

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YALITKAN KATKILI YARIİLETKEN AMONYAK
SENSÖRLERİ İÇİN FTALOSİYANİNLER

ZEYNEL ŞAHİN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YALITKAN KATKILI YARIİLETKEN
AMONYAK SENSÖRLERİ İÇİN
FTALOSİYANİNLER

ZEYNEL ŞAHİN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. FABIENNE DUMOULİN

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PHTHALOCYANINES FOR
SEMICONDUCTOR DOPED INSULATOR
AMMONIA SENSORS

ZEYNEL ŞAHİN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. FABIENNE DUMOULIN

GEBZE
2020



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01/2020 tarih ve 2020/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynel ŞAHİN'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN

ÜYE

: Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Dr. Öğr.Üyesi Emel ÖNAL DUMANOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Amonyak sülfürik asitten sonra dünyada en fazla üretilen ikinci kimyasal olduğu için, hava kalitesi açısından atmosferdeki miktarı sürekli olarak tespit edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, geniş bir nem aralığında ve ortam koşulları sıcaklığında çalışılabilen NH_3 sensörleri geliştirilmektedir. NH_3 'ün algılanmasında H_2O girişimini önlemenin en etkili yollarından birisi MSDI (Molecular Semiconductor-Doped Insulator) tabanlı sensörleri kullanmaktır. Bu tez çalışması kapsamında, MSDI heteroeklemlerin optimizasyonu ve ITO (Indium Thin Oxide) modifikasyonu için farklı sübstitüentler içeren dimerik μ -nitrido demir ve nikel ftalosiyeninler sentezlenmiştir.

Üst tabaka (MS) modifikasyonu için düz zincirli ve hacimli gruplar içeren SR sübstitüe (R: bütül, izobütül, *t*-bütül ve hekzadesil) μ -nitrido demir alkiltiya ftalosiyeninler sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı. Alt tabakanın (DI) elektronik özelliğini ve iletkenlik tipini değiştirmek için elektron çekici SO_2R ve elektron verici SR (R: hekzil) grupları içeren simetrik nikel ftalosiyeninler sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı. MSDI cihazında iletkenlik elektrotlara temas eden alt tabaka ftalosiyaninde gerçekleştiği için, ftalosiyenin moleküllerinin ITO elektrotlar ile etkileşimlerini artırmak için tiyobenzoik asit ve fenoksibenzoik asit sübstitüe asimetrik AB_3 tipi (A: S-hekzil, B: benzoik asit türevleri) nikel ftalosiyeninler tasarlandı. Benzoik asit grubu içeren AB_3 tipi ftalosiyeninlerin çözünürlüğü çok az olduğu için saflaştırma işlemleri gerçekleştirilemedi. Çözünürlük problemini ortadan kaldırmak için ftalosiyeninlerin metil esterleri sentezlendi, saflaştırıldı ve metil grupları koparılarak benzoik asit sübstitüe ftalosiyeninler elde edildi.

Bu tezde μ -nitrido demir ftalosiyeninler MSDI amonyak sensör cihazında materyal olarak ilk defa kullanılmış ve ince film iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nitrido, Ftalosiyenin, Asimetrik, MSDI, Amonyak Sensör, Heteroeklem, Moleküler Malzeme.

SUMMARY

Since ammonia is the most produced chemical in the world after sulfuric acid, its concentrations in the air have to be measured continuously. Therefore, NH_3 sensors are still being developed that can operate at broad ranges of humidity and temperatures. One of the most effective ways to prevent H_2O interference during NH_3 sensing is by using MSDI (Molecular Semiconductor-Doped Insulator) based sensors. Within the concept of this thesis, dimeric μ -nitrido diiron and nickel phthalocyanines bearing different substituents have been synthesized for the optimization of MSDI heterojunction and modification of ITO (Indium Thin Oxide).

For the upper layer (MS) modification, μ -nitrido diiron alkylthio phthalocyanines bearing straight chain and bulky SR substituents (R: butyl, isobutyl, t-butyl and hexadecyl) was synthesized and characterized. To change the electronic properties and conductivity type of the lower layer (DI), electron withdrawing SO_2R and electron donating SR (R: hexyl) groups were implemented to symmetrical nickel phthalocyanines and their structures were identified. In the MSDI device, the conductivity occurs in the lower layer phthalocyanine that is in contact with the electrodes. Therefore, to improve the interaction between phthalocyanine molecules and ITO electrodes, thiobenzoic acid and phenoxybenzoic acid substituted asymmetrical AB_3 (A:S-hexyl, B: benzoic acid derivative) type nickel phthalocyanines were synthesized. It has been observed that the solubility of AB_3 type phthalocyanines bearing benzoic acid groups were too low therefore their purifications could not be done. To resolve the solubility issue, methyl esters of the phthalocyanines were synthesized and by severing the methyl groups benzoic acid substituted phthalocyanines were obtained.

In this thesis, μ -nitrido diiron phthalocyanines were implemented for the first time in the MSDI ammonia sensor device and their thin film conductivity properties were studied.

Key Words: Nitrido, Phthalocyanine, Asymmetric, MSDI, Ammonia Sensors, Heterojunction, Molecular Material.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışmanım Doç. Dr. FABIENNE DUMOULİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, akademik ve bilimsel alanlar ile ilgili bilgi ve deneyimlerini büyük sabır ve fedakarlıkla anlatan Doç. Dr. Ümit İŞÇİ'ye çok teşekkür ederim.

Tez jürimde yer alan sayın Prof. Dr. Vefa AHSEN, Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR, Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK, Dr. Öğr. Üyesi Emel ÖNAL DUMANOĞLU ve GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Çiğdem YÜCEEL, Aymen YASEEN, Haifa Ben AZİZA, Kübra KAVUT, Tuğba KÜÇÜK, Olcay EREN, Yıldız EK'e teşekkür ederim.

Doktoram süresince manevi desteğini esirgemeyen, büyük sabır ve özveri ile yanımda olan eşim Seda ŞAHİN ve manevi destek olan kızım Selin ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarının FRANSA'daki kısmında, yardımlarını esirgemeyen Marcel BOUVET ve Rita MEUNIER-PREST'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK-Fransa Dışişleri Bakanlığı PIA Bosphorus İşbirliği çerçevesinde yapılan 117Z623 numaralı “Düzenlenebilen Elektronik Özelliklere Sahip Çözünür Ftalosiyanınlar Kullanılarak Ayarlanabilen Arayüzeyler ve Modifiye Elektrotlar İle Heteroeklemlerin Optimizasyonu” başlıklı proje kapsamında desteklenmiştir ve TÜBİTAK'a maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	2
2.1. Amonyak Sensörleri	2
2.1.1. Katı-hal Ölçüm Yöntemleri	2
2.1.1.1. Metal Oksit Gaz Sensörleri	2
2.1.1.2. İletken Polimer Sensörler	4
2.1.2. Optik Yöntem (Ayarlanabilir Diyot Lazer Absorbsiyon Spektroskopisi, TDLAS)	5
2.1.3. Diğer Yöntemler	6
2.1.3.1. Elektrokimyasal Sensörler	6
2.1.3.2. Yüzey Akustik Dalga Sensörleri	8
2.1.3.2. Alan Etkili Transistör (FET) Sensörler	8
2.2. Ftalosyanin Temelli Amonyak Sensör Cihazları	9
2.2.1. Nikel Ftalosiyenin Temelli Amonyak Gaz Sensörleri	10
2.2.2. Kobalt Ftalosiyenin Temelli Amonyak Gaz Sensörleri	14
2.2.3. Bakır Ftalosiyenin Temelli Amonyak Sensörleri	19
2.2.4. Kurşun Ftalosiyenin Temelli Amonyak Sensörleri	23
2.2.4. Palladyum Ftalosiyenin Temelli Amonyak Sensörleri	25
2.2.5. Çinko Ftalosiyenin Temelli Amonyak Sensörleri	27
2.2.6. Sensör Duyarlılığına Ftalosiyenin Merkezi Metallerinin Etkisi	30
2.3. MSDI (Molecular Semiconductor-Doped Insulator) Amonyak Sensör Cihazları	34

2.3.1. MSDI Gaz Sensörlerinin Avantajları	34
2.3.2. MSDI Amonyak Sensörlerinde Kullanılan Materyaller	35
2.3.2.1. Moleküler Yarıiletken (MS) Olarak Kullanılan Ftalosiyanınlar	36
2.3.2.2. Katkılı Yalıtkan (DI) Olarak Kullanılan Moleküller	37
2.3.2.2.1. DI Olarak Kullanılan Oligotiyofen, Trifenodioksazin, Perilen ve Polianilin Türevleri	37
2.3.2.2.2. DI Olarak Kullanılan Ftalosiyanınlar	40
2.4. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınlar	44
3.TASARIM	46
3.1. Üst Tabaka (MS) İçin μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınlar	46
3.2. Alt Tabaka (DI) için Nikel Ftalosiyanınlar	47
3.3. Alt Tabakanın Elektriksel İletkenliği Artırmak için Nikel Ftalosiyanınlar	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Ftalonitriller	49
4.1.1. Alkiltiya Ftalonitrillerin Sentezi	49
4.1.2. Elektron Verici ve Elektron Çekiçi Ftalonitrillerin Sentezi	54
4.1.3. Karboksilik ve Metoksikarbonil Ftalonitrillerin Sentezi	57
4.2. Monomer Demir Ftalosiyanınların Sentezi	62
4.3. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınların Sentezi	65
4.4. Simetrik Nikel Ftalosiyanınların Sentezi	72
4.5. Asimetrik Nikel Ftalosiyanınların Sentezi	77
5. FTALOSİYANİNLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ve SENSÖR ÖLÇÜMLERİ	83
5.1. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınların Elektriksel İletkenlik ve Sensör Özellikleri	87
5.1.1. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınların İnce Filmlerinin Hazırlanması	87
5.1.2. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınların (15 ve 18) Elektriksel İletkenlikleri	88
5.1.3. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınlar 15/LuPc ₂ ve 18/LuPc ₂ (MSDI) Karakterizasyonu	90
5.1.4. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınlar 15/LuPc ₂ ve 18/LuPc ₂ Sensör Ölçümleri	92
5.1.4.1. 15/LuPc ₂ Sensör Ölçümleri	92

5.1.4.2. 18/LuPc ₂ Sensör Ölçümleri	95
5.2. 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyeninlerin Elektriksel İletkenlik ve Sensör Ölçümleri	99
5.2.1. 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyeninlerin İnce Filmlerinin Hazırlanması	99
5.2.2. 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyeninlerin Elektriksel İletkenlikleri	100
5.2.3. 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyeninler/LuPc ₂ (MSDI) Karakterizasyonu	100
5.2.4. Simetrik Nikel Ftalosiyeninler /LuPc ₂ Sensör Ölçümleri	102
5.2.4.1. 19/LuPc ₂ Sensör Ölçümleri	102
5.2.4.2. 20/LuPc ₂ Sensör Ölçümleri	104
5.3. Asimetrik Nikel Ftalosiyenin (24) Elektriksel İletkenlik ve Sensör Özellikleri	106
5.3.1. Asimetrik Nikel Ftalosiyenin (24) İnce Filminin Hazırlanması	106
5.3.2. Asimetrik Nikel Ftalosiyenin (24) Elektriksel İletkenliği.	106
5.3.3. 24/LuPc ₂ (MSDI) Karakterizasyonu	107
5.3.4. 24/LuPc ₂ Sensör Ölçümleri	108
6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER	111
7. DENEYSEL KISIM VE SPEKTRUMLAR	113
7.1. Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Numaralandırılması	113
7.2. Sentez ve Spektrumlar	116
7.2.1. 4-(<i>n</i> -bütiltiyo)ftalonitril (1) Sentezi	116
7.2.2. 4-(<i>izo</i> -bütiltiyo)ftalonitril (2) Sentezi	118
7.2.3. 4-(<i>tert</i> -bütiltiyo)ftalonitril (3) sentezi.	121
7.2.4. 4-(<i>n</i> -hekzadesiltiyo)ftalonitril (4) Sentezi	123
7.2.5. 4,5-di(<i>n</i> -hekzilltiyo)ftalonitril (5) Sentezi.	126
7.2.6. 4,5-di(<i>n</i> -hekzilsülfonil)ftalonitril (6) Sentezi	128
7.2.8. 4-merkaptometoksibenzoat (8) Sentezi	133
7.2.9. 4,5-di[(4-metoksikarbonil)fenilsülfan]ftalonitril (9) Sentezi	136
7.2.10. 4,5-di[(4-metoksikarbonil)fenoksi]ftalonitril (10) Sentezi	138
7.3. Demir Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Spektrumları	141
7.3.1. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(<i>n</i> -bütiltiyo)ftalosiyeninatodemir (II) (11) Sentezi	141

7.3.2. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(izo-bütildiyo)ftalosiyaniinatodemir(II)	
(12) Sentezi	143
7.3.3. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(tert-bütildiyo)ftalosiyaniinatodemir(II)	
(13) Sentezi	145
7.3.4. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(n-hekzadesildiyo)ftalosiyaniinato	
demir(II) (14) Sentezi	147
7.4. μ -Nitro Demir Ftalosiyaniinlerin Sentezi ve Spektrumları	149
7.4.1. μ -Nitrido-bis[tetra(n-bütildiyo)ftalosiyaniinatodemir] (15) Sentezi	149
7.4.2. μ -Nitrido-bis[tetra(izo-bütildiyo)ftalosiyaniinatodemir] (16) Sentezi	151
7.4.3. μ -Nitrido-bis[tetra(tert-bütildiyo)ftalosiyaniinatodemir] (17) Sentezi	153
7.4.4. μ -Nitrido-bis[tetra(n-hekzadesildiyo)ftalosiyaniinatodemir] (18)	
Sentezi	155
7.5. Nikel Ftalosiyaniinlerin Sentezi ve Spektrumları	157
7.5.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hekzildiyo)ftalosiyaniinato Nikel(II)	
(19) Sentezi	157
7.5.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hekzilsulfonil)ftalosiyaniinato Nikel(II)	
(20) Sentezi	160
7.5.3. 2,3,9,10,16,17-hekzildiyo-23,24-(4-karboksi)fenilsülfan	
ftalosiyaniinato Nikel(II) (21) Sentezi	163
7.5.4. 2,3,9,10,16,17-hekzildiyo-23,24-(4-metoksikarbonil) fenilsülfan	
ftalosiyaniinato Nikel(II) (22) Sentezi	165
7.5.5. 2,3,9,10,16,17-hekzildiyo-23,24-(4-metoksikarbonil)fenoksiftalo	
siyaniinato Nikel (23) Sentezi	166
7.5.6. 2,3,9,10,16,17-hekzildiyo-23,24-(4-karbonil)fenoksiftalosiyaniinato	
Nikel(II) (24) Sentezi	169
8. SONUÇ	172
KAYNAKLAR	173
ÖZGEÇMİŞ	185
EKLER	186

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Pc	: Ftalosiyanın
PPy	: Polipirol
PANI	: Polianilin
NWs	: Nanokablo
TDLAS	: Ayarlanabilir Diyot Lazer Absorpsiyon Spektroskopisi
QCL	: Kademeli kuantum lazer
RTILs	: Oda sıcaklığında iyonik sıvılar
PCP	: Gözenekli seramik tabakada
SAW	: Yüzey akustik dalga
ZnO	: Çinko oksit
NH ₃	: Amonyak
FET	: Alan etkili transistörler
OFET	: Organik alan-etkili transistorler
NiTSPc	: Nikeltetrasulfonat ftalosiyanın
CDCl ₃	: Dötorokloroform
CD ₂ Cl ₂	: Dötorodiklorometan
THF- <i>d</i> ₈	: Dötorotetrahidrofuran
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
GO	: Grafen oksit
DMF	: Dimetilformamid
EtOH	: Etanol
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
FT-IR	: Fourier transform-infrared
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
SWCNTs	: Tek duvarlı karbon nanotüpler
MWCNTs	: Çok duvarlı karbon nanotüpler
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
IDE	: Aralarında boşluk bulunan elektrotlar

CNTs	: Karbon nanotüpler
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MALDI-TOF-MS	: Matriks destekli lazer desorpsiyon/ionizasyon-uçuş zamanı-k�t�le spektrometresi
LB	: Langmuir-Blodgett
NP	: Nanopillar
NIR	: Yakın infrared
MS	: Moleküler yarıiletken veya üst tabaka
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
DI	: Katkılı yalıtkan veya alt tabaka
ITO	: İndiyum kalay oksit
LuPc ₂	: Lütesyum bisftalosiyanın
PTFANI	: Politetrafloroanilin
DHL	: Çift yanal heteroeklem
LOD	: Algılama alt limiti
TFA	: Tetrafloroanilin
SnPc	: Kalay ftalosiyanın
TFBz	: Tetraflorobenzen
Bz	: Benzen
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge
DMBz	: Dimetoksibenzen
DMF- <i>d</i> ₇	: D�torodimetilformamit
ESR	: Elektron Spin Rezonans
BN	: Bağıl nem
RR	: Bağıl duyarlılık
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: %1 katkı maddeleri içeren WO ₃ metal oksit gaz sensörünün NH ₃ ve NO gazlarına karşı duyarlılığı (350 °C).	3
2.2: Amonyak ve polipirrol arasındaki önerilen etkileşim mekanizması.	4
2.3: Amonyagın elektromanyetik spektrumdaki tespiti.	6
2.4: RTIL gaz sensörlerinin amonyak ile olası etkileşim mekanizması.	7
2.5: p-tipi yarıiletken olarak kullanılan bazı monomer ve sandviç ftalosiyanınların yapısı.	9
2.6: n-tipi yarıiletken olarak kullanılan bazı monomer ftalosiyanınların yapısı.	10
2.7: LbL tekniği ile PANI/NiTsPc filmin hazırlanması.	11
2.8: Elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlanan PANI/ NiTsPc filmin önerilen yapısı.	12
2.9: PANI- NiTsPc ve NH ₃ arasında önerilen etkileşim mekanizması.	13
2.10: Ftalosiyanın temelli MOF (NiPc-M) sentezi ve istiflenme modeli.	13
2.11: CoPc ve s-CoPc molekül yapıları.	15
2.12: CoPcF ₄ 'ün a) Piridin içinde alınmış, b) film halinde alınmış, c) 300 °C 6 saat ısıtılmış filmin UV-vis spektrumları.	16
2.13: PcCo/rGO hibrit amonyak sensörlerinin hazırlanması.	17
2.14: CuPcTIP ve CuPcTTMP türevlerinin kimyasal yapısı.	21
2.15: SWCNT, SWCNT/CuPcTTMP ve SWCNT/CuPcTIP sensörlerinin dirençlerinin farklı zamanlarda NH ₃ ile değişimi.	21
2.16: RGO/3-CuPc hibrit sensörün 3200 ppm amonyak ve aynı derişimde CO ₂ , CH ₄ , H ₂ ve CO gazlarına duyarlılığının karşılaştırılması.	22
2.17: PbPc, PbPc ₄ ve PbPc ₁₆ filmlerin amonyak (1-5 ppm) ile etkileştirildiğinde dirençlerinin değişimi.	25
2.18: PdPc ve PdPcF ₁₆ filmlerin amonyağa maruz kaldığında sensor duyarlılığı.	27
2.19: Amfifilik metalsiz ve çinko ftalosiyanınların yapıları.	27

2.20:	Farklı amonyak derişimlerinde CNT, CNT/ZnNc ve CNT/ZnPc sensörlerinin bağıl duyarlılıkları.	29
2.21:	ZnPc-NP ısıtılmadan önce ve 400 °C ısıtıldıktan sonra moleküllerin istiflenmesi.	29
2.22:	MPc-NH ₃ bağlanma enerjileri eğrileri.	30
2.23:	MPcF _x filmlerinin 10-50 ppm aralığında bağıl duyarlılıkları, (a) MPc, (b) MPcF ₄ , (c) MPcF ₁₆ (M=Zn, Co, Cu), (d) ZnPc _x , x =0, 4, 16.	32
2.24:	Direnç ve MSDI sensörlerinde iletkenlik yolları.	35
2.25:	Amonyak sensörlerinde MS olarak kullanılan moleküller.	36
2.26:	Amonyak sensörlerinde DI olarak kullanılan 6T, TIPS-TPDO, perilen ve PANI türevlerinin yapısı.	38
2.27:	DHL cihazının şematik görünümü.	39
2.28:	PDMA-DLH cihazının %70 ile %30 BN arasında NH ₃ karşı akım değişimi.	39
2.29:	MSDI amonyak sensör cihazlarında DI olarak kullanılan ftalosiyanimler.	41
2.30:	(CuPcF ₈)/LuPc ₂ cihazının NH ₃ (90, 60 ve 30 ppm) ile %50 ve %30 BN değerlerinde duyarlılığı.	42
2.31:	Elektrotlar üzerinde LuPc ₂ grafikleri, saf ITO ve benzen ile modifikasyona uğramış ITO/Bz.	43
2.32:	H ₂ O ₂ ve ^t BuOOH etkileşmesi sonucu oluşan μ -nitrido demir perokso türlerinin O-O bağının heterolitik ve homolitik bölünmesiyle μ -nitrido demir okso komplekslerine dönüşümü.	45
3.1:	Üst tabaka için tasarlanan μ -nitrido demir ftalosiyanimler.	47
3.2:	Alt tabaka için tasarlanan nikel ftalosiyanimler.	47
3.3:	Elektriksel iletkenliği artırmak için tasarlanan nikel ftalosiyanimler.	48
4.1:	1-4 nolu alkiltiya ftalonitrillerin genel sentez gösterimi.	49
4.2:	1-4 nolu alkiltiya ftalonitrillere ait FT-IR spektrumları.	51
4.3:	1-4 nolu alkiltiya ftalonitrillerin ¹ H NMR spektrumları.	52
4.4:	1-4 nolu alkiltiya ftalonitrillere ait ¹³ C NMR spektrumları.	53
4.5:	5-6 nolu ftalonitrillerin genel sentez gösterimi ve yapıları.	54
4.6:	5-6 nolu ftalonitrillere ait FT-IR spektrumları.	55
4.7:	5-6 nolu ftalonitrillere ait ¹ H NMR spektrumları.	56

4.8:	5-6 nolu ftalonitrillere ait ^{13}C NMR spektrumları.	57
4.9:	7-10 numaralı bileşiklerin yapısı.	57
4.10:	7-10 nolu moleküllere ait FT-IR spektrumları.	59
4.11:	7, 8, 9 ve 10 nolu moleküllere ait ^1H NMR spektrumları.	60
4.12:	7, 8, 9 ve 10 nolu moleküllere ait ^{13}C NMR spektrumları.	61
4.13:	11-14 nolu monomer demir ftalosiyanınların genel gösterimi.	62
4.14:	11-14 nolu monomer demir ftalosiyanınların ait FT-IR spektrumu.	63
4.15:	11-14 nolu monomer demir ftalosiyanınların UV-vis spektrumları.	64
4.16:	15-18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınların genel gösterimi.	65
4.17:	15-18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınların FT-IR spektrumları.	66
4.18:	12 nolu monomer ve 15 nolu dimerik demir ftalosiyanınların üst üste FT-IR spektrumları.	67
4.19:	15-18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınların UV-vis spektrumları.	69
4.20:	Monomer 11 ve μ -nitrido demir ftalosiyanın 15 UV-vis spektrumları.	69
4.21:	16 nolu ftalosiyanın indirgenme grafikleri.	71
4.22:	15-18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınların ESR spektrumları.	72
4.23:	19-20 nolu simetrik nikel ftalosiyanınların genel gösterimi.	73
4.24:	19 ve 20 nolu simetrik nikel ftalosiyanınların ait FT-IR spektrumları.	73
4.25:	19-20 nolu simetrik nikel ftalosiyanınların ait ^1H NMR spektrumları.	75
4.26:	19-20 nolu simetrik nikel ftalosiyanınların ait ^{13}C NMR spektrumları.	76
4.27:	19-20 nolu ftalosiyanınların UV-vis spektrumları.	77
4.28:	Karboksilik ftalonitril 7 üzerinden direkt ftalosiyanın 21 sentezi.	78
4.29:	Ester ftalonitriller üzerinden 21-24 nolu nikel ftalosiyanınların sentezi.	79
4.30:	21, 23 ve 24 ftalosiyanınların FT-IR spektrumları.	80
4.31:	21, 24 ve 23 numaralı ftalosiyanınların UV-vis spektrumları.	82
5.1:	1x1 cm ² cam üzerinde ITO elektrotun yapısı.	83
5.2:	MSDI gaz sensör cihazının genel gösterimi.	85
5.3:	%30 Sabit nem altında amonyak derişimine bağılı olarak değışen I_0 ve I_f değıerleri.	85
5.4:	15 ve 18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınların filmlerin hazırlandığı koşullar ve derişimler.	88

5.5:	15 ve 18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin elektriksel iletkenlikleri.	89
5.6:	15 ve 18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin UV-vis grafikleri.	90
5.7:	15 ve 18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin Raman spektrumları.	91
5.8:	15/LuPc₂ MSDI cihazının amonyak sensör ölçümleri (+1V, 2 μ m).	93
5.9:	15/LuPc₂ sensör cihazının amonyak sensör ölçümleri (+5V, 2 μ m).	94
5.10:	18/LuPc₂ MSDI cihazının amonyak sensör ölçümleri (+5V, 2 μ m).	96
5.11:	18/LuPc₂ MSDI cihazının amonyak sensör ölçümleri (+5V, 0.5 μ m).	98
5.12:	19 ve 20 nolu simetrik nikel ftalosiyenin filmlerin hazırlandığı koşullar ve derişimler.	99
5.13:	19 ve 20 nolu simetrik nikel ftalosiyeninlerin elektriksel iletkenlikleri.	100
5.14:	19 ve 20 nolu simetrik nikel ftalosiyenlerin UV-vis spektrumları.	101
5.15:	19 ve 20 nolu simetrik nikel ftalosiyenlerin Raman spektrumları.	102
5.16:	19/LuPc₂ MSDI cihazının amonyak sensör ölçümleri (+1V, 10 μ m).	103
5.17:	20/LuPc₂ MSDI cihazının amonyak sensör ölçümleri (+1V, 10 μ m).	105
5.18:	24 numaralı karboksilik ftalosiyenin filminin hazırlandığı koşul ve derişim.	106
5.19:	24 numaralı karboksilik ftalosiyenin elektriksel iletkenliği.	107
5.20:	LuPc ₂ , 24 ve MSDI ait UV-vis grafikleri.	107
5.21:	24 nolu karboksilik ftalosiyenin Raman spektrumları.	108
5.22:	24/LuPc₂ MSDI cihazının amonyak sensör ölçümleri (+1V, 10 μ m).	109
7.1:	Tez kapsamında sentezlenen ftalonitril ve ftalonitril başlangıç maddelerinin numaralandırılması.	113
7.2:	Tez kapsamında sentezlenen monomer ve μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin numaralandırılması.	114
7.3:	Tez kapsamında sentezlenen nikel ftalosiyeninlerin numaralandırılması.	115
7.4:	1 Numaralı bileşğin sentezi.	116
7.5:	1 Numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	117
7.6:	1 Numaralı bileşğin ¹ H NMR spektrumu.	117
7.7:	1 Numaralı bileşğin ¹³ C NMR spektrumu.	118
7.8:	2 numaralı bileşğin sentezi.	118

7.9:	2 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	119
7.10:	2 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	120
7.11:	2 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	120
7.12:	3 numaralı bileşiğin sentezi.	121
7.13:	3 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	122
7.14:	3 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	122
7.15:	3 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	123
7.16:	4 numaralı bileşiğin sentezi.	123
7.17:	4 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	124
7.18:	4 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	125
7.19:	4 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	125
7.20:	5 numaralı bileşiğin sentezi.	126
7.21:	5 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	127
7.22:	5 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	127
7.23:	5 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	128
7.24:	6 numaralı bileşiğin sentezi.	128
7.25:	6 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	129
7.26:	6 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	130
7.27:	6 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	130
7.28:	7 numaralı bileşiğin sentezi.	131
7.29:	7 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	132
7.30:	7 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	132
7.31:	7 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	133
7.32:	8 numaralı bileşiğin sentezi.	133
7.33:	8 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	134
7.34:	8 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	135
7.35:	8 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	135
7.36:	9 Numaralı bileşiğin sentezi.	136
7.37:	9 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	137
7.38:	9 Numaralı bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	137
7.39:	9 Numaralı bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	138
7.40:	10 numaralı bileşiğin sentezi.	138
7.41:	10 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	139

7.42:	10 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu.	140
7.43:	10 Numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.	140
7.44:	11 numaralı bileşiğin sentezi.	141
7.45:	11 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	142
7.46:	11 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	142
7.47:	12 numaralı bileşiğin sentezi.	143
7.48:	12 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	144
7.49:	12 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	144
7.50:	13 numaralı bileşiğin sentezi.	145
7.51:	13 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	146
7.52:	13 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	146
7.53:	14 numaralı bileşiğin sentezi.	147
7.54:	14 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	148
7.55:	14 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	148
7.56:	15 numaralı bileşiğin sentezi.	149
7.57:	15 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	150
7.58:	15 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	150
7.59:	16 numaralı bileşiğin sentezi.	151
7.60:	16 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	152
7.61:	16 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	152
7.62:	17 numaralı bileşiğin sentezi.	153
7.63:	17 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	154
7.64:	17 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	154
7.65:	18 numaralı bileşiğin sentezi.	155
7.66:	18 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	156
7.67:	18 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	156
7.68:	19 numaralı bileşiğin sentezi.	157
7.69:	19 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	158
7.70:	19 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu.	158
7.71:	19 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu.	159
7.72:	19 Numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.	159
7.73:	20 numaralı bileşiğin sentezi.	160
7.74:	20 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	161

7.75:	20 Numaralı bileşğin kütle spektrumu.	161
7.76:	20 Numaralı bileşğin ¹ H NMR spektrumu.	162
7.77:	20 Numaralı bileşğin ¹³ C NMR spektrumu.	162
7.78:	21 Numaralı bileşğin sentezi.	163
7.79:	21 Numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	164
7.80:	21 Numaralı bileşğin kütle spektrumu.	164
7.81:	22 numaralı bileşğin sentezi.	165
7.82:	22 numaralı bileşğin kütle spektrumu.	166
7.83:	23 numaralı bileşğin sentezi.	166
7.84:	23 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	167
7.85:	23 numaralı bileşğin kütle spektrumu.	168
7.86:	23 Numaralı bileşğin ¹ H NMR spektrumu.	168
7.87:	23 Numaralı bileşğin ¹³ C NMR spektrumu.	169
7.88:	24 numaralı bileşğin sentezi.	169
7.89:	24 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	170
7.90:	24 numaralı bileşğin kütle spektrumu.	171

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>TabloNo:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: 1-4 nolu alkiltiya ftalonitrillerin verimleri ve erime noktaları.	50
4.2: 5-6 nolu ftalonitrillerin verimleri ve erime noktaları.	54
4.3: 7-10 nolu bileşiklerin verimleri ve erime noktaları.	58
4.4: 11-14 nolu demir ftalosiyeninlerin kütle analiz değerleri.	64
4.5: 15-18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin verimleri.	65
4.6: 15-18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin kütle analiz değerleri.	68
4.7: 19-20 nolu nikel ftalosiyeninlerin kütle analiz değerler.	74
4.8: 21, 23 ve 24 nolu ftalosiyeninlerin verimleri.	79
4.9: 21-24 nolu nikel ftalosiyeninlerin kütle analiz değerleri	81
5.1: 15/LuPc ₂ MSDI sensör cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH ₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V, 2 μ m).	94
5.2: 15/LuPc ₂ MSDI sensör cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH ₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+5V, 2 μ m).	95
5.3: 18/LuPc ₂ MSDI sensör cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH ₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+5V, 2 μ m).	97
5.4: 18/LuPc ₂ MSDI sensör cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH ₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+5V, 0.5 μ m).	99
5.5: 19/LuPc ₂ MSDI cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH ₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V, 10 μ m).	104
5.6: 20/LuPc ₂ MSDI cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH ₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V, 10 μ m).	106
5.7: 24/LuPc ₂ MSDI cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH ₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V, 10 μ m).	110
6.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar.	111
6.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	112

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler 18 delokalize π -elektronu içeren ve azot atomları ile birbirine bağlı dört tane izoindolin halkasından oluşan makroheterosiklik bileşiklerdir. Halkada ki 18π elektronları, ftalosiyaninlerin kırmızı ve yakın kızılötesi (NIR) bölgede güçlü absorpsiyon yapmasına neden olur [1, 2]. Ftalosiyaninlerin ısıya dayanıklılığı, oldukça inert olması ve koyu renklerinden dolayı baskı ve boya endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Son yıllarda, makrosiklik moleküllerin kimyasında ki ilerlemeler ile ftalosiyaninler, endüstriyel boyar maddelerden birçok yüksek teknoloji ürünlerine, moleküler elektronik [3], fotovoltatik, [4], elektrofotografi [5], elektrokimyasal tepkimelerde elektrokataliz [6], fotodinamik terapi (PDT) [7] ve sensör [8, 9] gibi birçok uygulamalı alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyanin halkasındaki izoindolin azotlarına 70 kadar farklı metalin ve yarı metalin koordine olması, ftalosiyaninlerin yük taşıma kapasiteleri ve yarıiletkenlik özellikleri ile ilgili geniş araştırma alanı sunmuştur [3]. Nikel ftalosiyaninler genel olarak p-tipi iletkenlik gösterirler [10]. Nikel ftalosiyaninler kullanılarak elde edilen organik foto FET (field-effect transistor) ve iki veya daha fazla tabakadan oluşan heteroeklemler, nem [11], NO₂ [12], amonyak sensör [13] cihazlarında iletken madde olarak kullanılmıştır. Monomer ftalosiyaninlerden farklı olarak, μ -nitrido dimerik demir komplekslerindeki demir atomları +3.5 yükseltgenme basamağına sahiptir [14]. İki demir atomu arasındaki bir elektronun hareketi, lütesyum ftalosiyaninlerin makrosiklik halkasında hareket eden bir elektrona benzemektedir [15].

Tez kapsamında nikel ve μ -nitrido demir ftalosiyaninlerin amonyağa karşı sensör davranışları incelendi. Elektron çekiçi-verici ve polar gruplar içeren nikel ftalosiyanin ince filmlerinin p-n tipi iletkenlik ve amonyak sensör özellikleri araştırıldı. Moleküllerin ITO üzerinde düzenlenmesi, elektriksel ve sensör özelliğini değiştirecektir. Zincir uzunluğu ve hacminin moleküllerin düzenlemesine etkisini görmek için dallanmış ve düz zincirli gruplar içeren μ -nitrido demir ftalosiyaninler sentezlendi ve NH₃ ile etkileşimleri incelendi.

2. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Son yıllarda, çevresel analiz, otomotiv endüstrisi, medikal uygulamalar, hava kalitesinin kontrolü gibi birçok alanda kullanılmak üzere gaz sensörleri geliştirilmektedir. Özellikle, CO, CO₂, NO_x, SO_x gibi tehlikeli gazları içeren ve çevresel zararının yanı sıra, insan sağlığını ilgilendiren toksik NH₃ gazının tespiti için gaz sensörleri geliştirilmektedir. Amonyak gazı birçok kimyasal maddenin üretiminde, gıdaların işlenmesi ve gübre üretimi gibi birçok farklı alanlarda kullanıldığı için, amonyak gaz sensörlerinin geliştirilmesi için oldukça fazla çalışılmaktadır [16, 17].

2.1. Amonyak Sensörleri

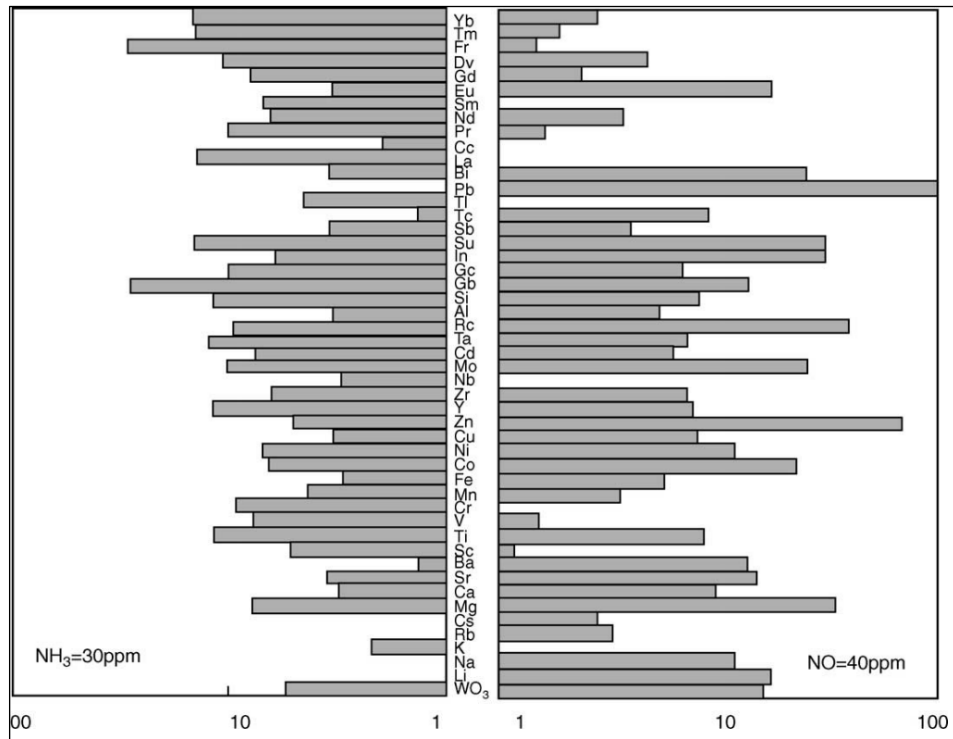
Amonyak gazının tespiti için birçok ölçüm teknikleri vardır, ancak en yaygın kullanılan yöntemler 3 başlık altında sınıflandırılabilir. Katı-hal ölçüm yöntemleri (metal oksit ve iletken polimer sensörler), optik yöntem (ayarlanabilir diyot lazer absorpsiyon spektroskopisi) ve diğer yöntemler (elektrokimyasal sensörler, yüzey akustik dalga sensörleri, alan etkili transistör sensörler).

2.1.1. Katı-hal Ölçüm Yöntemleri

2.1.1.1. Metal Oksit Gaz Sensörleri

Metal oksit gaz sensörleri amonyak algılayıcı olarak en çok kullanılan gaz sensörleridir. Metal oksitler sensörleri (ZnO, WO₃, TiO₂ ve MoO₃) arasında kalay oksit (Sn₂O₂) en fazla kullanılan algılayıcı materyaldir [18, 19]. Metal oksitler n-tipi ve p-tipi yarı iletken oksitler olarak sınıflandırılmıştır. Genel olarak, n-tipi yarıiletken metal oksitlerin gaz algılama özelliği p-tipi yarı iletken metal oksitlere göre daha azdır [20]. Spesifik gazların tespitinde uygun metal oksit seçilmesi için metal oksitlerin elektronik yapısı önemli faktördür ve gaz algılama mekanizması anlamak için anlamak için önemlidir. Bir tane yükseltgenme basamağına sahip metal oksitler, bir veya daha fazla yükseltgenme basamağına sahip olan geçiş metal oksitlere göre sensör materyali olarak daha düşük elektriksel özelliklere sahiptir [21].

Metal oksit sensörleri spesifik bir gaz için seçici değildir. Metal oksit gaz sensörlerini seçici yapabilmek için katkı maddeleri veya metaller kullanılarak spesifik gazların kimyasal absorpsiyonu artırılmıştır. WO₃ temelli sensör materyali NH₃ ve NO gazlarına duyarlılık gösterir. Bu iki gaza karşı seçiciliği ve hassasiyeti artırmak için birçok materyal bu sensör materyalinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. WO₃ sensör materyali ağırlıkça %1 metal oksitler ile kaplanarak NH₃ ve NO gazlarına karşı duyarlılığı hesaplanmıştır. Katkı maddeler ilave edilerek hazırlanan sensör materyallerinin hem NH₃ hem de NO gazına karşı hassas cevap (Şekil 2.1) verdiği görülmüştür [22].



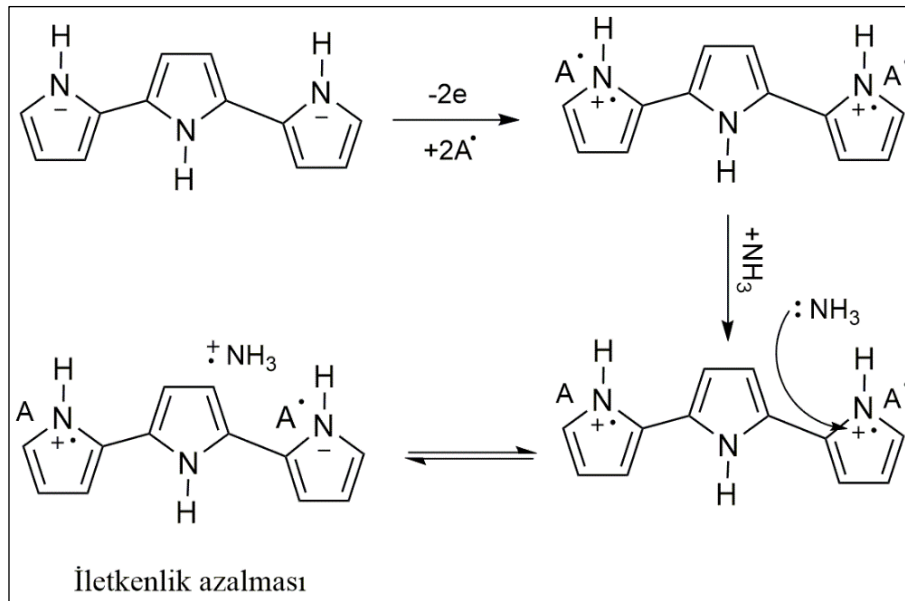
Şekil 2.1: %1 katkı maddeleri içeren WO₃ metal oksit gaz sensörünün NH₃ ve NO gazlarına karşı duyarlılığı (350 °C).

Pd, Bi ve AlSiO₃ ya da Pt ve SiO₂ katkılı SnO₂ temelli sensörlerin amonyak algılama ölçümlerinde kullanılacak düzeyde olduğu bilinmektedir. Au ve MoO₃ katkılı WO₃ amonyak sensörü kullanılarak düşük amonyak derişimleri algılanmıştır [23]. Bu tür sensörlerin amonyağa karşı hassasiyeti 1 ile 1000 ppm arasında değişmektedir. Bu sensörler ticari olarak satılmakta ve soğutma sistemlerindeki amonyak sızıntısının tespiti için uygundur [24].

2.1.1.2. İletken Polimer Sensörler

Polipirol, polianilin, politiyofen, polifenilen gibi iletken polimerler sensörler, elektrokromik cihazlar, fonksiyonel elektrotlar, elektronik aletler ve optik anahtarlar içeren birçok kullanım alanına sahiptir. İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlanabilirler [25]. Polipirol, polianilin ve politiyofen iletken polimerler gaz sensörlerinde aktif tabaka olarak kullanılmaktadır. Polipirol düşük oksidasyon potansiyeline sahiptir ve çok iyi biyo-uyumluluk göstermektedir. Polianilin en büyük avantajı monomerinin çok ucuz oluşudur [26].

Yüksel iletkenliğe sahip olması nedeniyle polipirol polimer gaz sensörlerinde aktif tabaka olarak kullanılmaktadır. Amonyak sensörlerinde algılayıcı olarak rol alırlar ve amonyak gazına cevap veren tabakadır. Amonyak gazı ve PPy arasındaki etkileşimlerin varsayılan mekanizması Şekil 2.2 de verilmiştir. PPy ince film üzerine amonyak gazı absorbe olduğunda (p-tipi yarıiletken madde olarak düşünüldüğünde), ilk olarak polimer de bulunan azot çiftlerinin bazı azotlarından bir elektron kaybı olur. Amonyak molekülü ile polimerin pozitif boşlukları arasındaki bu elektron transferi pozitif yük yoğunluğunun azalmasına neden olur, ve iletkenlik tabakasında azalmaya sebep olur. NH_3 absorpsiyonundan sonra, polimer daha az iletkenlik gösterir. PPy yüzeyine tutunmuş amonyak gazından NH_3^+ radikal gruplarının oluşumu IR-spektroskopisi ile açıklanmıştır [27].



Şekil 2.2: Amonyak ve polipirol arasındaki varsayılan etkileşim mekanizması.

Polianilin ayarlanabilir elektriksel özellikleri, kararlılığı, kolay sentezi, maliyetinin düşük olmasından dolayı, iletken polimerler arasında gelecek vaat etmektedir [28]. İletken polimer-temelli gaz sensörlerinin sensör performansını artırmak için polimerlerin fiziksel ve elektriksel özellikleri geliştirilmektedir. Bu özellikler polimerde yapısal değişiklik ve katkı maddeleri ilave edilerek değiştirilmiştir. Polianilin nanoteller (nanowires, NWs) sensörler oda sıcaklığında 25 ppm ile 500 ppm arasında farklı derişimler de test edilmiştir. PANI NWs sensörün amonyağa karşı gaz derişimi ile doğru orantılı olarak cevap verdiği görülmüştür [29]. Akrilik asit katkılı polianilin (PANI:AA) sensör 1-600 ppm arasında değişen amonyak gazı altında kullanılmıştır. Sensör 58 ppm'e kadar amonyağa karşı doğrusal olarak cevap vermiş, 58 ppm den sonra önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Sensörün oda sıcaklığında ve çok düşük derişimlerde (1 ppm) oldukça hassas ve kimyasal olarak kararlı olduğu bulunmuştur [30].

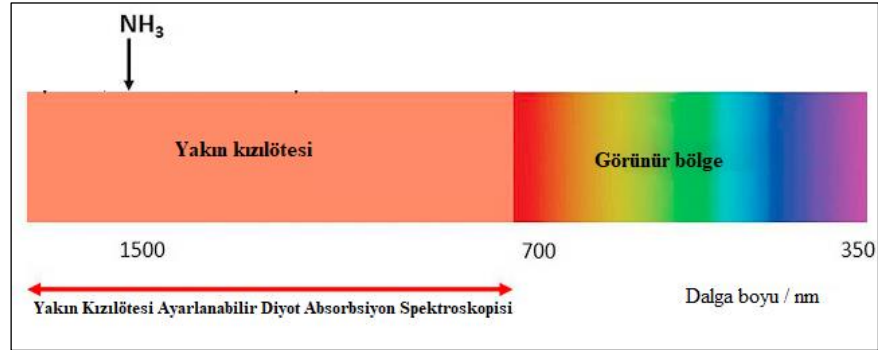
2.1.2. Optik Yöntem (Ayarlanabilir Diyot Lazer Absorbsiyon Spektroskopisi, TDLAS)

Literatürde, amonyak algılanması için iki ana yöntem tanımlanmıştır. İlk yöntem, amonyak bir reaktif ile reaksiyona girdiğinde renk değişimine dayanır. İkinci yöntem optik absorbsiyon spektroskopisi ile gazlar tespit edilir.

Çözünmüş amonyak için birçok renklendirme tepkimeleri kullanılmaktadır. Bu amonyak tespiti yöntemleri yüksek amonyak derişimine sahip su ve akvaryumlardaki amonyak tespiti için kullanılan en yaygın yöntemlerdir. En basit örnek olarak pH kâğıdı örnek verilebilir ve buna benzer birçok iyon ve çözünmüş gaz tespiti yapan kitler vardır [31].

Optik ayarlanabilir diyot lazer absorbsiyon spektroskopisi NH_3 gaz tespiti için oldukça iyi geliştirilmiştir. Amonyak da dahil birçok gaz, kızılötesi spektrumu bölgesinde (Şekil 2.3) absorbsiyon yapar ve bu yöntem ile kızılötesi spektrumu bölgesinde uyarılmış gaz moleküllerinin titreşimlerini lazer ışığı tespit edebilir. Amonyak gazının tespiti için spektrumda dalga boyu 1450 ile 1560 nm ($\sim 6400\text{-}6900\text{ cm}^{-1}$) arasında seçilmiştir [32, 33]. TDLAS ile NH_3 derişim ölçümleri absorbsiyon spektroskopisi ve Beer-Lambert yasasına dayanmaktadır. TDLAS'ın bir gaza karşı spesifik seçicilik, yüksek hassaslık, basit uygulanabilirlik, analiz sırasında çevreye zararlı maddeler bırakmaması gibi bir çok avantajı olmasına rağmen, TDLAS

sistemlerindeki lazer kaynağının yeterli olmaması, gaz tespiti ölçümlerinin zor olmasına neden olmaktadır [34].



Şekil 2.3: Amonyakın elektromanyetik spektrumdaki tespiti.

Geliştirilmiş diyot lazer kaynakları kullanılarak çok düşük amonyak derişimleri tespit edilmiştir. Kademeli kuantum lazer (quantum cascade laser, QCL) temelli amonyak gaz sensörü [35] 0.15 ppbv NH₃ gazını, dört açık-yollu QCL temelli gaz sensörü [36] ile 150 pptv NH₃ gazı tespiti gerçekleştirilmiştir. TDLAS temelli amonyak sensörleri çok hassas ve seçicidirler, ancak yoğun ve portatif gaz sensörü uygulamalarında soruna yol açabilmektedirler. CDRS (cavity ringdown spectroscopy) yüksek hassaslık ve seçici gaz tespiti için TDLAS yönteminde optimal yol uzunluğunu azaltmaktadır. Birkaç kilometre uzaklıktan ve bir veya daha fazla merkezden gaz analizi yapılabilir. Bu yöntem ile hava içinde 300 ppbv NH₃ tespiti yapılabilmektedir [37].

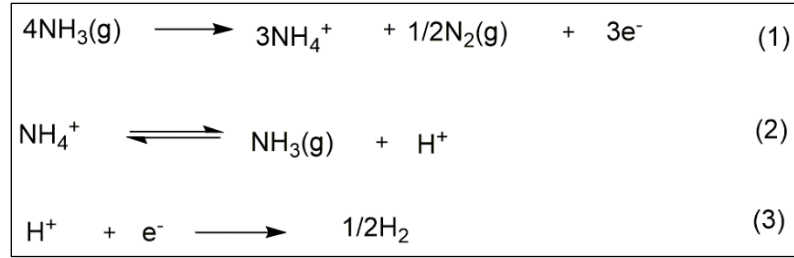
2.1.3. Diğer Yöntemler

2.1.3.1. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal gaz sensörlerinde katı ve sıvı elektrolitler en çok kullanılanlarıdır. Katı-hal elektrolit-temelli sensörlerde amperometrik ve potansiyometrik yöntemler kullanılır, sıvı hal elektrolit sensörler de ise genellikle voltametrik ve potansiyel kronoamperometrik yöntemler kullanılır [38]. Bu tip sensörler elektrolitin işlevine bağlıdır, elektrolit sensör performansında önemli rol oynar. Sıvı elektrot-temelli sensörler her bir ölçümde büyük miktarda elektrolit tüketir ve sıvı elektrolit miktarı sensörde azaldıkça sensörün çalışması süresi de

azalır [39]. Katı elektrot-temelli sensörler, elektrolitin zehirlenmesi ve çalışma sıcaklığını 200 °C yüksek olması gibi eksikliklere sahiptir [40]. Elektrokimyasal gaz sensörlerinin elektrolitden kaynaklanan uygulama problemleri vardır. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için geleneksel elektrolitler geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi, oda sıcaklığında iyonik sıvılar (room temperature ionic liquids, RTILs) oldukça kullanılmaktadır ve 100 °C altında sıvı halde bulunan büyük organik katyon, çok küçük organik ve inorganik anyon içeren tuzlar olarak tanımlanabilir [41].

1-bütıl-3-metılımdazolyum bıs(trıflorometıl sülfanıl) ımd [BMIM][NTf₂] oluşan RTIL gaz sensörlerini kullanarak 1 ppm NH₃ tespiti yapılmıştır [42]. Amonyayın yükseltgenmesinden sonra amonyum katyonu oluşmuştur. Daha sonra amonyum deprotonasyana uğrayarak amonyak ve proton formuna ve protonlar elektrot yüzeyinde indirgenmiştir [43]. Önerilen mekanizma şekıl 2.4'deki gibidir.



şekıl 2.4: RTIL gaz sensörlerinin amonyak ile varsayılan etkileşim mekanizması.

Elektrokimyasal NH₃ gaz sensörünün performansını artırmak için diğeri bir yaklaşım ise, sensör cihazı yapımında sağlam ve kararlı elektrotlar veya materyaller kullanılmasıdır [44]. Kağıt-temelli amonyak sensörleri taşınabilir ve ucuz olması gibi bir çok nedenden dolayı, bir çok alandaki amonyak tespitinde kullanılmaktadır. Platin elektrotlar ve RTIL elektrolitler kullanılarak oluşturulan kağıt-temelli amonyak sensörü 5 ppm ile 25 ppm derişim aralığında değişen amonyaya karşı cevap vermiştir. Sensör 30 gün test edildikten sonra %17 algılama hassasiyeti azalmıştır [45]. Pt ve Pt-Ir (Ir katkılı Pt) gözenekli seramik temelli RTIL NH₃ gaz sensörlerinin elektrot yapısı Pt-Ir alaşımı, Pt ve gözenekli seramik tabakadan (porous ceramic plate, PCP) oluşmaktadır ve 2 ppm algılama limitine sahiptir [46].

2.1.3.2. Yüzey Akustik Dalga Sensörleri

Yüzey akustik dalga (surface acoustic Wave, SAW) sensörleri PANI, PEDOT (poly-3,4-ethylenedioxythiophene), PPy gibi fonksiyonel gruplar içeren polimerler ve ZnO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃, Fe₂O₃, MoO₃, CuO, NiO, Co₃O₄ gibi yarı iletken metal oksitler ile geliştirilerek amonyak tespitinde gaz algılayıcı materyal olarak kullanılmıştır [47, 48]. Metal-oksit temelli RT-SAW cihazlarının sensör performansını artırdığı görülmüştür. Örneğin, RT SAW sensör ZnO/SiO₂ kompozit film oda koşullarında 10 ppm amonyağı algılayabilmektedir. ZnO/SiO₂ kompozit film saf ZnO ile karşılaştırıldığında, kompozit filmin iletkenliği ve NH₃ karşı duyarlılığı artırmıştır. Bunun nedeni, SiO₂ yüzeyindeki hidroksi grupları su moleküllerini tutmuş ve amonyak gazı tutunan su molekülleri içinde çözünerek iletkenlik bandına daha fazla elektron salmış ve film iletkenliğinin artması ile açıklanmıştır.

NH₄⁺ katyonu, NH₃ ve su molekülleri arasındaki tepkimeden oluşur ve su molekülleri yüzeydeki iletkenliği artırır, sonuç olarak hassaslık artar [49]. Benzer şekilde, Co₃O₄/SiO₂ kompozit film 1 ppm amonyağı algılayabilmektedir.

Sonuç olarak, kolloidal silika filmin yüzeyinde ne kadar fazla su molekülleri olursa, daha fazla NH₃ molekülleri tutunabilir ve film iletkenliği artar. Amonyakın yükseltgenmesi ile daha fazla üretilen elektronlar iletkenlik bandına salınır ve film iletkenliği artar, bu da NH₃ gaz algılama performansının artmasına neden olmuştur [50].

2.1.3.2. Alan Etkili Transistör (FET) Sensörler

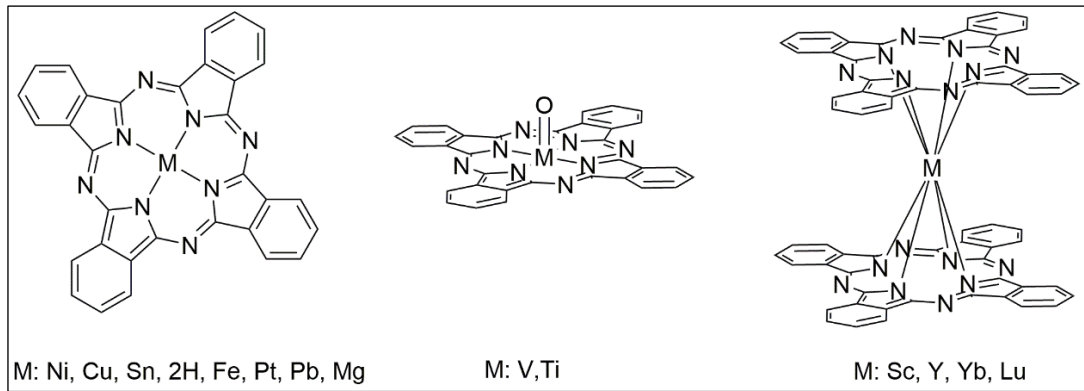
Basit olarak, alan etkili transistör (field effect transistör, FET) sensörler yalıtkan metal-yarıiletken (metal insulator-semiconductor, MIS) eklemlerinden oluşmaktadır. Özellikle metal-oksit-yarıiletken alan-etkili transistörler (MOSFET) yaygın olarak bu tip gaz sensörlerinde kullanılırlar. MOSFET gaz sensörlerinin önemli bileşenleri, katalitik metaller, metal oksitler ya da iletken polimerler gibi maddelerden oluşan gaza duyarlı filmlerdir [51]. FET amonyak sensörleri çevre koşullarında düşük enerji tüketimi ve maliyetinin düşük olması gibi avantajlara sahiptir, ancak çalışma koşullarında 100-300 °C arasında sıcaklıklar gereklidir [52]. FET-temelli NH₃ sensörlerini geliştirmek için yapılan birçok çalışma yapılmıştır. Bunların arasında, bükülebilir, hassaslık, seçicilik, düşük üretim maliyeti gibi

üstünlüklerinden dolayı organik alan-etkili transistörler (organic field-effect transistor, OFET) amonyak tespitinde oldukça çok çalışılmaktadır [53]. Sensör performansı doğrudan pozitif boşlukların hareketi ile ilgili olduğu için, genel olarak p-tipi OFET daha çok kullanılmıştır.

2.2. Ftalosiyenin Temelli Amonyak Sensör Cihazları

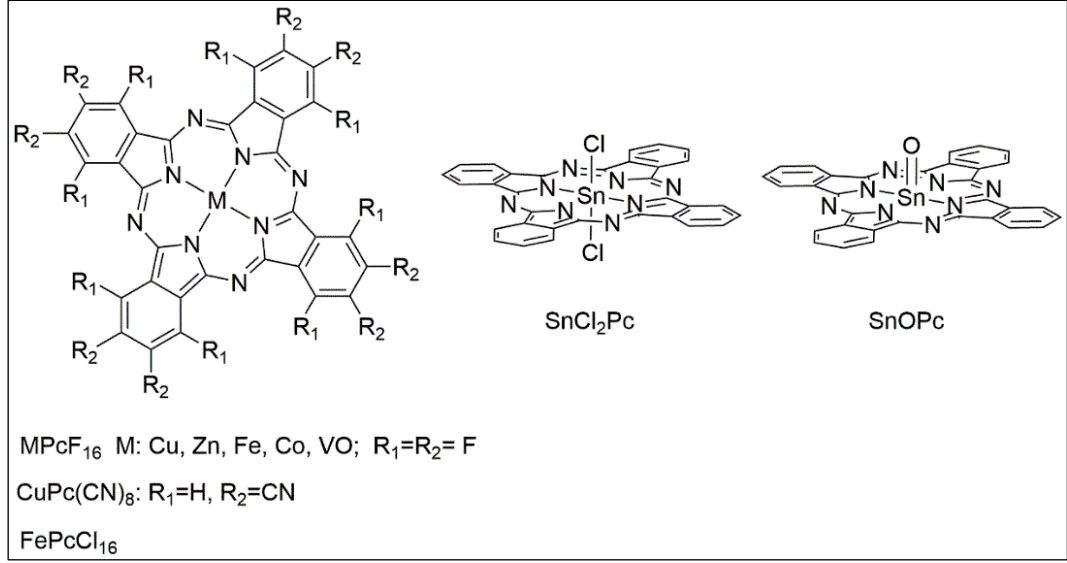
Ftalosiyenler birçok alanda kullanılan organik kromoforlardır. Sübstitüe ve non-sübstitüe geçiş metalleri ftalosiyenler kimyasal sensörlerde aktif tabaka olarak oldukça kullanılmaktadır. Ftalosiyenin halkasındaki merkezi atom değiştirildiğinde, film özelliği ve morfolojisi önemli ölçüde değişebilir. Bu da ftalosiyenlerin elektriksel özelliklerini ve sensör performansını değiştirir [54]. Ftalosiyenlerin n-tipi, p-tipi ve ambipolar iletkenlik özellikleri ise sensör performansını etkilemektedir.

Metalsiz ftalosiyenler ve metal kompleksleri, aksiyal sübstitüe metalli ftalosiyenler, periferel tetra-sübstitüe ftalosiyenler ve nadir elementlerin sandviç bis(ftalosiyeninato) kompleksleri (Şekil 2.5) p-tipi yarıiletken ftalosiyenlere örnek olarak verilebilirler [55].



Şekil 2.5: p-tipi yarıiletken olarak kullanılan bazı monomer ve sandviç ftalosiyenlerin yapısı.

Organik ince film ftalosiyenler ile ilgili oldukça çok çalışma olmasına rağmen, n-tipi yarı iletkenler ftalosiyenler ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Bunların çoğu periferel ve nonperiferel pozisyonlarında güçlü elektron çekişi grup bulunduran ftalosiyenlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: n-Tipi yarıiletken olarak kullanılan bazı monomer ftalosiyanınların moleküler yapısı.

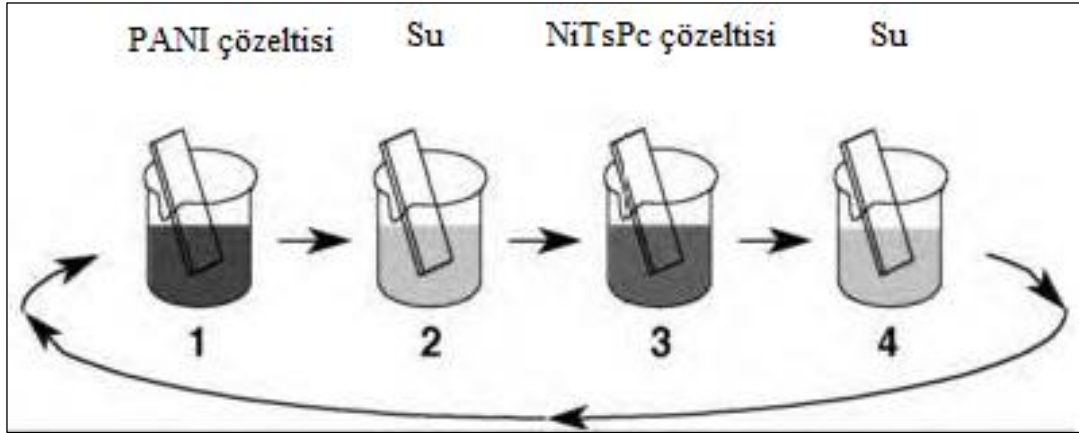
Ambipolar (hem p-tipi hemde n-tipi) yarıiletken ftalosiyanınların iletkenlik tipleri ortama bağlı olarak değişmektedir. n-tipi özelliğe sahip olan OFET TiOPc oksijene maruz kaldığında p-tipi özelliğe dönüşebilmektedir [56]. Literatürde, doğal yarı iletken ambipolar ftalosiyanınlar LuPc₂, SmPc₂, TiOPc, CuPc ve PbPc olarak verilmiştir [55].

2.2.1. Nikel Ftalosiyanın Temelli Amonyak Gaz Sensörleri

Amonyaka karşı duyarlılık filmin kristal yapısı amonyak derişimi ve sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır. Nikel ftalosiyanının α - β form geçişlerinin farklı film yapılarına sahip olduğu görülmüştür. α -NiPc havaya maruz kaldığında direnci artmıştır. α -NiPc tavlama sıcaklığında β -formuna dönüşmüş ve iletkenliğinin daha fazla olduğu görülmüştür. Nikel ftalosiyanınların her iki formu 300-700 ppm arasında sadece kuru hava içinde NH₃ karşı cevap vermiştir [57]. Su molekülleri amonyak varlığında bile güçlü elektron verici olarak davranırlar ve nikel ftalosiyanınların neme karşı oldukça duyarlı olduğu görülmüştür [58].

Amonyak tespitinde, PANI ve nikel tetrasülfonat ftalosiyanın (NiTsPc) temelli amonyak sensörleri farklı yöntemler ile hazırlanarak kullanılmıştır. Elektrostatik LbL tekniği ile (layer-by-layer) PANI NiTsPc sensörü hazırlanmıştır. Her bir kaplama

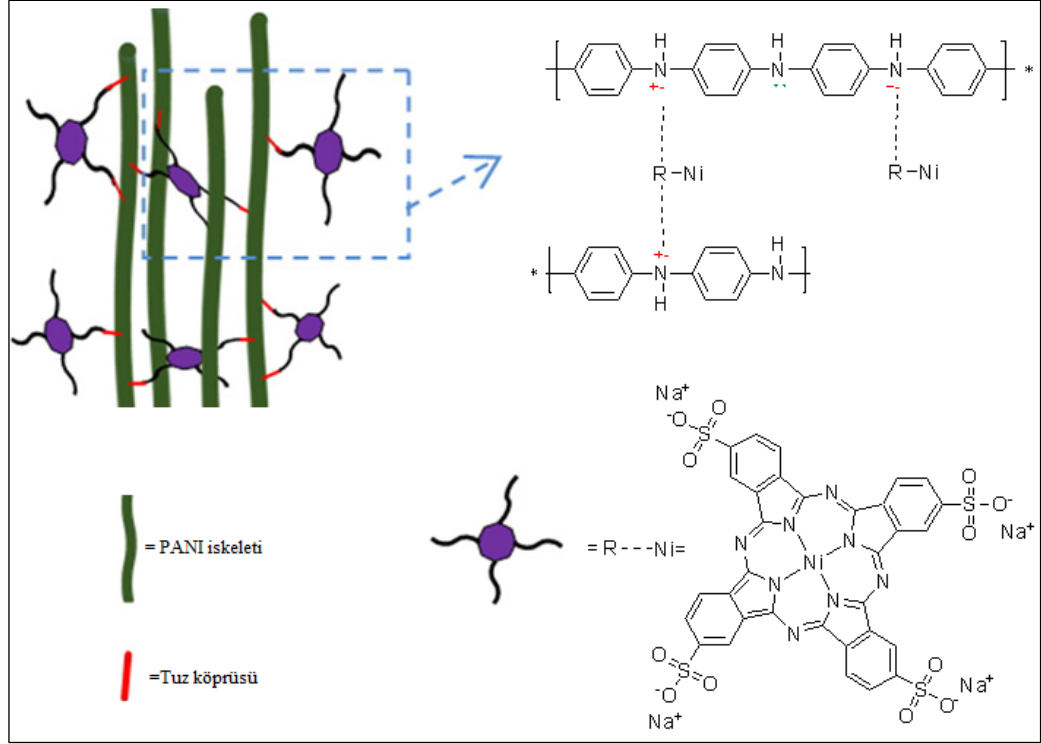
işlemi iki tabakadan oluşan PANI/NiTsPc çiftinden oluşur. Bu işlem 20 defa tekrar edilerek 912 Å incelikte iki tabakalı film elde edilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: LbL tekniği ile PANI/NiTsPc filmin hazırlanması.

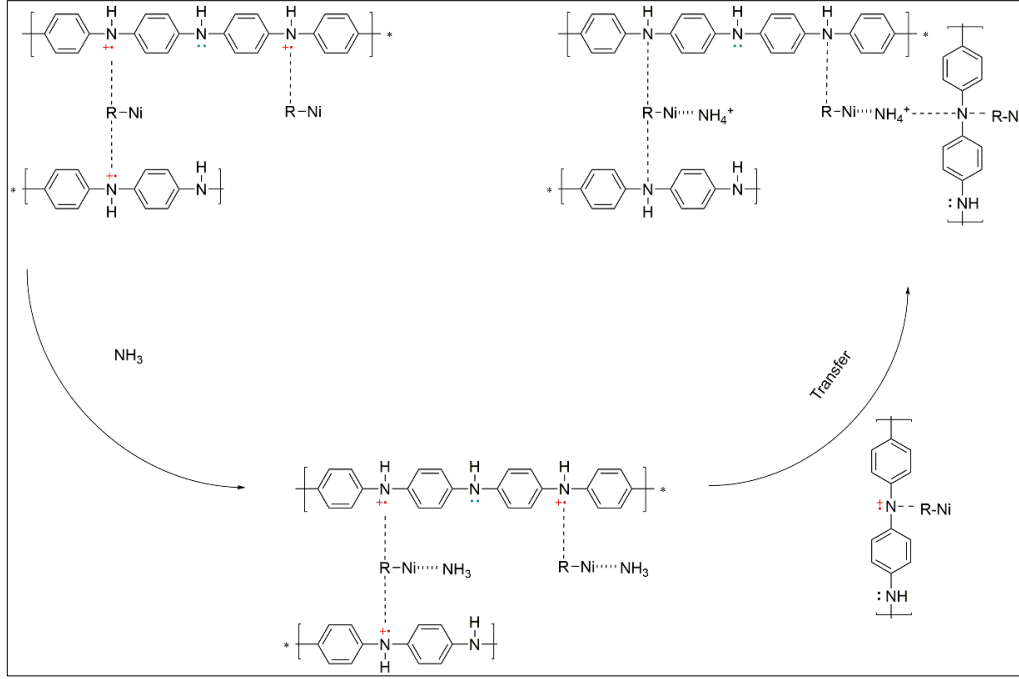
Sensör cihazı amonyağa maruz kaldığında direnci artmıştır ve 40 ppm amonyağa karşı %77 duyarlılık göstermiştir. Sensör %20, %30 ve %40 nem altında direnci azalmış ve PANI özelliklerini göstermiştir. Amonyağa ve neme karşı her iki maddenin davranışlarını göstererek birbirinden farklı cevaplar vermiştir. Bu özellikler, sensör cihazının çok düşük nem altında amonyak algılamada kullanabileceğini gösterir [59].

Farklı bir yöntem ile hazırlanan PANI/NiTsPc filmin hem amonyak hem de neme karşı algılama özelliği değişmiştir. Gözenekli kompozit PANI/NiTsPc ince film elektrokimyasal polimerizasyon ile altın elektrotlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama işlemleri, anilin çözeltisi ve sülfirik asit içeren farklı miktarlarda NiTsPc çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Ftalosiyaninde bulunan SO_3^- tuz köprüleri ve PANI NH grupları kaplama sırasında birbiri ile etkileşime girerek PANI/NiTsPc gözenekli ince filmini oluşturmuştur. Hazırlanan PANI/NiTsPc filmin olası yapısı Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8: Elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlanan PANI/ NiTsPc filmin önerilen yapısı.

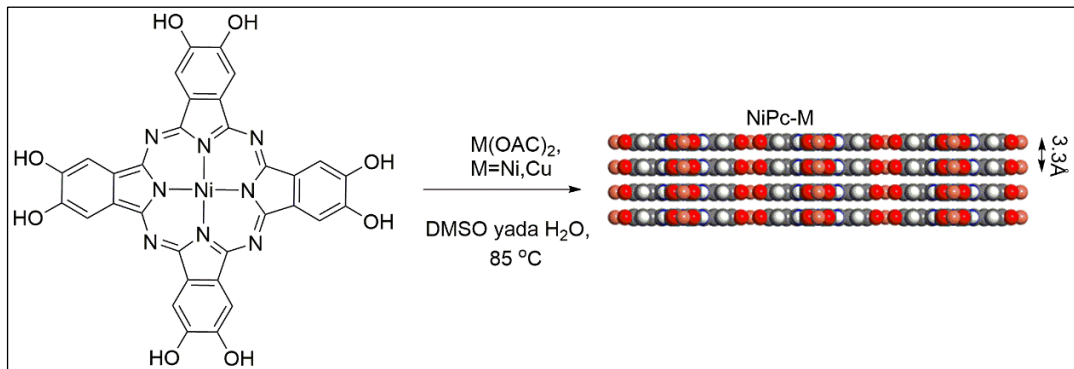
PANI/NiTsPc kompozit içindeki NiTsPc miktarı, amonyağa karşı hem hassaslığı hem de cevap verme süresini etkileyerek sensör performansını değiştirmiştir. NiTsPc miktarı arttığında film kalınlığı artmıştır, amonyak ile etkileşimler kalın filmin iç tarafında gerçekleşmiştir ve bu nedenle duyarlılık azalmıştır. Dahası, NiTsPc derişimi arttığında cihazın hem cevap verme süresi hem de yenilenme süresi (cihazın gaz salınımına ara verildiğinde başlangıç değerlerine geri gelmesi) aşağı yönde eğilim göstermiştir. NiTsPc-PANI film amonyağa maruz kaldığında, nikel ftalosiyanın serbest hareket eden uç kısımları amonyak moleküllerini yakalayabilir. PANI zincirine bitişik protonlanmış NH gruplarına, NH_3 molekülleri elektron aktarımı yapar ve sonunda katyonik hale geçer [60]. Protonun ayrılması tersinir olduğu çok iyi bilinmektedir. NH_3 atmosferi kaldırıldığında, amonyum iyonu amonyak gazı ve protona dönüşebilir [61]. NiTsPc-PANI ve amonyak arasındaki varsayılan etkileşim mekanizması Şekil 2.9’da ki gibidir.



Şekil 2.9: PANI- NiTsPc ve NH_3 arasında önerilen etkileşim mekanizması.

PANI/NiTsPc nanokompozit sensör yüksek duyarlılık, çok hızlı cevap verme/yenilenme süresi, tekrar edilebilirlik ve 5 ile 250 ppm aralığında çok uzun süre kararlı kalmıştır. Gözenekli ince film yapısı sensör performansını artırmış, NiTsPc moleküllerindeki serbest hareket eden uç kısımları NH_3 tutmada etkili olmuştur [60].

Nikel ftalosiyanın temelli iki boyutlu (2D) metal organik kafesler (MOFs) mükemmel iletkenlik, küçük boyutlu ancak büyük yüzey alanına sahip ve aktif kısımları nano ölçekte düzenlenebilir yapılardır. İki farklı metal (Ni, Cu) ile nikel ftalosiyanın (NiPc) kullanarak MOF yapıları sentezlenmiştir (Şekil 2.10).

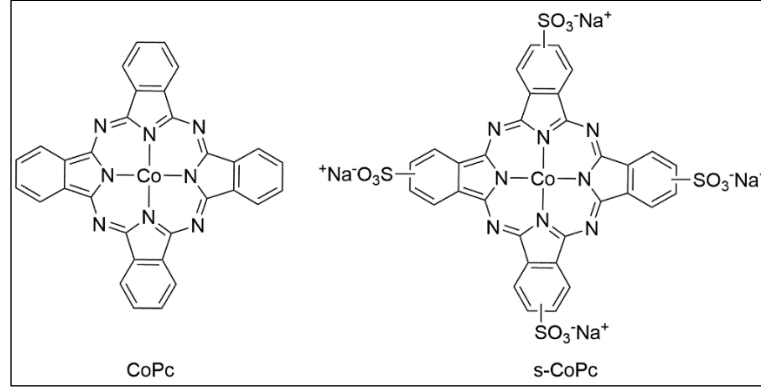


Şekil 2.10: Ftalosiyanın temelli MOF (NiPc-M) sentezi ve istiflenme modeli.

MOF yapılar yüksek hassaslık, farklı gaz analitleri içinde hassas kimyasal algılama göstermiştir. MOF yapısı, metalsiz ve metalli ftalosiyanın analoglarına göre doğal yarı iletken olarak davranmıştır. Bu özellikler sentezlenen MOF'ların daha düşük gerilim altında sensör uygulamalarına izin vermiştir. NiPc-Cu sensörü daha iyi iletkenlik göstermiş ve birçok farklı derişim altında 0,01 V daha düşük gerilim uygulanarak amonyağa tersinir olarak cevap vermiştir. NiPc-Cu ve NiPc-Ni sensörlerinin algılama limitleri oda sıcaklığında 0,31-0,33 ppm arasında bulunmuştur. NiPc temelli MOF amonyak sensörünün performansının metal-oksit yarıiletkenler, iletken MOF'lar, dihalojen metaller ve nanokompozitler gibi iletken materyallerden daha iyi olduğu görülmüştür [61].

2.2.2. Kobalt Ftalosiyanın Temelli Amonyak Gaz Sensörleri

Kobalt ftalosiyanınler gaz sensör alanında çok çalışılan materyallerden bir tanesidir. Sübstitüe ve saf kobalt ftalosiyanınler amonyak sensör cihazı hazırlanmasında oldukça fazla kullanılmıştır. Sensör özelliklerini değıştirmek ve farklı kaplama yöntemlerini kullanmak için sübstitüe ftalosiyanınler seçilmiştir. Kobalt ftalosiyanın (CoPc) ve kobalt tetra-sülfonilsodyumftalosiyanın (s-CoPc) (Şekil 2.11) ITO elektrotlar üzerine kaplanarak sensör özellikleri incelenmiştir. CoPc düşük basınç altında süblimleştirilerek, s-CoPc suda çözünür olduğu için direkt olarak elektrotlar üzerine kaplanmıştır. Amonyak sensör ölçümlerini dört farklı (300, 25, 100 ve 50 ppm) derişimlerde yapılmıştır. CoPc amonyağa maruz kaldığında iletkenliği azalmış ve amonyak salınımı durduğunda yenilenme süresi artmıştır. NH₃ elektron verici, CoPc ise p-tipi yarıiletken olarak davranmıştır. s-CoPc amonyağa karşı aynı nitelikte cevap vermiş, fakat daha düşük iletkenlik göstermiştir. Gaz algılama ölçümleri sırasında CoPc sensörü amonyağa karşı daha hassas, s-CoPc ise daha seçici davranmıştır. Her iki sensör de 25-300 ppm aralığında amonyağa karşı düşük derişimler de cevap vermiştir [62].



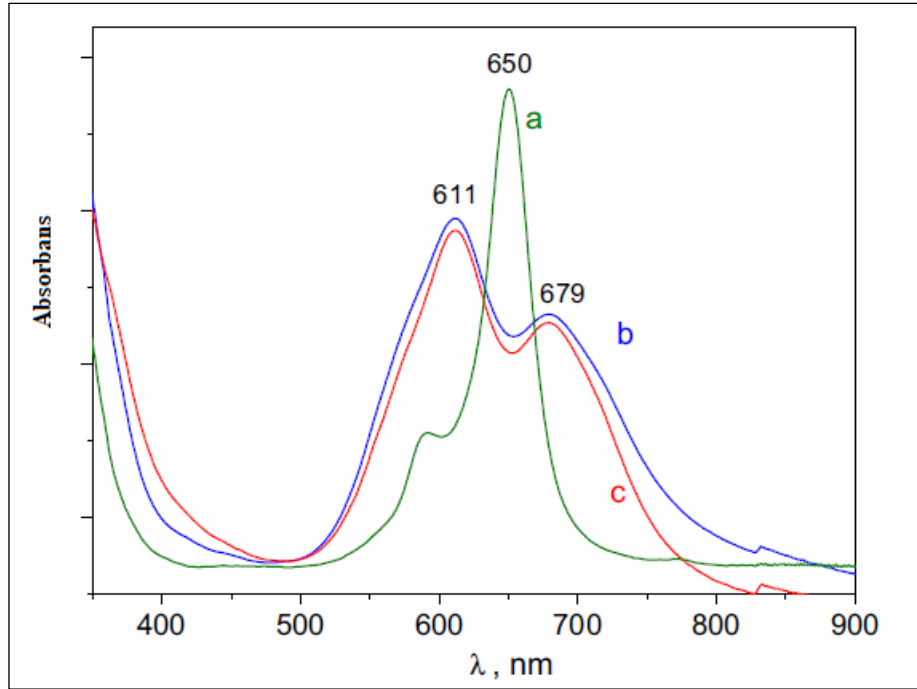
Şekil 2.11: CoPc ve s-CoPc molekül yapıları.

Sensör cihazlarının amonyak atmosferi altında neme karşı davranışları incelendiğinde, nem oranı arttıkça s-CoPc iletkenliğinin de arttığı gözlenmiştir. İletkenliğin artması ftalosiyanin süstitüentlerinin iyonik doğası ile açıklanmıştır. Su iyonik yük taşıma kapasitesini artırmış ve iletkenliğin artmasına neden olmuştur. %40 nem oranından sonra iletkenlik keskin bir artış ve ardından önemli bir düşüş göstermiş. Optik mikroskop altında incelendiğinde, su buharı nedeniyle sensör cihazının yüzeyinden s-CoPc göç ettiği gözlemlenmiş ve sensör cihazı geri dönüşümsüz olarak değişmiştir. CoPc iletkenliğinde ise %80 nem oranına kadar önemli bir değişim gözlenmemiştir. CoPc 20-100 ppm aralığında NH₃ duyarlı ve geniş bir nem aralığında çalışabilir sonucuna varılmıştır. s-CoPc ise NH₃ sensörlerinde uygun bir materyal olmadığı sonucuna varılmıştır [63].

Amonyak algılama cihazlarında, ftalosiyaninler ile beraber katkı maddeleri ve ftalosiyanin-hibrit materyalleri sensör cihazı olarak kullanılmıştır. Polipirol/ftalosiyanin temelli sensör cihazı amonyak gaz algılayıcı olarak kullanılmıştır. Polipirol farklı materyaller ile birleştirilerek amonyak gaz sensör özellikleri araştırılmıştır. s-CoPc ve iletken polipirol (PPy) elektrokimyasal olarak platin mikro elektrotlar üzerine kaplanmış, PPy ve PPy/ftalosiyanin polimer filmlerinin amonyak sensör özellikleri incelenmiştir. Ölçümler sonunda, polimer temelli gaz sensörün oda sıcaklığında amonyağa iyi cevap verdiği gözlenmiştir. Metal oksit-temelli PPy sensörlerin çalışma sıcaklık aralığı 300-500 °C arasındadır. PPy/sCoPc sensörünün algılama limiti, PPy elektrokaplama, PPy kopolimerlerine ve elektrokaplama sulfonil PPy analoglarına göre oldukça düşüktür. Sensör cihazının eksiliği, seçici olmamasıdır. NH₃ elektron verici bir gaz ve sensör cihazı p-tipi materyal olarak cevap vermiştir. PPy/sCoPc film ile amonyak arasında gerçekleşen

tepkime spesifik değil ve tüm elektron verici türlere karşı aynıdır. Sensör cihazı, uçucu diğer organik bileşiklere (karbon dioksit) cevap vermediği zaman kısmen amonyağa karşı seçici olduğu sonucuna varılmıştır [64].

Tetraflorokobalt ftalosiyanin (CoPcF₄) ışın ile (organic molecular beam deposition, OMBD) platin elektrotlar üzerine düşük basınę altında kaplanmıştır. CoPcF₄ film amonyak buharında elektriksel sensor özellikleri araştırılmıştır ve CoPc ile karşılaştırılmıştır. CoPcF₄ piridin zltisi içinde, ince film halinde ve 300 °C ısıtıldıktan sonra UV-vis spektrumları alınmıştır (şekil 2.12). zlti içinde alınan spektrumda (a), 650 nm de Q-bandı maksimum absorbsiyon yapmıştır. CoPcF₄ ince filminin UV-vis spektrumunda (c) Q-bandı 611 ve 679 nm de iki tane maksimuma yarılmıştır. Bu yarıma kristal Davydov yarıması olarak bilinir. İnce film 300 °C tavlandıktan sonra spektrumda herhangi bir değişiklik olmamıştır. Ftalosiyanin ince film ısıtılınca moleküllerin α - β faz dönüşümleri olmadığını göstermiştir.

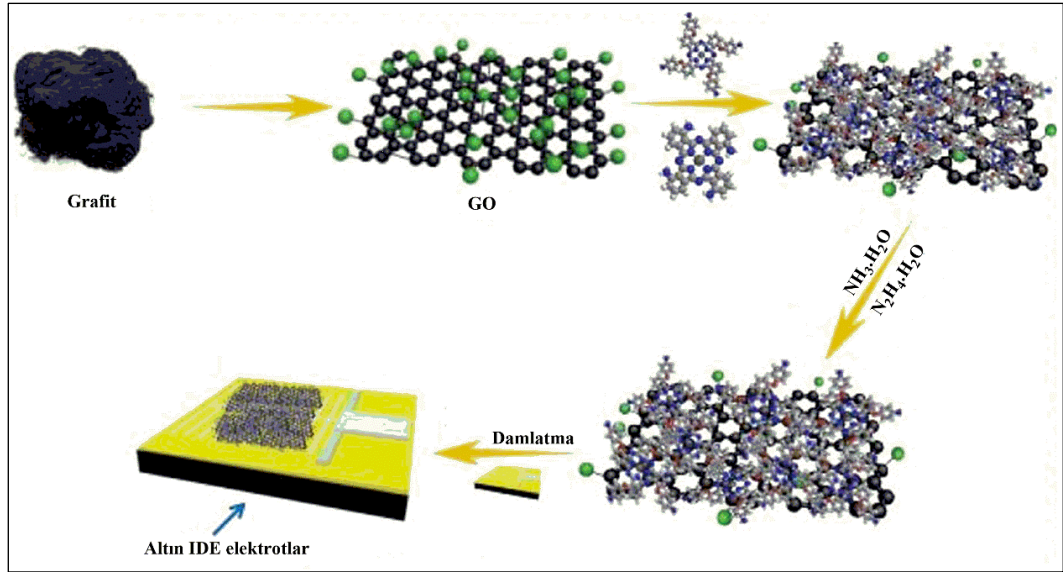


şekil 2.12: CoPcF₄'n, a) Piridin içinde alınmış, b) film halinde alınmış, c) 300 °C 6 saat ısıtılmış filmin UV-vis spektrumları.

