

Organik/İnorganik Nanotellerin Sentezi ve Analizi

Proje Kodu: 1002

Proje No: 113Z472

Proje Yürütücüsü:
Arş. Gör. Mustafa COŞKUN

Araştırmacılar:
Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL
Doç. Dr. Metin ÖZER
Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ

MAYIS 2014
İSTANBUL

Önsöz

TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu (TBAG) tarafından desteklenen 113Z472 No'lu "Organik/İnorganik Nanotellerin Sentezi ve Analizi" başlıklı proje hedefine uygun bir şekilde, başarıyla tamamlanmıştır. Proje, İstanbul Medeniyet Üniversitesi ve Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında büyük oranda TÜBİTAK'ın katkılarıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu proje de, ZnO gibi inorganik metal-okisit nanoteller ile fitalosiyenin ve tris (8-hydroxyquinolino) aluminium (Alq_3) gibi organik nanotellerin üretilmesi hedeflenmiştir. Gerek organik gerekse inorganik tabanlı nano yapıların üretilmesinde fiziksel buhar yığılma (PVD), anodik olarak oluşturulmuş alüminyum oksit (AAO) şablonları elektrokimyasal yolla doldurma ve Nonsolvent Nucleation gibi farklı metotlar kullanılmıştır. Proje kapsamında, AAO nano şablonların üretim süreci oturtulmuş ve oldukça düzenli yapıdaki nano şablonların üretimi gerçekleştirilmiştir. Tübitak'ın desteğiyle alınan üç bölgeli kuarz tüplü hassas sıcaklık kontrollü fırın sayesinde de PVD metoduyla ZnO gibi inorganik nanotellerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Organik nanotellerin üretilmesi ve üretilen nano yapıların potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda, küçümsenemeyecek bir bilgi birikimi sağlanmış ve nonsolvent nucleation metodunun daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu metodla Alq_3 nano/mikro tellerin üretimi gerçekleştirilerek toluen, aseton, kloroform vb. gibi sekiz farklı uçucu organik buharlarını algılama özellikleri incelenmiş ve üretilen nano/mikro tellerin söz konusu organik buharlarını hassas bir şekilde algıladığı gözlemlenmiştir. Üretilen Alq_3 nano/mikro tellerin organik buharlarına duyarlılıkları ile adsorpsiyon kinetiğinin incelendiği bir çalışma **sensor letters** dergisinde yayına sunulmuştur. Bu da projenin amacına uygun olarak tamamlandığının göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

Başta, proje bütçesine destek sağlamak suretiyle böyle bir çalışmanın öncülüğünü yapmış olmasından dolayı **TÜBİTAK**'a teşekkür etmeyi borç bilirim. Bunun yanında, gerek organik bileşiklerin sentezlenmesi aşamasında gerekse projenin gerçekleştirilmesi aşamasında verdikleri desteklerden dolayı tüm proje ekibine teşekkür ederim.

Saygılarımla
Mustafa Coşkun

İçindekiler

Özet.....	8
Abstract.....	9
1. Giriş.....	10
2. Genel Bilgiler.....	11
2.1. Ftalosiyanınlar (Pc).....	11
2.2. Tris (8-hydroxyquinolino) aluminium (Alq3).....	11
2.3. Çinko Oksit (ZnO)	12
2.4. Kalay Dioksit (SnO ₂).....	12
2.5. Anodik Alümina Oksit (AAO) Kalıplar.....	12
2.6. Nonsolvent Nucleation Metodu.....	13
3. Gereç ve Yöntem.....	14
3.1. AAO Kalıpların Oluşturulması.....	14
3.2. Organik/İnorganik Nanotellerin Sentezlenmesi.....	15
3.3. AAO Kalıplarla Nanotel Üretimi.....	15
3.3.1. Elektrodepozisyon Yöntemi.....	15
3.3.2. Santrifüj Yöntemi.....	16
3.3.3. PVD/CVD Yöntemi.....	16
3.3.4. Nonsolvent Nucleation Method.....	17
4. Bulgular.....	18
4.1. AAO Kalıpların Oluşturulması.....	18
4.2. 4N CoPc Sentezi.....	21
4.2.1. 4-(3,4-dimetoksifenoksi)Ftalonitril(3) Sentezi.....	22
4.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3,4-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt	26
4.3. 4N CoPc Nanotellerin Üretimi.....	28
4.4. Hekziltiyomg-H ₂ Porfirazin Sentezi.....	29
4.4.1. 1,2-Bis(hekziltiyomaleonitril) Sentezi (1)	29
4.4.2. [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(hekziltiyom-porfirazinato)]magnezyum(II) sentezi (2).....	29
4.4.3. Oktakis (hekziltiyom) porfirazin sentezi: H ₂ Pz (3).....	30
4.4.4. Analiz Sonuçları.....	32

4.5. Tris (8-hydroxyquinolino) aluminium(Alq_3) mikrotellerinin sentezi	37
4.6. C_{60} (Fulleren) mikrotellerin sentezi.....	39
4.7. H2Pz mikro çubukların sentezi.....	44
4.8. PVD Yöntemiyle SnO_2 Nanotellerinin Üretimi.....	45
4.9. PVD Yöntemiyle ZnO Nanotellerinin Üretimi.....	46
4.10. AAO Kalıp Destekli Elektrodpozisyon Yöntemiyle ZnO Nanotellerinin Üretimi.....	47
5. Tartışma ve Sonuç.....	49
5.1. Organik Ftalosiyanın Molekül Sentezlerine Ait Tartışma.....	49
5.2. Yapılan Diğer Çalışmalara Ait Tartışma.....	60
6. Referanslar.....	63
Ek.1. Tübitak Proje Özet Bilgi Formu.....	69

Tablo Listeleri

Tablo 1: 4-(3,4Dimetoksifenoksi) ftalonitril'in(3) deneysel sonuçları.....23

Tablo 2: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiminin deneysel sonuçlar.....26

Şekil Listeleri

Şekil 1: Metalli ve Metalsiz ftalosiyenin moleküllerine ait moleküler yapılar.....	11
Şekil 2: Alq_3 molekülünün moleküler yapısı.....	12
Şekil 3: AAO kalıpların oluşturulma basamakları	14
Şekil 4: PVD/CVD yöntemiyle nanotel büyütme işlemi.....	15
Şekil 5: Elektrodepozisyon yöntemi.....	16
Şekil 6: PVD yöntemiyle nanotel büyütme için kullandığımız fırın	17
Şekil 7: Ürettiğimiz AAO kalıpların SEM görüntüleri.....	19
Şekil 8: Ligantların, alfa ve beta ftalosiyenlerin sentezi.....	22
Şekil 9: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in (3) 1H -NMR spektrumu (tam spektrum).23	
Şekil 10: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in(3) 1H -NMR spektrumu (aromatik bölge)	24
Şekil 11: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in (3) 1H -NMR spektrumu (alifatik bölge).	25
Şekil 12: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in (3) FT-IR spektrumu.....	25
Şekil 13: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	27
Şekil 14: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiğinin FT-IR spektrum.....	27
Şekil 15: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu.....	28
Şekil 16: AAO kalıp yardımıyla Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen ftalosiyenin (4N CoPc) nanotellerin SEM görüntüleri.....	28
Şekil 17: Porfirazin sentez basamakları.....	31
Şekil 18: Metalli ve metalsiz porfirazinin yapısı.....	34
Şekil 19: 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	34
Şekil 20: 2 (H_2Pc) bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu ($CHCl_3$ içerisinde).....	35
Şekil 21: 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk).....	35
Şekil 22: 3 (H_2Pc) bileşiğinin FTIR (KBr) spektrumu.....	36
Şekil 23: 3 (H_2Pc) bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu ($CHCl_3$ içerisinde).....	36

Şekil 24: Alq ₃ molekülünden nonsolvent nucleation yöntemiyle üretilen mikrotellerin optik mikroskop görüntüleri.....	37
Şekil 25: Alq ₃ molekülünden nonsolvent nucleation yöntemiyle üretilen mikrotellerin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 26: C ₆₀ molekülünün aseton içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.....	40
Şekil 27: C ₆₀ molekülünün etanol içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.....	41
Şekil 28: C ₆₀ molekülünün kloroform içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.....	42
Şekil 29: C ₆₀ molekülünün metanol içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.....	42
Şekil 30: C ₆₀ molekülünün n-Hekzan içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.....	43
Şekil 31: H ₂ Pz molekülünün etanol içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro çubuk yapılarının optik mikroskop görüntüleri.....	44
Şekil 32: H ₂ Pz molekülünün tetrahidrofuran (THF) içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro çubuk yapılarının optik mikroskop görüntüleri.....	45
Şekil 33: PVD yöntemiyle üretilmiş SnO ₂ nanotellerinin SEM görüntüleri.....	46
Şekil 34: PVD yöntemiyle üretilmiş ZnO nanotellerinin SEM görüntüleri.....	46
Şekil 35: AAO kalıp destekli elektrodepozisyon yöntemiyle üretilmiş ZnO nanotellerinin kalıp içerisinde ve kalıp aşındırıldıktan sonraki SEM görüntüleri.....	47
Şekil 36: Ftalonitrilin tetramerizasyonu ile Pc oluşumu.....	49
Şekil 37: a) İki Pc halkasının film içinde birbirlerine uzaklıklarının X-ray ile tespit edilmesi ve yakınlıklarının elektriksel fotoiletkenliğe tesiri b) üç katlı Pc kompleksinden elde edilen yarı-iletken film yapısı ve uzun alkoksi zincir uzunluklarının yük taşıma ve film oluşma özelliklerine etkisi.....	51
Şekil 38: Tetra sülfö (1) ve oktakarboksi grubu olan Pc (2).....	52
Şekil 39: Pc'lere suda çözünürlük özelliği kazandıran hidrofilik gruplar.....	53
Şekil 40: 2,9,16,23-tetrasübstitüye Pc'lerin muhtemel izomerleri	55
Şekil 41: a. Nötral Pc molekül geometrisindeki değişimler	56
Şekil 41: b. Katyonik Pc molekül geometrisindeki değişimler	56
Şekil 41: c. Anyonik Pc molekül geometrisindeki değişimler.....	57

Özet

Nano tel, nano tüp vb. 1-boyutlu nano yapılar nano elektronik, optik ve opto-elektronik alanlarındaki potansiyel uygulama alanlarından dolayı büyük bir ilgi odağı durumundadırlar ve yoğun olarak çalışılmaktadır. Dolayısıyla, 1-boyutlu nano yapıları malzemelerin sentezi oldukça büyük önem arz etmektedir. Şimdiye kadar gerek inorganik gerekse organik 1-boyutlu nano yapıların üretilmesi amacıyla buhar-sıvı-katı prosesi, buhar-katı prosesi, anodik olarak oluşturulmuş alüminyum oksit şablonlara (AAO) elektrokimyasal yolla yığma gibi oldukça değişik yöntemler kullanılmaktadır. İnorganik nano tel üretiminde AAO şablonların elektrokimyasal yolla doldurulması hem ucuz hem de veriminin yüksek olmasından dolayı en etkin yöntemdir. Bu ve diğer bazı nedenlerden dolayı, şu ana kadar yapılan çalışmaların büyük bir kısmı inorganik malzemeler üzerinde yoğunlaşmış durumdadır. Ancak, elektronik ve optik özelliklerinin inorganik malzemelerden çok farklılık göstermesinden dolayı son zamanlarda, düşük molekül ağırlıklı organik nano malzemelerin üretimi konusundaki çalışmaların sayısındaki artış da dikkat çekicidir. Projenin ilk aşaması AAO şablonların üretilmesinden oluşmaktadır. Projede, AAO nano şablonlar iki basamaklı anodizasyon işlemi ile üretilmiştir. Bu amaçla, 0.25 mm kalınlığında ve % 99.999 saflıktaki alüminyum folyolar kullanılmıştır. İnorganik nano teller Si taşıyıcılar üzerine fiziksel buhar yığma metodu ile oluşturulmuş ve optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmişlerdir. Organik nano tel üretiminde AAO şablonların elektrokimyasal yolla doldurulması metodu üzerinde değişik denemeler yapılmış ancak tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Bunun yanında, organik nano yapıların eldesinde nonsolvent nucleation metodu ile yapılan çalışmalarda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu metotla organik nano tel üretimi için, organik malzemelerin uygun çözücülerde çözmek suretiyle hazırlanan çözeltileri içinde taşıyıcı ve anti-solventin bulunduğu bir kaba boşaltıldı. Kabın ağzı parafilm ile kapatılarak üzerinde çözücülerin buharlaşması için delikler açılmak suretiyle çözücünün buharlaşması sağlandı. Buharlaşma tamamlandığında nano yapıların oluştuğu gözlemlendi. Bu nano yapıların gaz algılama özellikleri test edildi.

Anahtar Kelimeler: Organik nanotel, İnorganik nanotel, AAO kalıp, mikroteller, mikro çubuklar, PVD.

Abstract

Nanostructures, in particular one-dimensional nanostructures (e.g., nanowires, nanotubes, and nanobelts) have attracted considerable attention and are currently under intense investigation due to their potential use in nanoscale electronic, optical, and optoelectronic devices. Therefore, synthesis of one-dimensional nanostructured materials, has attracted particular attention at present. Several approaches and methods such as as vapor-liquid-solid (VLS) process, vapor-solid (VS) process, electrochemical deposition into nanoporous templates and solution growth have been used for the synthesis of organic or inorganic one-dimensional nanostructured materials. So far, however, most of the research has focused on inorganic compounds. The AAO template has been proved to be a cheap and high yield technique to produce large arrays of inorganic nanowires by the electrodeposition. Recently, low molecular-weight organic nanomaterials have attracted increasing attention, because their electronic and optical properties are fundamentally different from those of inorganic ones. In the first stage of this project, AAO templates were fabricated by a two-step anodization process. Aluminum foil 0.25mm thick and purity of 99.999% was used as the base material. Inorganic nanowires were fabricated on Si substrate by a physical vapor deposition method and characterized by scanning electron microscopy and optical microscopy. Anti-solvent diffusion method combined solvent evaporation-induced self-assembly method were employed for the fabrication of organic nanowires. For the fabrication of organic nanowires by this method, organic solutions were prepared by dissolving of the organic molecules in extra pure grade solvent at certain concentrations. Then, the organic solution was dripped onto the substrate which was placed in a petri dishes containing a mixture of anti-solvent and solvent. The petri dishes was then covered with a parafilm bored with several holes to control the rate of solvent evaporation. After complete evaporation of the solvent, organic nanostructures were formed. The morphologies of the nanowires were examined with a field emission SEM. Gas sensing performances of these wires for volatile organic compounds (VOCs) including acetone, chloroform, ethanol, hexane, isopropyl alcohol (IPA), methanol, toluene and xylene were also studied using amperometric technique.

