görüleceği gibi sol-jel matriksi içerisine enkapsüle edilen ftalosiyanınler spektroskopik özelliklerini korumaktadırlar. SiO₂ 300-800 nm arasında herhangi bir soğurma yapmamaktadır. Sol-jel matriksi içerisindeki ftalosiyanınlerin Q bandları, saf ftalaosiyanınlere nazaran kırmızıya (daha yüksek dalga boyuna) kaymıştır. Bu da sol-jel matriksi içerisindeki ftalosiyanınlerin daha az agregasyona uğradıklarını göstermektedir. Matriks içerisinde ftalosiyanınin kütlesinin artması, spektroskopik özelliklerinde belirgin bir değişime yol açmamıştır.



Spektrum NiPc'e Ait DSC Spektrumu, İlk Isıtma ve Soğutma

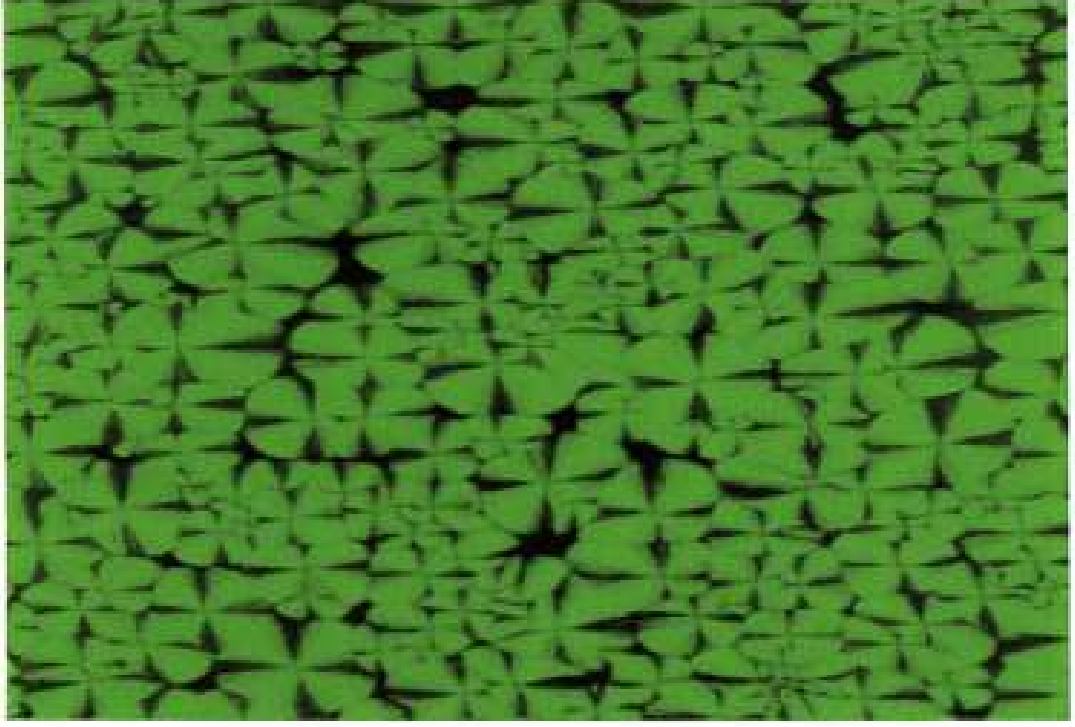


Spektrum NiPc'e Ait DSC Spektrumu, İkinci Isıtma ve Soğutma

DSC Spektrumu : -25 ve 100 °C aralığında DSC (10 °C/dk ısıtma-soğutma hızı, 6.77 mg madde) ile yapılan ölçümde sadece izotropik sıvı geçiş sıcaklığı ve sıvı kristal geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında sıvı kristal özelliği gösteren NiPc bileşiği ilk ısıtıldığında 10 ile 30 °C arasında bir takım molekül düzenlenmeleri gerçekleştirmiş ve 40 °C sıvı kristalden izotrop hale geçmiştir. Soğutulduğunda 0 °C'de tekrar sıvı kristal hale geçmiştir **spektrum 1)**. İkinci ısıtmada; 10 °C'de izotrop hale ve soğutulduğunda 0 °C sıvı kristal hale geçmektedir (**spektrum 2)**.

NiPc	Faz geçiş sıcaklığı (°C)	ΔH (kJ/mol)
Birinci ısıtma/soğutma	40 /0	-197 / 164
İkinci ısıtma/soğutma	10 /0	-162 / 164

Oda koşullarında sıvı kristal özelliği gösteren NiPc film haline getirilip, 50 °C'ye kadar ısıtıp soğutulduktan sonra 0 °C'de bir gece bekletildiğinde moleküller düzenlenmektedirler. Fan şeklinde düzenlenen moleküllerin polarize mikroskop altındaki görünimleri aşağıda verilmiştir.



Şekil Düzenlenmiş Sıvı Kristal NiPc Bileşiğinin Polarize Mikroskop Altındaki Görünümü

ÖZGEÇMİŞ

Harun TÜYSÜZ 1978 Hilvan doğumludur. İlk ve orta eğitimini Hilvan'da, lise eğitimini Gaziantep Fen Lisesinde tamamlamıştır. 1998 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazanmıştır. 2001 yılında TÜBİTAK-MAM Malzeme ve Kimya Teknolojileri Bölümü'nde stajyer olarak çalışmıştır. Akdeniz Üniversitesi'nden 2002 yılında Kimyager ünvanını alarak mezun olmuştur. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.