CoPcF₄ filmler 10-50 ppm aralığında amonyak gazına maruz bırakıldığında sensör direnęleri azalmış ve NH₃'e karşı n-tipi yarıiletken olarak davranmışlar. CoPcF₄ ve CoPc filmlerinin aynı şartlarda NH₃ sensör özelliklerini incelendiğinde CoPcF₄ filmin amonyağa daha iyi cevap verdiği gösterilmiştir.

CoPcF₄ ince filmi 300 °C sıcaklıkta 6 saat ısıtıldıktan sonra, cihazının amonyaka karşı duyarlılığının arttığı görülmüştür. Isıtıldıktan sonra, CoPcF₄ filmin morfoloji değişmiş, daha pürüzlü ve gözenekli yüzeye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. CoPcF₄ filmler 20-50 ppm aralığında amonyaka çok hızlı cevap vermişlerdir [65].

Son yıllarda ftalosiyanin/grafen oksit temelli amonyak sensör cihazları oldukça çok çalışılan hibrit materyallerdendir. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kimyasal kararlılık, fonksiyonel gruplar takılması (karboksil, hidroksil, epoksi vs), mekanik özellikler ve yüksek termal iletkenlikleri nedeniyle gaz algılayıcı materyal olarak kullanılmaktadır [66]. İki farklı amino sübstitüenti içeren ve sübstitüent içermeyen kobalt ftalosiyaninler indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile birleştirilmiştir. Kobalt tetra- α -(p-aminobenzilokso)ftalosiyanin (ABOPcCo), kobalt tetra- α -aminoftalosiyanin (APcCo) ve sübstitüent içermeyen kobalt ftalosiyanin FPcCo hibrit materyallerinin NH₃ sensör özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.13: PcCo/rGO hibrit amonyak sensörlerinin hazırlanması.

Ftalosiyaninler DMF içinde çözüldükten sonra, damla damla DMF içinde ki grafen oksit üzerine ilave edilmiş ve 12 saat manyetik ve ultrasonik karıştırılmıştır. Daha sonra amonyak ve hidrazin eklenmiş, 100 °C karıştırıldıktan sonra su, etanol ve THF ile yıkanıp PcCo/rGO hibritlerini elde edilmiştir. Bu hibritler DMF içinde ultrasonik dalga altında çok küçük tanecikler haline getirilip mikro şırınga ile altın IDE üzerine damlatılmıştır. Çözelti vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra, sensör cihazlarını elde edilmiştir (Şekil 2.13).

Sensör cihazlarının performansı PcCo/rGO hibritlerin elektrotlar üzerindeki miktarı ile alakalı olduğu belirtilmiştir. PcCo/rGO derişimleri arttığında, IDE arasında daha fazla hibrit köprüleri kurulacak ve sensör direncinin azalmasına neden olacaktır. Ancak, çok yüksek derişimlerde agregasyona neden olup gaz sensör performansını düşürmektedir. NH₃ karşı rGO ve PcCo moleküllerin duyarlılığının oldukça az olduğu görülmüştür. PcCo/rGO sensörlerinin cevap verme ve yenilenme süresi performanslarının iyi olduğu gözlemlenmiştir. Hibrit sensörler 200 ppm ile 50 ppm amonyak ve farklı nem yüzdelerine maruz kaldığında, %80 neme gelince sensör cihazlarının duyarlılığının azaldığı gösterilmiştir. FPcCo/rGO sensör çok hızlı cevap verme, yenilenme süresine sahip olmasına rağmen, algılama özelliği ABOPcCo/rGO ve APcCo/rGO sensörlerine göre oldukça düşük ve 12.5 ppm NH₃ dan daha düşük derişimlere cevap vermemiştir. Sırasıyla, sensörler ABOPcCo/rGO > APcCo/rGO > FPcCo/rGO > rGO azalan sıra ile amonyağa cevap vermiştir. Aminofenoksi gruplarının elektron verme kapasitesi amino gruplarından daha zayıftır. NH₃ gazı indirgenirken, yük transferinin ABOPcCo/rGO ve absorblanmış gaz molekülleri arasında olduğunu doğrular ve gaz algılama özelliğini daha da artırır. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ile ABOPcCo/rGO, APcCo/rGO ve FPcCo/rGO hibritlerin 50 ppm NH₃ altında duyarlılıkları karşılaştırıldığında, hibritler sırasıyla 23, 6 ve 2 kat yüksek cevap vermiştir. [67].

Diğer bir çalışma da ise, farklı fenoksil grupları içeren 4 farklı nanohibrit tetra- β -(karboksifenoksi)ftalosiyanın kobalt (cpoPcCo), tetra- β -(4-karboksi-3-metoksifenoksi)ftalosiyanın kobalt (cmpoPcCo), tetra- β -fenoksilftalosiyanın kobalt (poPcCo) ve tetra- β -(3-metoksifenoksi)ftalosiyanın kobalt (mpoPcCo/rGO) ile indirgenmiş grafen oksiti kullanılarak sensör cihazı hazırlanmış ve kobalt ftalosiyanınler üzerindeki süstitüentlerin gaz algılama performansına etkisini araştırılmıştır. RPcCo/rGO hibrit gaz sensör materyalleri Şekil 2.13'de gösterilen yönteme benzer şekilde hazırlanmıştır. IDE üzerine kaplanmış RPcCos, rGO ve RPcCo/rGO hibrit sensörlerin amonyak ile etkileşimleri incelenmiştir. RPcCo/rGO hibrit-temelli amonyak sensörleri amonyağa oldukça yüksek cevap vermiştir. Özellikle cpoPcCo/rGO hibrit sensör cihazı 100 ppm NH₃ gazı altında en yüksek algılama hassasiyetini göstermiştir. RPcCo/rGO hibritler diğer gazlara oranla (17 farklı gaz) NH₃ karşı mükemmel seçicilik göstermiştir. PcCOs sensörleri çok iyi cevap vermemiş, ancak kısmen NH₃ karşı seçici davranmıştır.

rGO sensörlerin seçiciliği ve hassasiyetinin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Sensörlerin, nem altında 100 ppm NH₃ karşı duyarlılığı test edilmiş ve RPcCo/rGO hibrit sensörlerin duyarlılığının farklı bağıl nem altında değişmediği gözlemlenmiştir. RPcCo/rGO hibrit sensörlerin amonyaka karşı duyarlılığını sırasıyla cpoPcCo/rGO > poPcCo/rGO > mpoPcCo/rGO bulunmuştur. DFT (density functional theory) hesaplamaları cpoPcCo/rGO bağ uzunluğunun diğer hibrit materyallerden daha kısa olduğunu göstermiştir. Kısa bağ uzunluğu amonyak ve RPcCos arasında daha güçlü etkileşim anlamına gelmektedir. Bu nedenle, cpoPcCo/rGO sensörü NH₃'e karşı diğer sensörlerden daha hassas cevap vermiştir [68].

2.2.3. Bakır ftalosiyanın Temelli Amonyak Sensörleri

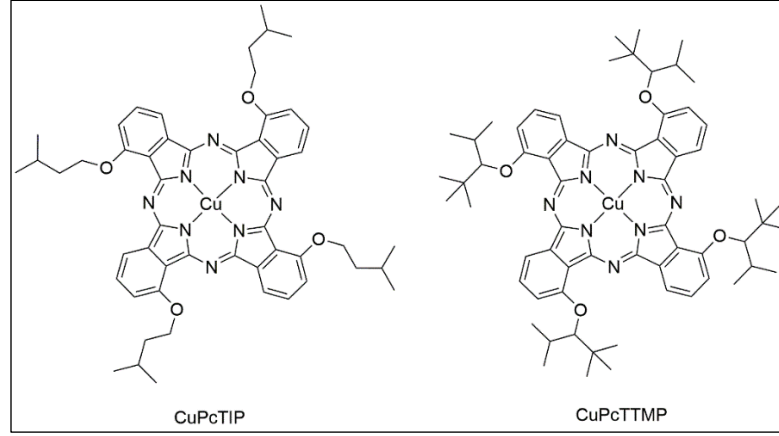
Bakır ftalosiyanın ve türevleri gaz algılamada ve uçucu organik moleküllerin tespitinde oldukça yaygın kullanılan bir moleküldür. Amonyak gaz sensörlerinde algılayıcı olarak en çok kullanılan gaz sensör materyallerinden bir tanesidir. Organik çözücülerde çözünen ftalosiyanınların ince filmlerinin hazırlanmasında spin-kaplama tekniğinde (spin-coating technique) diğer yöntemler kadar kullanılmaktadır. CuPc(t-Bu)₄, tetra-(*tert*-butil)ftalosiyanın bakır kompleksi spin-kaplama tekniği ile IDE elektrotlar üzerine kaplanarak NH₃ algılama özelliklerini incelenmiştir. Farklı incelikte filmler hazırlanmış ve en ince filmin en hassas olduğu gösterilmiştir. İnce filmin düzgün ve pürüzsüz, NH₃ ile daha fazla temas yüzeyi olması, çok yüksek cevap verme, yavaş yenilenme süresine sahip olduğunu görülmüştür. Bu filmin 500-900 ppm gibi çok yüksek derişimlerde NH₃ sensörü olarak kullanılabilceği belirtilmiştir [69]. Sensör cihazlarında, gaz molekülleri ve algılayıcı materyalin birbiri arasındaki etkileşimin bilinmesi, gaz sensörlerinin duyarlılığını geliştirmek için önemlidir. Bakır ftalosiyanınin NH₃ ile etkileşimleri X-ray absorbsiyon spektroskopisi yöntemi (XAS) kullanılarak açıklanmıştır [70].

Gaz moleküllerinin algılayıcı materyal üzerinde absorbsiyonu sensör cihazının performansını etkilemektedir. Metal oksit yüzeyinde gaz moleküllerinin tersinir olarak absorbsiyonu 150 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Metal oksit yüzeyleri organik moleküller ile kaplanarak oldukça duyarlı kimyasal sensör cihazlarının dizayn edilmesinde kullanılmaktadır [71].

Bakır ftalosiyenin (CuPc) ve perilen tetrakarboksilik asit dianhidrit (PTCAD) ile TiO₂ ve SnO₂ nano parçacıklarından elde edilen organik kaplama filmlerim elektriksel değişimlerini su, toluen, aseton, etanol ve amonyak buharı altında incelenmiştir. Maksimum akım artışı su, etanol ve amonyak buharı altında CuPc/TiO₂ filminde bulunmuştur. Bunların arasında en büyük elektriksel iletkenlik artışını amonyak buharı altında ve başlangıç değerine göre 2500 kat daha fazla gözlemlenmiştir. [72].

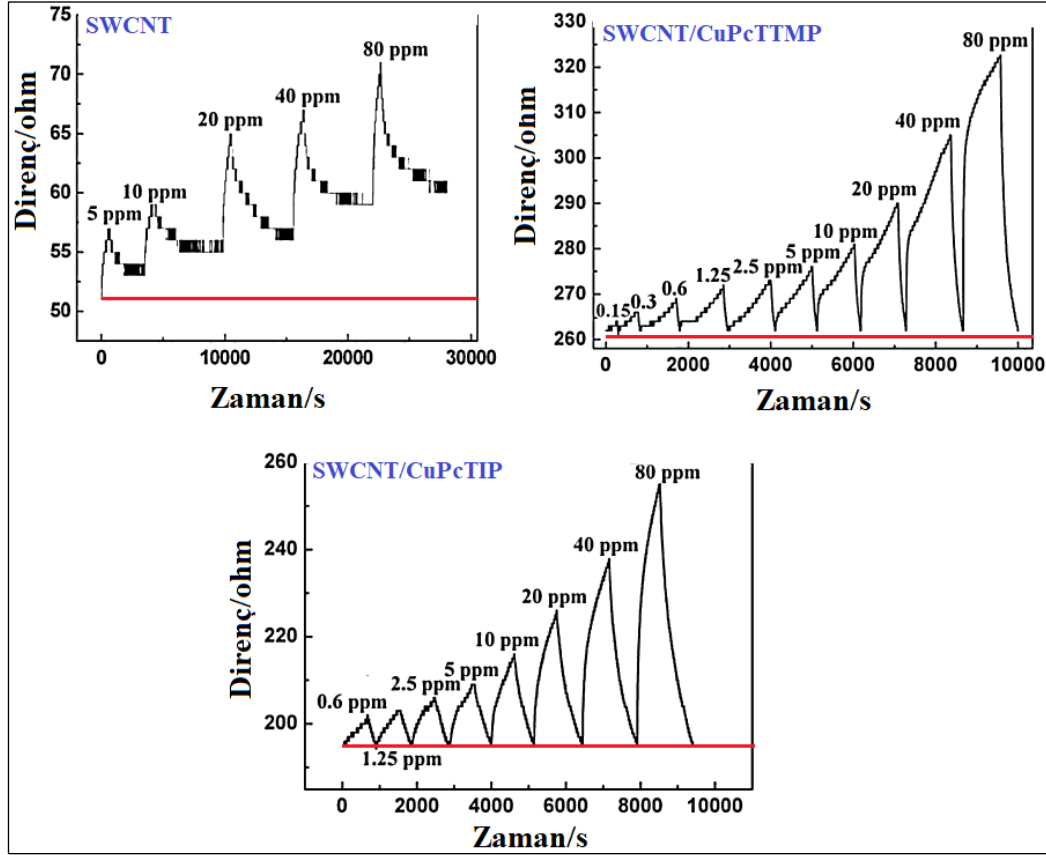
Suda çözünebilen bakır ftalosiyenin tetrasulfonik asit tetrasodyum tuzu (CuPc-4SO₃Na) ve iki-bileşenli CuPc-4SO₃Na/SnO₂ malzemenin doymuş amonyak buharı altında elektriksel özellikleri incelenmiştir. Amonyak ile etkileşimin artmasını sağlamak için kapalı alanda farklı yüksek basınçlar altında elektriksel iletkenlik ölçümleri alınmıştır. CuPc tuzu ve iki bileşenli film amonyağa maruz kaldığında elektriksel iletkenliğin arttığı görülmüştür. Elektriksel ölçüm ardından, NH₃ gazı ortamdaki uzaklaştırıldığında iletkenliğin azaldığı görülmüştür, ancak SnO₂ elektriksel iletkenliği başlangıç değerine dönememiştir. Başlangıç değerine 200-300 °C sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra gelmiştir. Bu materyal NH₃ absorbladığı için tersinir olarak davranmamıştır. CuPc-4SO₃Na/SnO₂ iki bileşenli film ise, amonyak altında iletkenliği değişmiş ve NH₃ uzaklaştırıldıktan sonra iletkenlik başlangıç değerine geri gelmiş ve tersinir olarak davranmıştır. CuPc-4SO₃Na/SnO₂ materyalin 5x10⁻¹ ile 3x10³ Pa basınçlar altında amonyak ile absorpsiyonu tersinir olarak bulunmuştur. [73].

Tek duvarlı karbon nanotüpler (single wall carbon nanotubes), SWCNTs) temelli gaz sensörleri oda koşullarında NH₃ algılayıcı olarak kullanılmıştır [74]. Son yıllarda, metaller, iletken polimerler, metal oksitler gibi materyaller SWCNT yüzeyine tutturulmuş ve gaz sensörlerinin seçiciliği ve duyarlılığını geliştirmede önemli rol almıştır. SWCNT-Pc hibritlerinin elektronik ve fotoelektronik özellikleri oldukça ilgi çekmiştir ve gaz sensörleri uygulamalarında az kullanılmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ile iki farklı ftalosiyenin (Şekil 2.14), (tetra- α -izopentiloksi)ftalosiyenin bakır (CuPcTIP) ve tetra- α -(2,2,4-trimetil-3-pentiloksi)ftalosiyenin bakır (CuTTMP) kullanılarak kovalent olmayan çözünürleştirme deneyi ile iki farklı hibrit materyal elde edilmiş (SWCNT-CuTIP ve SWCNT-CuTTMP) ve bunların NH₃ sensör özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.14: CuPcTIP ve CuPcTTMP türevlerinin kimyasal yapısı.

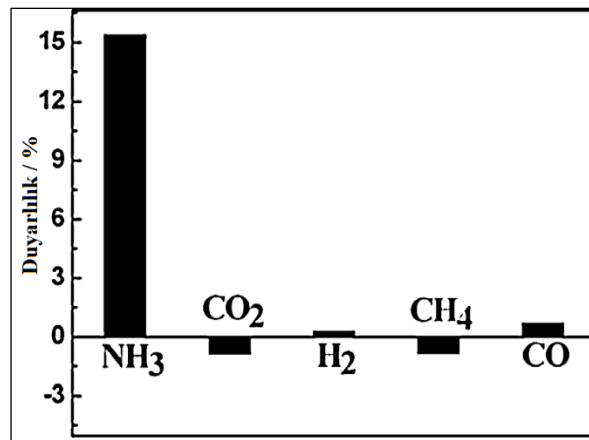
SWCNT ve SWCNT/CuPc filmlerinin sensör ölçümleri farklı NH_3 derişimleri altında oda koşullarında alınmıştır. SWCNT, SWCNT/CuPcTTMP ve SWCNT/CuPcTIP hibrit filimler amonyağa maruz kaldığında, sensör dirençleri hemen artmış ve bir süre sonra dengeye geldiği gözlenmiştir.



Şekil 2.15: SWCNT, SWCNT/CuPcTTMP ve SWCNT/CuPcTIP sensörlerinin dirençlerinin farklı zamanlarda NH_3 ile değişimi.

Sensörler üzerinden kuru hava geçirildiğinde dirençleri azalma göstermiştir. Ancak, NH_3 molekülleri SWCNT iç kısmına hareket ettiği için, SWCNT film direnci başlangıç değerine dönememiştir. Hibrit filmler farklı amonyak derişimlerinde hızlı ve tekrar edilebilir cevaplar göstermiş ve direnci başlangıç değerlerine dönmüştür (Şekil 2.15). Gaz molekülleri SWCNT çevresinde bulunan CuPc dış kısmına yerleştiği sonucuna varılmıştır ve buda hibritlerin başlangıç değerine dönme sürelerini kısaltmıştır. Hibrit sensörler 0.15 ppm ile 80 ppm arsında NH_3 gazına oldukça iyi cevap vermiştir. Hibrit filmlerin 80 ppm NH_3 , CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazları altında seçiciliği karşılaştırıldığında, SWCNT/CuPcTTMP ve SWCNT/CuPcTIP filmler yüksek seçicilik göstermiştir. SWCNT/CuPcTTMP ve SWCNT/CuPcTIP filmler 80 ppm derişimde NH_3 gazına sırasıyla %23 ve %30 direnç değışimi, 80 ppm derişimdeki diğer gazlara ise %1 den daha az direnç değışimi göstermiştir [75].

İndirgenmiş grafen oksit (RGO) ve 1,8,15,22-tetra-izo-pentiloksifitalosiyanin bakır (3-CuPc) temelli hibrit materyalin NH_3 sensör özelliklerini saf RGO sensör ile karşılaştırılmıştır. Hibrit sensör farklı NH_3 derişimlerine maruz bırakılmış ve NH_3 salınımı durdurulduktan sonra direnç değerleri başlangıç değerlerine dönebilmiştir. Ancak, RGO sensör direnci başlangıç değerlerine dönememiş ve çok uzun yenilenme süresi göstermiştir. Hibrit sensör 400 ppb ile 3200 ppm arasında NH_3 'e cevap vermiş ve 400 ppb- 3 ppm arasında doğrusal olarak cevap göstermiştir. Hibrit filmin 3200 ppm NH_3 , CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazları altında seçiciliğine bakıldığında, NH_3 'e karşı 15 kat daha seçicilik göstermiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: RGO/3-CuPc hibrit sensörün 3200 ppm amonyak ve aynı derişimde CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazlarına duyarlılığının karşılaştırılması.

Hibrit sensörün 50 ppm amonyağa karşı, RGO sensörden beş kat daha fazla duyarlı olduğu gözlenmiştir. Sensör 30 gün sonra %5'den daha az değişim göstererek başlangıç değerine yakın cevap vermiştir [76].

PEDOT-PPS yüksek iletkenliğe sahip olması, düşük redoks potansiyeli, yüksek şeffaflık gibi özellikleri nedeniyle, sensör uygulamalarında aktif materyal olarak oldukça kullanılmaktadır. Üç-boyutlu nitrojen-katkılı grafen temelli tetrasülfoftalosiyanın bakır (CuTSPc@3D-(N)GFs) / poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poly(stirensulfonat) (PEDOT-PPS) nano kompozit NH₃ sensörü ile sensör temelli saf CuTSPc@3D-(N)GFs ve PEDOT-PPS sensör performansları karşılaştırılmıştır.

Nano kompozit sensör amonyağa maruz bırakılmış ve ardından havaya maruz kaldığında başlangıç değerine dönmüş ve PEDOT-PPS göre daha kısa sürede cevap vermiştir. Sensörlerin oda sıcaklığında 1000 ppm NH₃ derişimi altında duyarlılıkları karşılaştırıldığında PEDOT-PPS (%14,8), CuTSPc@3D-(N)GFs (%9), ve CuTSPc@3D-(N)GFs / PEDOT-PPS (%91), 50 ppm derişimde ise sırasıyla %4, %0.35, %9 bulunmuştur. Nano kompozit gaz sensörü diğer sensörler ile karşılaştırıldığında (200 ppm amonyak derişimde 5 ve 53 kat daha fazla), daha iyi duyarlılık göstermiştir [77].

2.2.4. Kurşun Ftalosiyanın Temelli Amonyak Sensörleri

Amonyak tespitinde, sensör duyarlılığı etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi ortamda bulunan nemdir. Kurşun ftalosiyanınler merkezinde bulunan hacimli Pb metali nedeniyle düzlemsel bir yapıya sahip değildir. Bu nedenle, NH₃ molekülleri doğrudan ftalosiyandeki kurşun atomu üzerine tutunur ve NH₃-PbPc kompleksinin oluşmasını kolaylaştırır [78]. Oda koşullarında, kapalı ortamda ve kuru hava içinde PbPc cihazında akım artışı meydana gelmiş, ortamın havası değiştirildiğinde cihazın direncinde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Kuru havada içindeki oksijen molekülleri iletkenliği sağlayan boşluklara girmiş ve iletkenliğin artmasına neden olmuştur. PbPc cihazı, kuru 500 ppm NH₃-hava karışımına maruz kaldığında akım azalmış, ancak oda sıcaklığında cihazın yenilenme süresi 24 saat almıştır. Su buharı, amonyak varlığında bile ftalosiyanın yüzeyine etkili bir elektron verici olarak davranmıştır. Su buharı cihazda akım artışına neden olmuş, yenilenme süresi ve duyarlılığını azaltmıştır [58].

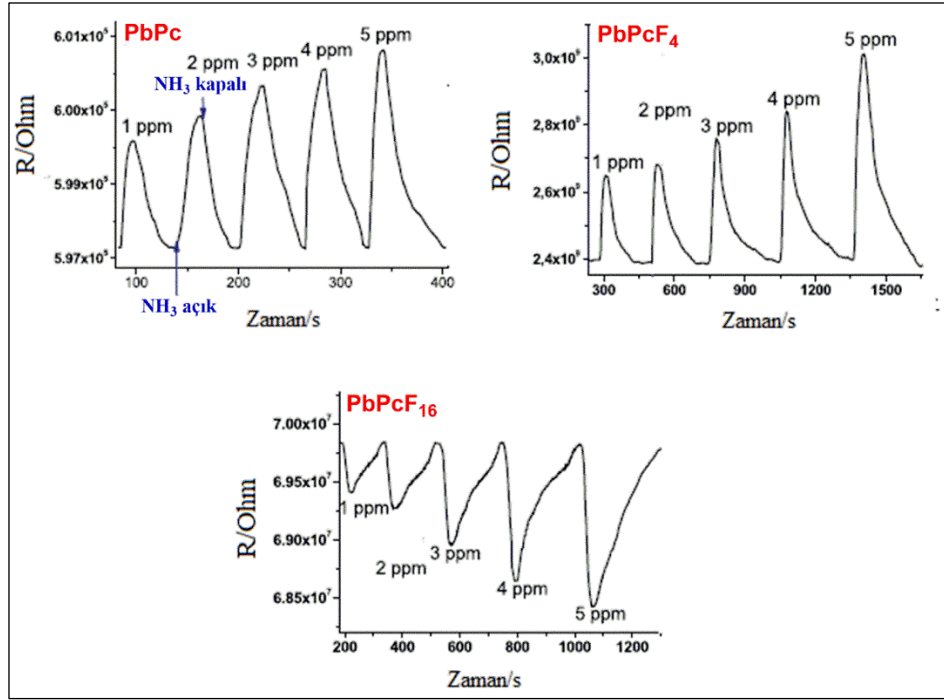
Asitlendirilmiş tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) ile 2,9,16,23-tetra-izo-pentiloksifthalosiyenin kurşun (PbPc) kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanarak iki farklı karbon nanotüp hibritler elde edilmiştir. Kurşun ftalosiyeninler nanotüp yüzeylerine π - π etkileşimleri ile bağlanarak dört farklı MWCNT-COOH, PbPc/MWCNT-COOH, SWCNT-COOH ve PbPc/ SWCNT-COOH sensörler elde edilmiştir. Sensörler amonyağa maruz kaldığında dirençlerinde artış göstermiş ve yük transferi PbPc'den CNT türevlerine doğru gerçekleşmiştir.

NH₃ molekülleri SWCNT-COOH iç kısımlarına girdiğinden dolayı, NH₃ gaz salını kesildiğinde SWCNT-COOH film başlangıç değerlerine dönmemiştir. Diğer sensörler başlangıçtaki direnç değerlerine dönmüştür. PbPc/MWCNT-COOH ve MWCNT-COOH filmler MWCNT-COOH ve SWCNT-COOH filmler ile karşılaştırıldığında, NH₃ karşı algılama limitleri 8 kat daha düşük ve cevap verme süreleri 1.5-2 kat daha hızlıdır. PbPc/CNTs hibritler atmosfer koşullarında %50 nem, 10 ppm ve 2 ppm NH₃ derişimi altında iki hafta boyunca kararlı ve film direnci değişmeden kalmıştır. İki ay sonra film dirençleri %2 ve NH₃ duyarlılığı %5 değişim göstermiştir [79].

Film kalınlığının sensör davranışına incelemek için, farklı kalınlıklara sahip [tetrakis(4-cumylphenoxy)phthalocyanine Pb(II)] (4-PbPc) filimler hazırlanmıştır. 5, 10, 15, 20 mg/ml 4-PbPc ftalosiyenin çözeltileri yalıtkan cam üzerinde bulunan IDE elektrotlar üzerine spin kaplama yöntemi kaplanmış ve 4 farklı kalınlıkta filmler elde edilmiştir. Filmler amonyağa çok hızlı cevap vermiş, ancak 1 saat sonra başlangıç değerlerine dönebilmiştir. 4-PbPc filmleri 50 ppm ile 800 ppm aralığında amonyağa doğrusal olarak cevap vermiştir. Film kalınlığının sensör cevabı ve yenilenme sürelerine etkisi sırasıyla 10 mg/ml > 5 mg/ml > 15 mg/ml ve 15 mg/ml > 5 mg/ml > 10 mg/ml değişmektedir. Film ne kadar fazla amonyak tutarsa, o derece NH₃-PbPc kompleksi oluşur ve uzun yenilenme süresine ihtiyaç duyar [80].

Kurşun ftalosiyeninler vakum altında süblime edilemediğinden, ışın kaplama ile (OMBD) IDE platin elektrotlar üzerine kaplama yapılmıştır. Bunun için, farklı sayıda flor atomlarını içeren kurşun ftalosiyeninler sentezlenmiş ve flor atomları sayısına bağlı olarak PbPcF_x (x= 0, 4, 6) filmlerin sensör duyarlılığını araştırılmıştır. Sensörler üzerine amonyak salınımı başladığı anda PbPc ve PbPcF₄ filmlerinin direnci artmış ve p-tipi iletkenlik göstermiştir.

Diğer taraftan, PbPcF₁₆ filmin amonyak varlığında direncinde azalma görülmüş ve n-tipi iletken özellik sergilemiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: PbPc, PbPc₄ ve PbPc₁₆ filmlerin amonyak (1-5 ppm) ile etkileştirildiğinde dirençlerinin değişimi.

Sensörlerin bağıl duyarlılıkları sırasıyla PbPcF₄ > PbPcF₁₆ > PbPc azalmaktadır. PbPcF₄ film amonyağa karşı PbPcF ve PbPcF₁₆ filmlerden 15-30 kat daha fazla duyarlılık göstermiştir. PbPc ve PbPcF₁₆ arasındaki duyarlılık farkı önemsiz olacaktır derecede azdır ve PbPcF₁₆ film 1 ppm amonyağa PbPc filminden yaklaşık olarak 2 kat daha fazla duyarlılık göstermiştir [81].

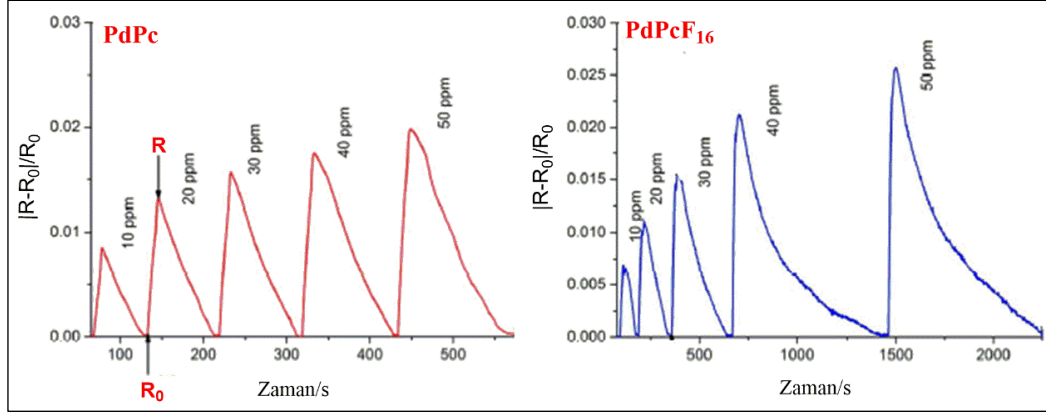
2.2.4. Palladyum Ftalosiyanın Temelli Amonyak Sensörleri

Palladyum ftalosiyanınlar diğer ftalosiyanınlar kadar çok çalışılmamış ve daha çok nem sensörlerinde aktif tabaka olarak kullanılmıştır. Altın elektrotlar üzerine kaplanan PdPc %20-90 nem aralığında ve etanol, aseton, amonyak varlığında sensör özellikleri araştırılmıştır. İnce film PdPc n-tipi yarıiletkenliğe sahiptir, NH₃ ve su buharına benzer cevap vermektedir. Bu nedenle, sensör cihazı en az tersinir özelliği nem ve amonyak ortamında vermiştir. Sıcaklık arttıkça sensör duyarlılığı ve tersinir özelliği artmıştır.

Elde edilen sonuçlardan, PdPc ince filmin yüzeyine su absorbladığı ve yüksek sıcaklıklarda suyun uzaklaştırılabileceği belirtilmiştir. Oda sıcaklığında, PdPc sensör cihazı NH₃ için seçici davranmadığı sonucuna varılmıştır [82].

İnce film morfolojisinin sensör duyarlılığına etkisini görmek için, ince filmler farklı sıcaklıklarda tavllanmış ve farklı derişimlerde NH₃ ile etkileştirilmiştir. Sensör poliborosilikat üzerine kaplanmış iki farklı elektrot ve PdPc ince film (Au|PdPc|Al) oluşmaktadır. İlk olarak PdPc altın elektrot üzerine 25 °C kaplanmış ve daha sonra kaplanan ince film 100, 200, 300 °C bir saat ısıtılmıştır. Son olarak, alüminyum ince film üzerine düşük basınç altında süblime edilerek kaplanmıştır. Kaplama sıcaklığında (25 °C) ve tavlama sıcaklıklarında (100, 200, 300 °C) 4 farklı cihaz PdPc-1, PdPc-2, PdPc-3 ve PdPc-4 üretilmiştir. Tavlama sıcaklığı 200 °C üzerine çıktığında, ince film yapısında α - β faz dönüşümü olduğu görülmüştür. α -PdPc ince filmin NH₃ duyarlılığının β - fazına göre daha fazla olduğu gösterilmiştir. Cihazların, cevap verme süreleri, tersinir özellikleri ve yenilenme süreleri birbirine yakın değerlerde, ancak uzun süre bekletildiğinde kararlılıkları farklılık göstermiştir. PdPc-2 en uzun süre, PdPc-4 ise ne kısa süre kararlılık göstermiştir. Tüm cihazlar 2 ay kararlı kalmış ve bir yıl sonra %30 duyarlılıklarını kaybetmişlerdir [83].

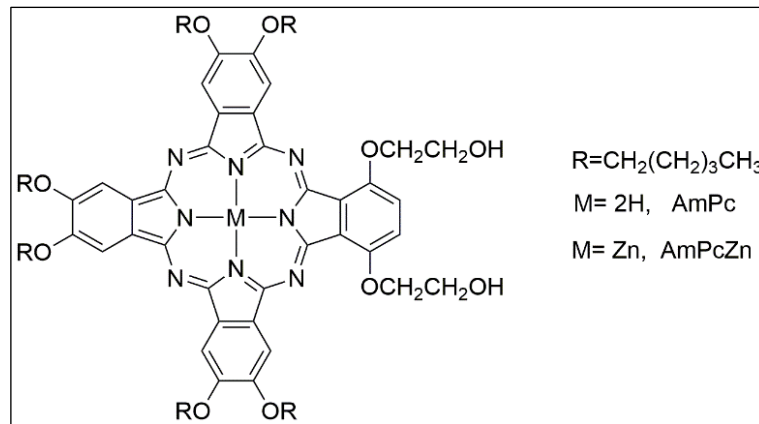
Ftalosiyanın halkasındaki süstitüe gruplar film yapısının farklı olmasına neden olmaktadır. Bu da, filmlere farklı elektriksel ve sensör özellikler kazandırmaktadır. İnce film yapılarını ve sensör duyarlılıklarını karşılaştırmak için PdPc ve PdPcF₁₆ molekülleri kullanılmıştır. PdPc ve PdPcF₁₆ filmler 10 ile 50 ppm arasında NH₃ maruz kaldığında, filmlerin tamamıyla tersinir olarak cevap verdiğini gösterilmiştir. PdPcF₁₆ filmin yenilenme süresinin NH₃ derişiminden daha çok etkilendiğini ve her iki filmin 10-30 ppm aralığında NH₃ benzer cevaplar verdiği gözlenmiştir (Şekil 2.18). Yenilenme sürelerinin farklı olmasının nedeni, NH₃ moleküllerinin film yüzeyine absorpsiyon ve desorpsiyonu ile alakalıdır. Bağlanma enerjileri hesapladığında, NH₃ moleküllerinin PdPcF₁₆ ile daha güçlü bağ oluşturduğunu bulunmuştur. Filmlerin morfolojileri karşılaştırıldığında, PdPc filminin daha pürüzlü yüzeye ve kristaller arası daha büyük mesafe sahip olduğunu, bunun sonucunda gazların daha hızlı absorpsiyon/desorpsiyona yapabileceği belirtilmiştir. Bu nedenlerden dolayı, PdPcF₁₆ sensör yenilenme süresi için PdPc sensöründen daha fazla zamana ihtiyaç duymaktadır [84].



Şekil 2.18: PdPc ve PdPcF₁₆ filmlerin amonyaka maruz kaldığında sensor duyarlılığı (R₀: amonyak salınımında önce, R: amonyak salınımından sonra direnç değerleri).

2.2.5. Çinko Ftalosiyanin Temelli Amonyak Sensörleri

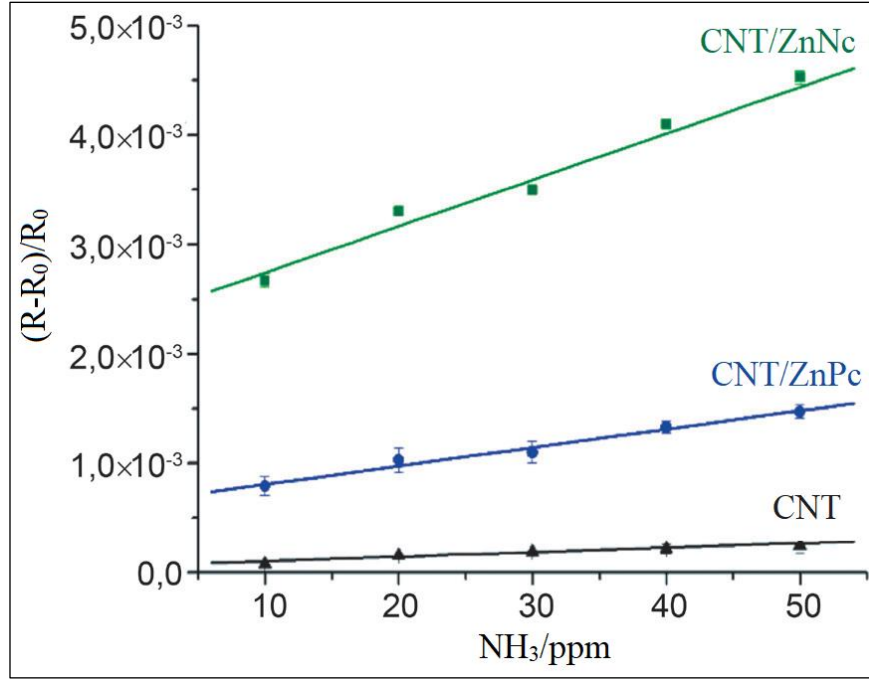
Amfifilik ftalosiyaninlerin ince film hazırlanmasında sık kullanılan yöntemlerden bir tanesi de Langmuir-Blodgett (LB) tekniğidir. Amfifilik metallsiz (AmPc) ve çinko ftalosiyaninlerin (AmZnPc) (Şekil 2.19) amonyak altında elektriksel iletkenlikleri ve sensör özellikleri araştırılmıştır. LB filmler cam ya da alüminyum IDE üzerine kaplandıktan sonra elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. 10 ppm amonyak varlığında AmPc filmin iletkenliğinin çok az değiştiği görülmüştür. AmPcZn film ise NH₃ karşı çok güçlü ve hızlı cevap vermiştir. Bu iki filmin gaz sensör davranışındaki farklılığın, NH₃ moleküllerinin AmPcZn LB film ile daha iyi koordinasyon yaptığı ve bunun sonucunda yük transferi için aktivasyon enerjisini düşürdüğü sonucu ile açıklanmıştır [85].



Şekil 2.19: Amfifilik metallsiz ve çinko ftalosiyaninlerin yapıları.

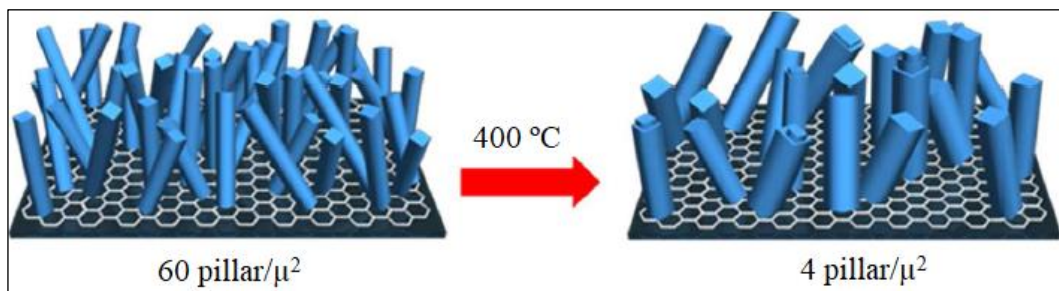
Amonyaga daha duyarlı olan AmPcZn LB filmin morfolojisi değiştirilerek elektriksel ve amonyak sensör özellikleri incelenmiştir. AmPcZn LB film 150 °C bir saat ısıtıldıktan sonra AmPcZn molekülleri film üzerinde daha sıkı istiflenmiştir. p-tipi yarıiletken ftalosiyeninler yükseltgen gaz molekülleri ile etkileştiğinde (oksijen gibi) iletkenlik artar. Sık istiflenmiş LB film içinde tutunmuş oksijen miktarı azaldığı için, filmin ısıtıldıktan sonra iletkenliğinin azaldığı görülmüştür. AmPcZn filmler 5 ppm amonyak ile etkileştirilmiş, cevap verme ve yenilenme süreleri farklılık göstermiştir. Bu sonuçlar, filmlerin farklı yüzeysel yapılar ve moleküler istiflenmeye sahip olduğunu göstermiştir. Isı altında daha sık istiflenen filmin iç kısımlarına NH₃ moleküllerinin ulaşması daha zor olduğundan, 150 °C ısıtıldıktan sonra elde edilen LB filmin amonyaga cevap verme süresi artmıştır [86].

Karbon nanotüpler (CNT) ve ftalosiyeninler π - π etkileşimler ile bir araya getirildiğinde, elde edilen hibrit sensör cihazları amonyaga daha duyarlı cevap vermiştir. 2,9,16,23-tetra-*tert*-butilftalosiyenin çinko (ZnPc) ve 2,11,20,29-tetra-*tert*-butil-2,3-naftoftalosiyenin çinko (ZnNc) kompleksleri karbon nanotüp ile etkileştirilerek hibrit materyaller elde edilmiştir. ZnNc molekülünde bulunan ekstra benzen halkalarının CNT ile π - π etkileşimlerini artıracığı ve CNT yüzeyine daha iyi absorbe olacağı düşünülmüştür. Ftalosiyenin hibritleri CNT/ZnNc ve CNT/ZnPc spin-kaplama tekniğı ile platin elektrotlar üzerine kaplanmış ve amonyak gazına maruz kaldığında p-tipi iletkenlik göstermiştir. Farklı amonyak derişimlerine maruz kaldığında, CNT/ZnNc ve CNT/ZnPc hibritler daha kararlı ve tekrar edilebilir cevap vermiştir. Hibrit sensör cihazlarının NH₃ karşı bağıl duyarlılıklarının saf CNT cihazından daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 2.20). CNT/ZnNc hibrit CNT/ZnPc ile karşılaştırıldığında, CNT/ZnNc film amonyaga daha yüksek duyarlılık göstermiştir. ZnNc molekülünde bulunan ekstra benzen halkaları ile CNT daha fazla π - π etkileşimleri yapmış, CNT yüzeyine daha fazla ftalosiyasin molekülleri absorbe olmuş ve bunun sonucunda sensör duyarlılığının arttığı belirtilmiştir. [87].



Şekil 2.20: Farklı amonyak derişimlerinde CNT, CNT/ZnNc ve CNT/ZnPc sensörlerinin bağıl duyarlılıkları.

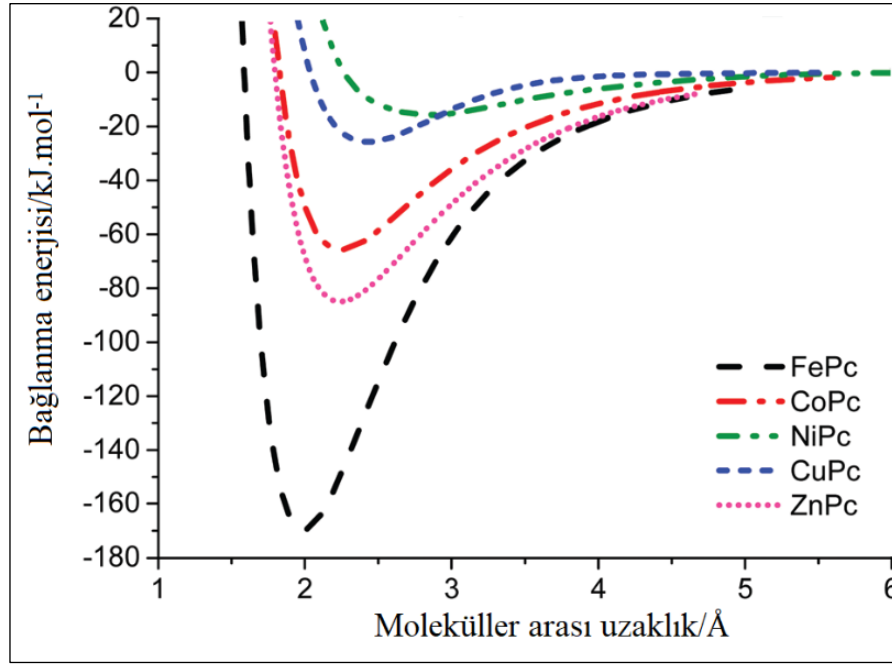
Moleküllerin istiflenmesinin ve film üzerindeki molekül yoğunluğunun sensör duyarlılığına etkisini incelemek için dikey olarak yönlendirilmiş ZnPc nanopillar (ZnPc-NP) yüksek sıcaklıklarda grafen üzerine kaplanmıştır. Grafen üzerine kaplanmış ZnPc-NP 400 °C ısıtıldıktan sonra, ZnPc kristallerinin dikey yönlenmesinin sabit kaldığı, fakat kristallerin çapı ve uzunluğunun arttığı ve nanopillar yoğunluğunun azaldığı görülmüştür (Şekil 2.21). Amonyaga maruz kaldıklarında, 400 °C tavllanmış ZnPc-NP filmin duyarlılığının $\Delta R/R$ %300 den daha fazla olduğu görülmüştür. Birçok organik uçucu gaz atmosferi altında tavllanmış sensör cihazının NH₃ karşı seçiciliğin de oldukça yüksek olduğu görülmüştür ve 4 ppm amonyak tespiti yapılabilmektedir [88].



Şekil 2.21: ZnPc-NP ısıtılmadan önce ve 400 °C ısıtıldıktan sonra moleküllerin istiflenmesi.

2.2.6. Sensör Duyarlılığına Ftalosiyanin Merkezi Metallerinin Etkisi

Ftalosiyanin halkasındaki süstitüent grupların yanı sıra, merkezine birçok metal atomları koordine olabilir ve merkezindeki metal atomları geniş aralıkta organik uçucu gaz türlerinin tespitine olanak sağlar. Sensör ile amonyak arasında ki etkileşimin, amonyağın azot atomu ve MPc merkez metal atomu arasındaki etkileşim (MPc-NH₃) olduğu düşünülerek teorik olarak bağlanma enerjisi hesaplamaları yapılmıştır. Daha önceki deneysel ve teorik araştırmalarda amonyağın merkezi metal atomu ile bağ yapmasını desteklemektedir. Metal ftalosiyaninlerin (M= Fe, Co, Ni, Cu ve Zn) amonyak ile bağlanma enerjileri hesaplandığında, FePc>ZnPc>CoPc>CuPc>NiPc azalan sıraya göre bulunmuştur (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: MPc-NH₃ bağlanma enerjileri eğrileri.

Bağlanma enerjileri eğrilerinin şekillerine bakıldığında, amonyak ile FePc, ZnPc ve CoPc arasındaki etkileşimlerin daha fazla olduğu görülmüştür. Daha az bağlanma enerjisine sahip sistemin daha verimli sensör, orta ve güçlü bağ enerjileri sahip sistemlerin daha spesifik sensör olabileceğini ileri sürülmüştür. Amonyağın CuPc orta düzey enerji ve NiPc ile doğal bağlanma enerjisine sahip olması, bu metal ftalosiyaninlerin amonyak sensörü için gelecekte umut verici olduğu belirtilmiştir.

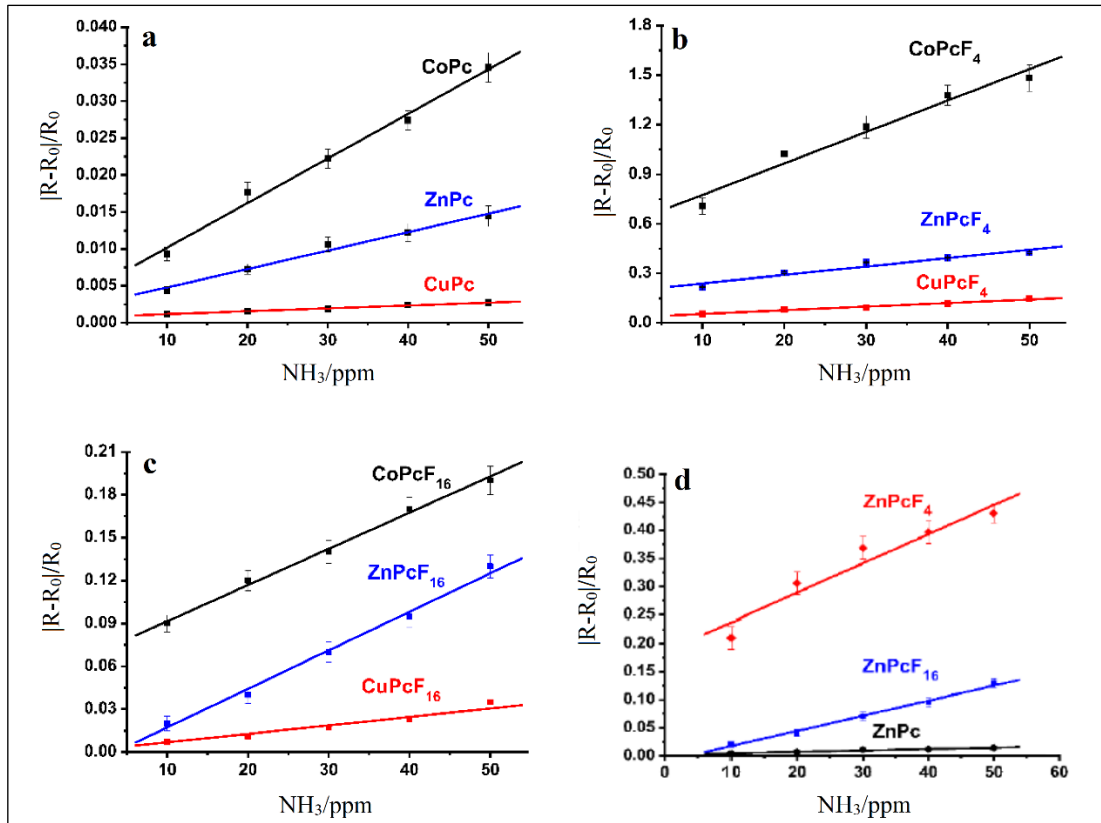
Metal ftalosiyeninlerden teorik olarak elde edilen datalar ile amonyak tespitinde deneysel sonuçlardan elde edilen datalar az veya çok benzerlik göstermektedir [89].

Stronsiyum titanat elektrotlar üzerine kaplanmış 1,8,15,22-tetra-izopentiloksiftalosiyenin bakır, kurşun ve nikel (Cu, Pb ve NiPc(izo-PeO)₄) metal kompleksleri oda sıcaklığında NH₃ maruz bırakıldıklarında dirençleri keskin bir şekilde artmış ve p-tipi yarıiletken özellikler sergilemiştir. Amonyaga cevap verme ve yenilenme süreleri karşılaştırıldığında, CuPc(izo-PeO)₄ en duyarlı (5 kat daha fazla) ve tersinir özellikler sergilemiştir. Bunun nedenini, CuPc(izo-PeO)₄ yarı çapı daha küçük metal iyonuna ve daha az *d*-elektronlarına sahip olmasıyla açıklanmıştır. *d*-elektronları az olduğu için, merkezi atomun halkadaki konjüge π -elektronlarına katkısı azalır, ftalosiyenin makrosiklik halkasının akseptör özelliği artar. Bunların sonucunda, metal atomunun NH₃ tutma özelliğinin artacağını söylenmiştir [90].

Çok duvarlı karbon nanotüp ile 2,9,16,23-tetrakis(2,2,3,3-tetrafloropropoksi) metal(II) ftalosiyeninler (M=Co, Zn, Cu, Ni, Pd ve Ni) π - π etkileşimleri ile bir araya getirilerek (TFPMPc/MWCNT) hibrit sensör cihazları elde edilmiştir. Farklı merkezi atomlar moleküler düzenlemeyi etkileyeceğinden ve çeşitli hacimsel engellere neden olacağından dolayı minimum miktarda MWCNT üzerine TFPMPc absorbe edilmiştir. Sensörlerin amonyaga karşı duyarlılıkları Co>Zn>Cu>Pb>Pd~Ni şeklinde azalmıştır. MPc-NH₃ bağlanma enerjileri hesaplandığında, CoPc- NH₃ (-52.70), ZnPc-NH₃ (-51.70), CuPc-NH₃ (-7.09) ve diğer metal ftalosiyeninlerin (Pb, Pd, Ni) bağlanma enerjileri pozitif çıkmıştır. Bu sonuçlar Co, Zn ve Cu ftalosiyeninlerin NH₃ ile bağlanması ekzotermik, Pb, Pd ve Ni ftalosiyeninlerin bağlanması endotermik olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, TFPCoPc/MWCNT hibrit cihazın amonyaga karşı en fazla duyarlılık gösterdiği belirtilmiştir [91].

Altın elektrotlar üzerine kaplanmış (MPcF₁₆) ve platin elektrotlar üzerine kaplanmış MPcF_x (M=Cu, Co ,Zn; x=0, 4, 16) flor süstitüe metal ftalosiyenin filmlerinin teorik olarak DFT (density functional theory) ile bağlanma enerjileri ve deneysel olarak amonyaga karşı duyarlılıkları incelenmiştir. Merkezi metal atomunun ve F-süstitüentinin sensör duyarlılığına etkisi karşılaştırılmıştır. MPcF₁₆ filmleri amonyaga maruz kaldıklarında, sensör duyarlılıkları ZnPcF₁₆> CoPcF₁₆> CuPcF₁₆> NiPcF₁₆ sırasına göre azalmıştır. MPcF₁₆ komplekslerinin amonyak ile kompleksleşme enerjileri teorik olarak hesaplandığında, sensör duyarlılıkları ile uyumlu olduğunu ve kompleksleşme enerjilerinin benzer sıraya göre azaldığı

gösterilmiştir. Bu çalışma ile literatürde yapılmış olan metal ftalosiyanınların duyarlılıkları karşılaştırıldığında, tamamıyla farklı sıraya göre çıkmıştır [92]. Bu çalışmaya benzer en yakın sonuçun, (TFPMPC, M=Co, Zn, Cu, Ni, Pd ve Ni) hibrit filmler ile yapılan ölçümler olduğu gösterilmiştir. [91]. $MPcF_x$ (M=Cu,Co,Zn; x =0, 4, 16) komplekslerinin hem süstitüent içermeyen hem de flor süstitüenti içeren filmleri amonyak gazı altında $CoPcF_x > ZnPcF_x > CuPcF_x$ azalan sıraya göre duyarlılık göstermiştir (Şekil 2.23). CoPc film, ZnPc filminden iki kat ve CuPc filminden sekiz kat daha fazla duyarlılık göstermiştir (Şekil 2.23a). $CoPcF_x$ (x=4, 16) filmler, ZnPc filminden 4 kat ve CuPc filminden 13 kat daha fazla duyarlılık göstermiştir (Şekil 2.23b, c). Ftalosiyanın halkasındaki flor süstitüentinin sensör duyarlılığına etkisini görmek için $ZnPcF_x$ (x = 0, 4, 16) filmleri amonyağa maruz bırakılmış ve sensör duyarlılığının $ZnPcF_4 > ZnPcF_{16} > ZnPc$ sırasına göre azaldığı görülmüştür (Şekil 2.23d).



Şekil 2.23: $MPcF_x$ filmlerinin 10-50 ppm aralığında bağıl duyarlılıkları, (a) MPc, (b) $MPcF_4$, (c) $MPcF_{16}$ (M=Zn, Co, Cu), (d) $ZnPc_x$, x =0, 4, 16.

Genel olarak, deneysel duyarlılık sıralaması ile MPC ve amonyak arasındaki teorik bağlanma enerjileri tutarlılık göstermektedir. F-süstitüent etkileri karşılaştırılacak olursa, NH_3 ve MPcF_x arasındaki bağlanma enerjileri ve $\text{MPc-NH}_3 < \text{MPcF}_4\text{-NH}_3 < \text{MPcF}_{16}\text{-NH}_3$ sırasıyla artmıştır. Teorik hesaplamalar ile deneysel veriler birbiri ile örtüşmemektedir. Teorik araştırmalar flor süstitüenti içermeyen ve MPcF_{16} ftalosiyanınların sensör duyarlılığının MPcF_4 ftalosiyaninden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak, teorik hesaplamaların tersine, MPcF_4 filmin deneysel sensör duyarlılığını MPcF_{16} daha yüksek bulunmuştur. Sonuç olarak, sensör duyarlılığının sadece ince filmdeki metal atomu ile gaz arasındaki bağ kuvveti ile karar verilemeyeceğini, yarı iletkenlik özellikleri ve iletkenlik mekanizmaları ($\text{MPcF}_4 = n$ -tipi, $\text{MPcF}_{16} = p$ -tipi), aktif tabaka sayısı, absorbsiyon-desorbsiyon süreci, özellikle algılayıcı tabakaların morfolojisi ve yapısının duyarlılığa önemli ölçüde katkısı olduğu belirtilmiştir [93].

Tetra- β -aminoftalosiyanın metal kompleksleri grafen okside (GO) amidasyon reaksiyonu ile kovalent olarak bağlanarak (aPcCu-GO, aPcNi-go, aPcPb-Go ve aPcFe-Go) hibrit sensör cihazları elde edilmiştir. Sensör cihazlarının kararlılıkları, tekrar edilebilirliği ve direnç değişimleri karşılaştırıldığında, tüm sensör cihazlarının grafen oksitten (GO) daha duyarlı ve tekrar edilebilir olduğu gösterilmiştir. Ftalosiyanın merkezindeki metal atomu değiştiğinde, aPcM-GO cihazları birçok gaz türlerine farklı duyarlılık göstermiştir. Sensörlerin amonyağa duyarlılıkları $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{GO}$ sırasıyla azalmaktadır. Sensörlerin duyarlılığının amonyağın metal atomları ile absorbsiyon enerjilerine ve $\text{NH}_3\text{-aMPc}$ arasındaki mesafeye bağlı olduğunu teorik olarak açıklanmıştır. Örneğin, $\text{NH}_3\text{-aPcNi}$ arasındaki mesafe (2.716 Å) en uzun, absorbsiyon enerjisi (-3.6 kcal/mol) en küçüktür. $\text{NH}_3\text{-aPcCo}$ arasındaki mesafe en kısa ve en büyük absorbsiyon enerjisine sahiptir. Teorik çalışmalar, NH_3 duyarlılığında en önemli parametrenin ftalosiyanindeki merkezi metal atomu olduğunu ortaya koymaktadır [94].

2.3. MSDI (Molecular Semiconductor-Doped Insulator) Amonyak Sensör Cihazları

Moleküler materyaller π - π , van der Waal, dipol-dipol gibi zayıf moleküler arası etkileşimler ile birbiri ile temas halindeyken, inorganik materyaller değerlik ve iletkenlik bantları olarak tanımlanan güçlü etkileşimler ile birbirine bağlanırlar. Moleküler materyallerde iletkenlik elektron yükü ve bunların hareketliği ile tanımlanır. Elektronların hareketleri moleküler materyallerde genel olarak zayıftır ve elektronlar bir molekülden başka bir moleküle sıçrayarak geçerler. Kimyasal sensörler moleküler yarı iletkenlerden yapılmış p-n taşıyıcılarıdır. Daha sonra yalıtkan bir madde ile doğal bir yarıiletkeni birleştirilerek moleküler yarıiletken-katkılı yalıtkan (MSDI) olarak adlandırılan cihaz önerilmiştir. Bu tür cihazların üretilmesinde en dikkat çeken nokta, moleküler materyallerin kaplama yöntemleridir. Çözünür moleküllerin filmleri, spin kaplama, Langmuir-Blodget ya da Langmuir Schäfer yöntemleri ve çözelti direkt damlatılarak elde edilir. Çözünmeyen moleküllerin filmleri ise vakum altında buharlaştırılarak hazırlanır. Bir rezistans için, elektrotlardan bir yük verildiğinde, akım-gerilim grafiği (I/V) süper doğrusaldır. MSDI akım-gerilim grafiğinde ise, iki katman arasında bir enerji bariyeri olduğu için pozitif ve negatif kutuplaşarak simetrik ve birbirine ters eğriler görülür [95].

2.3.1. MSDI Gaz Sensörlerinin Avantajları

MSDI cihazlarında analiz yapılan atmosfer ile sadece yarıiletken kısım temas halindedir. Cihazda okunan akım değeri doğrudan yarıiletkenin iletkenliği ile orantılı değil, yarıiletken ve katkılı yalıtkan arasındaki enerji bariyerine bağlıdır. Bu özellik, analiz yapılıyorken değişkenlik göstermeksizin yarıiletken tabakanın duyarlılığını korumasını sağlayabilir [96]. MSDI cihazlarının diğer bir avantajı alt tabakanın seçimidir. Alt tabaka dikkatlice seçilerek elektron alıcı veya verici gaz türlerine göre sensör duyarlılığı ayarlanabilir. Örneğin, alt tabaka n-tipi olduğunda $\text{LuPc}_2/\text{Cu}(\text{F}_{16}\text{Pc})$, NH_3 varlığında akım artar, yarıiletkende (LuPc_2) iletkenlik azalır [97]. Kimyasal sensörler atmosfer koşullarında uygulandığında, sensör duyarlılığına nem en önemli etken olarak düşünülür. Su molekülleri, amonyak gibi güçlü elektron verici gazların varlığında bile materyallere elektron verici tür olarak davranırlar. MSDI cihazlarının değiştirilebilen tabakaları ile bu problem çözülebilmektedir.

n-Tipi MSDI cihazının su baharı altında iletkenliği azalırken, amonyak altında iletkenliği artmaktadır. Bu da, NH_3 ve H_2O moleküllerin üst tabaka ile benzer etkileşim göstermediği anlamına gelmektedir. MSDI cihazında alt tabakanın ve üst tabakanın değiştirilmesi ile sensörün gazlara karşı davranışı değişmektedir [98]. MSDI heteroeklemlerinde üst tabaka, alt tabakadan daha iletken olmalıdır. Bu nedenle elektronlar yalıtkan özelliği daha fazla olan alt tabakadan iletkenlik özelliği daha fazla olan üst tabakaya doğru hareket eder (Şekil 2.24) [99].



Şekil 2.24: Direnç (solda) ve MSDI (sağda) sensörlerinde iletkenlik yolları.

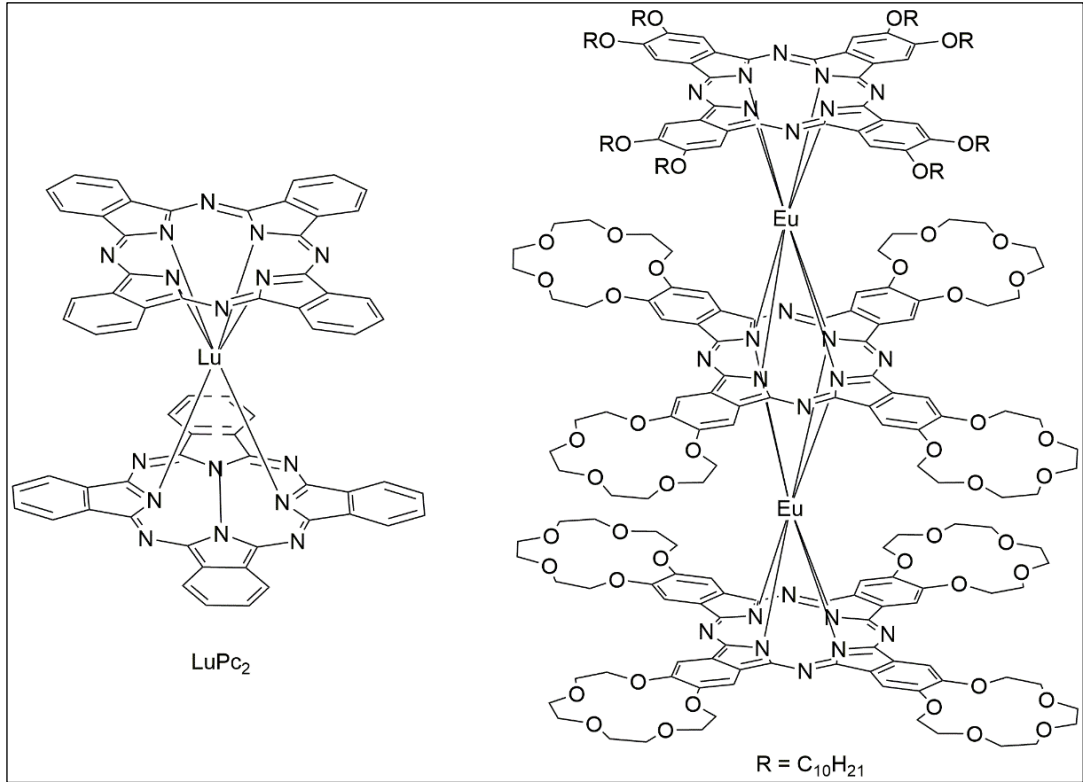
MSDI cihazlarının en önemli avantajlarından bir tanesi oda sıcaklığında uygulanabilir olmasıdır. İnorganik temelli yarıiletken aktif materyaller için yüksek çalışma sıcaklığı gerekmektedir. Moleküler materyaller arasında ftalosiyanın türevleri, ince film sensörlerinin geliştirilmesi için oldukça elverişlidir. Hem yarıiletken hem de katkılı yalıtkan (n veya p) tabakaların kimyasal yapıları değiştirilerek (merkezi metal atomu, periferel süstitüentler vs.) ince filmlerin elektriksel özelliklerinin değiştirir ve bu MSDI cihazlarına birçok uygulamada avantaj sağlar [96].

2.3.2. MSDI Amonyak Sensörlerinde Kullanılan Materyaller

MSDI amonyak gaz sensörlerinde MS (yarıiletken) ve DI (katkılı yalıtkan) için genel olarak organik materyaller kullanılmıştır. MS tabakalarında moleküler iletken olarak lantanit sandviç ftalosiyanınlar kullanılmıştır. DI tabakalarında ftalosiyanınlar, perilen ve PANI türevleri, oligotiyofen, trifenodioksazin, kompleksleri kullanılmıştır.

2.3.2.1. Moleküler Yarıiletken (MS) Olarak Kullanılan Ftalosiyaninler

Lutesyum bisftalosiyanin (LuPc_2) ilk doğal moleküler yarıiletken olarak bilinir ve diğer moleküller ile karşılaştırıldığında iletkenliği oldukça yüksektir. Diğer ftalosiyaninlere göre kolayca indirgenebilir ve yükseltgenebilir ve bu özellikler lutesyum ftalosiyaninlere doğal yarıiletken özellik kazandırır. Gazlar tarafından indirgenme veya yükseltgenmeleri nedeniyle gaz sensörlerinde ince film olarak kullanılmalarına olanak sağlamıştır [100]. MS olarak kullanılan diğer lantanit ftalosiyanininin (Eu triple-decker) makrosiklik düzlemine dikey olarak genişlemiş π -ağları vardır ve daha zengin redoks özelliklerine sahiptir (Şekil 2.25). Sübstitüentler eklenerek moleküle hem yeni redoks özellikler hem de amfifilik özellik kazandırılarak çözelti yöntemi ile ince film hazırlama olanağı sağlanmıştır [98].



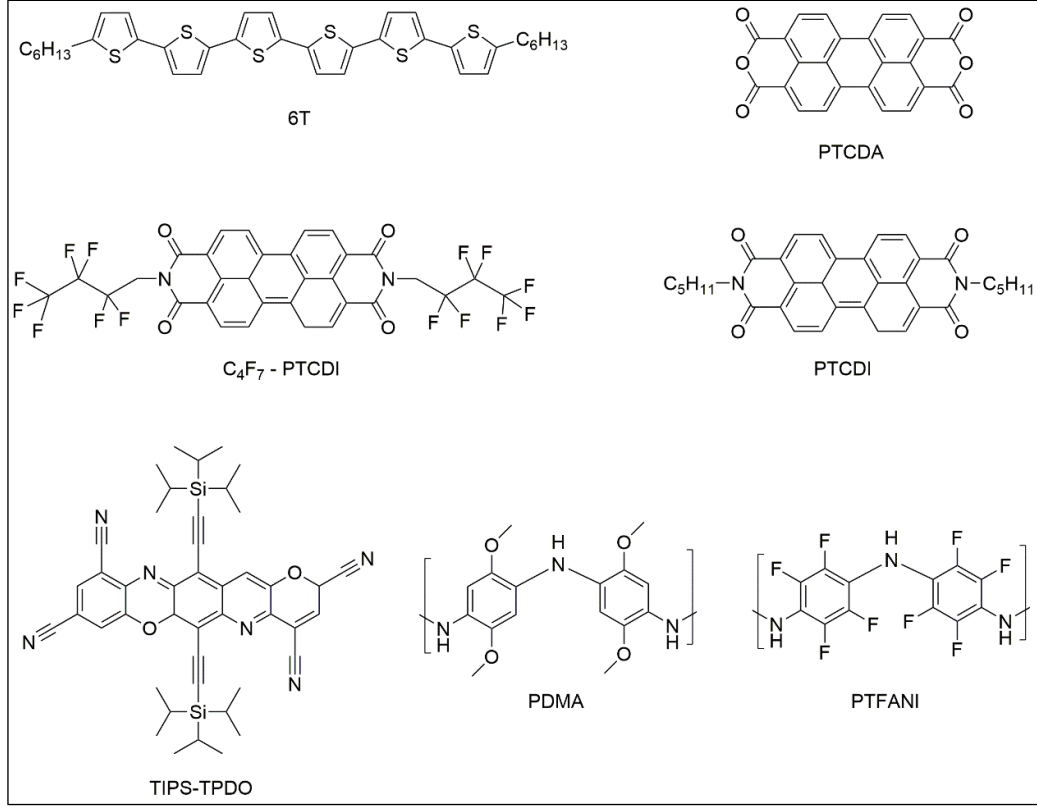
Şekil 2.25: Amonyak sensörlerinde MS (üst tabaka) olarak kullanılan moleküller.

2.3.2.2. Katkılı Yalıtkan (DI) Olarak Kullanılan Moleküller

Alt tabakanın elektronik özelliği cihazın algılama limitini, seçiciliğini, tersinir olarak cevap vermesi gibi neredeyse tüm sensör özelliklerini değiştirmektedir. Alt tabakanın doğru seçimi ile MSDI cihazının amonyağa karşı p-tipi ve n-tipi davranışları değiştirilmiştir. Alt tabaka diğer adıyla katkılı yalıtkan (Doped Insulator, DI) tabakanın hazırlanmasında perilen, PANI türevleri, oligotiyofen, trifenodioksazin ve ftalosiyeninler kullanılmıştır.

2.3.2.2.1. DI Olarak Kullanılan Oligotiyofen, Trifenodioksazin, Perilen ve Polianilin Türevleri

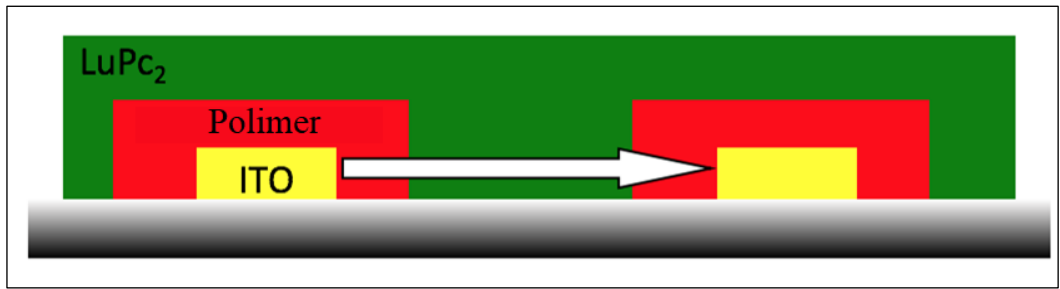
Oligotiyofen (6T) ve PANI türevleri p-tipi materyal olarak, trifenodioksazin (TIPS-TPDO) ve perilen türevleri n-tipi materyal olarak kullanılmıştır (Şekil 2.26). 6T ve PTCDI moleküllerinin filmleri ITO üzerine süblime edilerek 100 nm kalınlığında kaplanmıştır. Her ikisi film üzerine LuPc₂ kaplanarak p-tipi ve n-tipi MSDI cihazları elde edilmiştir. Amonyak gazına duyarlılıklarının ve cevap verme sürelerinin çok iyi olmadığını, daha ince film kalınlığına sahip alt tabaka kullanılarak bu cihazların sensör özelliklerinin geliştirilebileceği belirtilmiştir [101]. Alt tabaka film kalınlığının sensör davranışlarına etkisini görmek için iki tabakanın toplam inceliği 100 nm olan (PTCDA/LuPc₂ 30/70), (PTCDA/LuPc₂ 50/50) ve (C₄H₇-PTCDI 50/50) 3 farklı MSDI cihazları hazırlanmıştır. Alt tabaka ve üst tabaka ince filmlerin tamamı termal buharlaştırıcı cihazında yapılmıştır. Aynı atmosfer koşullarında, 0.3V gerilim altında (PTCDA/LuPc₂ 50/50) cihazının duyarlılığının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, cihazların duyarlılığının uygulanan gerilim ve ortam koşullarının yanı sıra, önemli ölçüde moleküler materyallerin inceliğine bağlı olduğu gözlemlenmiştir. (C₄H₇-PTCDI 50/50) MSDI yüksek enerji bariyerine sahip olduğu gözlemlenmiş ve çalışma koşulları 5V gerilim altına gerçekleştirilmiş. Nem atmosferi altında, yüksek gerilim altında su molekülleri elektroliz olduğundan cihaz düşük duyarlılık göstermiştir [102].



Şekil 2.26: Amonyak sensörlerinde DI olarak kullanılan 6T, TIPS-TPDO, perilen ve PANI türevlerinin yapısı.

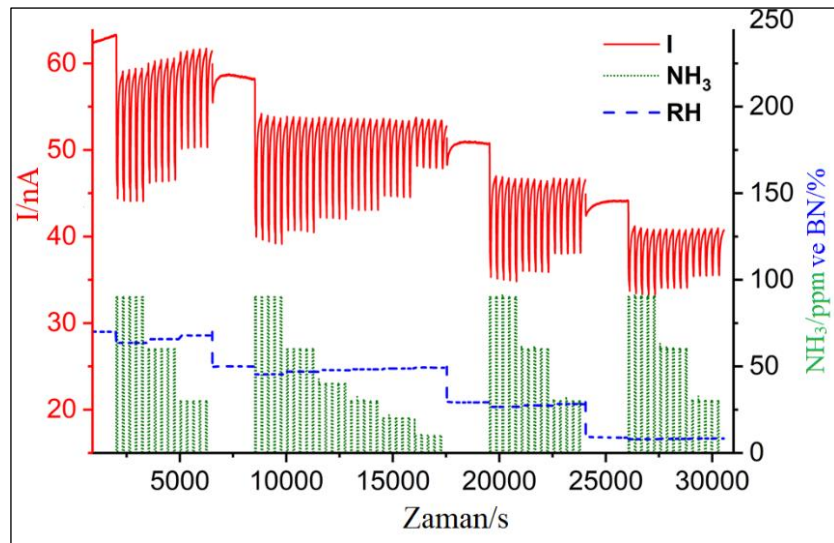
Amonyak sensöründe DI olarak kullanılan diğer bir materyal ise π -delokalize elektronları bulunduran TIPS-TPDO molekülüdür. ITO üzerine kaplama işlemi spin kaplama (spin coating) tekniği ve termal buharlaştırıcı ile süblime edilerek iki farklı şekilde yapılmıştır. TIPS-TPDO filmlerinin üzeri LuPc₂ ile kaplanarak n-MSDI cihazları elde edilmiştir. Spin kaplama yöntemi ile hazırlanan n-MSDI cihazının amonyağa duyarlılığının oldukça az olduğu sonucuna varılmıştır. Moleküller süblime edilerek hazırlanan n-MSDI cihazı ise oldukça farklı özellikler sergilemiştir. Elektriksel karakteri ve duyarlılığı çok uzun bir süre kararlı kalmıştır. Her iki filmin kalınlıkları aynı ve her iki film de çok düşük vakum maruz kalmasına rağmen amonyağa karşı oldukça farklı cevap vermiştir. Süblime edilerek hazırlanan TIPS-TPDO filmin MASS, UV-vis ve IR analizlerinde, TIPS-TPDO kompleksi yüksek sıcaklıkta süblime edilirken 2 hidrojen alarak indirgendiği görülmüştür. Yapıya katılan hidrojenlerin moleküller arası etkileşimleri artırdığı ve sensör davranışını etkilediği sonucuna varılmıştır [103].

PANI ve türevleri p-MSDI cihazlarında alt tabaka olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak sentezlenen PTFANI (politetrafloroanilin) etanolde çözülüp IDE üzerine damlatılarak ince film elde edilmiştir. Elektriksel ölçümü alındığından iletkenliğinin PANI çok düşük ve herhangi bir polimer temelli kimyasal sensör için algılayıcı materyal olarak uygun olmadığı görülmüştür. Bu yalıtkan materyal üzerine oldukça iletken materyal kaplayarak gaz algılayıcı cihaz elde edilmiştir. Elektrotlar üzerine elektrokimyasal kaplama ile PTFANI, üst tabaka olarak LuPc₂ ince filmini kaplayarak MSDI cihazı oluşturulmuştur.



Şekil 2.27: DLH cihazının şematik görünümü.

Elektrokimyasal yöntem ile polimerler tüm alt tabaka yüzeyine değil, sadece elektrotların üzerine kaplanmaktadır. Bu yeni DLH (double lateral heterojunction) sensör cihazının alt tabakası elektrotların etrafında iletkenliği düşük olan polimer ve bir yarıiletken, üst tabakası ise LuPc₂ oluşmaktadır (Şekil 2.27).



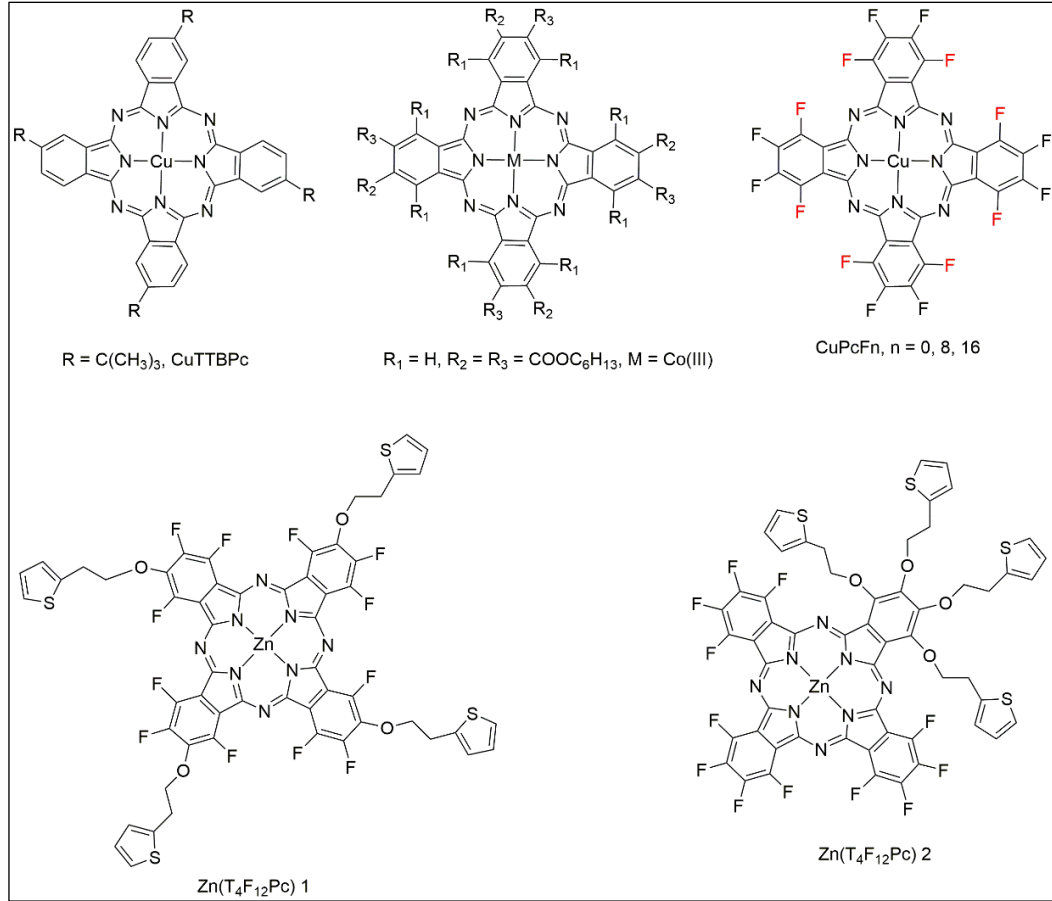
Şekil 2.28: PDMA-DLH cihazının %70 ile %30 BN arasında NH₃'e karşı akım değişimi.

Bu yöntem elektriksel yük ITO/polimer ve polimer/LuPc₂ ara yüzlerinden geçmeye zorlamıştır. PTFANI/LuPc₂-DLH oda sıcaklığında ve geniş nem aralığında (%10-70) yüksek kararlılıkla NH₃ cevap vermiştir [104]. PDMA poli(2,5-dimetoksianilin) ve PANI elektrotlar üzerine elektrokimyasal yöntem ile kaplanarak PANI-DLH ve PDMA-DLH sensör cihazları elde edilmiştir. NH₃ altında, PDMA-DLH cihazında akım düşmüş ve p-tipi özellik sergilemiştir (Şekil 2.28). PDMA-DLH cihazının I₀ değeri nem arttığında azalmış, ancak her bir nem değerinde oldukça kararlı davranmıştır. Cihaz nem altında, tüm NH₃ derişimlerine (1-90 ppm) PANI-DLH ve PTFANI-DLH cihazlarından daha yüksek duyarlılık göstermiştir [105].

2.3.2.2.2. DI Olarak Kullanılan Ftalosiyanınlar

Katkılı yalıtkan (DI) tabaka olarak süstitüent içermeyen, *t*-bütil grupları içeren ve 8 ve 16 flor atomu bulunduran bakır ftalosiyanınlar, ester grubu içeren kobalt ftalosiyanın ve 2-(2-tienil)etoksi grupları içeren çinko ftalosiyanınlar kullanılmıştır (Şekil 2.29). Bu ftalosiyanınların farklı yöntemler ile hazırlanan ince filmleri üzerine lantanit (Lu, Eu) ftalosiyanınlar kaplanarak MSDI cihazları hazırlanmıştır. Alt tabakanın hazırlanma koşulları ve teknikleri sensör duyarlılığını önemli ölçüde değiştirmektedir. Ftalosiyanın filmler farklı yöntemler ile kaplanarak ya da ITO elektrotlarını modifikasyona uğratarak elektrot-ftalosiyanın etkileşimleri değiştirilmiş ve bunlara bağlı olarak sensör özellikleri araştırılmıştır.

CuPc ve CuTTBPc komplekslerinin filmleri farklı yöntemler ile hazırlanmış ve amonyağa karşı duyarlılığının değiştiği görülmüştür. Çözünürlüğü az olan CuPc düşük basınç altında süblime edilerek, CuTTBPc ise kloroform çözeltisi hazırlanarak IDE elektrotlar üzerine film çekilmiştir. Üst tabaka olarak (MS) nadir element kompleksi Eu₂[Pc(15C5)₄]₂[Pc(OC₁₀H₂₁)₈] kullanılmıştır. Süblime edilerek hazırlanan CuPc film daha sıkı ve düzenli istiflenmiş, 15-800 ppm aralığında amonyağa tersinir ve tekrar edilebilir cevap vermiştir. Alt tabakanın hazırlanma yöntemi ile filmin morfolojisi ve istiflenmesi değiştirilerek sensör duyarlılığının artırılacağı sonucuna varılmıştır [97].



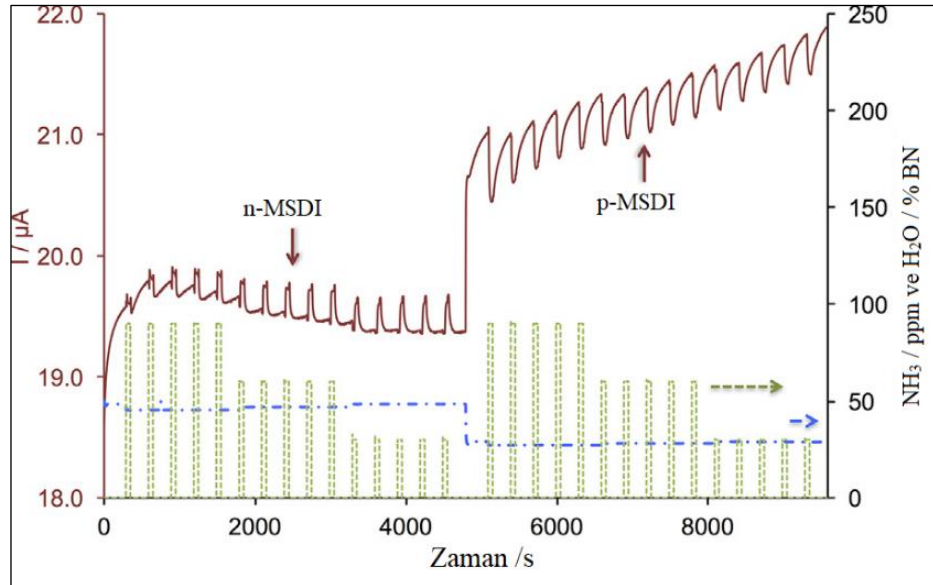
Şekil 2.29: MSDI amonyak sensör cihazlarında DI olarak kullanılan ftalosiyeninler.