Key words: Organic nanowires, inorganic nanowires, AAO template, micro wire, micro rods, PVD

1. Giriş

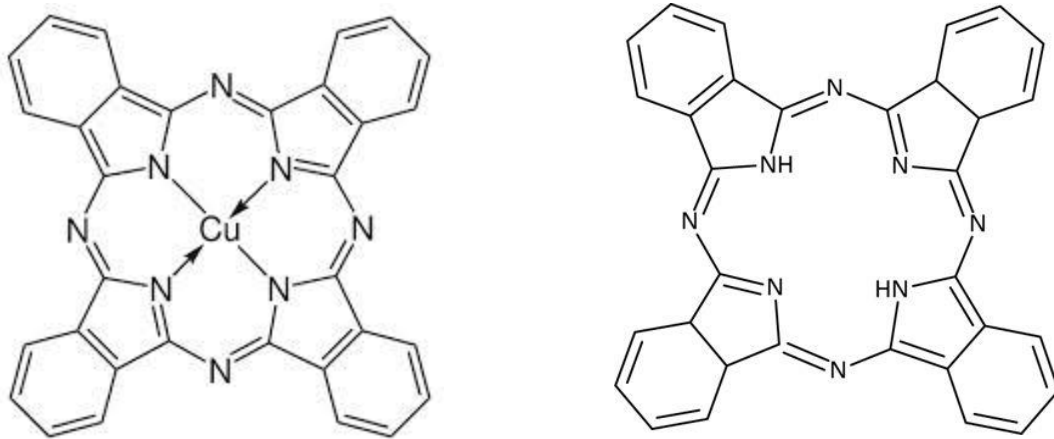
Nano yapıların (özellikle nanotel ve nanotüp gibi) son zamanlarda aygıt üretiminde kullanılması oldukça ilgi çeken bir alandır. Nanotellerde yük iletimini sınırlayan tanecik sınırları (grain boundry) ince filmlere oranla çok daha az olduğundan nanotellerin veya nanotüplerin kullanıldığı aygıtların performansı önemli ölçüde artmaktadır. [1]. Bu projenin de konusu olan nanotellerin uygulama alanları arasında ve literatürde üzerinde en çok durulan konular arasında alan etkili transistörler (FET) [1-11], ışık yayan diyotlar (LED) [12-21], fotovoltaiikler (PV) [22-33] ve sensörler [34-49] yer almaktadır. Söz konusu bu ileri teknoloji ürünlerinin gelişimi bu aygıtlarda aktif katman olarak kullanılan malzemenin kimyası ve fiziksel özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Özellikle organik malzemelerde moleküler yapı kolaylıkla değiştirilebildiğinden çok fonksiyonlu organik malzemelerin sentezi üzerine ciddi çalışmalar yapılmaktadır [50]. Gerek üretimi gerekse karakterizasyonlarının yapılması konusunda, inorganik nanoteller üzerine yapılan çalışmalar çok daha fazladır. Fakat bunların uygulamada kullanımları hala yeterli düzeyde değildir.

Bu proje kapsamında iki farklı malzeme türüne ait nano ve mikro yapılar üretilmiştir. Elde edilen bu yapıları SEM ve optik mikroskop yöntemleriyle analiz edilmişlerdir. Özellikle organik malzemelerle nano veya mikro yapı üretmenin inorganik muadillerine nazaran çok daha zor olduğu görülmüştür. İnorganik malzemelerle nano mikro yapı üretmek için kullanılan yöntemlerin büyük bir kısmı organik malzemelere uygulanamadığı için organik malzemelerle bu yapıları üretmek için yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

2. Genel Bilgiler

2.1. Ftalosiyaninler(Pc)

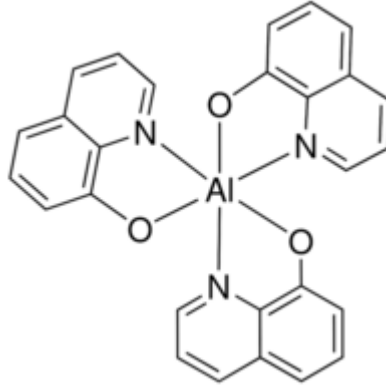
Ftalosiyaninler 1900 lü yıllarda keşfedildiğinden bu yana en dikkat çeken organik malzeme grubunu oluşturmuştur. Genellikle mavi- yeşil renkli toz halinde sentezlenirler. Özellikle elektron transfer özelliklerinden dolayı üzerinde durulan malzemeler arasındadır. Ftalosiyaninler moleküler elektronik, optoelektronik ve fotonik gibi birçok alanda uygulama alanı bulmaktadırlar. Ftalosiyaninler metalli ve metalsiz olmak üzere ikiye ayrılır. Metalli ftalosiyaninler MPc metalsizler ise H₂Pc olarak adlandırılırlar [51,52]. Aşağıdaki şekilde bir metalli ve metalsiz ftalosiyaninlere ait moleküler yapı verilmiştir.



Şekil 1. Metalli ve Metalsiz ftalosiyanin moleküllerine ait moleküler yapılar

2.2. Tris (8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq₃)

Alq₃ küçük moleküllü organik bir malzemedir. Alq₃'ün moleküler yapısı Şekil-2'de gösterilmiştir. Özellikle organik ışık yayan diyotlarda (OLED) kullanılan bu molekül, görünür bölgede yeşil ile kırmızı renkler arasındaki dalga boylarında ışık yaymakla birlikte yeşil dalga boyunda daha baskındır [53,54]. Alq₃ molekülü kullanılarak üretilen ilk OLED ten bu yana bu molekül optoelektronik uygulamalarında ciddi manada kullanılmaya başlanmıştır [55].



Şekil 2: Alq₃ molekülünün moleküler yapısı

2.3. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit II-VI grubu n-tipi bir yarıiletken metal-oksit malzemedir. Metal-oksit malzemeler içerisinde optoelektronik uygulamalar açısından mavi ışık yayması, yüksek enerji band aralığına sahip olması(3.37eV), yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olması(60meV), yüksek verimli eksiton rekombinasyonu sayesinde en iyi adaylardan biridir. Bununla beraber iyi bir piezoelektrik, katalisis, lazer ve UV-ışık yayması sayesinde iyi optik özelliklere sahiptir. Özellikle yüksek kırılma(Breakdown) voltajına sahip olması sayesinde(Neredeyse GaAs'ın dört katı) son zamanlarda üzerinde çok fazla çalışılan malzemelerden birisidir. En önemli kristal yapısı wurtzite tipidir [56-58].

2.4. Kalay Dioksit (SnO₂)

Kalay dioksit yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yüksek orandaki geçirgenliği ile birçok uygulamalarda kullanılan n-tipi bir metal-oksit yarıiletkendir. Enerji band aralığı oda sıcaklığında yaklaşık 3.6eV tur. Transparan özelliği sayesinde elektrot olarak kullanılmasının yanı sıra; gaz sensörleri, transistör, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar gibi birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır [59,60].

2.5. Anodik Alümina Oksit (AAO) Kalıplar

Anodik Alümina Oksit(AAO) kalıplar nanotel üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Yüksek saflıktaki alüminyum folyonun iki kademeli anodizasyon işleminden geçirilmesi ile oluşturulan alüminyum oksit tabakasının içerisinde anodizasyon koşullarına uygun olarak nanometre mertebesinde gözenekler oluşur. Oluşan bu gözeneklerin çap ve boyları anodizasyon şartlarına oldukça bağlıdır. Anodizasyon şartlarına bağlı olarak farklı çap ve boylarda gözenek oluşturmak mümkündür.

Özellikle bir boyutlu nano yapıların üretilmesi için oldukça fazla kullanılan bir yöntemdir.

2.6. Nonsolvent Nucleation Metodu

Bu metodun temel özelliği organik malzemelerden nano/mikro yapıların oluşturulmasıdır. Temelde organik bir malzemeyi iyi çözen bir solvent ile hiç çözmeyen bir solventin birlikte kullanılması esasına dayanan bir yöntemdir. Burada bu iki solventin karışım oranları ve solventlerin buharlaşma hızları oluşturulan nano/mikro yapıların boy ve çaplarını önemli ölçüde etkilemektedir. Çok ucuz ve kolay bir yöntem olmakla birlikte kristalik olmayan organik moleküllerde herhangi bir sonuç elde edilememektedir.

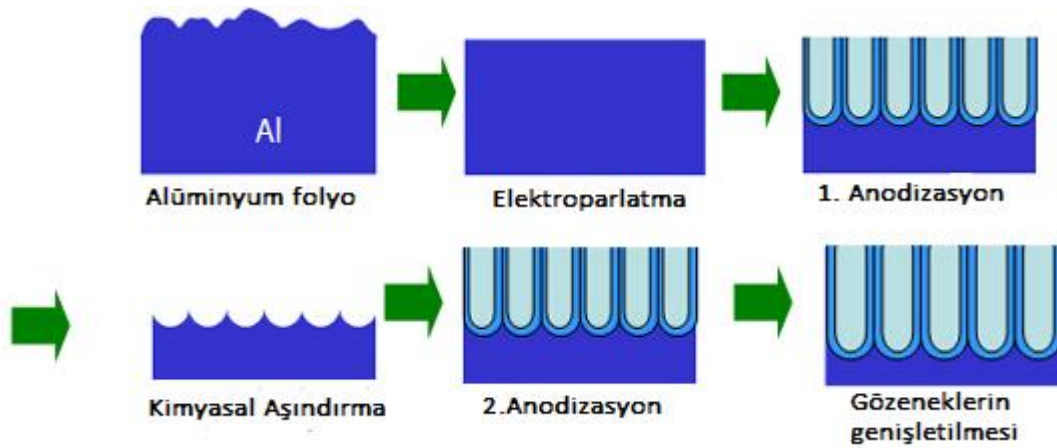
3. Gereç ve Yöntem

3.1. AAO Kalıplar

AAO kalıpları oluşturmak için kullanılan materyaller aşağıda verilmiştir.

- Yüksek saflıkta alüminyum folyo (%99.999)
- Aseton, izopropil alkol, deiyonize su vb. ıslak temizleyiciler.
- Ultrasonik temizleyici
- Tavlama fırını
- Kuru azot
- Anodizasyon işlemleri için; oksalik asit, perklorik asit, etanol, fosforik asit, kromik asit, de iyonize su
- Soğutmalı su banyosu
- Platin elektrot
- Güç kaynağı
- Krokodil kablolar

AAO kalıplar iki aşamalı anodizasyon işleminden geçirilerek üretilirler. İlk aşamada oluşan oksit tabakası aşındırıldıktan sonra ikinci anodizasyon işlemi ile istenilen gözenekler oluşturulur. Bu işlemleri gösteren akış diyagramı aşağıdaki şekilde verilmiştir.



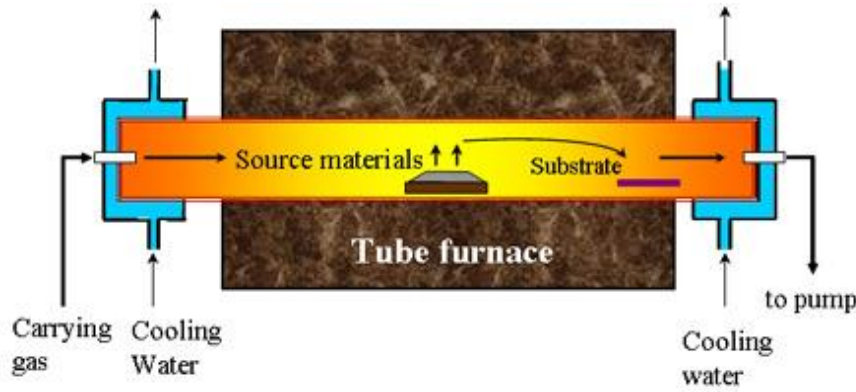
Şekil 3: AAO kalıpların oluşturulma basamakları [61]

3.2. Organik/İnorganik Sentezlenmesi

Nano/Mikro

Tel/Çubukların

Projede hedeflenen ürünlerin üretilmesi için farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler sırasıyla; AAO destekli yöntem, PVD metodu, CVD metodu ve Nonsolvent Nucleation yöntemidir. Bu yöntemler için gerekli malzemeler AAO kalıplar için yüksek saflıktaki alüminyum folyo, uygun elektrolitler, soğutmalı su banyosu, Nonsolvent nucleation için çeşitli kimyasallar, PVD/CVD yönteminde ise yüksek sıcaklığa çıkan bir fırın, fırının içerisine yerleştirilebilecek bir kuarz tüp, kuarz kaplar, mekanik pompalar. Aşağıdaki şekilde PVD yöntemi ile nanotel üretme işlemi özetlenmiştir.

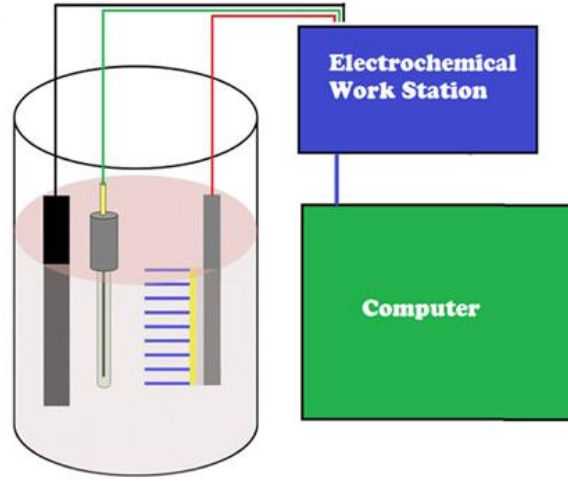


Şekil 4: PVD/CVD yöntemiyle nanotel büyütme işlemi [62]

3.3. AAO Kalıplarla Nanotel Üretimi

3.3.1. Elektrodepozisyon Yöntemi

Bu yöntemde, uygun elektrolit kullanarak AAO kalıplardaki oyukları elektrik alan yardımı ile doldurmak suretiyle nanoteller elde edilir. Burada dikkat edilmesi gereken hususlar; kullanılan elektrolitin pH değeri, molaritesi, sıcaklığı, uygulanması gereken gerilimin değeri vb. olarak sıralanabilir.



Şekil 5: Elektrodpozisyon yöntemi [63]

3.3.2. Santrifüj Yöntemi:

İkinci yöntemde AAO kalıp, nanoteli oluşturacağımız solüsyonun içerisine koyulup beraber santrifüj cihazına yerleştirilir. Santrifüj cihazında yüksek devirde solüsyon merkezkaç kuvvetinin etkisi ile AAO kalıptaki oyukları dolduracaktır.

Daha sonra AAO kalıplar solüsyonlardan çıkarılır yüzeyi temizlendikten sonra bir süre tavllanır. Oyukların içerisindeki nanotelleri açığa çıkarmak için AAO kalıp NaOH çözeltisi içerisinde aşındırılır. Bu aşamada nanoteller AAO kalıbın altındaki ince alüminyum tabakasının üzerindedir. Nanotelleri bu yüzeyden sökmek için uygun bir sıvının içerisinde ultrasonik banyoda bir müddet bekletilir. Titreşimin etkisi ile nanoteller yüzeyden sökülür ve artık kullanıma hazır hale gelmiş durumdadırlar.

3.3.3. PVD/CVD Yöntemi:

Bu yöntemde nanotellerin oluşturulmak istendiği temizlenmiş bir altlık bir kuarz tüpün içerisine yerleştirilir. Nano teli sentezlenecek madde bir porselen veya yine kuarz kaba koyulup kuarz tüpe yerleştirilir. Kuarz tüp çift taraflı ısınan bir fırına yerleştirilir. Kuarz tüpün bir ucundan taşıyıcı gaz gönderilecek şekilde sistem kurulur. Fırının her iki kısmı uygun sıcaklığa ayarlanıp taşıyıcı gaz belli bir akış hızına ayarlanır. Buharlaşan malzeme taşıyıcı gaz yardımıyla altlık üzerine birikerek nanotel oluşturur.



Şekil 6: PVD yöntemiyle nanotel büyütmek için kullandığımız fırın

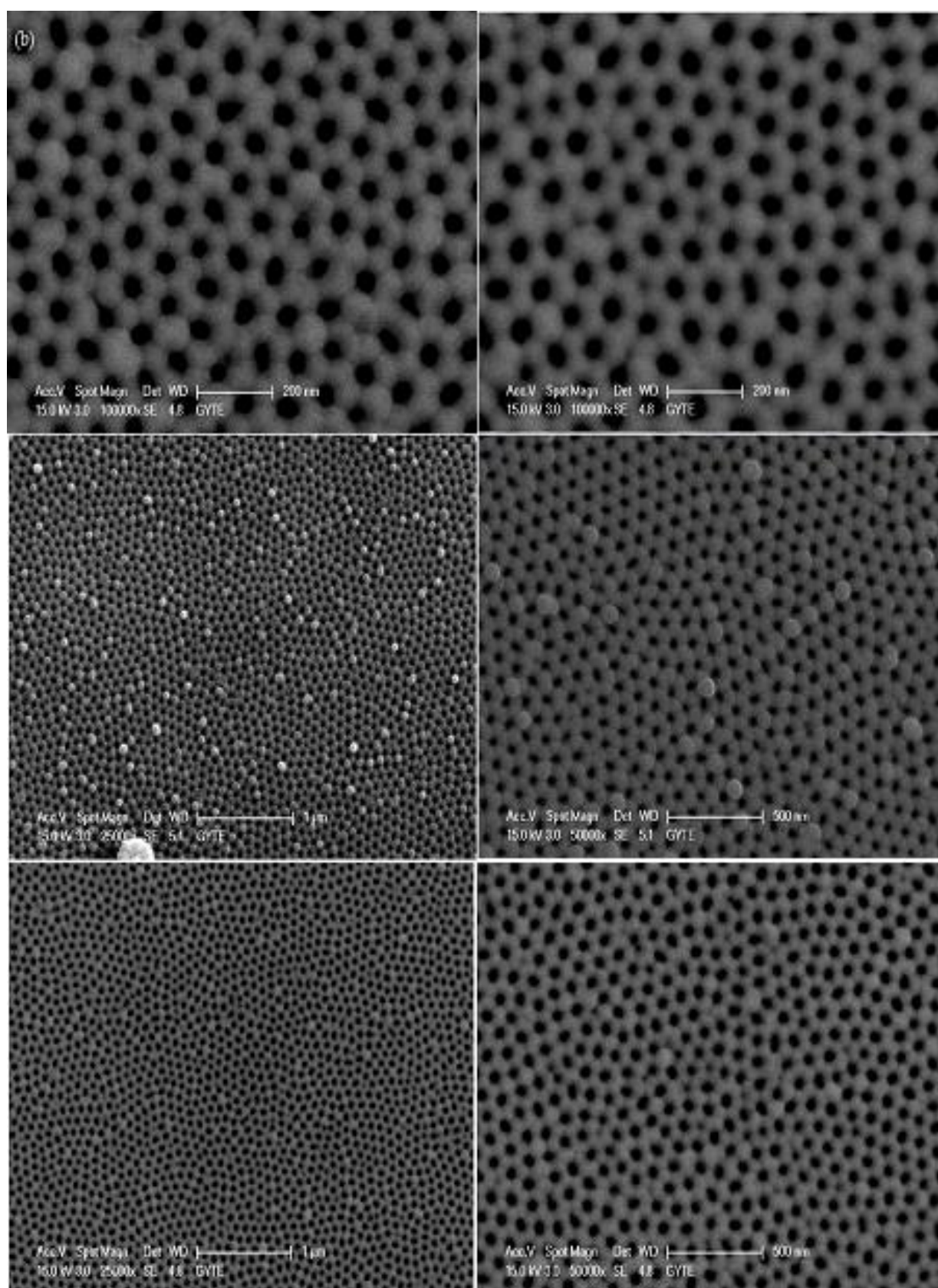
3.3.4. Nonsolvent Nucleation Method:

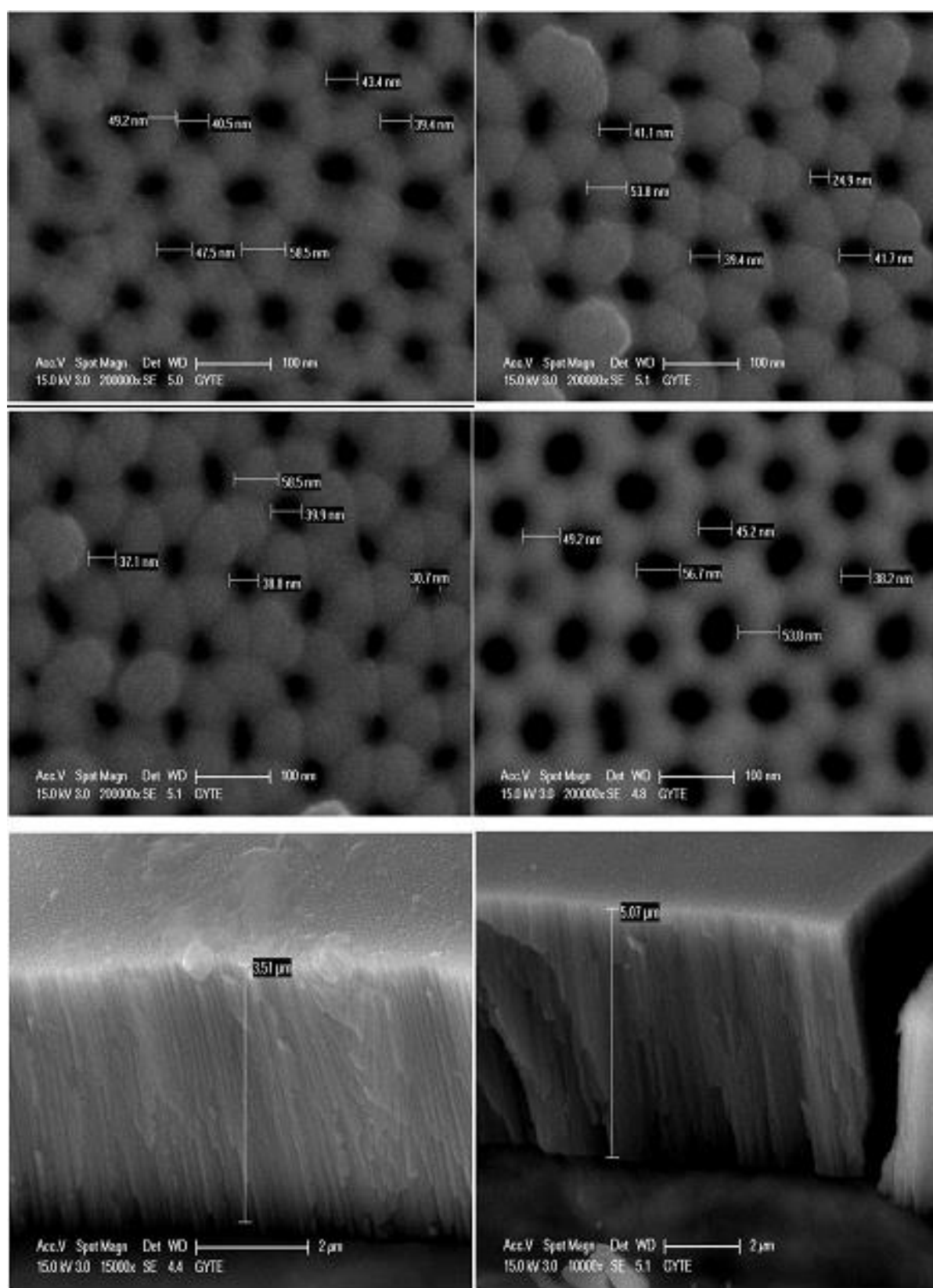
Bu yöntem organik malzemelerden nano/mikro tel/çubuk üretmek için kullanılan oldukça basit ve ucuz bir yöntemdir. Bu yöntemde organik malzeme iki farklı uygun çözücü içerisinde karıştırılır ve sonra buharlaştırılarak nano/mikro tel/çubuk elde edilir. Elde edilen nano/mikro tellerin/çubukların boy ve çapları çözelti konsantrasyonuna, çözücülerin uygunluğuna, buharlaştırma hızına vs. oldukça bağlıdır.

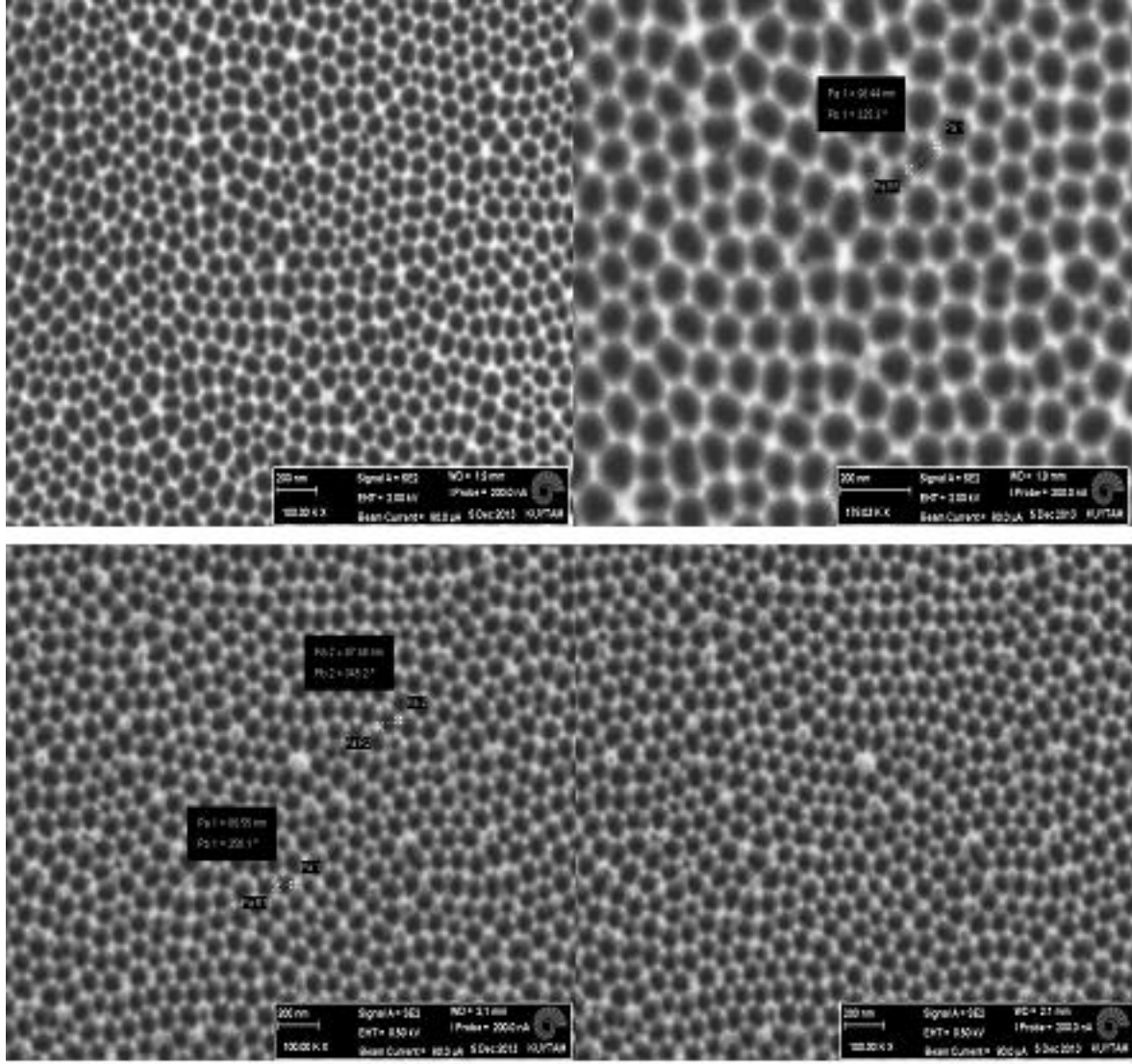
4. Bulgular

4.1. AAO Kalıpların Oluşturulması

Anodik alümina oksit kalıplar yüksek saflıktaki (%99.999) alüminyum levhanın çeşitli kimyasal süreçlere tabi tutulması ile elde edilen oksitli bir yapıdır. Ticari olarak tedarik edilmiş yüksek saflıktaki alüminyum folyo önce yaklaşık 500 °C da 3-4 saat tavlandıktan sonra kimyasal temizleme işlemi ile organik kirlerinden arındırılır. Alüminyum levha temizlendikten sonra yüzey pürüzlülüğünü azaltmak için elektro parlatma işlemine tabi tutulur. Elektroparlatma $\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1:4) (perklorik asit: etanol) çözeltisi içerisinde sabit 300 mA akım altında 3 dakika olarak gerçekleştirilir sonra levha deiyonize su ile durulanır. Elektroparlatma işlemi neticesinde alüminyum levhanın yüzeyindeki pürüzler neredeyse tamamen giderilmiş olacaktır. Bu işlemden sonra anodizasyon işlemine geçilir. Anodizasyon işlemi birinci ve ikinci anodizasyon olmak üzere iki aşamalı olarak gerçekleştirilir. Birinci anodizasyon işleminde alüminyum folyo 0.3M H_2SO_4 (sülfürik asit) içerisinde 1 saat sabit 25V gerilim altında anodize edilir. Daha sonra oluşan oksit tabakası %5 lik H_3PO_4 (Fosforik asit) ve %1.8 lik H_2CrO_4 (Kromik asit) içerisinde 80 °C da 60 dakika bekletilerek aşındırılır. Bu işlemden sonra ikinci anodizasyon basamağına geçilir. Bu basamakta folyo 0.3M H_2SO_4 ve 0.3M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (oksalik asit) çözeltileri içerisinde 0 °C da ve 25V sabit voltaj altında 4 saat anodize edilir. Bu aşamada istediğimiz kalıplar oluşmuş olacaktır fakat kalıpların alt kısmında bir miktar alüminyum tabakası kalacaktır. Bu tabakayı aşındırmak için kalıp doymuş HgCl (Civa klorür) içerisinde bir süre bekletilip daha sonra de iyonize su içerisinde temizlenerek hazır hale getirilir. Aşağıda proje kapsamında ürettiğimiz AAO kalıpların SEM görüntüleri verilmiştir.