Bakır ftalosiyeninler (CuPcF_n, n=0, 8, 16) ve LuPc₂ ile hazırlanan üç farklı MSDI cihazları argon atmosferi altında 50 ppm NH₃'e maruz kaldıklarında, F0 ve F8 sensör cihazlarının NH₃ gazı altında iletkenlikleri azalmış ve p-tipi MSDI olarak davranmış. F8 ($S = 3.0$), F0 dan daha düşük duyarlılık ($S = 7.0$) sergilemiştir. F16 cihazı n-MSDI olarak davranmış ve duyarlılığı ($S = 12.5$) belirgin bir şekilde artmıştır. Florlu MSDI cihazlar karşılaştırıldığında, süstitüe flor atomlarının sayıcı arttıkça, LuPc₂ yük taşıyıcı özelliği p-tipinden n-tipine değiştiği görülmektedir [96].

Tieniletoksi grupları içeren simetrik Zn(T₄F₁₂Pc)1 ve asimetrik Zn(T₄F₁₂Pc) 2 ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünür olduğu için bunların ince filmleri IDE üzerine çözücü damlatılarak elde edilmiştir. Ftalosiyenin filmlerin iletkenliği süstitüent içermeyen ftalosiyaninden daha düşük değerde gözlenmiştir. Ftalosiyenin filmlerin üzerine LuPc₂ kaplanarak MSDI elde edilmiş ve NH₃ altında p-tipi iletkenlik göstermiştir. CuPcF₆/LuPc₂ amonyak altında n-tipi olarak davranıyorken Zn(T₄F₁₂Pc)/ LuPc₂ cihazlarının p-tipi olarak davranmasını, flor atomlarının elektron

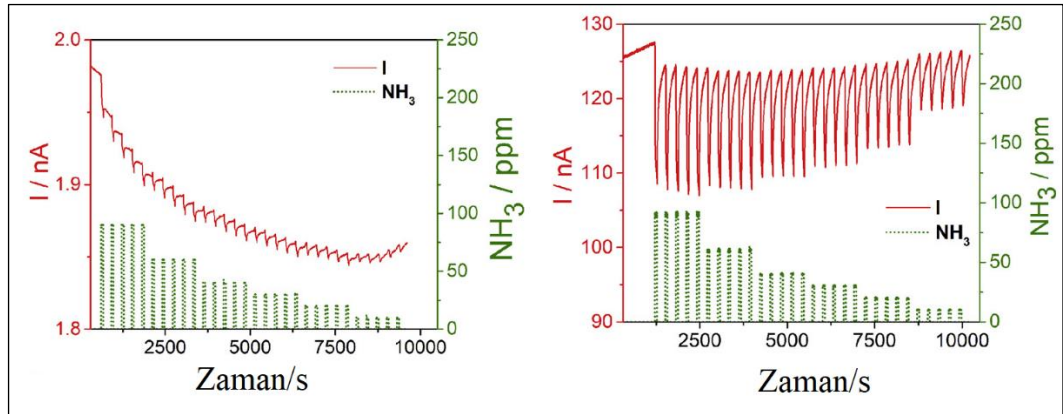
çekici etkisinin dört elektron verici tieniletoksi grupları tarafından telafi edilmesi ile açıklanmıştır. Zn(T₄F₁₂Pc) 1/LuPc₂ cihazı amonyağa karşı CuTTBPc//LuPc₂ cihazına yakın değerlerde ve CuPcF₆/LuPc₂ cihazından daha düşük duyarlılık göstermiştir. Zn(T₄F₁₂Pc) 2/LuPc₂ cihazının duyarlılığı Zn(T₄F₁₂Pc)1/LuPc₂ cihazından daha düşük gözlemlenmiştir [106].

Bakır ftalosiyanın (CuPcF₈), oktakarboksilat hekzil kobalt ftalosiyanın Co(COOC₆H₁₃)₈Pc alt tabakaları (DI) ve LuPc₂ (MS) üst tabakasından oluşan 2 farklı MSDI cihazları benzer elektrokimyasal özellikler göstermiştir. Karboksilat kobalt ftalosiyanın 10-70% nem aralığında 90, 60, 30 ppm amonyak altında tamamıyla tersinir özellik ve 30-50% nem aralığında NH₃ oldukça yüksek duyarlılık göstermiştir. (CuPcF₈)/LuPc₂ cihazı ise, değişen nem yüzdesine göre farklı kimyasal sensör özellik sergilemiştir. Kuru hava içinde p-tipi özellik gösteren cihaz, nem oranı arttığında (%30 dan 50 ye) n-tipi özellik göstermiştir. Nem arttığında, su molekülleri pozitif yük taşıyıcıları bloke ettiği için, akım azınlıkta olan negatif taşıyıcılarla gerçekleşmiş ve cihazın n-tipi MSDI özellik göstermesine neden olmuştur. Pozitif ve negatif (ambipolar) davranışı (Şekil 2.30) ortamdaki nem miktarına bağlı olarak değiştiği için, (CuPcF₈)/LuPc₂ cihazı sabit nem altında yada başka bir MSDI nem sensörü ile birleştirilerek NH₃ sensörü olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [107].



Şekil 2.30: (CuPcF₈)/LuPc₂ cihazının NH₃ (90, 60 ve 30 ppm) ile %50 ve %30 BN değerlerinde duyarlılığı.

MSDI cihazında ftalosiyanınların modifikasyonunun sensör algılama özelliğini önemli ölçüde değiştirdiği deneysel veriler ile açıklanmıştır. Ftalosiyanınların yanı sıra, elektrotlara üzerinde yapılan modifikasyonun sensör duyarlılığına ve algılama alt limitine etkisini (LOD) görmek için elektrokimyasal yöntem ile ITO modifikasyonu yapılmıştır. Anilin (ANI), 2,5-dimetoksianilin (DMA), 2,3,5,6-terafloroanilin (TFA), 4-trifloroetoksianilin (TFEA) diazonyum tuzları ITO elektrotlar üzerinde indirgenmiştir. İndirgenme sonucunda sırasıyla, benzen (Bz), 1,4-dimetoksibenzen (DMBz), 1,2,4,5-tetraflorobenzen (TFBz) ve trifloroetoksibenzen (TFEBz) türevleri elektrokimyasal olarak ITO elektrotlar üzerine kaplanmıştır. ITO elektrotlar üzeri benzen türevleriyle kaplama yapıldıktan sonra, sırasıyla CuPcF_{16} ve LuPc_2 kompleksleri süblime edilerek 4 farklı MSDI üretilmiştir. Cihazların elektriksel ölçümleri sonunda, ITO ya kaplanan TFBz ve Bz enerji bariyerini artırdığı, TFEBz ve DMBz enerji bariyerini önemli ölçüde değiştirmedeği gözlenmiştir. $\text{TFBz} > \text{Bz} > \text{DMBz}$ şeklinde enerji bariyeri azalmaktadır ve genel olarak florlu benzenler güçlü, elektron verici gruplar içeren benzenler düşük etki göstermiştir. Örneğin, LuPc_2 ince film, modifikasyon uğramamış (saf ITO) elektrotlar ve modifikasyona uğramış Bz elektrotlar (ITO/Bz) üzerine kaplanmış ve %50 nem altında sensör özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.31). ITO/Bz/ LuPc_2 mükemmel kararlılık göstermiş ve bütün amonyak derişimlerinde, akım başlangıç değerine geri gelmiştir. Benzen ile modifikasyon yapıldıktan sonra, bağıl duyarlılığı 90 ppm amonyak altında %0.9'dan %12'ye çıkmıştır. Modifikasyona uğramış ve uğramamış elektrotları karşılaştırdıklarında, en hassas ve en düşük NH_3 algılama limitini ITO/DMBz- CuPcF_{16} / LuPc_2 cihazının sahip olduğu gösterilmiştir.



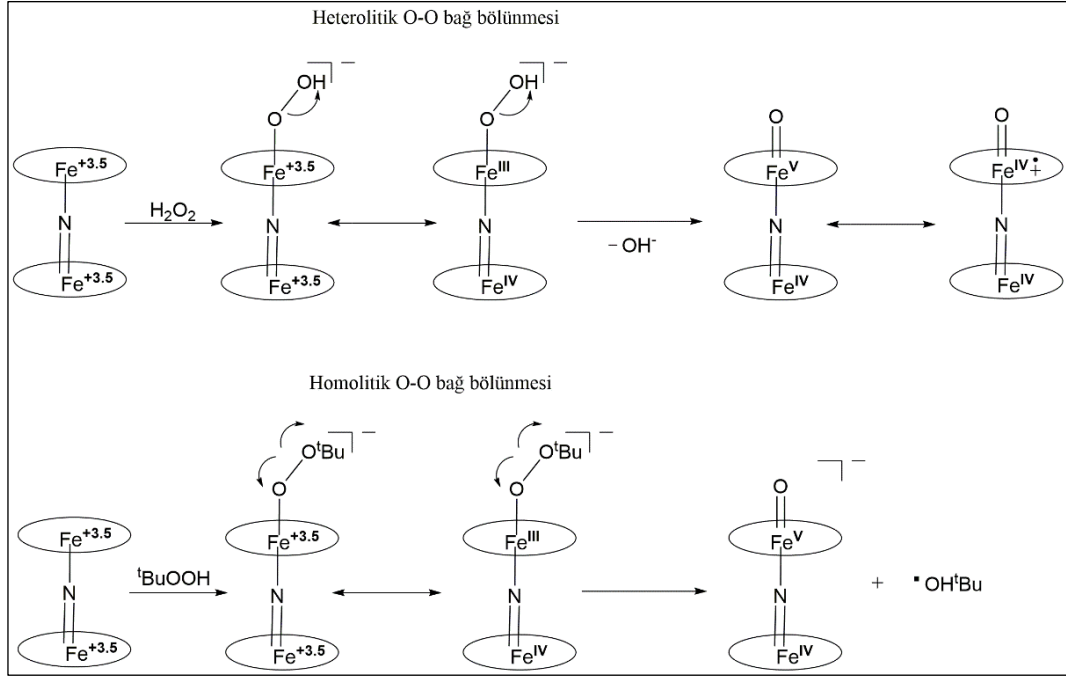
Şekil 2.31: Elektrotlar üzerinde LuPc_2 grafikleri, saf ITO (solda) ve benzen ile modifikasyona uğramış ITO/Bz (sağda).

Literatürde yapılan sensör cihazları ile karşılaştırdıklarında, duyarlılığı polimer temelli cihazlar ile aynı büyüklükte, grafenden yapılmış cihazlardan düşük değerde bulunmuştur. Ancak, çalışma koşullarının oda sıcaklığında olması, farklı nem aralığında (%10-70) cihazın tersinir ve NH_3 seçici davranması, nemden etkilenmemesi (grafen temelli cihazın nemden kurtulma sıcaklığı 200 °C) gibi parametrelerin diğer cihazlardan daha üstün olduğu söylenmiştir [108].

2.4. μ -Nitrido Demir Ftalosiyanınlar

μ -Nitrido makrosiklik kompleksler monomerik demir makrosiklik öncüllerinin NaN_3 varlığında ksilen veya α -kloronaftalin içinde kaynatılmasıyla elde edilmiştir [109, 110]. Makrosiklik yapıda bulunan iki demir atomunun, aynı ftalosiyanın ligantlarını içeren homoleptik ve farklı ftalosiyanın ligantları içeren heteroleptik μ -nitrido demir kompleksleri sentezlenmiştir. μ -Nitrido demir komplekslerinin özellikleri ftalosiyanın halkasında elektron verici ve çekici sübstitüe gruplar kullanılarak değiştirilmiştir.. Makrosiklik kompleksin yapısı, metal merkezinin ve ligandın yükseltgenme basamakları bir çok spektroskopik yöntem kullanılarak aydınlatılmıştır. μ -Nitrido demir komplekslerinin yapısı demirin yüksek oksidasyon basamaklarında kararlı olması ve azot köprüsü nedeniyle oldukça kararlıdır [111]. Dimer ftalosiyanınların Mössbauer spektrumu Fe(III)Fe(IV) yapısının $\text{Fe(+3.5)(}\mu\text{-N)Fe(+3.5)}$ türlerinden oluştuğunu ve her iki demir atomunun yükseltgenme basamağının eşit olduğunu göstermiştir. EPR spektrumlarında, $\text{Fe(III)-}\mu\text{N-Fe(IV)}$ çekirdeğindeki Fe(III) ve Fe(IV) arasındaki antiferromanyetik eşleşmeleri sonucunda $\text{Fe(+3.5)(}\mu\text{-N)Fe(+3.5)}$ komplekslerinin simetrik aksiyal $S=1/2$ türleri gözlenmiştir. μ -Nitrido dimerler Fe(III)Fe(IV) yüksek oksidasyon basamağına rağmen, ultra yüksek değerlikli demir-oxo türleri oluşturabilmektedir [112]. Kendisine özgü elektronik yapısı nedeniyle, bu kompleksler biyolojik katalizörlere benzeyen komplekslerden hatta florlu aromatik bileşiklerde aktivite gözlenemeyen enzimlerden bile daha güçlü yükseltgendir. μ -Nitrido demir ftalosiyanın aktivasyon mekanizmasının oksidantın yapısı karar vermektedir (Şekil 2.32). Hidrojen peroksit kullanıldığında, $\text{PcFe(IV)}\mu\text{NFe(IV)-OOH(Pc)}$ perokso kompleksinin O-O bağının heterolitik kırılmasıyla çok güçlü yükseltgeyici türler $\text{PcFe(IV)}\mu\text{NFe(IV)=O(Pc}^+)$ oluşmuştur. Bunun aksine, tBuOOH kullanıldığında O-O bağı homolitik kırılmaya

uğrayarak $\text{PcFe(IV)}\mu\text{NFe(IV)}\text{--OO}^t\text{Bu(Pc)}$ yapısından bir elektron yükseltgeyici $\text{PcFe(IV)}\mu\text{NFe(IV)}\text{=O(Pc)}$ ve $^t\text{BuO}^\cdot$ radikali oluşur. μ -Nitrido demir ftalosiyanimler metan, etan, benzen, alkilaromatik bileşikler gibi alifatik ve aromatik bileşiklerin yükseltgenmesinde, C-C bağı oluşum reaksiyonlarında ve aromatik C-F bağlarının dönüşümlerinde katalizör olarak kullanılmaktadır [111, 113].



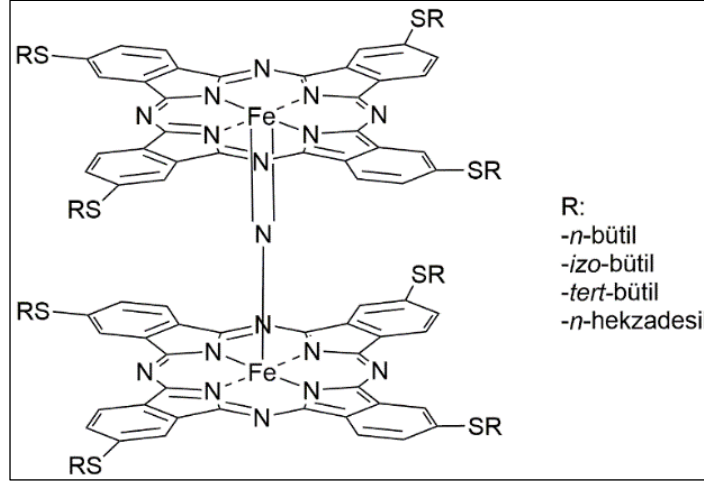
Şekil 2.32: H_2O_2 ve $^t\text{BuOOH}$ etkileşmesi sonucu oluşan μ -nitrido demir perokso türlerinin O-O bağına heterolitik ve homolitik bölünmesiyle μ -nitrido demir okso komplekslerine dönüşümü.

3. TASARIM

Bouvet ve arkadaşları, üst tabakada yarı iletken olarak (MS) LuPc₂ ve alt tabaka katkılı yalıtkan olarak (DI) bakır ftalosiyaninler gibi yalıtkan özelliğe sahip ftalosiyaninleri kullanarak MSDI gaz sensör cihazı hazırlanmıştır [114]. Bu ftalosiyaninlerin çözünürlükleri organik çözücülerde az olduğundan dolayı, ftalosiyaninleri yüksek sıcaklık ve ikincil bir vakum altında süblime edilerek MS ve DI ince film tabakaları hazırlanmıştır. Tez çalışması kapsamında, MSDI tabakaları için çözünebilir ftalosiyaninler tasarlanmıştır. Üst tabaka (MS, yarı iletken) için μ -nitrido demir ftalosiyaninler ve alt tabaka (DI) için nikel ftalosiyaninler tasarlanmıştır.

3.1. Üst Tabaka (MS) İçin μ -Nitrido Demir Ftalosiyaninler

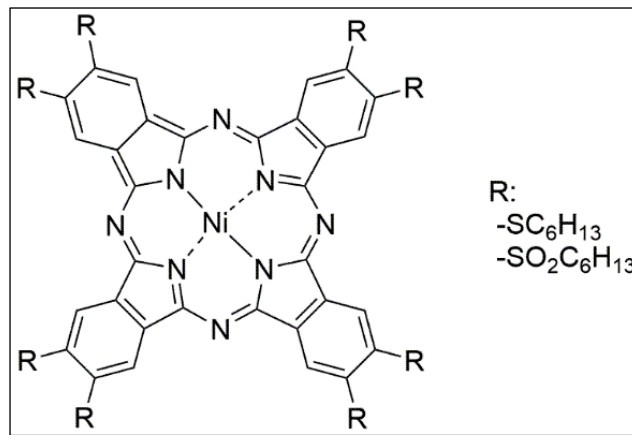
Lutesyum ftalosiyaninlerin makrosiklik halkasında olduğu gibi [115], μ -nitrido demir ftalosiyaninlerde iki azot atomu arasında hareket eden tek bir elektrona sahiptir. μ -Nitrido demir ftalosiyaninler, Fe-N-Fe arasında hareket eden bir elektrona sahip olması ve yarı iletken özellikleri nedeniyle LuPc₂ ye alternatif molekül olarak tasarlanmıştır. Üst tabakanın (MS) modifikasyonu için organik çözücülerde çözünebilir birbirinin izomeri olan 4 karbonlu *n*-bütil, *izo*-bütil, *t*-bütil ve 16 karbonlu düz zincirli hekzadesil grupları içeren μ -nitrido demir ftalosiyaninler tasarlanmıştır (Şekil 3.1). Moleküllerin MSDI üzerinde düzenlenmesinin elektriksel iletkenliğe etkisini görmek için 4 karbonlu bütil sübstitüentleri ve 16 karbonlu hekzadesil sübstitüenti içeren μ -nitrido demir ftalosiyaninler tasarlanmıştır.



Şekil 3.1: Üst tabaka için tasarlanan μ -nitrido demir ftalosiyaninler.

3.2. Alt Tabaka (DI) için Nikel Ftalosiyaninler

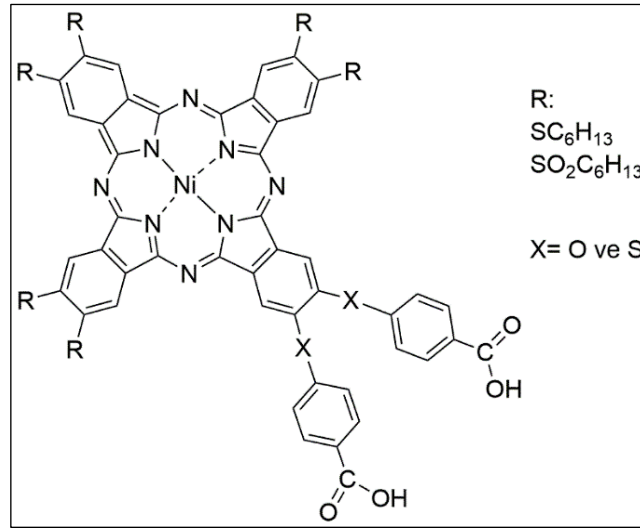
Alt tabakanın elektriksel özelliğinin değişmesi (p ve n tipi yarı iletken), sensör cihazının amonyağa karşı davranışını etkileyecektir. Alt tabaka (DI) için elektronca zengin ve elektronca fakir simetrik nikel ftalosiyaninler tasarlanmıştır (Şekil 3.2). Elektron verici sülfanil grupları ve elektron çekici sülfonil grupları farklı elektronik özelliklerinden dolayı alt tabakanın elektriksel özelliğini değiştirecektir. Elektron verici gruplar içeren ftalosiyaninin p-tipi, elektron çekici gruplar içeren ftalosiyaninin n-tipi iletkenlik özellikleri ve amonyağa karşı davranışı araştırılacaktır.



Şekil 3.2: Alt tabaka için tasarlanan nikel ftalosiyaninler.

3.3. Alt Tabakanın Elektriksel İletkenliği Artırmak için Nikel Ftalosiyeninler

Polar sübstitüent içeren ftalosiyenin ile polar yapıya sahip olan ITO elektrotlar arasında etkileşimin fazla olması, alt tabakanın elektriksel iletkenliği değiştirecektir. Alt tabakanın iletkenliğin artması veya azalması sensör cihazının performansını etkiler. ITO ve ftalosiyenin arasındaki etkileşimleri artırmak için, polar gruplar içeren asimetrik karboksilik ftalosiyeninler (Şekil 3.3) tasarlanmıştır. COOH grubu ve ITO arasındaki etkileşimin daha fazla olacağı ve bu nedenle ITO üzerinde elektriksel iletkenliğin artacağı düşünüülerek tasarım yapılmıştır.



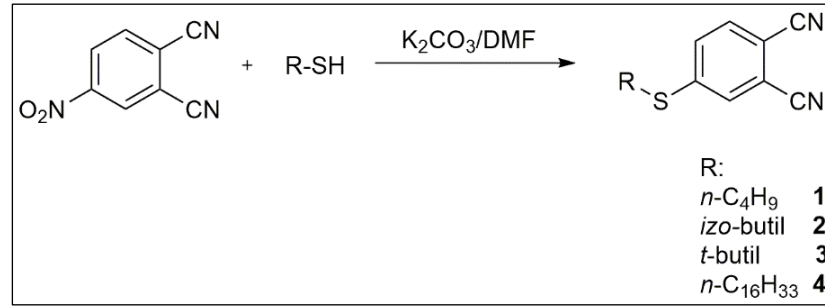
Şekil 3.3: Elektriksel iletkenliği artırmak için tasarlanan nikel ftalosiyeninler.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Ftalonitriller

4.1.1. Alkiltiya Ftalonitrillerin Sentezi

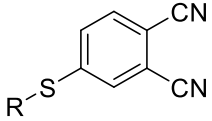
Üst tabaka olarak tasarlanan μ -nitrido demir ftalosiyaniyenlerin modifikasyonu için alkiltiya grupları içeren 4 karbonlu ve 16 karbon atomu içeren ftalonitriller sentezlendi (Şekil 4.1). Bütil grupları ve hekzadesil grubu içeren ftalonitriller (**1**, **2**, **3**, **4**) 1-bütantiyol, 2-metil-1-propantiyol, *t*-bütiltiyol ve 1-hekzadekantiyol'un fazlası alınarak 4-nitroftalonitril varlığında sentezlenmiştir. 4-*n*-bütiltiyofltalonitril [116], 4-*tert*-bütiltiyofltalonitril [117, 118] ve 4-*n*-hekzadesiltiyofltalonitril [119] literatüre göre sentezlenmiştir. 4-*izo*-bütiltiyofltalonitril ise diğerlerine benzer şekilde sentezlenmiştir.



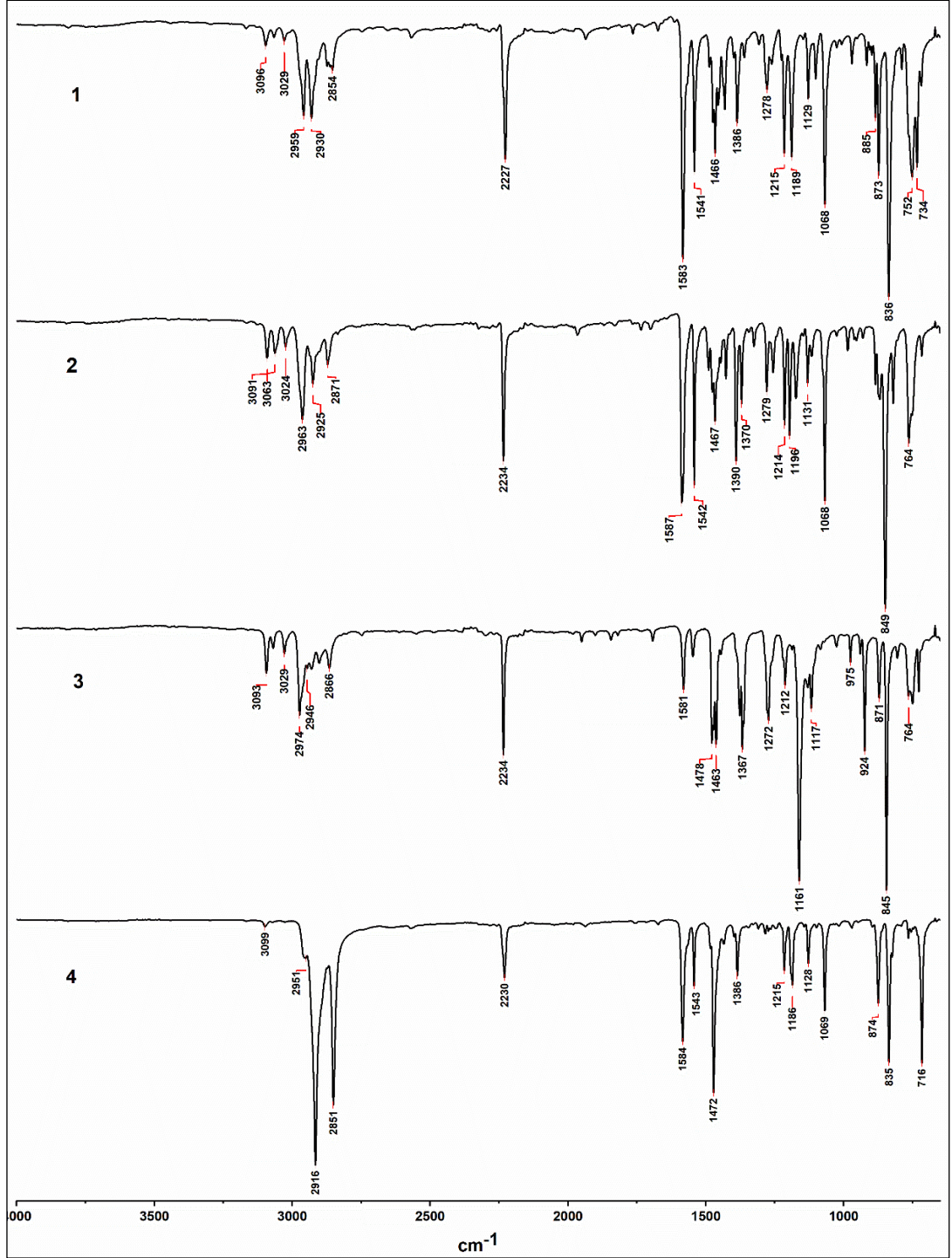
Şekil 4.1: **1-4** nolu alkiltiya ftalonitrillerin genel sentez gösterimi ve yapıları.

Ftalonitrillerin erime noktaları zincir uzunluğuna ve dallanmaya bağlı olarak farklılık göstermiştir. Düz zincirli ftalonitrillerin (**1** ve **4**) erime noktası karşılaştırıldığında, uzun zincirli ftalonitrilin erime noktasının daha yüksek olduğu görülmektedir. İzomeri olan ftalonitrillerin erime noktasına bakıldığında, dallanmış yapıda *tert*-bütil grubu içeren ftalonitril ise en düşük erime noktasına sahiptir. Ftalonitrillerin **1**, **3** ve **4** erime noktaları literatür ile uyumludur. Ftalonitriller **1**, **3** ve **4** literatürde %93, %87 ve %66 verimle sentezlenmiştir. Ftalonitril **1** literatüre göre düşük verimle elde edilmesinin nedeni saflaştırma yönteminden kaynaklanmaktadır. **3** ve **4** numaralı ftalonitril literatüre göre daha yüksek verimle sentezlenmiştir. Elektron çekici hacimli *tert*-bütil grubu içeren ftalonitril **3**, izobütil ve düz zincirli ftalonitrillere göre daha yüksek verimle sentezlenmiştir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: **1-4** nolu alkiltiya ftalonitrillerin verimleri ve erime noktaları.

		Verim (%)	Erime Noktası (°C)
R: <i>n</i> -bütil 1		72	70-71
R: <i>izo</i> -bütil 2		87	85-86
R: <i>t</i> -bütil 3		91	63-64
R: <i>n</i> -hekzadesil 4		80	73-74

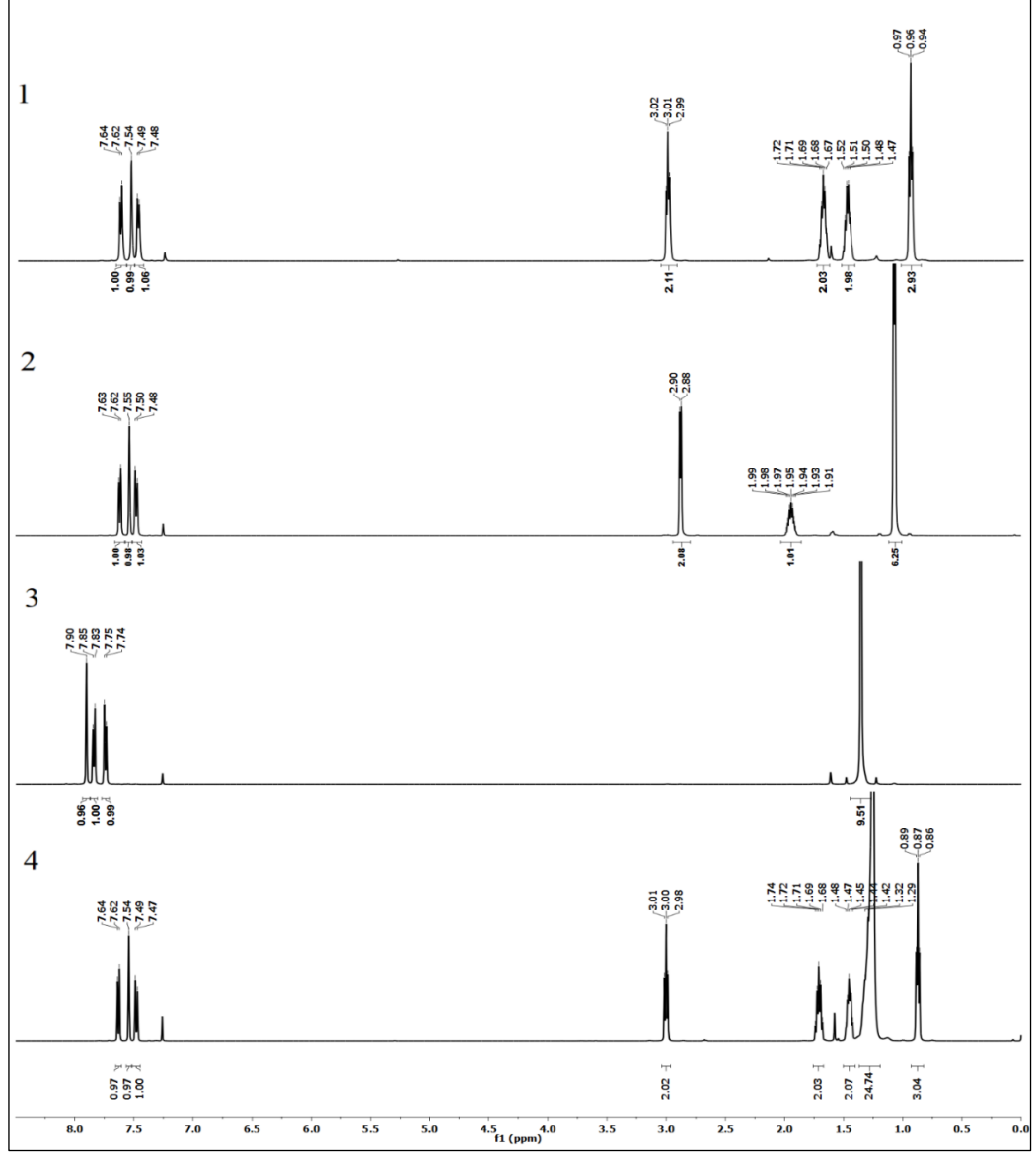
Alkiltiya ftalonitrillerin FT-IR spektrumlarında, 3024-3100 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmelerine ait, 2850-2916 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmelerine ait, 2223-2234 cm⁻¹ arasında C≡N gerilmelerine ait ve 1581-1585 cm⁻¹ aromatik C-C gerilmelerine ait pikler ftalonitrillere ait yapılar ile uyumludur. Uzun zincirli ftalonitrile **4** ait FT-IR spektrumunda alifatik C-H gerilmelerine ait piklerin şiddetli olması nedeniyle, aromatik C-H gerilmelerine ait pikler zayıf çıkmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: **1-4** nolu alkiltiya ftalonitrillere ait FT-IR spektrumları.

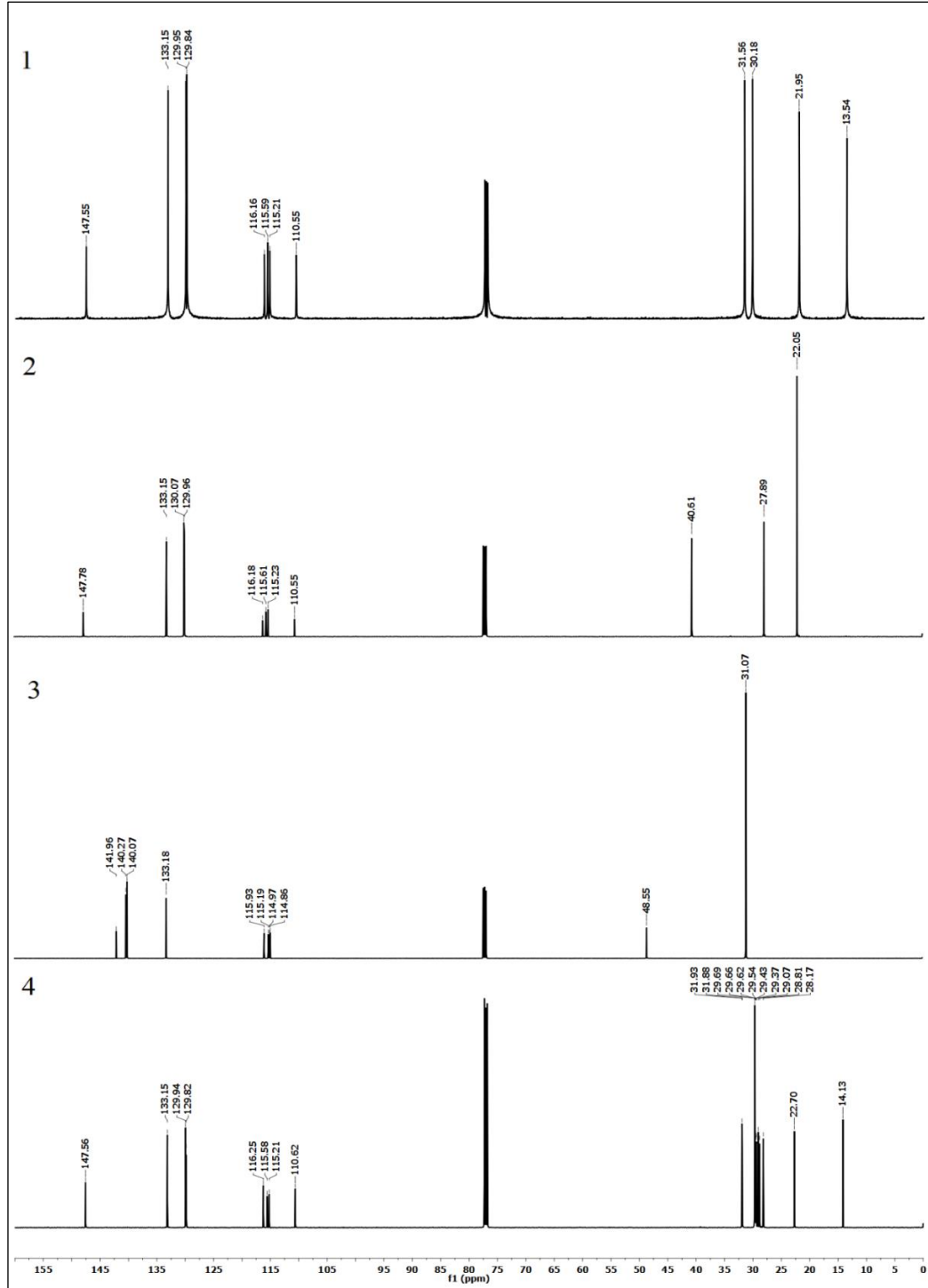
Sentezlenen ftalonitrillerin ^1H NMR spektrumları (Şekil 4.3) ve ^{13}C NMR spektrumları (Şekil 4.4) CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınmıştır. Ftalonitril **1**, **2** ve **4**'e ait aromatik hidrojenlerin yarılmaları aynı ve kimyasal kayma değerleri benzerdir. Ftalonitril **3**'de elektron çekici hacimli SR grubun olmasında dolayı hidrojenler düşük alana doğru kaymış ve aromatik protonların yarılmaları diğer üç

ftalonitrilden farklı çıkmıştır. Ftalonitrillerin ^1H NMR spektrumlarında aromatik ve alifatik hidrojenlerin integral değerleri bileşiklerin yapısı ile uyumludur.



Şekil 4.3: 1-4 nolu alkiltiya ftalonitrillerin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

Ftalonitriller (1, 2 ve 3) birbirinin izomeri ve yapılarında sırasıyla 4, 3 ve 2 tane farklı alifatik karbon atomu vardır. ^{13}C NMR spektrumlarında (Şekil 4. 4) sırasıyla 4, 3 ve 2 tane farklı karbon pik görülmektedir. Hacimli sübstitüent içeren ftalonitrile ait 48.55'deki düşük şiddetli pik kuarternar karbona aittir ve alifatik bölgede görülen pik sayıları yapıyı desteklemektedir. Uzun zincirli ftalonitrilin 4 alifatik bölgesinde ise, zincirin uç kısmında ve benzen halkasına yakın olan karbon atom pikleri ayırt edilebilir, diğer karbonlara ait pikler ise pik çokluğu şeklinde görülmektedir.

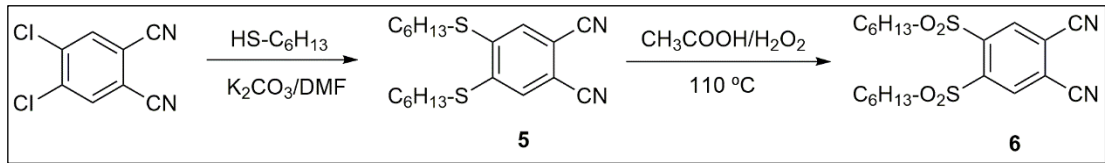


Şekil 4.4: **1-4** nolu alkiltiya ftalonitrillere ait ^{13}C NMR spektrumları (CDCl_3).

Ftalonitrillerdeki $\text{C}\equiv\text{N}$ karbonları 115.2-115.6 ppm'de iki farklı pik olarak görülmektedir. Aromatik bölgede 110-147 ppm arasındaki kalan diğer altı pik ise benzendeki aromatik karbonlara aittir ve ftalonitril yapılarını desteklemektedir.

4.1.2. Elektron Verici ve Elektron Çekiçi Ftalonitrillerin Sentezi

Ftalonitriller (Şekil 4.5), alt tabakanın elektriksel iletkenlik özelliğini değiştiren elektronca zengin ve elektronca fakir simetrik nikel ftalosiyanınların sentezinde kullanılmıştır. Elektron verici $-\text{SC}_6\text{H}_{13}$, elektron çekiçi $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ grupları içeren 4,5-disübstitüe ftalonitriller sentezlenmiştir. Ftalonitril **5** ve **6** daha önceden yayınlanmış literatüre göre sentezlenmiştir [120, 121].



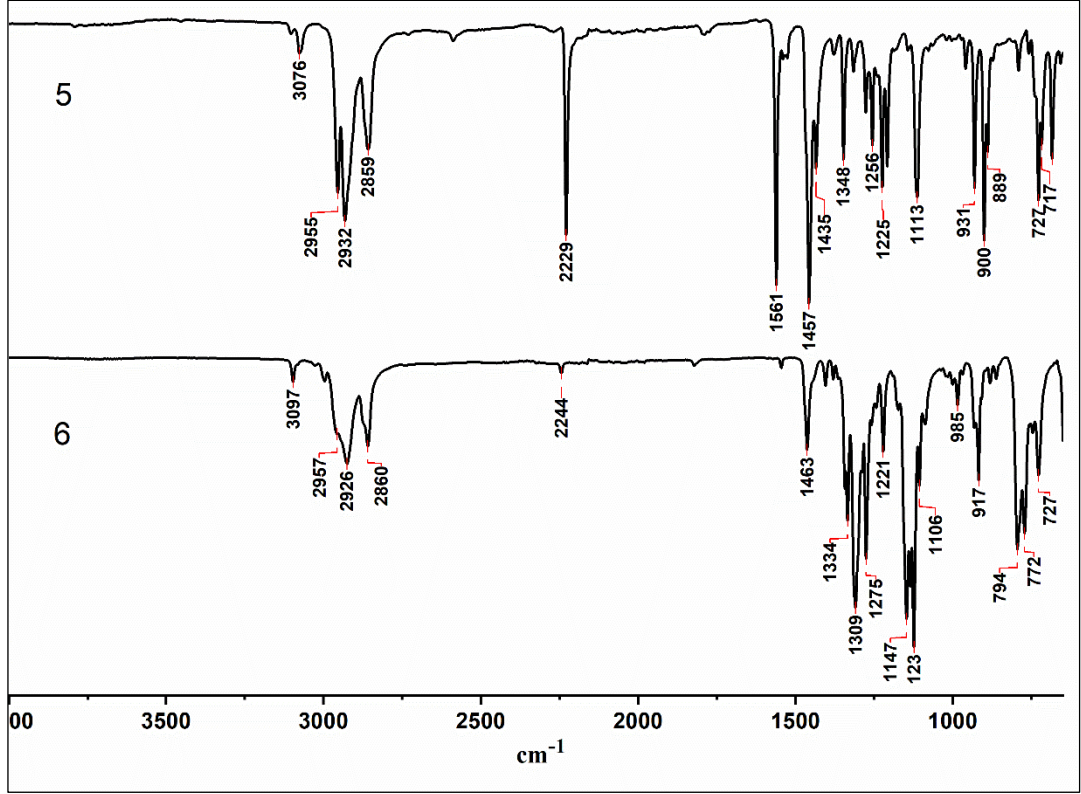
Şekil 4.5: **5-6** nolu ftalonitrillerin genel sentez gösterimi ve yapıları.

Ftalonitriller **5** ve **6** literatüde %79 verimle sentezlenmiştir. **5** numaralı ftalonitril literatüre göre daha yüksek, **6** numaralı ftalosiyanın daha düşük verimle sentezlenmiştir. Ftalonitrillerin sentez ve saflaştırma yöntemleri farklı olduğundan dolayı verimleri arasında bir karşılaştırma yapılamamaktadır. Ftalonitrillerin erime artan polarite ve molekül ağırlığı ile artmıştır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2: **5-6** nolu ftalonitrillerin verimleri ve erime noktaları.

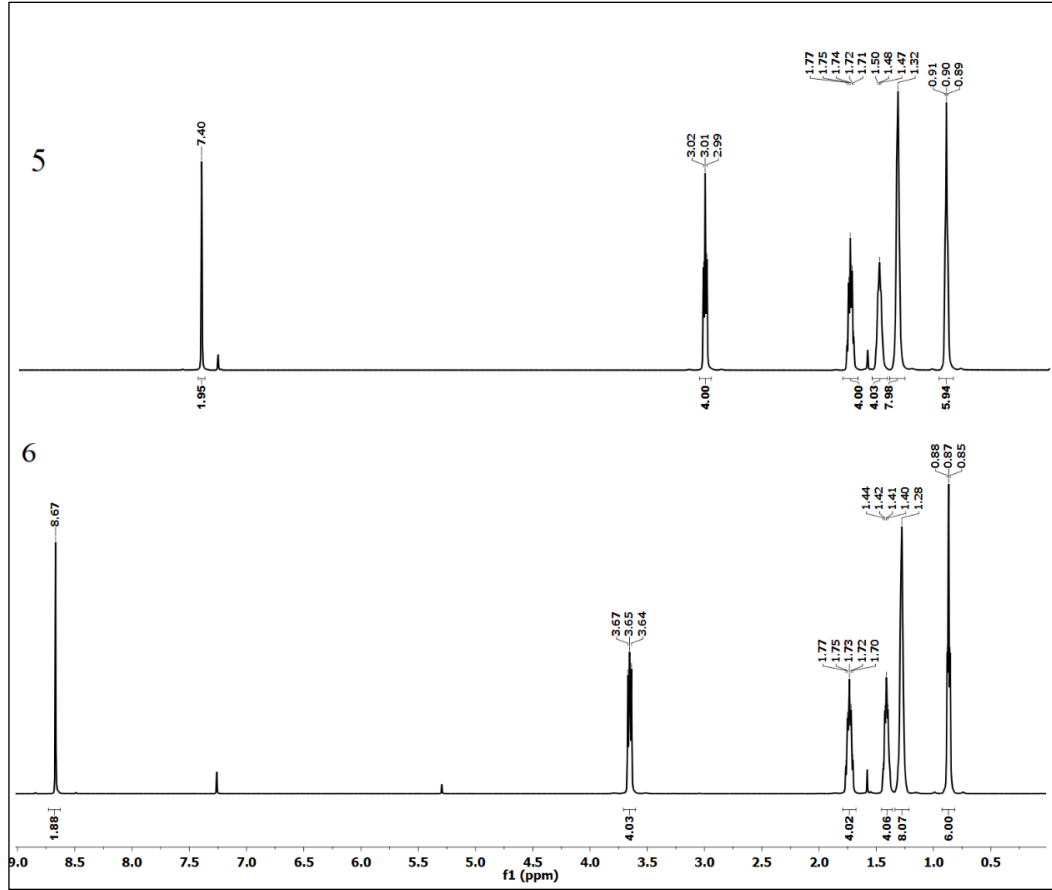
Ftalonitril	Verim (%)	Erime Noktası ($^\circ\text{C}$)
5	82	75-76
6	66	117-118

Ftalonitrillerin FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.6) 3097 ve 3076 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmelerine ait, $2955\text{-}2859\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik C-H gerilmelerine ait, 2229 ve 2244 cm^{-1} arasında $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmelerine ait görülmektedir. Ftalonitril **6**'nın spektrumunda 1309 cm^{-1} ve 1147 cm^{-1} keskin pikler SO_2 grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilmelerdir.



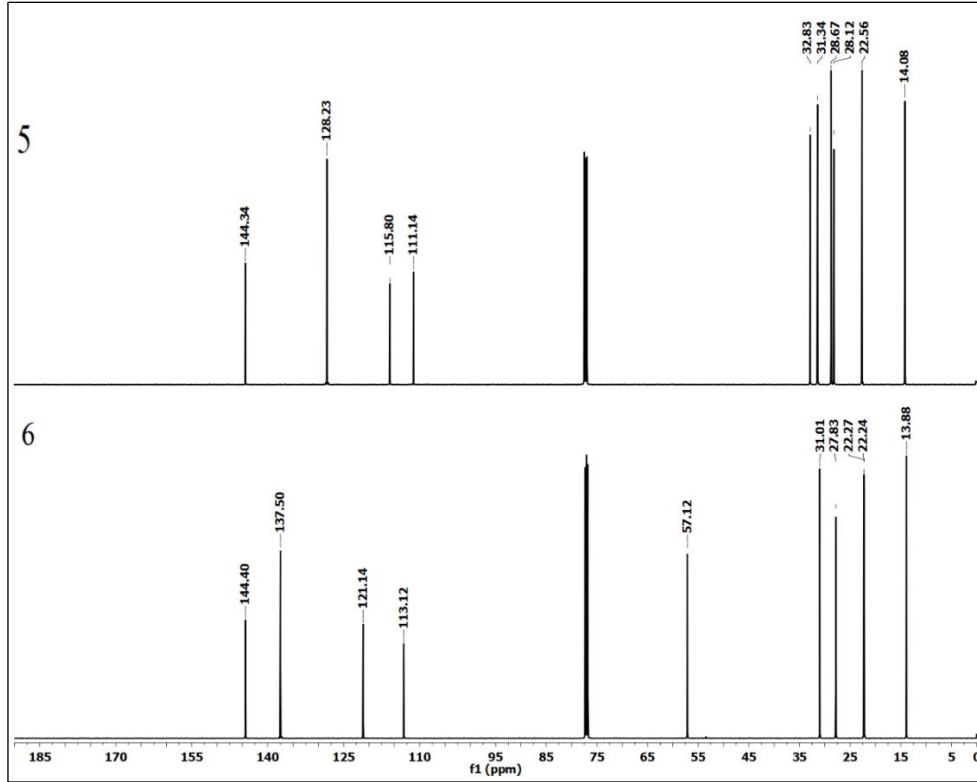
Şekil 4.6: 5-6 nolu ftalonitrillere ait FT-IR spektrumları.

5 ve 6 nolu ftalonitrillerin ^1H NMR (Şekil 4.7) ve ^{13}C NMR spektrumları (Şekil 4.8) CDCl_3 içinde alınmıştır. Spektrumlarda ki farklılaşma elektron çekici SO_2 grubundan kaynaklanmaktadır. 5 ve 6 numaralı ftalonitriller eşit sayıda hidrojen atomu içermektedirler. Ftalonitrildeki 6 elektron çekici SO_2 grubu, alifatik ve aromatik hidrojenleri düşük alana doğru kaydırmıştır. ^1H NMR spektrumunda, aromatik hidrojenler 7.40 ppm'den 8.67 ppm'e, kükürt atomuna bağlı CH_2 hidrojenleri 3.01 ppm'den 3.65 ppm'e kaydığı görülmektedir. Aromatik ve alifatik bölgedeki yüksek alana doğru kaymalar elektron çekici SO_2 grubunun varlığını desteklemektedir.



Şekil 4.7: 5-6 nolu ftalonitrillere ait ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

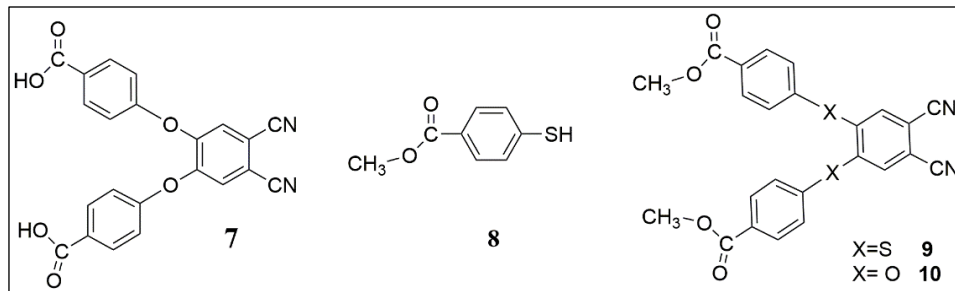
5 ve 6 numaralı ftalonitrillerin ^{13}C NMR spektrumlarında alifatik bölgede 6 pik, aromatik bölgede 4 pik görülmesi yapıları desteklemektedir. 6 numaralı ftalonitrilin spektrumunda alifatik karbon pikinin 32.8 ppm'den 51.7 ppm'e kayması, SO_2 grubunun varlığını desteklemektedir. Spektrumlarda görülen 10 tane karbon piki ftalonitril yapıları ile uyumludur.



Şekil 4.8: 5-6 nolu ftalonitrillere ait ^{13}C NMR spektrumları (CDCl_3).

4.1.3. Karboksilik ve Metoksikarbonil Ftalonitrillerin Sentezi

Ftalonitril **7** [122] ve **10** [123] 4,5-dikloroftanonitril ile ticari olarak satın alınan 4-merkaptobenzoik asit ve metil 4-hidroksibenzoat kullanılarak literatürlere benzer şekilde sentezlendi. **9** numaralı ftalonitrilin sentezinde kullanılan 4-merkaptometoksibenzoat **8** literatüre benzer şekilde [124] sentezlendi ve 4,5-dikloroftanonitril ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle diğerlerine benzer şekilde **9** elde edildi. Ftalonitrillerin (**7**, **9** ve **10**) ve ftalonitril öncülü **8** (Şekil 4.9) verimleri ve erime noktaları Tablo 4.3 de verilmiştir.



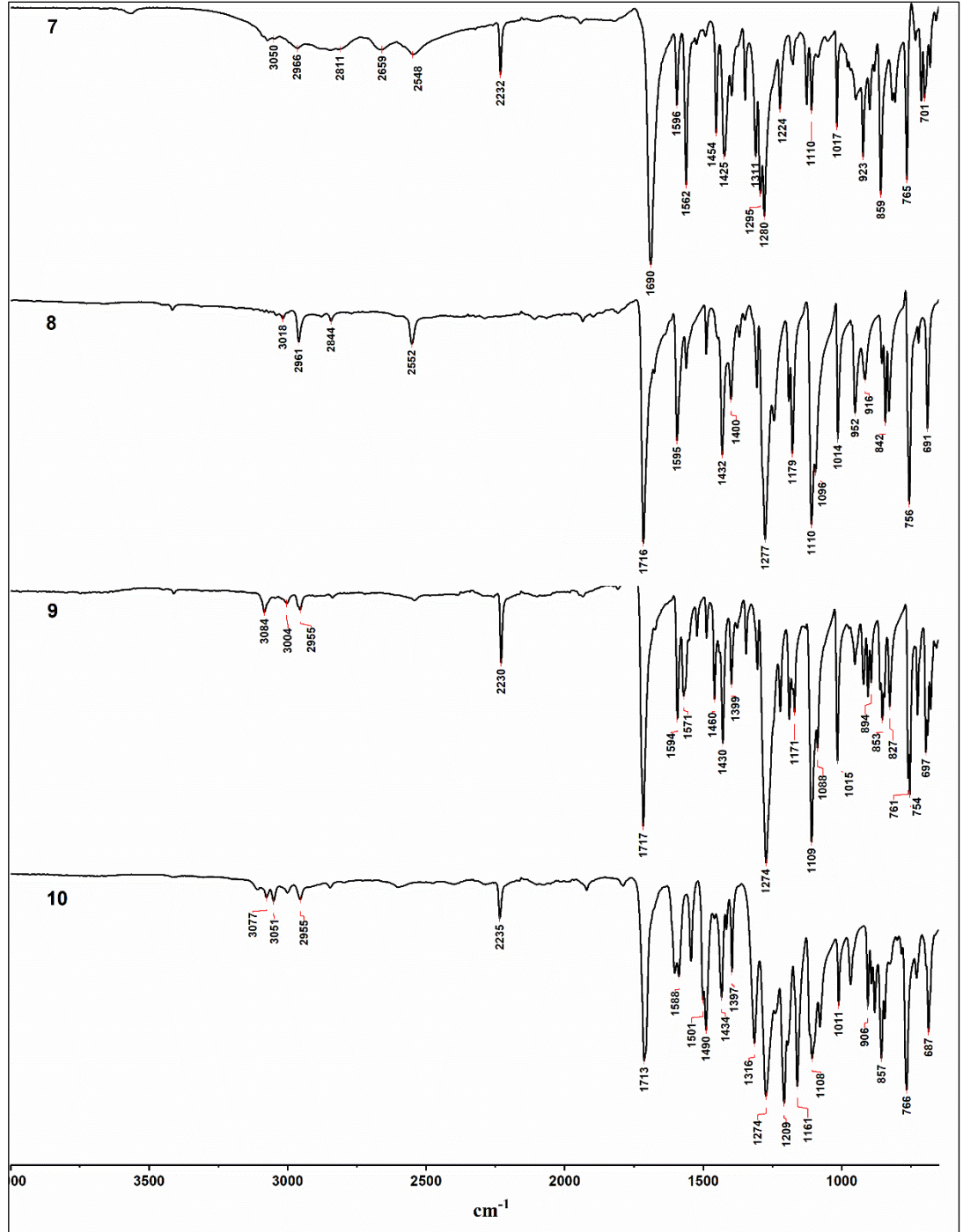
Şekil 4.9: 7-10 numaralı bileşiklerin yapısı.

Ftalonitril 7 literatüre göre (%96) daha düşük verimle sentezlenmiştir. Literatürde DMF içindeki reaksiyon karışımı suya dökülüp, bol su ile yıkanmış ve düşük vakum altında kurutulmuştur. Suyu dökülüp süzildikten sonra, su, DMF ve 4-merkaptobenzoik asitin fazlasını uzaklaştırmak için katı tepkime karışımı sıcak aseton ile birkaç defa yıkandı. Aseton fazına madde geçişi olduğu için verim düşük çıkmıştır. 8 ve 10 literatürden (sırasıyla %90 ve %71) daha yüksek verimle sentezlenmiştir. Literatürden farklı olarak, saflaştırma işlemi kristallendirme yerine, kolon kromatografisi ile yapılmıştır. Erime noktalarına bakıldığında, sentezlenen 7, 8 ve 10 numaralı moleküllerin erime noktaları literatür ile uyumludur. Ftalonitril 7 COOH grubundaki hidrojenlerin moleküler içi hidrojen bağı yapması nedeniyle en yüksek erime noktasına sahiptir. 8, 9 ve 10 numaralı moleküllerin erime noktaları artan molekül ağırlığı ile artmıştır.

Tablo 4.3: 7-10 nolu bileşiklerin verimleri ve erime noktaları.

Molekül	Verim (%)	Erime Noktası (°C)
7	85	>300
8	93	54
9	93	213
10	80	147

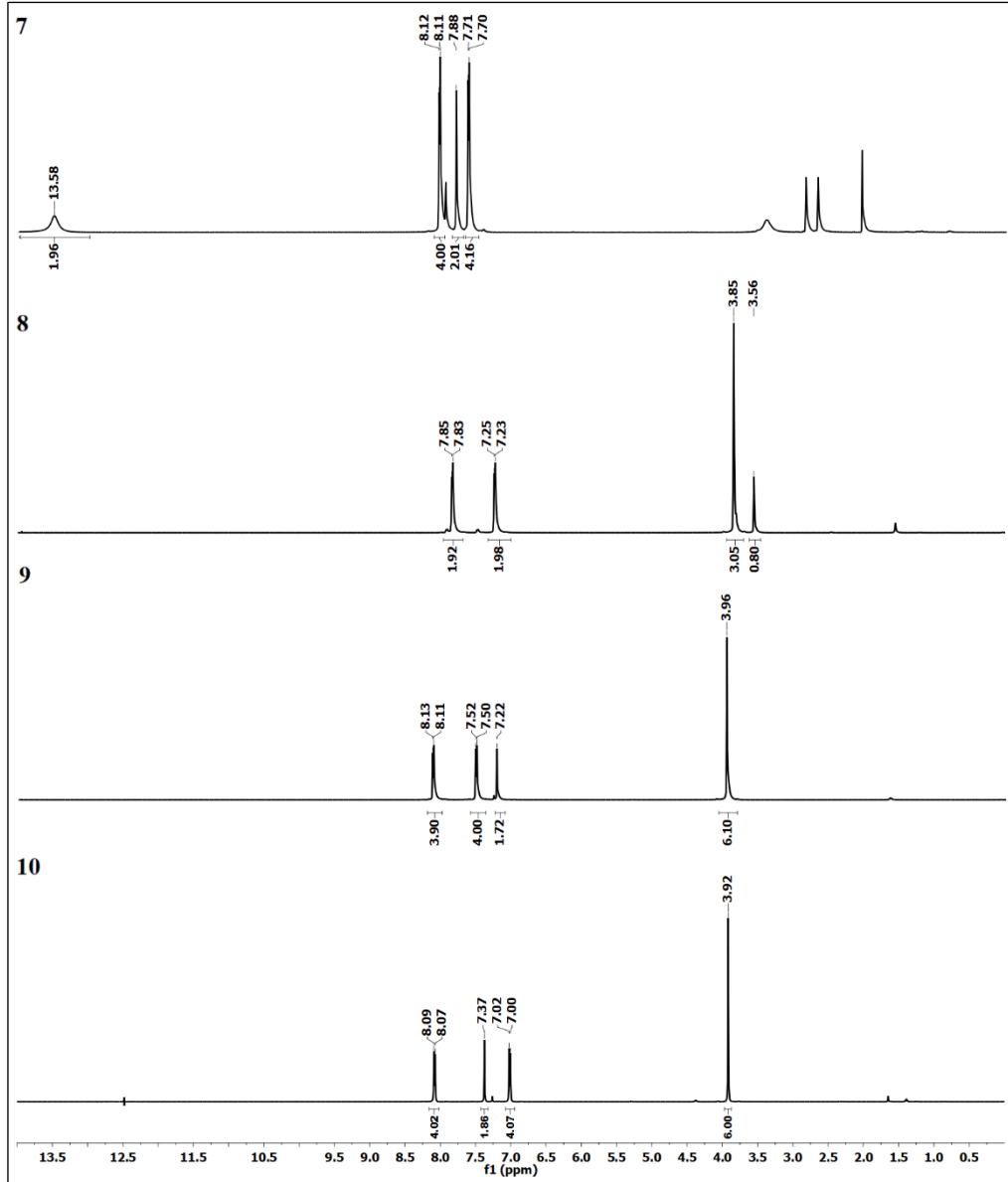
Moleküllerin FT-IR spektrumları (Şekil 4.10) incelendiğinde, 7 numaralı ftalonitrilin COOH grubundaki O-H gerilmeleri $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiş ve C-H gerilmeleri ile üstüste çakışmıştır. 2548 ve 2659 cm^{-1} küçük pikler O-H dimerlerinin karakteristik pikidir. 8, 9 ve 10 numaralı moleküllerin $3084\text{-}3004\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilmesine ait, $2955\text{-}2961\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesine ait ve 8 numaralı molekülün S-H gerilmesine ait pik 2852 cm^{-1} görülmüştür. 8 numaralı molekülden 9 numaralı ftalonitril sentezlendiğinde S-H pikinin kaybolması ve karbonil gruplarına ait piklerin olması ftalonitril yapısı ile uyumludur. Moleküllerin spektrumlarında $1717\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$ pikler C=O gerilmelerine ait, $1280\text{-}1274\text{ cm}^{-1}$ ve 1209 cm^{-1} pikler C-O gerilmesine ait ve $2230\text{-}2235\text{ cm}^{-1}$ C≡N gerilmesine ait pikler sentezlenen moleküllerin yapılarını desteklemektedir.



Şekil 4.10: 7-10 nolu moleküllere ait FT-IR spektrumları.

Moleküllerin ^1H NMR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.11), 7 numaralı ftalonitrilin DMF- d_7 içinde alınmış spektrumunda karboksilik hidrojenler 13.58 ppm ve aromatik hidrojen pikleri 7.70-8.12 ppm arasında görülmektedir. 9 ve 10 numaralı ftalonitrillerin 7.00-8.13 ppm arasında ki aromatik hidrojenlerinin singlet ve dublet pik yarılımları, 3.85-3.86 ppm arasında alifatik bölgede OMe grubuna ait singlet ve

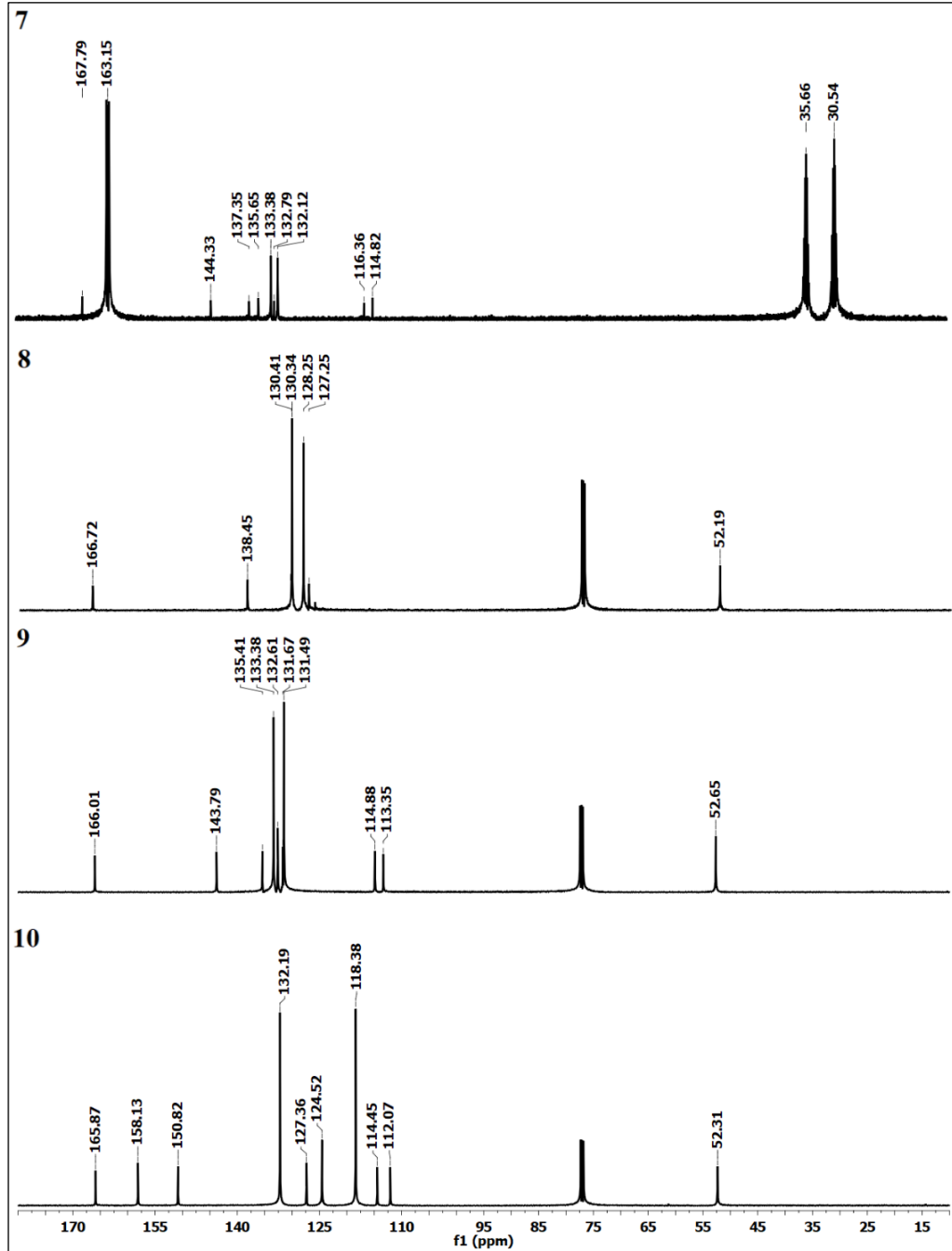
spektrumlarda OH, SH piklerinin görülmemesi ftalonitrillerin yapılarını desteklemektedir. Eşit sayıda hidrojen atomu içeren **9** ve **10** ftalonitrillere kükürt ve oksijen atomları içeren süstitüe gruplar bağlandığında, singlet pik 7.22 ppm den 7.37 ppm'e kaymıştır.



Şekil 4.11: **7** (DMF- d_7), **8**, **9** ve **10** (CDCl₃) nolu moleküllere ait ¹H NMR spektrumları.

¹³C NMR spektrumları (Şekil 4.12), 167 ve 165 ppm arasında tüm moleküllerin karbonil grubuna ait karbon atomunun piki görülmektedir. **7** numaralı ftalonitrilin spektrumunda 163-35-20 ppm DMF- d_7 karbonlarının pikleri ve geriye kalan 8 pik ise aromatik karbon atomlarına aittir. **8** numaralı molekülün spektrumunda 52 ppm de ki

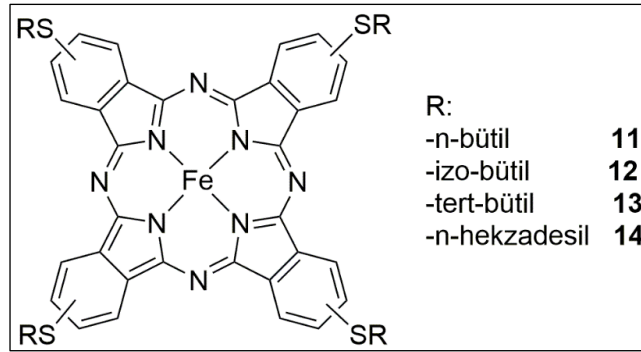
alifatik karbon piki, 4-merkaptobenzoik asitten 4-merkaptometoksibenzoat oluştuğunu göstermektedir. **8** numaralı molekülden **9** numaralı ftalonitril sentezlendiğinde, spektrumda 112 ve 116 ppm de yeni piklerin ortaya çıkması ve toplam 10 tane karbon pikinin görülmesi ftalonitril yapısı ile uyumluluk göstermektedir. **7**, **9** ve **10** numaralı ftalonitrillerin içerdiği karbon piklerini sayısı ve kimyasal kaymaları literatür ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4.12: **7** (DMF- d_7), **8**, **9** ve **10** ($CDCl_3$) nolu moleküllere ait ^{13}C NMR spektrumları.

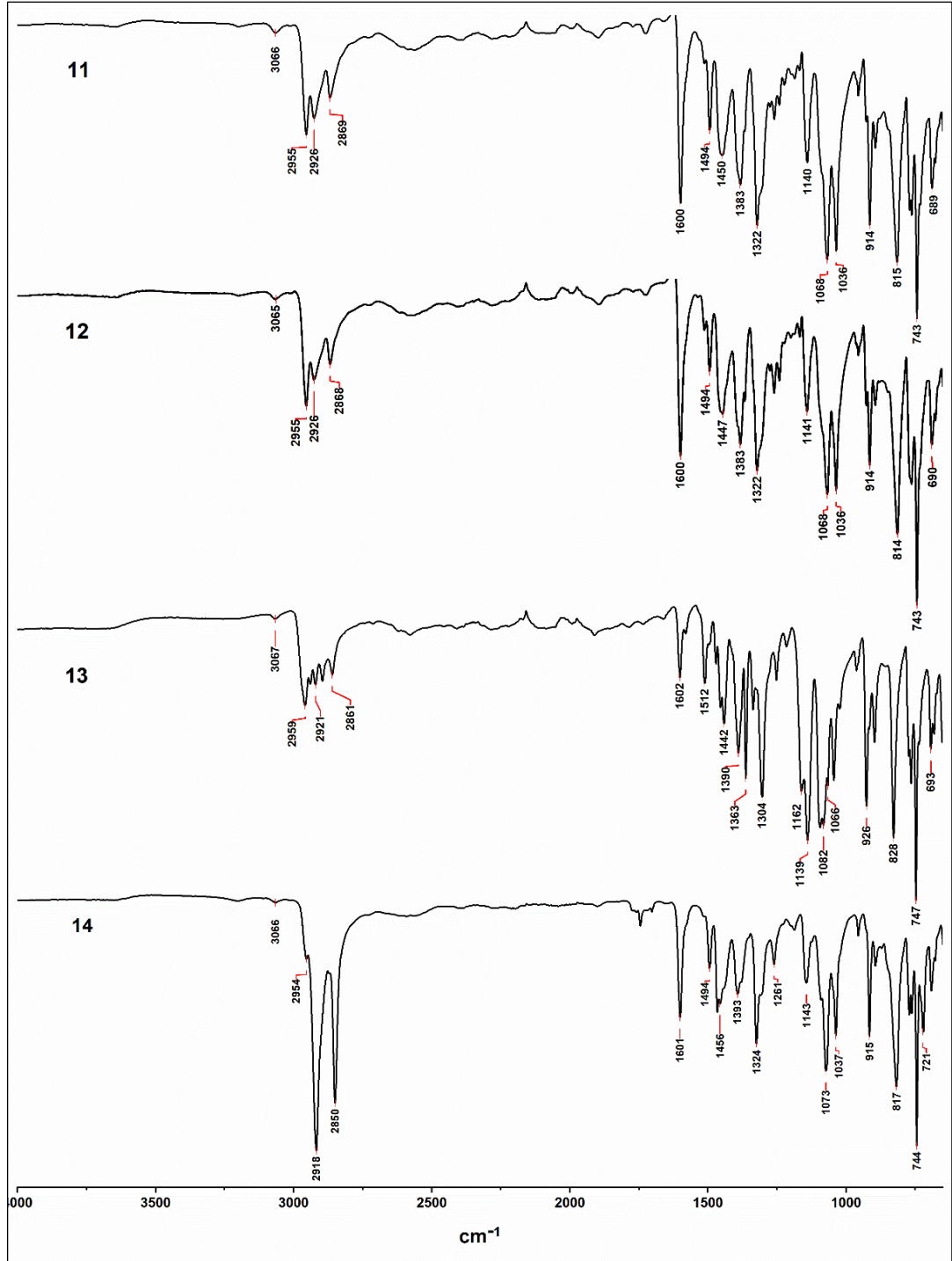
4.2. Monomer Demir Ftalosiyeninlerin Sentezi

Demir tetra-(alkiltiya) süstitüe ftalosiyeninler **11**, **12**, ve **13** 4-alkiltiya ftalonitrillerin FeCl_2 varlığında etilen glikol içinde argon altında 140-150 °C arasında ısıtılmasıyla daha önce yayınlanmış analoglarına benzer şekilde sentezlenmiştir [125]. **14** numaralı uzun zincirli alkil grubuna sahip ftalosiyenin çözücü kullanılmadan 150 °C'ye ısıtılarak eritme yöntemiyle elde edilmiştir (Şekil 4.13). Ftalosiyeninler benzer verimler (%33) ile elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları MALDI-TOF kütle, FT-IR ve UV-vis spektroskopileri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 4.13: **11-14** nolu monomer demir ftalosiyeninlerin genel gösterimi.

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında, 3065-3067 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilmelerine ait, 2850-2959 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmelerine ait, 1600-1602 cm^{-1} arasındaki aromatik C-C gerilmelerine ait piklerin olması ve 2223-2234 cm^{-1} arasında $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmelerine ait piklerin kaybolması ftalosiyeninlerin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.14).



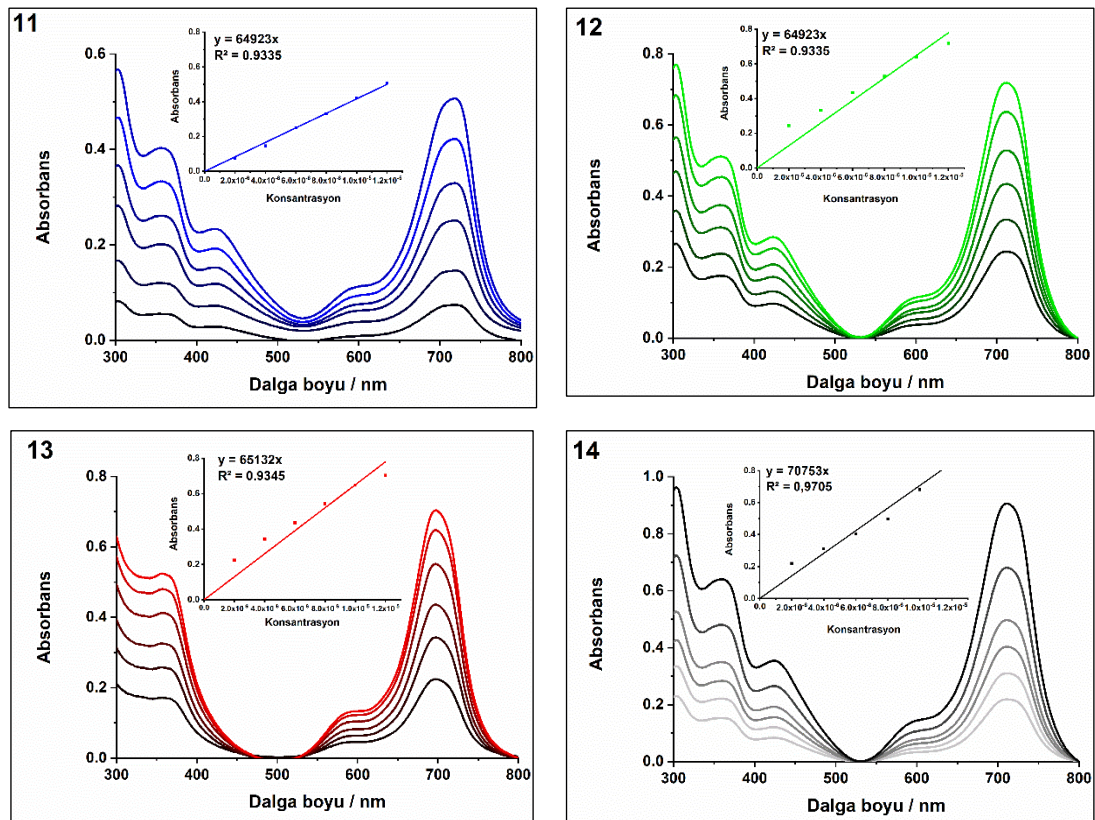
Şekil 4.14: **11-14** nolu monomer demir ftalosiyaniinlere ait FT-IR spektrumu.

Moleküllerin kütle spektrumu analizlerinde (Tablo 4.3) moleküllerin iyon piklerine ek olarak (**12**) $[M+H_2O]^+$ ve (**13** ve **14**) $[M+H_2O+H]^+$ iyon pikleri de görülmüştür.

Tablo 4.4: **11-14** nolu demir ftalosiyeninlerin kütle analiz değerleri.

Ftalosiyenin	Kapalı Förmül	Hesaplanan Değer	Analiz Sonucu (m/z)
11	$C_{48}H_{48}FeN_8S_4$	920.223	920.153 $[M]^+$
12	$C_{48}H_{48}FeN_8S_4$	920.223	920.264 $[M]^+$, 935.414 $[M+H_2O]^+$
13	$C_{48}H_{48}FeN_8S_4$	920.223	920.858 $[M]^+$, 936.583 $[M+H_2O+H]^+$
14	$C_{96}H_{144}FeN_8S_4$	1593.978	1593,285 $[M]^+$, 1609.276 $[M+H_2O+H]^+$

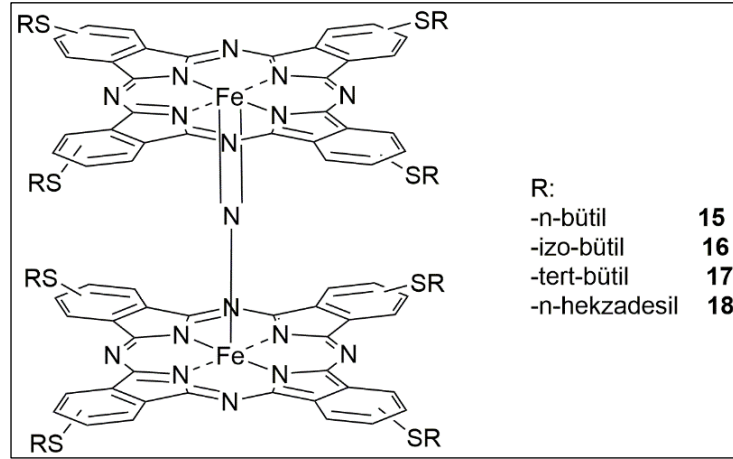
Ftalosiyeninlerin görünür bölgedeki Q-bandı (600-700 nm, π - π^* geçişi) ve B bandı (320-420 nm) [126] bu bileşiklerin karakterizasyonu için önemli bir kanıttır. Ftalosiyeninlerin kloroform içindeki UV-vis spektrumlarında 697-718 nm arasında Q bandı ve 355-360 nm arasında B görülmüştür (Şekil 4.15). Ftalosiyeninlerin UV-vis grafikleri 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M derişim aralığında alınmış ve bu derişimlere karşı Q-bandının maksimum olduğu absorbsiyon değerinin doğrusal grafiği çizildi ve ftalosiyeninlerin Lambert-Beer yasası ile uyumlu olduğu göstermiştir.



Şekil 4.15: **11-14** nolu monomer demir ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları ($CHCl_3$, 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M).

4.3. μ -Nitrido Demir Ftalosiyeninlerin Sentezi

μ -Nitrido alkiltiya tetrasubstitüe dimerler (**15**, **16**, **17**, **18**) (Şekil 4.16) demir ftalosiyeninlerin (**11**, **12**, **13**, **14**) oksijeni uzaklaştırılmış ksilen içinde aşırı miktarda NaN_3 varlığında gece boyunca argon altında kaynatılması ile elde edilmiştir [110, 127]. Tepkime karışımında oksijen bulunması demir ftalosiyeninlerin μ -okso dimerik bileşiklerine dönüşmesine neden olmaktadır [128]. Karışımından oksijeni uzaklaştırmak için ısıtılmaya başlamadan önce çözelti içinden 20 dakika argon gazı geçirildi ve tepkime argon gazı altında karıştırıldı. Ftalosiyenin yapıları MALDI-TOF kütle, FT-IR, UV-vis, elektron spin rezonans (ESR) spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.

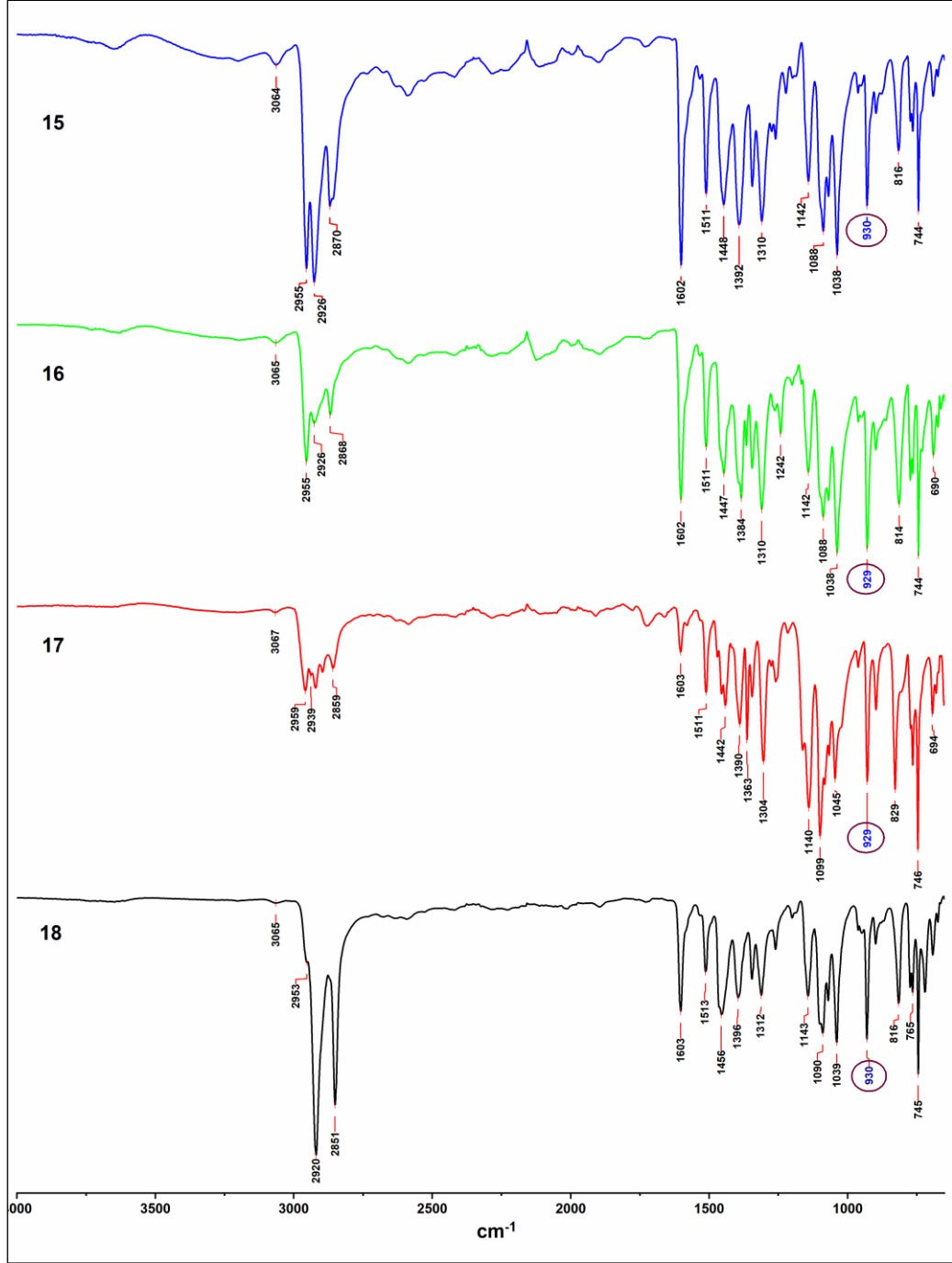


Şekil 4. 16: **15-18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin genel gösterimi.

Dimerik μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin verimleri Tablo 5.4'de verilmiştir. Komplekslerin saflaştırılma aşamasında birden fazla ve her biri için farklı sayıda kolon kromatografisi yapıldı ve her aşamada farklı miktarlarda madde kaybı olmuştur. Bu nedenle verimlerinin karşılaştırılması yapılamamaktadır.

Tablo 4.5: **15-18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin verimleri.

Ftalosiyenin	15	16	17	18
Verim (%)	47	27	50	49

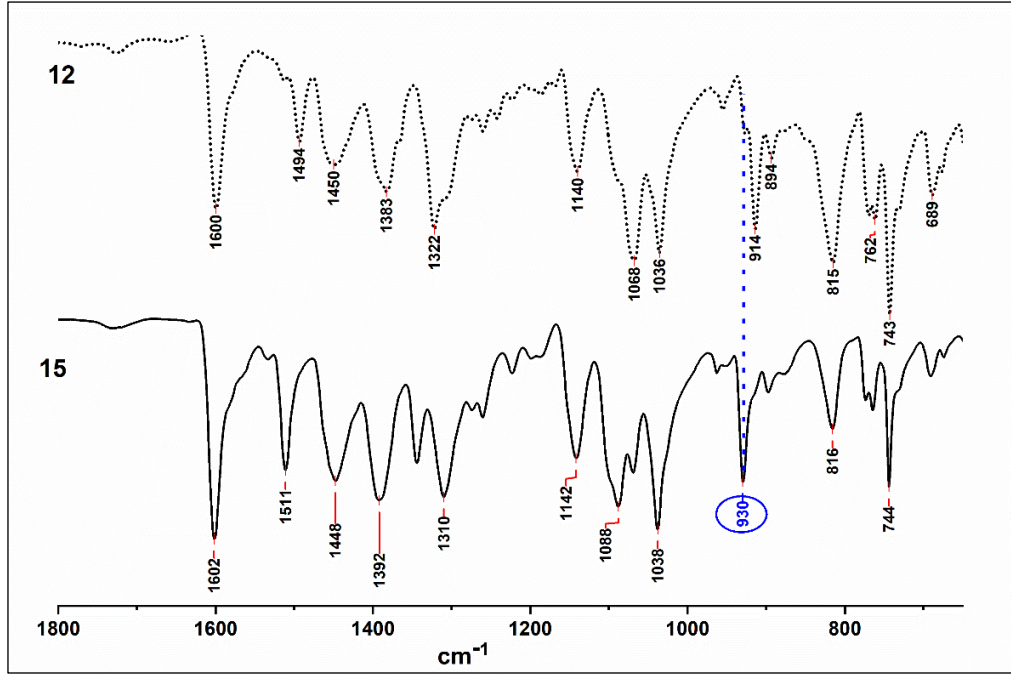


Şekil 4.17: **15-18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları.

μ -Nitrido demir ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.17) 3065-3067 cm^{-1} arasındaki gerilmeler aromatik C-H, 2851-2959 cm^{-1} arasındaki gerilmeler alifatik C-H gerilmelerine ait, 1602-1603 cm^{-1} arasındaki gerilmeler aromatik C-C gerilmelerine ait piktir. Bulunan değerler monomer demir ftalosiyeninler ile benzerdir. μ -Nitrido demir ftalosiyeninleri monomer demir ftalosiyeninlerden ayıran en önemli pik, Fe-N-Fe anti-simetrik gerilme pikidir.

15-18 numaralı ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında 930, 929, 929, 930 cm^{-1} 'de görülen keskin Fe-N-Fe gerilmeleri sentezlenen bileşiklerin yapılarını desteklemektedir. Spektrumlarda 2100 cm^{-1} de azit pikinin görülmemesi, monomer PcFe-N_3 ve dimerik Fe-N-Fe- N_3 ftalosiyanın türlerinin oluşmadığı göstermektedir.

Monomer ve dimerik *n*-bütil demir ftalosiyanınların (Şekil 4.18) üst üste konulmuş FT-IR spektrumları verilmiştir. Monomer kompleksten dimerik kompleks sentezlendiğinde, 930 cm^{-1} 'de keskin pikin ortaya çıktığı görülmektedir.



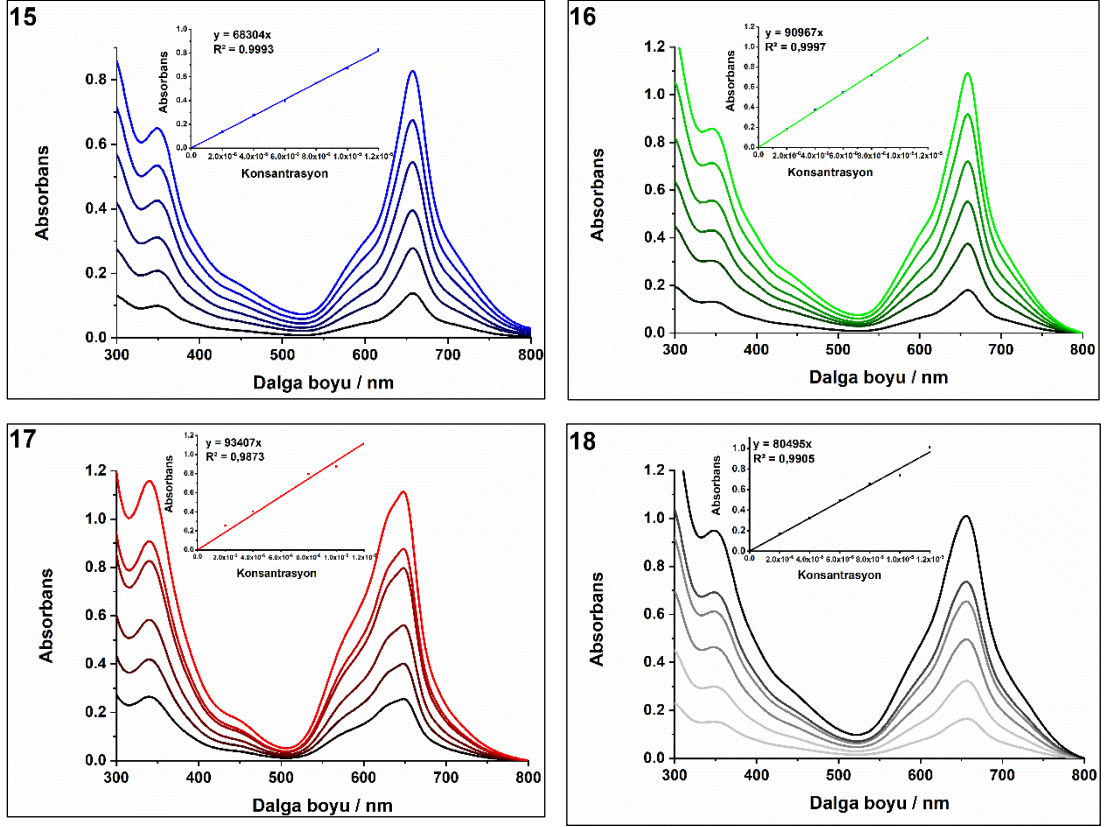
Şekil 4.18: **12** nolu monomer ve **15** nolu demir ftalosiyanınların üst üste FT-IR spektrumları.

Moleküllerin kütle analizlerinde (Tablo 4.5) **15**, **16** ve **17** numaralı bileşiklere ait moleküler iyon piki 1854.726 $[\text{M}]^+$, 1855.744 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1854.625 $[\text{M}]^+$ ve **18** numaralı bileşiğe ait moleküler iyon piki 3200.668 $[\text{M}+\text{H}]^+$ dimerik ftalosiyanın yapılarını desteklemektedir. **16** numaralı molekülden sekonder karbona bağlı alkil zincirinin koptuğu, **18** numaralı molekülden SCH_2 karbonuna bağlı alkil zincirinin koptuğu görülmektedir.

Tablo 4.6: **15-18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin kütle analiz değerleri.

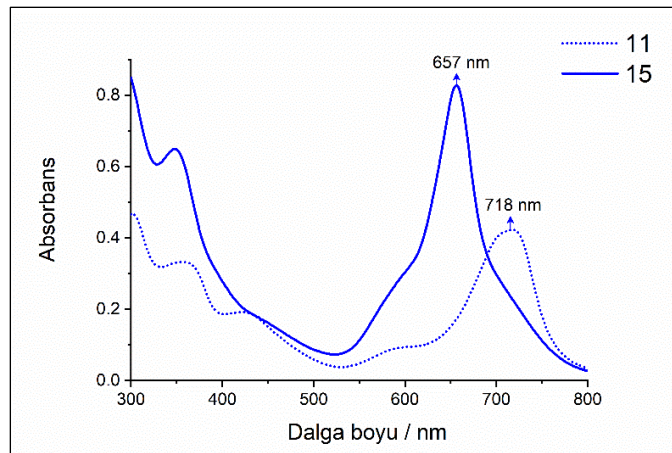
Ftalosiyenin	Molekül formülü	Hesaplanan Değer (m/z)	Analiz Sonucu (m/z)
15	$C_{96}H_{96}Fe_2N_{17}S_8$	1854.450	1854.726 $[M]^+$
16	$C_{96}H_{96}Fe_2N_{17}S_8$	1854.450	1813.645 $[M-C_3H_7+H]^+$, 1855.744 $[M+H]^+$
17	$C_{96}H_{96}Fe_2N_{17}S_8$	1854.450	1854.625 $[M]^+$
18	$C_{192}H_{288}Fe_2N_{17}S_8$	3199.952	2990.490 $[M-C_{15}H_{31}+H]^+$, 3200.668 $[M+H]^+$

Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumlarında Q band (600-700 nm arasında şiddetli) ve B (300-350 nm arasında) band metalin değerliğinin yanı sıra, aksiyal konumda ligant ve periferel süstitüentlerin elektronik etkileşimleri nedeniyle değişmektedir. Dimerik ftalosiyenlerde iki ftalosiyenin arasındaki bağların güçlü π - π etkileşimlerinden dolayı Q bandı maviye kayma kaymaktadır [117]. **15-18** μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumlarında (Şekil 4.19) Q-bandının, monomer demir ftalosiyenlere göre sırasıyla 718 nm'den 617 nm'ye, 712 nm'den-660 nm'ye, 697 nm'den-648 nm'ye, 710 nm'den 655 nm'ye kaydığı görülmüştür. Şekil 4.20'de *n*-bütil grupları içeren monomerik **11** ve dimerik **15** ftalosiyeninlerin $1,2 \times 10^{-5}$ M derişimde üst üste UV-vis spektrumları üst üste konulmuştur. **15** numralı ftalosiyenininde Q-bandının maviye kayması dimerik yapının oluştuğunu, 718 nm pik olmaması ortamda monomer ftalosiyenin kalmadığını göstermektedir.



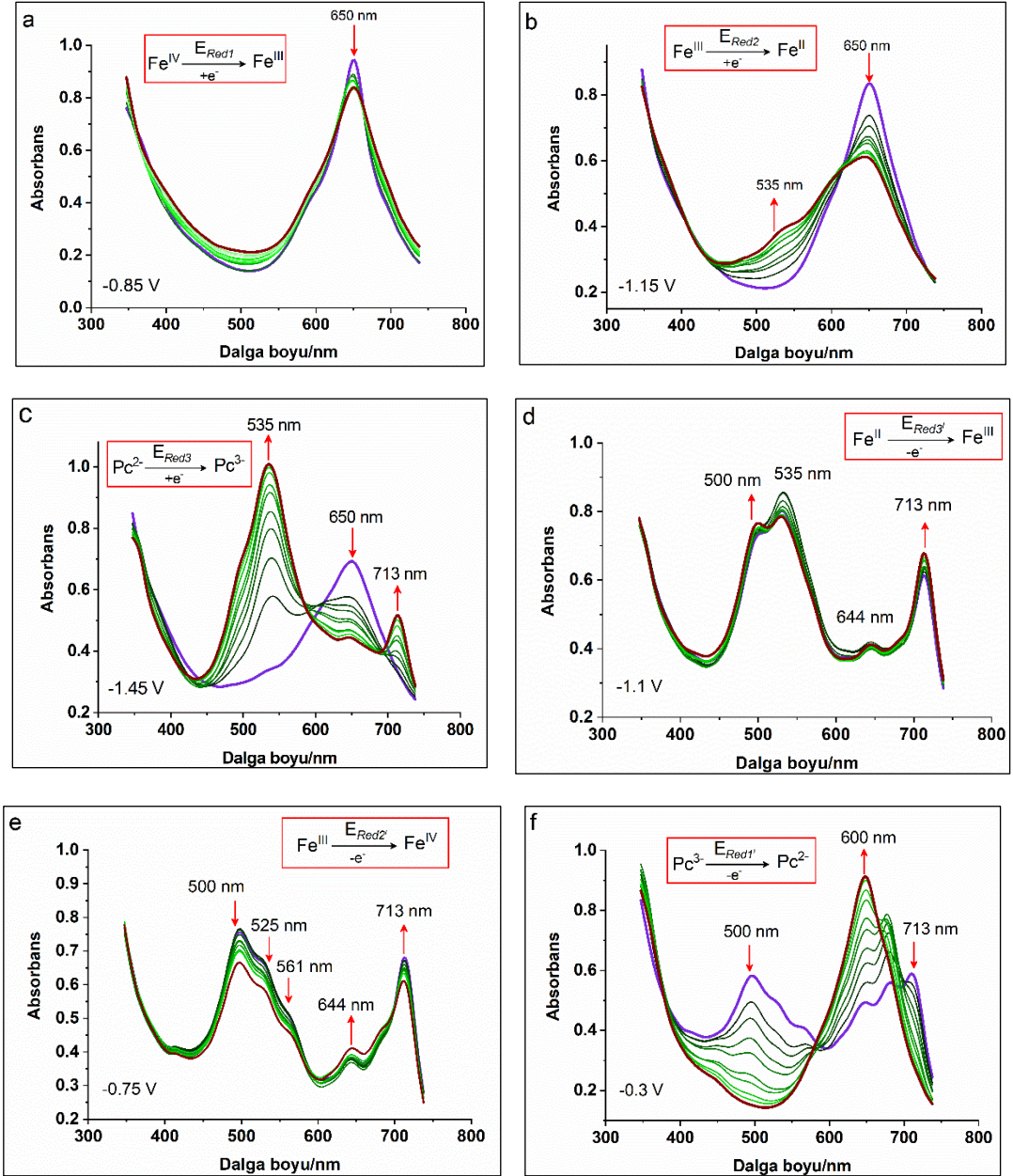
Şekil 4.19: **15-18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınların UV-vis spektrumları (CHCl_3 , 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M).

2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M derişim aralığında alınana UV-vis spektrumlarında, derişim ile absorbsiyonun doğrusal olarak arttığı görölmektedir. Bu derişimlere karşı, Q-bandının maksimum absorbsiyon değeri doğrusal grafiğı çizilmiş ve bileşiklerin Lambert-Beer yasası ile uyumlu olduğu gösterilmiştir.



Şekil 4.20: Monomer **11** ve μ -nitrido demir ftalosiyanın **15** 1.2×10^{-5} M derişimde üst üste konulmuş UV-vis spektrumları (CHCl_3).

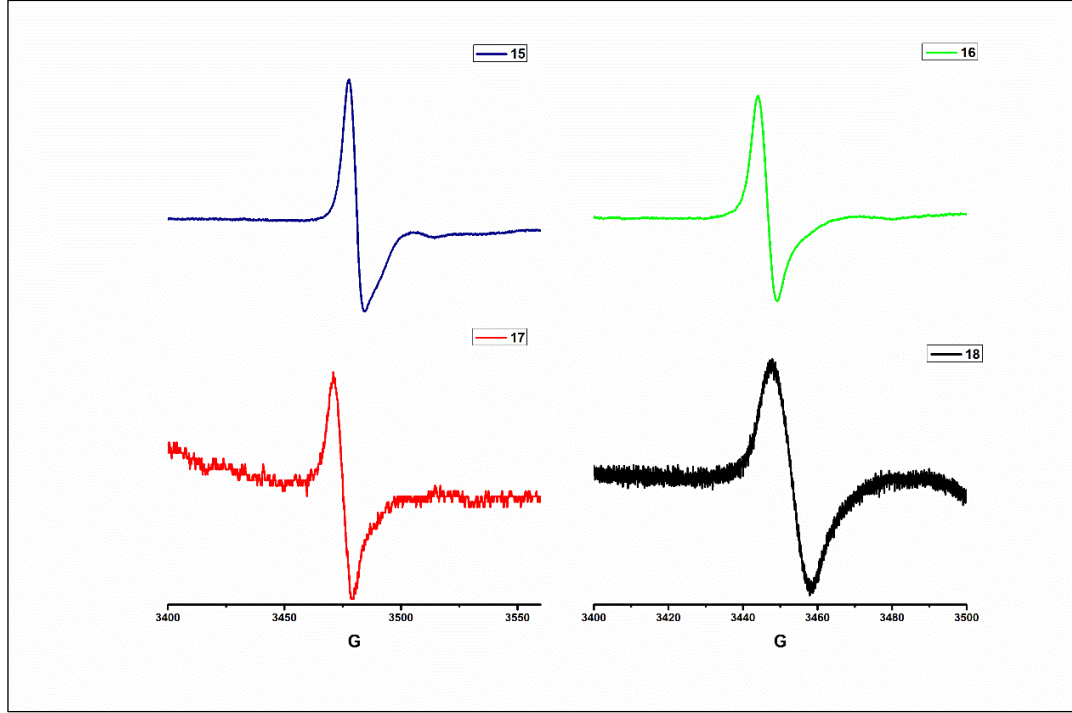
μ -Nitrido demir komplekslerinin metal merkezlerinde yada ftalosiyanın halkasındaki redoks tepkimelerini daha anlayabilmek için, **16** numralı kompleksinin spektroeletrokimyasal çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.21). Her bir redoks basamağına karar verildikten sonra, ilk indirgenme E_{pc}^{Red1} (-0.85 V) den E_{pc}^{Red3} (-1.45 V) (Şekil 4.21 a-c) elektroliz edildikten sonra, -0.3 V (Şekil 4.21 d-f) geri dönmüştür. -0.85 V gerilim altında elektroliz yapılırken, spektrumun genel şeklinde modifikasyon olmaksızın Q-bandının absorpsiyonu çok az azalmıştır. İlk indirgenmenin metal merkezinde olduğu düşünülmektedir. İkinci elektroliz -1.15 V gerilim altında yapılırken, Q-bandında azalma ve 535 nm de yeni bir band görülmüştür. Bu indirgenme metal merkezi ile alakalıdır. -1.45 V gerilim altında spektrumun şekli oldukça güçlü modifikasyona uğramıştır. 650 nm Q-bandı neredeyse kaybolmuş, 535 nm pik şiddeti daha da artmış ve 713 nm de yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Bu basamak, ftalosiyanın halkasında gerçekleşmiştir. 500 nm etrafında ki absorpsiyon bandı, makrosiklik yapıya elektron transferinden sonra elde edilen metal ftalosiyanın radikal anyonun tipik spektrumlarıdır. -1.1 V geri döndüğünde spektrumun şeklinde çok fazla değişim gözlenmemiştir. -0.75 V elektroliz ediliyorken 500 ve 713 nm band azalmış, 644 nm band artmıştır. Son olarak, -0.3 V elektroliz edilde başlangıç spektrumu tamamen elde edilmiştir. İkinci ve üçüncü indirgenme aşamasında dimer yapının bozulması, monomer yapının oluşmasını uyarmış ve **12** numralı monomer demir ftalosiyanın spektrumu görülmüştür. Elektrolize başlamadan önce ve elektroliz bittikten sonra alınan spektrumlar karşılaştırıldığında, ilk ve son UV-vis spektrumunun aynı olması μ -nitrido demir kompleksinin oldukça kararlı olduğu göstermiştir.



Şekil 4.21: **16** nolu ftalosiyanın indirgenme basamaklarının 10^{-4} M DMF + 0.1 M Bu_4NBF_6 içinde ve her biri 960 s boyunca alınmış spektroeletrokimyasal grafikleri. İndirgenme grafikleri a-c, geri dönüş d-f ve elektrolizden önce (-) ve sonra (-) alınan spektrumlar.

Simetrik azot köprülü demir kompleksler $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{IV}}$ değerlikli türlerin karışımıdır. Ancak spektroskopik çalışmalar hızlı elektron hareketi nedeniyle iki demir atomunun $+3.5$ değerliğe sahip olduğunu göstermektedir [129]. Nötral $\text{PcFe}^{+3.5}\text{-N-Fe}^{+3.5}$ değerlikli kompleksler ferrosenyum katyonu gibi oksidanlar kullanılarak $[\text{PcFe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}]^+\text{X}^-$ yükseltgenebilirler [130]. Komplekslerin (**15-18**) elektron spin rezonans (ESR) spektrumlarında (Şekil 4.22) $S = 1/2$ türlerine ait

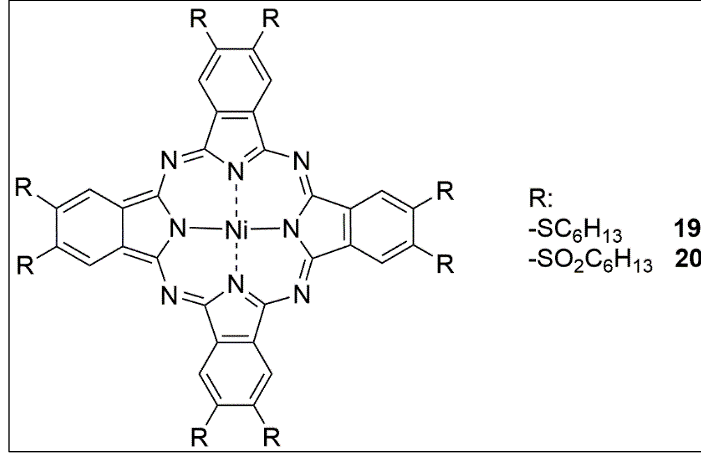
g-tensor değerleri 2.01 ve 2.10 tipik aksiyal simetrik sinyal göstermiştir ve Fe^{III} ve Fe^{IV} arasında antiferromanyetik eşleşme ile iki demir atomu arasındaki delekalizasyonu göstermektedir. Elde edilen spektrumlar demir atomlarının Fe^{+3.5}-N-Fe^{+3.5} değere sahip ve komplekslerinin nötr olduğunu göstermektedir.



şekil 4.22: 15-18 nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınların ESR spektrumları (Katı).

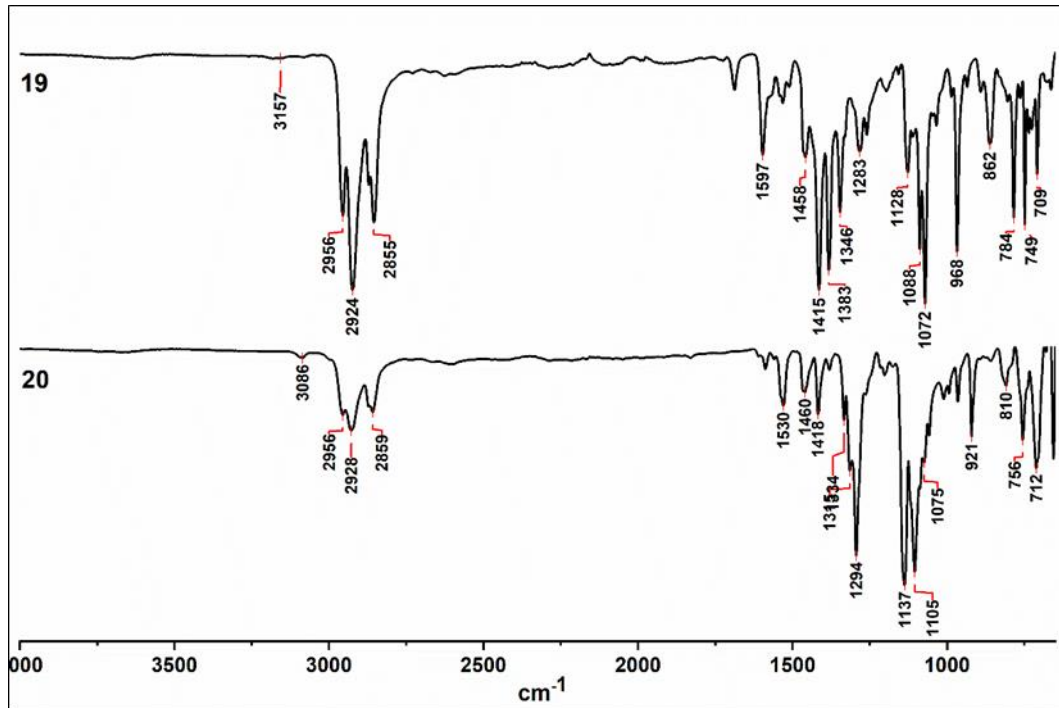
4.4. Simetrik Nikel Ftalosiyanınların Sentezi.

MSDI gaz sensöründe alt tabakanın elektronik özelliğini değiştirmek için **19** ve **20** numaralı nikel ftalosiyanınlar sentezlenmiştir (şekil 4.23). **19** numaralı simetrik kompleks literatürden farklı olarak [120] etilen glikol içinde 150°C’de sentezlenmiştir. Etilen glikol içinde tepkimenin bir kısmında bozulma gözlemlendi ve verimin (%9) düşük olmasına neden olmuştur. **20** numaralı ftalosiyanın ftalonitril’in **6** o-dikolorobenzen-DMF karışımı içinde NiCl₂ varlığında kaynama sıcaklığında %19 verimle sentezlenmiştir.



Şekil 4.23: **19-20** nolu simetrik nikel ftalosiyeninlerin genel gösterimi.

19 ve **20** numaralı komplekslerin FT-IR spektrumlarında 3056-3157 cm⁻¹ arasında aromatik C-H gerilmelerine ait, 2855-2956 cm⁻¹ arasındaki alifatik C-H gerilmelerine ait piklerdir. Ftalonitrillere ait 2200 cm⁻¹'deki C≡N gerilmesine ait pikler kaybolmuştur. **20** numaralı ftalosiyaninde 1294 ve 1137 cm⁻¹'de keskin pikler SO₂ grubunun asimetric ve simetric gerilmelerdir. (Şekil 4.24).



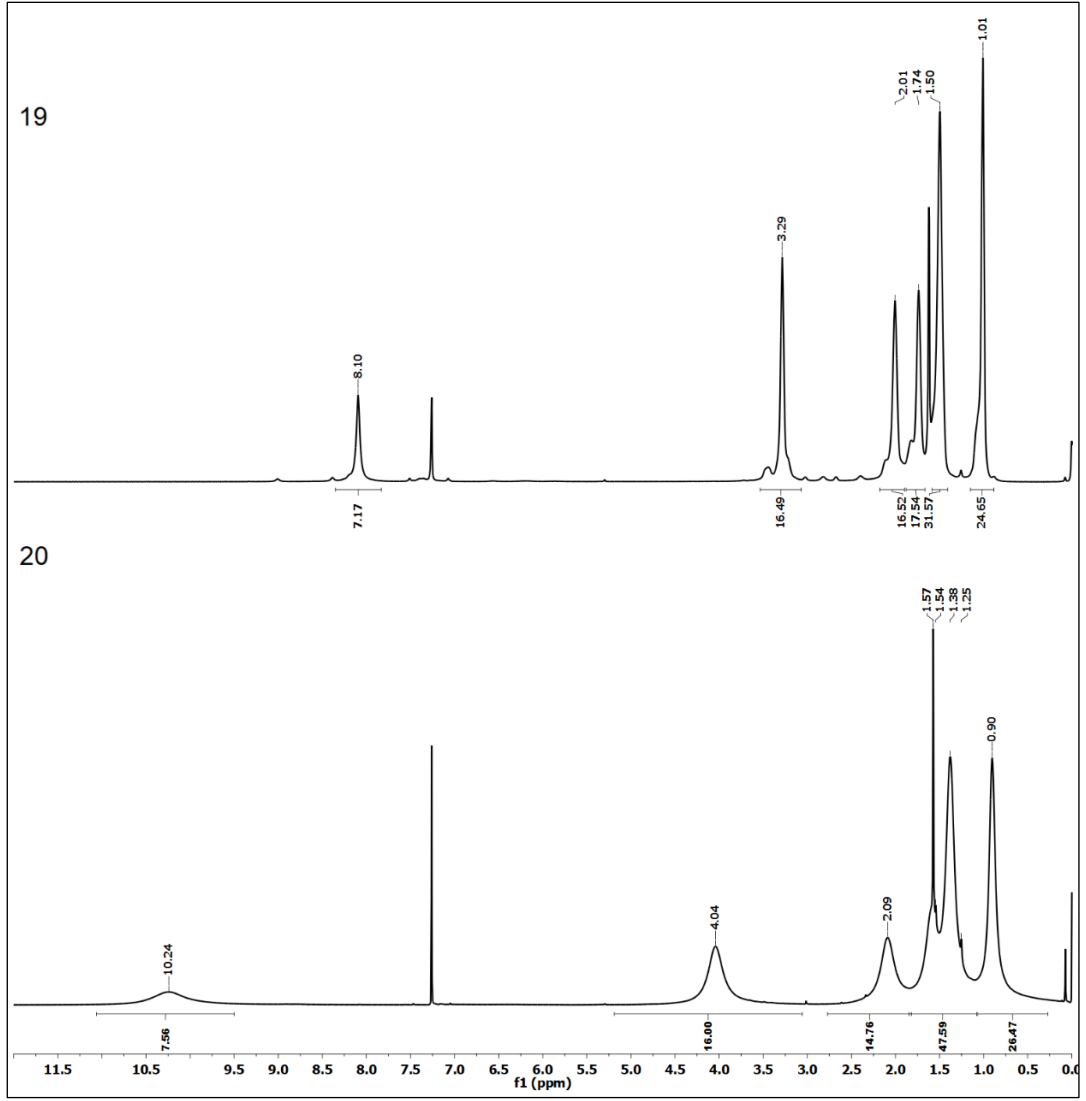
Şekil 4.24: **19** ve **20** nolu simetrik nikel ftalosiyenlere ait FT-IR spektrumları.

19 ve **20** numaralı komplekslerin kütle analizlerinde molekül iyon pikleri görülmektedir. **20** numaralı kompleksin kütle analizinde, molekül iyonun pikinin yanı sıra kompleksten C₆H₁₃O grubu kopmuş ve sodyum bağlanmış iyon piki görülmektedir (Tablo 4.7).

Tablo 4.7: **19-20** nolu simetrik nikel ftalosiyanınların kütle analiz değerleri.

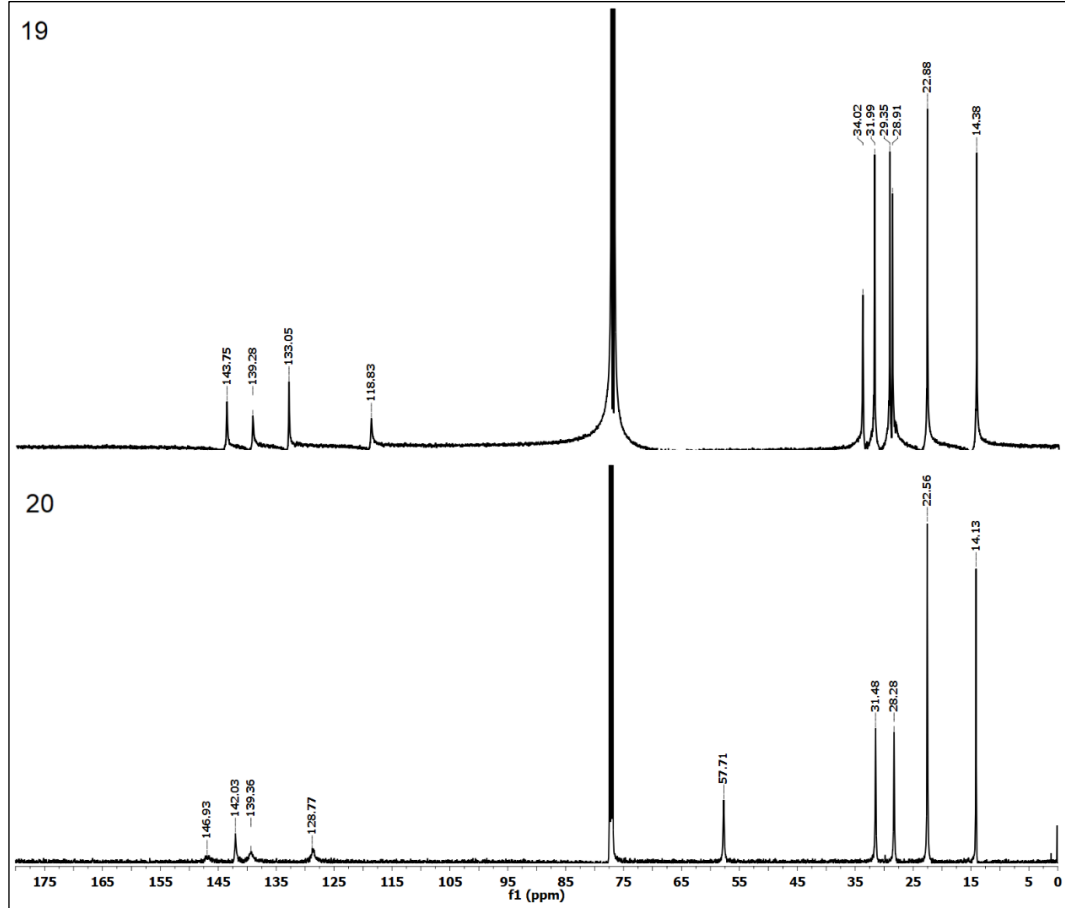
Ftalosiyanın	Kapalı Förmül	Hesaplanan Değer (<i>m/z</i>)	Analiz Sonucu (<i>m/z</i>)
19	C ₈₀ H ₁₁₂ N ₈ NiS ₈	1498.613	1498.119 [M] ⁺
20	C ₈₀ H ₁₁₂ N ₈ NiO ₁₆ S ₈	1754.532	1651.534 [M-C ₆ H ₁₃ O] ⁺ , 1754.199 [M] ⁺ , 1777.051 [M+Na] ⁺

Nikel ftalosiyanınlar (**19** ve **20**) ¹H NMR spektrumları (Şekil 4.25) ve ¹³C NMR spektrumları (Şekil 4.26) CDCl₃ içinde alınmıştır. Ftalosiyanınlar eşit sayıda ve benzer simetride hidrojen atomu içermektedir. NMR spektrumunda görülen farklılıklar elektron çekici SO₂ grubunun varlığından kaynaklanmaktadır. Elektron çekici SO₂ grubuna bağlı hidrojenler daha yüksek ppm'e doğru kaymıştır. Aromatik hidrojenler 8.10 ppm'den 10.24 ppm'e ve S atomuna bağlı karbon atomundaki alifatik hidrojenler 3.29 ppm'den 4.04 ppm'e kaymıştır. Diğer alifatik hidrojenlerin kimyasal kaymaları birbirine benzer şekilde pik vermiştir. Ftalosiyanındeki interasyon oranları ve kimyasal kaymalar ftalosiyanın yapıları ile uyumludur.



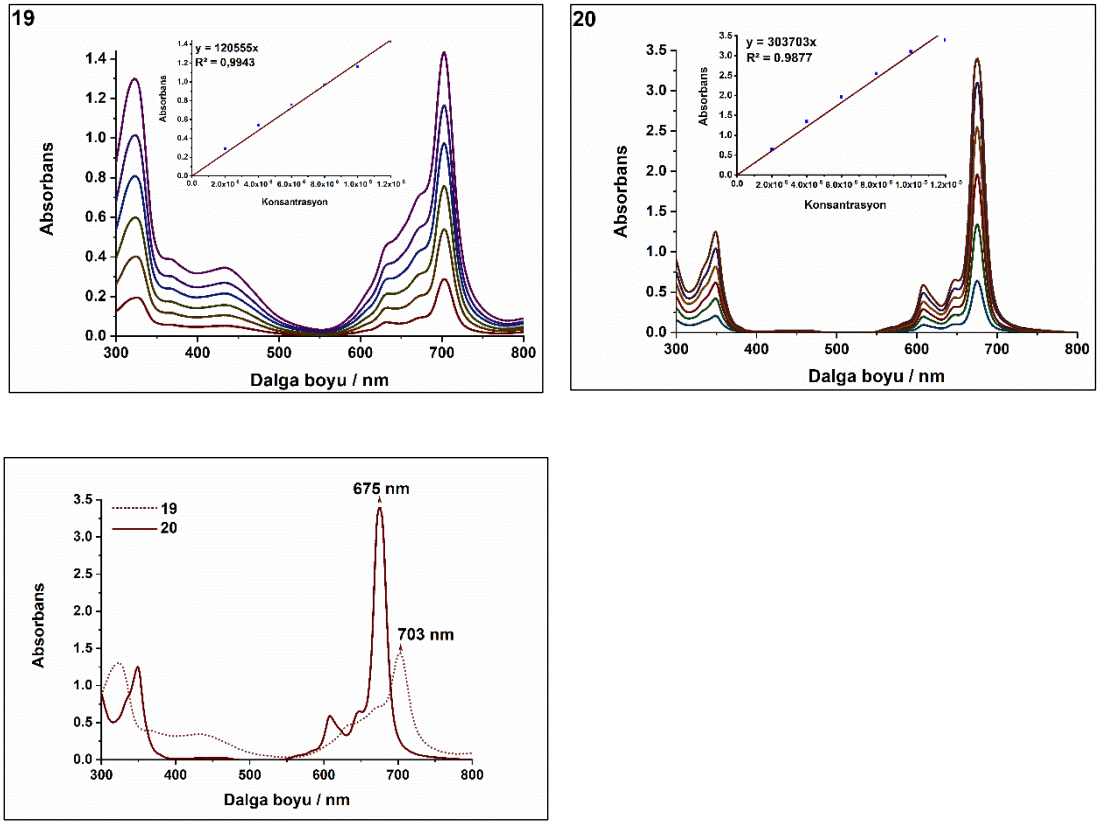
Şekil 4.25: **19-20** nolu nikel ftalosiyanimlere ait ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

Ftalosiyeninlerin ^{13}C NMR spektrumlarında S atomuna bağlı alifatik karbon piki 34.02 ppm’de, elektron çekici SO_2 grubuna bağlı karbon piki 57.71 ppm’de görülmektedir. Elektron çekici gruba olan uzaklık azaldığında kimyasal kaymalar birbirine yakın değerde pik vermektedir. Alifatik ve aromatik bölgedeki pik sayısı ftalosiyenin yapıları ile uyumludur.



Şekil 4.26: **19-20** nolu nikel ftalosiyenlere ait ^{13}C NMR spektrumları (CDCl_3).

Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları kloroform içinde 2×10^{-6} ile $1,2 \times 10^{-5}$ M derişim aralığında alınmıştır. Ftalosiyenin halkası üzerindeki elektron yoğunluğun azalması maksimum absorbansın maviye kaymasına neden olmaktadır. Ftalosiyeninlerin $1,2 \times 10^{-5}$ M derişimde alınan üst üste spektrumlarında, elektron çekici SO_2 grubu içeren ftalosiyenin Q-bandı 675 nm’de, S grubu içeren ftalosiyenin Q-bandı 703 nm’de maksimum absorbsiyon yaptığı görülmektedir (Şekil 4.27). Derişimlere karşı Q-bandının maksimum absorbsiyon değeri grafiğinde ftalosiyeninlerin Lambert-Beer yasası ile uyumlu olduğunu görülmektedir.

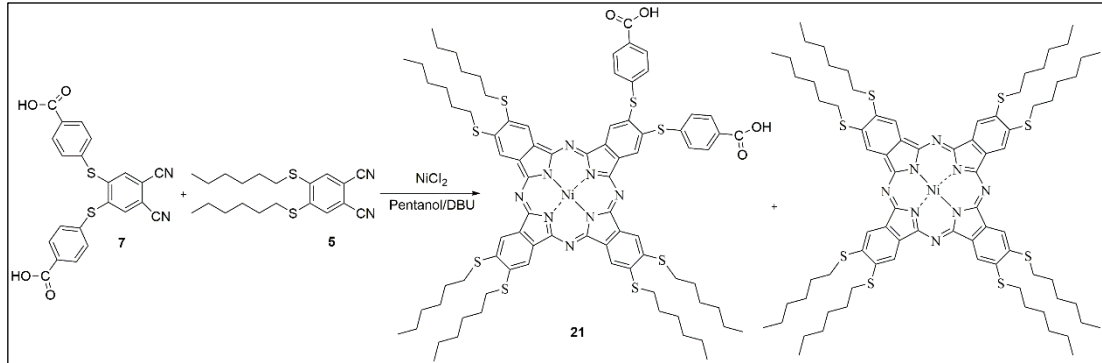


Şekil 4.27: 19-20 numaralı simetrik nikel ftalosiyanınların UV-vis spektrumları (CHCl_3 , 2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M).

4.5. Asimetrik Nikel Ftalosiyanınların Sentezi

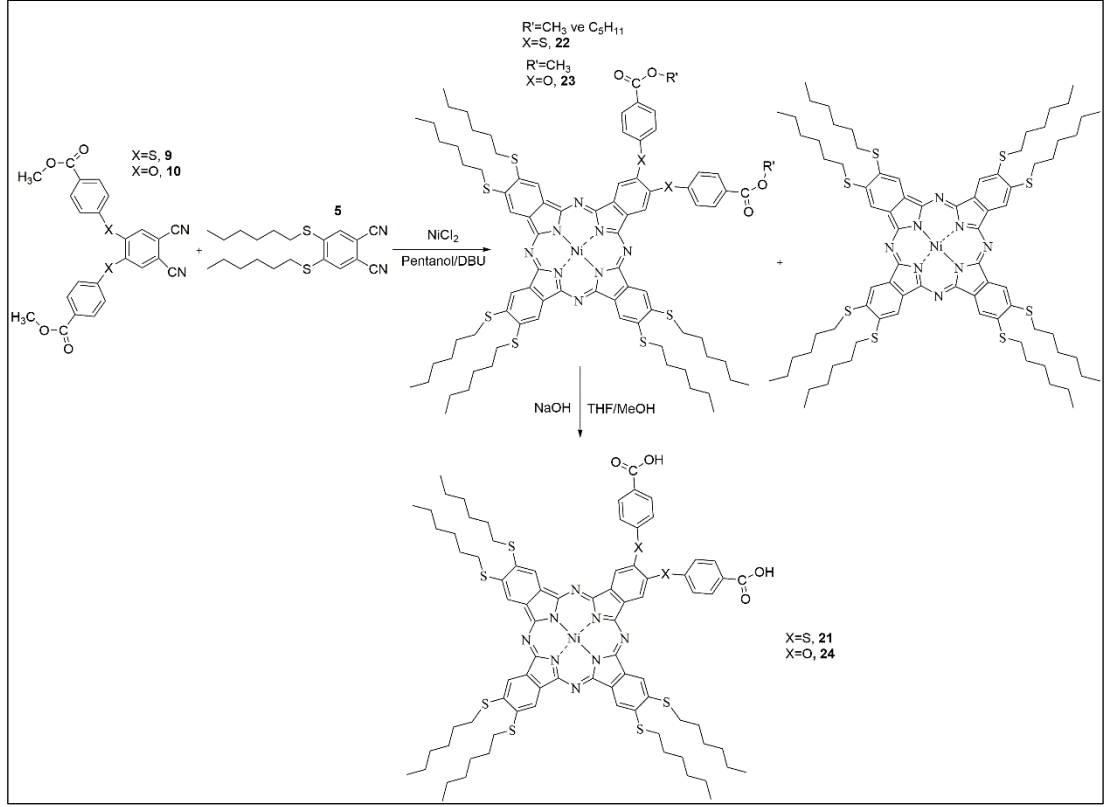
21 numaralı AB_3 tipi karboksilik grup içeren ftalosiyanın sentezi 2 farklı yoldan denenmiştir. Birinci sentez yolunda ftalonitril 5 ve karboksilik ftalonitril 7 kullanılarak doğrudan ftalosiyanın sentezi denenmiştir (Şekil 4.28). Tepkime sonunda, oluşan AB_3 tipi karboksilik ftalosiyanın diklorometan, dimetilsülfoksit, dimetilformamit, tetrahidrofuran, asetik asit, aseton, etil asetat gibi çözücüler içinde çözünmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, kromatografi ile saflaştırma işlemleri yapılamamıştır. Simetrik ftalosiyanın ve metal tuzlarını uzaklaştırmak için tepkime karışımı ilk olarak sıcak hekzan içinde karıştırılıp süzüldü. Daha sonra sıcak diklorometan, etil asetat, etonal ve aseton ile birkaç defa yıkandı. Kalan katı maddenin kütle analizi yapıldı, ancak çözünürlük problemi nedeniyle diğer spektroskopik (^1H ve ^{13}C NMR) analizleri yapılamadı. Elde edilen karboksilik

ftalosiyenin **21** saflığından emin olunamadığı için, ikinci bir sentez yolu düşünülmüştür.



Şekil 4.28: Karboksilik ftalonitril **7** üzerinden direkt ftalosiyenin **21** sentezi.

İkinci sentez yolunda karboksilik ftalonitril yerine, esteri olan ftalonitril tasarlandı. Ester ftalonitril ve bundan sentezlenen ester ftalosiyenin çözünürlüğünün olacağı, kromatografik yöntemler ile saflaştırılabileceği ve saflaştırma işlemlerinin ardından ester grupları hidroliz edilerek istenilen karboksilik ftalosiyenin saf bir şekilde elde edileceği düşünüldü. Bu sentez yolunda 5 numaralı ftalonitril ve **9** numaralı ester ftalonitril kullanılarak **22** numaralı asimetrik ester ftalosiyenin sentezlenmiştir. Beklenildiği gibi, ftalosiyenin **22**'nin çözünürlüğünün oldukça iyi olduğu görülmüştür. Kolondan kromatografisi ile simetrik nikel ftalosiyenin ve diğer safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ftalosiyenin kütle analizi yapıldı. Kütle spektrumunda, ftalosiyenin **22**'nin ester gurubunda bulunan metil grupları ile tepkimede çözücü olarak kullanılan pentanol'un ester değişim tepkimesi verdiği gözlenmiştir. Ester karışımı olan ftalosiyanine başka saflaştırma işlemi yapılmadan sonraki aşamaya geçilmiştir. Bu nedenle, **22** numaralı ftalosiyenin yalnızca kütle spektrumu alınmıştır. **23** numaralı ftalosiyenin ester ftalonitrilden yola çıkarak **22** numaralı ftalosiyanine benzer yolla sentezlenmiştir. **23** nolu ftalosiyenin sentezinde, **22** numaralı ftalosiyaninde olduğu gibi ester değişim reaksiyonu gerçekleşmemiştir. Bu nedenle, **23** numaralı ftalosiyenin FT-IR, MALDI-TOF kütle, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis ile analizleri yapılmıştır. **22** ve **23** numaralı ester ftalosiyeninler ester hidrolizi ile metil grupları kesilerek [131] **21** ve **24** numaralı karboksilik ftalosiyeninler elde edilmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29: Ester ftalonitriller üzerinden **21-24** nolu nikel ftalosiyeninlerin sentezi.

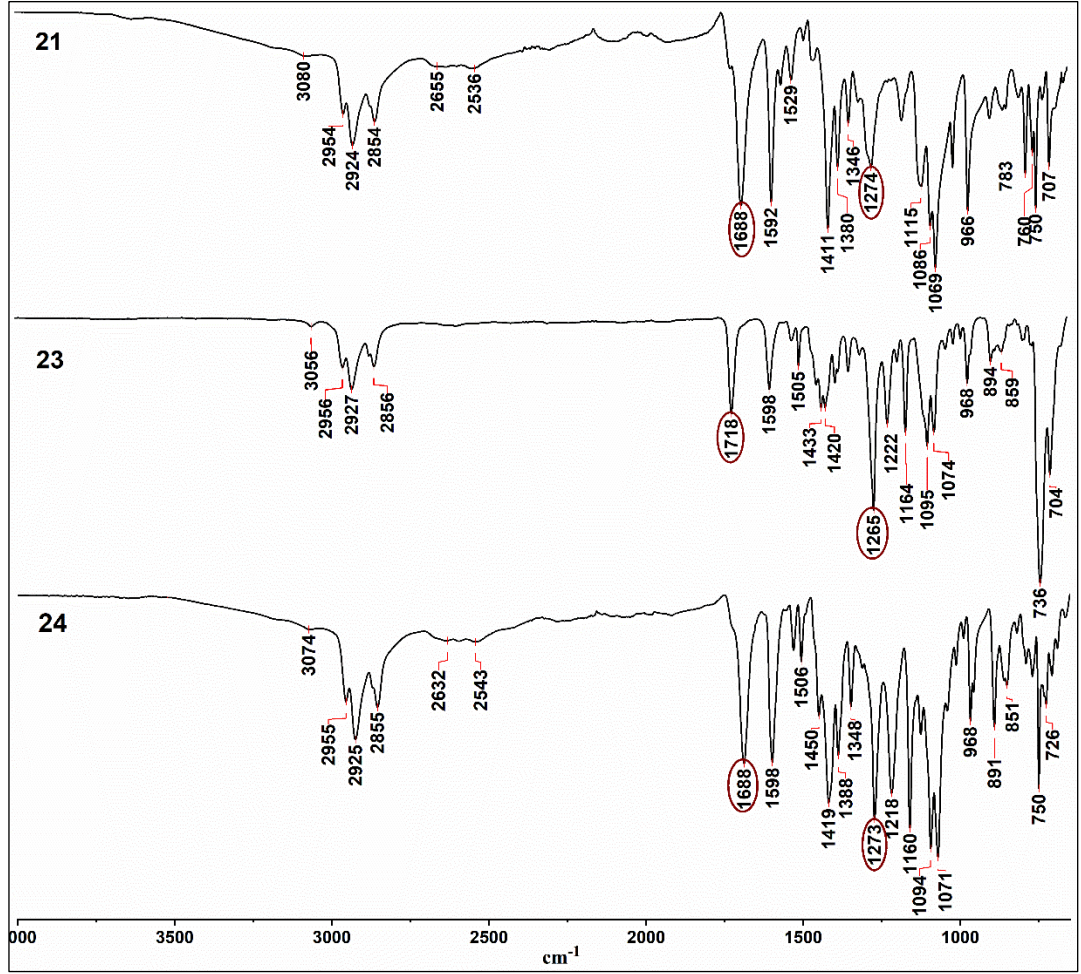
Ester ftalonitriller üzerinden sentezlenen ftalosiyeninlerin verimleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Ftalosiyenin **22** tek bir ürün olarak elde edilemediği için (ester karışımı) **21** nolu ftalosiyenin verim hesabı başlangıç ftalonitril **9** üzerinden hesaplanmıştır. **21** ve **24** numaralı karboksilik ftalosiyeninlerin ara basamak ftalosiyeninleri (**22** ve **23**) hesaba katılmadan başlangıç nitrilleri üzerinden verimleri hesaplandığında, sırasıyla %14 ve %11 birbirine yakın değerde bulundu ve literatürlere benzer şekildedir.

Tablo 4.8: **21, 23** ve **24** nolu ftalosiyeninlerin verimleri.

Ftalosiyenin	Verim (%)
21	14
23	21
24	92

Ester ftalonitriller üzerinden sentezlenen ftalosiyeninlerin (**21, 23** ve **24**) FT-IR spektrumları (Şekil 4.30) incelendiğinde, $3056\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik C-H gerilmelerine ait, $2854\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ arasındaki alifatik C-H gerilmelerine ait 1718-

1688 cm^{-1} pik C=O gerilmesine ait, 1274-1265 cm^{-1} gerilmeler C-O ait piklerdir. **21** ve **24** numaralı karboksilik ftalosiyenin 3600-2500 cm^{-1} arasında O-H gerilmelerine ait geniş pik ve 2655-2536 cm^{-1} O-H dimerlerine ait pikler karboksil gruplarının varlığını desteklemektedir. FT-IR spektrumları, ftalosiyenin (**21**, **23** ve **24**) yapıları ile uyumludur.



Şekil 4.30: Ester ftalonitriller üzerinden sentezlenen ftalosiyenin (**21**, **23** ve **24**) FT-IR spektrumları.

Ftalosiyenin kütle analiz değerleri (Tablo 4.8) incelendiğinde, **22** numaralı ftalosiyenin kütle spektrumunda molekül iyon piklerinden, metil gruplarının tepkimede kullanılan pentanol ile ester değişim tepkimesi verdiği görülmektedir. 1654.353[M-CH₃+C₅H₁₁]⁺ ve 1710.298[M-2CH₃+2C₅H₁₁]⁺ molekül iyon pikleri, metil gruplarının sırasıyla bir pentil ve iki pentil grubu ile ester değişim tepkimesi verdiğini göstermektedir.

21 numaralı ftalosiyaninin kütle spektrumunda $[M-C_5H_{11}+H]^+$ iyon piki, ftalosiyanin halkasında bulunan SC_6H_{13} gruplarından C_5H_{11} grubu koptuğunu göstermektedir. **23** ve **24** nolu ftalosiyaninlerde moleküle ait iyon piki görülmektedir. Ftalosiyaninlerin kütle spektrumları teorik hesaplanan değerler ile uyumludur.

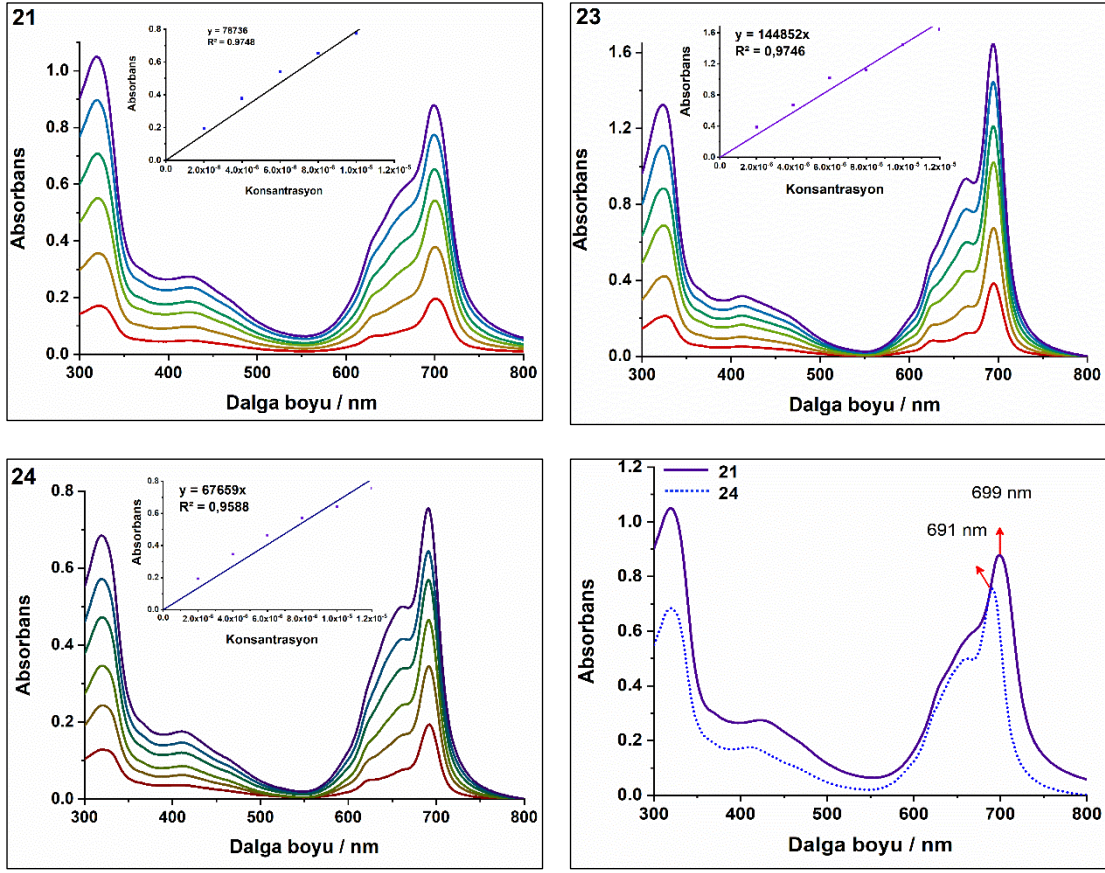
Tablo 4.9: **21-24** nolu nikel ftalosiyaninlerin kütle analiz değerleri.

Ftalosiyanin	Kapalı Formülü	Hesaplanan Değer (m/z)	Analiz Sonucu (m/z)
21	$C_{82}H_{96}N_8NiO_4S_8$	1570.467	$1502.655[M-C_5H_{11}+H]^+$
22	$C_{84}H_{100}N_8NiO_4S_8$	1598.499	$1654.353[M-CH_3+C_5H_{11}]^+$, $1710.298[M-2xCH_3+ 2xC_5H_{11}]^+$
23	$C_{84}H_{100}N_8NiO_6S_6$	1566.098	$1566.544[M]^+$
24	$C_{82}H_{96}N_8NiO_6S_6$	1538.513	$1538.424[M]^+$

21 ve **24** nolu karboksilik ftalosiyaninlerin çözünürlükleri oldukça az olduğu için ve **22** numaralı ester ftalosiyanin karışımı olduğundan dolayı NMR spektrumları alınamamıştır. **23** numaralı ester ftalosiyanin ^1H NMR (Şekil 7.89) ve ^{13}C NMR (Şekil 7.90) spektrumları CD_2Cl_2 içinde alınmıştır. Karboksilik grubunun bağlı olduğu aromatik hidrojenler ile ftalosiyanin aromatik hidrojenleri 6.61-7.73 ppm arasında görülmektedir. Ester grubuna ait OCH_3 hidrojenleri 3.92 ppm’de altı proton değerinde, alifatik hidrojenler ise üst üste çakışık şekilde görülmekte ve integrasyon oranları hesaplanan hidrojen sayıları ile uyumludur. ^{13}C NMR spektrumunda, 165 ppm’de karbonil karbonuna ait $C=O$ piki ve 51.67 ppm de OCH_3 karbonuna ait pik görülmektedir.

21 ve **24** numaralı ftalosiyaninlerin THF içinde, **23** numaralı ftalosiyaninin kloroform içinde 2×10^{-6} ile $1,2 \times 10^{-5}$ M derişim aralığında alınmış UV-vis spektrumları Şekil 4.31’de verilmiştir. **21** ve **24** numaralı ftalosiyaninlerin $1,2 \times 10^{-5}$ M derişimde alınan spektrumları üst üste konulduğunda, **24** numaralı ftalosiyaninin Q-bandı, **21** numaralı ftalosiyanine göre maviye kayma göstermiştir. UV-vis grafiklerindeki farklılık ftalosiyanin halkasına bağlı S ve O atomlarından kaynaklanmaktadır. Elektron çekici özelliği olan oksijen atomu, ftalosiyanin halkası üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltması sonucu **24** numaralı ftalosiyaninin Q-bandı maviye doğru kaymıştır.

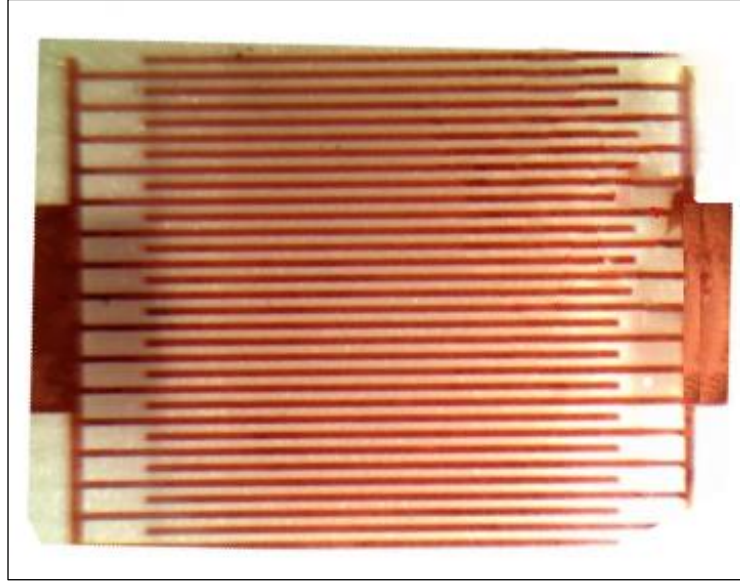
Derişimlere karşı Q-bandının maksimum absorbsiyon değeri grafiğinde ftalosiyanınlerin Lambert-Beer yasası ile uyumlu olduğunu görölmektedir



Şekil 4.31: 21, 24 (THF) ve 23 (CHCl₃) numaralı ftalosiyanimlerin UV-vis spektrumları (2×10^{-6} - 1.2×10^{-5} M).

5. FTALOSİYANİNLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ve SENSÖR ÖLÇÜMLERİ

Ftalosiyaninlerin filmlerinin elektriksel iletkenlikleri ve gaz sensör ölçümleri ITO elektrot ile alınmıştır. Aralarında 75 μm uzaklık bulunan ve birbiri ile temas etmeyen ITO elektrotlar $1 \times 1 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip (Şekil 5.1) cam üzerindedir. Ftalosiyaninler elektrotlar üzerine ince film olarak kaplandıktan sonra iletkenlik ölçümleri alındı. Elektriksel ölçümlerin ardından ftalosiyanin filmleri üzerine LuPc_2 kaplanarak, ftalosiyanin/ LuPc_2 MSDI gaz sensör cihazları elde edilmiştir.



Şekil 5.1: $1 \times 1 \text{ cm}^2$ cam üzerinde ITO elektrotun yapısı.

ITO üzerine ftalosiyanin ince filmleri kaplanmadan önce, cam yüzeyinde ön denemeler yapılmıştır. Cam yüzeyinde uygun ortam koşulları ve ftalosiyanin çözeltisinin derişimi bulunduktan sonra ITO üzerine kaplama işlemi yapılmıştır. ITO üzerindeki filmlerin muhtemel kalınlık değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$t_f = \frac{m_s - m_i}{\rho A} \quad (5.1)$$

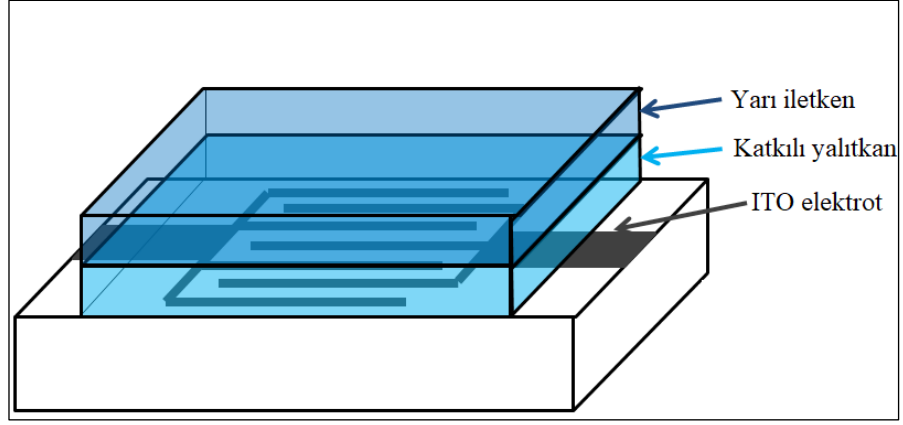
- t_f : film kalınlığı
- $m_s - m_i$: cam yüzeyine kaplanan madde miktarı
- ρ : özkütle
- A : yüzey alanı.

ITO üzerine kaplanmış ftalosiyanin klorofom ile çözülerek 1 mL hacminde çözeltisi hazırlandı. Çözeltinin UV-vis cihazı ile absorbansı alınarak ftalosiyanin kütlesi ($m_s - m_i$) hesaplanmıştır. Tez kapsamında sentezlenen **15** ve **18** numaralı μ -nitrido demir ftalosiyaninler ile **19**, **20** ve **24** numaralı nikel ftalosiyaninlerin ITO üzerine ince film kaplama işlemi yapılmıştır.

Elektriksel ölçümler oda sıcaklığında, Keithley elektrometre 6517B cihazı kullanılarak yapılmıştır. Fotoelektrik olayı engellemek için elektriksel ve gaz sensör ölçümlerin tamamı karanlık ortamda yapılmıştır. Tez kapsamında **15**, **18**, **19**, **20** ve **24** numaralı ftalosiyaninlerin elektriksel iletkenlik ve gaz sensör özellikleri incelenmiştir. ITO üzerine kaplanmış filmlerin elektriksel ölçümleri +10 V ile -10 V gerilim aralığında alınmıştır. ITO üzerine tek tabaka ince film olarak kaplanan ftalosiyaninlerin elektriksel iletkenliklerine bakılarak, alt tabaka ya da üst tabaka olarak kullanılacağına karar verilmiştir.

MSDI amonyak gaz sensör cihazları (Şekil 5.2) farklı iki yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Katkılı yalıtkan (alt tabaka veya DI) kısım çözelti yöntemi, yarı iletken kısım (üst tabaka veya MS) termal evaporatör cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Üst tabakanın hazırlanmasında doğal yarı iletken madde olarak bilinen lütesyum bisftalosiyanin (LuPc_2) kullanılmıştır [132]. Lütesyum bisftalosiyanin termal evaporatör cihazı içinde, ikincil bir vakum altında (10^{-6} - 10^{-7} mbar) 380-420 °C aralığında süblimleştirilerek alt tabaka ince film ftalosiyaninler üzerine 50 nm incelikte kaplanmıştır.

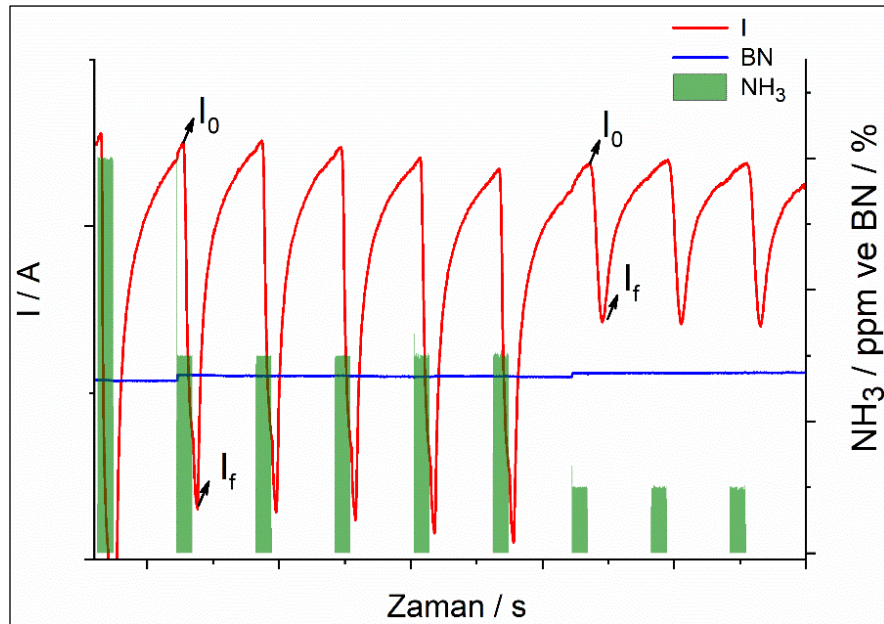
Bu iki farklı yöntem kullanılarak, yarıiletken (üst tabaka veya MS) ve katkılı yalıtkan (alt tabaka veya DI) kısımdan oluşan MSDI gaz sensör cihazı elde edilmiştir. MSDI'ların karakterizasyonları UV-vis ve Raman spektroskopileri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.2: MSDI gaz sensör cihazının genel gösterimi.

Sensör ölçümleri değişken bağıl nem (BN) ve amonyak (NH_3) derişimi altında alınmıştır. Ölçümler sırasında nem ve amonyak derişimi kontrol altında değiştirilmiş ve bu iki parametreye bağılı olarak değişen akım spektrumları elde edilmiştir. Akımdaki değişimden yararlanarak %30 sabit bağıl nem altında MSDI cihazının amonyağa karşı bağılı duyarlılığı (RR %) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır. I_0 ve I_f değerleri Şekil 5.3’de gösterilmiştir.

$$\text{RR (\%)} = \frac{|I_f - I_0|}{I_0} \times 100 \quad (5.2)$$



Şekil 5.3: %30 sabit nem altında amonyak derişimine bağılı olarak değişen I_0 ve I_f değerleri.

- RR (Relative response): Bağıl duyarlılık.
- I_0 = Amonyak salınımı başlamadan önceki akım.
- I_f = Amonyak salınımı bittikten sonraki akım.

Sensör ölçümleri aşağıdaki şekillerde ki grafiklere göre;

- Ölçümler başlamadan önce +10V ile -10V arasında alınan I/V spektrumlarıdır.
- Ölçüm süresince sabit %30 bağıl nem ve belirli zaman aralıklarında 90 ppm amonyağa karşı değişen akım spektrumlarıdır. Ölçüm süresince 10 dakika 90 ppm amonyak gazı MSDI üzerinden geçirilerek akımın değişimi kaydedilmiştir. 10 dakika amonyak salınımından sonra, 40 dakika bekleme süresi verildi ve aynı işlemler periyodik olarak 3 defa tekrarlanmıştır.
- Sabit %30 bağıl nem altında ve farklı amonyak derişimlerine bağıl olarak değişen akımın spektrumlarıdır. 90 ppm'den başlanarak sırasıyla 60, 30, 10, 30 ve 60 ppm amonyak gazı MSDI üzerinden geçirilmiştir. Her bir amonyak derişimi için, 1 dk amonyak gazı salınımından sonra 4 dk bekleme süresi verilmiştir. Bu işlem her biri için 5 defa tekrar edilmiştir. Bu ölçümlerden yararlanılarak sabit bağıl nem ortamında MSDI'n amonyağa karşı bağıl duyarlılığı hesaplanmıştır
- 30 ppm sabit amonyak gazı ve sırasıyla %10, 30, 50, 70 bağıl nem altında değişen akımın spektrumlarıdır. Her bir bağıl nem değeri için, amonyak gazı 1 dk 30 ppm salındıktan sonra 4 dk bekletilme süresi verilmiştir. Aynı işlem 5 defa tekrar edilerek bir bağıl nem değeri için ölçüm alınmıştır. Bu işlem 4 farklı nem değeri için benzer şekilde yapılmıştır. Bu ölçümlerde 30 ppm amonyak ortamında MSDI'n neme karşı duyarlılığı incelenmiştir.
- Ölçümler bittikten sonra MSDI'n kararlılığını görmek için +10V ile -10V arasında alınan I/V spektrumlarıdır.

İki tabakadan oluşan MSDI sensör cihazının I/V grafikleri, tek tabaka film halinde ITO (Indium Tin Oxide) üzerinde alınmış I/V grafiklerinden farklıdır. Bu çalışmada sentezlenen nikel ve dimerik μ -nitrido demir ftalosiyenin I/V grafikleri gibi doğrusaldır. Benzer şekilde LuPc₂ 100 nm kalınlıkta tek tabaka [96] ITO üzerine kaplanmış I/V grafiğı doğrusaldır.

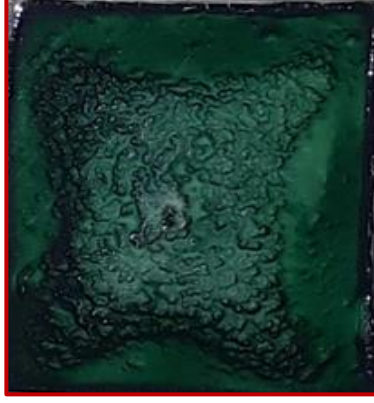
MSDI heteroeklemleri p-n tipi alt tabaka ftalosiyeninlerden (DI) ve p-tipi iletkenlik gösteren lütesyum bisftalosiyenin üst tabaka (MS) oluşmaktadır. İki tabakadan oluşan MSDI gaz sensörü cihazlarının +10V ile -10V gerilim arasında doğrusal olmayan I/V grafiklerine sahiptir. Doğrusal olmayan bu grafikler MS ve DI arasında enerji bariyeri olduğunu göstermektedir. Yük transferi daima iletkenliği daha fazla olan yolu tercih eder. Bu nedenle yük transferi yalıtkan özelliği olan DI tabakadan iletkenliği daha yüksek olan MS tabakaya geçerek hareket etmiştir [102]. p-Tip materyallerden oluşturulan MSDI'lar amonyağa negatif, n-tipi materyallerden oluşturulan MSDI'lar amonyağa pozitif cevap vermektedir.

5.1. μ -Nitrido Demir Ftalosiyeninlerin Elektriksel İletkenlik ve Sensör Özellikleri

5.1.1. μ -Nitrido Demir Ftalosiyeninlerin İnce Filmlerinin Hazırlanması

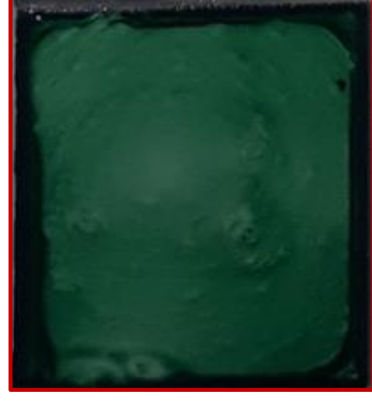
Üst tabaka olarak tasarlanan μ -nitrido demir ftalosiyeninlerden **15** ve **18** numaralı komplekslerin ince film özellikleri incelenmiştir. Ftalosiyeninlerin ince filmleri kloroform çözeltisinde ve laboratuvar koşullarında yapılmıştır. **15** numaralı kompleksin filmi (**18** numaralı kompleksten farklı olarak) çözücünün buharlaşma hızı azaltılarak yapılmıştır. Buharlaşma hızını yavaşlatmak için, ftalosiyenin çözeltisi ITO üzerine damlatıldıktan sonra, ITO'nun üzeri saat camı ile kapatılmıştır. ITO elektrot üzerine kaplama işlemi yapıldıktan sonra, homojenliği artırmak ve çözücünden tamamen kurtulmak için, filmler vakum etüvü içinde ve düşük basınç altında 60 °C'de 3 saat tutulmuştur. **15** ve **18** numaralı komplekslerin her biri için iki farklı incelikte filmleri hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlandığı koşullar ve derişimleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Derişim arttıkça moleküllerin düzenlenmesi değişmiş, cam yüzeyinde kristalize olmuş ve ince film özelliği değişmiştir.

15



1.1×10^{-3} M, 85 μ L, 18.7 °C, (CHCl₃).

15



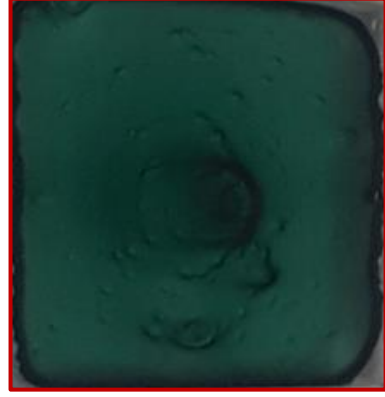
5.9×10^{-4} M, 85 μ L, 17.9 °C, (CHCl₃).

18



6.2×10^{-4} M, 85 μ L, 19.5 °C, (CHCl₃).

18



3.1×10^{-4} M, 40 μ L, 25.4 °C, (CHCl₃).

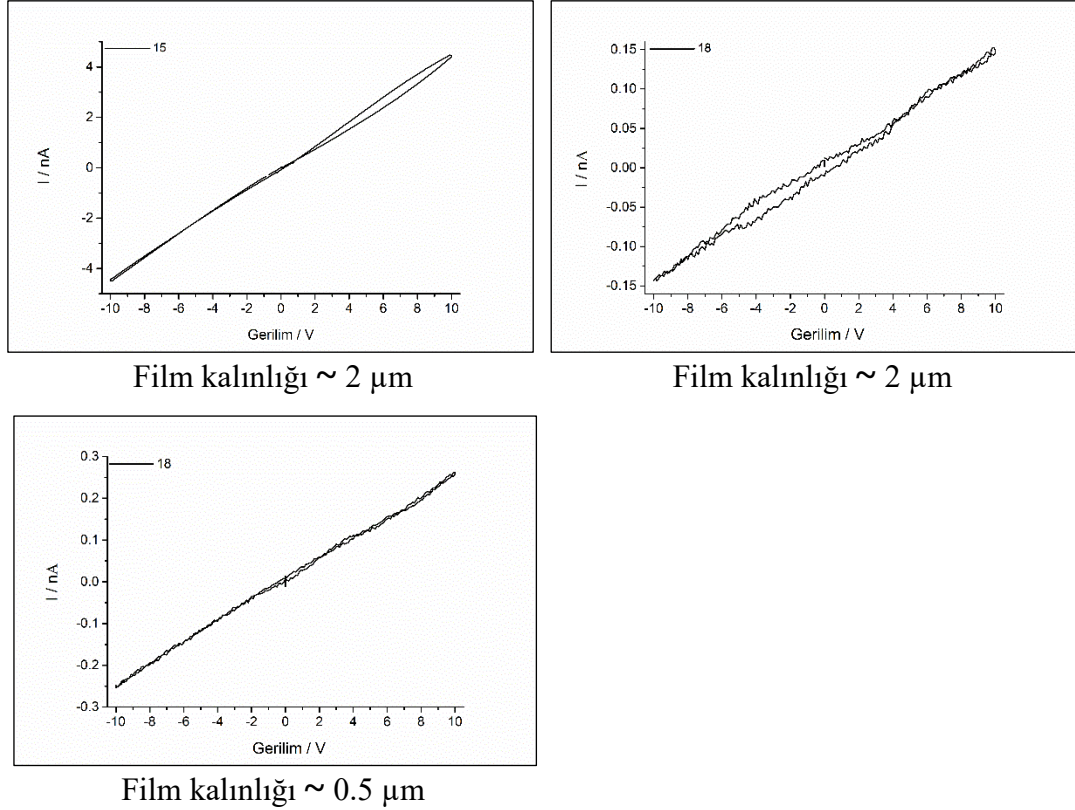
Şekil 5.4: **15** ve **18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyenlerin filmlerin görüntüleri, hazırlandığı koşullar ve derişimler.

15 numaralı kompleksin 1.1×10^{-3} M derişimde hazırlanan ince filminde madde cam yüzeyinde kristalize olmuştur. Cam yüzeyinde homojen ince film elde edilemediğinden dolayı, **15** numaralı kompleksin 5.9×10^{-4} M derişimde ki çözeltisi ile çalışmalara devam edilmiştir. **18** numaralı kompleksin her iki derişimde ki çözeltisi ile çalışmalara devam edilmiştir.

5.1.2 μ -Nitrido Demir Ftalosiyenlerin (**15** ve **18**) Elektriksel İletkenlikleri

μ -Nitrido demir ftalosiyenlerin (**15** ve **18**) elektriksel iletkenlikleri ve olası kalınlık değeri Şekil 5.5 de verilmiştir. İnce film kalınlığının elektriksel iletkenlik üzerine [102] etkisini görmek için **18** numaralı kompleksin iki farklı incelikte

filminin elektriksel ölçümü alınmıştır. Aynı film kalınlığına sahip **15** ve **18** numaralı filmlerin iletkenlikleri karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 4×10^{-9} ve 1.5×10^{-10} A olarak ölçülmüştür. Uzun alkil zincirlerine sahip olan ftalosiyanın **18**, yalıtkan bir madde olarak bilinen parafinde olduğu gibi daha az iletkenlik göstermiştir. **18** numaralı kompleksin iki farklı kalınlığa sahip filmlerinin elektriksel iletkenlikleri karşılaştırıldığında, film kalınlığının arttıkça iletkenliğin azaldığı görülmektedir.

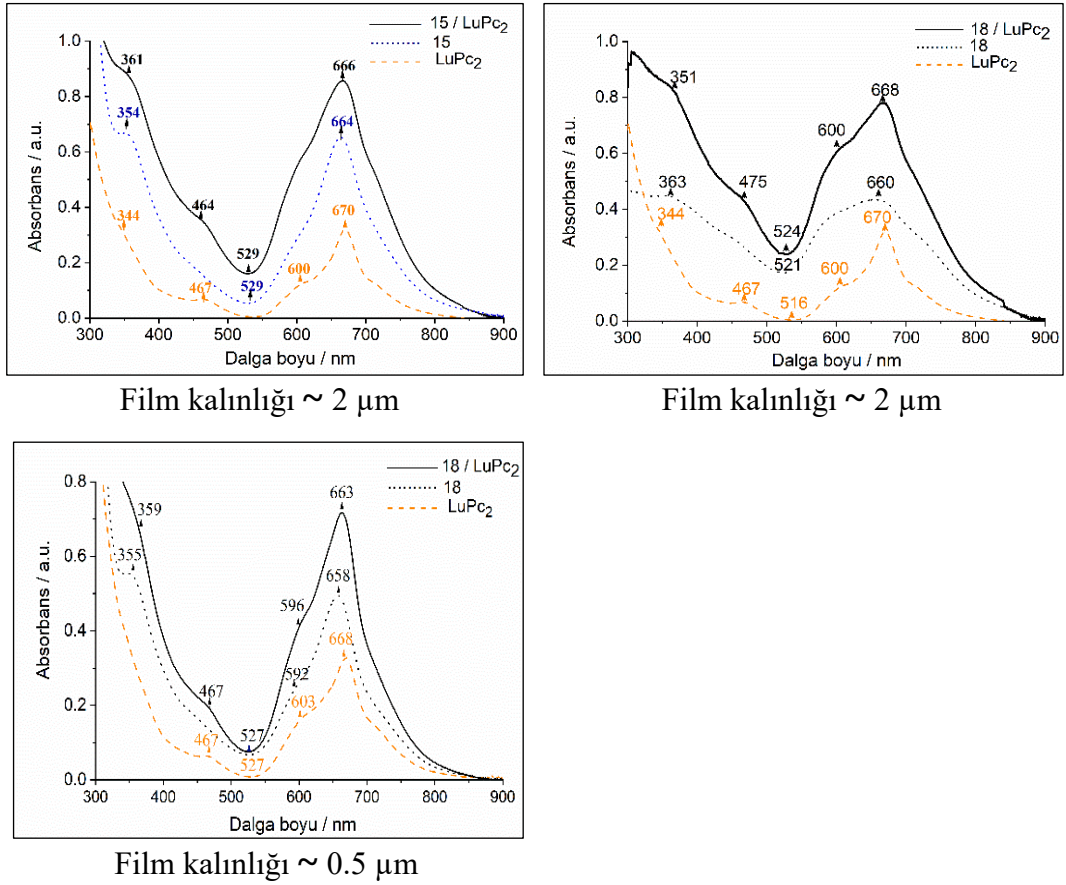


Şekil 5.5: **15** ve **18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyanlerin elektriksel iletkenlikleri.

Üst tabaka olarak dizayn edilen **15** ve **18** numaralı μ -nitrido demir ftalosiyanınlerin oldukça dirençli olduğu görülmektedir. +10 V gerilim altında 10^{-9} - $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasında iletkenlik göstermiştir. Ftalosiyanınler **15** ve **18**, alt tabaka olarak dizayn edilen monomer nikel ftalosiyanınler ile benzer elektriksel iletkenlik göstermiştir. Dimerik ftalosiyanınlerin elektriksel iletkenliklerinin monomerik ftalosiyanınler ile benzer değerlere sahip olmasından dolayı, **15** ve **18** numaralı ftalosiyanınler üst tabaka (MS) yerine, alt tabaka (DI) ince film olarak kullanılmıştır.

5.1.3 μ -Nitrido Demir Ftalosiyeninler 15/LuPc₂ ve 18/LuPc₂ (MSDI) Karakterizasyonu.