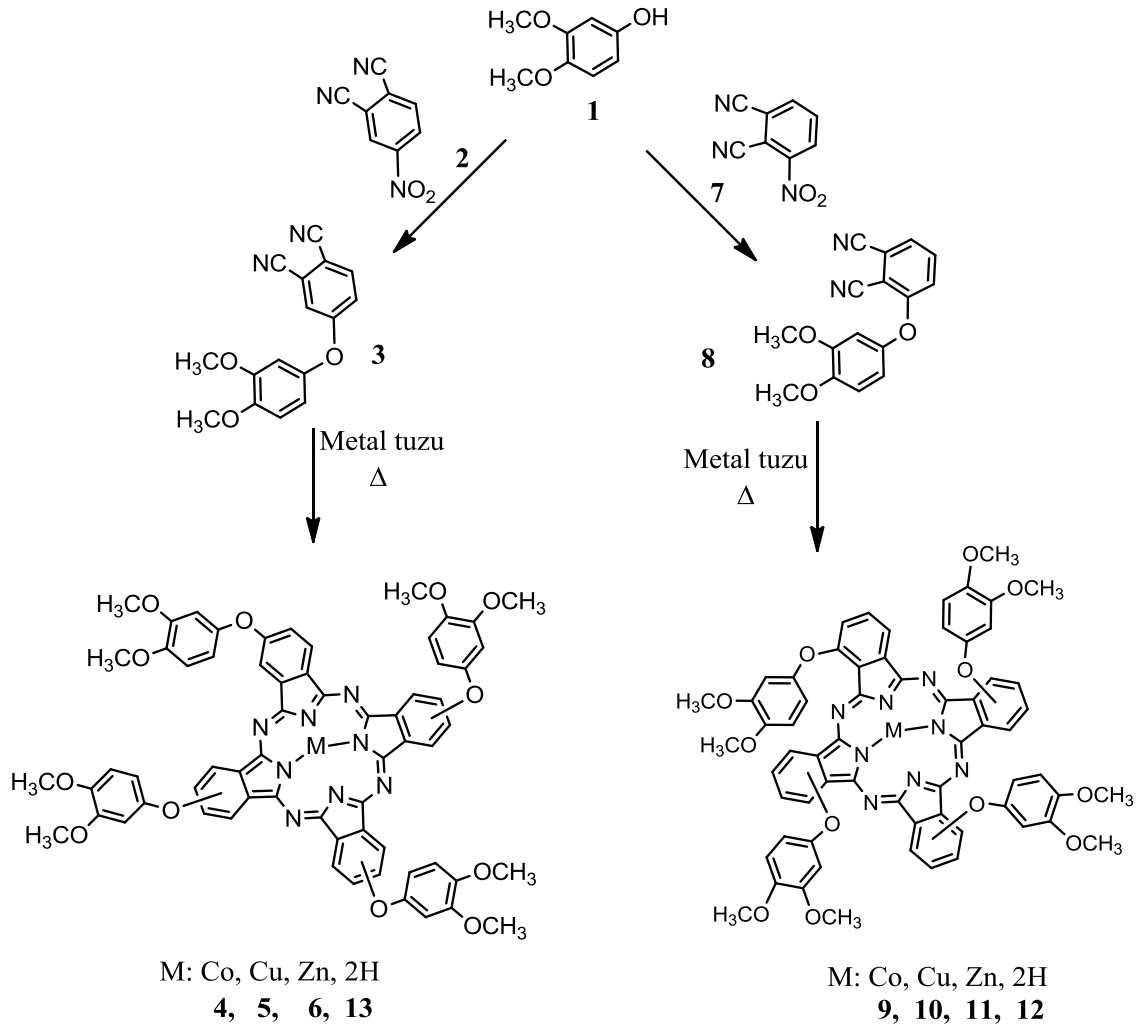




Şekil 7: Ürettiğimiz AAO kalıpların SEM görüntüleri

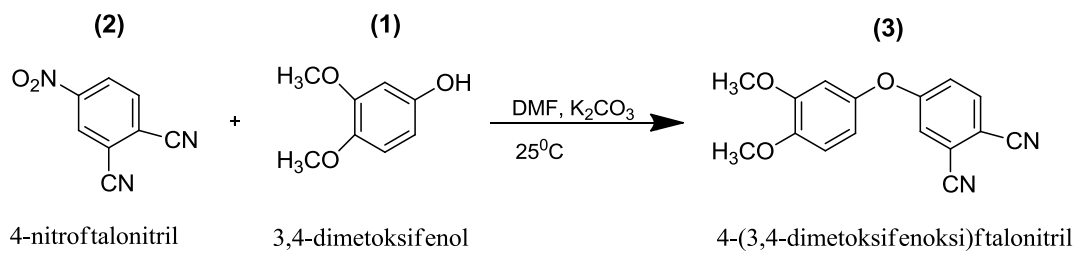
4.2. 4N CoPc Sentezi

Proje kapsamında kullanılan 4N CoPc molekülünün sentezi ve analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Bu molekül Kenan Fethi KÖYLÜBAY'ın "**Bazı Alfa ve Beta Sübstitüe Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**" başlıklı Lisansüstü tez çalışması kapsamında sentezlenmiştir. M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.03.2014 tarih ve B.30.2.MARC1.00.00.sek.\1400070461 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.



Şekil 8: Ligantların, alfa ve beta ftalosiyanınların sentezi

4.2.1. 4-(3,4-dimetoksifenoksi)Ftalonitril(3) Sentezi



4-Nitroftalonitril (0.66g, 3.8 mmol), 3,4-dimetoksifenol (0.594 g, 3.8 mmol), potasyum karbonat (2.663 g, 19.2 mmol), DMF (10 mL) , oda sıcaklığında (25°C), 48 saat karıştırıldı. Oluşan 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiği, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu suyun içine döküldü. Sarımsı beyaz çökelek süzülüp, bol

suyla yıkandı, vakumda kurutuldu. Ürünün saflığı TLC ile kontrol edildi. Bileşiğin yapısı FT-IR, ¹H NMR ile aydınlatıldı.

Tablo 1: 4-(3,4-Dimetoksifenoksi)ftalonitril'in (3) deneysel sonuçları

Molekül Formülü : C₁₆H₁₂O₂N₃

Molekül Ağırlığı :280.28 g

Ürün :0.98 g

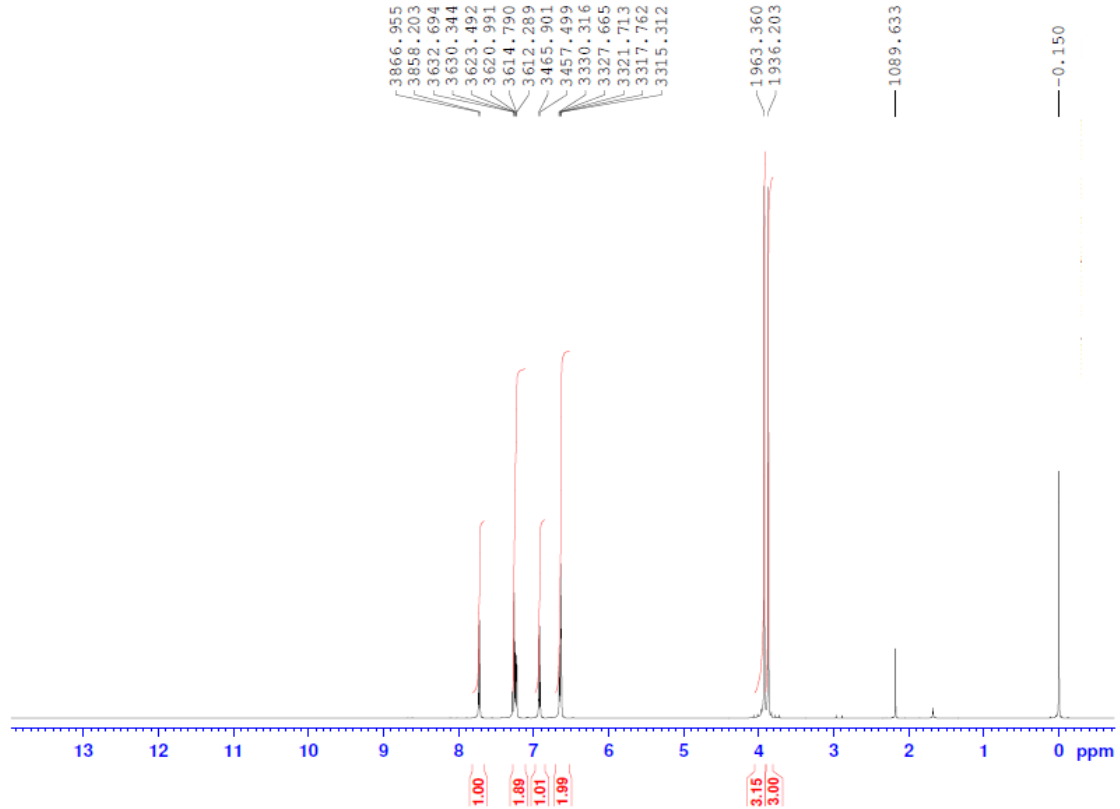
Verim :%90

Erime Noktası:156°C

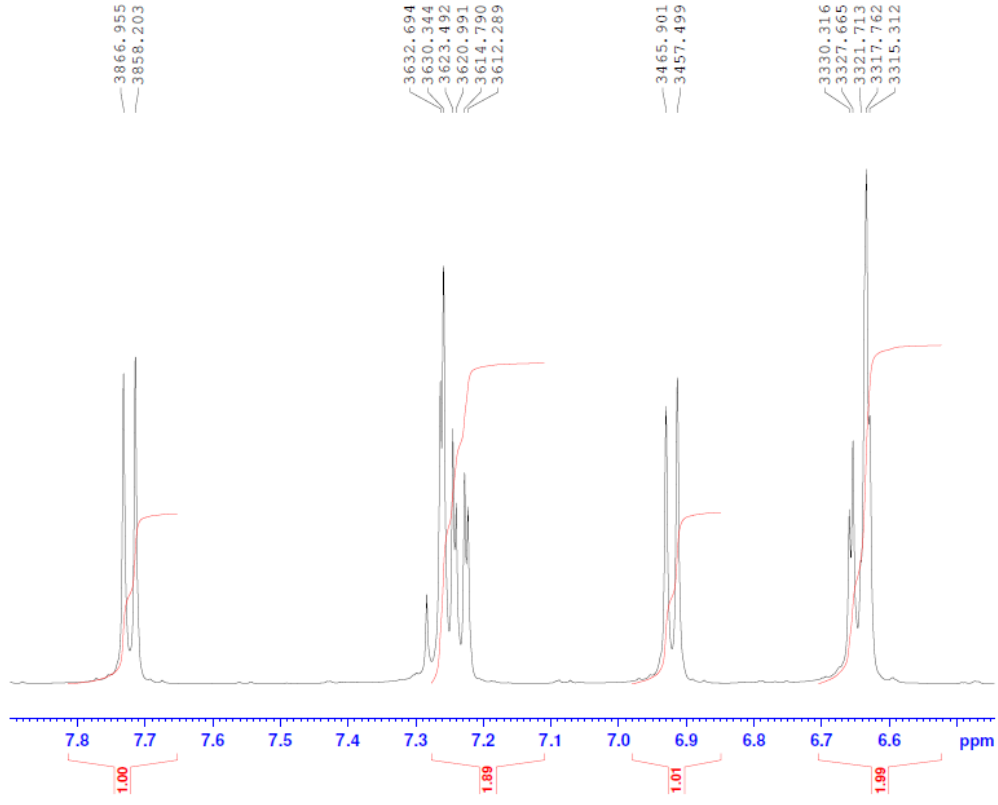
Çözünürlük: CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF, DMSO, CH₃OH, CH₃COOH.

IR γ_{max} (cm) :527, 555, 637, 772, 804, 841, 854, 899, 932, 965, 1025, 1084, 1121,1140, 1164, 1188, 1205, 1228, 1310, 1413, 1449, 1469, 1486, 1507, 1567, 1586, 1603, 2231, 2834, 2996, 3040, 3075, 3103.

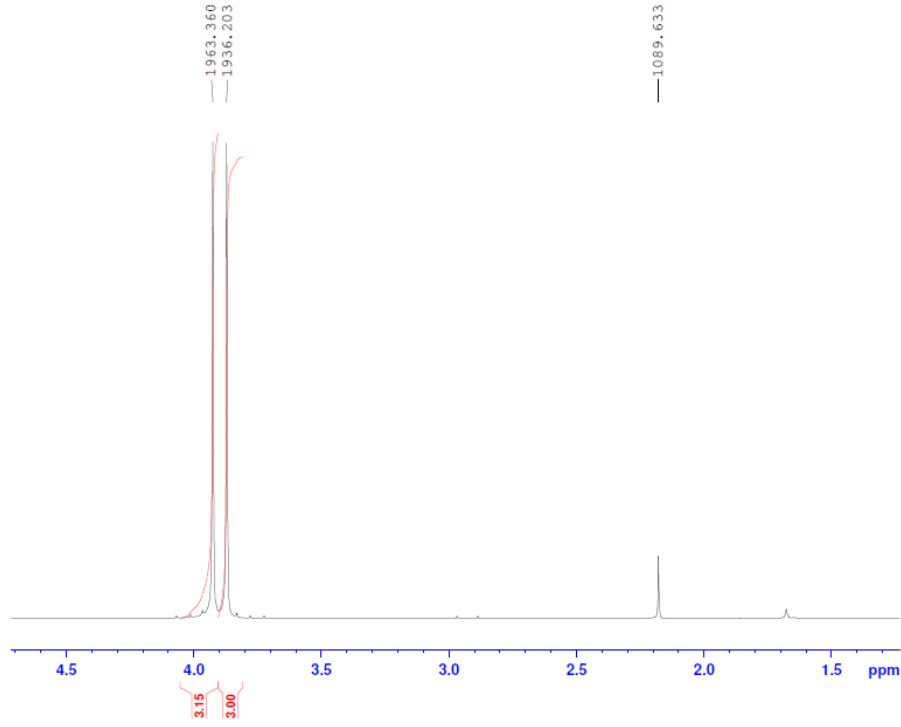
¹H-NMR δ H (CDCl₃) : δ , ppm3.87 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 6.63 (d, *J* = 2.45 Hz, 1H), 6.65 (d, *J* = 8.61 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.24 (dd, *J* = 8.70 Hz ve *J* = 2.5, 1H), 7.26 (d, *J* = 2.35 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.75 Hz, 1H).



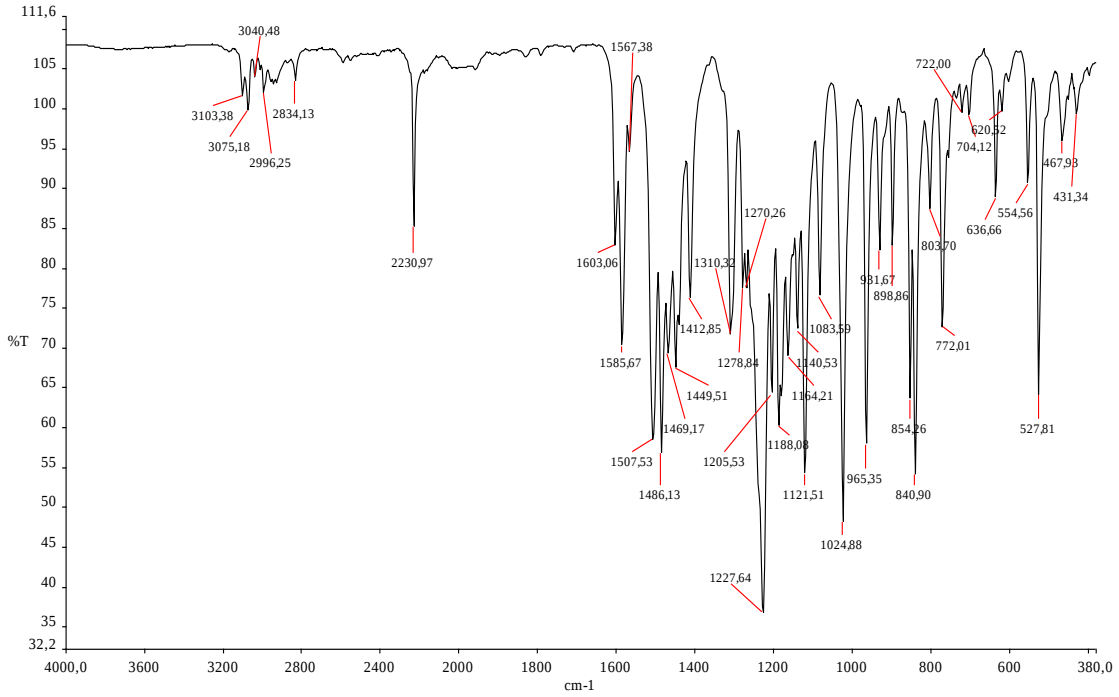
Şekil 9: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in (3) ¹H-NMR spektrumu (tam spektrum)



Şekil 10: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in(3) ^1H -NMR spektrumu (aromatik bölge)