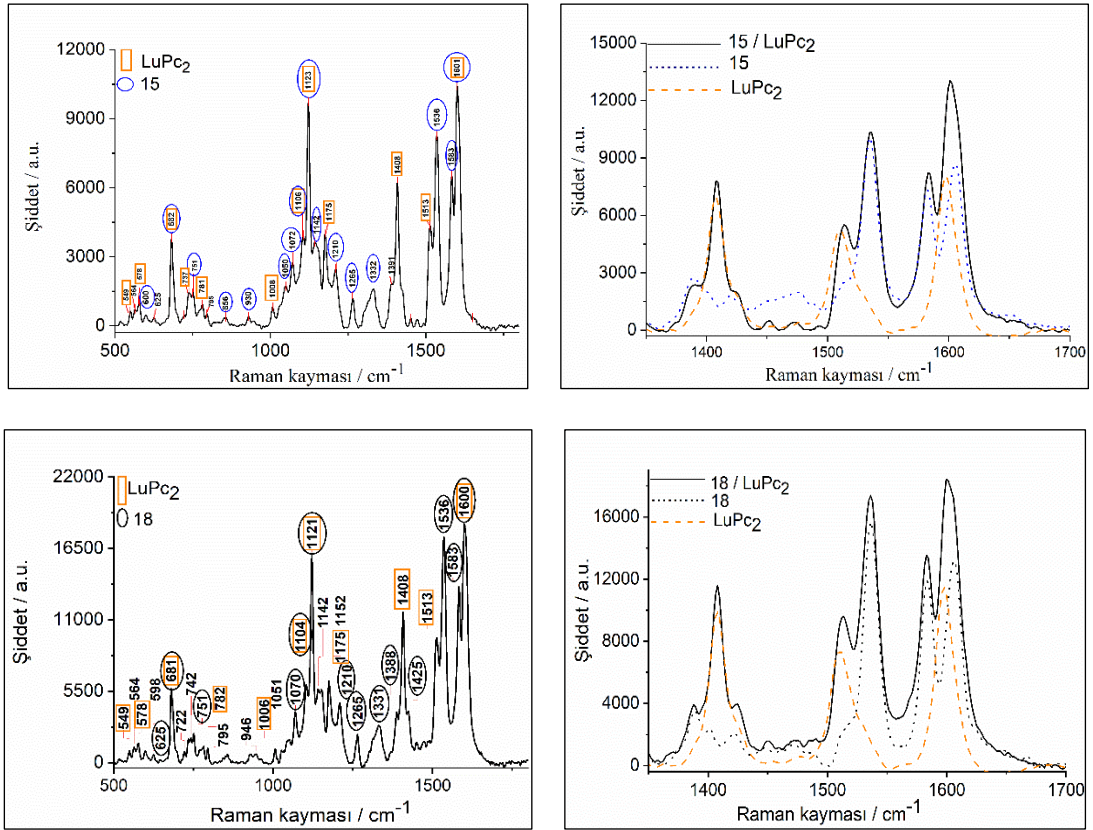
15 ve **18** numaralı filmlerin UV-vis spektrumlarında Q-bandı, kloroform çözeltisinde alınmış spektrumlarına göre kırmızı bölgeye doğru kaymıştır (Şekil 5.6). Katı haldeki ftalosiyeninler moleküler arası etkileşimlerinin J-tipi (yan yana) agregasyon olduğunu göstermektedir [126]. **18** numaralı MSDI'da alt tabaka film kalınlığı azaldığı için moleküler arası etkileşiminde azaldığı ve Q-bandında kırmızıya doğru kaymanın azaldığı görülmüştür. MSDI'larda alt tabakanın kalınlığı üst tabakaya oranla oldukça fazla olduğu için alt tabaka ftalosiyenine ait pikler MSDI daha belirgin çıkmıştır. MSDI'larda üst tabakaya ait en belirgin pik 464-475 nm arasındaki LuPc₂'ye ait olan radikal piktir.



Şekil 5.6: **15** ve **18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin UV-vis grafikleri (Katı). LuPc₂ (kesikli çizgi), ftalosiyenin (noktalı çizgi) ve MSDI (düz çizgi) ait UV-vis grafikleri.

500-1800 cm^{-1} arasında MSDI'ların spektrumu ve 1350-1700 cm^{-1} arasında LuPc₂, ftalosiyanın (**15** ve **18**), MSDI (ftalosiyanın / LuPc₂) üst üste Raman spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 5.7).

1350-1700 cm^{-1} arasında alınan spektrumlarda, alt tabaka (ftalosiyanın) ve üst tabakaya (LuPc₂) ait spektrumlar MSDI (ftalosiyanın/LuPc₂) spektrumlarında iç içe geçmiş biçimde görülmektedir. (**15**, **18**) / LuPc₂ MSDI'ların 500-1800 arasındaki Raman spektrumlarında, 1583, 1536 cm^{-1} keskin pikler ve 1331-1332, 1265, 1210, 1142, 1070, 75 cm^{-1} orta şiddetli pikler alt tabaka ftalosiyanınlere aittir. 1513, 1408 cm^{-1} keskin pikler, 1175, 1006-1008, 781-782, 578, 549 cm^{-1} orta şiddetli pikler üst tabakaya aittir. 1601, 1121-1123 cm^{-1} keskin iki pik ve 1104-1106, 681-682 cm^{-1} arasında orta şiddetli pikler her iki tabakaya ait piklerdir. Raman spektrumları her iki ftalosiyanınin ince filmlerinin MSDI üzerinde varlığını doğrulamaktadır.



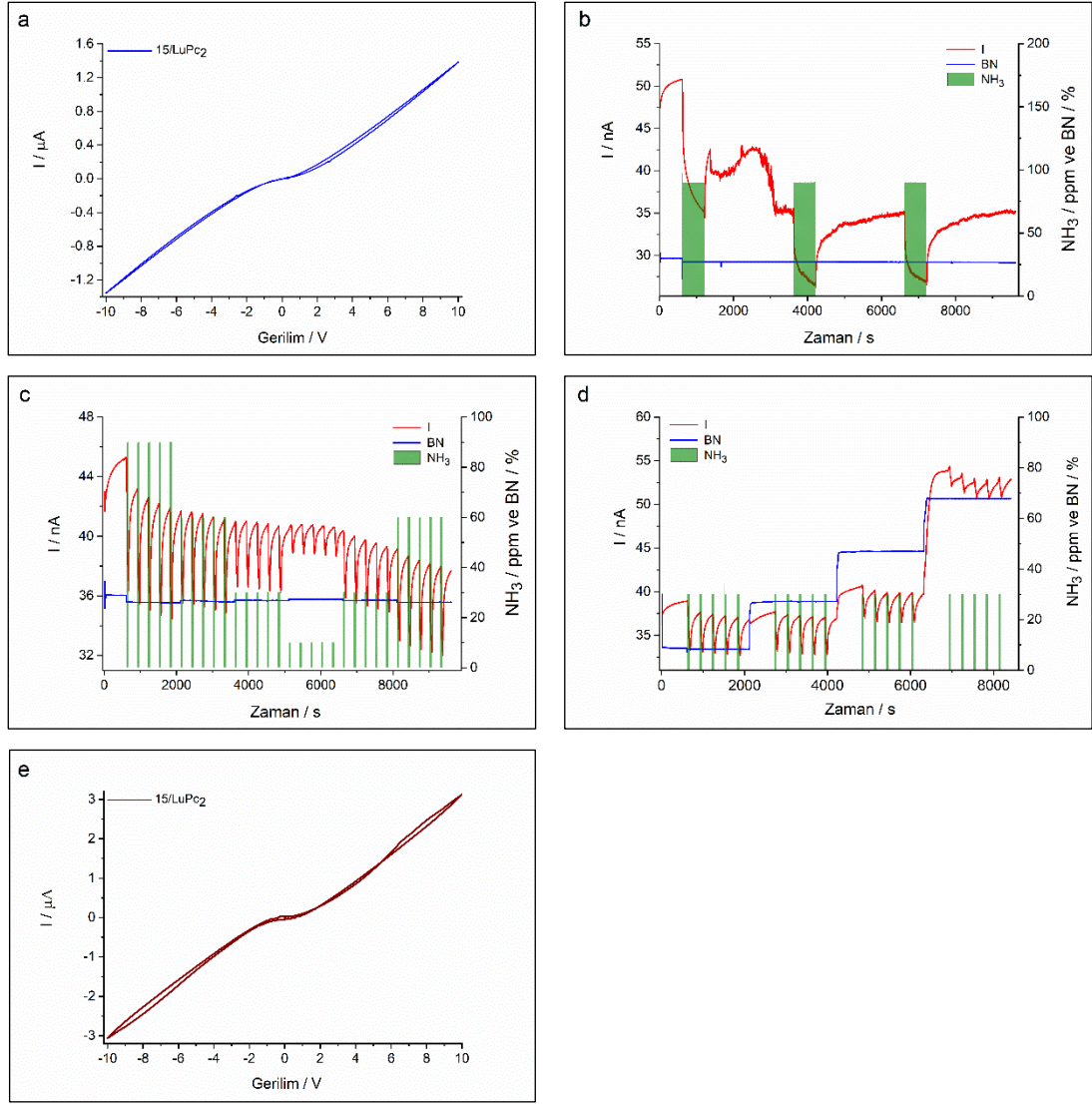
Şekil 5.7: **15** ve **18** nolu μ -nitrido demir ftalosiyanınlerin Raman spektrumları (Katı). (Solda) 500-1800 cm^{-1} arası, LuPc₂ (dikdörtgen), ftalosiyanın (çember) ve her iki ftalosiyanine ait (Çember-dikdörtgen) pikler, (Sağda) 1350-1700 cm^{-1} arası, LuPc₂ (kesikli çizgi), ftalosiyanın (noktalı çizgi), MSDI (düz çizgi) spektrumlar.

5.1.4. μ -Nitrido Demir Ftalosiyeninler 15/LuPc₂ ve 18/LuPc₂ Sensör Ölçümleri

15/LuPc₂ MSDI gaz sensör cihazının +1V (Şekil 5.8) ve +5V (Şekil 5.9) gerilim altında amonyak sensör özellikleri incelenmiştir. Gerilim arttığında amonyağa karşı duyarlılığı ve kararlılığı karşılaştırılmıştır. **18/LuPc₂** MSDI cihazının 0.5 μ m (Şekil 5.10) ve 2 μ m (Şekil 5.11) alt tabaka kalınlığına sahip sensör ölçümleri +5V gerilimde ölçümleri alınmıştır. Film kalınlığı ile amonyak algılama özelliği incelenmiştir.

5.1.4.1. 15/LuPc₂ Sensör Ölçümleri

15/LuPc₂ doğrusal olmayan simetrik I-V spektrumunda (Şekil 5.8a), akım değerinin tek tabaka ftalosiyenin **15**'e göre artması yük transferinin yalıtkan alt tabakadan yarı iletken üst tabakaya doğru hareket ettiğini göstermektedir. +1V gerilim altında, sabit 90 ppm amonyak ve %30 bağıl nem altında iletkenlik amonyak gazı salınımı boyunca azalmış ve bekletilme süresinde artmıştır. Elektron verici NH₃ varlığında akımın azalması MSDI'nın p-tipi yarı iletken olduğunu göstermektedir (Şekil 5.8b) [13]. MSDI sensörünün amonyak gazına bağıl duyarlılığı, sabit %30 bağıl nem altında ve 10-90 ppm arasında değişen NH₃ derişimi altında alınan spektrumdan yararlanarak hesaplanmıştır. Amonyak salınımı durduktan sonra, akımın tekrar artması ve amonyak derişime bağılı olarak akım değerindeki değişim MSDI'nın kararlı ve tersinir olduğunu göstermektedir (Şekil 5.8c). MSDI cihazına nemin etkisini görmek için sabit 30 ppm amonyak % 10-30-50-70 nem altında alınan ölçümde, %50 bağıl neme kadar akımdaki değişime amonyağın neden olduğu görülmektedir. %50 bağıl nem altında akım artmaya başlamış ve %70 nem altında keskin bir şekilde artış göstermiştir. Akımdaki artışın nedeni elektron verici su moleküllerinin MSDI yüzeyinde absorbe olduğunu göstermektedir. Sensör cihazı %10-50 nem aralığında kararlıdır. (Şekil 5.8d). Ölçümler bittikten sonraki akım değeri, ölçümlere başlamadan önce ölçülen akım değerinden büyük olması, MSDI yüzeyine absorbe olan su moleküllerinin iletkenliği artırdığını göstermektedir (Şekil 5.8e).



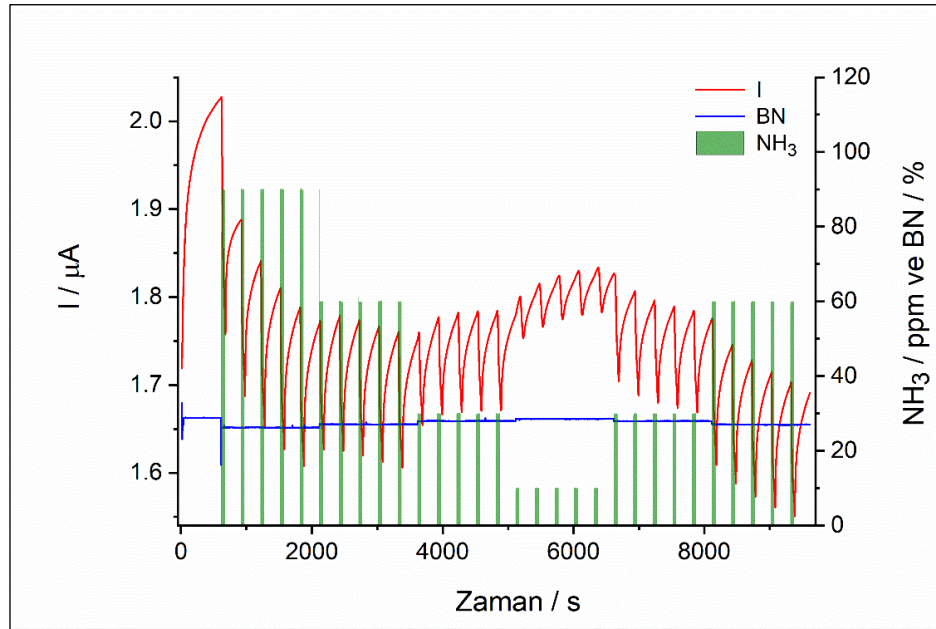
Şekil 5.8: **15/LuPc₂** MSDI cihazının sensör ölçümleri (+1V). (a) Ölçümler başlamadan önce I/V spektrumu, (b) %30 nem ve 90 ppm NH_3 altında, (c) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH_3 altında, (d) % 10-30-50-70 nem ve 30 ppm NH_3 altında sensör spektrumları, (e) ölçümler bittikten sonra alınan I/V spektrumu.

15/LuPc₂ MSDI gaz sensör cihazının +1V gerilim, %30 bağıl nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH_3 altında hesaplanan % bağıl duyarlılığı (Relative Response, RR/%) Tablo 5.1’de verilmiştir. Amonyak derişimi arttıkça sensör cihazının duyarlılığının artmıştır. Farklı zamanlarda ölçülen 30 ve 60 ppm NH_3 karşı bağıl duyarlılığının birbirine çok yakın olması, MSDI cihazının %30 nem altında kararlı ve tersinir olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.1: **15/LuPc₂** MSDI sensör cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V).

NH ₃ / ppm	90	60	30	10	30	60
RR / %	-17.5	-14.9	-10.9	-4.9	-11.2	-15.4

15/LuPc₂ MSDI gaz sensör cihazının +5V gerilimde ki I/t grafiğinin şekli, +1V alınan spektruma göre daha fazla modifikasyona uğramıştır (Şekil 5.9). Amonyak salınımı/ bekletilme süresi sonrasında akım değeri başlangıç değerine gelmemiştir. +5V gerilim altında su moleküllerinin MSDI yüzeyinde elektroliz olduğu söylenebilir.



Şekil 5.9: **15/LuPc₂** sensör cihazının +5 V gerilim, %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ alınan spektrumu.

15/LuPc₂ +5V gerilim, %30 bağıl nem ve farklı amonyak derişimleri bağıl duyarlılıkları (RR/%) Tablo 5.2'de verilmiştir. Amonyak derişimi arttıkça MSDI sensör cihazının duyarlılığının arttığı görülmektedir. 15/LuPc₂ MSDI'ın +1V gerilim de bağıl duyarlılığı, +5V gerilim altında bağıl duyarlılığına göre daha fazladır. +5V gerilim altında bağıl duyarlılığın azalması, yüksek gerilim altında su moleküllerinin elektroliz olmasından kaynaklanabilir [102]. 30 ve 60 ppm NH₃ altında farklı zamanlarda bağıl duyarlılığın birbirine yakın değeri olması, MSDI'ın %30 nem altında tersinir ve kararlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2: **15/LuPc₂** MSDI sensör cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+5V).

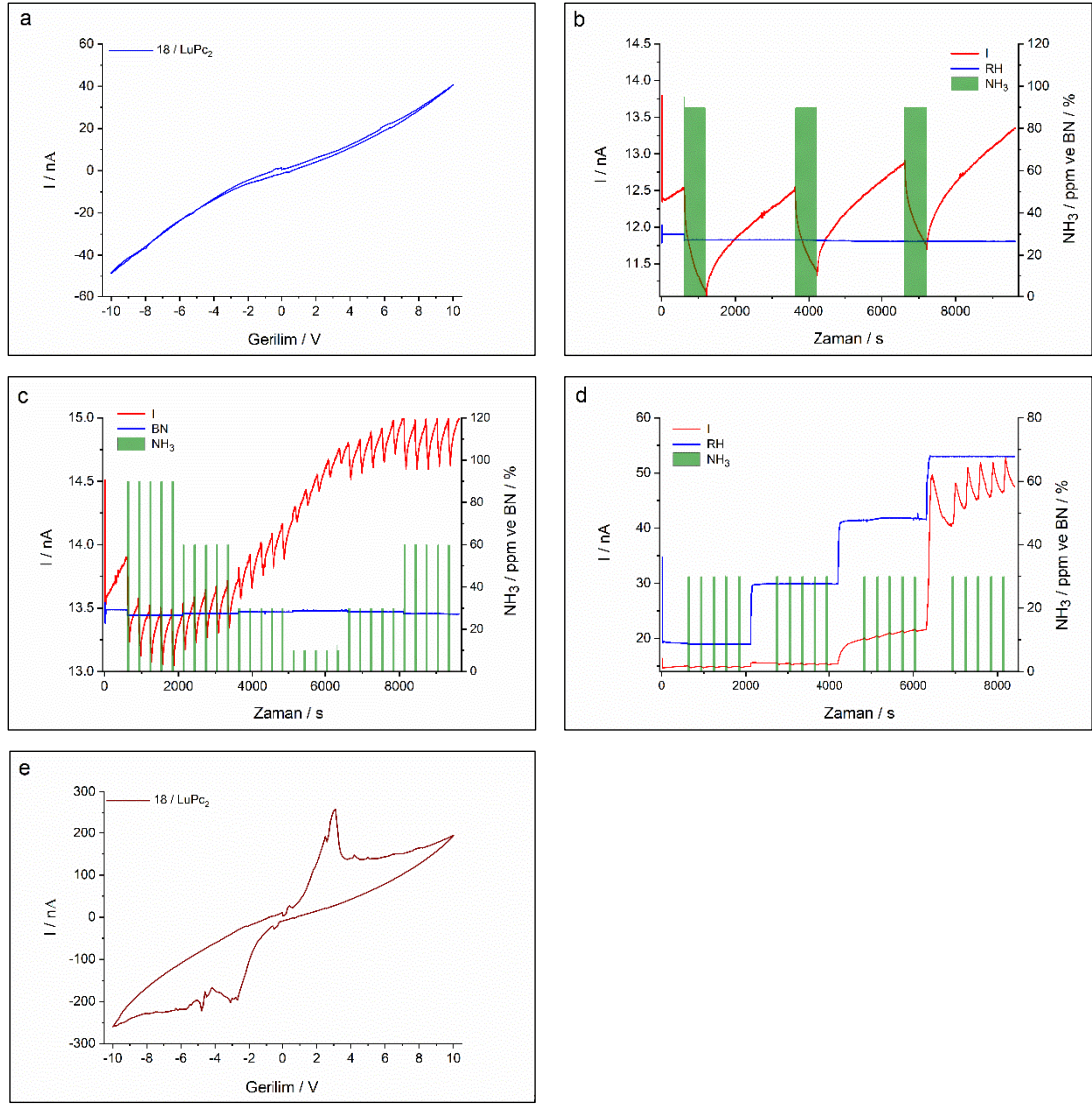
NH ₃ / ppm	90	60	30	10	30	60
RR / %	-10.1	-8.6	-6.2	-2.7	-6.6	-8.8

5.1.4.2. 18/LuPc₂ Sensör Ölçümleri

18/LuPc₂, alt tabaka (DI) inceliği 2 µm ve 0.5 µm, üst tabaka 50 nm incelikte iki tane MSDI sensör cihazı hazırlanmıştır. 2 µm ve 500 nm alt tabaka kalınlığına sahip MSDI sensör cihazının +5V gerilim altında sensör ölçüm grafikleri Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de verilmiştir.

2 µm alt tabaka kalınlığına sahip MSDI sensör cihazının I-V spektrumunda (Şekil 5.10a), akım değeri tek tabaka ftalosiyanine göre artmıştır. Spektrumun simetrik olmaması, yük transferinin film kalınlığından dolayı alt tabakadan üst tabakaya doğru zor olmasından kaynaklanmaktadır. Sabit 90 ppm amonyak ve %30 bağıl nem altında iletkenliğin azalması MSDI’nın p-tipi yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 5.10b). Sabit %30 bağıl nem altında ve 10-90 ppm arasında değişen NH₃ derişimi altında alınan spektrumlarda, akım değerinin zamana bağlı olarak sürekli artması MSDI yüzeyine su moleküllerinin absorbe olduğunu göstermektedir. Uzun alkil zincirlerine sahip ftalosiyanın **18** daha fazla su absorbe etmesi ile açıklanabilir (Şekil 5.10c). MSDI’nın 30 ppm amonyak % 10-30-50-70 nem altında alınan ölçümünde, nem karşı hassasiyetinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bir önceki ölçümden kalan su moleküllerinin uzaklaşmadığı ve akım miktarındaki değişimin büyük bir kısmı su moleküllerinden kaynaklanmıştır. %70 nem altından akımda ki keskin artışın nedeni, MSDI yüzeyinde ki nemin doyunluğa ulaşması ve su moleküllerinin elektrolizinden gelmektedir. %70 nem altında akımın yönü değişmiştir. MSDI ambipolar özellik göstermiştir ve p-tipi özellikten n-tipi yük taşıyıcı özelliğe dönüşmüştür [107]. Nem arttığında, su molekülleri üst tabakada taşınan yükün çoğunu (pozitif) tutar, akım az miktarda ki yük (negatif) tarafından kontrol edilir ve MSDI tipik n-tipi özellik gösterir (Şekil 5.10d). Ölçümler sonunda alınan I/V spektrumu, ölçümlere başlamadan önceki spektruma göre oldukça fazla modifikasyona uğramıştır.

Başlangıca göre akım değerinde ki 5 kat artış (60 nA'den 300 nA) ve spektrumdaki değişim aşırı nemin neden olduğu elektrokimyasal tepkimelerden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.10e).



Şekil 5.10: **18/LuPc₂** MSDI cihazının sensör ölçümleri (+5V, 2 μ m). (a) Ölçümler başlamadan önce I/V spektrumu, (b) %30 nem ve 90 ppm NH₃ altında, (c) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında, (d) % 10-30-50-70 nem ve 30 ppm NH₃ altında sensör spektrumları, (e) ölçümler bittikten sonra alınan I/V spektrumu.

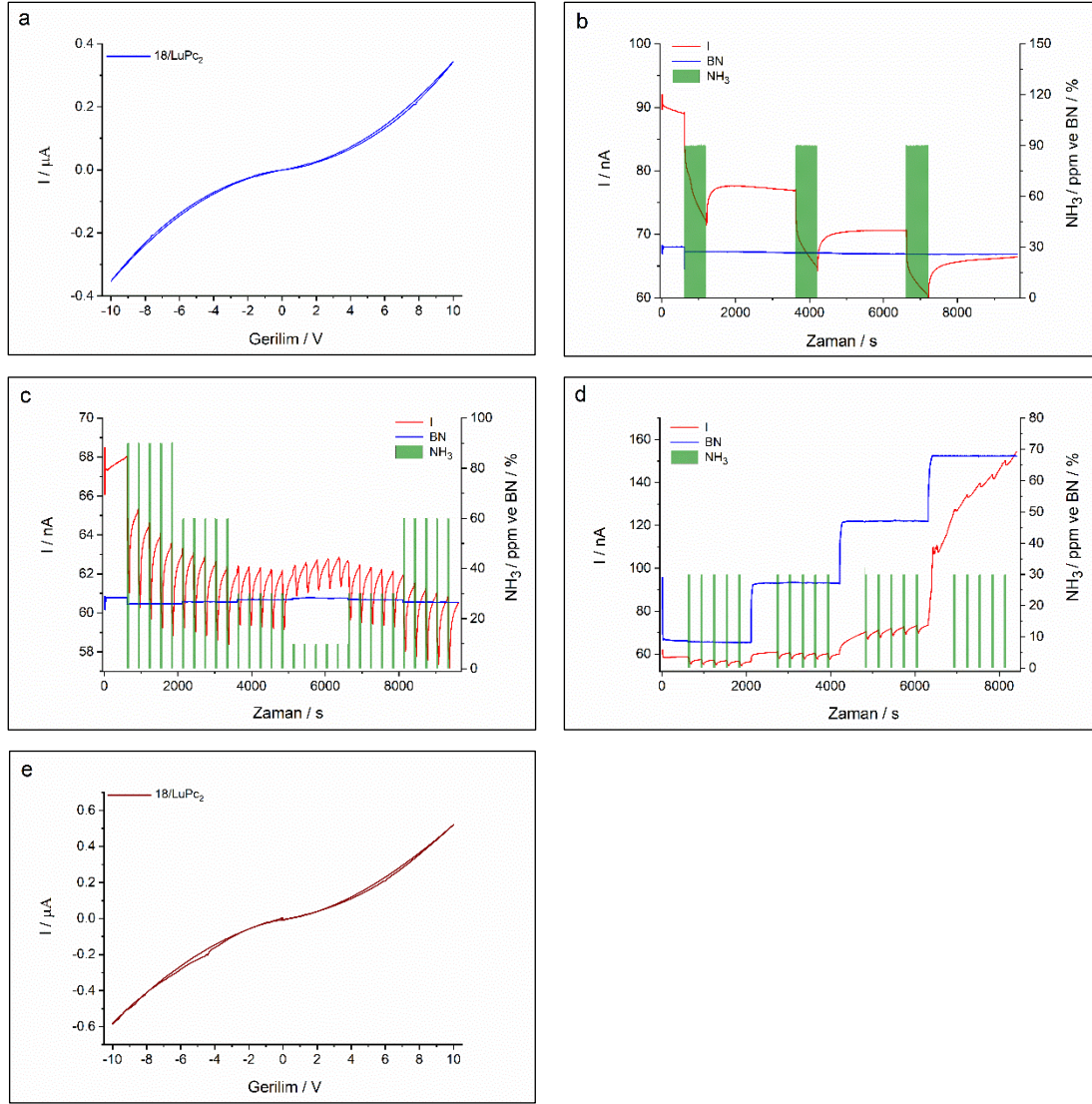
2 μ m alt tabaka kalınlığına sahip **18/LuPc₂** +5V gerilim, %30 bağıl nem ve amonyağa karşı bağıl duyarlılığı (RR/%) Tablo 5.3'de verilmiştir. Amonyak derişimi arttıkça MSDI sensör cihazının duyarlılığının artmıştır. Farklı zamanlarda ölçülen 30 ve 60 ppm NH₃ altında bağıl duyarlılıklar birbirine yakın değerlerdir.

Bu sonuçlara bakılarak, sensör cihazının tersinir ve kararlı olduğu söylenebilir. Ancak, Şekil 5.10c-d grafiklerinde akımın amonyak derişimlerinden bağımsız değışmesi ve MSDI'nın nem tutmasının sonucu yüzeyinde elektrokimyasal tepkimeler olması (şekil 5.10e), sensör cihazının kararlılığı ve tersinir özelliğinin düşük olduğunu gösterir.

Tablo 5.3: **18/LuPc₂** MSDI sensör cihazının (2 µm) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+5V).

NH ₃ / ppm	90	60	30	10	30	60
RR / %	-24.9	-21.4	-16.9	-9.9	-16.2	-21.2

Film inceliği 0.5 µm olan **18/LuPc₂** +5V gerilim altında sensör ölçüm grafikleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Simetrik olmayan doğrusal I-V spektrumunda (Şekil 5.11a), yük transferi iletken özelliği az olan alt tabakadan (DI) iletkenliği fazla olan üst tabakaya (MS) doğru geçmiştir. Film kalınlığı azaldıkça (2 µm'den 500 nm'ye) akım (60 nA'den 0.4 µA) artması, iletkenliğin film kalınlığı ile ters olduğunu göstermektedir. MSDI p-tipi yarı iletken özelliğe sahiptir (Şekil 5.11b). Sabit %30 bağıl nem ve 10-90 ppm NH₃ derişimi altında alınan spektrumlarda, akım amonyak salınımı-bekletilme süresi ardından başlangıçtaki değerine yakındır. Akımdaki değışimin amonyak derişimine bağlı olduğu söylenebilir. Film kalınlığı fazla olan MSDI'a göre amonyaga daha kararlı ve tersinirdir (Şekil 5.11c). MSDI'ın 30 ppm amonyak % 10-30-50-70 nem altındaki grafiklerinde, %30 nemden sonra akımda artma başlamış ve 50 nemde sonra akımdaki artış su moleküllerinden kaynaklanmıştır (Şekil 5.11d). Ölçümler sonunda alınan I/V spektrumu, ölçümlere başlamadan önceki spektrum ile benzerdir (Şekil 5.11e). Spektrumda önemli bir değışimin olmaması, MSDI yüzeyinden nemin uzaklaştığını göstermektedir. MSDI'ın nem tutma kapasitesinin, kararlılık ve tersinir özelliğinin film kalınlığı ile orantılı olduğu söylenebilir.



Şekil 5.11: MSDI cihazının sensör ölçümleri (+5V, 0.5 μm). (a) Ölçümler başlamadan önce I/V spektrumu, (b) %30 nem ve 90 ppm NH₃ altında, (c) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında, (d) % 10-30-50-70 nem ve 30 ppm NH₃ altında sensör spektrumları, (e) ölçümler bittikten sonra alınan I/V spektrumu.

0.5 μm alt tabaka kalınlığa sahip **18/LuPc₂** +5V gerilim, %30 bağıl nem ve amonyağa karşı bağıl duyarlılıkları (RR/%) Tablo 5.4’de verilmiştir. Farklı zamanlarda aralığında alınan 30 ve 60 ppm NH₃ altındaki duyarlılıklar yakın değerlerdir. Grafiklerden, film kalınlığı daha az olan MSDI’nın tersinir ve kararlı olduğu görülmektedir. Ancak, film kalınlığı azaldıkça bağıl duyarlılık azalmıştır. Film kalınlığı fazla olan MSDI’nın nem tutma kapasitesinin yüksek ve cihazın amonyağa olduğu gibi neme cevap vermesinden kaynaklanabilir.

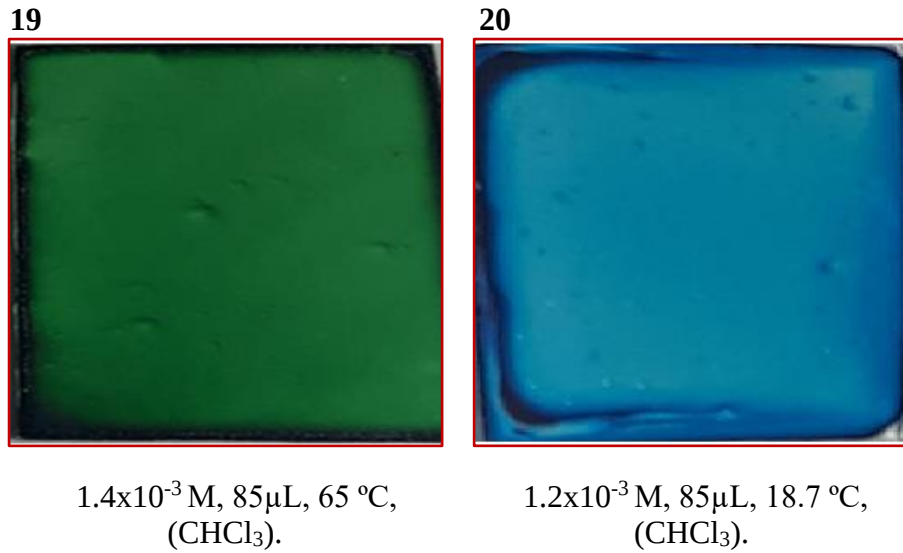
Tablo 5.4: **18/LuPc₂** MSDI sensör cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+5V, 0.5 µm).

NH ₃ / ppm	90	60	30	10	30	60
RR / %	-7.5	-6.3	-4.8	-2.4	-4.5	-5.9

5.2. 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyenin Elektriksel İletkenlik ve Sensör Ölçümleri

5.2.1 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyenin İnce Filmlerinin Hazırlanması

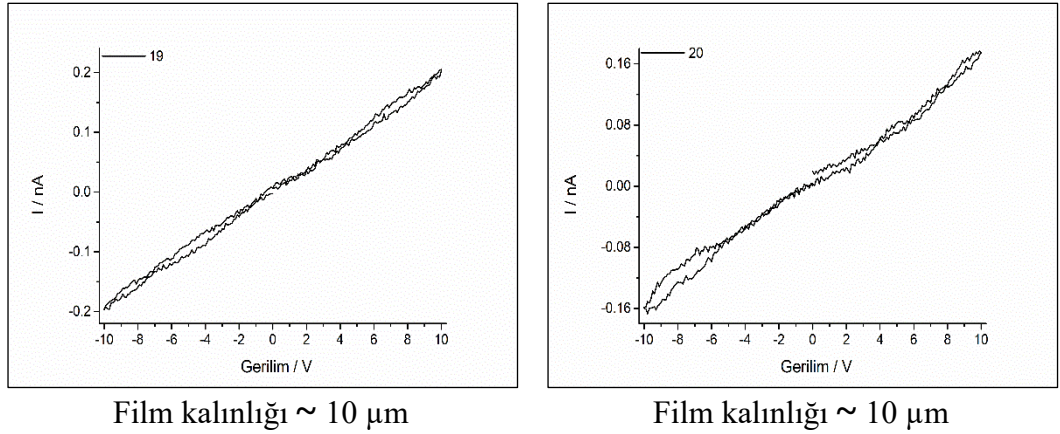
19 numaralı kompleksin ince filmi vakum etüvü içinde 65 °C hazırlanmıştır. Kompleksin 1.4×10^{-3} M derişimde ki çözeltisi 65 °C ısıtılmış ITO üzerine damlatıldı ve çözelti uzaklaştırılarak ince film elde edildi. **19** numaralı kompleksin filmi laboratuvar koşullarında ve çözücünün buharlaşma hızı yavaşlatılarak elde edilmiştir (Şekil 5.12). Homojenliği artırmak için ITO üzerinde hazırlanan filmler vakum etüvü içinde 65 °C düşük basınç altında 3 saat bekletilmiştir.



Şekil 5.12: **19** ve **20** nolu nikel ftalosiyenin filmlerinin görüntüleri, hazırlandığı koşul ve derişimler.

5.2.2. 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyaninlerin Elektriksel İletkenlikleri

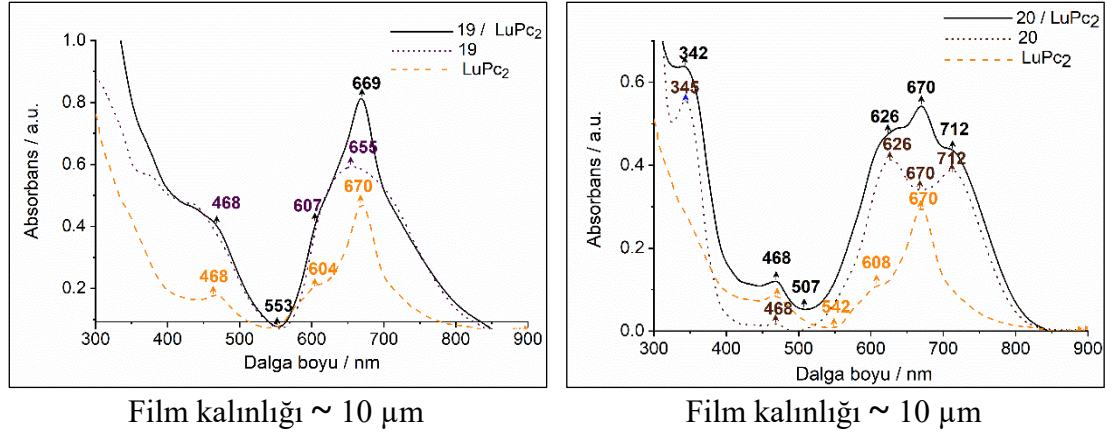
Elektron verici **19** ve elektron çekici **20** nikel ftalosiyaninlerin film kalınlıkları yaklaşık olarak aynı değere sahiptir ve elektriksel iletkenlikleri +10 V gerilim altında (Şekil 5.13) 2×10^{-10} A ile 2.5×10^{-10} A arasındadır. Ftalosiyaninler alt tabaka (DI) olarak kullanılmıştır.



Şekil 5.13: **19** ve **20** nolu simetrik nikel ftalosiyaninlerin elektriksel iletkenlikleri.

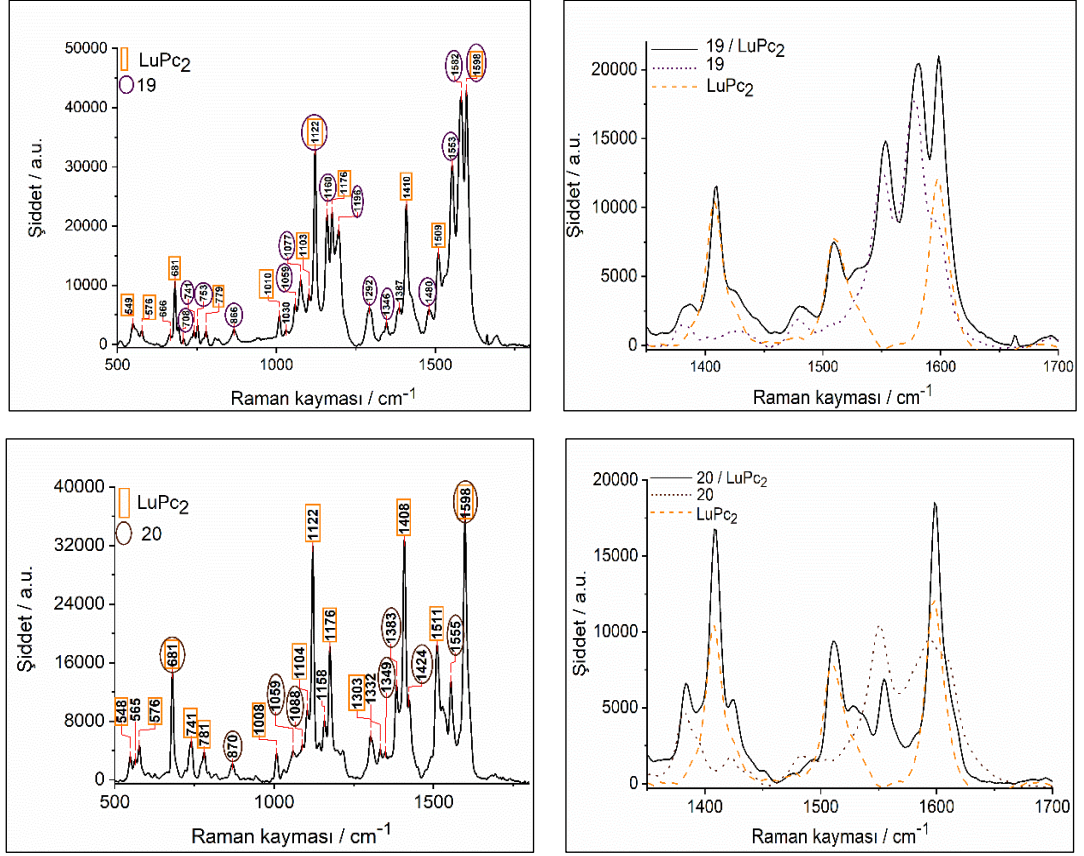
5.2.3. 19 ve 20 Numaralı Nikel Ftalosiyaninler/LuPc₂ (MSDI) Karakterizasyonu

19 numaralı ftalosiyaninin kloroform çözeltisinde içinde UV-vis spektrumunda Q-bandı 703 nm, ince film spektrumunda 665 nm maksimum absorpsiyon yapmıştır. Q -bandında maviye doğru kayma ftalosiyanin moleküllerinin katı halde moleküller arası H-tipi agregasyon [133] yaptığını göstermektedir. MSDI (19/LuPc₂) spektrumunda, ftalosiyaninin spektrumu iç içe geçmiş, LuPc₂ ait 669 ve 468 nm’de pikler görülmektedir. **20** numaralı nikel kompleksinin Q-bandı geniş ve ikiye ayrılmıştır. Spektrumlardaki Q-bandının geniş ve ikiye ayrılması, katı haldeki moleküler arası titreşim [134] ve karakteristik Davydov ayrılması [135] ile açıklanmıştır. MSDI (20/LuPc₂) spektrumunda, ftalosiyanine ait pikler 712, 626 ve 342 nm, LuPc₂ ait pikler 670 ve 468 nm’de görülmektedir. UV-vis spektrumları (Şekil 5.14) MSDI’da her iki ftalosiyanin varlığını göstermektedir.



Şekil 5.14: **19** ve **20** nolu simetrik nikel ftalosiyanınların UV-vis spektrumları (Katı). LuPc₂ (kesikli çizgi), ftalosiyanın (noktalı çizgi) ve MSDI (düz çizgi) ait UV-vis grafikleri.

1350-1700 cm^{-1} arasında alınan Raman spektrumlarında, alt tabaka ve üst tabakaya ait spektrumlar MSDI (ftalosiyanın/LuPc₂) spektrumlarında iç içe geçmiş biçimde görülmektedir. (**19, 20**)/LuPc₂ 500-1800 arasındaki Raman spektrumlarında, 1582, 1553-1555 cm^{-1} keskin pikler ve 1077-1088, 1059 cm^{-1} pikler alt tabaka ftalosiyanınlere aittir. 1509-1511, 1408-1410, 1176 cm^{-1} orta şiddetli pikler ve 1103-1104, 1008-1010, 779-781, 576, 549 cm^{-1} pikler üst tabakaya aittir. 1598, 1122 ve 681 cm^{-1} keskin pikler her iki tabakaya ait piklerdir (Şekil 5.15).



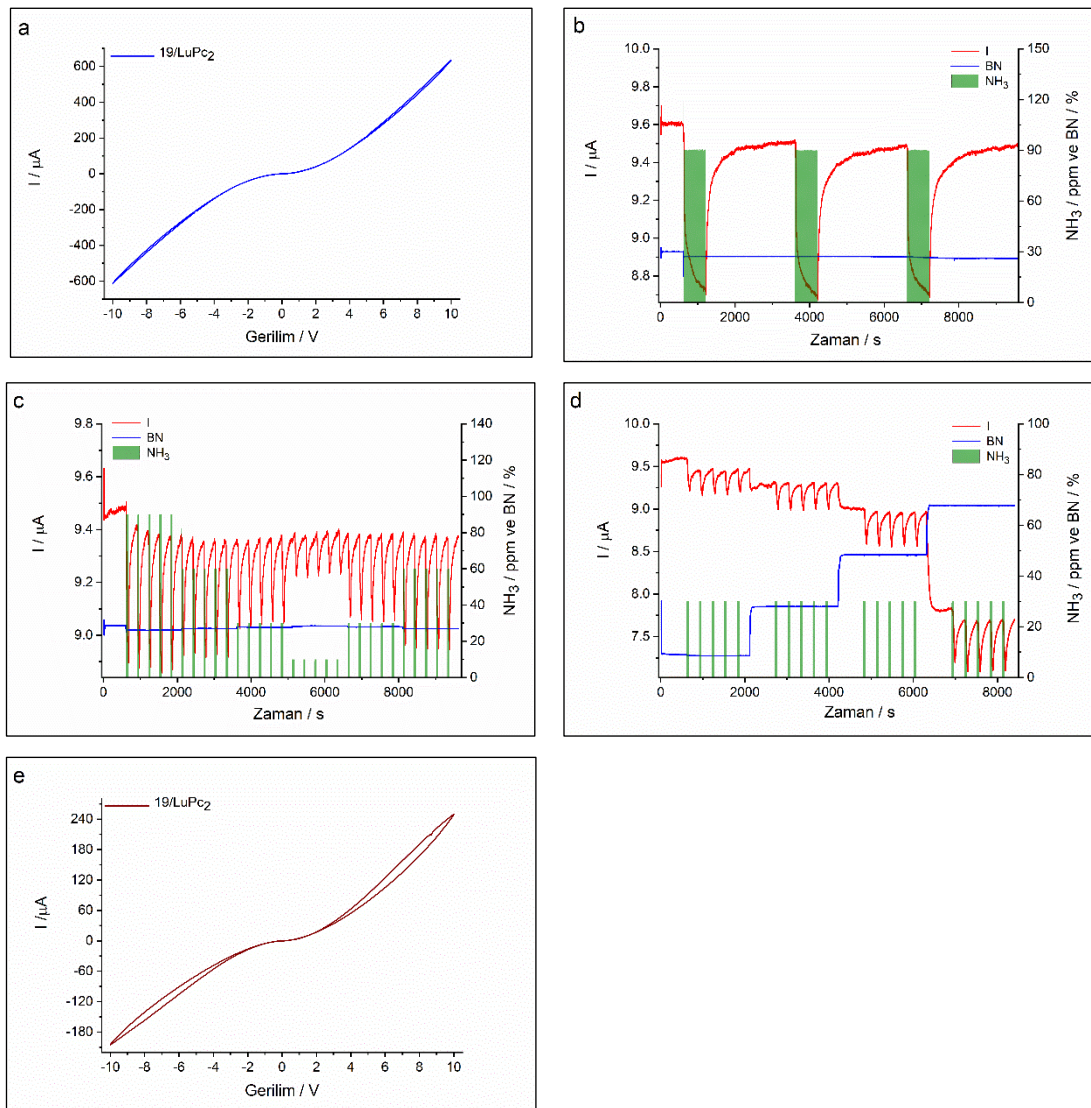
Şekil 5.15: **19** ve **20** nolu simetrik nikel ftalosiyenin Raman spektrumları (Katı). (Solda) 500-1800 cm^{-1} arası, LuPc_2 (dikdörtgen), ftalosiyenin (çember) ve her iki ftalosiyanine ait (Çember-dikdörtgen) pikler, (Sağda) 1350-1700 cm^{-1} arası, LuPc_2 (kesikli çizgi), ftalosiyenin (noktalı çizgi), MSDI (düz çizgi) spektrumlar.

5.2.4. Simetrik Nikel Ftalosiyeninler / LuPc_2 Sensör Ölçümleri

5.2.4.1. 19/ LuPc_2 Sensör Ölçümleri

Alt tabaka olarak 10 μm incelikte elektron verici ftalosiyenin **19** ve LuPc_2 kullanılarak hazırlanan **19/ LuPc_2** MSDI'nın +1V gerilim altında sensör ölçüm grafikleri Şekil 5.16 de verilmiştir. Simetrik olmayan doğrusal I-V spektrumu (Şekil 5.16a) yük transferinin alt tabakadan (DI) üst tabakaya (MS) doğru geçtiğini, amonyak salını boyunca akımın azalması (Şekil 5.16b) MSDI'nın p-tipi iletken özelliğe sahip olduğunu gösterir. Sabit %30 bağıl nem ve 10-90 ppm NH_3 derişimi altında, akım amonyak salını-bekletilme süresi ardından başlangıç (I_0) değerine geri dönmüştür. Akımdaki azalma miktarı amonyak derişimi ile orantılı olarak azaldığı için MSDI sensör cihazı tersinir ve kararlı davranış göstermiştir. (Şekil 5.16c). MSDI'nın 30 ppm amonyak % 10-30-50-70 nem altındaki grafiğinde, akımın

değeri her nem artışında azalmış, %70 nem altında doygunluk noktasına ulaştıktan sonra keskin bir azalma görülmüştür. Nem arttıkça MSDI'ın yüzeyine su molekülleri absorbe olması ve amonyak ile üst tabaka etkileşimin azalması akımın azalmasına neden olmuştur. Su molekülleri absorbe olduğu halde akım değerinin azalması, sensör cihazının suya karşı cevap vermemesi ile açıklanabilir (Şekil 5.16d). Ölçümler sonunda ölçülen akım değeri (250 μA) (Şekil 5.16e), başlangıç değerine göre (250 μA) azalma göstermiştir. MSDI'ın su tutması ve su ile etkileşimin oldukça az olduğunu gösterir.



Şekil 5.16: **19/LuPc₂** MSDI cihazının sensör ölçümleri (+1V, 10 μm) (a) Ölçümler başlamadan önce I/V spektrumu, (b) %30 nem ve 90 ppm NH_3 altında, (c) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH_3 altında, (d) % 10-30-50-70 nem ve 30 ppm NH_3 altında sensör spektrumları, (e) ölçümler bittikten sonra alınan I/V spektrumu.

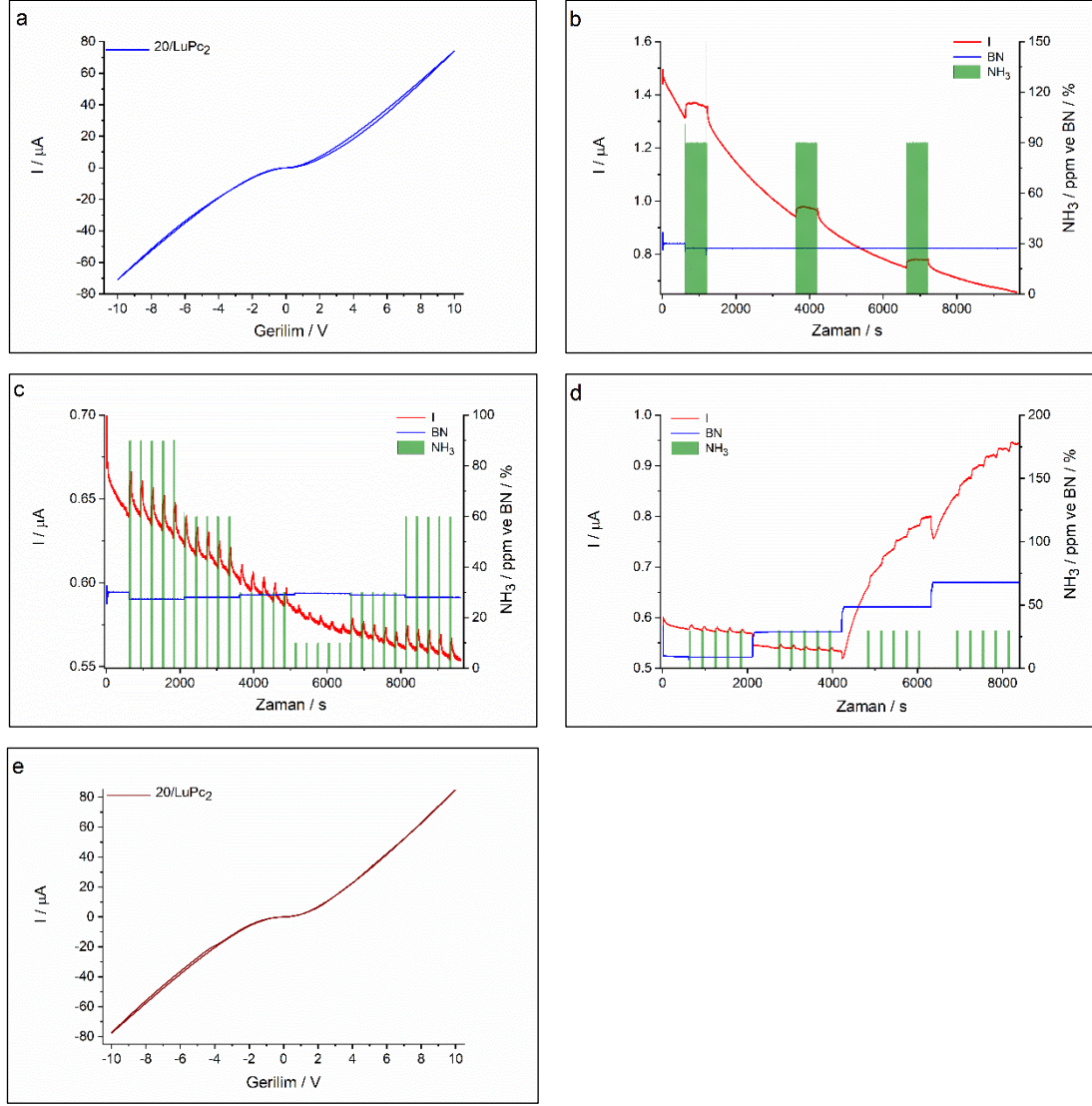
19/LuPc₂ +1V gerilim, %30 bağıl nem ve farklı amonyak derişimlerine karşı bağıl duyarlılıkları (RR/%) Tablo 5.5’de verilmiştir. MSDI’n amonyak derişimine bağılı olarak bağıl duyarlılığı artmıştır. Farklı zamanlarda 30 ve 60 ppm NH₃ altında hesaplanan bağıl duyarlılıklarının neredeyse aynı olması, MSDI’n tersinir ve kararlı olduğu göstermektedir.

Tablo 5.5: **19/LuPc₂** MSDI cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V, 10 μ m).

NH ₃ / ppm	90	60	30	10	30	60
RR / %	-5.4	-4.8	-3.6	-1.9	-3.5	-4.5

5.2.4.2. **20/LuPc₂** Sensör Ölçümleri

10 μ m incelikte elektron çekici ftalosiyanin **20** ve LuPc₂ kullanılarak hazırlanan **20/LuPc₂** MSDI’n +1V gerilim altında sensör ölçüm grafikleri Şekil 5.17 da verilmiştir. Simetrik olmayan doğrusal I-V spektrumu (Şekil 5.17a) yük transferinin yalıtkan özelliğe sahip alt tabakadan (DI) iletkenliğe daha fazla olan üst tabakaya (MS) doğru geçtiğini gösterir. Amonyak salınımı başlayınca akımın artması (Şekil 5.17b) MSDI’n n-tipi iletken özelliğe sahip olduğunu gösterir. Sabit %30 bağıl nem ve 10-90 ppm NH₃ derişimi altında, akım amonyak salınımı-bekletilme süresi sonrasında azalmıştır. Akımdaki değişim, amonyak derişiminden bağımsız olarak azalmıştır (Şekil 5.17c). Sabit 30 ppm amonyak altında %30 nemden sonra akımda keskin bir artış göstermiş ve %70 nem altında sensör cihazının n-tipi özelliğe p-tipi’ne dönüşmüştür. Bu değişim, MSDI ‘ın ambipolar özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. (Şekil 5.17d). Ölçümler sonunda ölçülen akım değeri (Şekil 5.17e), başlangıç değeri ile aynıdır. Akımın aynı değerde ve spektrumun şeklinde modifikasyon olmaması, ölçüm bittikten sonra MSDI yüzeyinden su ve amonyanın uzaklaştığı sonucuna varılabilir.



Şekil 5.17: **20/LuPc₂** MSDI cihazının sensör ölçümleri (+1V, 10 μm) (a) Ölçümler başlamadan önce I/V spektrumu, (b) %30 nem ve 90 ppm NH₃ altında, (c) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında, (d) % 10-30-50-70 nem ve 30 ppm NH₃ altında sensör spektrumları, (e) ölçümler bittikten sonra alınan I/V spektrumu.

20/LuPc₂ +1V gerilim, %30 bağıl nem ve farklı amonyak derişimlerine karşı bağıl duyarlılıkları (RR/%) Tablo 5.6'da verilmiştir. Elektron çekici gruplar içeren metal ftalosiyanınlerin n-tipi özellik gösterdiği ve amonyak'a karşı hassasiyetinin düşük olduğu literatürde çalışılmıştır [96, 136]. **20/LuPc₂** sensör cihazı, 19/LuPc₂ göre bağıl duyarlılığı daha azdır. 60 ve 30 ppm NH₃ altında, farklı zamanlarda hesaplanan bağıl duyarlılıkları birbirinden farklıdır. Amonyak derişine bağılı olarak akım artmıştır. MSDI amonyaka karşı duyarlı, ancak tersinir değildir.

Tablo 5.6: **20/LuPc₂** MSDI cihazının (+1V, 10 μ m) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V).

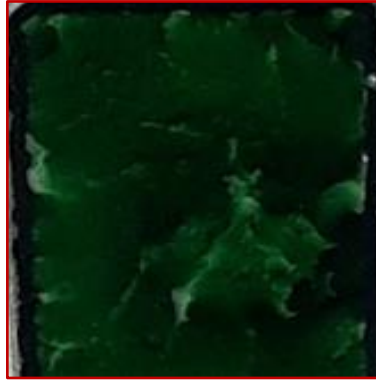
NH ₃ / ppm	90	60	30	10	30	60
RR / %	-3.8	-2.6	-2.05	-0.8	-1.6	-2.3

5.3. Asimetrik Nikel Ftalosiyenin (24) Elektriksel İletkenlik ve Sensör Özellikleri

5.3.1. Asimetrik Nikel Ftalosiyenin (24) İnce Filminin Hazırlanması

24 numaralı kompleks ultrasonik banyoda 20 dakika bekletilerek 1.3×10^{-3} M derişimde THF içinde çözeltisi hazırlanmıştır. Vakum etüvü içinde 30 °C ısıtılmış ITO üzerine 85 μ L ftalosiyenin çözeltisi damlatıldı. THF çözücüsü uzaklaştıktan sonra ince film elde edildi (Şekil 5.18). Homojenliği artırmak ve çözücüden tamamen kurtulmak için 3 saat 65 °C düşük basınç altında bekletilmiştir.

24



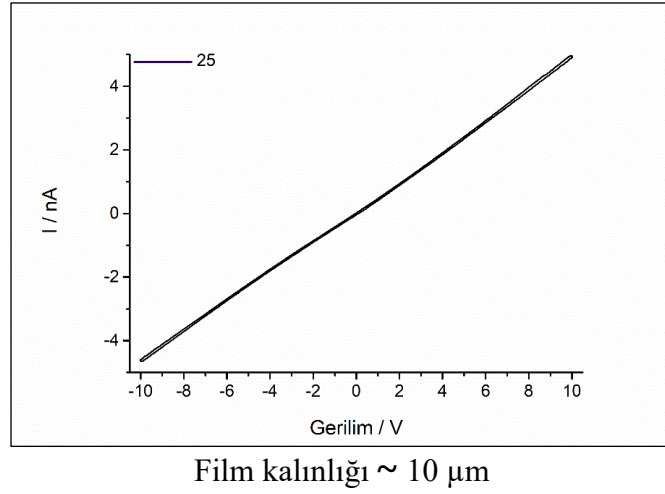
1.3×10^{-3} M, 85 μ L, 30 °C, (THF).

Şekil 5.18: **24** numaralı asimetrik nikel ftalosiyenin filmin görüntüsü, hazırlandığı koşul ve derişim.

5.3.2. Asimetrik Nikel Ftalosiyenin (24) Elektriksel İletkenliği

Karboksilik grup içeren asimetrik ftalosiyenin **24**'ün elektriksel iletkenliği (Şekil 5.19) +10 V gerilim altında 5×10^{-9} A olarak ölçülmüştür. Karboksilik grup içeren ftalosiyenin elektriksel iletkenliği asimetrik nikel ftalosiyenlere (**19** ve **20**)

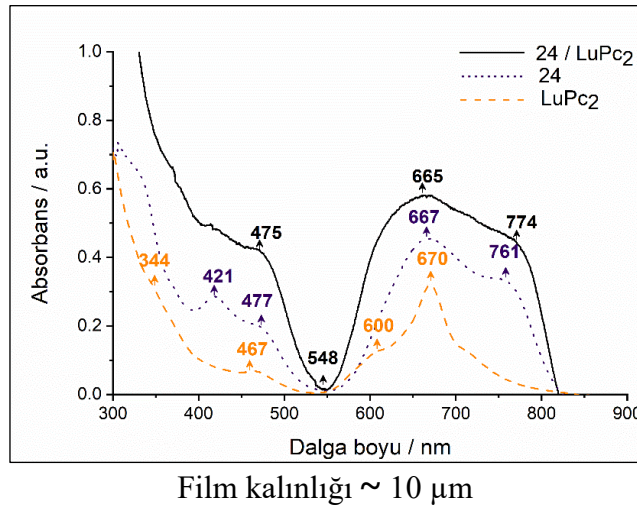
göre 20 ile 25 kat arasında daha fazladır. Bu sonuç COOH gruplarının ITO ile etkileştiğini ve elektriksel iletkenliği artırdığını göstermiştir.



Şekil 5.19: **24** numaralı asimetrik nikel ftalosiyanınin elektriksel iletkenliği.

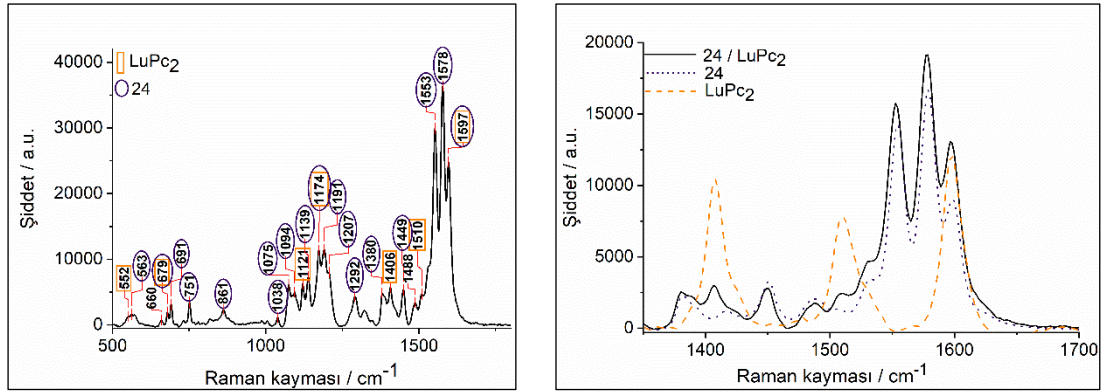
5.3.3. **24/LuPc₂ (MSDI) Karakterizasyonu**

Ftalosiyanın **24** THF çözeltisi içinde UV-vis spektrumunda Q-bandı 691 nm’de maksimum absorpsiyon yapmıştır. Katı halde ince filmin spektrumu moleküler arası düzenlenme ve titreşimler nedeniyle 665 ve 774 nm arasında geniş spektrum olarak görülmektedir (Şekil 5.20). MSDI (20/LuPc₂) spektrumunda 665 ve 475 nm’de her iki tabakaya ait ve 774 nm’de alt tabakaya pik görülmektedir.



Şekil 5.20: **LuPc₂** (kesikli çizgi), **24** (noktalı çizgi) ve MSDI (düz çizgi) ait UV-vis grafikleri.

1350-1700 cm^{-1} arasında kaydedilen spektrumlarda 1550-1600 cm^{-1} arasında alt tabakaya ait 2 spektrum ve üst tabakaya ait bir spektrum MSDI spektrumunda gözlenmektedir. **24/LuPc₂** 500-1800 arasındaki Raman spektrumlarında, 1578, 1553 cm^{-1} keskin pikler, 1207, 1191, 1139, 1094 cm^{-1} orta şiddetli pikler ve 1449, 1292, 861, 751, 691, 563 cm^{-1} zayıf pikler alt tabaka ftalosiyanine aittir. 1510, 1406, 1121 cm^{-1} orta şiddetli pikler ve 679 cm^{-1} zayıf pik üst tabakaya aittir. 1597 ve 1174 cm^{-1} keskin pikler ve 679 cm^{-1} zayıf pik her iki tabakaya ait piklerdir (Şekil 5.21).



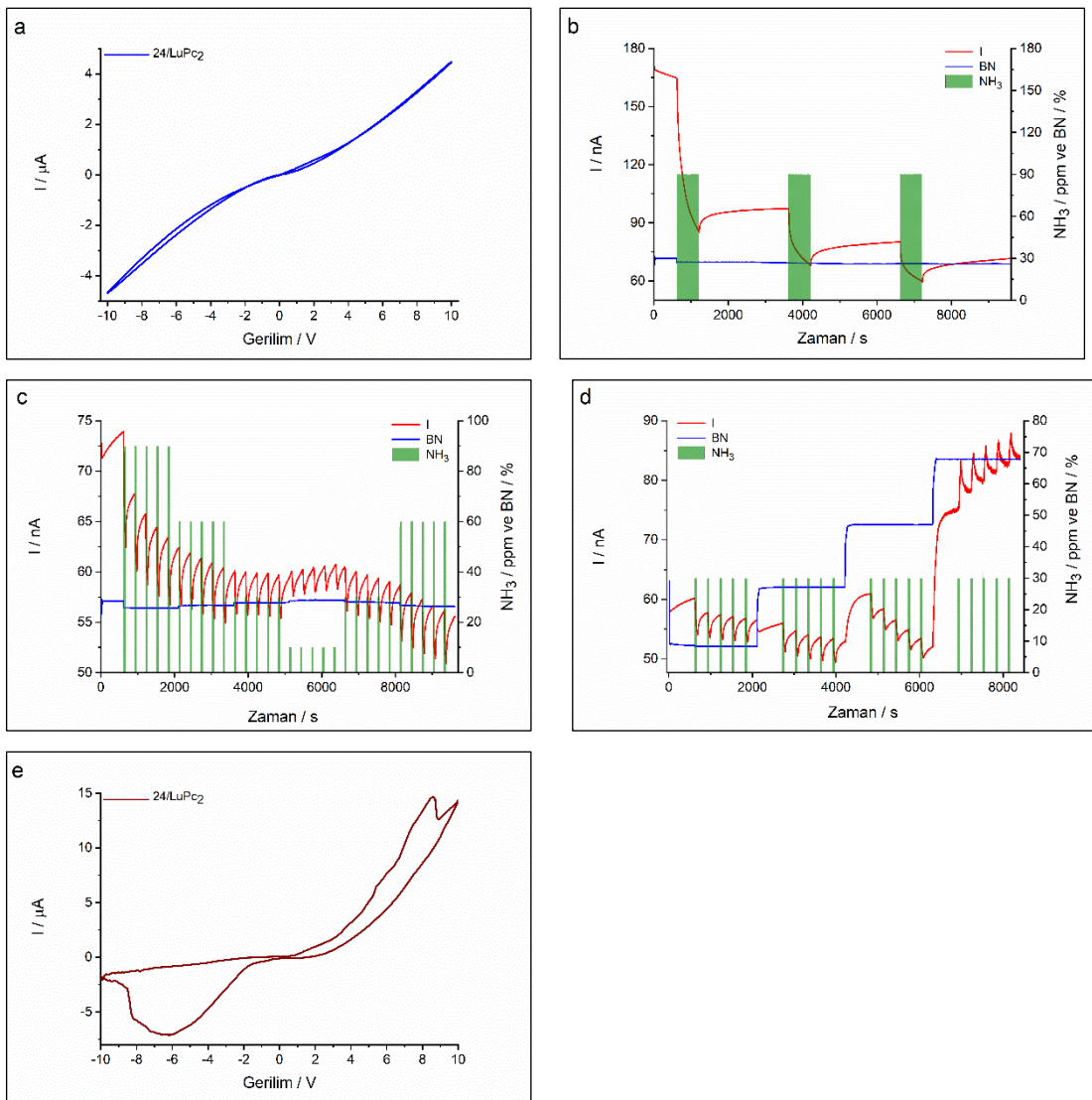
Şekil 5.21: **24** nolu asimetrik nikel ftalosiyaninin Raman spektrumu (Katı). (Solda) 500-1800 cm^{-1} arası, LuPc₂ (dikdörtgen), ftalosiyanin (çember) ve her iki ftalosiyanine ait (Çember-dikdörtgen) pikler, (Sağda) 1350-1700 cm^{-1} arası, LuPc₂ (kesikli çizgi), ftalosiyanin (noktalı çizgi), MSDI (düz çizgi) spektrumlar.

MSDI'ların hazırlanmasında kullanılan ftalosiyaninlere benzer moleküllerin Raman spektrumları literatürde [137] açıklanmıştır. Literatürde verilen değerlere benzer şekilde, 500-700 cm^{-1} arasındaki pikler ftalosiyanin esnemelerine, 1123 ve 1175 cm^{-1} 'de pikler C-H gerilmeleri, 1331 cm^{-1} 'deki pirol ve benzen C=C gerilmesine aittir. 1408 cm^{-1} 'de izoindoline gerilmesi, 1513 cm^{-1} 'de pirol ve aza gerilmesi ve 1583, 1596, 1601 cm^{-1} 'deki benzen gerilmelerine aittir. UV-vis ve Raman spektrumları MSDI'da her iki ftalosiyanin varlığını desteklemektedir.

5.3.4. **24/LuPc₂ Sensör Ölçümleri**

Asimetrik AB₃ tipi karboksilik grup içeren nikel ftalosiyaninin 10 μm incelikte **24/LuPc₂** MSDI gas sensör cihazının +1V gerilim altında amonyağa karşı davranışı Şekil 5.22'de verilmiştir.

I-V spektrumunda (Şekil 5.22a) alt tabakadan üst tabakaya doğru yük transferi olmuştur. Amonyak salınımı sırasında akımın artması (Şekil 5.22b) MSDI'ın n-tipi iletken özelliğe sahip olduğunu gösterir. Sabit %30 bağıl nem ve değişen 10-90 ppm NH_3 derişimi altında (Şekil 5.22c), akımın büyüklüğünde zamana bağlı olarak alçalma gerçekleşmiştir. Alçalma miktarındaki değişim çok fazla olmaması, MSDI'ın %30 bağıl nem altında kararlı ve tersinir olduğunu göstermektedir. Sabit 30 ppm amonyak ve değişen %10-30-50-70 nem altında (Şekil 5.22d) alınan spektrumunda, gaz sensör cihazının %10-30 nem altında kararlı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.22: 24/LuPc2 MSDI cihazının sensör ölçümleri (+1V, 10 μm) (a) Ölçümler başlamadan önce I/V spektrumu, (b) %30 nem ve 90 ppm NH_3 altında, (c) %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH_3 altında, (d) % 10-30-50-70 nem ve 30 ppm NH_3 altında sensör spektrumları, (e) ölçümler bittikten sonra alınan I/V spektrumu.

%30 nemden sonra MSDI yüzeyinde su tutulmaya başlamış ve %50 nemden sonra sensör cihazının yüzeyi neme doygun hale gelmiştir. %50 bağıl nemden sonra MSDI p-tipi özellikten n-tipi yük taşıyıcı özelliğe dönüşmüştür. Bu değişim, MSDI 'ın ambipolar özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ölçümler sonunda alınan I/V grafiğinde (Şekil 5.22e) spektrumun şekli değişmiş ve akımın değeri artmıştır. Spektrumdaki değişikliğin nedeni MSDI yüzeyinde su tutulması ve elektrokimyasal tepkimeler olmasıdır.

24/LuPc₂ +1V gerilim, %30 bağıl nem ve amonyağa karşı bağıl duyarlılıkları (RR/%) Tablo 5.7'de verilmiştir. Farklı zamanlarda alınan 30 ve 60 ppm NH₃ altındaki duyarlılıkları birbirine oldukça yakındır. **24/LuPc₂** MSDI cihazı, simetrik nikel ftalosiyeninlerden (**19** ve **20**) elde edilen MSDI'lar ile karşılaştırıldığında, amonyağa karşı bağıl duyarlılığı daha fazladır. Ftalosiyenin **24** yapısındaki polar grupların ITO ile etkileşimi arttırmış ve MSDI'ın iletkenlik özelliğini değiştirmiştir.

Tablo 5.7: **24/LuPc₂** MSDI cihazının %30 nem ve 90-60-30-10-30-60 ppm NH₃ altında % bağıl duyarlılık (RR/%) değerleri (+1V).

NH ₃ / ppm	90	60	30	10	30	60
RR / %	-10	-9.1	-7.3	-4.1	-7.2	-9.4

6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER

Tez çalışması sırasında maddelerin sentezi, saflaştırılması ve analizleri için kullanılan kimyasal maddelerin listesi Tablo 6.1, kullanılan cihazlar Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar

Adı	Üretici Firma	Katalog /Cas No
Trietilamin	Merck	8.08552
DMF	Merck	1.03053
Etil asetat	Teknik	
Ksilen	Merck	108-38-3
THF	Merck	1.08114
1-Hekzantiyol	Merck	111-31-9
Etilen glikol	Merck	107-21-1
Tiyonil klorür	Fluka	88952
n-Hekzan	Teknik	110-54-3
Etanol	Teknik	64-17-5
2-Metil-2-propantiyol	Merck	75-66-1
Pentanol	Merck	76930
Sodyum azit	Merck	1.06688
4,5-dikloroftalik asit	Sigma-Aldrich	56962-08-4
Asetik Asit	Sigma-Aldrich	64-19-7
Hidrojen Peroksit	Sigma-Aldrich	7722-84-1
Na ₂ SO ₄	Merck	1.06645
K ₂ CO ₃	Merck	1.04928
Silikajel 60 (0.063-0.200)	Merck	1.07734
FeCl ₂	Sigma-Aldrich	7758-94-3
NiCl ₂	Fluka	72247
Zn(OAc) ₂	Sigma-Aldrich	5970-45-6
1,2-diklorobenzen	Merck	95-50-1

Tablo 6.1: Devam.

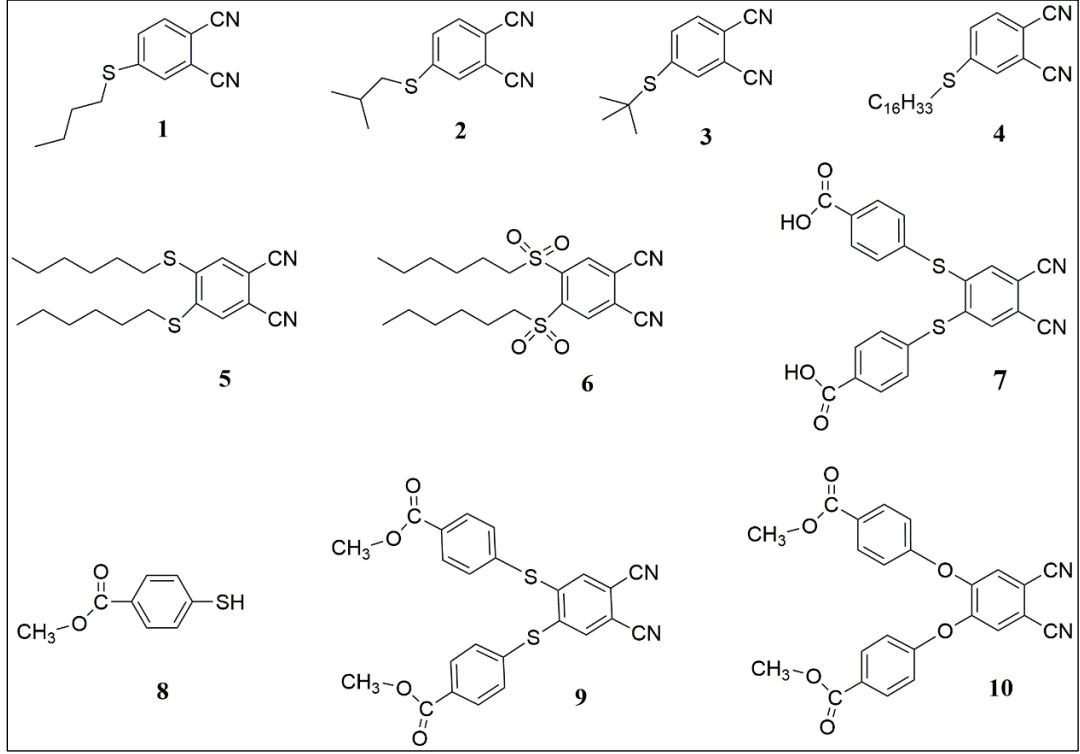
2-Metil-1-propantiyol	Merck	513-44-0
1-bütantiyol	Merck	109-79-5
1-Hekzadekantiyol	Merck	111-31-9
4-merkaptobenzoik asit	Sigma-Aldrich	1074-36-78
Metil-4-hidroksibenzoat	Merck	99-76-3
Sodyum hidroksit	Merck	1310-73-2

Tablo 6.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

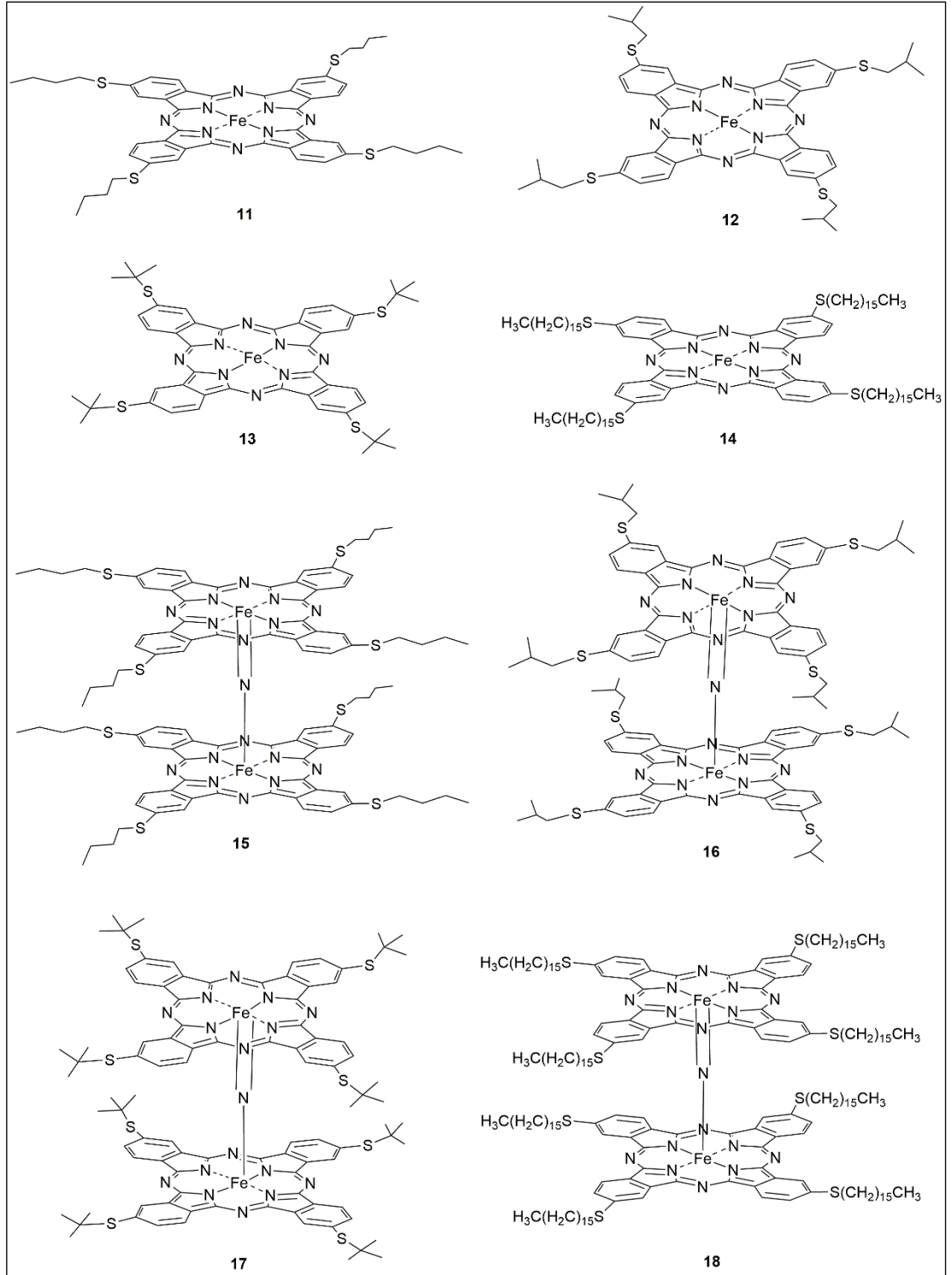
Cihazın Adı	Cihazın Modeli	Cihazın Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	BioCote	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-vis Spektrofotometresi	Schimadzu 2101 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
Termal Buharlaştırıcı	Univex 250 (Oerlikon ,Germany)	Burgundy Üniversitesi
Potansiyostat/galvanostat	PGSTAT302 N (Metrohm)	Burgundy Üniversitesi
UV-visible Diode Array Spectrometer	KINSPEC II/MMS-16 VIS, BIOLOGIC	Burgundy Üniversitesi
Raman Spektrofotometresi	Renishaw inVia Raman (473 nm Lazer Mikroskop)	Burgundy Üniversitesi
Elektron Spin Rezonans spektrofotometresi	Bruker ESP 300E	Gebze Teknik Üniversitesi

7. DENEYSEL KISIM VE SPEKTRUMLAR

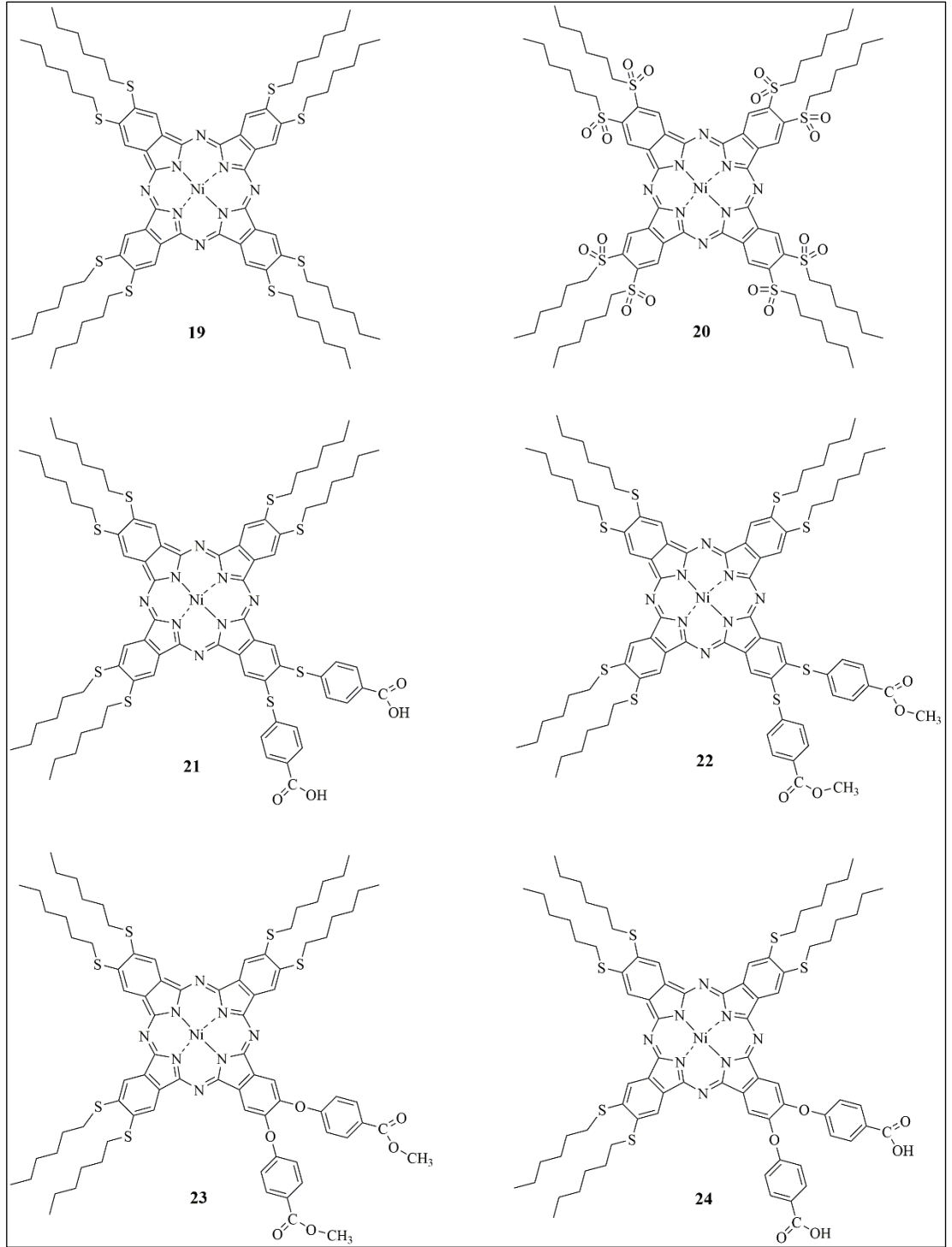
7.1. Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Numaralandırılması



Şekil 7.1: Tez kapsamında sentezlenen ftalonitril ve ftalonitril başlangıç maddelerinin numaralandırılması.



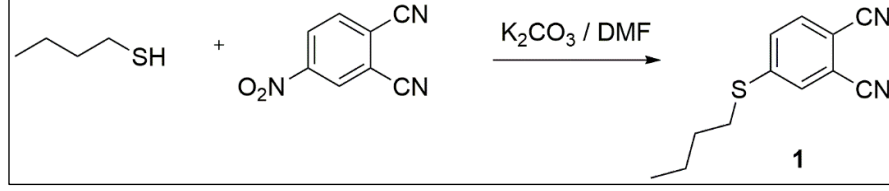
Şekil 7.2: Tez kapsamında sentezlenen monomer ve μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin numaralandırılması.



Şekil 7.3: Tez kapsamında sentezlenen nikel ftalosiyeninlerin numaralandırılması.

7.2. Sentez ve Spektrumlar

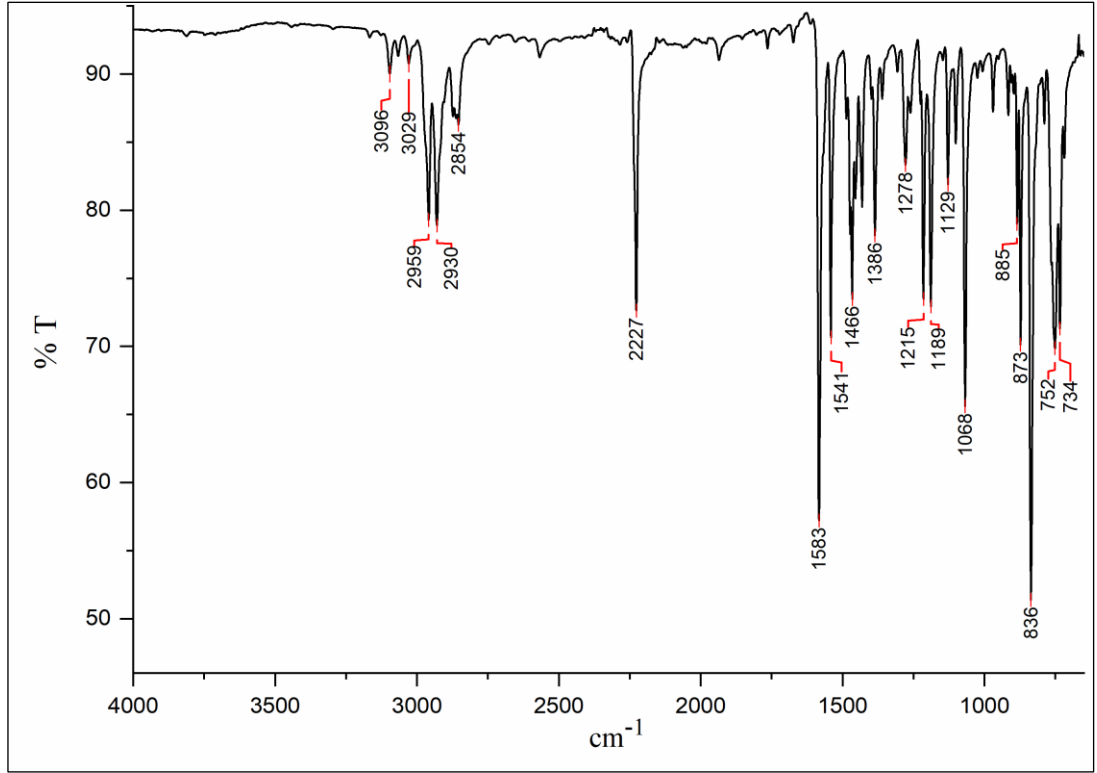
7.2.1. 4-(*n*-bütiltiyo)ftalonitril (**1**) Sentezi



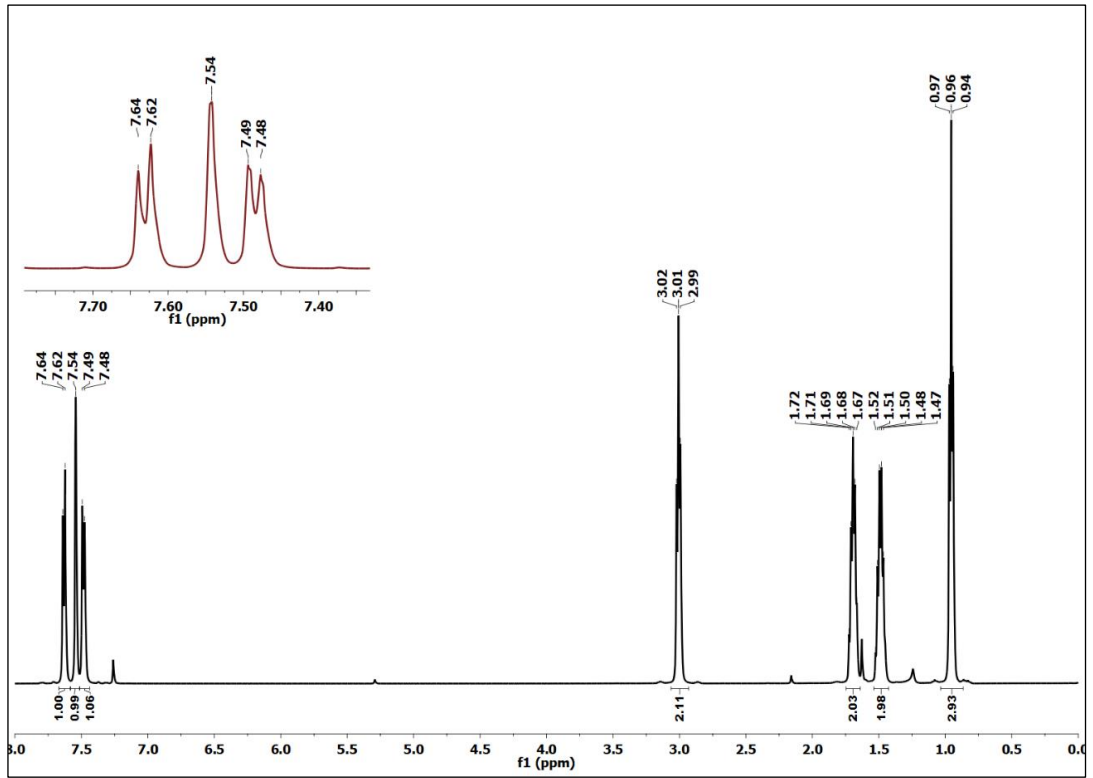
Şekil 7.4: **1** numaralı bileşiğin sentezi.

4-nitroftalonitril (5 g, 0,029 mol), 1-bütantiyol (3.125 g, 3.72 mL, 0,035 mol) 60 mL DMF içinde 50°C çözüldükten sonra K₂CO₃ (19 g, 0,140 mol) eklendi. Tepkime 2 gün karıştırıldıktan sonra suya döküldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfat ilave edilerek kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi kullanılarak hekzan: DCM (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Verim: %72 (4.5 g).

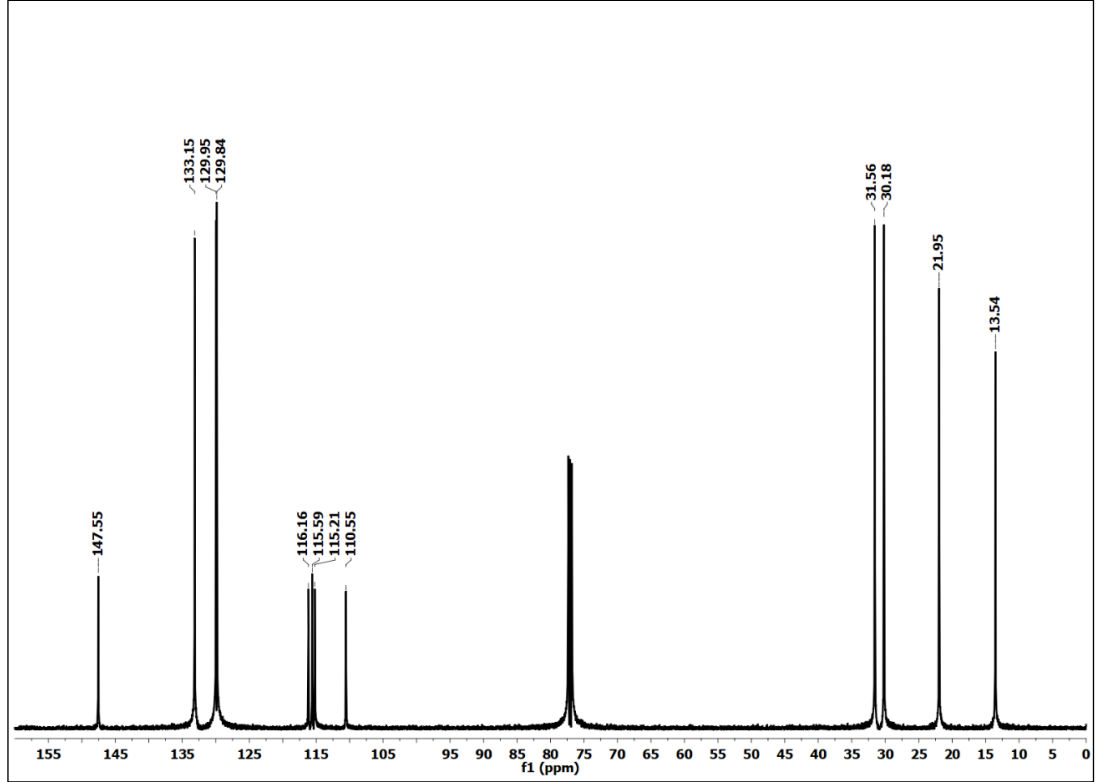
- **C₁₂H₁₂N₂S, MA:** 216.072
- **Erime Noktası:** 70-71°C
- **FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹):** 3096 (Ar-H), 2959, 2930, 2854 (Alifatik-H), 2227 (C≡N), 1583, 1541, 1446, 1386, 1728, 1215, 1189, 1068, 855, 873, 836, 752, 734.
- **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 7.64-7.62 (1H, d, Ar-H), 7.54 (1H, s, Ar-H), 7.49-7.48 (1H, d, Ar-H) 3.02-2.99 (2H, t, -CH₂), 1.72-1.67 (2H, m, -CH₂), 1.52-1.47 (2H, m, -CH₂), 0.97-0.94 (3H, t, -CH₃).
- **¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 13.98, 22.35, 22.38, 27.94, 31.12, 57.23, 113.23, 121.25, 137,60, 144.51.



Şekil 7.5: **1** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

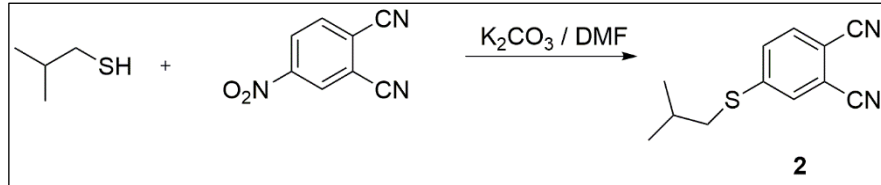


Şekil 7.6: **1** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 7.7: 1 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

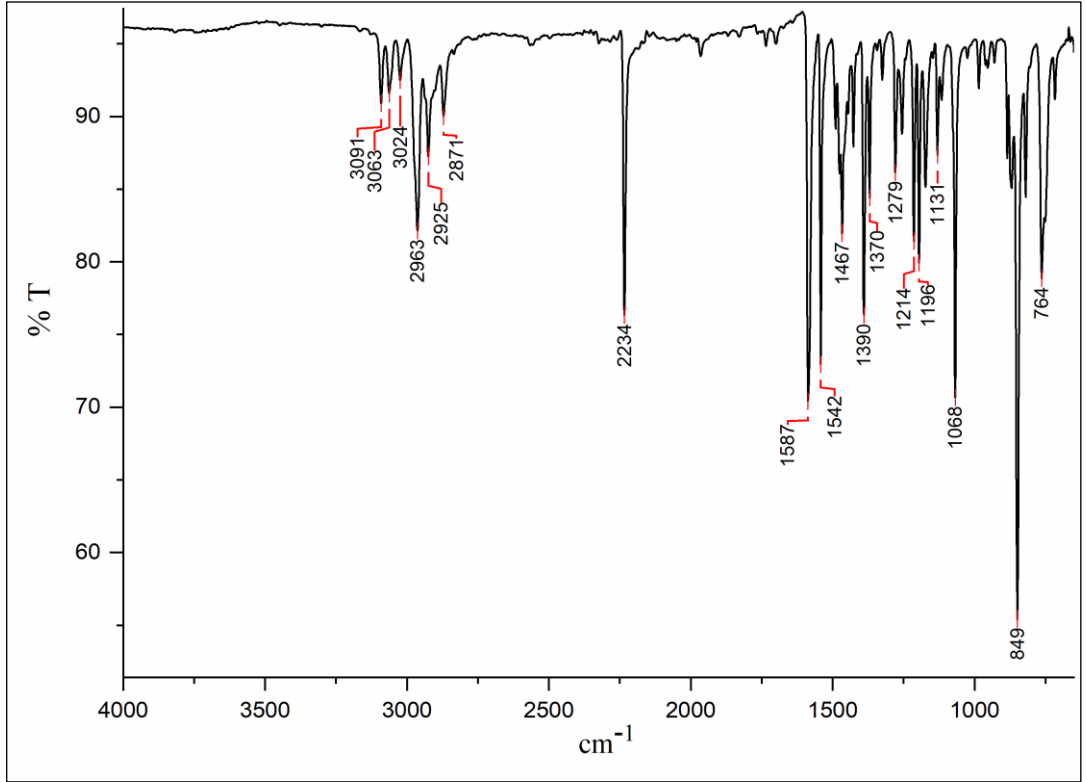
7.2.2. 4-(izo-bütildiyo)ftalonitril (2) Sentezi



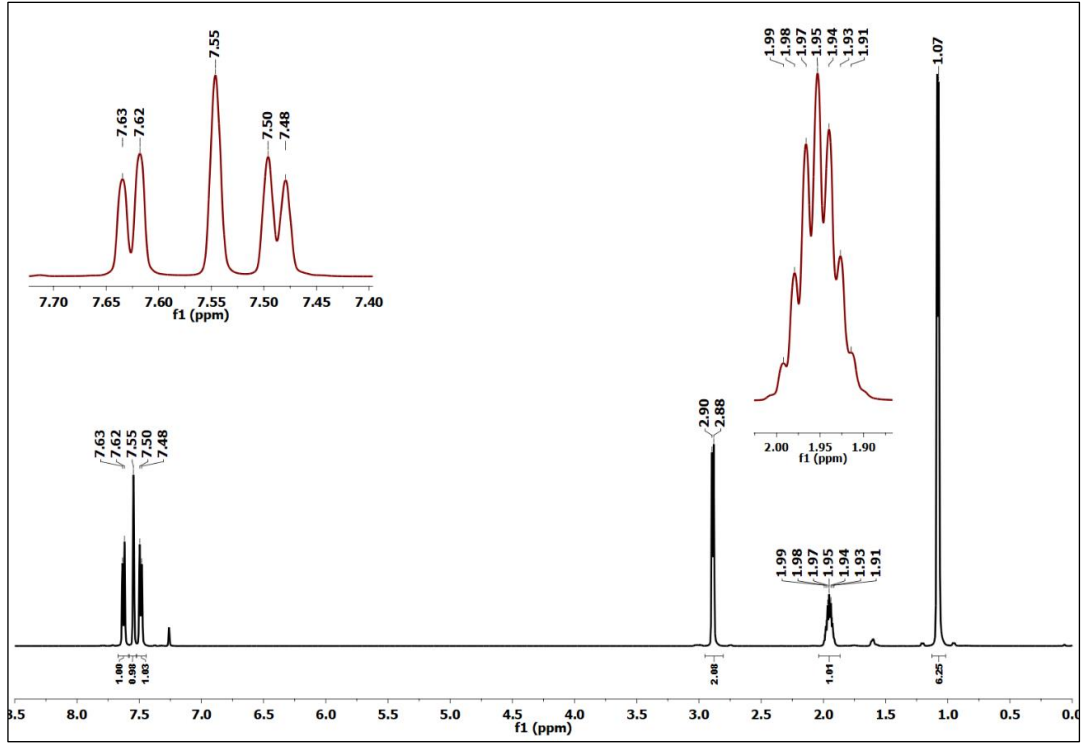
Şekil 7.8: 2 numaralı bileşiğin sentezi.

4-nitroftalonitril (5,53 g, 0,0319 mol), 1-izobütantiyol (3.45 g, 4.12 mL, 0,0383 mol) 80 mL DMF içinde 50 °C çözüldükten sonra K₂CO₃ (44 g, 0,319 mol) eklendi. Tepkime 2 gün karıştırıldıktan sonra suya döküldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfat ilave edilerek kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi kullanılarak hekzan: DCM (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Verim: %87 (6 g).

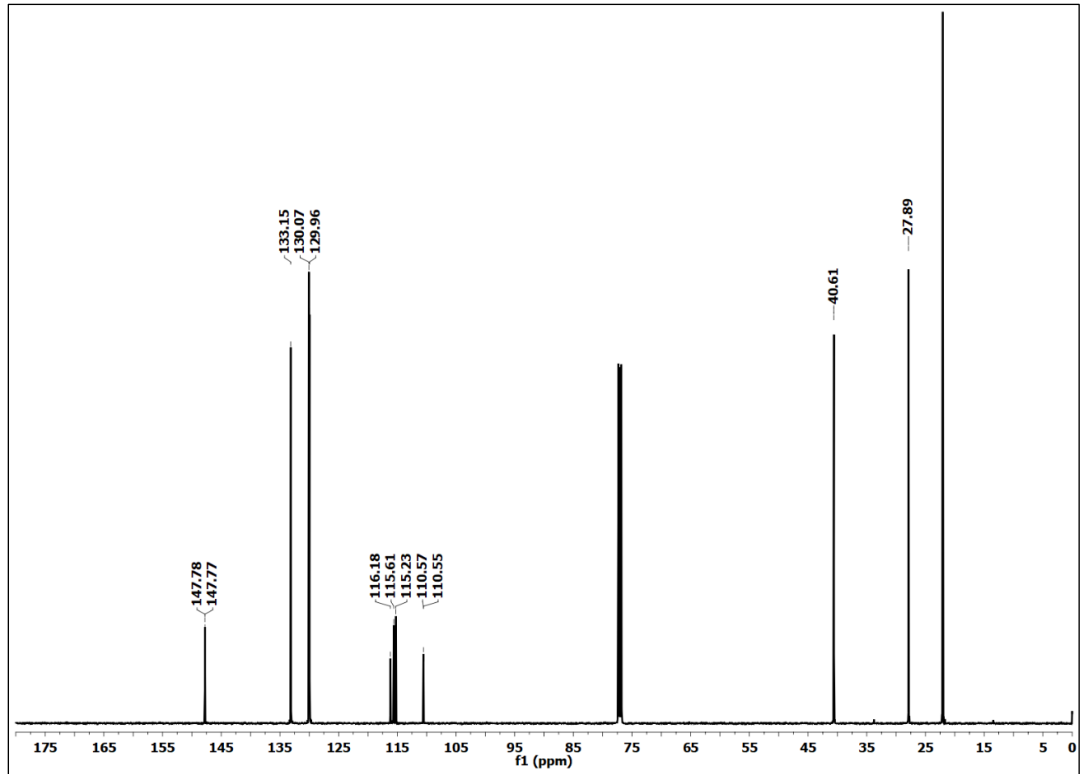
- **C₁₂H₁₂N₂S, MA:** 216.072
- **Erime Noktası:** 85-86°C
- **FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹):** 3091, 3063, 3024 (Ar-H), 2963, 2952, 2871 (Alifatik-H), 2234 (C≡N), 1587, 1542, 1467, 1390, 1370, 1279, 1214, 1196, 1068, 849, 764.
- **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 7.63-7.62 (1H, d, Ar-H), 7.55 (1H, s, Ar-H), 7.50-7.48 (1H, d, Ar-H), 2.90-2.88 (2H, d, -CH₂), 1.99-1.91 (1H, m, -CH), 1.09-1.07 (6H, d, -CH₃).
- **¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 22.14, 27.98, 40.70, 110.66, 115.32, 115.70, 116.27, 130.05, 130.16, 133.24, 147.87.



Şekil 7.9: 2 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

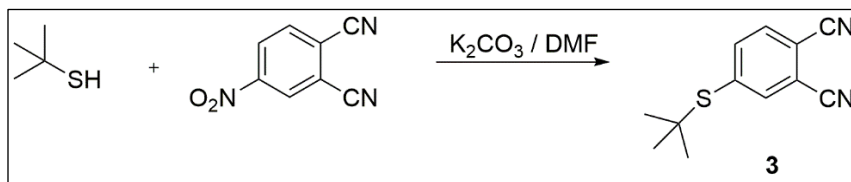


Şekil 7.10: 2 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 7.11: 2 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

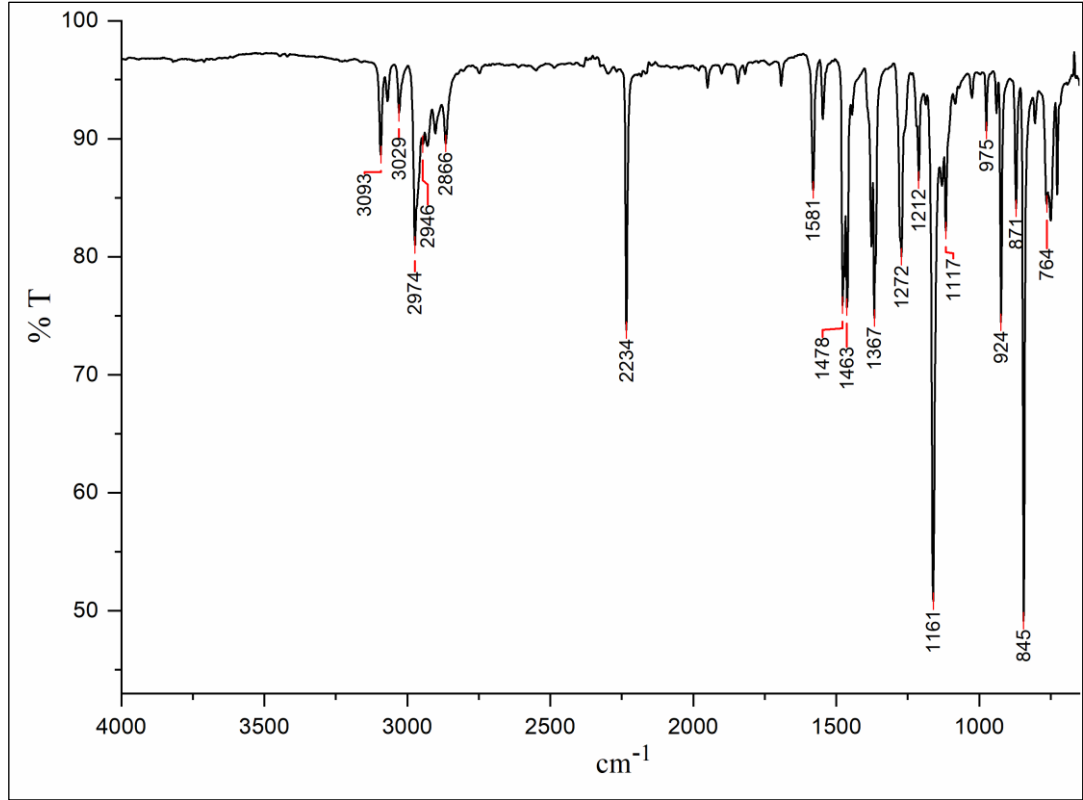
7.2.3. 4-(*tert*-bütiltiyo)ftalonitril (3) sentezi



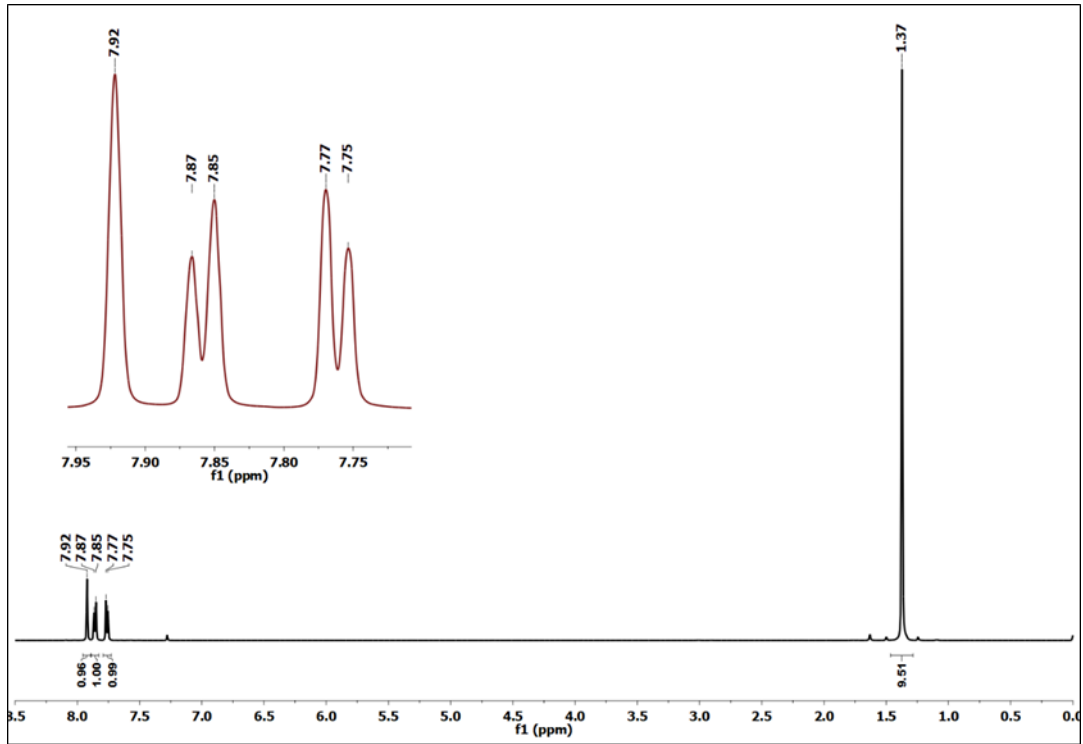
Şekil 7.12: 3 numaralı bileşiğin sentezi.

4-nitroftalonitril (5.29 g, 0,031 mol), *tert*-bütiltiyol (3.31 g, 0.037 mol) 70 mL DMF içinde 40 °C çözüldükten sonra K₂CO₃ (42 g, 0, 305 mol) eklendi. Tepkime 2 gün karıştırıldıktan sonra buz-su karışımına döküldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfat ilave edilerek kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi kullanılarak hekzan: DCM (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Verim: %91 (6 g).

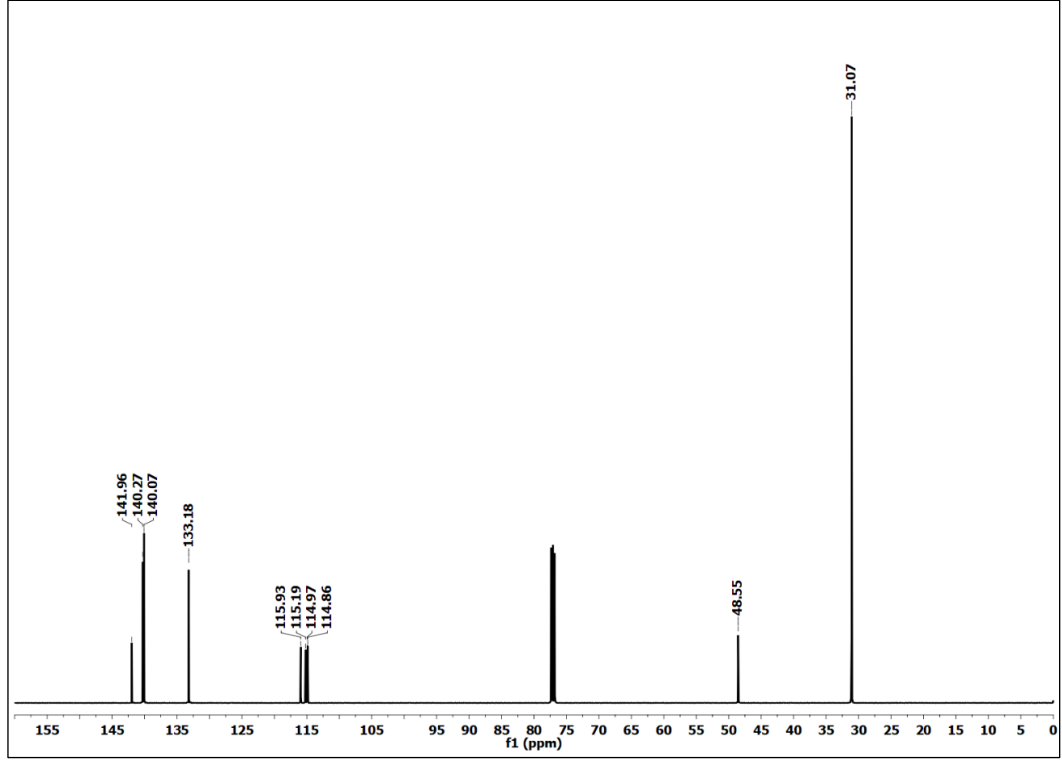
- C₁₂H₁₂N₂S, MA: 216.072
- Erime Noktası: 63-64°C
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹): 3093, 3029, (Ar-H), 2974, 2946, 2866 (Alifatik-H), 2234 (C≡N), 1581, 1478, 1463, 1367, 1272, 1212, 1161, 1117, 975, 924, 845, 764.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 7.90 (1H, s, Ar-H), 7.85-7.83 (1H, d, Ar-H), 7.75-7.74 (1H, d, Ar-H), 1.36 (9H, s, -CH₃).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 31.15, 48.63, 114.94, 115.05, 115.27, 116.01, 133.26, 140.15, 140.35, 142.04.



Şekil 7.13: **3** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

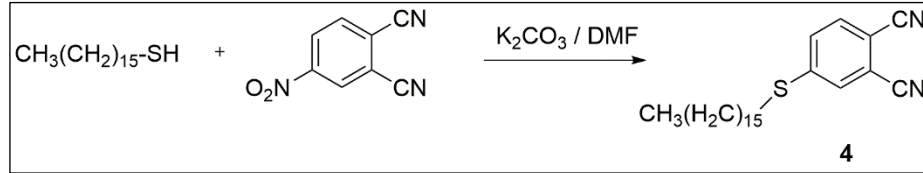


Şekil 7.14: **3** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 7.15: 3 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

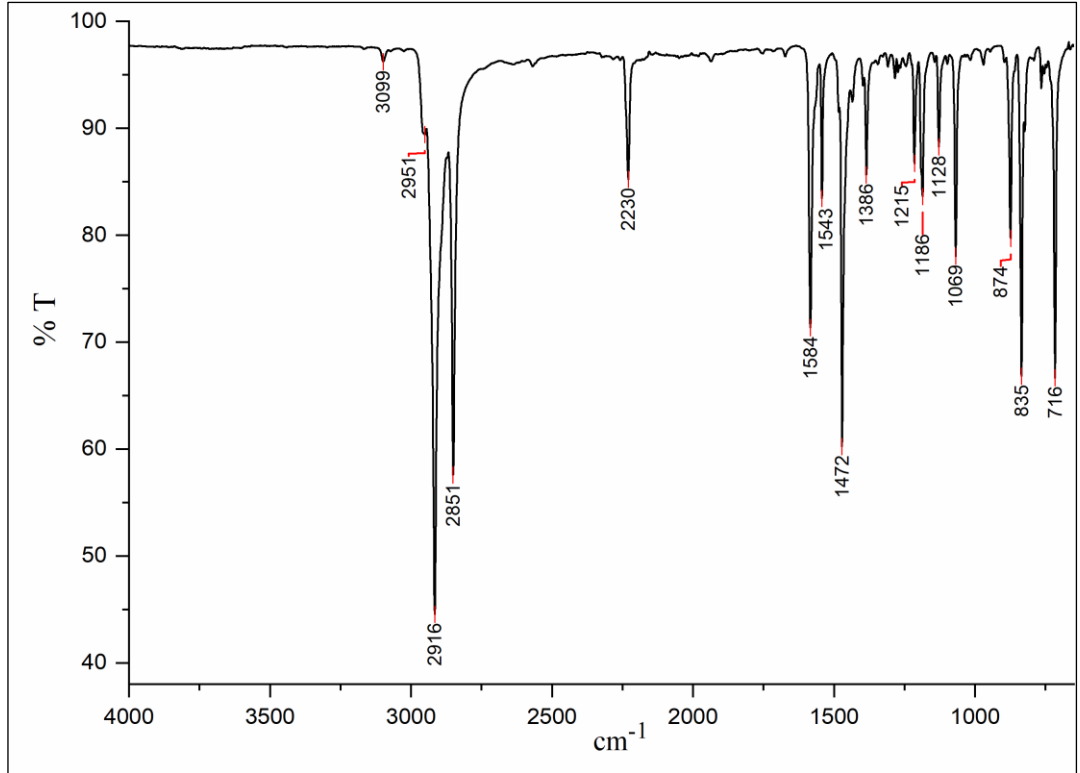
7.2.4. 4-(*n*-hekzadesiltiy)ftalonitril (4) Sentezi



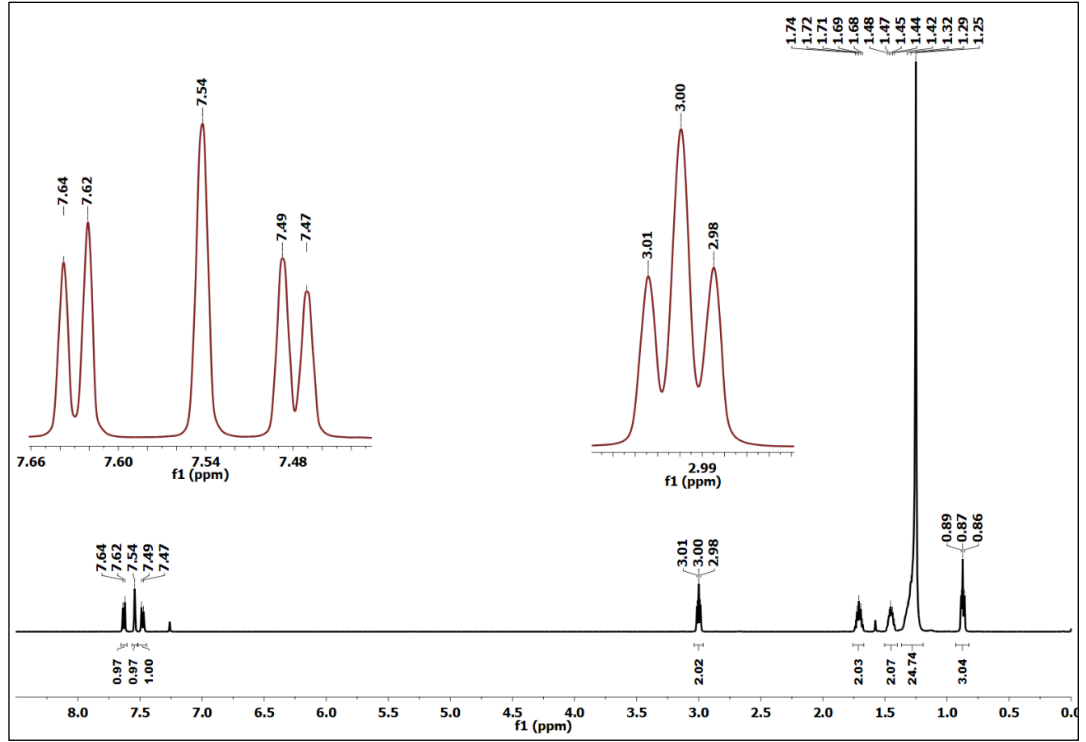
Şekil 7.16: 4 numaralı bileşiğin sentezi.

4-nitroftalonitril (3.13 g, 0,029 mol), hekzadesiltiyol (5.9 g, 0.022 mol) 50 mL DMF içinde 40 °C çözüldükten sonra K_2CO_3 (24.9 g, 0,18 mol) ilave edildi. Tepkime 1 gün karıştırıldıktan sonra buz-su karışımına döküldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi kullanılarak hekzan: DCM (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Verim: %80 (5.6 g).

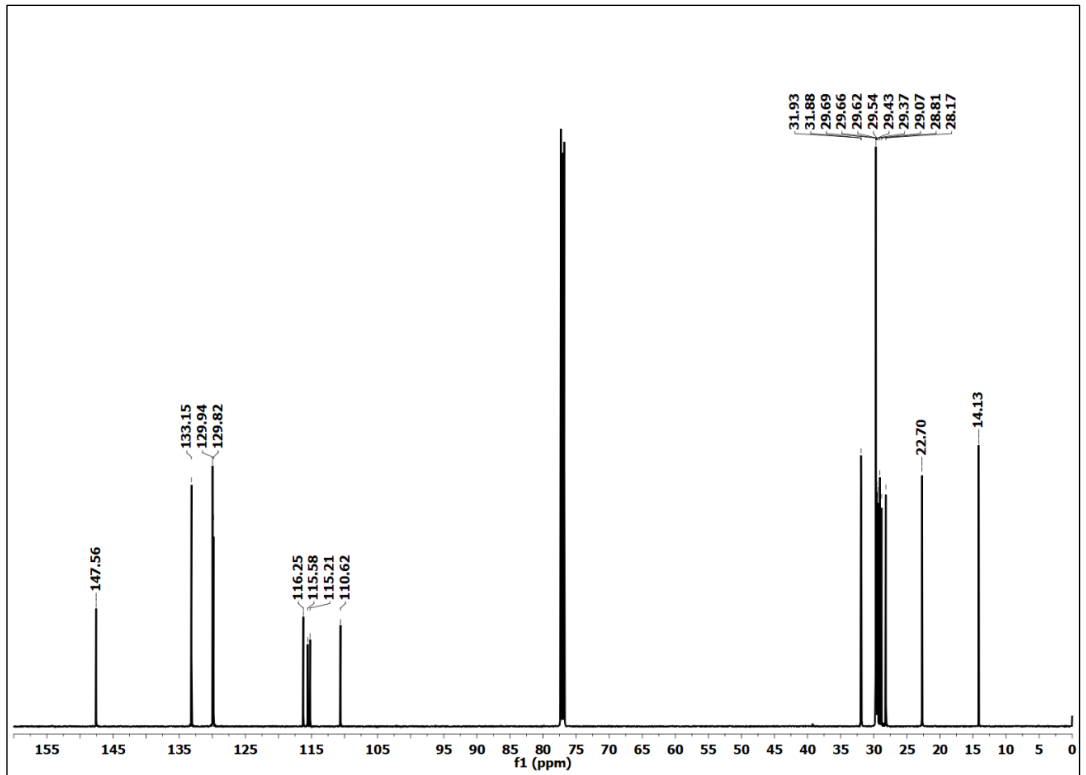
- **C₂₄H₃₆N₂S, MA:** 384.260
- **Erime Noktası:** 73-74°C
- **FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹):** 3099, (Ar-H), 2951, 2916, 2851 (Alifatik-H), 2230 (C≡N), 1584, 1543, 1472, 1386, 1215, 1186, 1128, 1069, 874, 716.
- **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 7.64-7.62 (1H, d, Ar-H), 7.54 (1H, s, Ar-H), 7.49-7.47 (1H, d, Ar-H), 3.01-2.98 (2H, t, -CH₂), 1.74-1.68 (2H, m, -CH₂), 1.48-1.42 (2H, m, -CH₂), 1.35-1.32 (24H, m, -CH₂), 0.86-0.89 (3H, t, -CH₃).
- **¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 14.24, 22.81, 28.28, 28.93, 29.18, 29.48, 29.55, 29.65, 29.73, 29.78, 29.81, 31.99, 32.04, 110.73, 115.32, 115.69, 116.36, 129.94, 130.06, 133.26, 147.67.



Şekil 7.17: **4** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

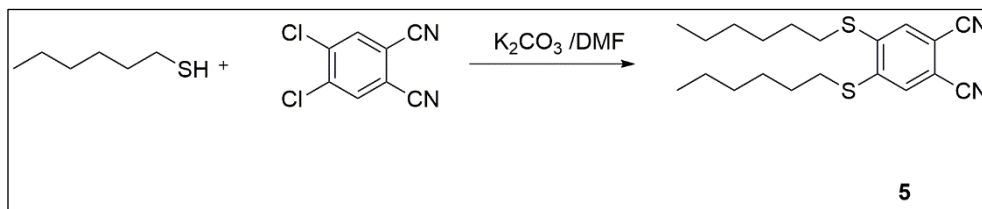


Şekil 7.18: 4 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 7.19: 4 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

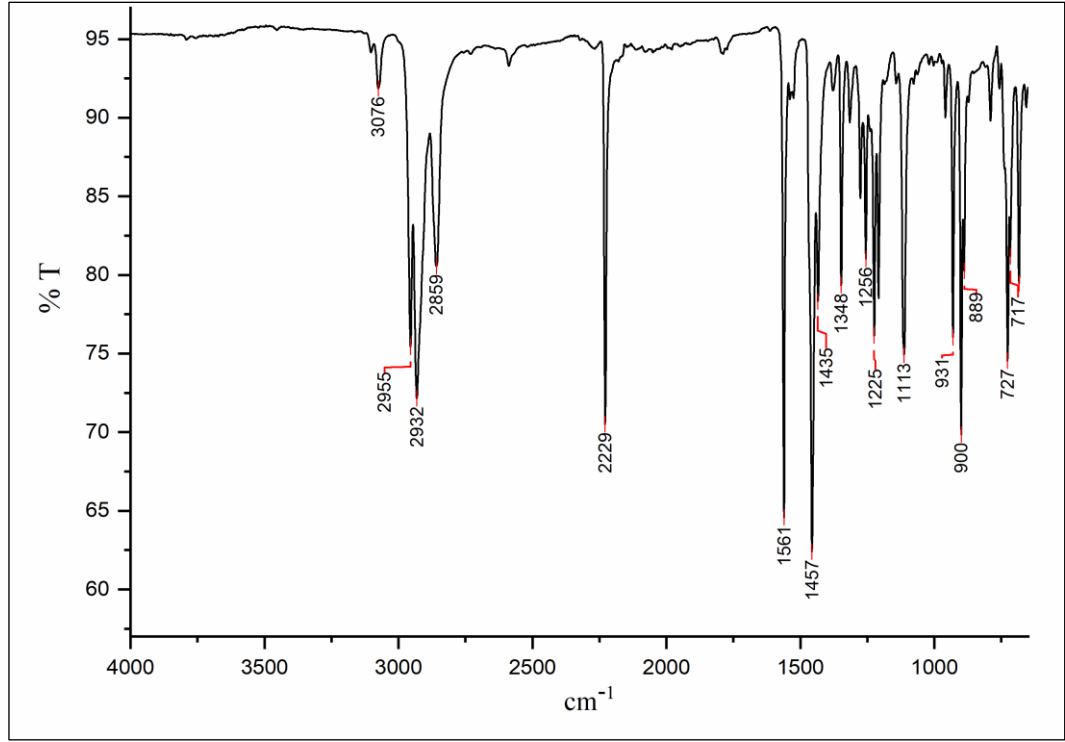
7.2.5. 4,5-di(*n*-hekziltiyo)ftalonitril (5) Sentezi



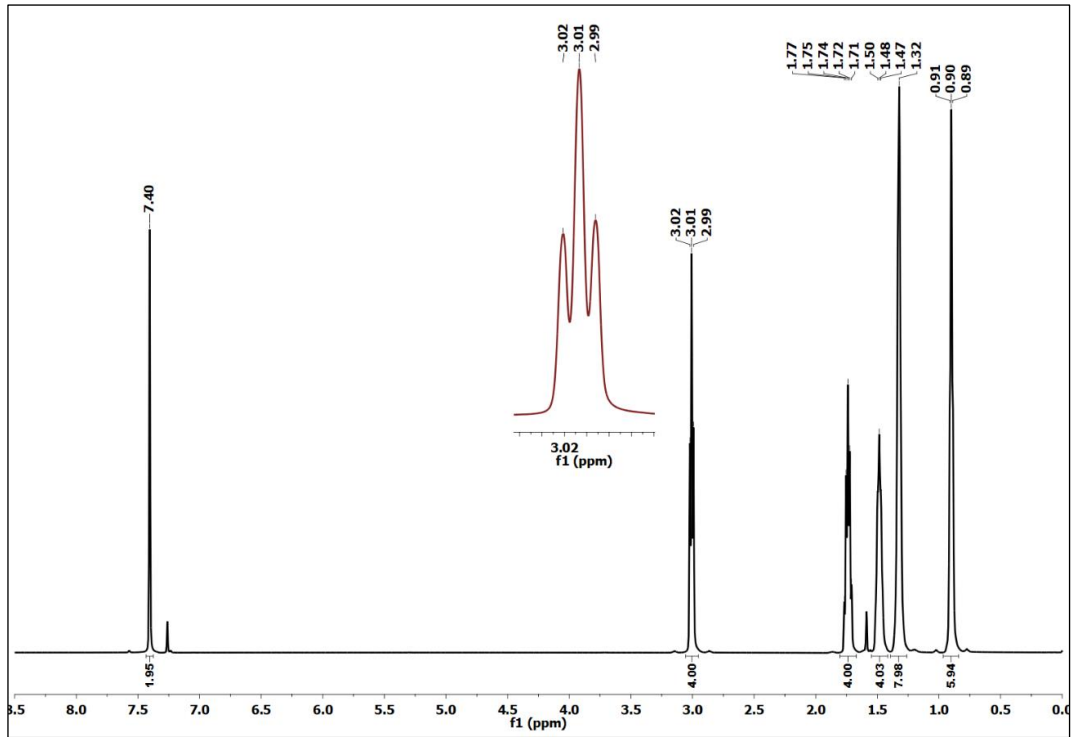
Şekil 7.20: 5 numaralı bileşiğin sentezi.

Dikloroftalonitril (15 g, 0,076 mol), 1-hekzantiyol (19,7 g, 23,45 mL, 0,167 mol) 100 mL DMF içinde 50°C çözüldükten sonra K₂CO₃ (92 g, 0,668 mol) ilave edildi. Tepkime 2 gün karıştırıldıktan sonra buz-su karışımına döküldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi kullanılarak hekzan: DCM (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Verim: %82 (22.5 g).

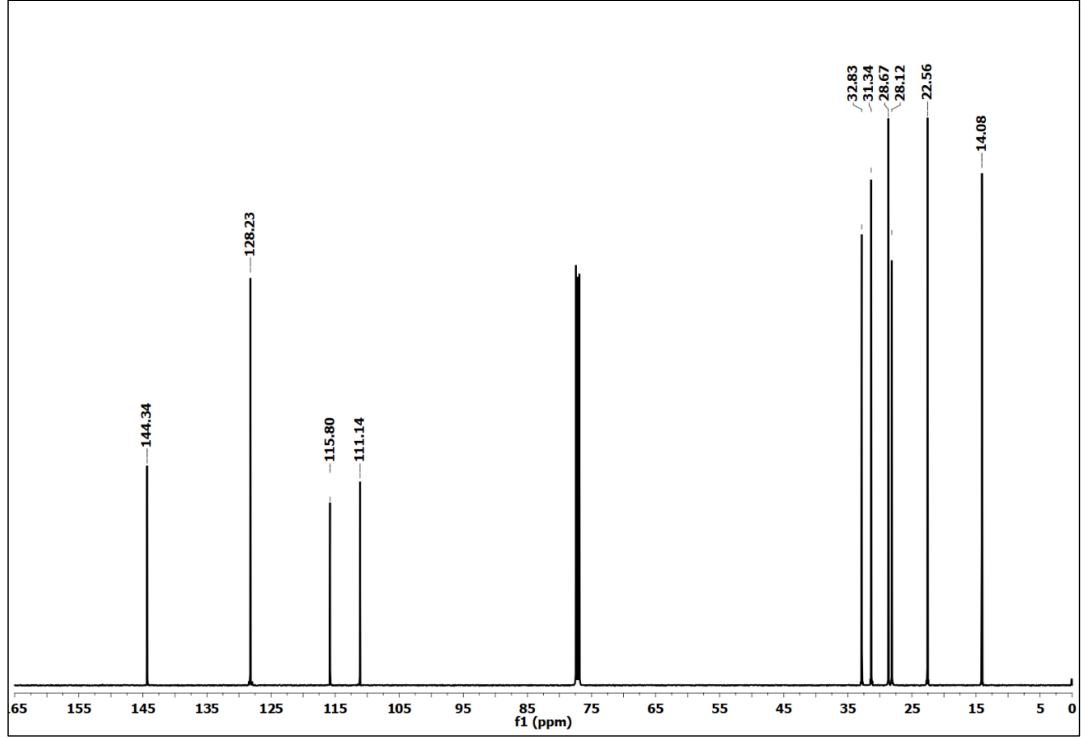
- **C₂₀H₂₈N₂S₂, MA:** 360.169.
- **Erime Noktası:** 75-76°C
- **FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹):** 3076, (Ar-H), 2955, 2932, 2859 (Alifatik-H), 2229 (C≡N), 1561, 1457, 1435, 1438, 1256, 1225, 1113, 931, 900, 898, 727, 717.
- **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 7.40 (2H, s, Ar-H), 3.02-2.99 (4H, t, -CH₂), 1.77-1.71 (4H, m, -CH₂), 1.50-1.47 (4H, m, -CH₂), 1.32 (8H, m, -CH₂), 0.91-0.89 (6H, t, -CH₃).
- **¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 14.08, 22.56, 28.12, 28.67, 31.34, 32.83, 111.14, 115.80, 128,23, 144.34



Şekil 7.21: 5 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

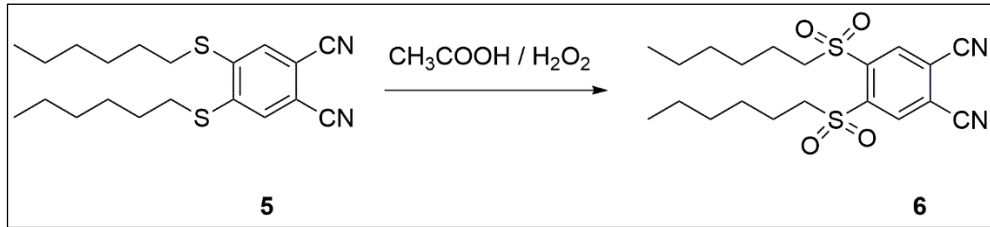


Şekil 7.22: 5 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 7.23: 5 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

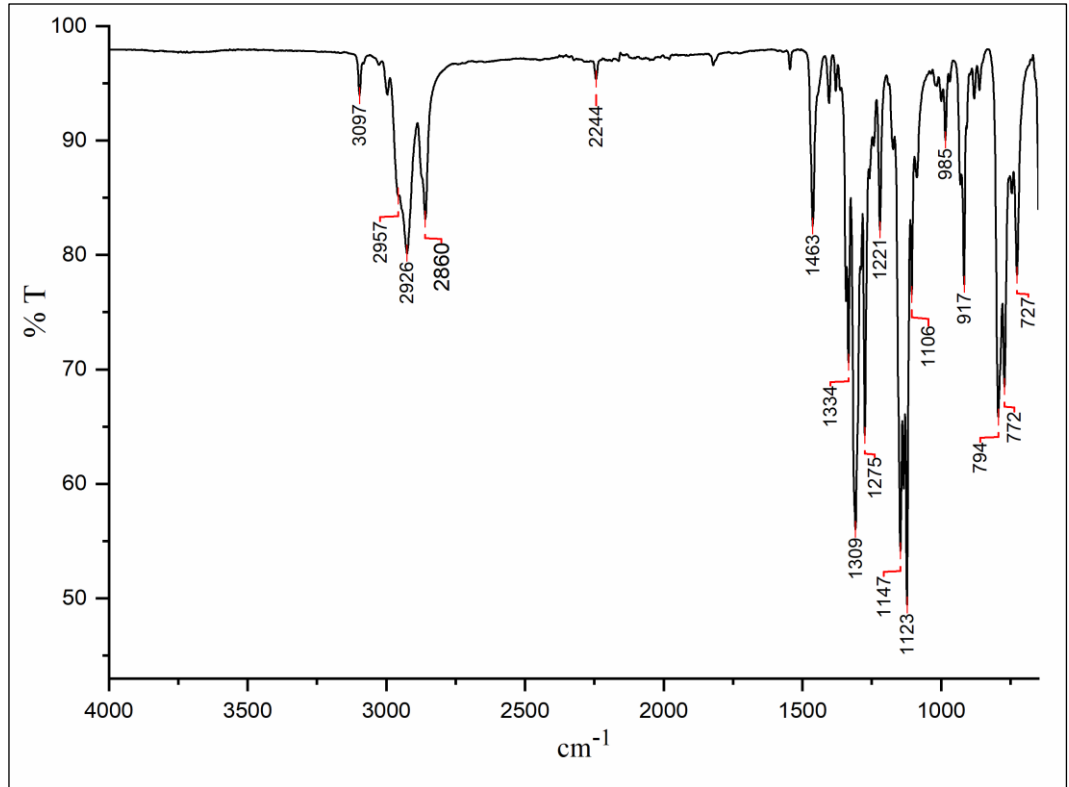
7.2.6. 4,5-di(*n*-hekzilsülfolil)ftalonitril (6) Sentezi



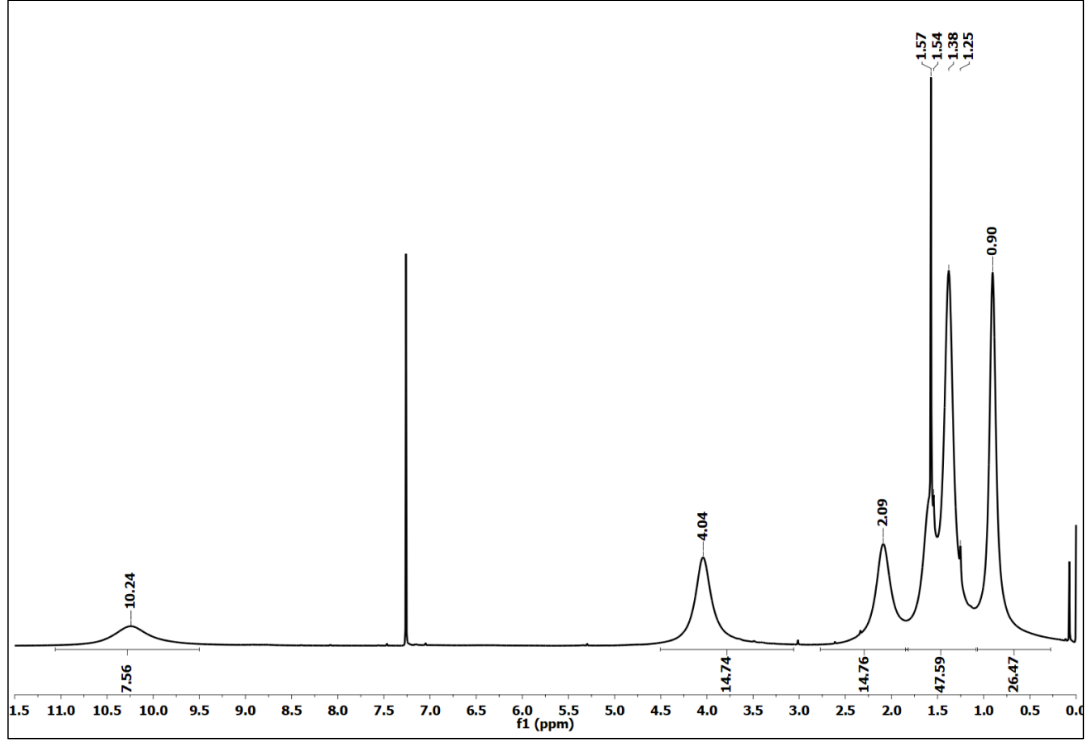
Şekil 7.24: 6 numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalonitril 5 (9 g, 0,0249 mol) 330 mL asetik asit içinde kaynamaya başladıktan sonra 150 mL hidrojen peroksit 15 dakika periyotlarla eşit miktarlarda 4 saat içinde tepkimeye ilave edildi. Hidrojen peroksit ilave işlemi bittikten sonra gece boyu oda sıcaklığında karıştırıldı ve tepkime suya döküldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi ile DCM kullanılarak saflaştırıldı. Verim: %66 (7 g).

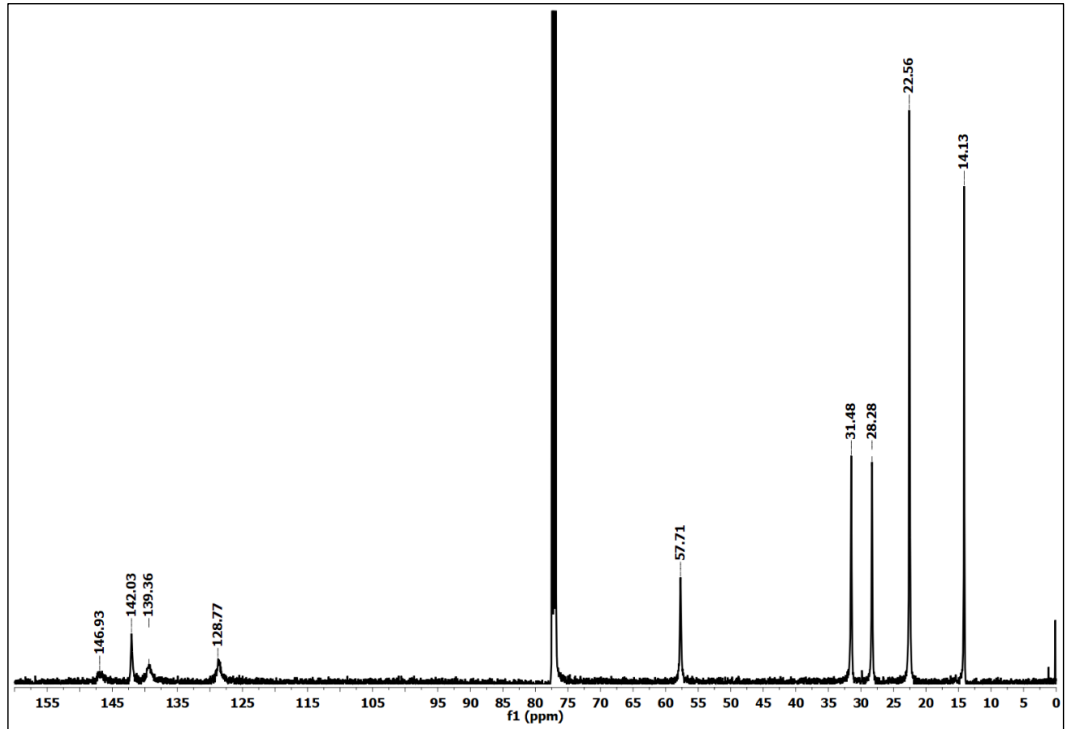
- $C_{20}H_{28}N_2O_4S_2$, MA: 424,149.
- Erime Noktası: 117-118°C.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3097, (Ar-H), 2957, 2926, 2860 (Alifatik-H), 2244 ($C\equiv N$), 1463, 1334, 1309, 1275, 1221, 1147, 1123, 1106, 985, 917, 794, 772, 727.
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 8.67 (2H, s, Ar-H), 3.67-3.64 (4H, t, -CH₂), 1.77-1.70 (4H, m, -CH₂), 1.44-1.40 (4H, m, -CH₂), 1.28 (8H, m, -CH₂), 0.88-0.85 (6H, t, -CH₃).
- ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 13.98, 22.35, 22.38, 27.94, 31.12, 57.23, 113.23, 121.25, 137.60, 144.51.



Şekil 7.25: **6** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

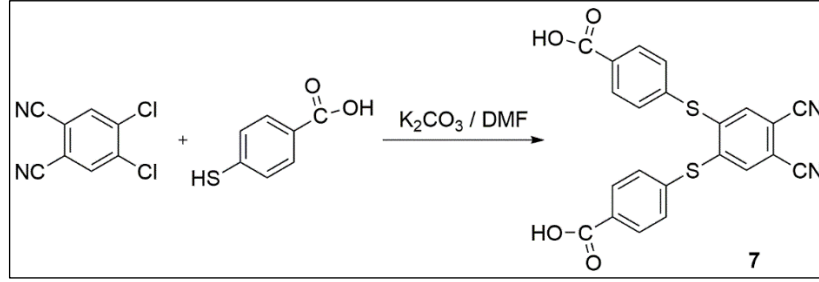


Şekil 7.26: **6** numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 7.27: **6** numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

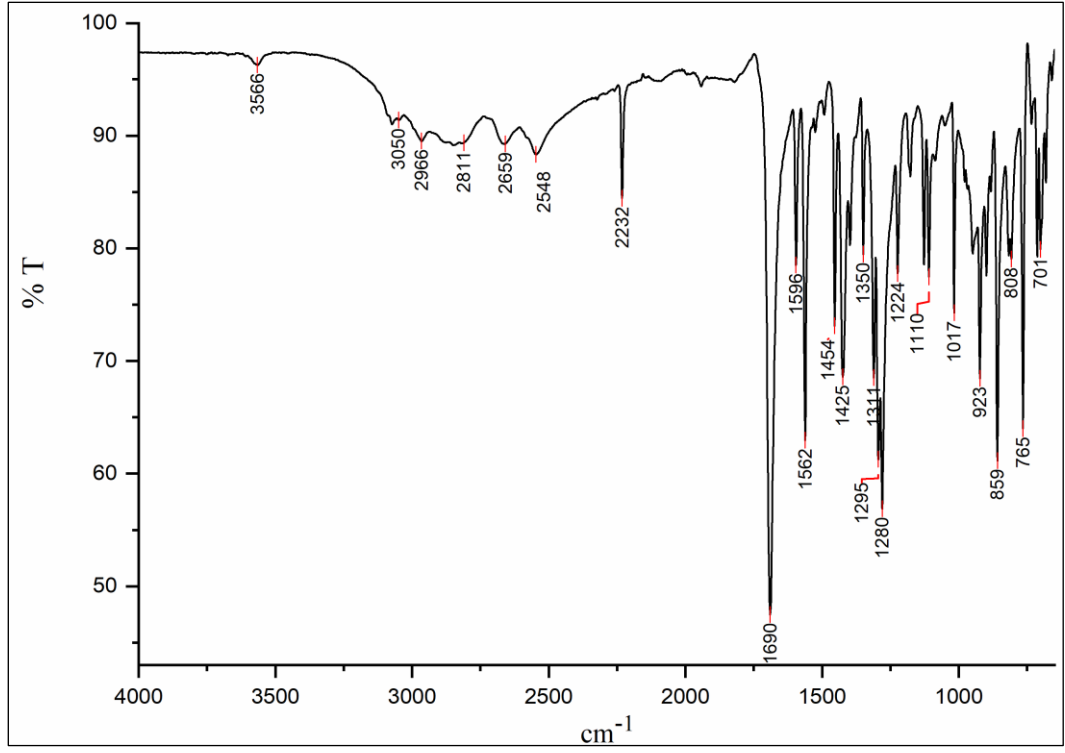
7.2.7. 4,5-di[(4-karboksil)fenilsulfan]ftalonitril (7) Sentezi



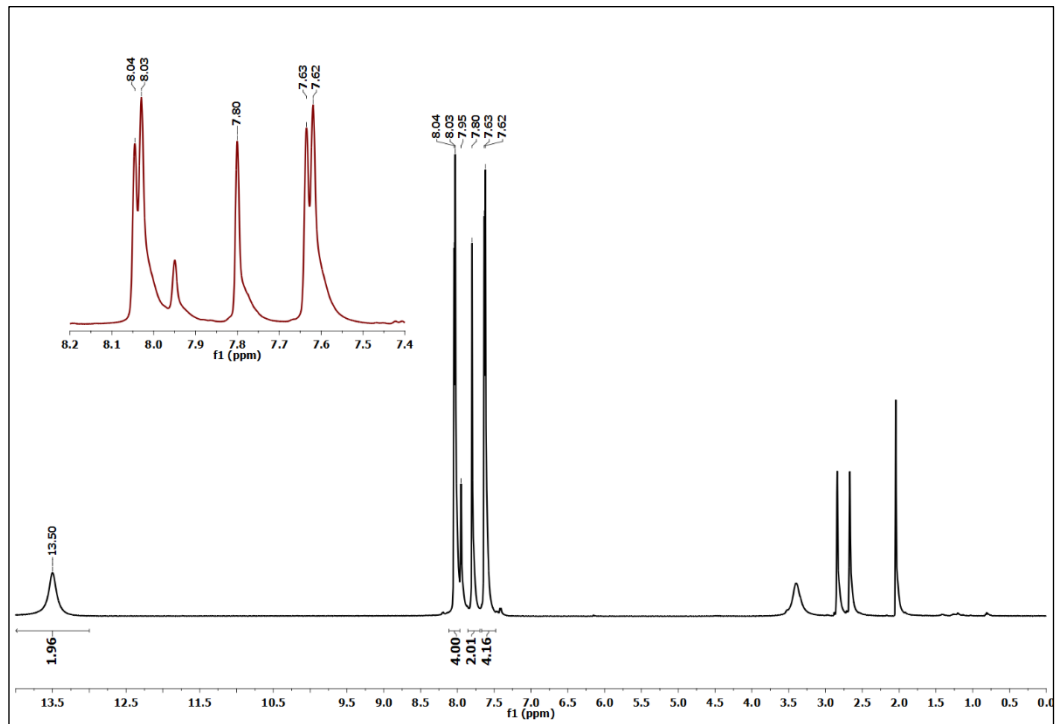
Şekil 7.28: 7 numaralı bileşiğin sentezi.

Dikloroftalonitril (1 g, 5.07 mmol), 4-merkaptobenzoik asit (3.9 g, 25.38 mmol) 150 mL DMF içinde 50 °C çözüldükten sonra K_2CO_3 (5.6 g, 40.6 mmol) eklendi. Tepkime 15 saat karıştırıldı, oda sıcaklığına getirildi ve %4 HCl çözeltisine döküldü. Çökelti süzüldü, birkaç defa %4 HCl çözeltisi ile yıkandı. Katı reaksiyon karışımı aseton ile balon içine alındı ve 400 ml aseton içinde 65 °C yarım saat karıştırıldı. Süspansiyon santrifüj ile çöktürüldü, kurutuldu. Verim; %85 (1.87 g).

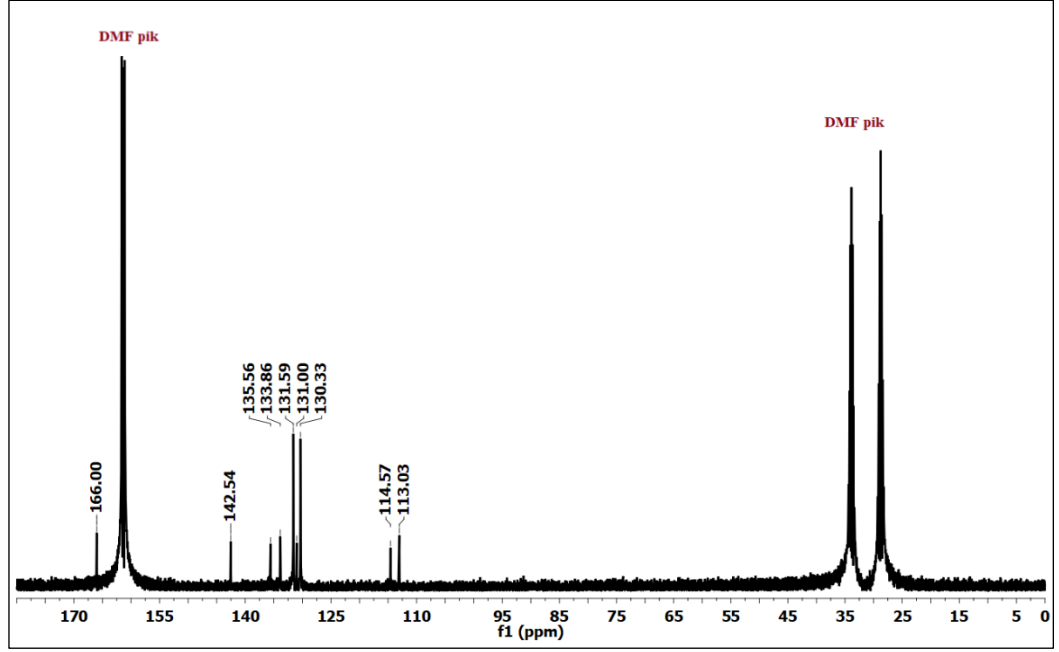
- **$C_{20}H_{28}N_2O_4S_2$, MA: 432,468.**
- **Erime Noktası** > 300 °C.
- **FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]:** 3566 (O-H gerilmesi tekli H bağı), 3566-2659, 2548 (O-H gerilmesi dimer H bağı, geniş pik), 3050, (Ar-H), 2966, 2811, (Alifatik-H), 2232 ($C\equiv N$), 1690 ($C=O$), 1596, 1562, 1454, 1425, 1350, 1295, 1280 ($C-O$), 1224, 1110, 1107, 923, 854, 765, 701.
- **^1H NMR (500 MHz, DMF- d_7); δ ppm:** 13.43 (2H, s, CO-H), 8.04-8.03 (4H, d, Ar-H), 7.80 (2H, s, Ar-H), 7.63-7.62 (4H, d, Ar-H).
- **^{13}C NMR (125 MHz, DMF- d_7); δ ppm:** 113.03, 114.57, 130.33, 131.00, 131.59, 133.86, 135.56, 142.54, 166.00.



Şekil 7.29: 7 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

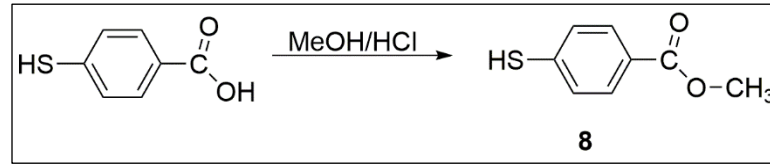


Şekil 7.30: 7 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (DMF-d_7).



Şekil 7.31: 7 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu ($\text{DMF-}d_7$).

7.2.8. 4-merkaptometoksibenzoat (8) Sentezi

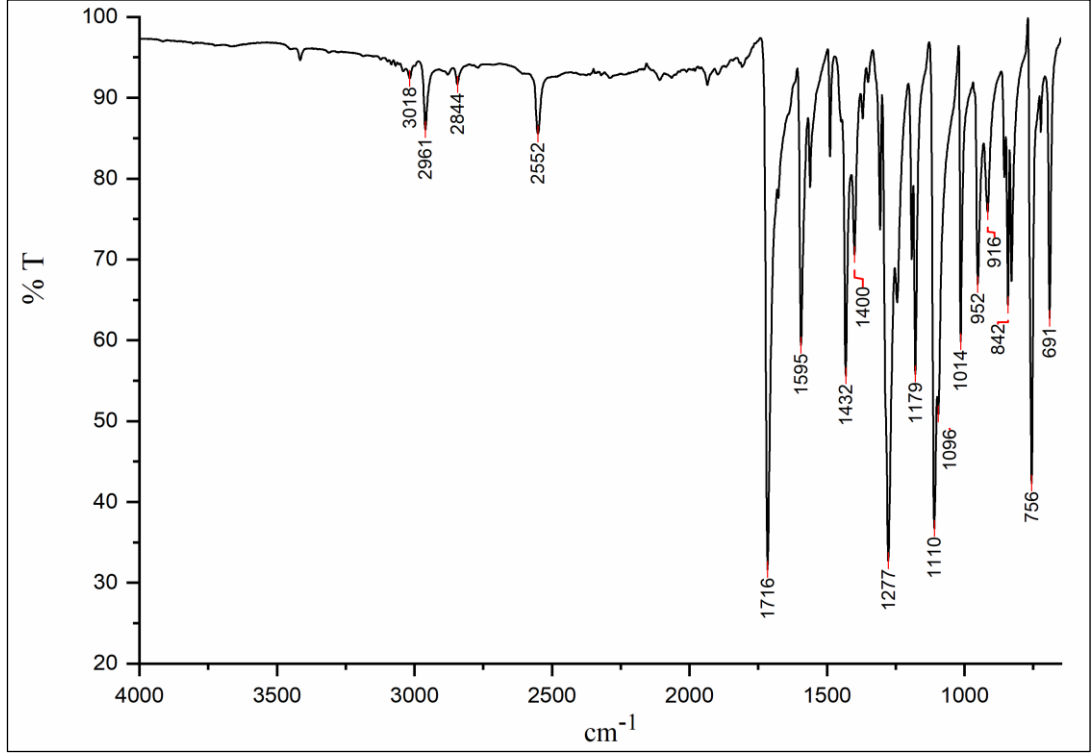


Şekil 7.32: 8 numaralı bileşiğin sentezi.

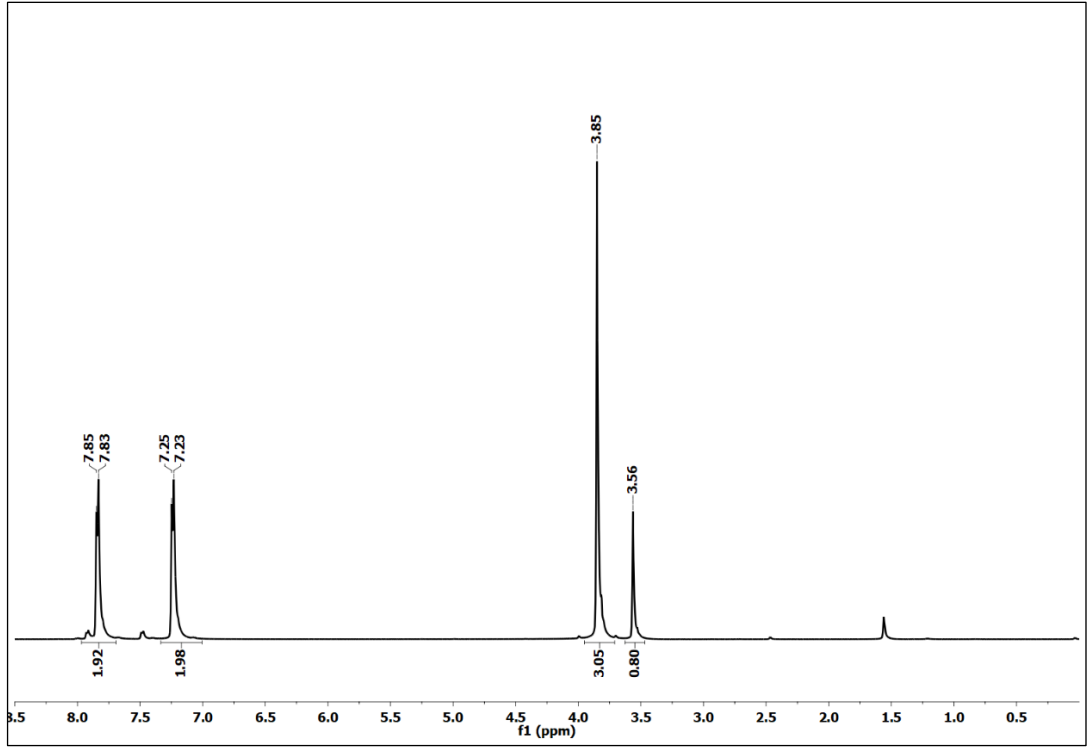
4-merkaptobenzoik asit (1 g, 6.48 mmol) 160 mL MeOH içinde çözüldükten sonra 3.24 mL %37 HCl ilave edildi. Tepkime 20 saat kaynatıldıktan sonra, çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalan katı kısım DCM ile çözüldü, su ile 2 defa yıkandı ve sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi ile DCM: hekzan (2:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Verim: %93 (1.02 g).

- $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, MA: 168.21.
- Erime Noktası: 54-55 °C.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3018, (Ar-H), 2961, 2844 (Alifatik-H), 2552 (S-H), 1716 (C=O), 1595, 1432, 1400, 1277 (C-O), 1179, 1100 (C-O), 1096, 1014, 952, 842, 765, 691.

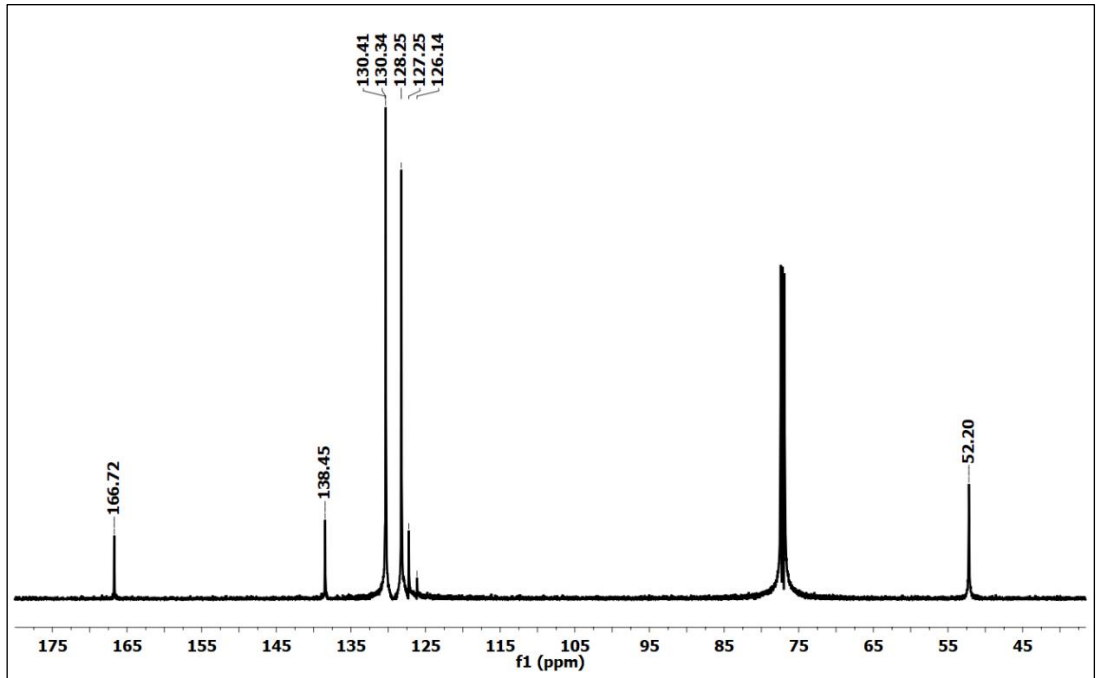
- ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3); δ ppm: 7.85-7.83 (2H, d, Ar-H), 7.25-7.23 (2H, d, Ar-H), 3.85 (3H, s, O- CH_3).
- ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3); δ ppm: 52.2, 126.14, 127.25, 128.25, 130.34, 130.41, 138.45, 166.42.



Şekil 7.33: **8** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

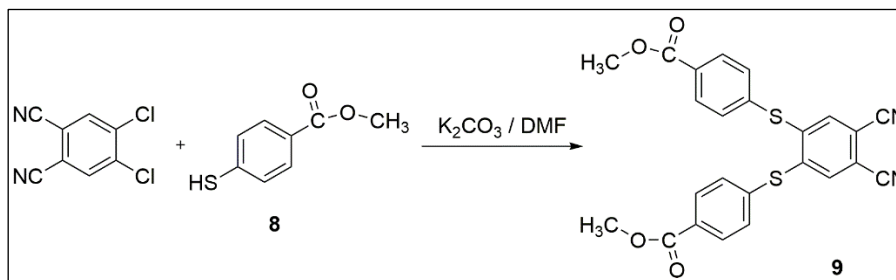


Şekil 7.34: **8** numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 7.35: **8** numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

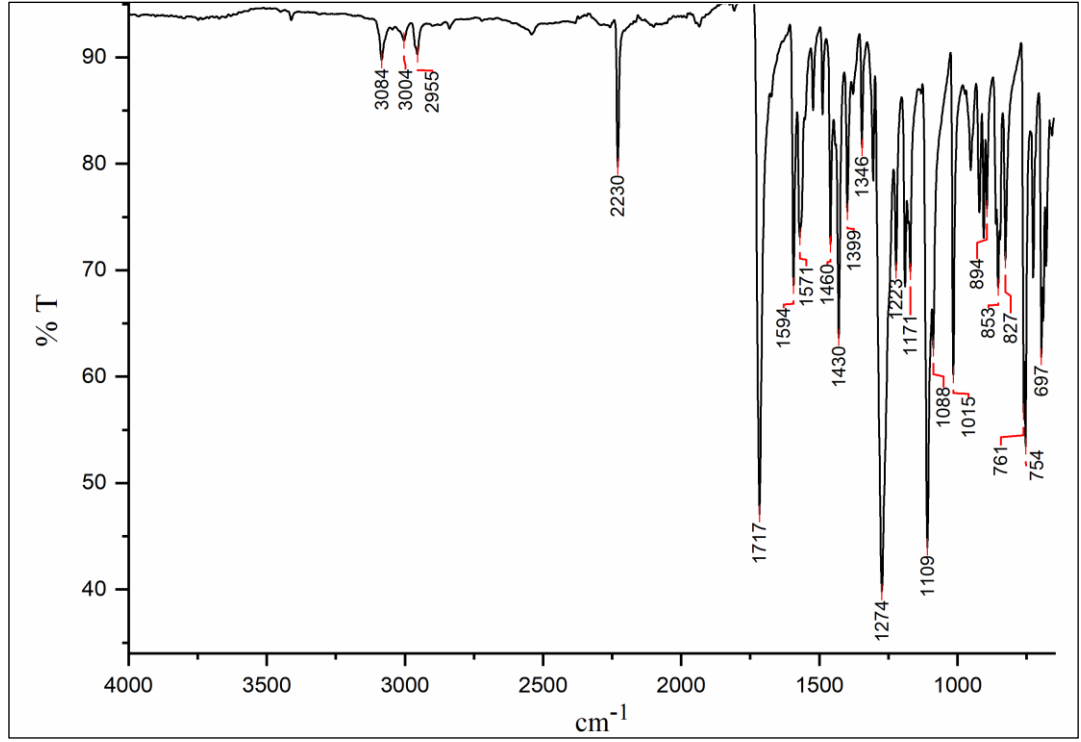
7.2.9. 4,5-di[(4-metoksikarbonil)fenilsülfan]ftalonitril (9) Sentezi



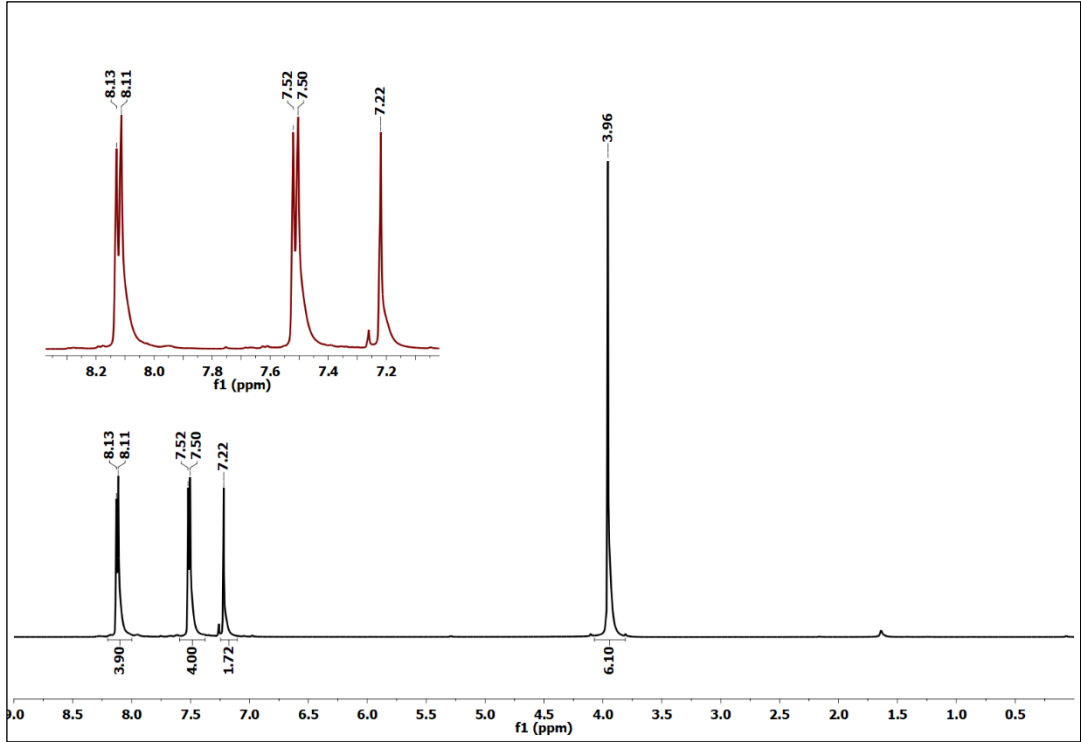
Şekil 7.36: 9 numaralı bileşiğin sentezi.

Dikloroftalonitril (0.458 g, 2.329 mmol), 4-merkaptometoksibenzoat **8** (0.9 g, 5.357 mmol) 30 mL DMF içinde 70 °C çözüldükten sonra K₂CO₃ (7.4 g, 53.5 mmol) ilave edildi. Tepkime aynı sıcaklıkta 1 gece karıştırıldıktan sonra suya döküldü. Çöken katı süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirilerek istenilen ürün elde edildi. Verim: %93 (0.998 g).

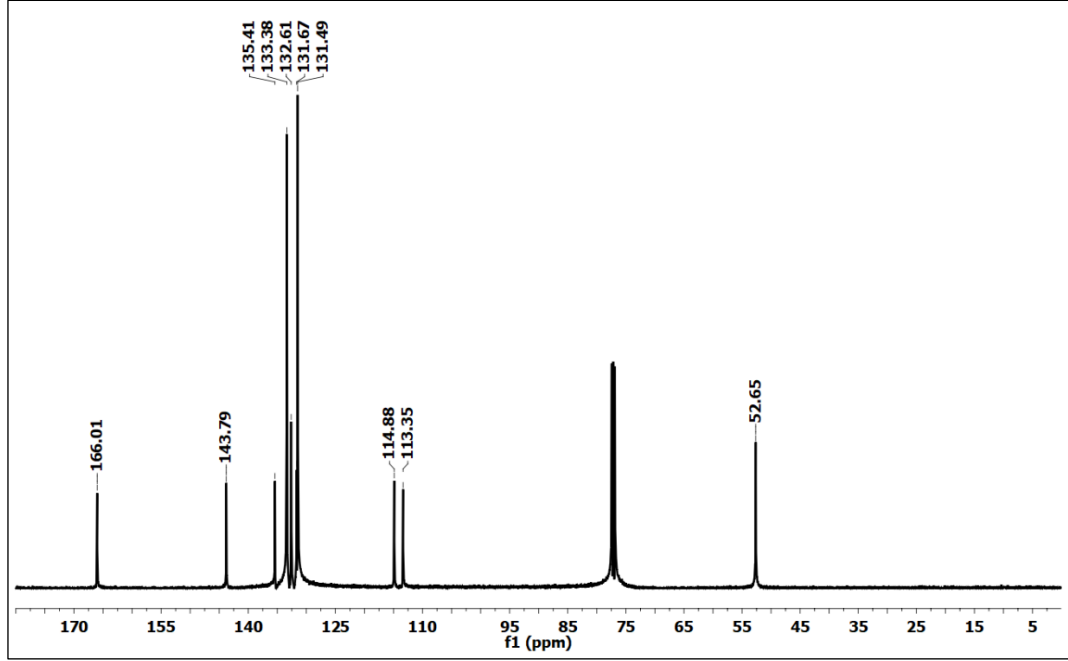
- **C₂₄H₁₆N₂O₆, MA:** 460.522.
- **Erime Noktası:** 213-214 °C.
- **FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹):** 3084-3004 (Ar-H), 2955, (Alifatik-H), 2230 (C≡N), 1717 (C=O), 1594, 1571, 1460, 1346, 1274 (C-O), 1123, 1171, 1109 (C-O), 1088, 1015, 894, 853, 761, 697.
- **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 8.13-8.11 (4H, d, Ar-H), 7.52-7.50 (4H, d, Ar-H), 7.22 (2H, s, Ar-H), 3.96 (6H, s, OCH₃).
- **¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm:** 52.65, 113.55, 114.88, 131.49, 131.67, 132.61, 133.38, 135.41, 143.79, 166.01.