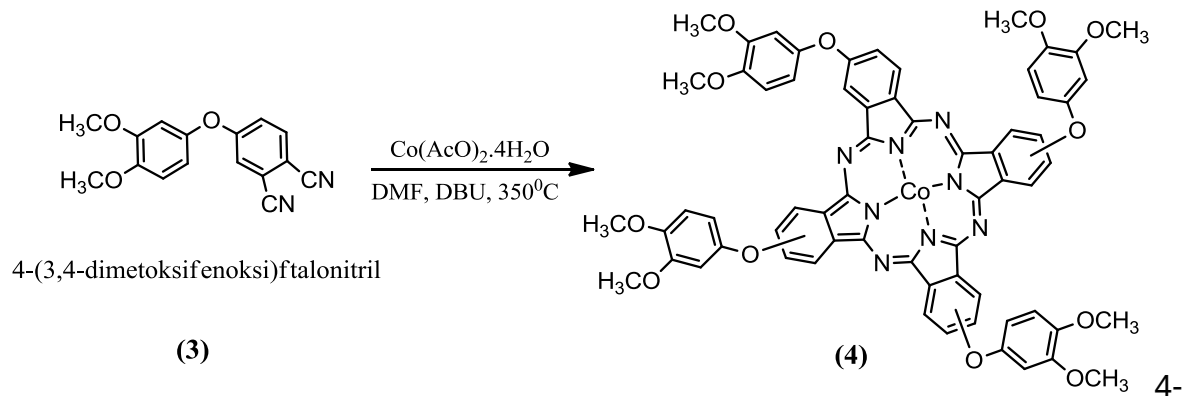


Şekil 11: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in (3) ^1H -NMR spektrumu (alifatik bölge)



Şekil 12: 4-(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril'in (3) FT-IR spektrumu

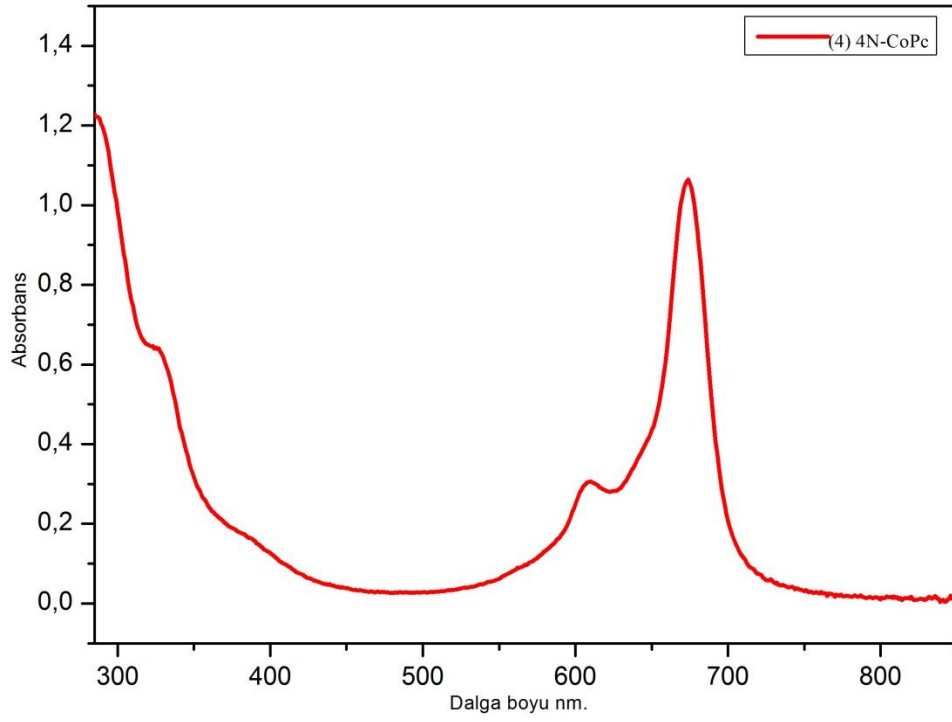
4.2.2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3,4-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt sentezi



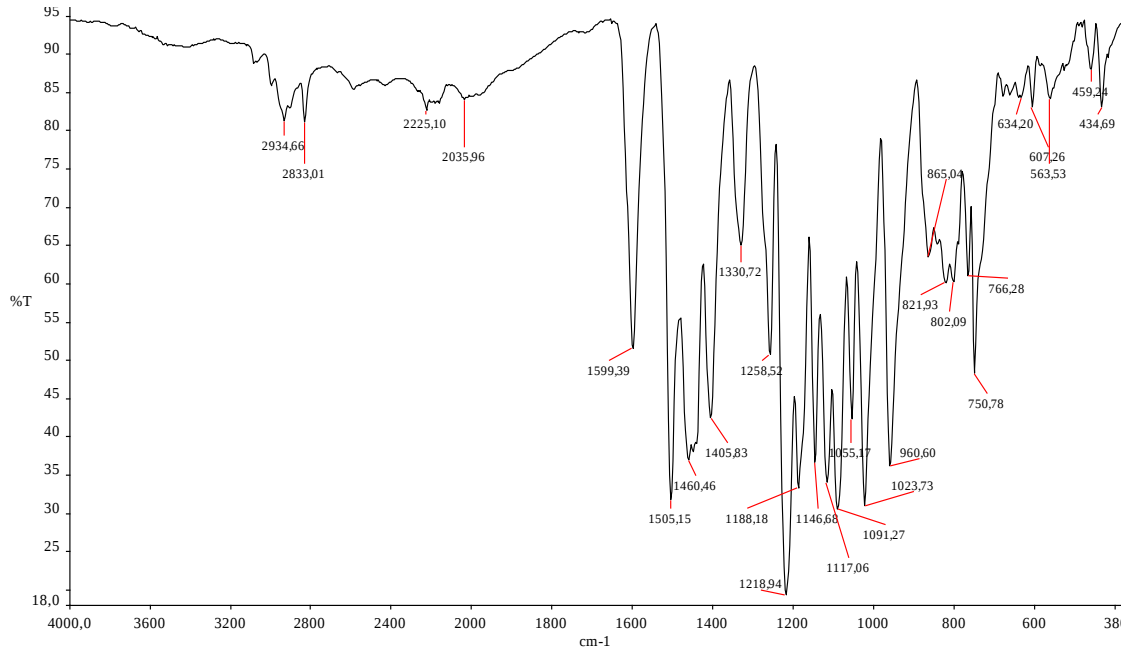
(3,4-dimetoksifenoksi)ftalonitril(0.10 g, 0.177 mmol), Co(AcO)₂.4H₂O (0.118 g, 0.456 mmol), DBU (0.1 mL) ve DMF (0.5 mL) karışımı, 350 °C sıcaklığında, 10 dakika süreyle jel kıvamında karıştırarak ısıtıldı. Elde edilen ftalosiyanın DMF ile tamamiyle çözüldükten sonra üzerine seyreltik asetik asit ilavesiyle yeşil renkli ürün (4) çöktürülüp süzöldü. Elde edilen ürün, sıcak seyreltik asetik asit, su ve metanol ile soxhelet cihazında sırasıyla yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Ürün, silikajel kolonda hareketli faz olarak kloroform-metanol kullanılarak saflaştırıldı. Ürün CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, DMF ve DMSO'da oda sıcaklığında çok iyi çözünmektedir.

Tablo 2: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiğinin deneysel sonuçları

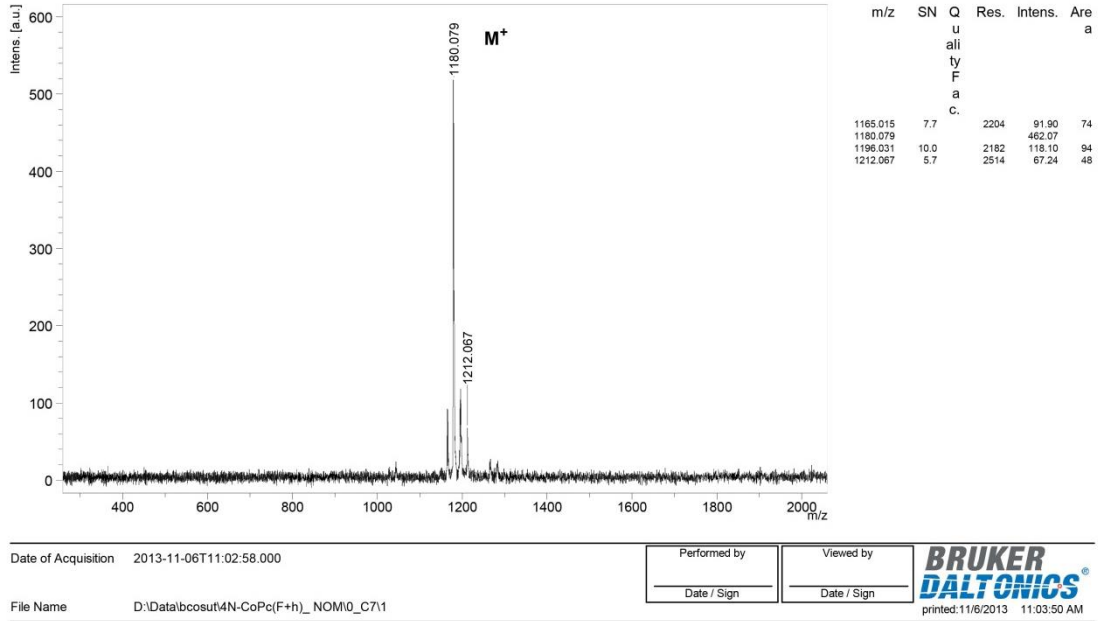
Molekül Formülü	:C ₆₄ H ₄₈ CoN ₈ O ₁₂
Molekül Ağırlığı	:1180.05 g
Ürün	: 0.075 g
Verim	:% 71
Çözünürlük:	CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , THF, DMF, DMSO.
UV-Vis (CHCl₃, 0.5x10⁻⁵M):	□ _{max} (nm) (log ε): 675 (5,359), 609 (4,781), 327 (5,116), 284 (5,391).
FT-IR γ_{max}(cm⁻¹)	:434, 459, 563, 607, 634, 750, 766, 802, 821, 865, 960, 1023, 1055, 1091, 1117, 1146, 1188, 1218, 1258, 1330, 1405, 1460, 1505, 1599, 2035, 2225, 2833, 2934.
MS (MALDI-TOF) m/z	:1179.27 (M ⁺)



Şekil 13: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



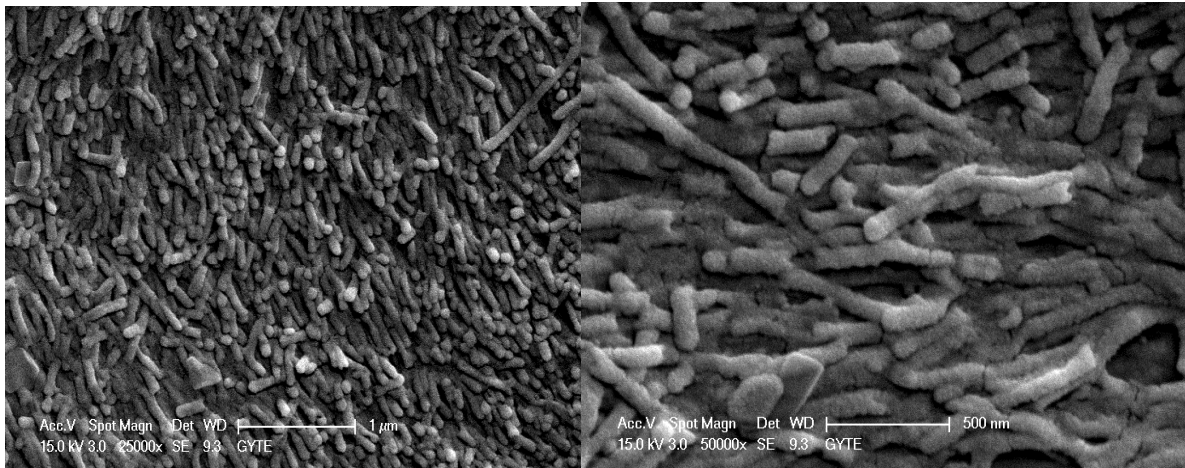
Şekil 14: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 15: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis (3,4-dimetoksifenoksi) ftalosiyanatokobalt (4) bileşiğinin MALDI-TOF MS spektrumu

4.3. 4N CoPc Nanotellerin Üretimi

4N CoPc molekülünden AAO kalıp destekli elektrodepozisyon yöntemi ile üretilen nanotellerin SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 16: AAO kalıp yardımıyla Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen ftalosiyanın (4N CoPc) nanotellerin SEM görüntüleri.

4.4. HekziltiyoMg-H2 Porfirazin Sentezi

4.4.1. 1,2-Bis(hekziltiyo)maleonitril Sentezi (1)

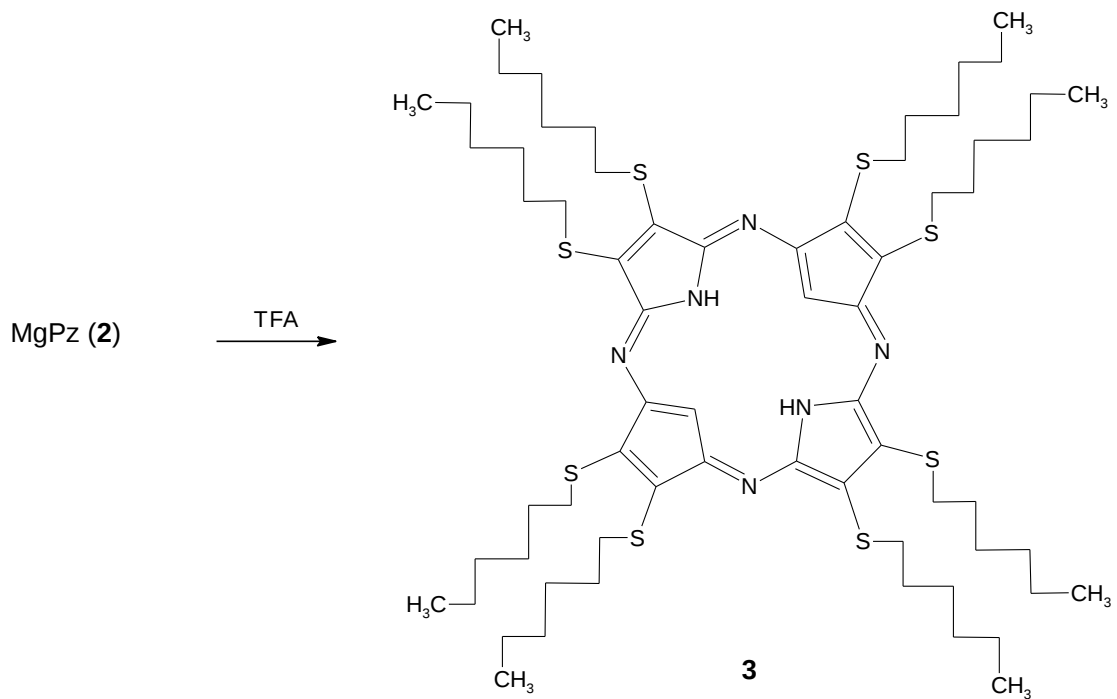
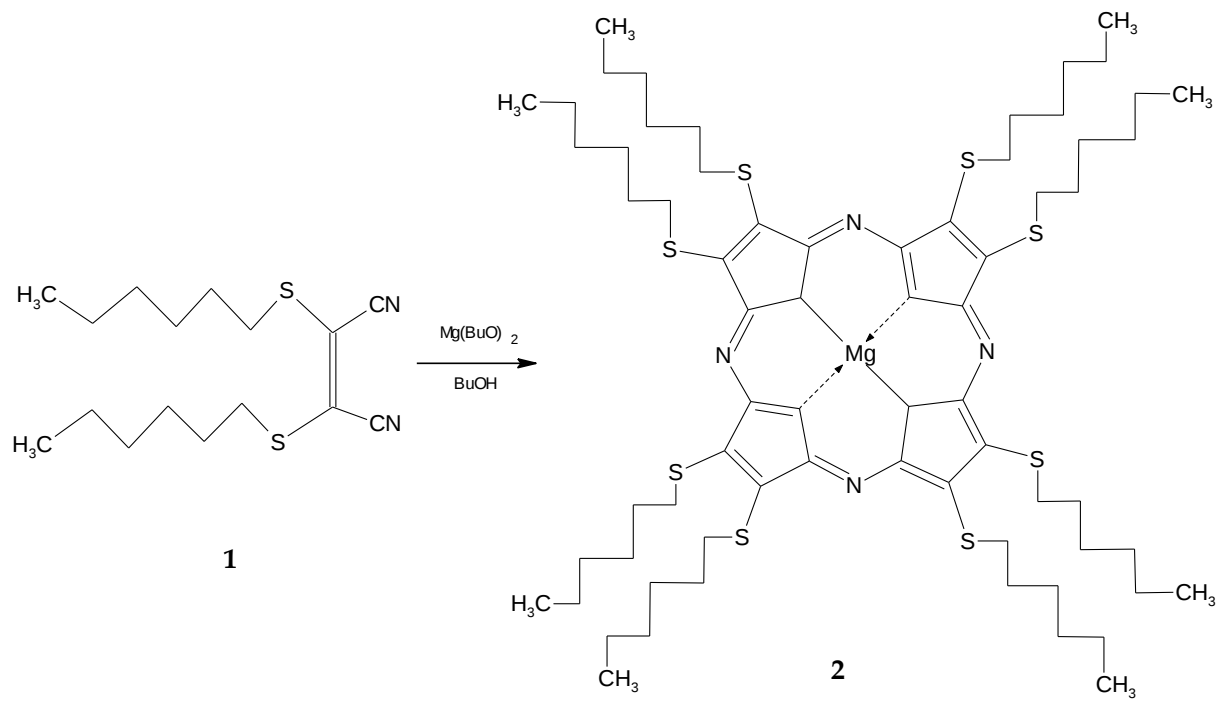
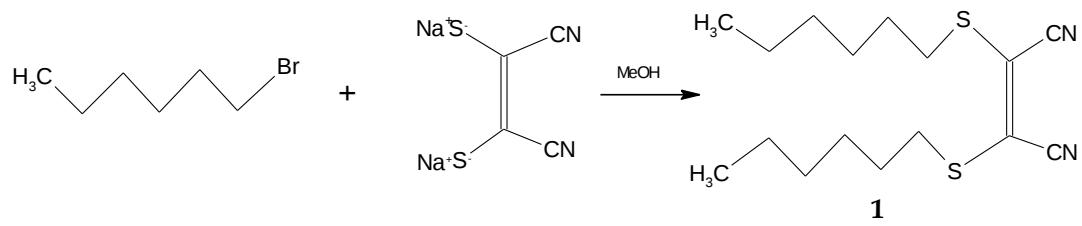
2,8 g (15 mmol) ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 8,6 g (45 mmol) n-bromohekzan 75 mL MeOH da çözülerek karıştırılır ve yaklaşık 24 s azot atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. MeOH vakumda uçurulunca, yağimsı kalan maddeye CHCl_3 ilave edilir, sıvı ve çözünmeyen katı kalır. Sıvı kısım dekante ile katıdan ayrıştırıldıktan sonra, % 15 lik Na_2SO_4 ile birkaç defa ekstrakte edilir. Organik faz ayrılarak susuz katı Na_2SO_4 ile enson kurutulur. Süzülerek, CHCl_3 fazı vakumda uzaklaştırılması sonucunda açık sarı renkli yağimsı 3,7 g (12 mmol) ürün elde edilir. Verim 3,8 g (% 81) dir. Elde edilen ürün diklorometan, benzen gibi organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir (Bahr ve Schleitzer, 1957; Huille ve Doppelt, 1990). Molekül formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2$, Mol kütlesi: 310,5 g/mol. Maddenin IR spektrumu aşağıda gösterilmiştir. Literatüre uygun sentez yapılarak, TLC ile saflığı kontrol edilmiştir.

4.4.2. [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(hekziltiyo)-porfirazinato]magnezyum(II) sentezi (2)

Mg tozu ve bir kaç parça I_2 kristali birlikte 20 mL n-BuOH içerisinde 8 saat boyunca 120°C , azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Oluşan gri renkli $\text{Mg}(\text{BuO})_2$ süspansiyonun üzerine 3,72 g of 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitrile **1** eklendi ve 12 saat boyunca koyu mavi renkli süspansiyon oluşana kadar azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda, BuOH uzaklaştırıldı, kalıntı asetonla çözüldü ve aseton uzaklaştırıldı. Daha sonra, ham ürün CHCl_3 fazına alındı, su ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. CHCl_3 un uzaklaştırılması sonucunda mavi-yeşil renkli ürün filtre edildi ve metanol ile yıkanarak saflaştırıldı, vakumda kurutuldu. Verim: 3,29 g (2,6 mmol; % 86) (4.14). MF: $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{MgN}_8\text{S}_8$, MK: 1266,38 g/mol. Ürün kloroform, diklorometan, benzen, hekzan ve asetonla çok iyi çözünür, fakat metanol ve etanolde çözünmez. Maddenin IR spektrumu ve UV-görünür bölge spektrumu aşağıda gösterilmiştir.

4.4.3. Oktakis (hekziltiyo) porfirazin sentezi: H₂Pz (3)

0.985 g (0.559 mmol) ~5-6 ml CF₃COOH de çözülerek karıştırılır, oda sıcaklığında bir gece bekletilir. Sabah buzlu su üzerine damlatılarak çöktürülür. Ortamın pH ının nötrlenmesi için üzerine derişik NH₃ (7 ml) eklenerek bir gece soğutucuda bekletilir. Bundan sonra karışım CHCl₃ fazına çekilir. Kloroform fazı su, %10 luk Na₂CO₃ çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır. Kloroform fazı Na₂SO₄ ile kurutulur. Solvent uçulur. Kalan yağımsı madde çok az dietileterde çözülüp, soğuk olarak süzülürse sonuçta koyu mor renkli metalsiz porfirazin (H₂Pz) katı olarak elde edilir. Verim 0.341 g (%35). Kloroform, diklormetan ve THF de çözünür. Dietileterde kısmen, metanol, etanol, aseton ve benzende çözünmemektedir. Ürünün Formülü : C₁₀₄ H₁₂₂ N₈ S₈ (M: 1740.66 g/mol). Teorik: C(71.76%) H(7.06%) N(6.44%) S(14.74%). Bulunan: C(70.06%) H(7.57%) N(6.61%) S(14.28%). Maddenin IR, UV-görünür bölge ve ¹H-NMR spektrumu ektedir.



Şekil 17: Porfirazin sentez basamakları

4.4.4. Analiz Sonuçları

Tetrapirel türevlerinden olan ftalosiyeninler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özellikler sayesinde ileri teknoloji malzemeleri olarak geniş uygulama alanları bulduklarından yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır. Sentezlenen magnezyum ve metalsiz porfirazin bileşiklerinin yapısı Şekil 18 de gösterilmiştir.

Bu çalışmada porfirazin sentezi için başlangıç maddesi olarak ditiyomaleonitril disodyum tuzu [64] ve hekzil bromür seçilmiştir. Ditiyomaleonitrildisodyum tuzunun hekzil bromür ile mutlak etanol içerisinde reaksiyon karışımı 70 °C de 24 saat boyunca geri soğutucu ile argon atmosferinde kaynatılması sonucunda 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril elde edilmiştir. 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril **1** bileşiğinin FTIR (KBr) spektrumunda karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2209 cm⁻¹ de tek bir pik halinde çıkarken; alifatik C-H gerilme titreşimleri 2928, S-CH₂ gerilme titreşimleri 1400-1500 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmiştir. Diğer spektroskopik değerleri ¹HMR ile beraber FTIR sonuçlarının literatürde verilen değerlere uygun olduğu görülmüştür [65].

Magnezyum iyonlarının kalıp etkisi kullanılarak butanol içerisinde 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril **1** bileşiğinin siklotetramerizasyonundan magnezyum porfirazin sentezlenmiştir **2** (MgPz) (Şekil 1). Reaksiyonun tamamlanması için karışım 12 saat geri soğutucu altında 130-140 °C de kaynatılır. Elde edilen MgPz **2** koyu mavi renkte olup, kloroform, diklormetan, n-propil alkol, DMF, THF, dietileterde iyi çözünmekte; metanol, etanol, benzen, petrol eterinde ise çözünmemektedir. MgPz **2** nin FTIR spektrumunda 2209 cm⁻¹ deki başlangıç maddesine ait karakteristik C≡N gerilme titreşiminin kaybolması, oluşan Pz üzerindeki alkil (hekzil) grubuna ait 2928 cm⁻¹ bölgesindeki ν_{CH} alifatik hekzil titreşimleri varlığını MgPz halkasının oluşumu desteklemektedir, ayrıca hekziltiyo ligandına ait S-CH₂ (680-700 cm⁻¹) gerilme titreşimleri literatüre uygun olarak gözlenmektedir [65].

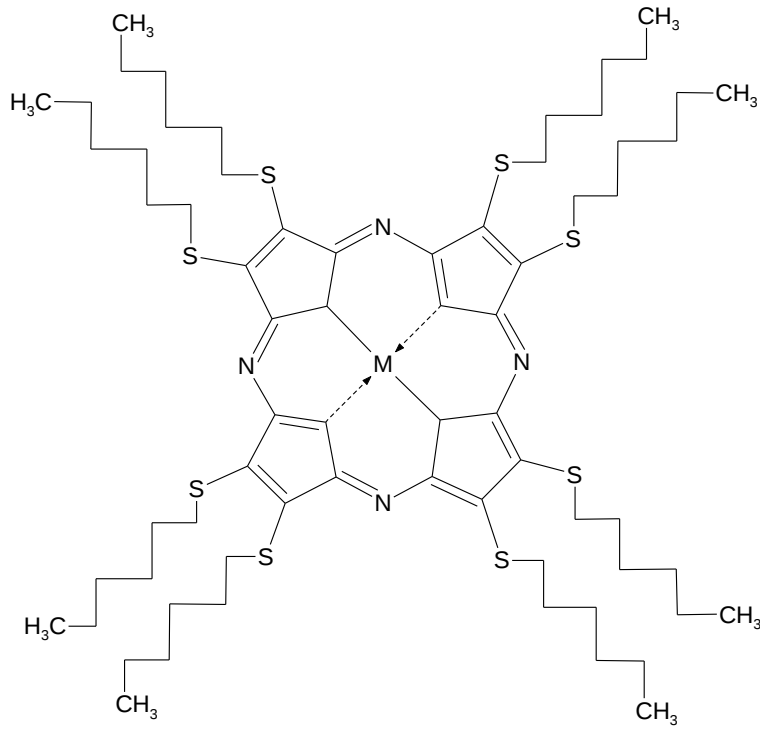
Porfirazinlerin UV-Görünür bölge spektrumları kırmızı bölgesinde Q bandı ve UV ye yakın bölgelerinde ise B bandı olarak adlandırılan iki şiddetli absorpsiyon bandı göstermektedirler [66]. MgPz nin **2** elektronik spektrumu CHCl₃ içerisinde çözülerek incelendiğinde, D_{4h} simetrisine uygun olarak bir Q bandı, bir tane de B bandı

vermiştir. Bileşiğin kloroform içerisindeki UV-görünür bölge spektrumunda B bandı ve Q bandı sırasıyla 376 nm ve 674 nm de tespit edilmiştir.

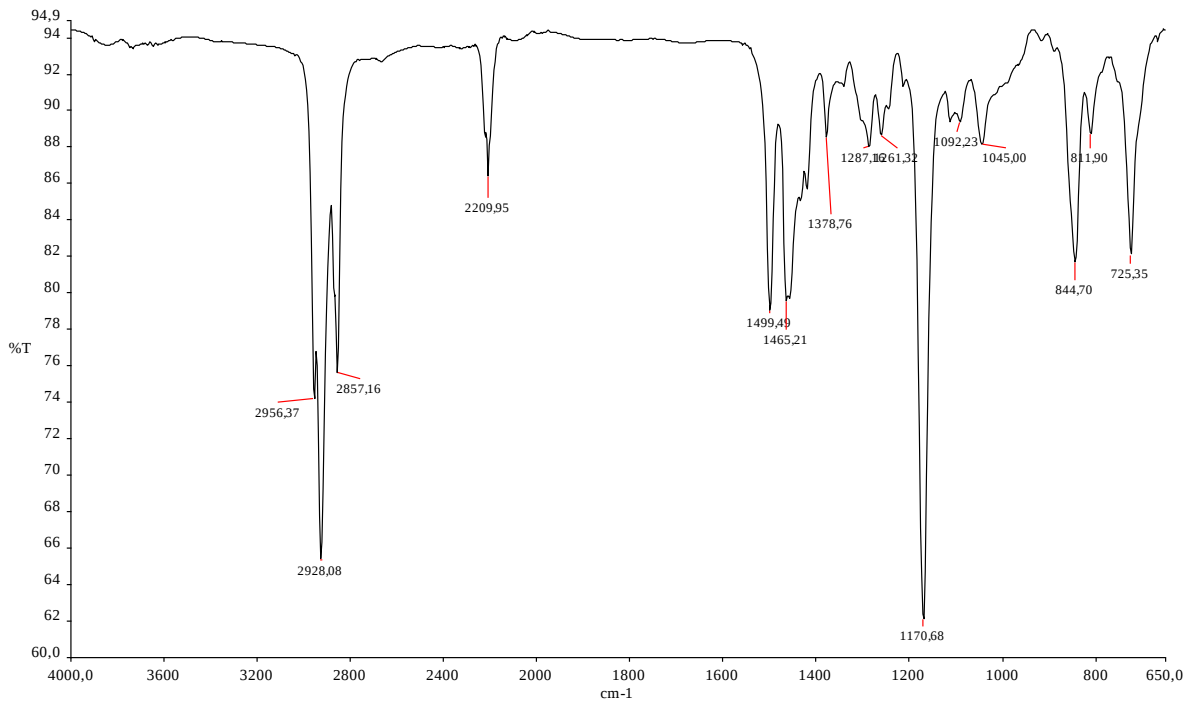
İki değerlikli metallerin porfirazin çekirdekleri genellikle birbirine çok benzeyen parmak izi bölgesi titreşimlerine yol açmaktadır. MgPz **2** nin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda S-CH_2 , $-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3$ ve $-\text{Ar}-$ gruplarına ait kimyasal kaymalar ortaya çıkmıştır[65].

Metalsiz porfirazin elde edebilmek için en yaygın uygulanan yöntem magnezyum türevinin uygun bir asitle muamele edilmesidir. MgPz nin minimum miktarda CF_3COOH ile tepkimeye sokulur, meydana gelen çözünmüş ürün damla damla buzlu suya ilave edilmesiyle metalsiz porfirazin **3** (H_2Pz) hazırlanmıştır. Porfirazin çekirdeğindeki Mg^{2+} iyonunun iki tane hidrojen iyonu ile yer değiştirmesiyle porfirazinin metalsiz türevine geçilir. Metalli porfirazinlerden metalsiz porfirazinelere geçerken molekülün simetrisi azalarak D_{2h} olur.