Şekil 7.37: **9** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

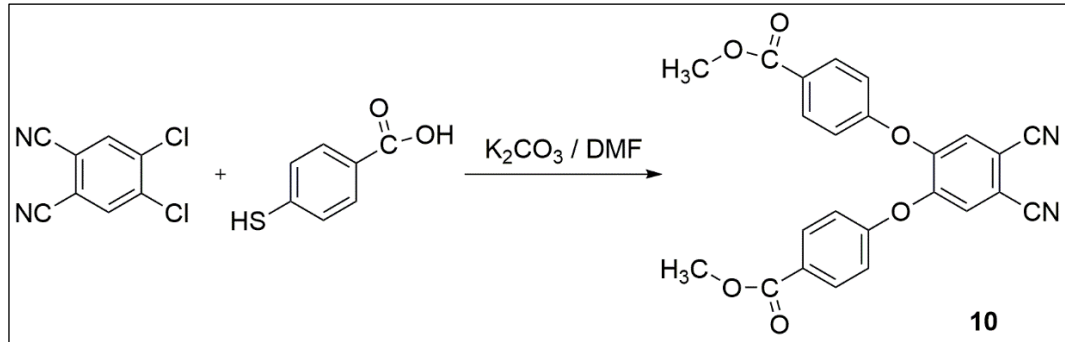


Şekil 7.38: **9** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 7.39: **9** numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

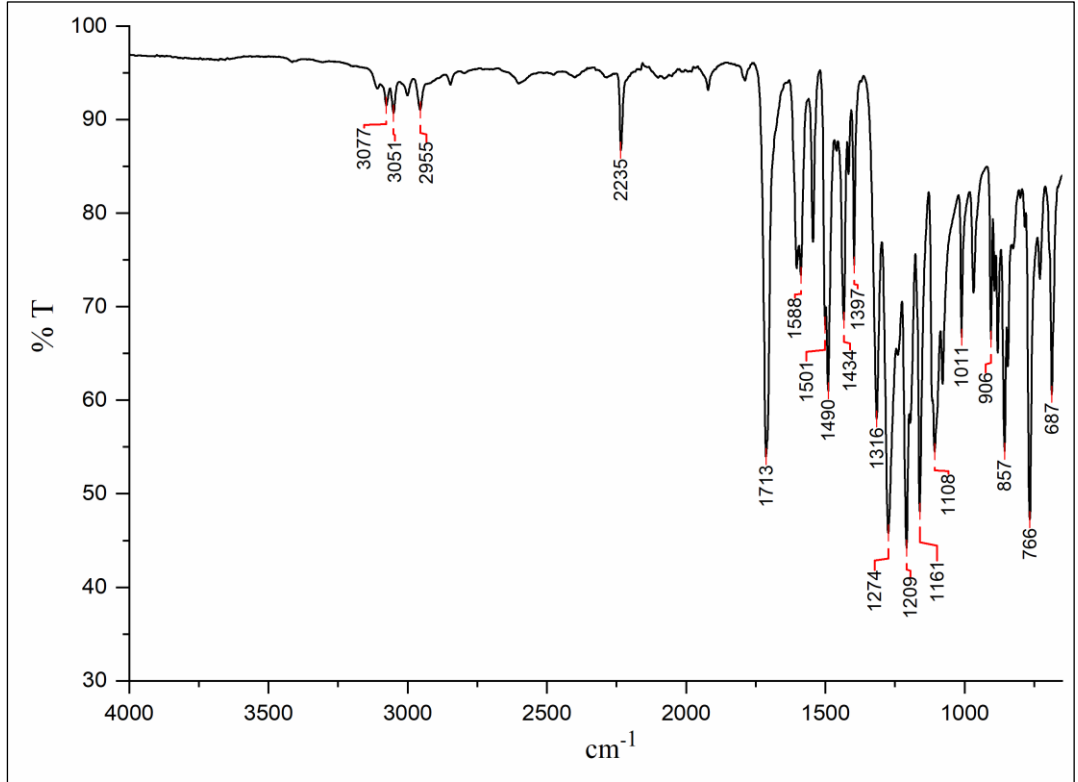
7.2.10. 4,5-di[(4-metoksikarbonil)fenoksi]ftalonitril (**10**) Sentezi



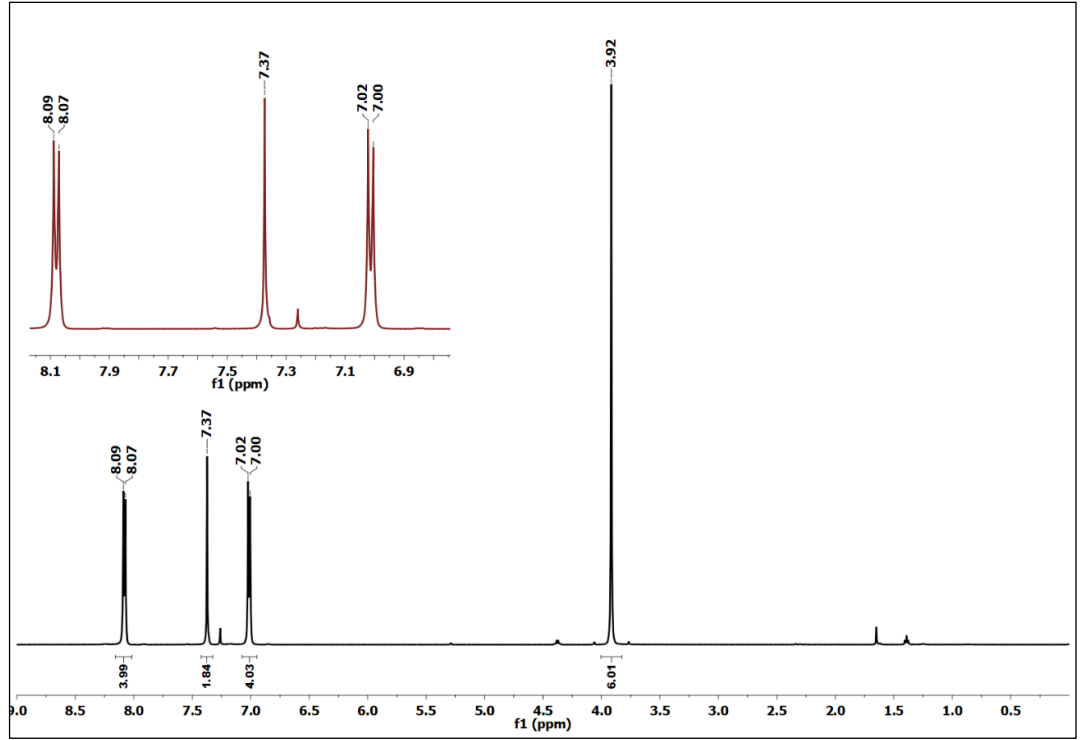
Şekil 7.40: **10** numaralı bileşiğin sentezi.

Dikloroftalonitril (1 g, 5.076 mmol), metil 4-hidroksibenzoat (1.699 g, 11.16 mmol) 30 mL DMF içinde 70 °C çözüldükten sonra K_2CO_3 (15 g, 111.16 mmol) eklendi. Tepkime 2 gün karıştırıldıktan sonra ve suya döküldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı madde silika jel kolon kromatografisi ile etanol: DCM (1:100) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Verim: %82 (1.8 g).

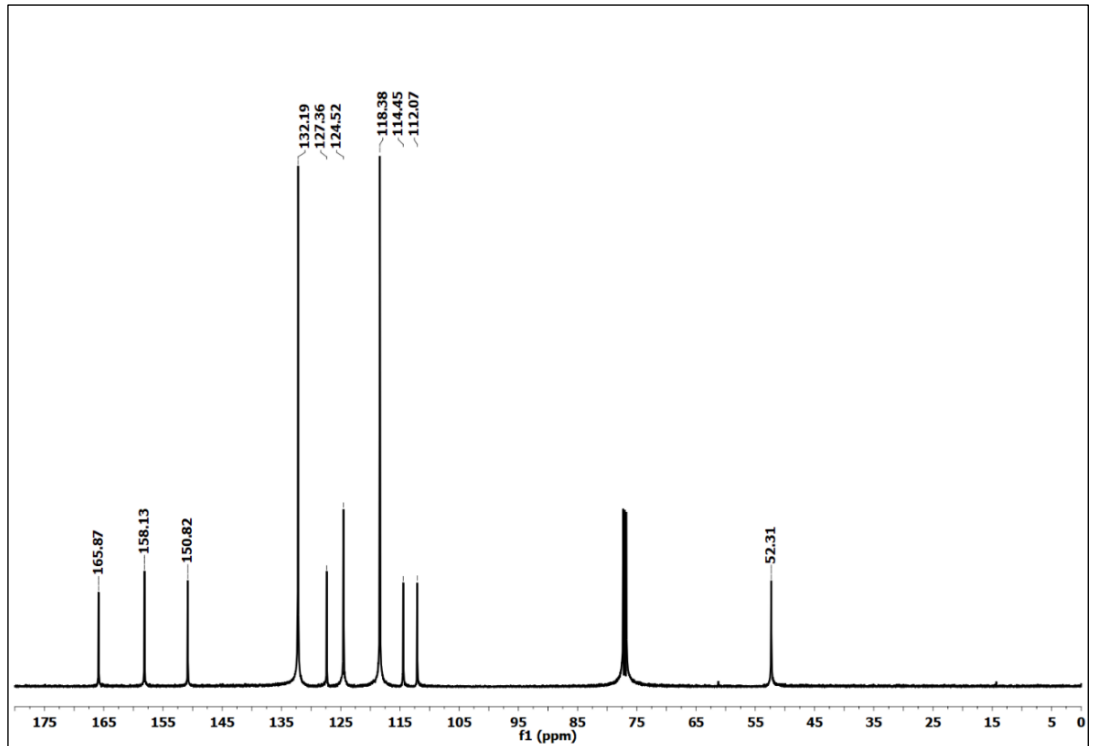
- $C_{24}H_{16}N_2O_6$, MA: 428,400.
- Erime Noktası: 147-148°C.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3077, 3051, (Ar-H), 2955, (Alifatik-H), 2235 ($C\equiv N$), 1713, 1588, 1501, 1490, 1434, 1397, 1316, 1274, 1161, 1108, 1011, 906, 857, 766, 687.
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 8.09-8.07 (4H, d, Ar-H), 7.37 (2H, s, Ar-H), 7.02-7.00 (4H, d, Ar-H), 3.92 (6H, s, $-OCH_3$).
- ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: 52.42, 112.18, 114.56, 118.49, 124.63, 127.47, 132.30, 150.93, 158.24, 165 ppm.



Şekil 7.41: **10** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



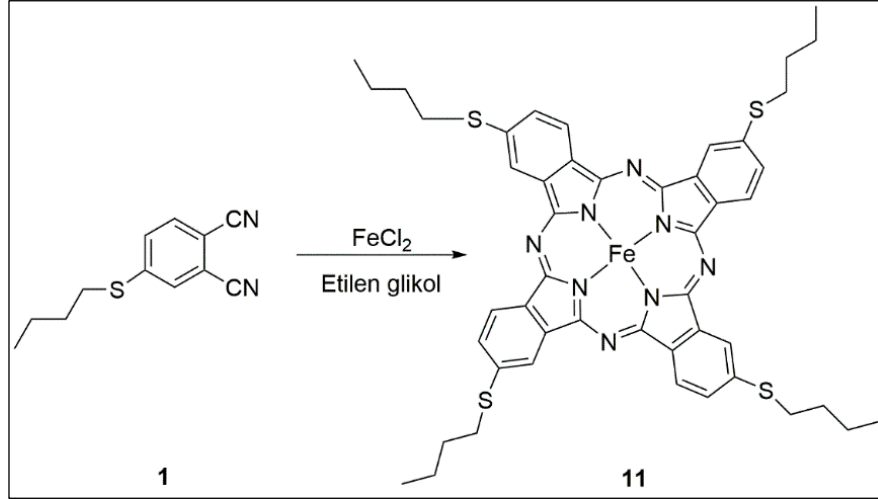
Şekil 7.42: **10** numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 7.43: **10** numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

7.3. Demir Ftalosiyanınların Sentezi ve Spektrumları

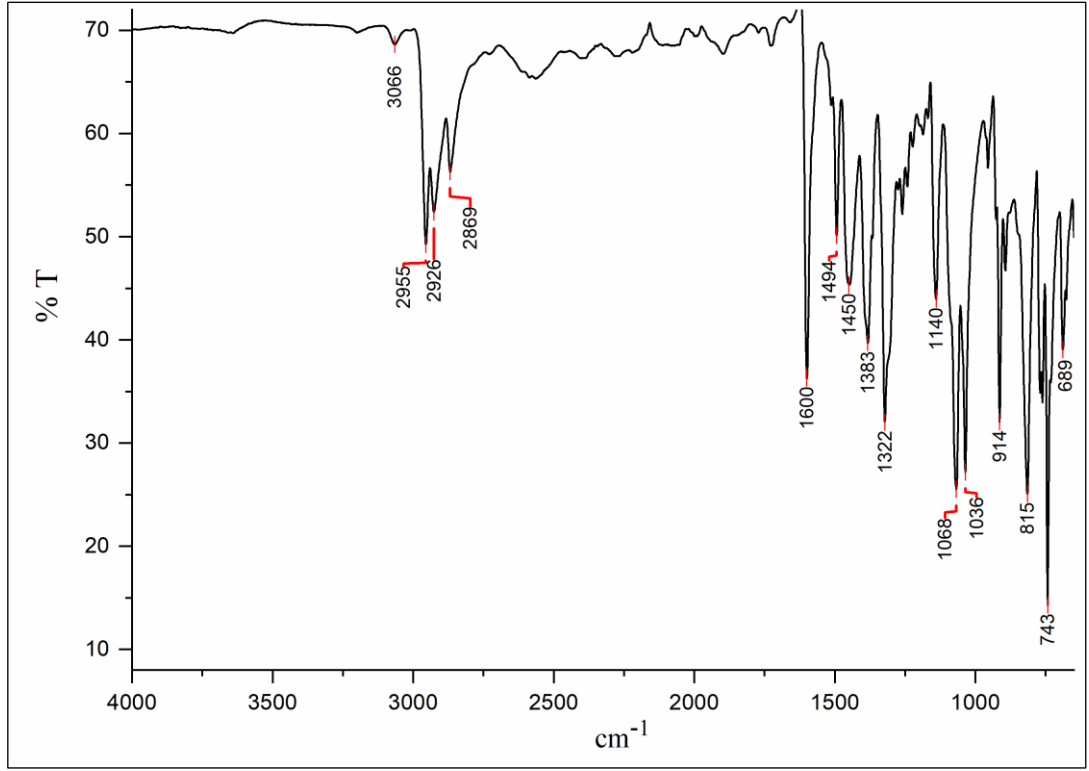
7.3.1. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(*n*-bütiltiyo)ftalosiyanatodemir (II) (**11**) Sentezi



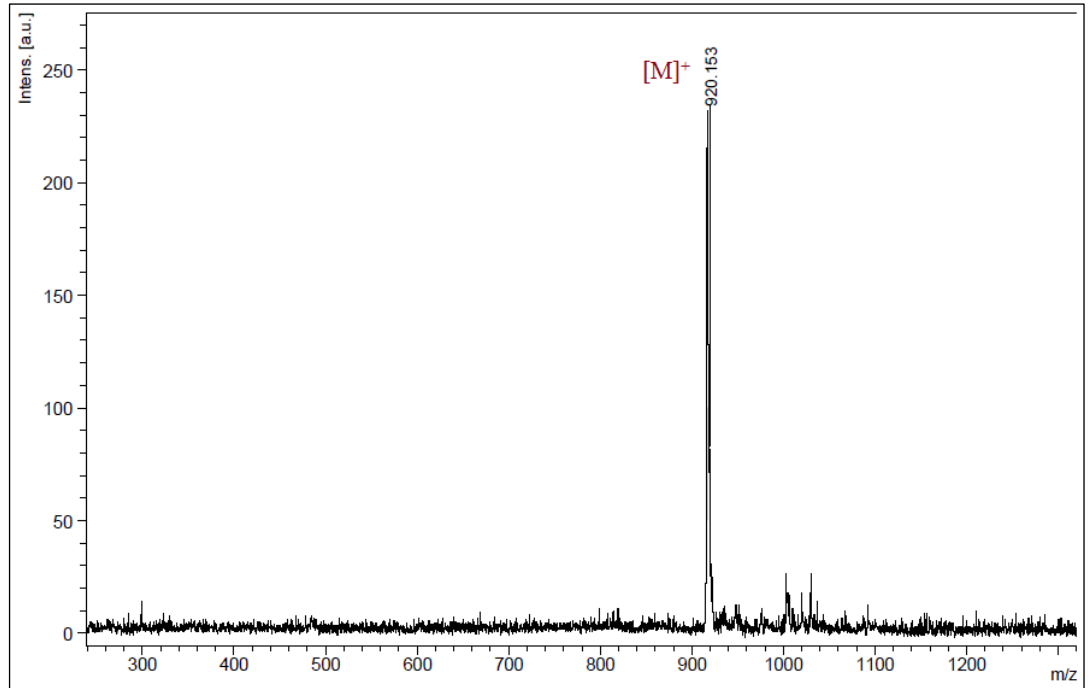
Şekil 7.44: **11** numaralı bileşiğin sentezi

Ftalonitril **1** (1 g, 4.62 mmol) ve FeCl_2 (313 mg, 2.48 mmol) etilen glikol (5 mL) içinde argon atmosferi altında gece boyunca 140 °C ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve su-etanol (1/1) karışımına döküldü. Oluşan çökelti filtre edildi, birkaç defa su-etanol (1:1) karışımıyla yıkandı. Elde edilen katı DCM ile çözülde, sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (100:1'den 25:1) saflaştırıldı. Verim: %33 (355 mg).

- $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{FeN}_8\text{S}_4$, MA: 920.223, MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 920.153[M]⁺
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3066, (Ar-H), 2955, 2926, 2869 (Alifatik-H), 1600, 1494, 1450, 1383, 1322, 1140, 1068, 1036, 914, 815, 743, 690.
- UV-vis (λ (nm), log ϵ) (CHCl_3): 718 (4.6), 602 (3.9), 355 (4.5).

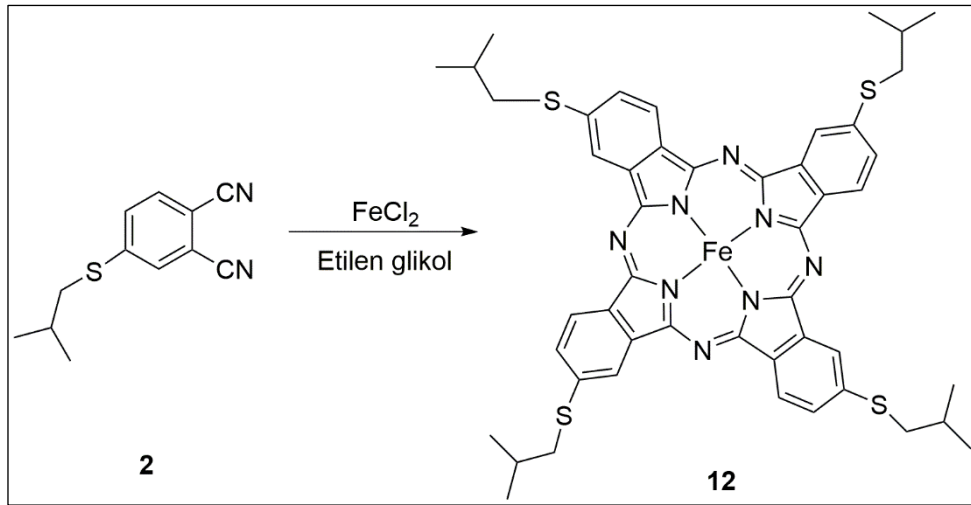


Şekil 7.45: **11** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.46: **11** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

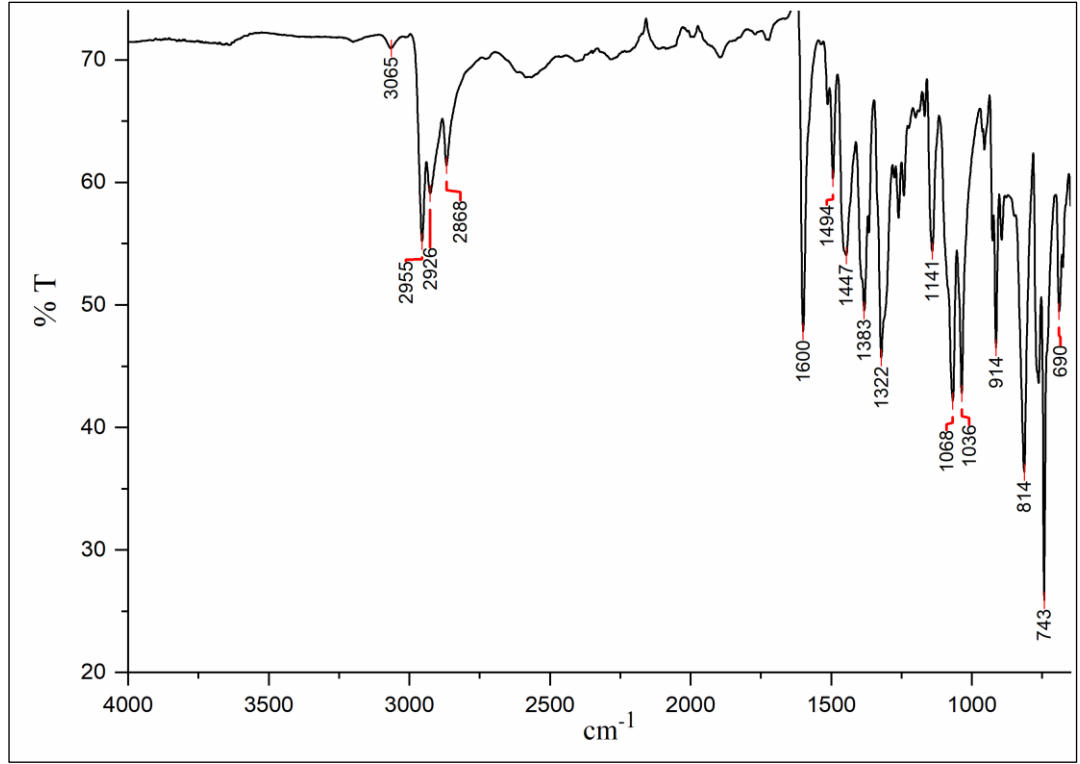
7.3.2. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(izo-bütiltiyo)ftalosiyanimato demir(II) (12) Sentezi



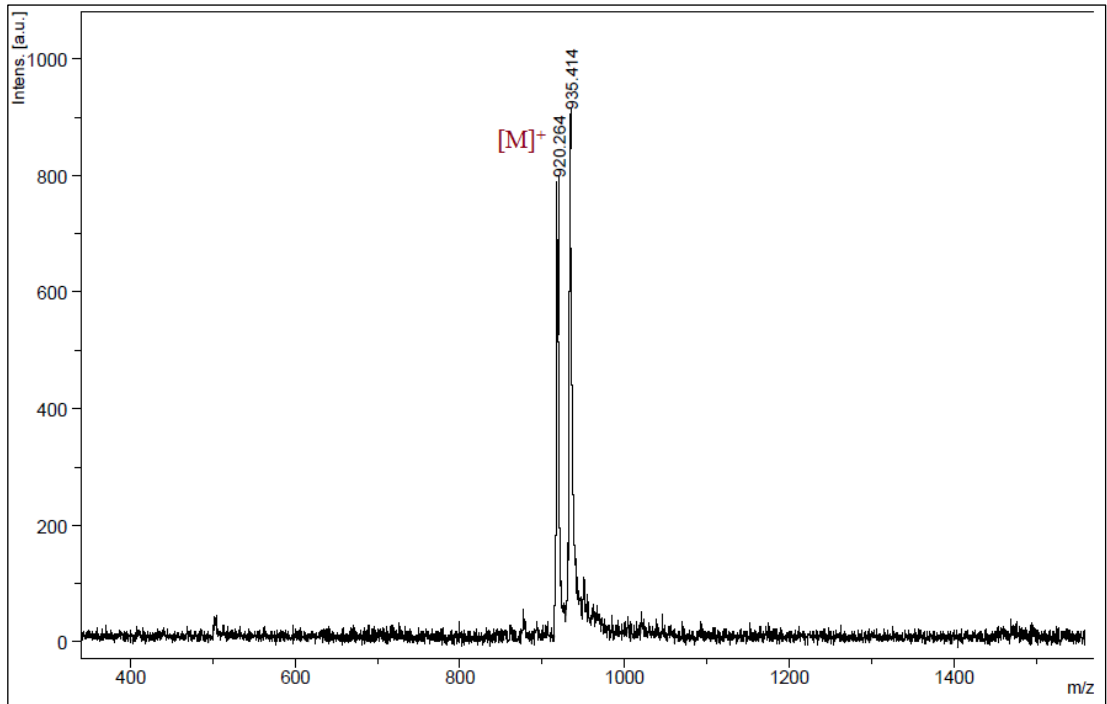
Şekil 7.47: 12 numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalonitril 2 (1.07 g, 4.94 mmol) ve FeCl₂ (313 mg, 2.48 mmol) etilen glikol (5 mL) içinde argon atmosferi altında gece boyunca 140 °C ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve su-etanol (1:1) karışımına döküldü. Oluşan çökelti filtre edildi, birkaç defa su-etanol (1:1) karışımıyla yıkandı. Elde edilen katı DCM ile çözüldü, sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (100:1'den 25:1) saflaştırıldı. Verim: %22 (255 mg).

- **C₄₈H₄₈FeN₈S₄, MA:** 920.223, MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 920.264 [M]⁺
- **FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹):** 3065, (Ar-H), 2955, 2926, 2868 (Alifatik-H), 1600, 1494, 1447, 1383, 1322, 1141, 1068, 1036, 914, 814, 743, 690.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (CHCl₃):** 712 (4.8), 602 (4.0), 360 (4.7).

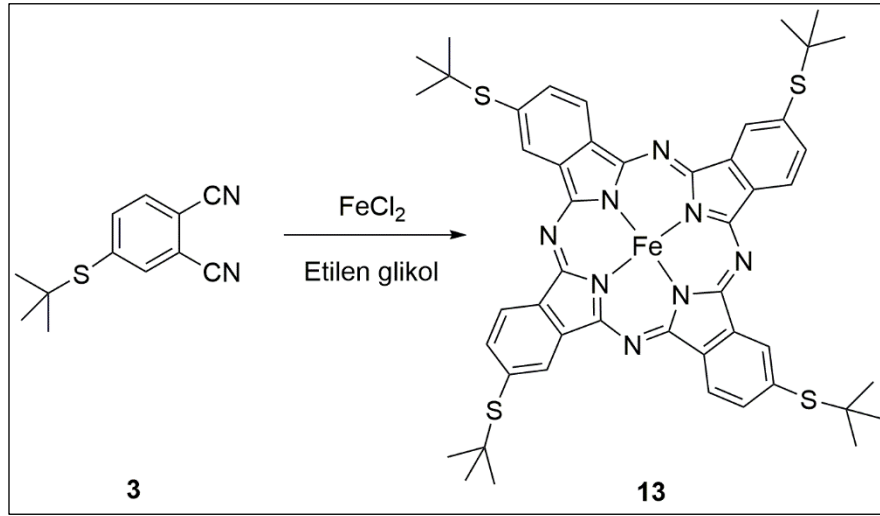


Şekil 7.48: 12 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.49: 12 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

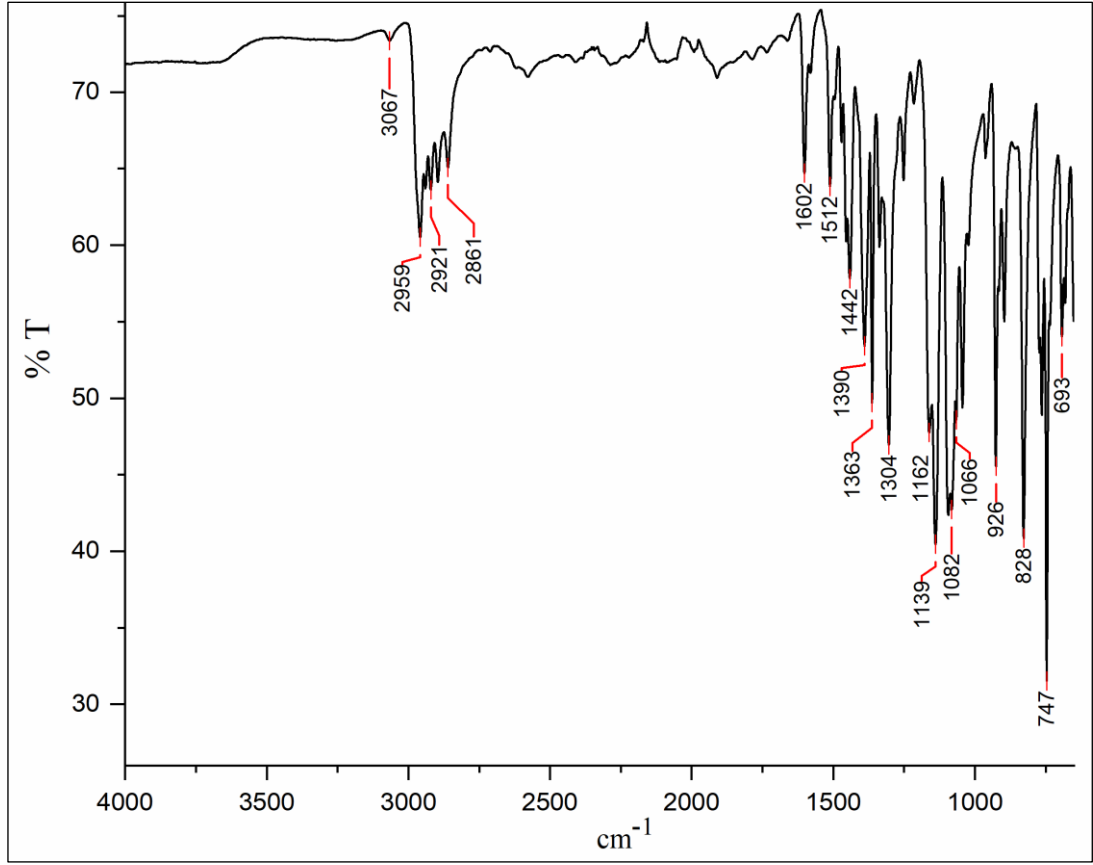
7.3.3. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(*tert*-bütiltiyo)ftalosiyaninato demir(II) (**13**) Sentezi



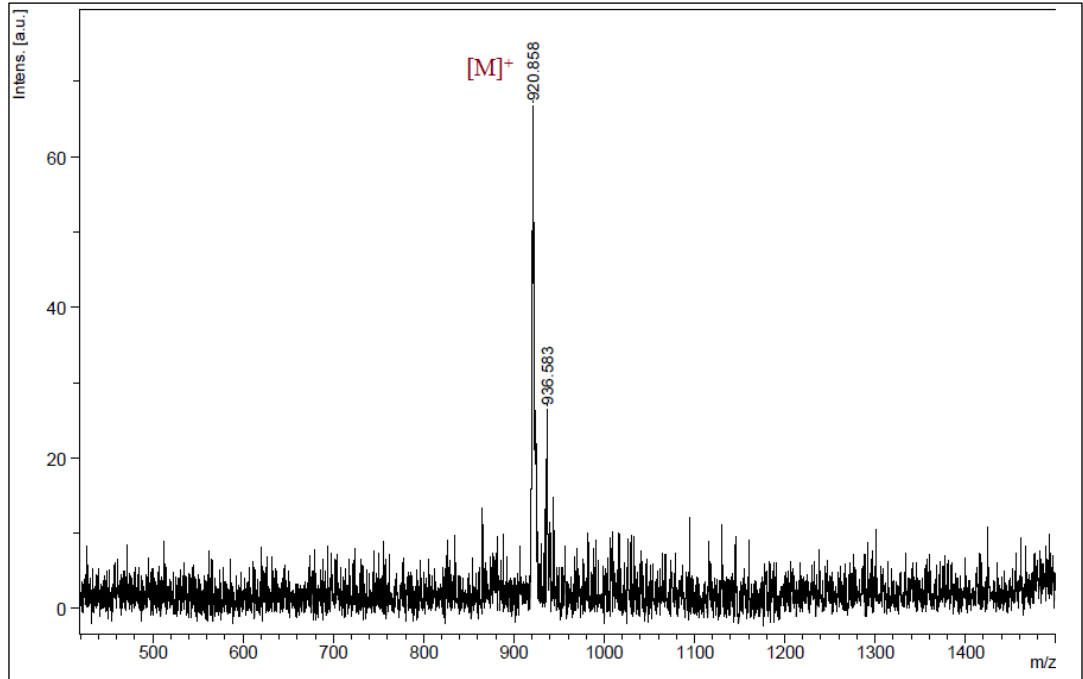
Şekil 7.50: **13** numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalonitril **3** (1.0 g, 4.62 mmol) ve FeCl₂ (239 mg, 2.31 mmol) etilen glikol (5 mL) içinde argon atmosferi altında gece boyunca 150 °C ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve su-etanol (1:1) karışımına döküldü. Oluşan çökelti filtre edildi, birkaç defa su-etanol (1:1) karışımıyla yıkandı. Elde edilen katı DCM ile çözüldü, sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM uzaklaştırıldıktan sonra silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (100:1'den 25:1) saflaştırıldı. Verim: %26 (275 mg).

- **C₄₈H₄₈FeN₈S₄, MA:** 920.223, MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 920.858 [M]⁺
- **FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹):** 3067, (Ar-H), 2959, 2921, 2861 (Alifatik-H), 1602, 1512, 1442, 1390, 1363, 1304, 1162, 1139, 1082, 1066, 926, 828, 747, 693.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (CHCl₃):** 697 (4.8), 602 (4.1), 360 (4.7).

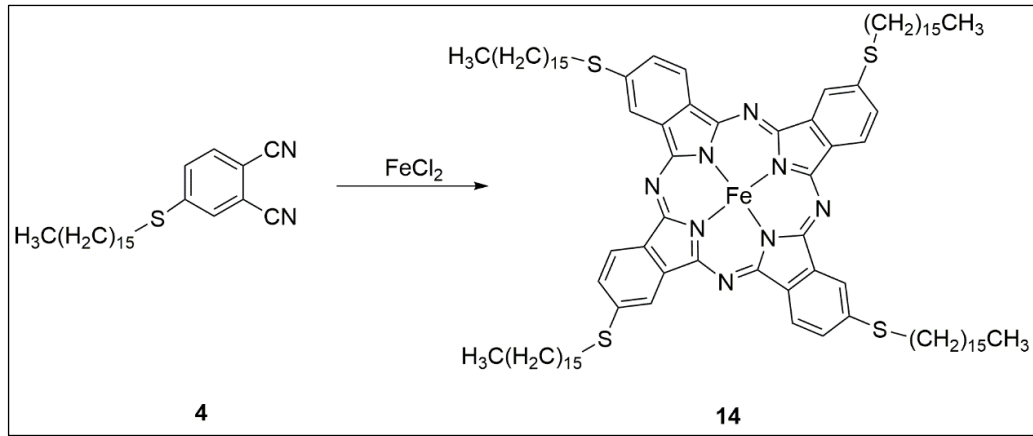


Şekil 7.51: **13** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.52: **13** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

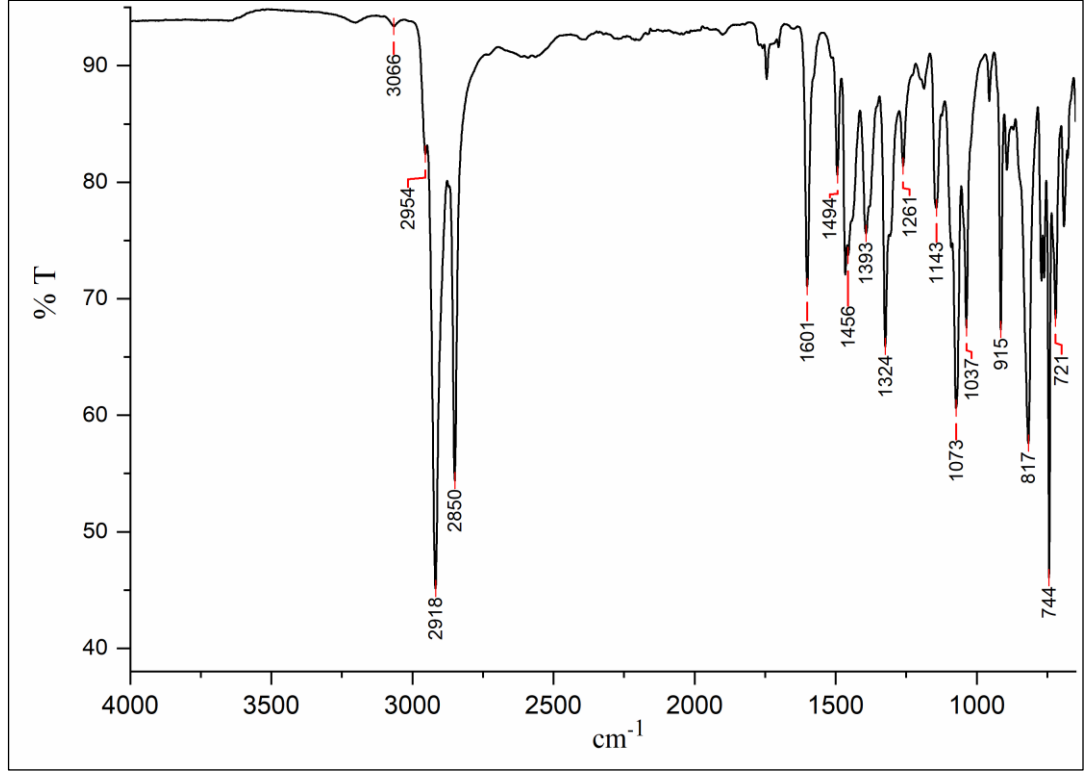
7.3.4. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(*n*-hekzadesiltiyo)ftalosiyanimato demir(II) (14) Sentezi



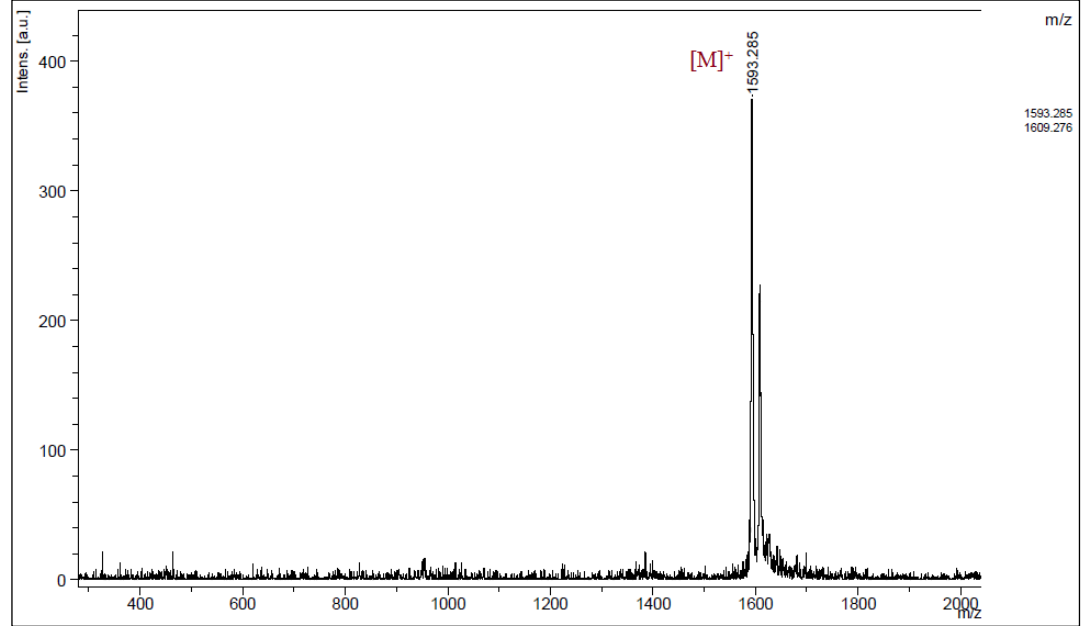
Şekil 7.53: **14** numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalonitril **4** (1.295 g, 3.37 mmol) ve FeCl₂ (234 mg, 1.85 mmol) 150 °C’ de çözücü kullanılmadan gece boyunca argon atmosferi altında karıştırıldı. Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, DCM ile çözüldü ve çözünmeyen metal tuzları ve safsızlıklardan kurtulmak için çözelti filtre edildi. DCM uzaklaştırıldıktan sonra silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (100:1’den 25:1) saflaştırıldı. Verim: %33 (450 mg).

- **C₉₆H₁₄₄FeN₈S₄, MA:** 1593.978, MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 1593.491 [M]⁺
- **FT-IR [*v*_{max} (cm⁻¹)]:** 3066, (Ar-H), 2954, 2918, 2850 (Alifatik-H), 1601, 1494, 1456, 1393 1324, 1261, 1143, 1073, 1037, 915, 817, 744, 721.
- **UV-vis (λ (nm), logε) (CHCl₃):** 710 (4.8), 610 (4.1), 360 (4.7).



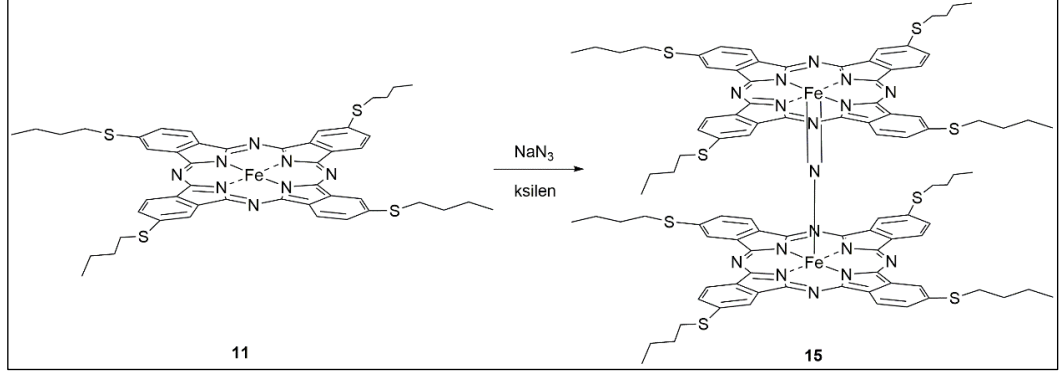
Şekil 7.54: **14** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.55: **14** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

7.4. μ -Nitro Demir Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Spektrumları

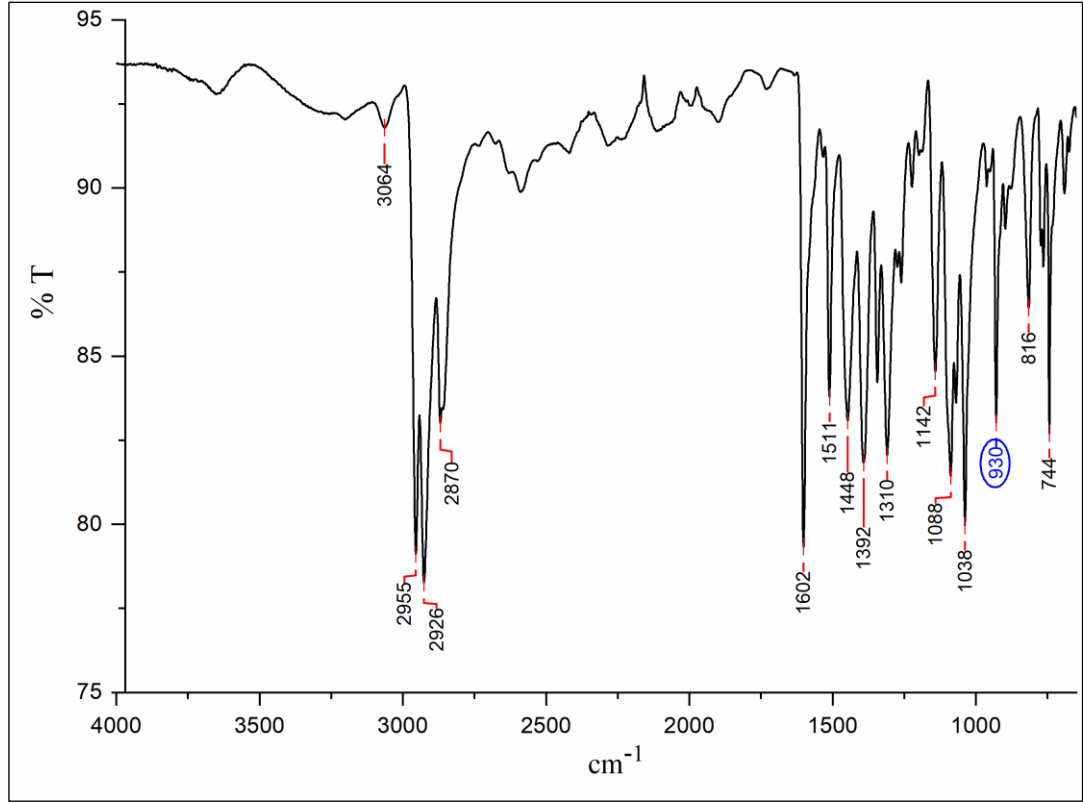
7.4.1. μ -Nitrido-bis[tetra(*n*-bütiltiyo)ftalosiyanatodemir] (15) Sentezi



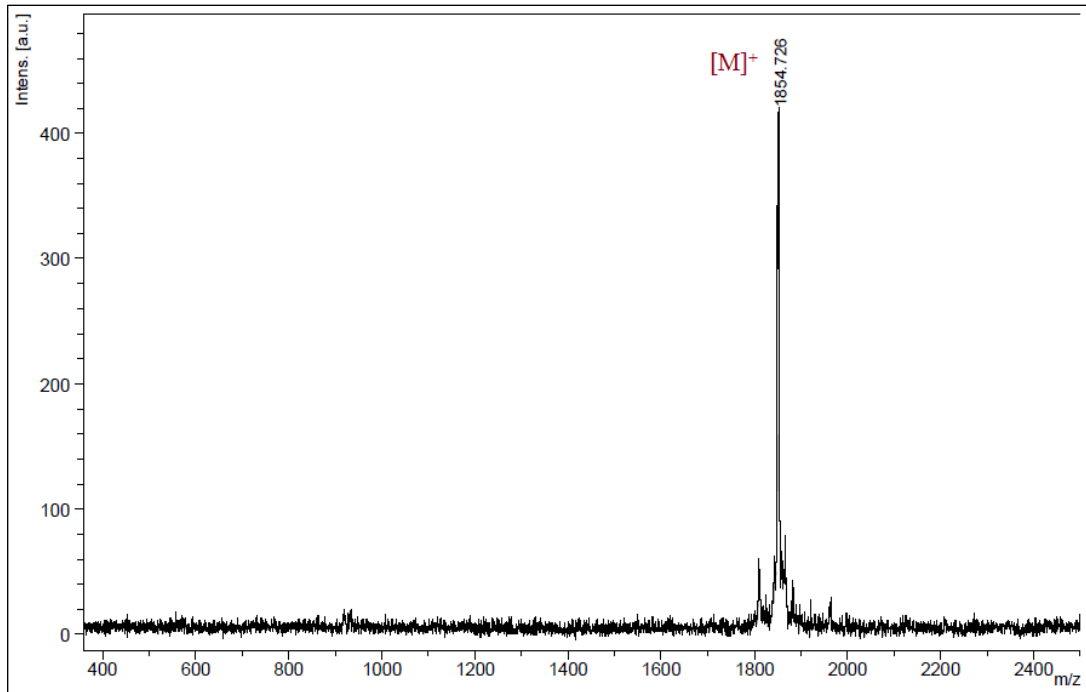
Şekil 7.56: **15** numaralı bileşiğin sentezi.

Monomer demir ftalosiyenin **11** (300 mg, 0,326 mmol) ve sodyum azit (1.7 g) kuru ksilen (izomer karışımı) içinde (40 mL) argon atmosferi altında 16 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu, filtre edilerek sodyum azitin fazlası ve çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırıldı. Ksilen vakum altında uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (50:1'den 10:1) saflaştırıldı. Verim: %47 (143 mg).

- **C₉₆H₉₆Fe₂N₁₇S₈, MA:** 1854.450, MALDI-TOF-MS (DHB) m/z : 1854.726 $[\text{M}]^+$
- **FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹):** 3064 (Ar-H), 2955, 2926, 2870 (Alifatik-H), 1602, 1511, 1448, 1392 1310, 1142, 1088, 930 (Fe-N-Fe), 816, 744.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (CHCl₃):** 657 (4.8), 350 (4.7).

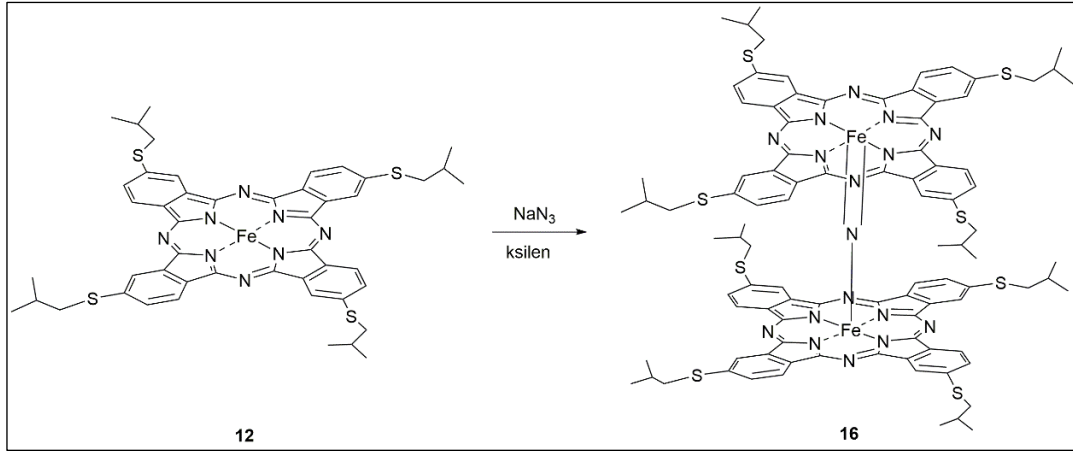


Şekil 7.57: 15 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.58: 15 Numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB).

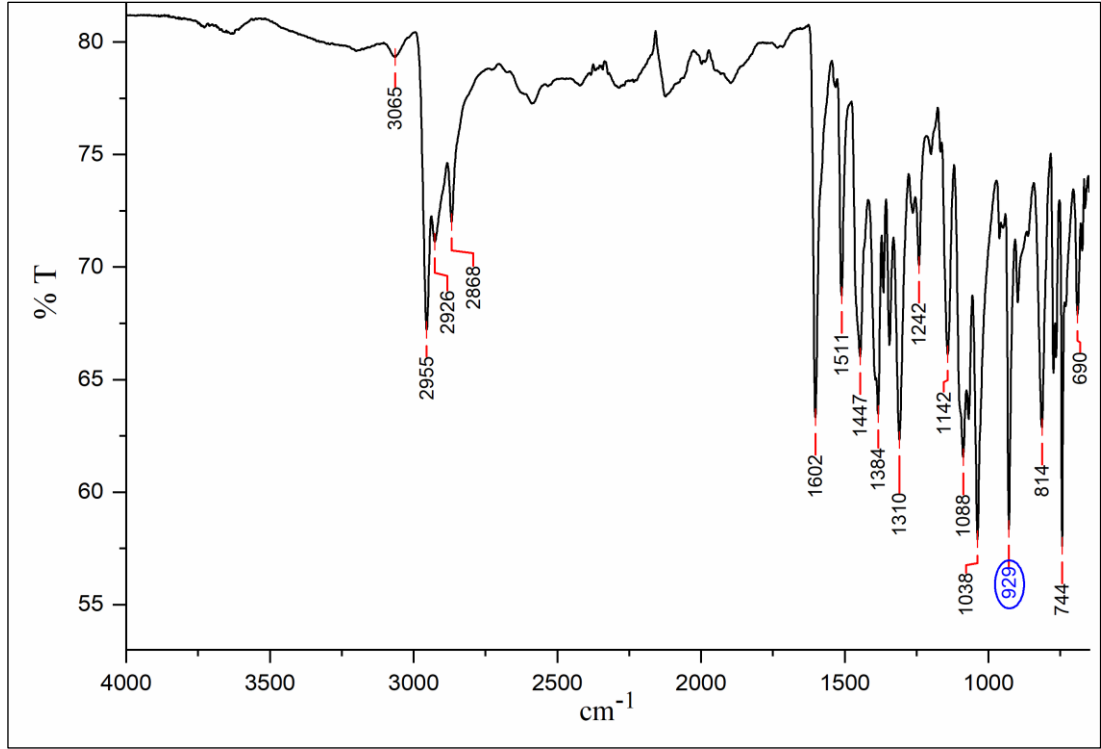
7.4.2. μ -Nitrido-bis[tetra(*iso*-bütiltiyo)ftalosiyanatodemir] (16) Sentezi



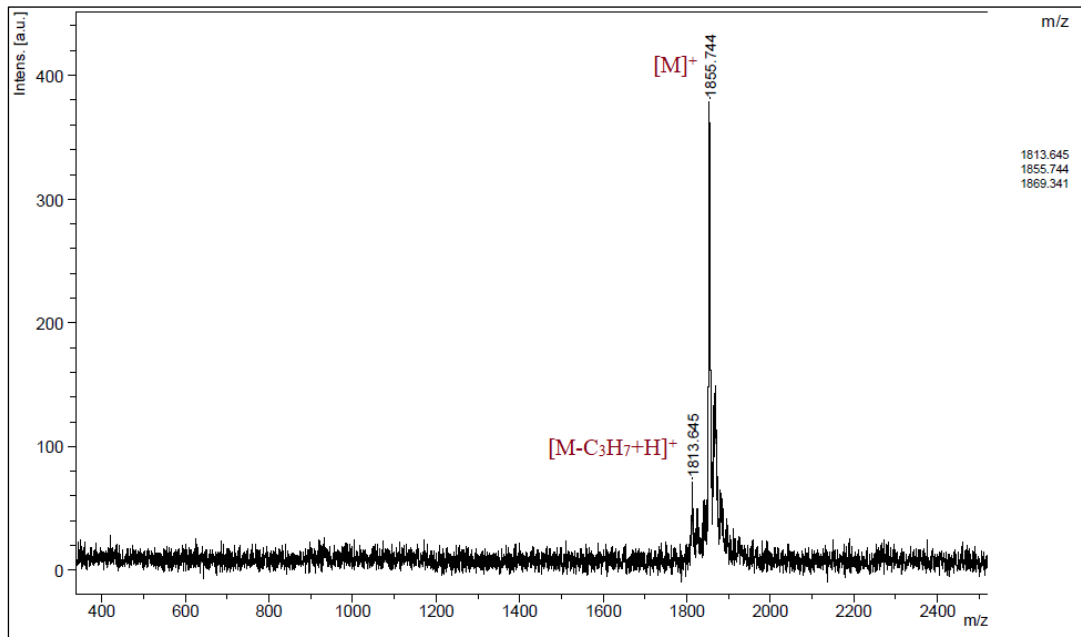
Şekil 7.59: **16** numaralı bileşiğin sentezi.

Monomer demir ftalosiyanın **12** (473 mg, 0,514 mmol) ve sodyum azit (3 g) kuru ksilen (izomer karışımı) içinde (50 mL) argon atmosferi altında gece boyu kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu, filtre edilerek sodyum azitin fazlası ve çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırıldı. Ksilen vakum altında uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (30:1'den 10:1) saflaştırıldı. Verim: %27 (130 mg).

- $\text{C}_{96}\text{H}_{96}\text{Fe}_2\text{N}_{17}\text{S}_8$, MA: 1854.450, MALDI-TOF-MS (DHB) m/z : 1855.744 $[\text{M}+\text{H}]^+$
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3065 (Ar-H), 2955, 2926, 2868 (Alifatik-H), 1602, 1511, 1447, 1384 1310, 1242, 1142, 1088, 1038, 929 (Fe-N-Fe), 814, 744, 690.
- UV-vis (λ (nm), $\log \epsilon$) (CHCl_3): 660 (5), 345 (4.9).

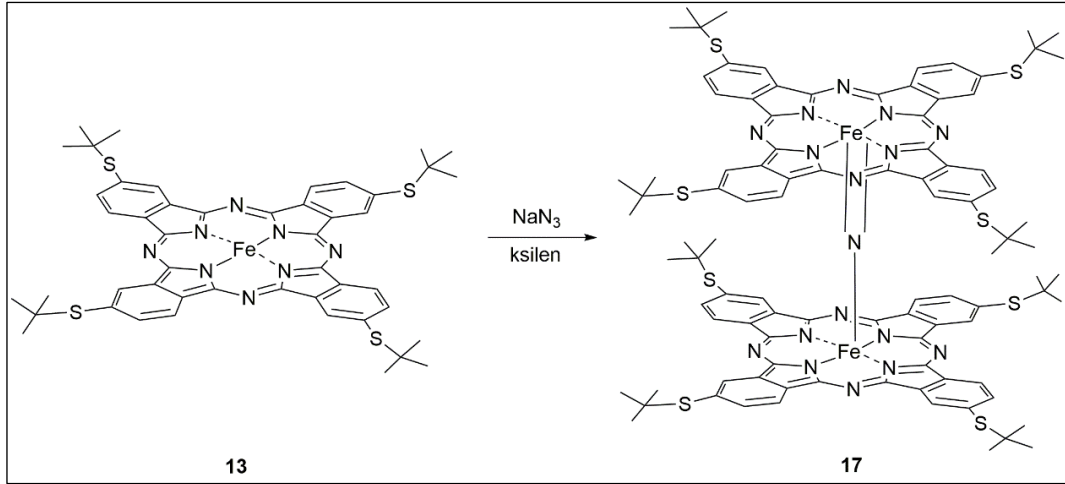


Şekil 7.60: **16** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.61: **16** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB).

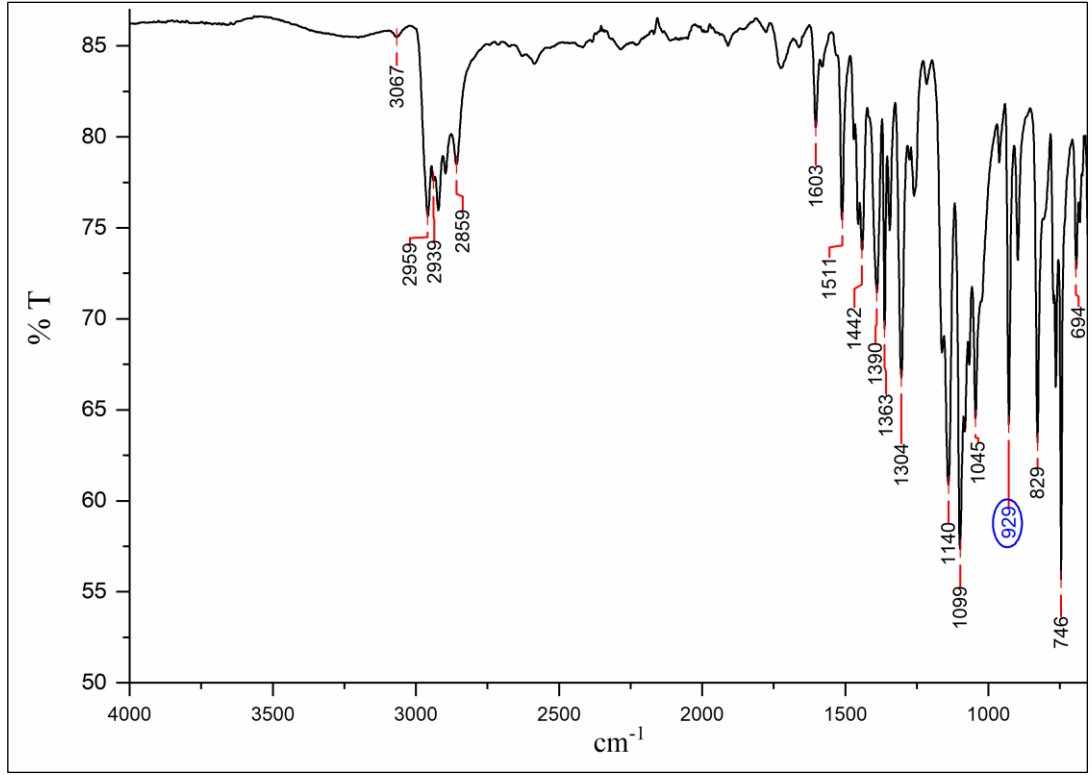
7.4.3. μ -Nitrido-bis[tetra(*tert*-bütiltiyo)ftalosiyaniatodemir] (17) Sentezi



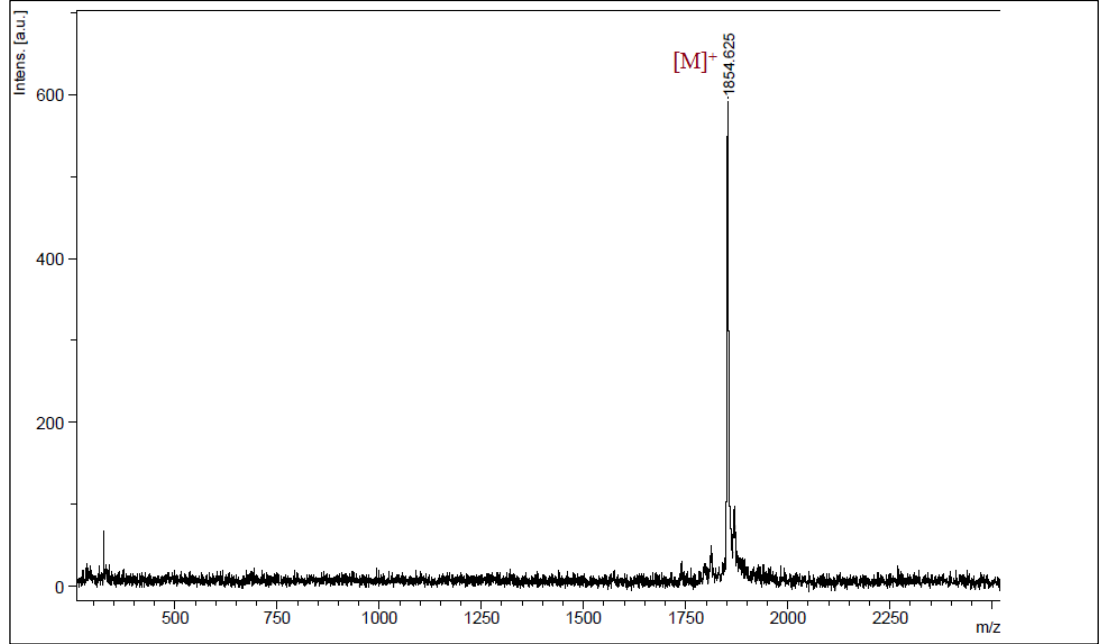
Şekil 7.62: **17** numaralı bileşiğin sentezi.

Monomerik demir ftalosiyanın **13** (273 mg, 0,296 mmol) ve sodyum azit (1.5 g) kuru ksilen (izomer karışımı) içinde (40 mL) argon atmosferi altında gece boyu kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu, filtre edilerek sodyum azitin fazlası ve çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırıldı. Ksilen vakum altında uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (50:1'den 10:1) saflaştırıldı. Verim: %50 (138 mg).

- **C₉₆H₉₆Fe₂N₁₇S₈, MA:** 1854.450, MALDI-TOF-MS (DHB) m/z : 1854.625 $[\text{M}]^+$.
- **FT-IR [ν_{max} (cm^{-1}):** 3067 (Ar-H), 2959, 2939, 2859 (Alifatik-H), 1603, 1511, 1442, 1390, 1363, 1304, 1140, 1099, 1045, 929 (Fe-N-Fe), 829, 746, 694.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (CHCl₃):** 648(4.9), 340 (5).

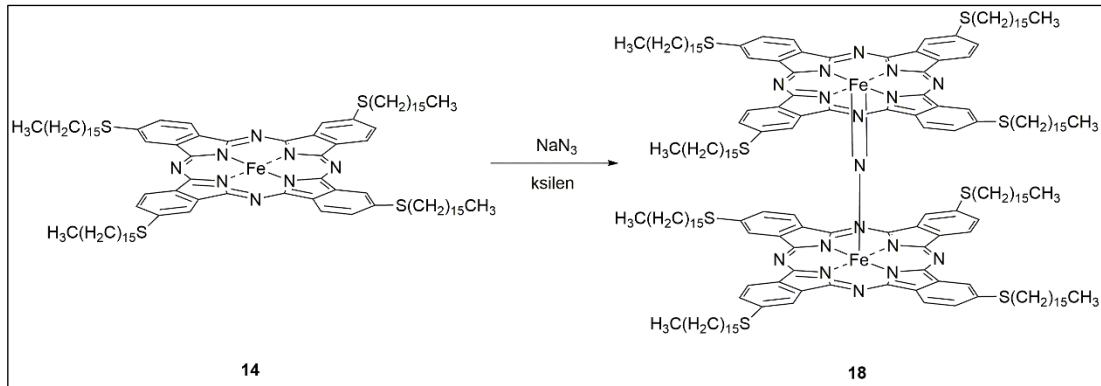


Şekil 7.63: 17 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.64: 17 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB).

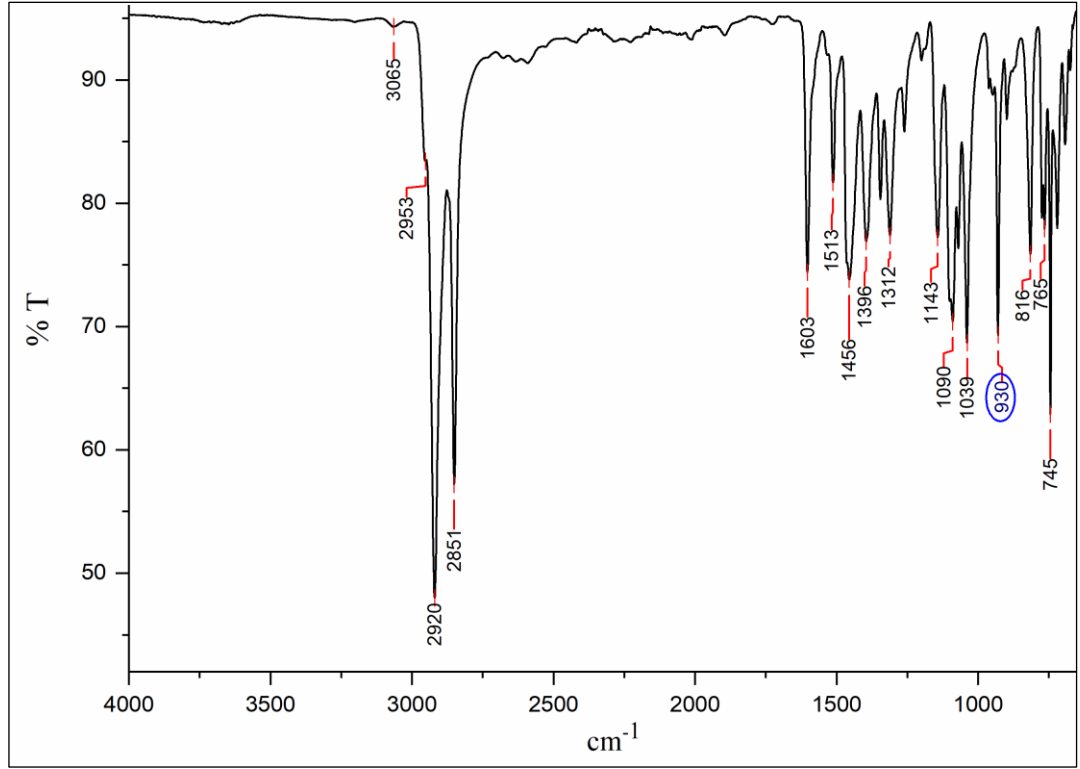
7.4.4. μ -Nitrido-bis[tetra(*n*-hekzadesiltiyo)ftalosiyananatodemir] (18) Sentezi



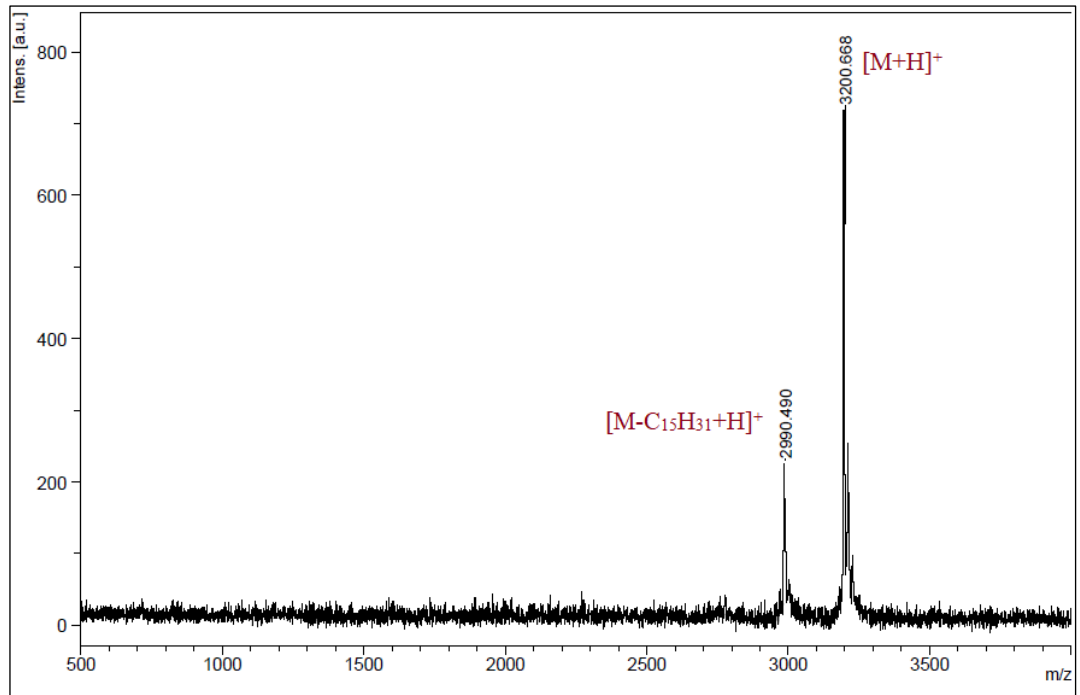
Şekil 7.65: **18** numaralı bileşiğin sentezi.

Monomerik demir ftalosiyanın **14** (524 mg, 0,342 mmol) ve sodyum azit (2 g) kuru ksilen (izomer karışımı) içinde (80 mL) argon atmosferi altında gece boyu kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu, filtre edilerek sodyum azitin fazlası ve çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırıldı. Ksilen vakum altında uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak artan polarite ile (100:1'den 50:1) saflaştırıldı. Verim: %49 (270 mg).

- $\text{C}_{192}\text{H}_{288}\text{Fe}_2\text{N}_{17}\text{S}_8$, **MA**: 3199.952, MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 3200.668 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
- **FT-IR** [ν_{max} (cm^{-1})]: 3065 (Ar-H), 2953, 2920, 2851 (Alifatik-H), 1603, 1513, 1456, 1396, 1312, 1143, 1090, 1039, 930 (Fe-N-Fe), 816, 765, 745.
- **UV-vis** (λ (nm), $\log \epsilon$) (CHCl_3): 655(4.9), 349 (4.9).



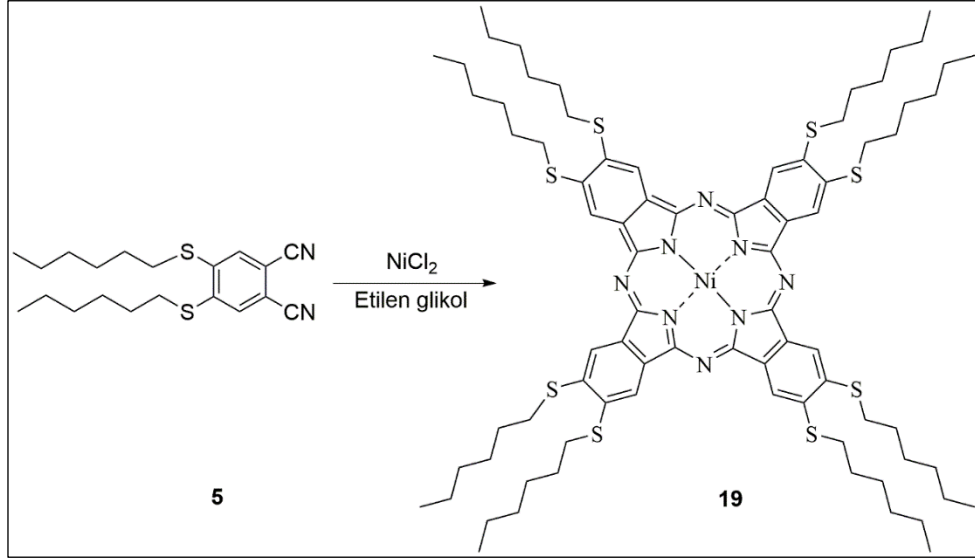
Şekil 7.66: **18** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.67: **18** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

7.5. Nikel Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Spektrumları

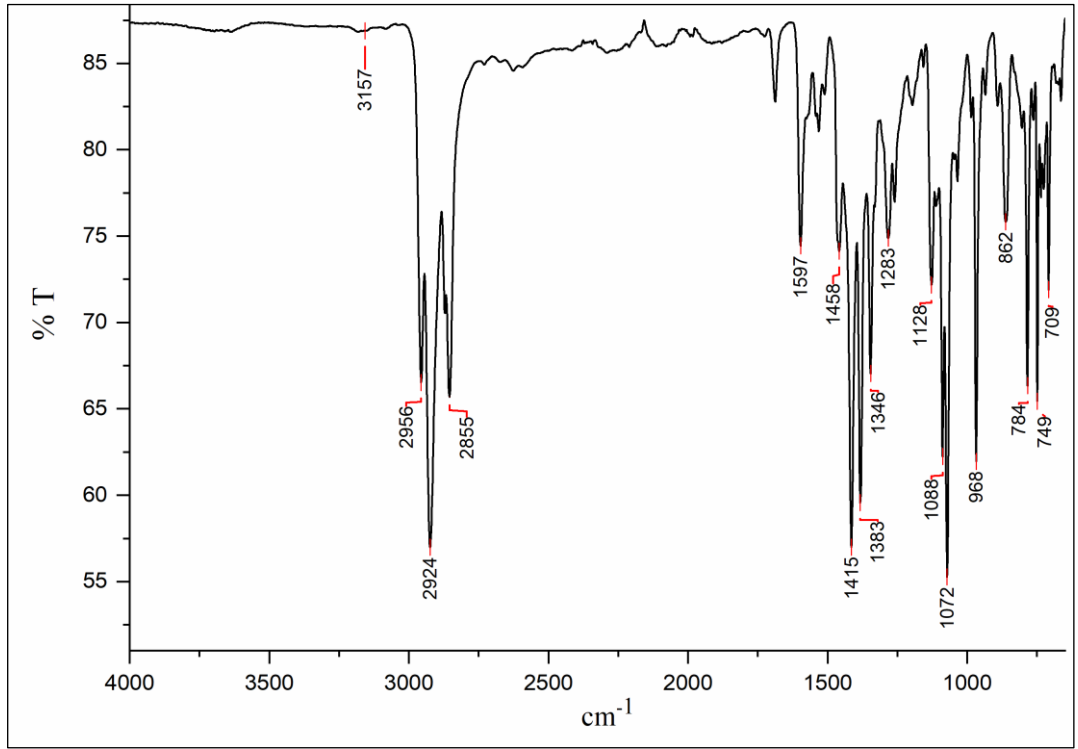
7.5.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hekziltiyo)ftalosiyaninato Nikel(II) (19) Sentezi



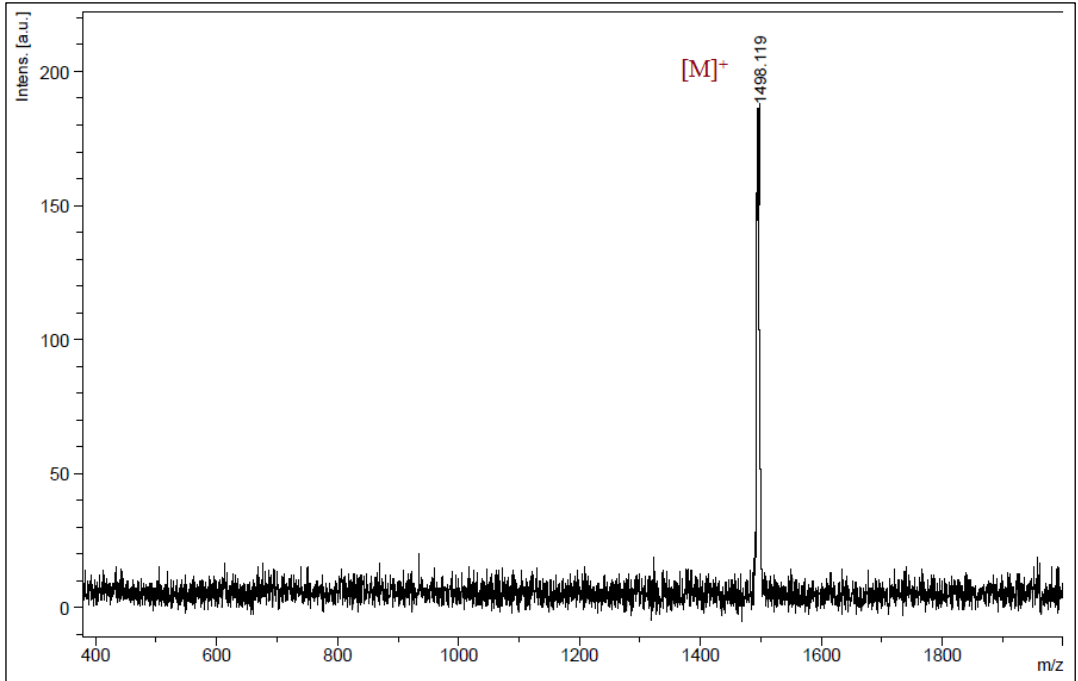
Şekil 7.68: **19** numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalonitril **5** (2g, 5.547mmol) ve kuru NiCl_2 (359 mg, 2.77 mmol) etilen glikol (5 mL) içinde argon atmosferi altında 15 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-etanol (1/1) karışımına döküldü. Çökelti süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfatta kurutuldu. DCM uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle hekzan ve DCM çözücü sistemi kullanılarak (10:1) saflaştırıldı. Verim: %9 (180 mg).

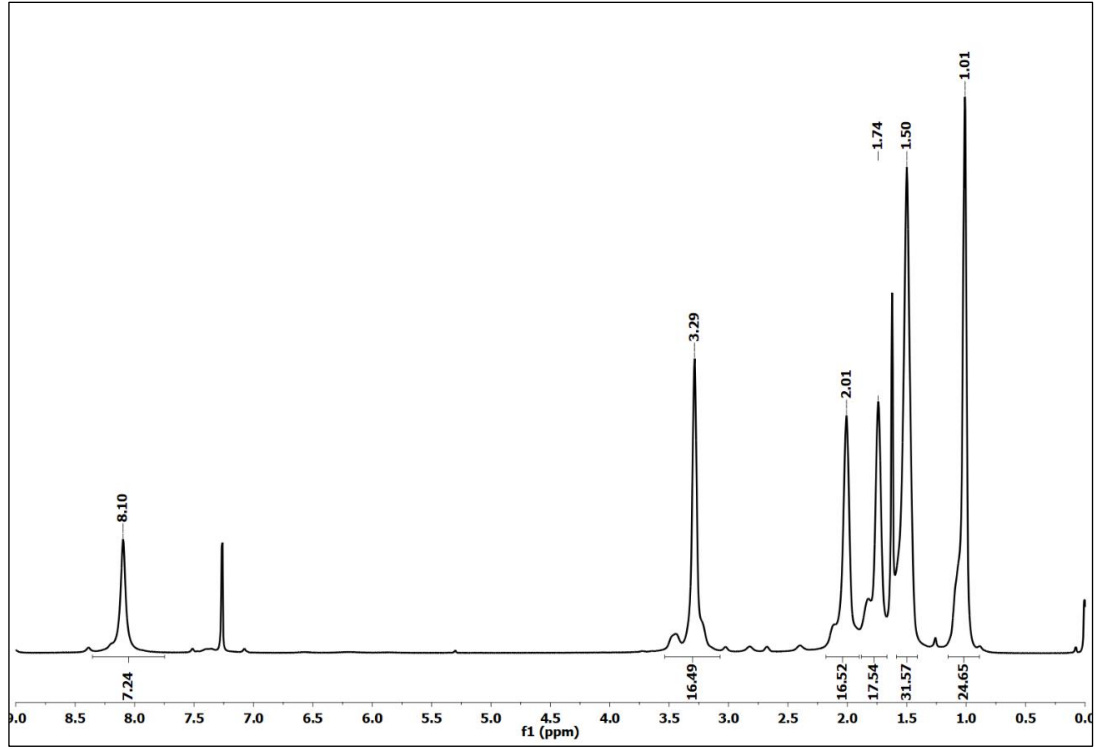
- $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{N}_8\text{NiS}_8$, **MA**: 1498.613, MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 1498.119 $[\text{M}]^+$.
- **FT-IR** [ν_{max} (cm^{-1})]: 3157 (Ar-H), 2959, 2924, 2855 (Alifatik-H), 1597, 1458, 1415, 1383, 1346, 1283, 1088, 1072, 968, 862, 784, 749, 709.
- ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3); δ ppm: 7.17 (8H, s, Ar-H), 3.29 (16H, s, $-\text{CH}_2$), 2.01 (16H, s, $-\text{CH}_2$), 1.74 (16H, s, $-\text{CH}_2$), 1.50 (32H, s, $-\text{CH}_2$) 1.01 (24H, s, $-\text{CH}_3$).
- ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3); δ ppm: 14.38, 22.88, 28.91, 29.35, 31.99, 34.02 118.83, 133.05, 139.28, 143.75.
- **UV-vis** (λ (nm), log ϵ) (CHCl_3): 703(5.1), 633 (4.6), 324 (0.5).