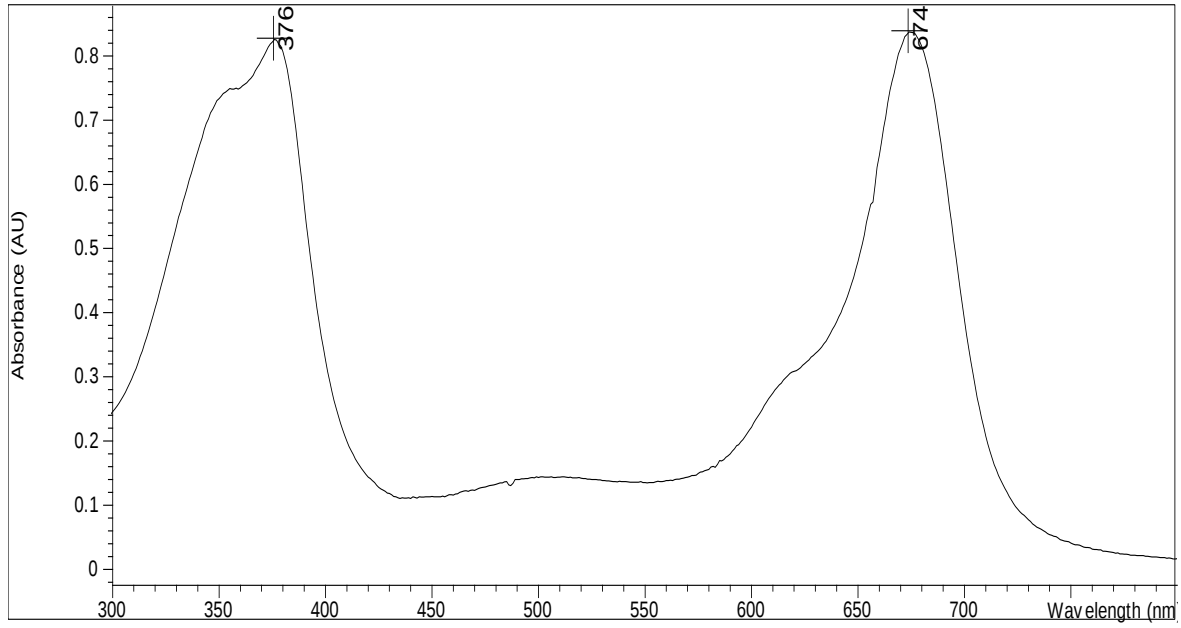
H_2Pz **3** nin FTIR spektrumunda 3240 cm^{-1} deki pik metalsiz porfirazin makrohalka içerisindeki N-H bağının varlığını ispatlamaktadır [65,67]. Pz üzerindeki alkil (hekzil) grubuna ait 2928 cm^{-1} bölgesindeki ν_{CH} alifatik titreşimleri, ayrıca hekziltiyo ligandına ait S-CH_2 ($680\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) literatüre uygun olarak gözlenmektedir [65]. H_2Pz nin **3** oluşumu net bir şekilde elektronik spektrumların karşılaştırılmasıyla belirlenebilmektedir. İki değerlikli metal iyonları bulunduğu takdirde porfirazinlerin karakteristik $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bantları $600\text{-}700\text{ nm}$ bölgesinde tek bir şiddetli pik gösterirken, metalsiz porfirazinlerde bu pik bir tanesi daha yüksek enerjili bölgede, diğeri düşük enerjili bölgede olmak üzere iki tane pike ayrılmaktadır. MgPz **2** için bu bölgede 674 nm de tek bir pik varken, H_2Pz **3** için CHCl_3 içinde alınan spektrumunda 650 ve 714 nm lerde olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Bu farklılığın nedeni MgPz nin D_{4h} simetrisinde olmasına karşılık, H_2Pz nin D_{2h} simetrisine sahip olmasıdır. B bandı ise 355 nm de gözlenmiştir. Sentezlenen ligandların ve porfirazin bileşiklerinin yapıları, FT-IR, UV-görünür bölge spektrumları yanında, ^1H NMR, GC-MS, TLC ve elementel analiz yöntemleri ile incelenerek ayrıca karakterize edilmiştir. Elementel analiz sonuçları hedeflenen yapılara çok iyi uyum göstermektedir. ^1H NMR, mass spektrum sonuçları, FTIR, elementel analiz ve UV-Vis spektrumlarında olduğu gibi literatürde verilen değerlere uygun çıkmıştır [65].



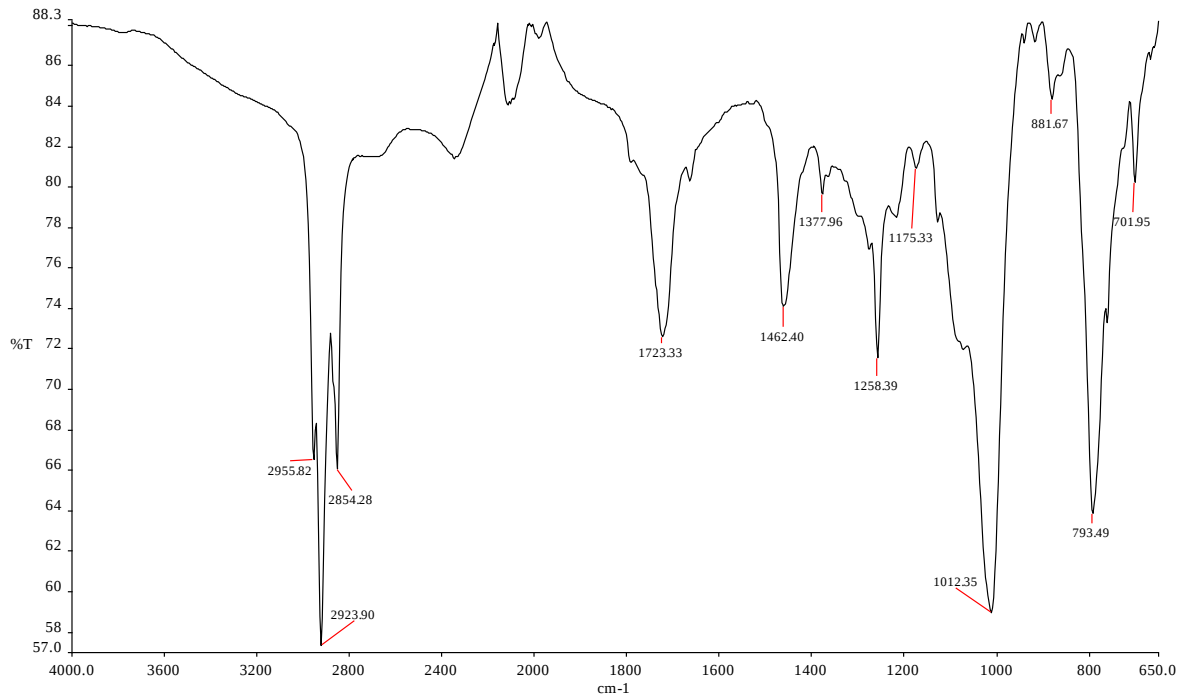
M = Mg (**2**), H2 (**3**)
 Şekil 18: Metalli ve metallsiz porfirazinin yapısı



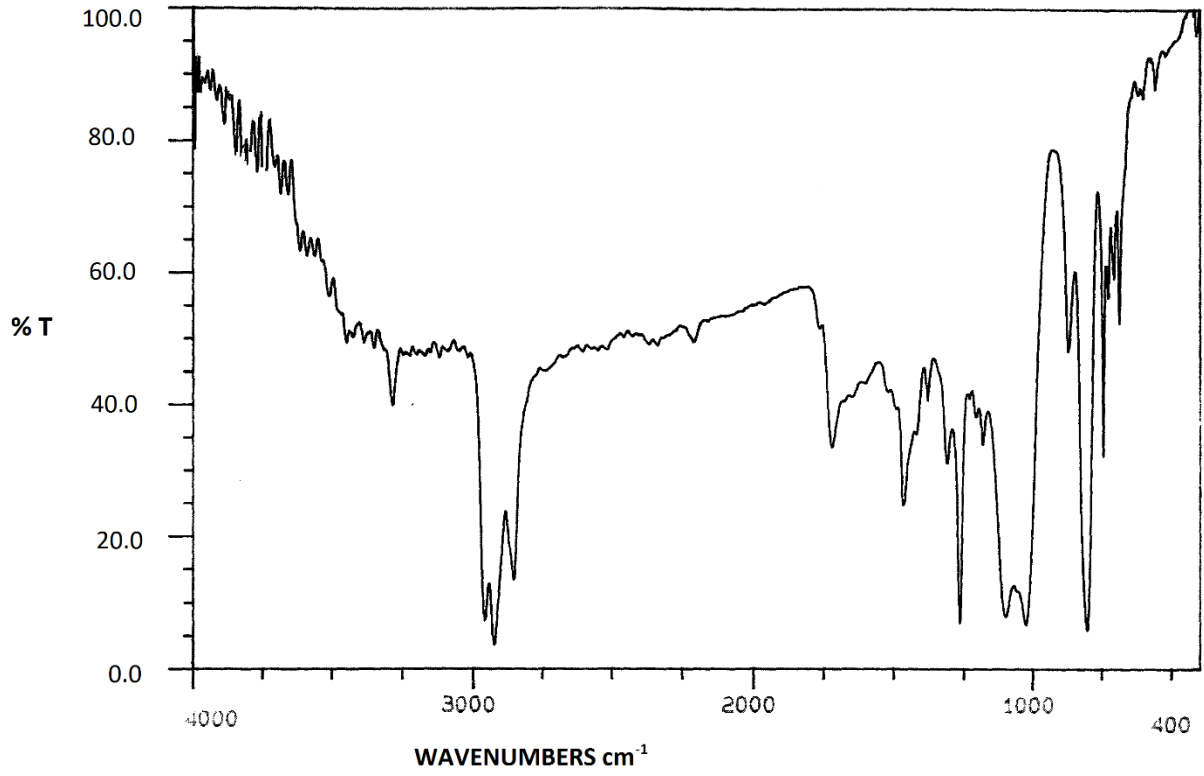
Şekil 19: **1** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



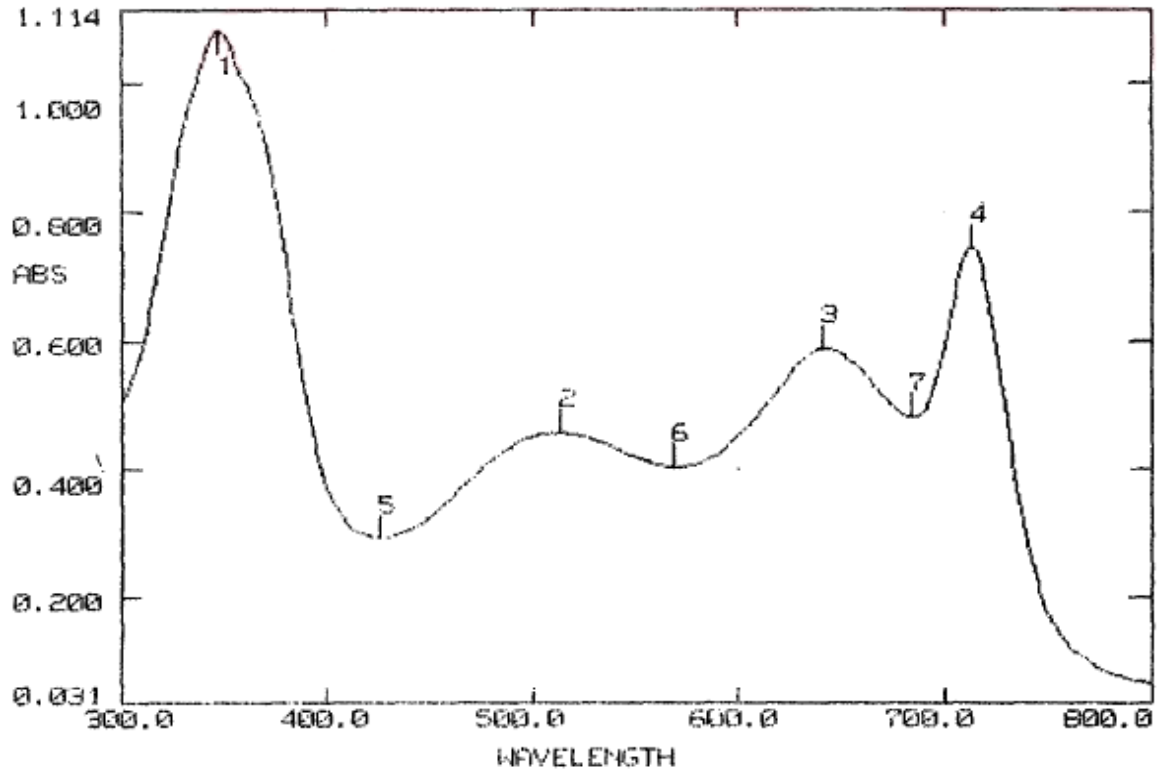
Şekil 20: **2** (H₂Pc) bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl₃ içerisinde)



Şekil 21: **2** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr disk)



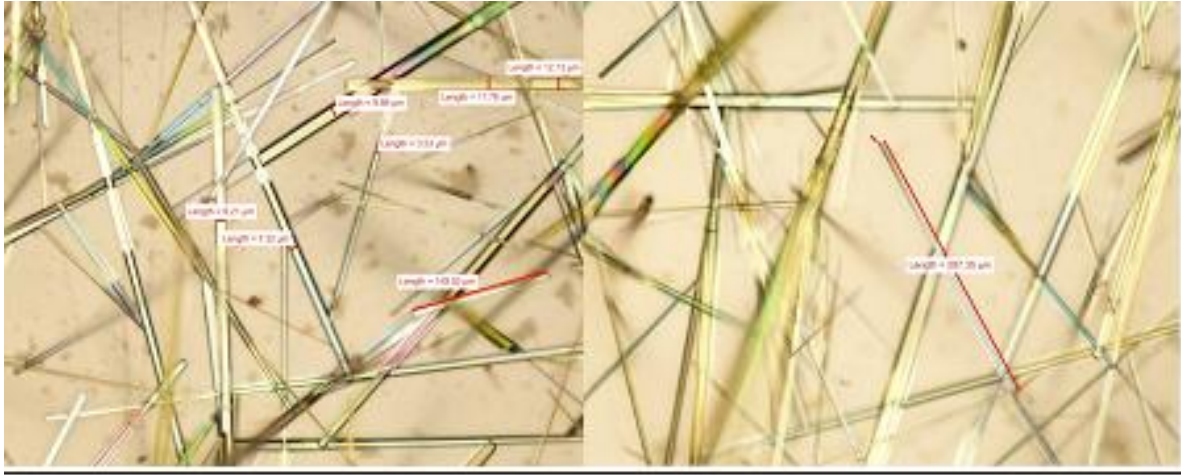
Şekil 22: **3** (H₂Pc) bileşiğinin FTIR (KBr) spektrumu



Şekil 23: **3** (H₂Pc) bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu (CHCl₃ içerisinde)