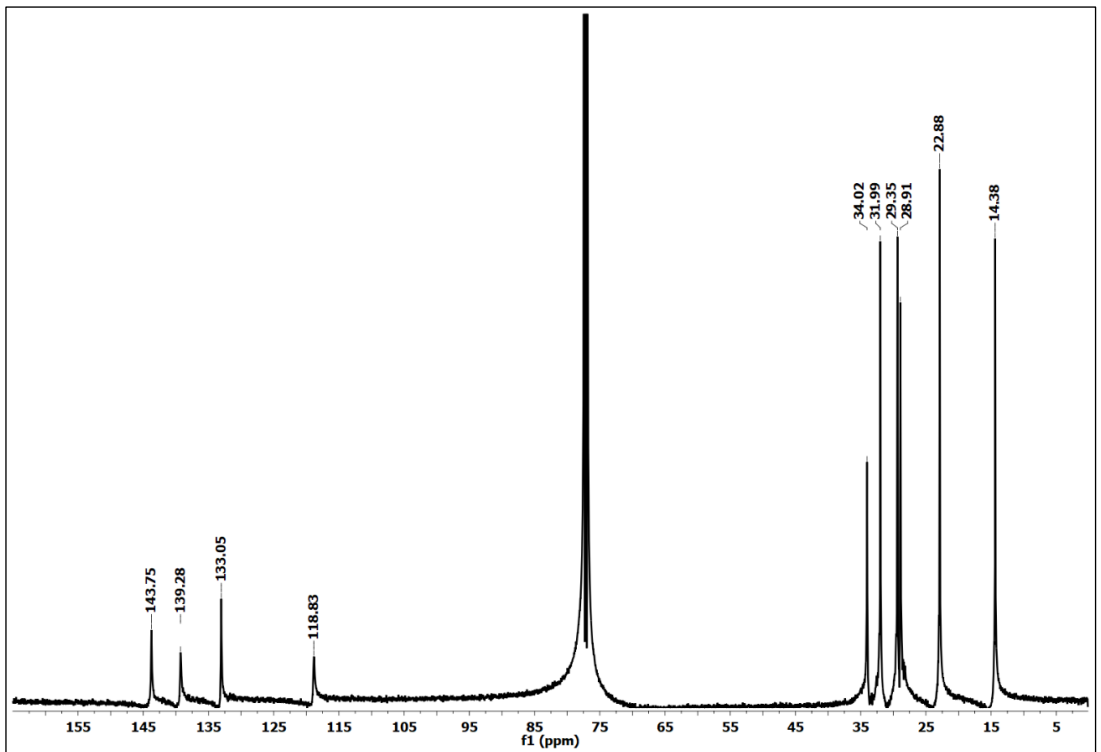
Şekil 7.69: **19** Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.70: **19** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

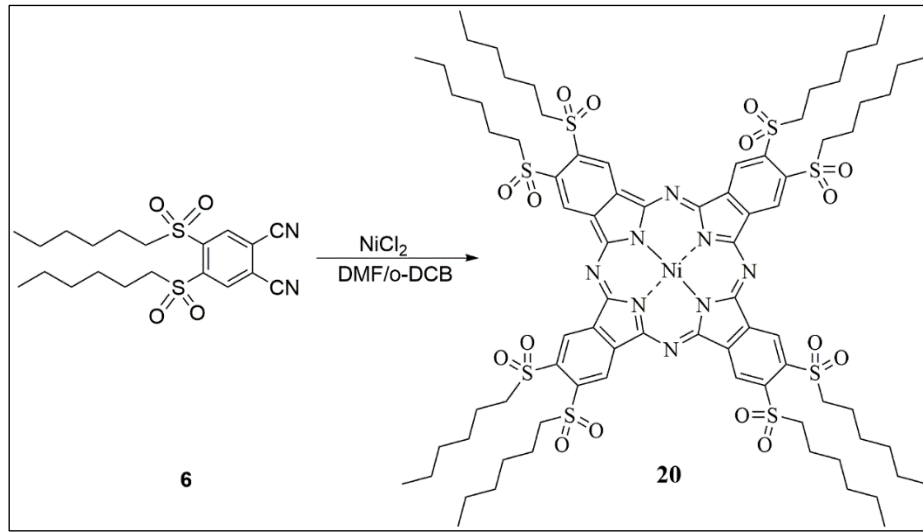


Şekil 7.71: **19** numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 7.72: **19** numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

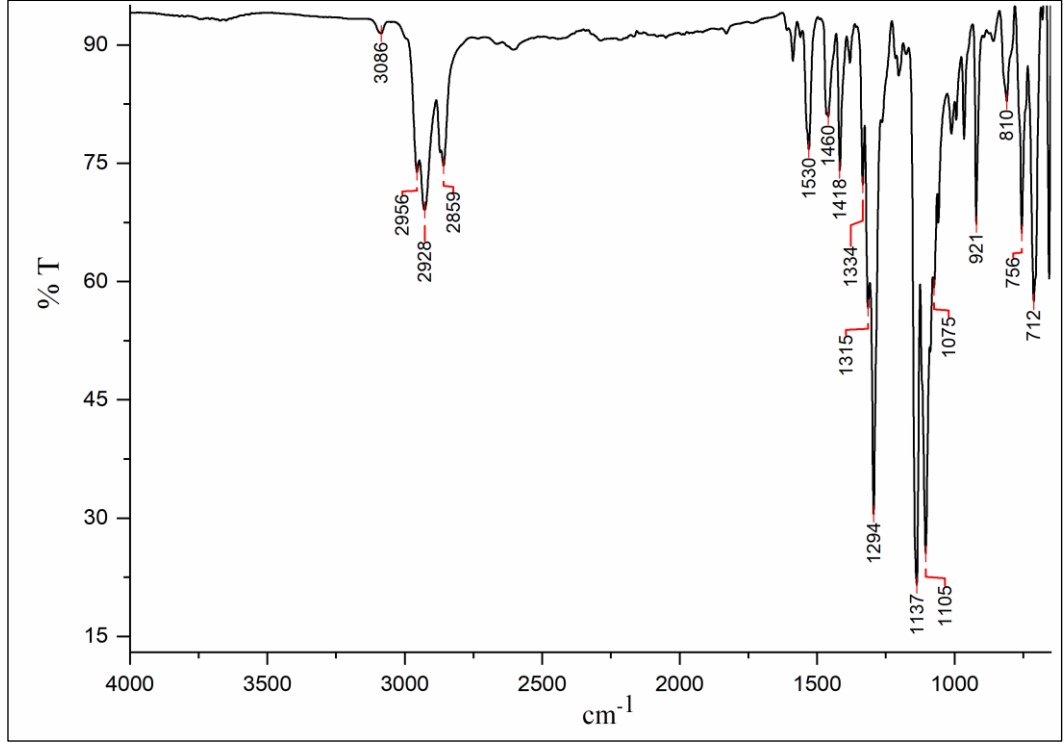
7.5.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hekzilsulfonil)ftalosiyanimato Nikel(II) (20) Sentezi



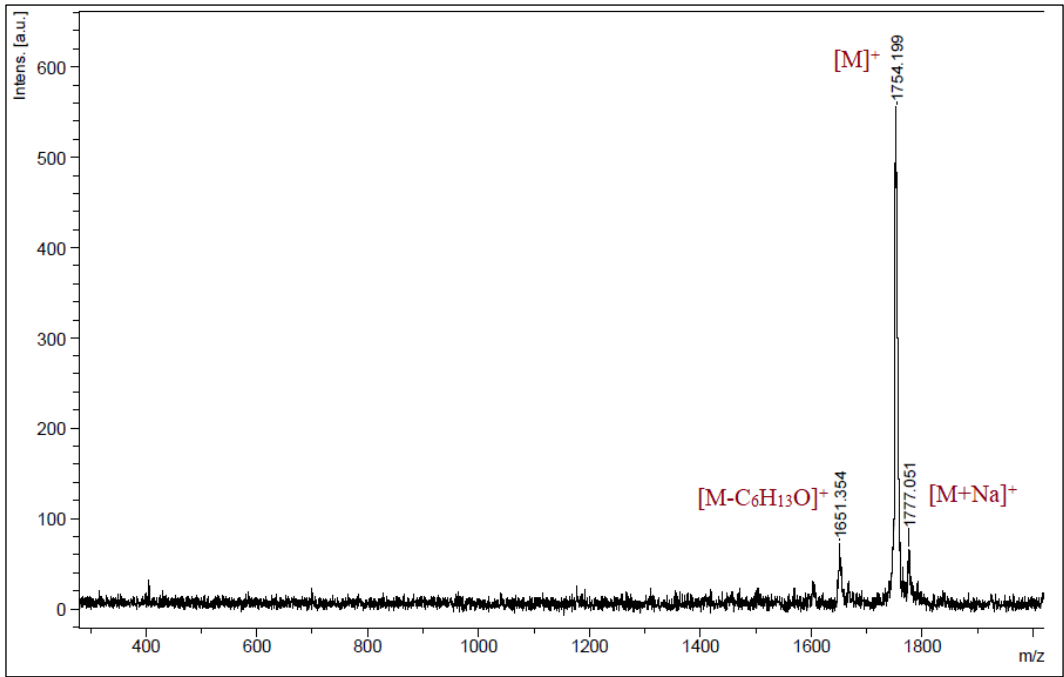
Şekil 7.73: **20** numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalonitril **6** (1 g, 2.34 mmol) ve kuru NiCl_2 (152 mg, 1.77 mmol) o-diklorobenzen-DMF (2:1, 3 mL) içinde argon atmosferi altında 15 saat kaynatıldı. Solvent karışımı vakum altında distillendi, su-etanol (1/5) karışımı ilave edildi. Çökelti süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfatta kurutuldu. DCM uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak (100:1) saflaştırıldı. Verim: %19 (196 mg).

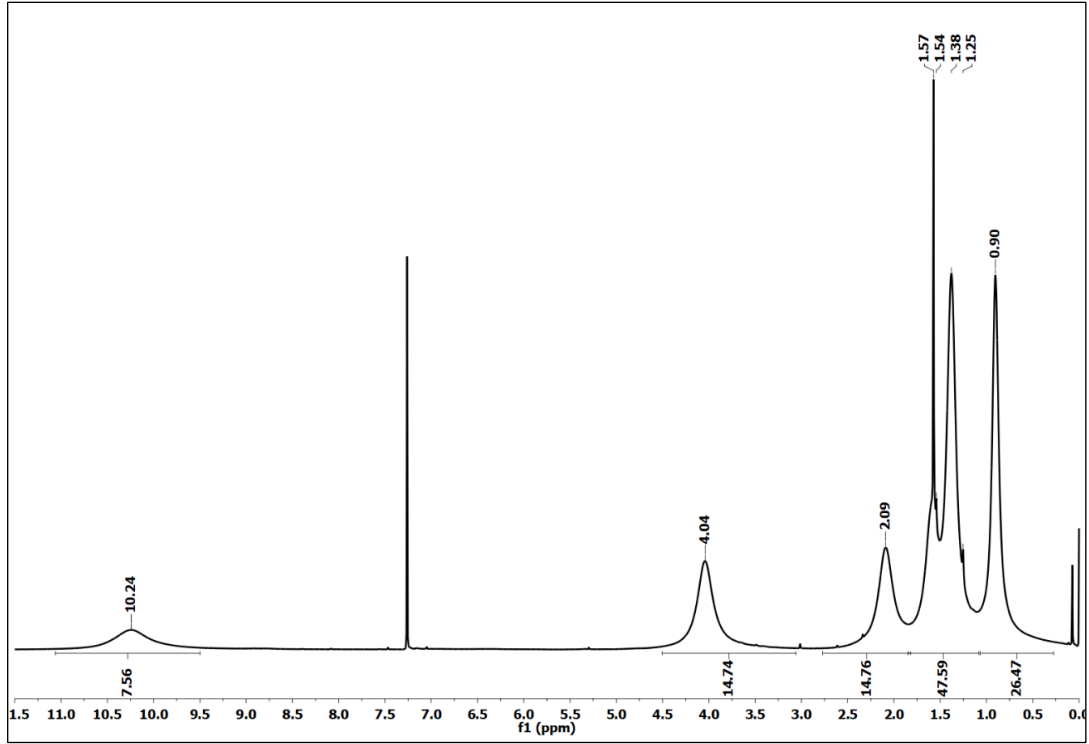
- **$\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{N}_8\text{NiO}_{16}\text{S}_8$, MA:** 1754.532, MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 1754.199 $[\text{M}]^+$
- **FT-IR [ν_{max} (cm^{-1}):** 3086 (Ar-H), 2956, 2928, 2859 (Alifatik-H), 1530, 1460, 1418, 1334, 1315, 1294, 1137, 1105, 1075, 921, 810, 756, 712.
- **^1H NMR (500 MHz, CDCl_3); δ ppm:** 10.24 (8H, s, Ar-H), 4.04 (16H, s, $-\text{CH}_2$), 2.09 (16H, s, $-\text{CH}_2$), 1.54-1.25 (48H, s, $-\text{CH}_2$), 0.90 (24H, s, $-\text{CH}_3$).
- **^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3); δ ppm:** 14.13, 22.56, 28.28, 31.48, 57.71, 128.77, 139.36, 142.03, 146.93.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (CHCl_3):** 675 (5.5), 608 (4.7), 349 (5.0).



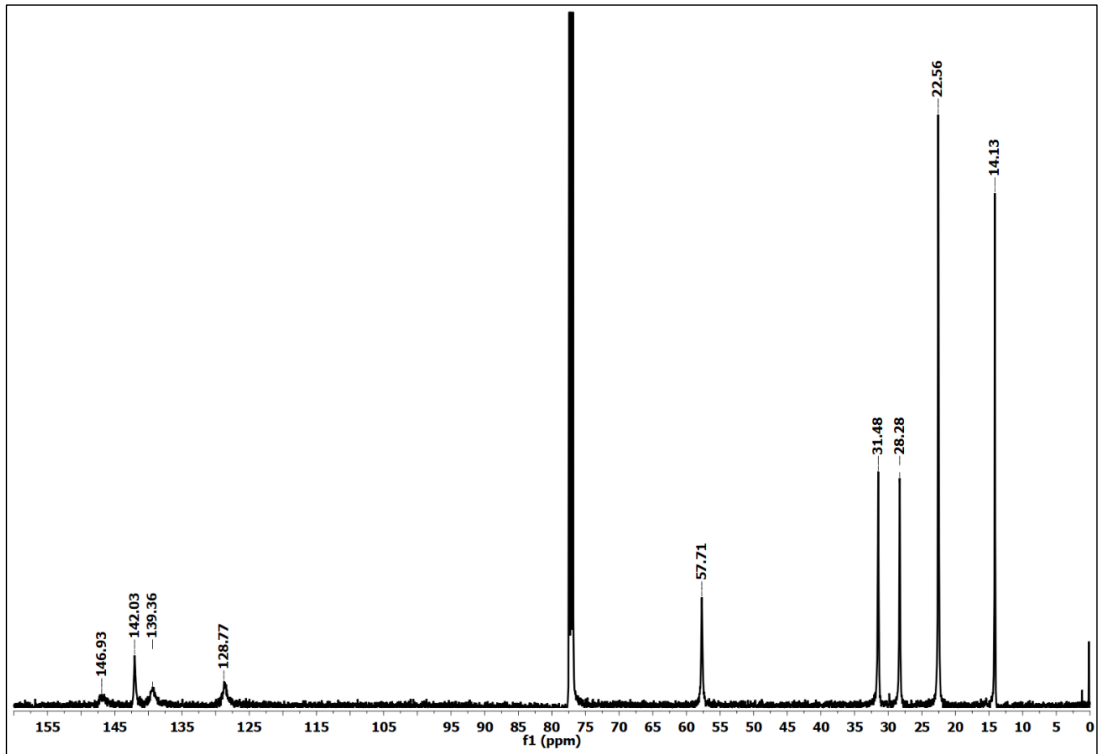
Şekil 7.74: **20** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.75: **20** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

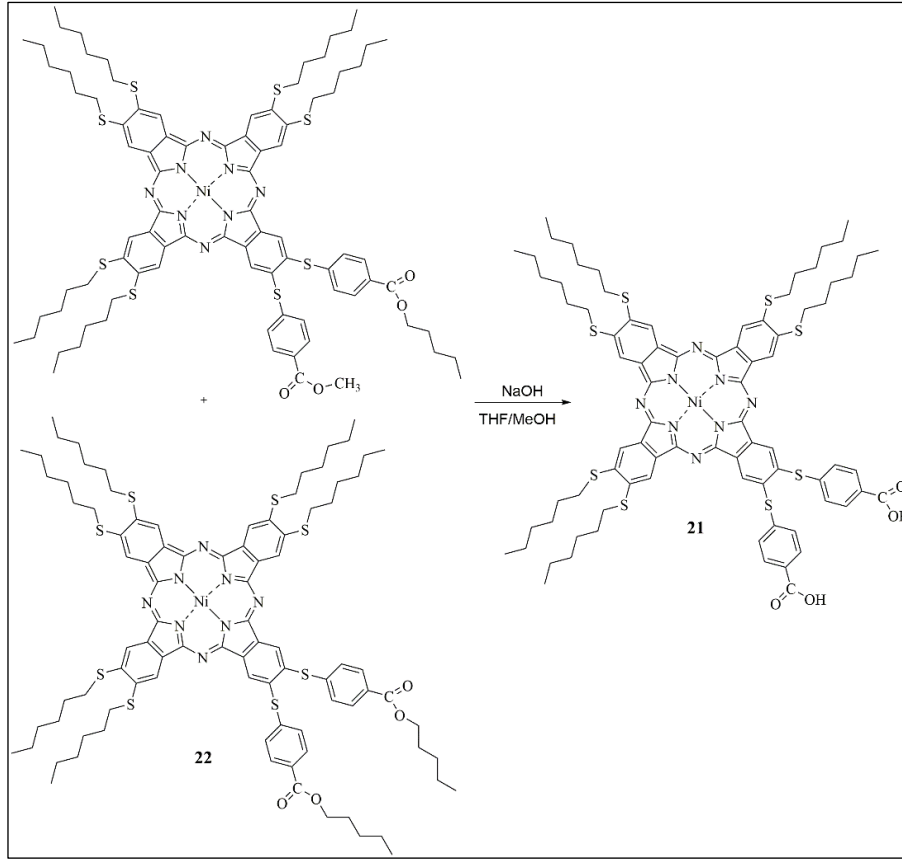


Şekil 7.76: **20** numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 7.77: **20** numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

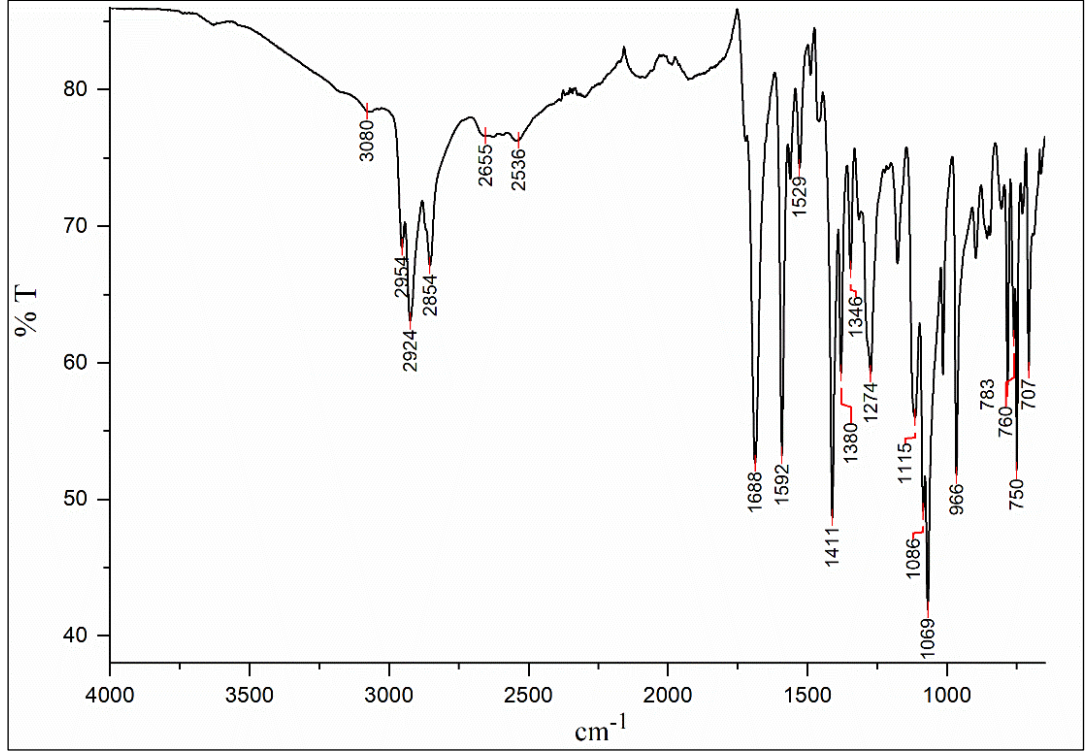
7.5.3. 2,3,9,10,16,17-hekziltiyo-23,24-(4-karboksi)fenilsülfan ftalosiyanimato Nikel(II) (21) Sentezi



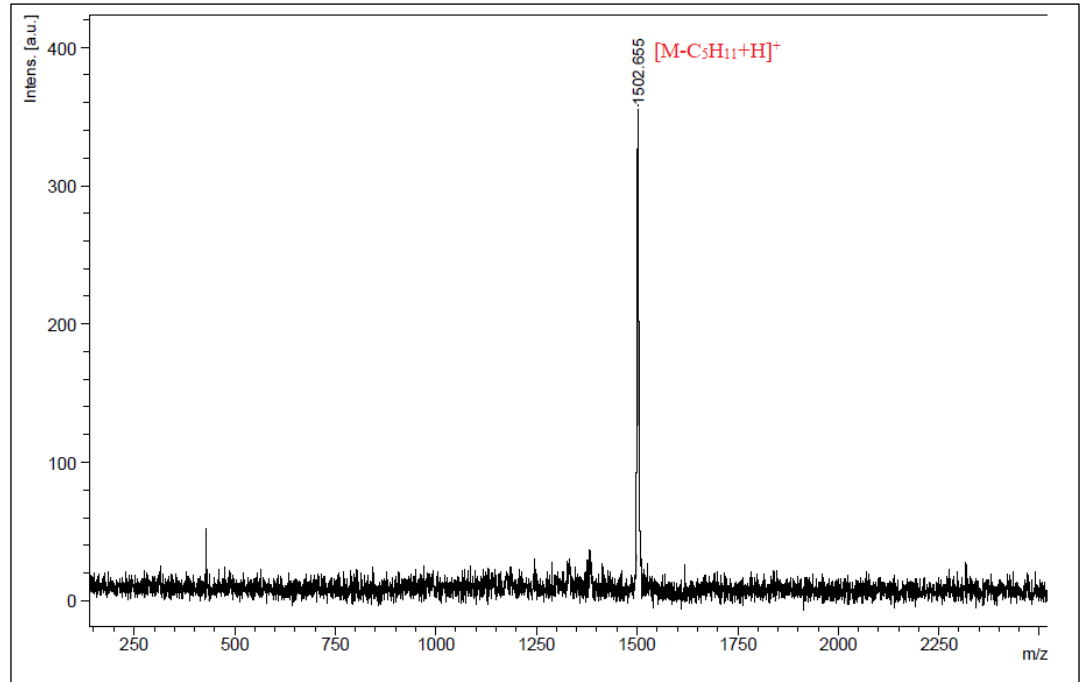
Şekil 7.78: **21** numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalosiyanimat karışımı **22** THF/MeOH (1:1, 40 mL) içinde çözündükten sonra NaOH (1M, 5mL) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 gece kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Tepkime HCl (2M, 2mL) çözeltisi ile asitlendirildi, suya döküldü ve süzüldü. Katı kısım sıcak etanol (2x20), aseton (30 mL), kloroform (2x30 mL) ve DCM (2x30) ile yıkanarak çözünen ftalosiyanimat uzaklaştırıldı.

- **C₈₄H₉₆N₈NiO₆S₆, MA:** 1570.467, MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 1502.655[M-C₅H₁₁+H]⁺.
- **FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹):** 3080 (Ar-H), 2954, 2924, 2854 (Alifatik-H), 2655, 2536 (OH-dimer), 1688 (C=O), 1592, 1529, 1411, 1380, 1346, 1273 (C-O), 1115, 1086, 1069 (C-O), 966, 783, 760, 750, 707.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (THF):** 699 (4.9), 663, 318 (5.0).

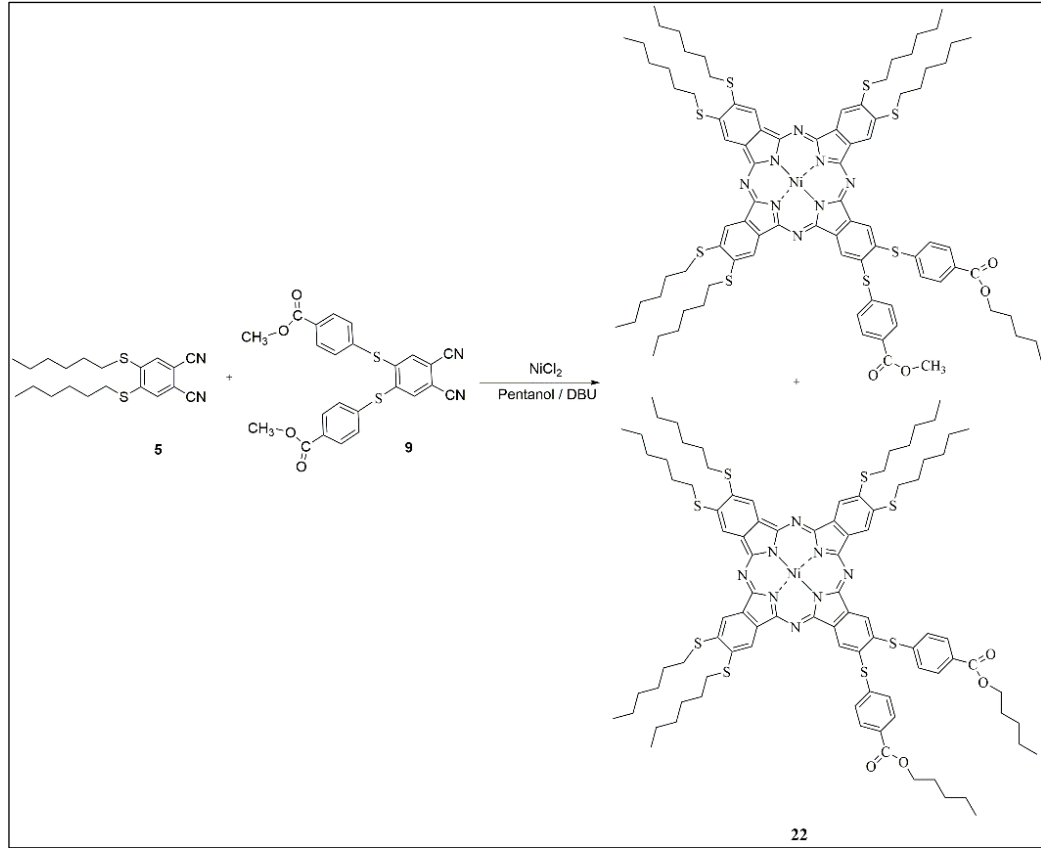


Şekil 7.79: **21** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.80: **21** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

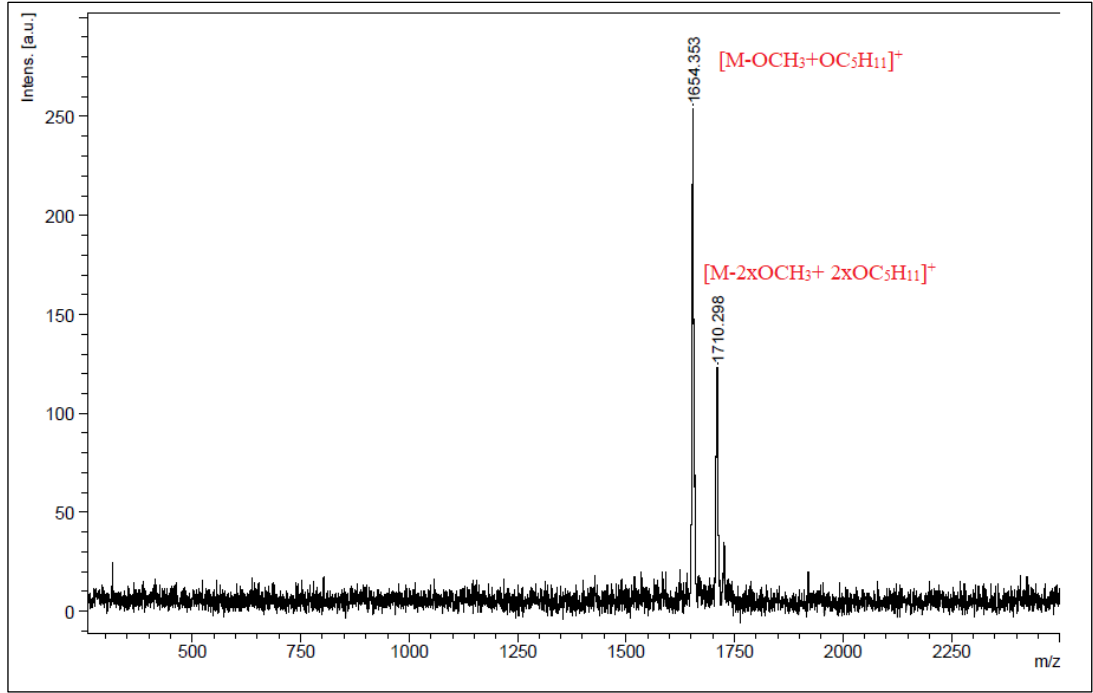
7.5.4. 2,3,9,10,16,17-hekziltiyo-23,24-(4-metoksikarbonil) fenilsülfan ftalosiyanimato Nikel(II) (22) Sentezi



Şekil 7.81: 22 numaralı bileşiğin sentezi.

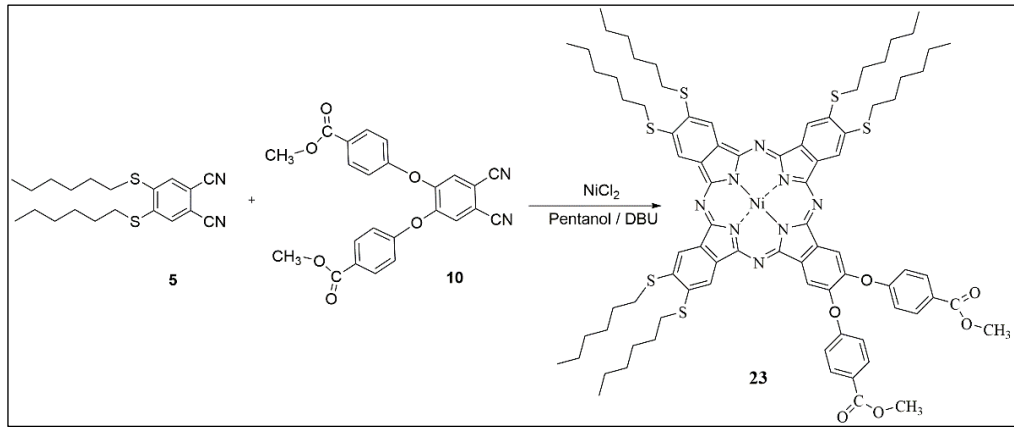
Ftalonitril 5 (1.761 g, 4.886 mmol) ve 9 (0.250 g, 0.542 mmol) kuru NiCl_2 (0.351 g, 2.714 mmol) pentanol-DBU (7:0.5, 7.5 mL) içinde argon atmosferi altında gece boyu kaynatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanole (200 mL) döküldü. Çökelti süzüldü, DCM ile çözüldü ve metal çözünmeyen safsızlıklardan kurtulmak için tekrar süzüldü. DCM uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol (100:1) çözücü sistemi kullanılarak AB_3 tipi pentil ester grupları içeren ftalosiyanimato karışımı elde edildi.

- $\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{N}_8\text{NiO}_4\text{S}_8$, MA: 1598.499, MALDI-TOF-MS (DHB) m/z : 1654.353 $[\text{M}-\text{CH}_3 + \text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 1710.298 $[\text{M}-2\text{xCH}_3 + 2\text{x}\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$



Şekil 7.82: 22 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB).

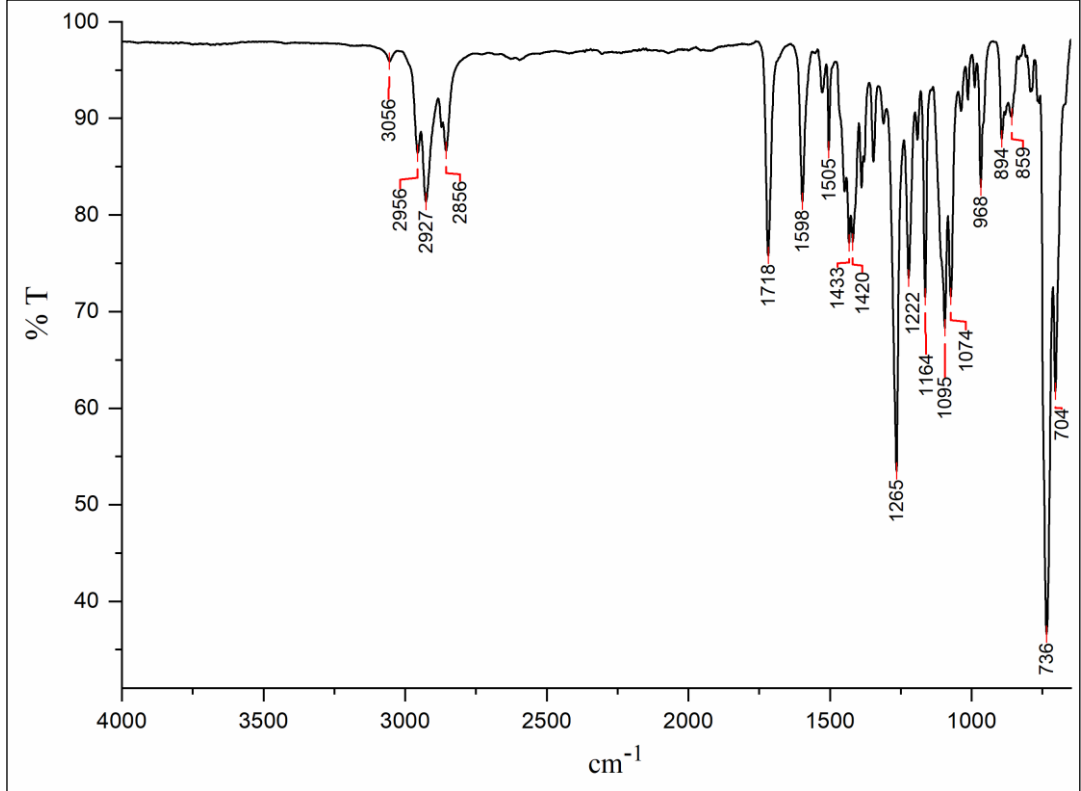
7.5.5. 2,3,9,10,16,17-hekziltiyo-23,24-(4-metoksikarbonil)fenoksiftalo siyaninato Nikel (23) Sentezi



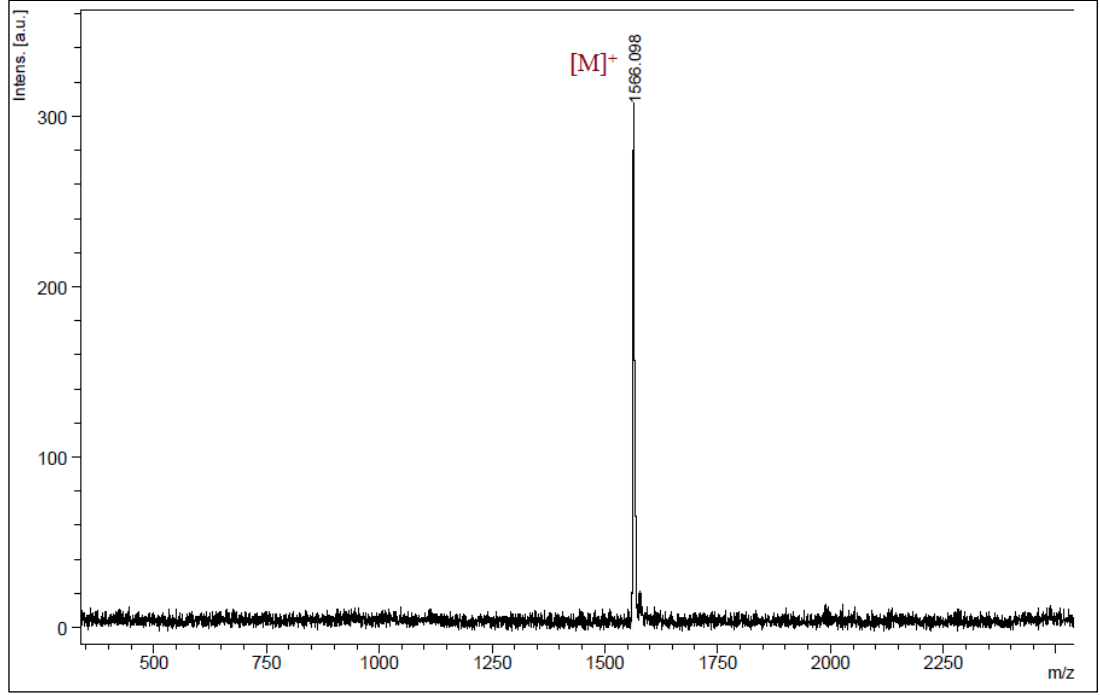
Şekil 7.83: 23 numaralı bileşiğin sentezi.

Ftalonitril **5** (208 mg, 0.49 mmol) ve **10** (2.102 g, 5.83 mmol) kuru NiCl_2 (409 mg, 3.16 mmol) pentanol-DBU (8:0.5, 8.5 mL) içinde argon atmosferi altında gece boyu kaynatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanole (200 mL) döküldü. Çökelti süzüldü, DCM ile çözüldü ve sodyum sülfatta kurutuldu. DCM uzaklaştırıldı ve reaksiyon karışımı silika jel kolon kromatografisiyle DCM ve etanol çözücü sistemi kullanılarak (100:1) saflaştırıldı. Verim: %21 (160 mg).

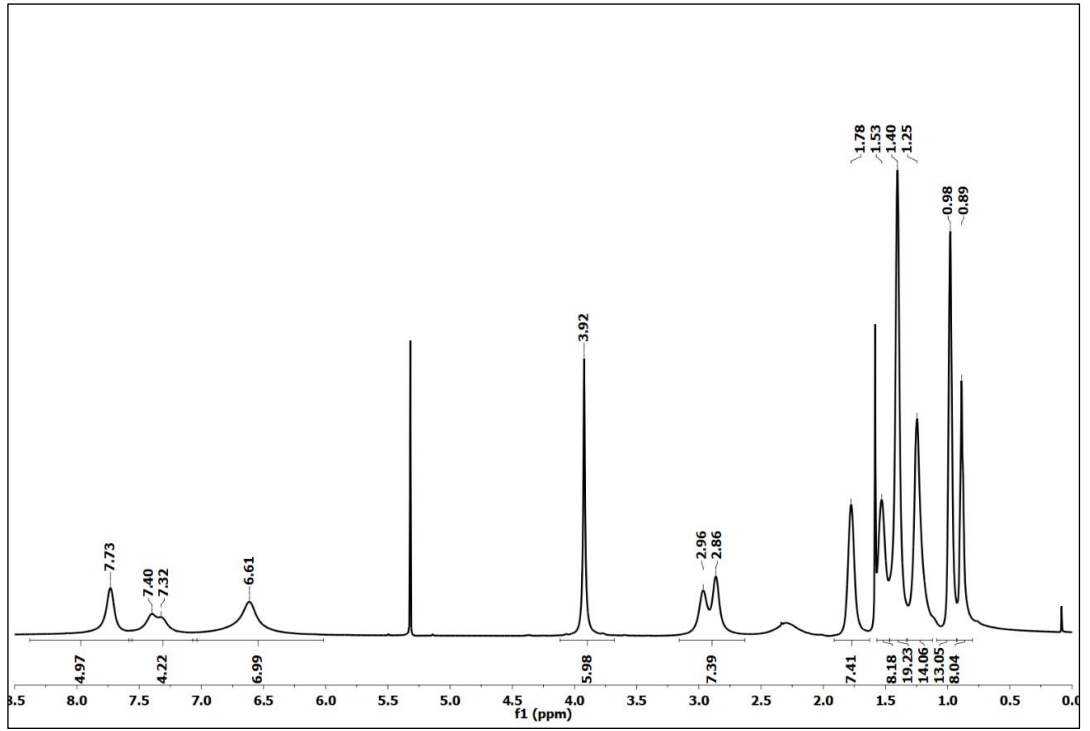
- **C₈₄H₁₀₀N₈NiO₆S₆, MA:** 1566.544, MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 1566.098 [M]⁺.
- **FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹):** 3056 (Ar-H), 2956, 2927, 2856 (Alifatik-H), 1718 (C=O), 1598, 1505, 1434, 1420, 1265(C-O), 1122, 1164, 1095, 1074, 968, 894, 859, 894, 859, 736, 704.
- **¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂); δ ppm:** 7.73 (5H, s, Ar-H), 7.40-7.32 (4H, m, Ar-H), 6.61 (7H, s, Ar-H), 3.92 (6H, s, -OCH₃), 2.96-2.86 (8H, m, -CH₂), 1.78 (8H, s, -CH₂), 1.53 (8H, s, -CH₂), 1.40 (20H, s, -CH₂), 1.25 (14H, s, -CH₂), 0.98 (12H, s, -CH₃), 0.89 (6H, t, -CH₃).
- **¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂); δ ppm:** 13.95, 13.99, 14.03, 22.61, 22.71, 28.14, 28.52, 28.99, 29.18, 31.95, 32.69, 33.49, 33.80, 51.67, 114.06, 115.59, 116.67, 188.00, 124.38, 131.34, 131.60, 132.02, 137.96, 139.21, 140.12, 141.88, 143.20, 143.50, 146.43, 161.28, 165.86.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (CHCl₃):** 695 (5.2), 664 (4.9), 325 (5.0).



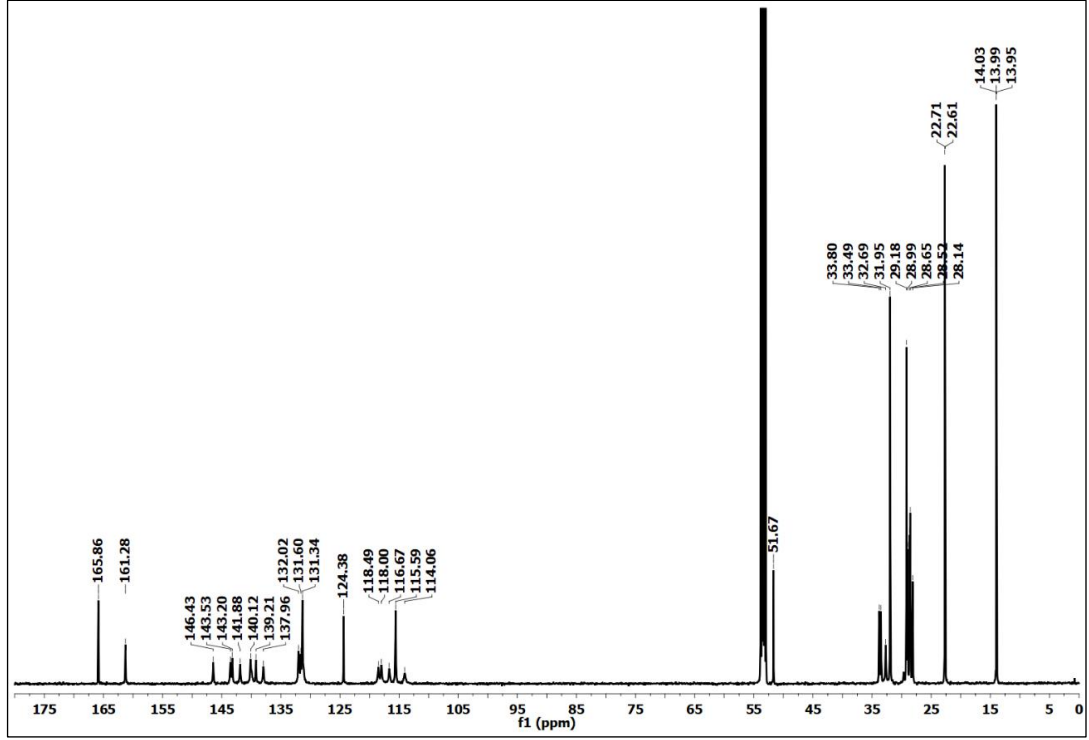
Şekil 7.84: 23 Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.85: **23** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

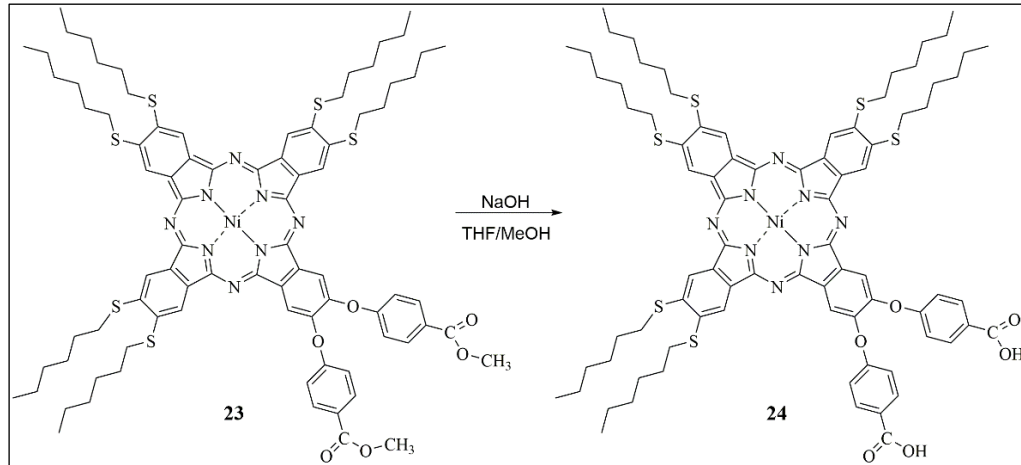


Şekil 7.86: **23** Numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CD₂Cl₂).



Şekil 7.87: 23 Numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CD_2Cl_2).

7.5.6. 2,3,9,10,16,17-hekziltiyo-23,24-(4-karbonil)fenoksiftalosiya ninato Nikel(II) (24) Sentezi

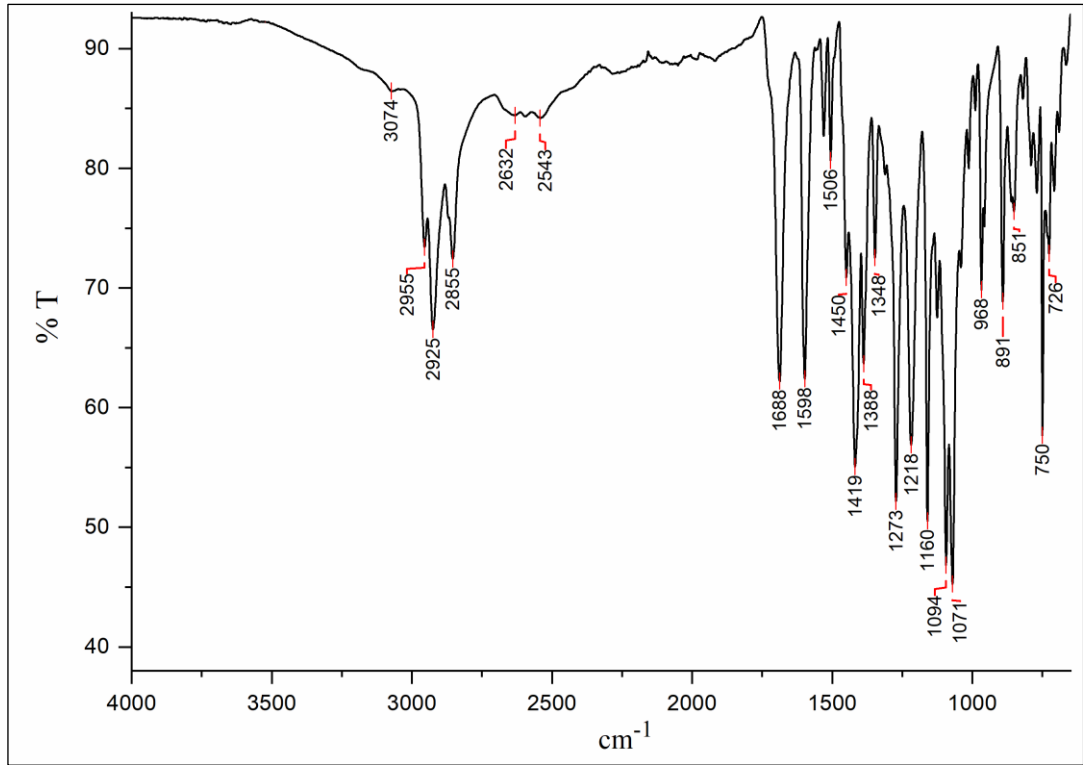


Şekil 7.88: 24 numaralı bileşiğin sentezi.

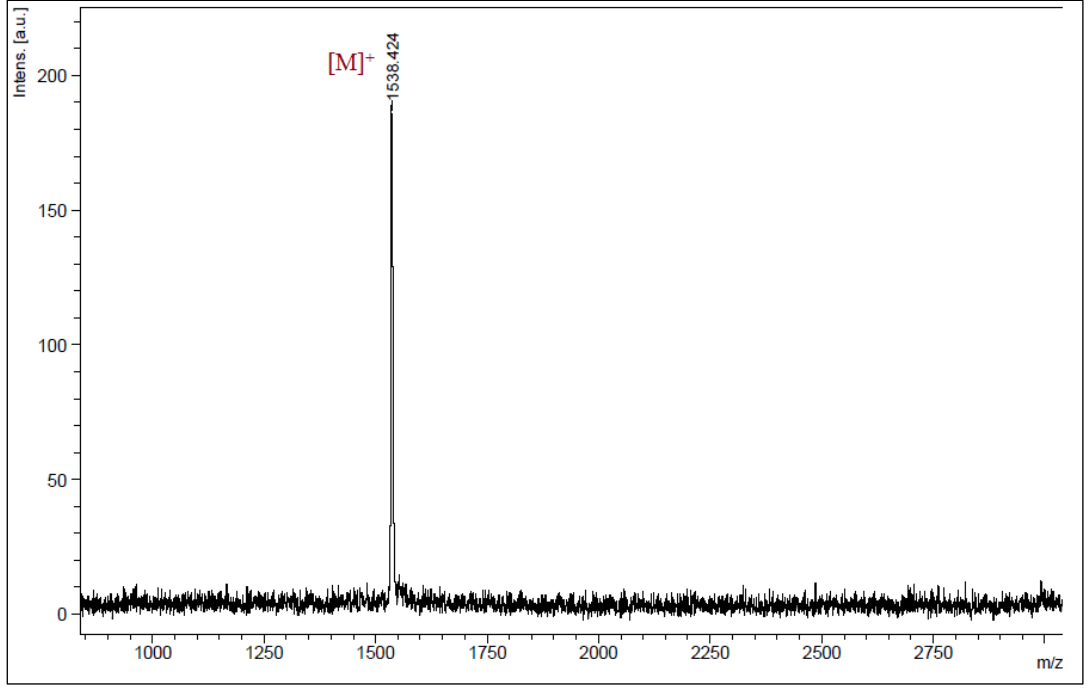
Ftalosiyanin **23** (90 mg, 0.0573 mmol) THF/ MeOH (1:1, 10 mL) içinde çözüldükten sonra NaOH (1M, 2mL) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldıktan sonra NaOH (1M, 1mL) çözeltisi ilave edilerek 18 saat daha karıştırıldı.

Reaksiyon HCl (2M, 2mL) çözeltisi ile asitlendirildi, suya döküldü ve süzüldü. Katı kısım sıcak aseton (30 mL), kloroform (2x50 mL) ve DCM ile (2x50) yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Verim: %92 (81 mg).

- **C₈₄H₉₆N₈NiO₆S₆, MA:** 1538.513, MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 1538.424 $[M]^+$.
- **FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]:** 3074 (Ar-H), 2955, 2925, 2855 (Alifatik-H), 2632, 2543 (OH-dimer), 1688, 1598, 1506, 1450, 1419, 1388, 1348, 1273, 1218, 1160, 1094, 1071, 968, 891, 851, 750, 726.
- **UV-vis (λ (nm), log ϵ) (THF):** 691 (4.8), 663 (4.6), 322 (4.8).



Şekil 7.89: **24** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.90: **24** numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT).

8. SONUÇ

Tez çalışması kapsamında tetra-alkiltiya grupları içeren dimerik μ -nitrido demir ftalosiyanimler (**15**, **16**, **17** ve **18**), elektron çekici ve elektron verici gruplar içeren simetrik nikel ftalosiyanimler (**19** ve **20**) ve karboksilik gruplar içeren AB_3 tipi nikel ftalosiyanimler (**21** ve **24**) sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı. μ -Nitrido demir ftalosiyanimler ve simetrik nikel ftalosiyanimler literatürlerde daha önceden sentezlenmiş anoloğlarına benzer şekilde elde edildiler. Karboksilik gruplar içeren nikel ftalosiyanimlerin sentezi iki farklı yoldan denenmiştir. İlk olarak direkt karboksilik ftalonitril üzerinden ftalosiyanim sentezlendi ancak kromatografik saflaştırma işlemleri gerçekleştirilemedi. Daha sonra metil ester grupları içeren ara basamak ftalosiyanimler sentezlendi ve saflaştırıldı. Saf olarak elde edilen ester ftalosiyanimlerin metil grupları kesilerek karboksilik ftalosiyanimler (**21** ve **24**) elde edilmiştir.

Amonyak sensör ölçüm deneyleri için üst tabaka (MS) **15**, **18** ve alt tabaka (DI) **19**, **20**, **25** ftalosiyanimlerin ince filmleri tezin amacına uygun şekilde, çözeltileri hazırlanıp çözücü damlatma yöntemiyle hazırlanmıştır. **15** ve **18** numaralı ftalosiyanimlerin ITO elektrotlar üzerinde elektriksel iletkenlikleri çok düşük olduğu için, MS (yarıiletken/üst tabaka) yerine DI (yalıtkan/alt tabaka) olarak kullanılmıştır. Elektron verici **19** ve elektron çekici **20** gruplar içeren ftalosiyanimlerin filmleri, amonyak atmosferi altında beklenildiği gibi sırasıyla p-tipi ve n-tipi iletkenlik sergilemiştir. Elektrotlar ile etkileşimi artırmak için tasarlanan karboksilik nikel ftalosiyanim **24**'ün elektrik iletkenliği, aynı film inceliğine sahip **19** ve **20** numaralı ftalosiyanimlerden daha yüksek gözlemlenmiştir. Bu sonuç, karboksilik gruplarının ftalosiyanim ile elektrotlar arasındaki etkileşimleri artırdığı doğrulamaktadır.

Ftalosiyanim/LuPc₂ sensör cihazları %70 neme kadar amonyağa doğrusal olarak cevap vermektedir. Sensör cihazının yüzeyinde nem doygunluğa ulaştığında, cihazların iletkenlik değerleri ve davranışları amonyak derişiminden bağımsız değişmiştir. Ftalosiyanim ince filmlerinin hazırlanma yöntemleri ve film kalınlıkları değiştirilerek MSDI cihazlarının performansının ve algılama özelliklerinin değiştiği görülmüştür. Bir ftalosiyanim molekülünün, ince film kalınlığı değiştirilerek farklı algılama özelliklerine sahip birçok MSDI gaz sensör cihazının üretilebileceği deneysel veriler ile gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Lever A. B. P., Leznoff C. C., (1996), "Phthalocyanines: properties and applications", Edition, New York: VCH, 1989-c1996.
- [2] Lever A. P. (1965), "The phthalocyanines". "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Elsevier, 7, 27-114.
- [3] Gsänger M., Bialas D., Huang L., Stolte M., Würthner F., (2016), "Organic semiconductors based on dyes and color pigments", *Advanced Materials*, 28 (19), 3615-3645.
- [4] Walter M. G., Rudine A. B., Wamser C. C., (2010), "Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14 (09), 759-792.
- [5] Law K. Y., (1993), "Organic photoconductive materials: recent trends and developments", *Chemical Reviews*, 93 (1), 449-486.
- [6] Zagal J. H., Griveau S., Silva J. F., Nyokong T., Bedioui F., (2010), "Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions", *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (23-24), 2755-2791.
- [7] DeRosa M. C., Crutchley R. J., (2002), "Photosensitized singlet oxygen and its applications", *Coordination Chemistry Reviews*, 233, 351-371.
- [8] Bouvet M., Gaudillat P., Suisse J.-M., (2013), "Phthalocyanine-based hybrid materials for chemosensing", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17 (10), 913-919.
- [9] Öztürk Z. Z., Kılınç N., Atilla D., Gürek A. G., Ahsen V., (2009), "Recent studies chemical sensors based on phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13 (11), 1179-1187.
- [10] Liu C., Shih J., Ju Y., (2004), "Surface morphology and gas sensing characteristics of nickel phthalocyanine thin films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99 (2-3), 344-349.
- [11] Karimov K., Saleem M., Ahmed N., Tahir M., Zahid M., Sajid M., Bashir M., (2016), "Effect of humidity on the NiPc based organic photo Field Effect Transistor", *Proceedings of the Romanian Academy, Ser.A Math. Phys*, 17, 84-89.
- [12] Qiu C.-j., Dou Y.-w., Qu W., Sun Y.-m., (2009). "Nitrogen dioxide sensing properties and mechanism of nickel phthalocyanine film", *Second International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*, 74 (93), 9366-9372.
- [13] Muzikante I., Parra V., Dobulans R., Fonavs E., Latvels J., Bouvet M., (2007), "A novel gas sensor transducer based on phthalocyanine heterojunction devices", *Sensors*, 7 (11), 2984-2996.

- [14] İşci Ü., (2013), "The first push-pull μ -nitrido iron phthalocyanine dimer", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17 (10), 1022-1026.
- [15] Belarbi Z., Sirlin C., Simon J., Andre J. J., (1989), "Electrical and magnetic properties of liquid crystalline molecular materials: Lithium and lutetium phthalocyanine derivatives", *The Journal of Physical Chemistry*, 93 (24), 8105-8110.
- [16] Comotti M., Frigo S., (2015), "Hydrogen generation system for ammonia/hydrogen fuelled internal combustion engines", *international journal of hydrogen energy*, 30 (1), 1-4.
- [17] Mani G. K., Rayappan J. B. B., (2014), "Selective detection of ammonia using spray pyrolysis deposited pure and nickel doped ZnO thin films", *Applied Surface Science*, 311, 405-412.
- [18] Kim S.-J., Hwang I.-S., Kang Y. C., Lee J.-H., (2011), "Design of selective gas sensors using additive-loaded In₂O₃ hollow spheres prepared by combinatorial hydrothermal reactions", *Sensors*, 11 (11), 10603-10614.
- [19] Guo H., Tao S., (2007), "Silver nanoparticles doped silica nanocomposites coated on an optical fiber for ammonia sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123 (1), 578-582.
- [20] Korotcenkov G., (2007), "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?", *Materials Science and Engineering: B*, 139 (1), 1-23.
- [21] Barsan N., Koziej D., Weimar U., (2007), "Metal oxide-based gas sensor research: How to?", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121 (1), 18-35.
- [22] Wang X., Miura N., Yamazoe N., (2000), "Study of WO₃-based sensing materials for NH₃ and NO detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66 (1-3), 74-76.
- [23] Xu C., Miura N., Ishida Y., Matsuda K., Yamazoe N., (2000), "Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65 (1-3), 163-165.
- [24] Jerger A., Kohler H., Becker F., Keller H. B., Seifert R., (2002), "New applications of tin oxide gas sensors: II. Intelligent sensor system for reliable monitoring of ammonia leakages", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81 (2-3), 301-307.
- [25] Kassim A., Basar Z. B., Mahmud H. E., (2002), "Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer", *Journal of Chemical Sciences*, 114 (2), 155-162.
- [26] Yoon H., (2013), "Current trends in sensors based on conducting polymer nanomaterials", *Nanomaterials*, 3 (3), 524-549.
- [27] Carquigny S., Sanchez J.-B., Berger F., Lakard B., Lallemand F., (2009), "Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films", *Talanta*, 78 (1), 199-206.

- [28] Sun Q., Park M.-C., Deng Y., (2008), "Studies on one-dimensional polyaniline (PANI) nanostructures and the morphological evolution", *Materials Chemistry and Physics*, 110 (2-3), 276-279.
- [29] Van Tuan C., Tuan M. A., Van Hieu N., Trung T., (2012), "Electrochemical synthesis of polyaniline nanowires on Pt interdigitated microelectrode for room temperature NH₃ gas sensor application", *Current Applied Physics*, 12 (4), 1011-1016.
- [30] Chabukswar V., Pethkar S., Athawale A. A., (2001), "Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77 (3), 657-663.
- [31] Vogel A. I., Svehla G., Israel A., (1987), "Vogel's qualitative inorganic analysis", Edition, Longman Scientific & Technical Essex, England.
- [32] Hodgkinson J., Tatam R. P., (2012), "Optical gas sensing: a review", *Measurement Science and Technology*, 24 (1), 012004.
- [33] Warland J., Dias G., Thurtell G., (2001), "A tunable diode laser system for ammonia flux measurements over multiple plots", *Environmental Pollution*, 114 (2), 215-221.
- [34] Tittel F., Lewicki R. (2013), "Tunable mid-infrared laser absorption spectroscopy". "Semiconductor Lasers", Elsevier, 15, 579-629.
- [35] Miller D., Sun K., Tao L., Khan M., Zondlo M. A., (2014), "Open-path, quantum cascade-laser-based sensor for high-resolution atmospheric ammonia measurements", *Atmospheric Measurement Techniques*, 7 (1), 81-93.
- [36] Tao L., Sun K., Miller D. J., Pan D., Golston L. M., Zondlo M. A., (2015), "Low-power, open-path mobile sensing platform for high-resolution measurements of greenhouse gases and air pollutants", *Applied Physics B*, 119 (1), 153-164.
- [37] He Y., Jin C., Kan R., Liu J., Liu W., Hill J., Jamie I. M., Orr B. J., (2014), "Remote open-path cavity-ringdown spectroscopic sensing of trace gases in air, based on distributed passive sensors linked by km-long optical fibers", *Optics express*, 22 (11), 13170-13189.
- [38] Rogers E. I., O'Mahony A. M., Aldous L., Compton R. G., (2010), "Amperometric gas detection using room temperature ionic liquid solvents", *ECS Transactions*, 33 (7), 473-502.
- [39] Xiong L., Compton R. G., (2014), "Amperometric gas detection: A review", *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 7152-7181.
- [40] Meyerhoff M. E., (1980), "Polymer membrane electrode based potentiometric ammonia gas sensor", *Analytical Chemistry*, 52 (9), 1532-1534.
- [41] Gębicki J., Kloskowski A., Chrzanowski W., Stepnowski P., Namiesnik J., (2016), "Application of ionic liquids in amperometric gas sensors", *Critical reviews in analytical chemistry*, 46 (2), 122-138.

- [42] Oudenhoven J., Knoben W., Van Schaijk R., (2015), "Electrochemical detection of ammonia using a thin ionic liquid film as the electrolyte", *Procedia engineering*, 120, 983-986.
- [43] Ji X., Silvester D. S., Aldous L., Hardacre C., Compton R. G., (2007), "Mechanistic studies of the electro-oxidation pathway of ammonia in several room-temperature ionic liquids", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (26), 9562-9572.
- [44] Mahadeva S. K., Walus K., Stoeber B., (2015), "Paper as a platform for sensing applications and other devices: A review", *ACS applied materials & interfaces*, 7 (16), 8345-8362.
- [45] Sekhar P. K., Kysar J. S., (2017), "An electrochemical ammonia sensor on paper substrate", *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (4), B113-B117.
- [46] Liu W., Liu Y.-Y., Do J.-S., Li J., (2016), "Highly sensitive room temperature ammonia gas sensor based on Ir-doped Pt porous ceramic electrodes", *Applied Surface Science*, 390, 929-935.
- [47] Lin T., Li Y., Hao H., Fang I., Yang C., Yao D., (2011). "Surface acoustic wave gas sensor for monitoring low concentration ammonia", 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, 1140-1143.
- [48] Eranna G., Joshi B., Runthala D., Gupta R., (2004), "Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29 (3-4), 111-188.
- [49] Wang S.-Y., Ma J.-Y., Li Z.-J., Su H., Alkurd N., Zhou W.-L., Wang L., Du B., Tang Y.-L., Ao D.-Y., (2015), "Surface acoustic wave ammonia sensor based on ZnO/SiO₂ composite film", *Journal of hazardous materials*, 285, 368-374.
- [50] Tang Y.-L., Li Z.-J., Ma J.-Y., Su H.-Q., Guo Y.-J., Wang L., Du B., Chen J.-J., Zhou W., Yu Q.-K., (2014), "Highly sensitive room-temperature surface acoustic wave (SAW) ammonia sensors based on Co₃O₄/SiO₂ composite films", *Journal of hazardous materials*, 280, 127-133.
- [51] Wingbrant H., (2005), "Studies of MISiC-FET sensors for car exhaust gas monitoring", *Doktora Tezi, Linköping Universitesi*.
- [52] Ostrick B., Pohle R., Fleischer M., Meixner H., (2000), "TiN in work function type sensors: a stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 68 (1-3), 234-239.
- [53] Klug A., Denk M., Bauer T., Sandholzer M., Scherf U., Slugovc C., List E. J., (2013), "Organic field-effect transistor based sensors with sensitive gate dielectrics used for low-concentration ammonia detection", *Organic Electronics*, 14 (2), 500-504.

- [54] Besar K., Yang S., Guo X., Huang W., Rule A. M., Breyse P. N., Kymissis I. J., Katz H. E., (2014), "Printable ammonia sensor based on organic field effect transistor", *Organic Electronics*, 15 (11), 3221-3230.
- [55] Zhang Y., Cai X., Bian Y., Jiang J. (2010), "Organic semiconductors of phthalocyanine compounds for field effect transistors (FETs)". "Functional Phthalocyanine Molecular Materials", Springer
- [56] Tada H., Touda H., Takada M., Matsushige K., (2000), "Quasi-intrinsic semiconducting state of titanyl-phthalocyanine films obtained under ultrahigh vacuum conditions", *Applied Physics Letters*, 76 (7), 873-875.
- [57] Collins R., Mohammed K., (1988), "Gas sensitivity of some metal phthalocyanines", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21 (1), 154.
- [58] Belghachi A., Collins R., (1990), "The effects of humidity on phthalocyanine NO₂ and NH₃ sensors", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23 (2), 223.
- [59] Heleno C. M., Dirani E. A., de Andrade A., (2007), "Ammonia Sensor Based on Polyaniline and Nickel Tetrasulfonated Phtalocyanine", *ECS Transactions*, 4 (1), 189-194.
- [60] Zhihua L., Xucheng Z., Jiyong S., Xiaobo Z., Xiaowei H., Tahir H. E., Holmes M., (2016), "Fast response ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline/sulfonated nickel phthalocyanine composites", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226, 553-562.
- [61] Meng Z., Aykanat A., Mirica K. A., (2018), "Welding Metallophthalocyanines into Bimetallic Molecular Meshes for Ultrasensitive, Low-Power Chemiresistive Detection of Gases", *Journal of the American Chemical Society*, 141 (5), 2046-2053.
- [62] Sizun T., Bouvet M., Chen Y., Suisse J.-M., Barochi G., Rossignol J., (2011), "Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 159 (1), 163-170.
- [63] Sizun T., Bouvet M., Suisse J.-M., (2012), "Humidity effect on ammonia sensing properties of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines", *Talanta*, 97, 318-324.
- [64] Patois T., Sanchez J.-B., Berger F., Fievet P., Segut O., Moutarlier V., Bouvet M., Lakard B., (2013), "Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole—Cobalt phthalocyanine hybrid films", *Talanta*, 117, 45-54.
- [65] Klyamer D. D., Sukhikh A. S., Krasnov P. O., Gromilov S. A., Morozova N. B., Basova T. V., (2016), "Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties", *Applied Surface Science*, 372, 79-86.

- [66] Ramezanzadeh B., Haeri Z., Ramezanzadeh M., (2016), "A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance", *Chemical Engineering Journal*, 303, 511-528.
- [67] Wang B., Wang X., Li X., Guo Z., Zhou X., Wu Y., (2018), "The effects of amino substituents on the enhanced ammonia sensing performance of PcCo/rGO hybrids", *RSC advances*, 8 (72), 41280-41287.
- [68] Guo Z., Wang B., Wang X., Li Y., Gai S., Wu Y., Cheng X., (2019), "A high-sensitive room temperature gas sensor based on cobalt phthalocyanines and reduced graphene oxide nanohybrids for the ppb-levels of ammonia detection", *RSC advances*, 9 (64), 37518-37525.
- [69] Wang B., Wu Y. Q., Chen Z. M., He C. Y., Duan W. B., (2011). "Preparation and characterization of spin-coated tetra-(tert-butyl) phthalocyanine copper films", *Materials Science Forum*, 1154-1158.
- [70] Chia L. S., Du Y. H., Palale S., Lee P. S., (2019), "Interaction of Copper Phthalocyanine with Nitrogen Dioxide and Ammonia Investigation Using X-ray Absorption Spectroscopy and Chemiresistive Gas Measurements", *ACS Omega*, 4 (6), 10388-10395.
- [71] Nelson J., (2002), "Organic photovoltaic films", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (1), 87-95.
- [72] Komolov A., Gerasimova N., Lazneva E., Akhremchik S., (2009), "Electrical conductivity of mixed structures based on conjugated organic materials and metals oxides upon adsorption of volatile organic compounds", *Physics of the Solid State*, 51 (8), 1753-1757.
- [73] Komolov A., Lazneva E., Gerasimova N., Zimina M., Si P., Panina Y. A., (2015), "Water-soluble copper phthalocyanine for optimization of gas-sensor characteristics of tin dioxide upon adsorption of ammonia", *Physics of the Solid State*, 57 (12), 2550-2554.
- [74] Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H., (2000), "Nanotube molecular wires as chemical sensors", *science*, 287 (5453), 622-625.
- [75] Wang B., Wu Y., Wang X., Chen Z., He C., (2014), "Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH₃ sensing performance", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 157-164.
- [76] Zhou X., Wang X., Wang B., Chen Z., He C., Wu Y., (2014), "Preparation, characterization and NH₃-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 340-348.

- [77] Dehsari H. S., Gavgani J. N., Hasani A., Mahyari M., Shalamzari E. K., Salehi A., Taromi F. A., (2015), "Copper (ii) phthalocyanine supported on a three-dimensional nitrogen-doped graphene/PEDOT-PSS nanocomposite as a highly selective and sensitive sensor for ammonia detection at room temperature", *RSC advances*, 5 (97), 79729-79737.
- [78] Wang B., Zuo X., Wu Y., Chen Z., (2007), "Preparation, characterization and gas sensing properties of lead tetra-(tert-butyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrin spin-coating films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125 (1), 268-273.
- [79] Wang B., Zhou X., Wu Y., Chen Z., He C., (2012), "Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH₃ sensing performance", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 398-404.
- [80] Zhou X. Q., Wang B., Han Z. X., Wu Y. Q., Chen Z. M., He C. Y., (2013). "Preparation and NH₃-sensing properties of Lead (II) tetrakis (4-cumylphenoxy) phthalocyanine spin-coating films", *Applied Mechanics and Materials*, 45-48.
- [81] Kuprikova N. M., Klyamer D. D., Sukhikh A. S., Krasnov P. O., Mrcic I., Basova T. V., (2020), "Fluorosubstituted lead phthalocyanines: Crystal structure, spectral and sensing properties", *Dyes and Pigments*, 173, 107939.
- [82] Jafari M. J., Azim-Araghi M. E., Barhemat S., (2012), "Effect of chemical environments on palladium phthalocyanine thin film sensors for humidity analysis", *Journal of Materials Science*, 47 (4), 1992-1999.
- [83] Jafari M. J., Azim-Araghi M. E., Barhemat S., Riyazi S., (2012), "Effect of post-deposition annealing on surface morphology and gas sensing properties of palladium phthalocyanine thin films", *Surface and Interface Analysis*, 44 (5), 601-608.
- [84] Parkhomenko R. G., Sukhikh A. S., Klyamer D. D., Krasnov P. O., Gromilov S., Kadem B., Hassan A. K., Basova T. V., (2017), "Thin films of unsubstituted and fluorinated palladium phthalocyanines: Structure and sensor response toward ammonia and hydrogen", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2), 1200-1209.
- [85] Ding X., Xu H., Zhang L., Jiang D., Lu A., (1999), "A novel amphiphilic zinc phthalocyanine LB films as gas sensor material and its interaction with NH₃", *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 337 (1), 481-484.
- [86] Ding X., Zhu H., Xu H., Jiang D., (2002), "The influence of heat-pretreatment on the gas-sensing properties of novel zinc phthalocyanine LB films", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 6 (05), 366-370.
- [87] Polyakov M. S., Basova T. V., (2017), "Hybrid materials of zinc (II) tetra-tert-butylphthalocyanine and zinc (II) tetra-tert-butylphthalocyanine with single walled carbon nanotubes: Structure and sensing properties", *Макрогетероциклы*, 10 (1), 31-36.

- [88] Gonzalez Arellano D. L., Burnett E. K., Demirci Uzun S., Zakashansky J. A., Champagne III V. K., George M., Mannsfeld S. C., Briseno A. L., (2018), "Phase Transition of Graphene-Templated Vertical Zinc Phthalocyanine Nanopillars", *Journal of the American Chemical Society*, 140 (26), 8185-8191.
- [89] Baggio A. R., Machado D. F., Carvalho-Silva V. H., Paterno L. G., de Oliveira H. C. B., (2017), "Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (17), 10843-10853.
- [90] Wang B., Zhou X., Wu Y., Chen Z., He C., Zuo X., (2012), "Preparation, characterization and NH₃-sensing of 1, 8, 15, 22-tetra-isopentyloxyphthalocyanine copper, nickel and lead spin-coating films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161 (1), 498-503.
- [91] Liang X., Chen Z., Wu H., Guo L., He C., Wang B., Wu Y., (2014), "Enhanced NH₃-sensing behavior of 2, 9, 16, 23-tetrakis (2, 2, 3, 3-tetrafluoropropoxy) metal (II) phthalocyanine/multi-walled carbon nanotube hybrids: An investigation of the effects of central metals", *Carbon*, 80, 268-278.
- [92] Basova T. V., Mikhaleva N. S., Hassan A. K., Kiselev V. G., (2016), "Thin films of fluorinated 3d-metal phthalocyanines as chemical sensors of ammonia: an optical spectroscopy study", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 634-642.
- [93] Klyamer D., Sukhikh A., Gromilov S., Krasnov P., Basova T., (2018), "Fluorinated metal phthalocyanines: interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties", *Sensors*, 18 (7), 2141.
- [94] Li Y., Wang B., Yu Z., Zhou X., Kang D., Wu Y., Chen Z., He C., Zhou X., (2017), "The effects of central metals on ammonia sensing of metallophthalocyanines covalently bonded to graphene oxide hybrids", *RSC advances*, 7 (54), 34215-34225.
- [95] Bouvet M., (2013), "Molecular material-based conductimetric gas sensors", *Chemical Sensors and Biosensors*; Lalauze, R., Ed.; Ecole Nationale Supérieure des Mines, 127-142.
- [96] Parra V., Brunet J., Pauly A., Bouvet M., (2009), "Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: an alternative transducer for gas chemosensing", *Analyst*, 134 (9), 1776-1778.
- [97] Chen Y., Bouvet M., Sizun T., Barochi G., Rossignol J., Lesniewska E., (2011), "Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155 (1), 165-173.
- [98] Bouvet M., Gaudillat P., Suisse J.-M., (2013), "Lanthanide macrocyclic complexes: From molecules to materials and from materials to devices", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17 (08n09), 628-635.

- [99] Bouvet M., Suisse J.-M., Sizun T., Kumar A., Barochi G., De Fonseca B., Rossignol J., (2013), "The multimodal detection as a tool for molecular material-based gas sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 187, 204-208.
- [100] Trometer M., Even R., Simon J., Dubon A., Laval J.-Y., Germain J., Maleysson C., Pauly A., Robert H., (1992), "Lutetium bisphthalocyanine thin films for gas detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 8 (2), 129-135.
- [101] Bouvet M., Xiong H., Parra V., (2010), "Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: oligothiophene/bisphthalocyanine (LuPc2) and perylene/bisphthalocyanine as new structures for gas sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145 (1), 501-506.
- [102] Gaudillat P., Wannebroucq A., Suisse J.-M., Bouvet M., (2016), "Bias and humidity effects on the ammonia sensing of perylene derivative/lutetium bisphthalocyanine MSDI heterojunctions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 910-917.
- [103] Wannebroucq A., Gruntz G., Suisse J.-M., Nicolas Y., Meunier-Prest R., Mateos M., Toupance T., Bouvet M., (2018), "New n-type molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions combining a triphenyldioxazine (TPDO) and the lutetium bisphthalocyanine (LuPc2) for ammonia sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1694-1700.
- [104] Mateos M. I., Meunier-Prest R., Heintz O., Herbst F., Suisse J.-M. s., Bouvet M., (2018), "Comprehensive study of poly (2, 3, 5, 6-tetrafluoroaniline): from electrosynthesis to heterojunctions and ammonia sensing", *ACS applied materials & interfaces*, 10 (23), 19974-19986.
- [105] Mateos M. I., Tchangai M.-D., Meunier-Prest R., Heintz O., Herbst F. d. r., Suisse J.-M. s., Bouvet M., (2019), "Low Conductive Electrodeposited Poly (2, 5-dimethoxyaniline) as a Key Material in a Double Lateral Heterojunction, for Sub-ppm Ammonia Sensing in Humid Atmosphere", *ACS sensors*, 4 (3), 740-747.
- [106] Wannebroucq A., Meunier-Prest R., Chambron J.-C., Brachais C.-H., Suisse J.-M., Bouvet M., (2017), "Synthesis and characterization of fluorophthalocyanines bearing four 2-(2-thienyl) ethoxy moieties: from the optimization of the fluorine substitution to chemosensing", *RSC advances*, 7 (65), 41272-41281.
- [107] Wannebroucq A., Ouedraogo S., Meunier-Prest R., Suisse J.-M., Bayo M., Bouvet M., (2018), "On the interest of ambipolar materials for gas sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258, 657-664.
- [108] Mateos M., Meunier-Prest R., Suisse J.-M., Bouvet M., (2019), "Modulation of the organic heterojunction behavior, from electrografting to enhanced sensing properties", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 299, 126968.
- [109] Colomban C., Kudrik E. V., Tyurin D. V., Albrieux F., Nefedov S. E., Afanasiev P., Sorokin A. B., (2015), "Synthesis and characterization of μ -nitrido, μ -carbido and μ -oxo dimers of iron octapropylporphyrzine", *Dalton Transactions*, 44 (5), 2240-2251.

- [110] Bottomley L. A., Gorce J. N., Goedken V. L., Ercolani C., (1985), "Spectroelectrochemistry of a μ -nitrido-bridged iron phthalocyanine dimer", *Inorganic Chemistry*, 24 (23), 3733-3737.
- [111] Sorokin A. B. (2017), " μ -Nitrido Diiron Phthalocyanine and Porphyrin Complexes: Unusual Structures With Interesting Catalytic Properties". "Advances in Inorganic Chemistry", Elsevier, 70, 107-165.
- [112] Floris B., Donzello M. P., Ercolani C., (2004), "Single-Atom Bridged Dinuclear Metal Complexes with Emphasis on Phthalocyanine Systems", *ChemInform*, 35 (15), no-no
- [113] Ümit İ., Dumoulin F., Sorokin A. B., Ahsen V., (2014), "N-bridged dimers of tetrapyrroles complexed by transition metals: syntheses, characterization methods, and uses as oxidation catalysts", *Turkish Journal of Chemistry*, 38 (6), 923-949.
- [114] Schüler M., Sauerwald T., Schütze A., Gaudillat P., Suisse J.-M., Bouvet M., (2015). "Selective quantification of humidity and ammonia by optical excitation of molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) sensors", *2015 IEEE SENSORS*, 1-4.
- [115] Kadish K. M., Nakanishi T., Gürek A., Ahsen V., Yilmaz I., (2001), "Electrochemistry of a double-decker lutetium (III) phthalocyanine in aqueous media. The first evidence for five reductions", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (40), 9817-9821.
- [116] Kobayashi N., Ogata H., Nonaka N., Luk'yanets E. A., (2003), "Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines", *Chemistry—A European Journal*, 9 (20), 5123-5134.
- [117] İşçi Ü., Afanasiev P., Millet J.-M. M., Kudrik E. V., Ahsen V., Sorokin A. B., (2009), "Preparation and characterization of μ -nitrido diiron phthalocyanines with electron-withdrawing substituents: application for catalytic aromatic oxidation", *Dalton Transactions* (36), 7410-7420.
- [118] Kaipova S., Dinçer H., Altındal A., (2015), "Synthesis, characterization, conduction, and dielectric properties of tetra tert-butylsulfanyl substituted phthalocyanines", *Journal of Coordination Chemistry*, 68 (4), 717-731.
- [119] Gürol İ., Ahsena V., Bekaroğlu Ö., (1994), "Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag I and Pd II", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (4), 497-500.
- [120] Gürek A. G., Bekaroğlu Ö., (1994), "Octakis (alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver (I) and palladium (II) ions", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (9), 1419-1423.
- [121] İşçi Ü., Faponle A. S., Afanasiev P., Albrieux F., Briois V., Ahsen V., Dumoulin F., Sorokin A. B., de Visser S. P., (2015), "Site-selective formation of an iron (iv)-oxo species at the more electron-rich iron atom of heteroleptic μ -nitrido diiron phthalocyanines", *Chemical science*, 6 (8), 5063-5075.

- [122] Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., (1993), "A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 1993 (02), 194-196.
- [123] Riebe S., Vallet C., van der Vicht F., Gonzalez-Abradelo D., Woelper C., Strassert C. A., Jansen G., Knauer S., Voskuhl J., (2017), "Aromatic Thioethers as Novel Luminophores with Aggregation-Induced Fluorescence and Phosphorescence", *Chemistry–A European Journal*, 23 (55), 13660-13668.
- [124] Troyano J., Castillo O., Martínez J. I., Fernández-Moreira V., Ballesteros Y., MasPOCH D., Zamora F., Delgado S., (2018), "Reversible Thermochromic Polymeric Thin Films Made of Ultrathin 2D Crystals of Coordination Polymers Based on Copper (I)-Thiophenolates", *Advanced Functional Materials*, 28 (5), 1704040.
- [125] Metz J., Schneider O., Hanack M., (1984), "Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)-iron and-cobalt compounds and their pyridine adducts", *Inorganic Chemistry*, 23 (8), 1065-1071.
- [126] Cook M. J., Dunn A. J., Howe S. D., Thomson A. J., Harrison K. J., (1988), "Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (8), 2453-2458.
- [127] Sorokin A. B., Kudrik E. V., Bouchu D., (2008), "Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex", *Chemical Communications* (22), 2562-2564.
- [128] Ercolani C., Gardini M., Monacelli F., Pennesi G., Rossi G., (1983), "Interaction of (phthalocyaninato) iron (II) with molecular oxygen: synthesis and characterization of two different crystalline forms of (μ -oxo) bis[(phthalocyaninato) iron (III)]", *Inorganic Chemistry*, 22 (18), 2584-2589.
- [129] Afanasiev P., Bouchu D., Kudrik E. V., Millet J.-M. M., Sorokin A. B., (2009), "Stable N-bridged diiron (IV) phthalocyanine cation radical complexes: synthesis and properties", *Dalton Transactions* (44), 9828-9836.
- [130] Ercolani C., Gardini M., Pennesi G., Rossi G., Russo U., (1988), "High-valent iron phthalocyanine μ -nitrido dimers", *Inorganic Chemistry*, 27 (2), 422-424.
- [131] Methfessel C. D., Volland M., Brunner K., Wibmer L., Hahn U., de la Torre G., Torres T., Hirsch A., Guldi D. M., (2018), "Exfoliation of Graphene by Dendritic Water-Soluble Zinc Phthalocyanine Amphiphiles in Polar Media", *Chemistry–A European Journal*, 24 (70), 18696-18704.
- [132] Barard S., Kreouzis T., Cammidge A. N., Cook M. J., Ray A. K., (2018), "Newly synthesised gadolinium bis-phthalocyanine sandwich complex: ambipolar organic semiconductor", *Semiconductor Science and Technology*, 33 (9), 095010.

- [133] Bayda M., Dumoulin F., Hug G. L., Koput J., Gorniak R., Wojcik A., (2017), "Fluorescent H-aggregates of an asymmetrically substituted mono-amino Zn (II) phthalocyanine", *Dalton Transactions*, 46 (6), 1914-1926.
- [134] El-Nahass M., Abd-El-Rahman K., Darwish A., (2005), "Fourier-transform infrared and UV-vis spectroscopies of nickel phthalocyanine thin films", *Materials Chemistry and Physics*, 92 (1), 185-189.
- [135] Ghosh P. N., (1976), "Davydov splitting and multipole interactions", *Solid State Communications*, 19 (7), 639-642.
- [136] Schöllhorn B., Germain J., Pauly A., Maleysson C., Blanc J., (1998), "Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: reducing gases", *Thin Solid Films*, 326 (1-2), 245-250.
- [137] Bao M., Bian Y., Rintoul L., Wang R., Arnold D. P., Ma C., Jiang J., (2004), "Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na) phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes:(part 10) the infrared and Raman characteristics of phthalocyanine in heteroleptic bis (phthalocyaninato) rare earth complexes with decreased molecular symmetry", *Vibrational spectroscopy*, 34 (2), 283-291.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Samsun’da doğan Zeynel ŞAHİN, ilk ve orta okulunu Bafra’da tamamlamıştır. Lise öğrenimini Gebze’de tamamlayıp, 2007 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Bölümünü kazanmış ve 2011 yılında mezun olmuştur. 2014 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimini tamamlamıştır. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora öğrenimine başlamıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayın

Şahin Z., Meunier-Prest R., Dumoulin F., Işci Ü., Bouvet M., (2020), "Alkylthio-tetrasubstituted μ -Nitrido Diiron Phthalocyanines: Spectroelectrochemistry, Electrical Properties, and Heterojunctions for Ammonia Sensing", *Inorganic Chemistry*, 59 (2), 1057-1067.