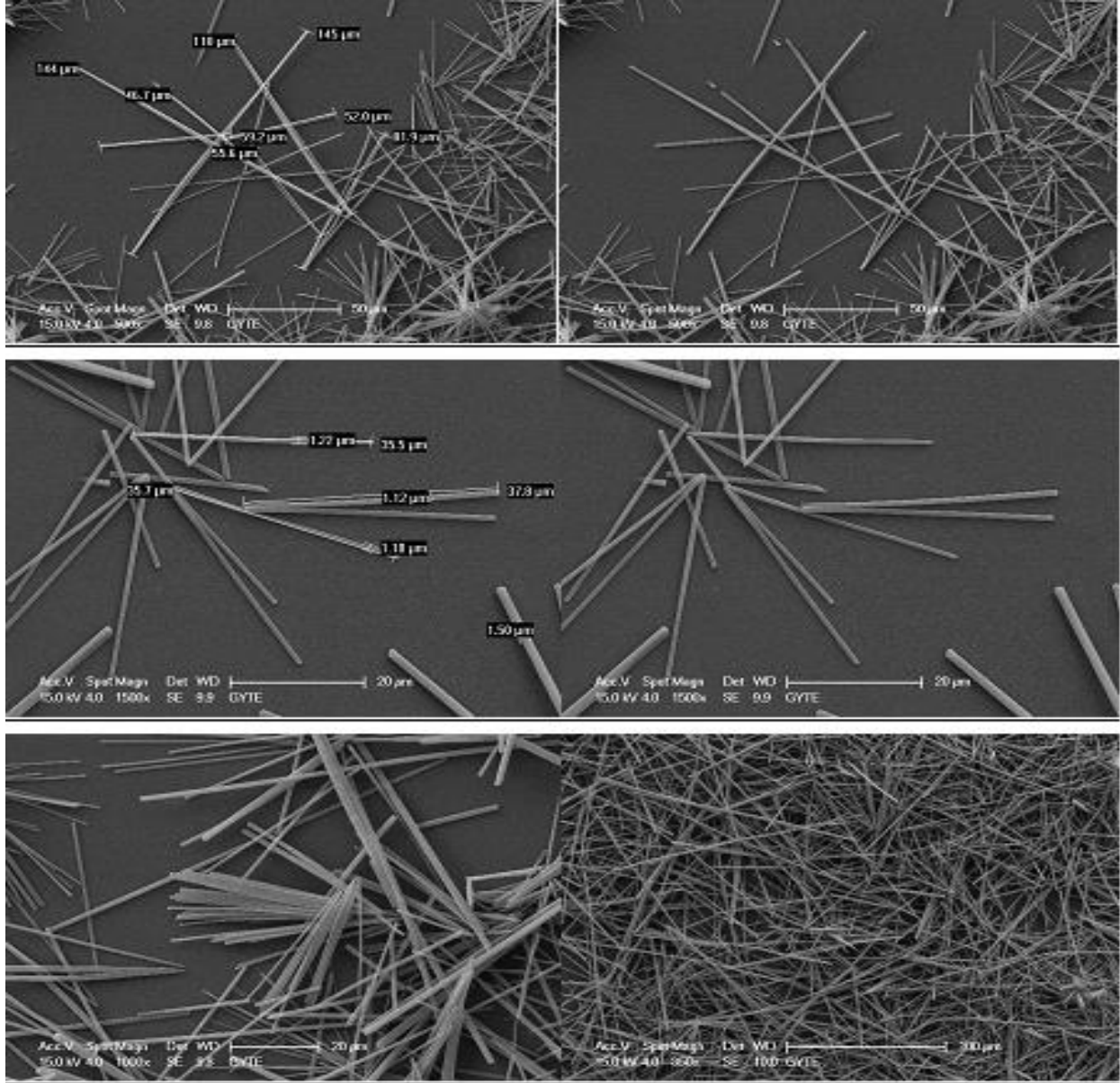
4.5. Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(Alq_3)mikrotellerinin Sentezi

Alq_3 küçük molekülü (small molecule) sigma-aldrich firmasından temin edilmiştir. Alq_3 molekülü ile yapılan mikrotellerin yapımı için nonsolvent Nucleation metodu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçların optik mikroskop ve SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.





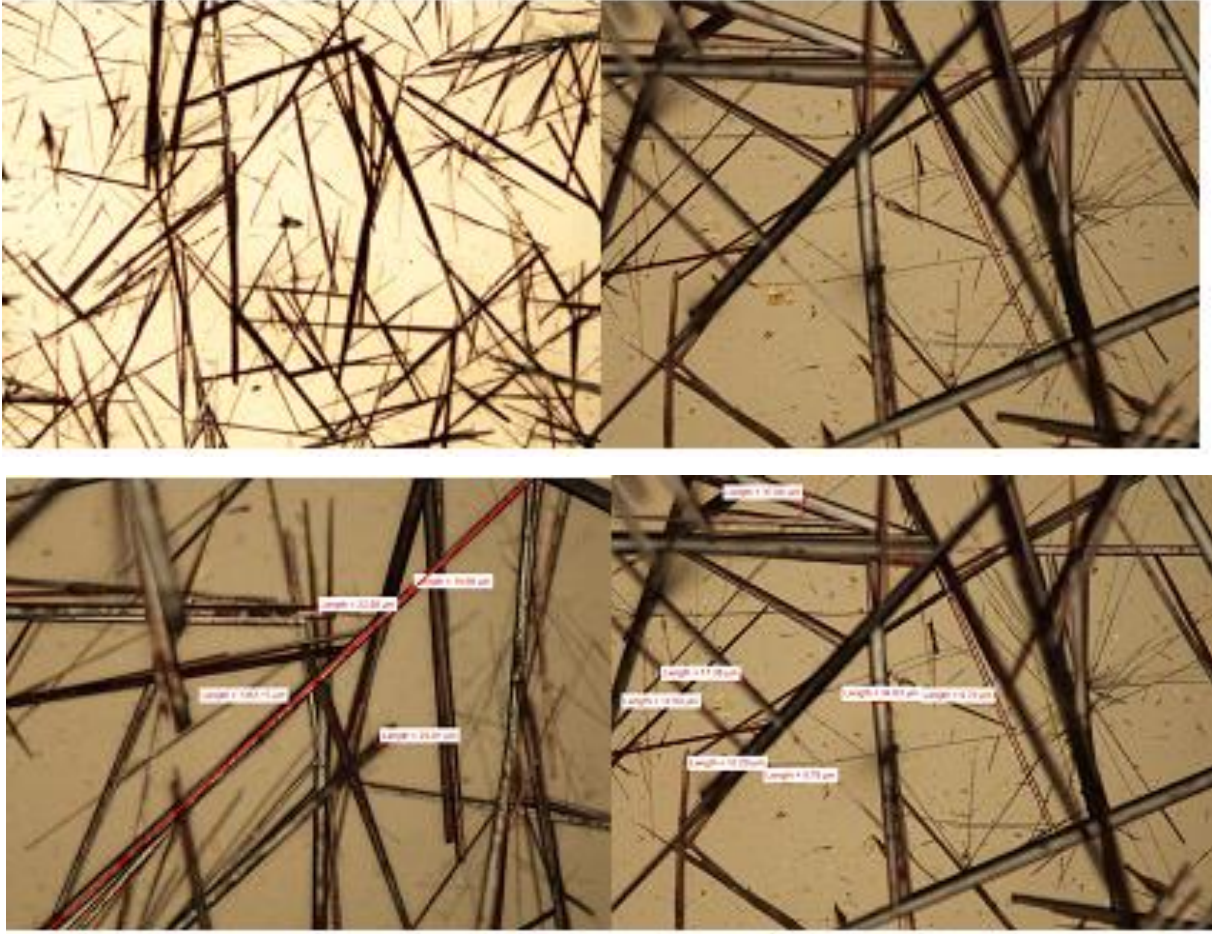
Şekil 24: Alq₃ molekülünden nonsolvent nucleation yöntemiyle üretilen mikrotellerin optik mikroskop görüntüleri.



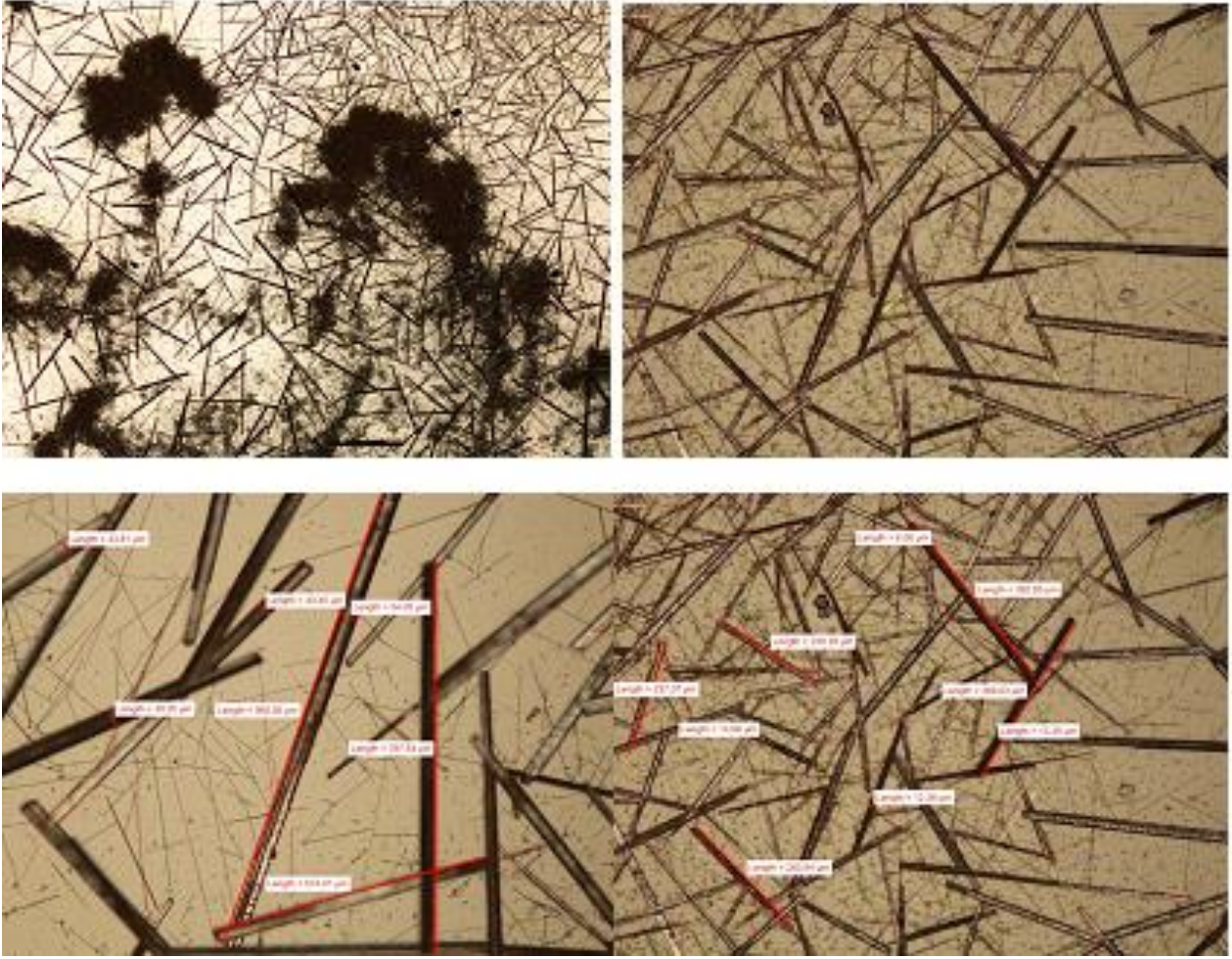
Şekil 25: Alq_3 molekülünden nonsolvent nucleation yöntemiyle üretilen mikrotellerin SEM görüntüleri

4.6. C_{60} (Fulleren) mikrotellerin sentezi

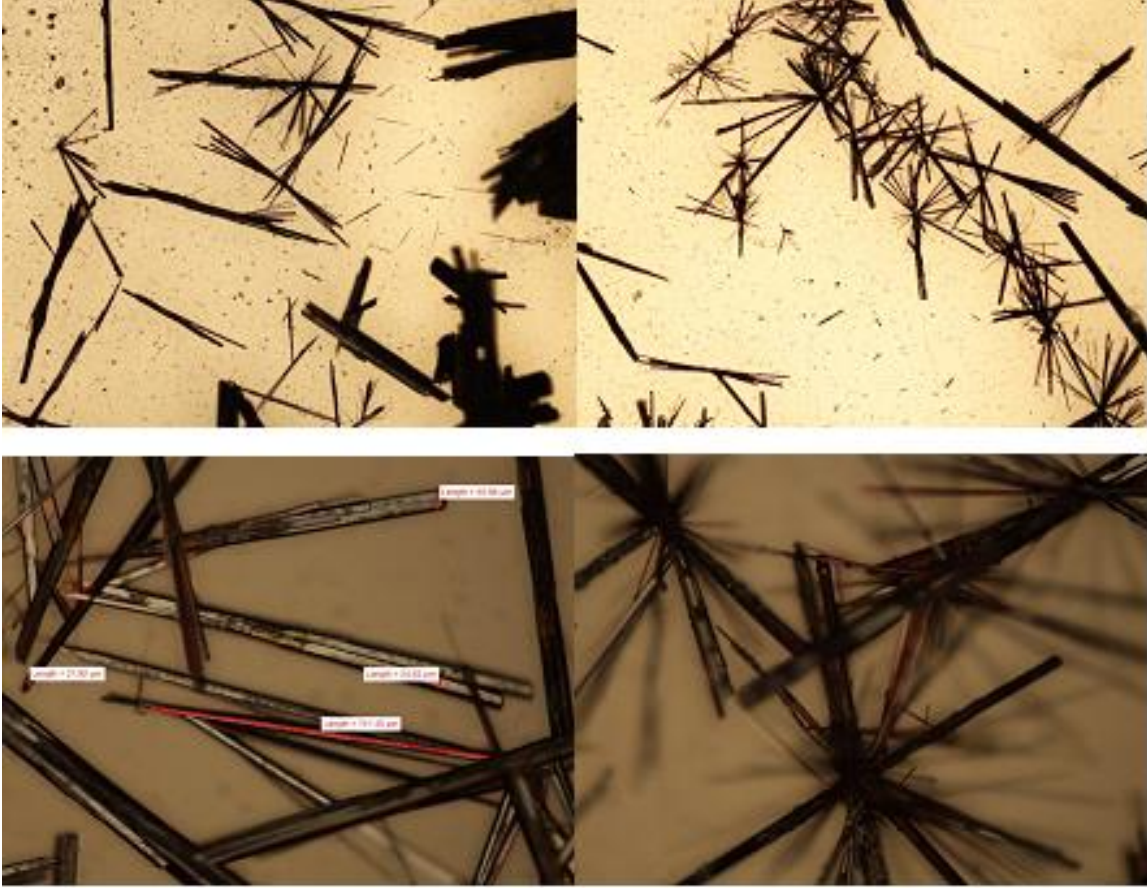
C_{60} molekülü ticari olarak temin edilmiştir (sigma-aldrich). Bu molekül ile nonsolvent Nucleation yöntemiyle mikroteller oluşturulmuştur. Mikroteller oluşturulurken farklı solventler kullanılmıştır. Kullanılan solventlerin adları ve oluşan mikrotellerin görüntüleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 26: C₆₀ molekülünün aseton içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.

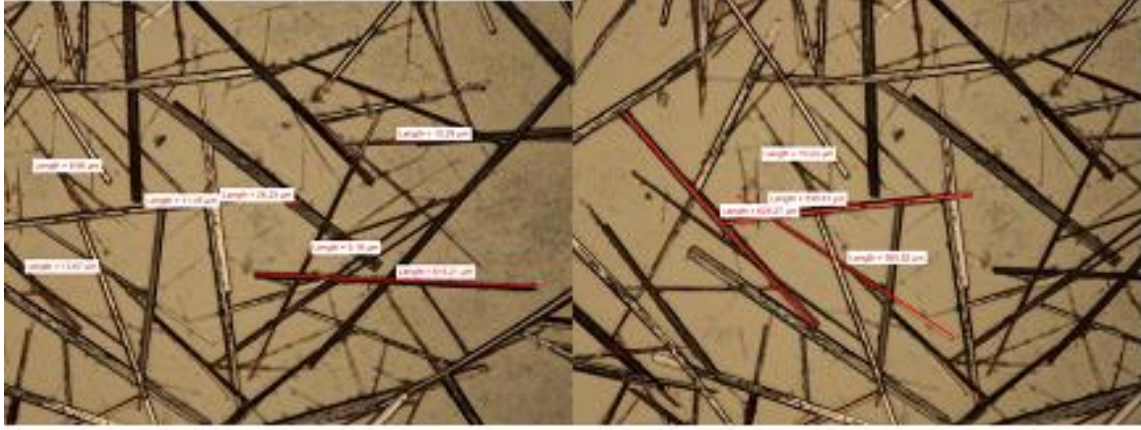


Şekil 27: C_{60} molekülünün etanol içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.

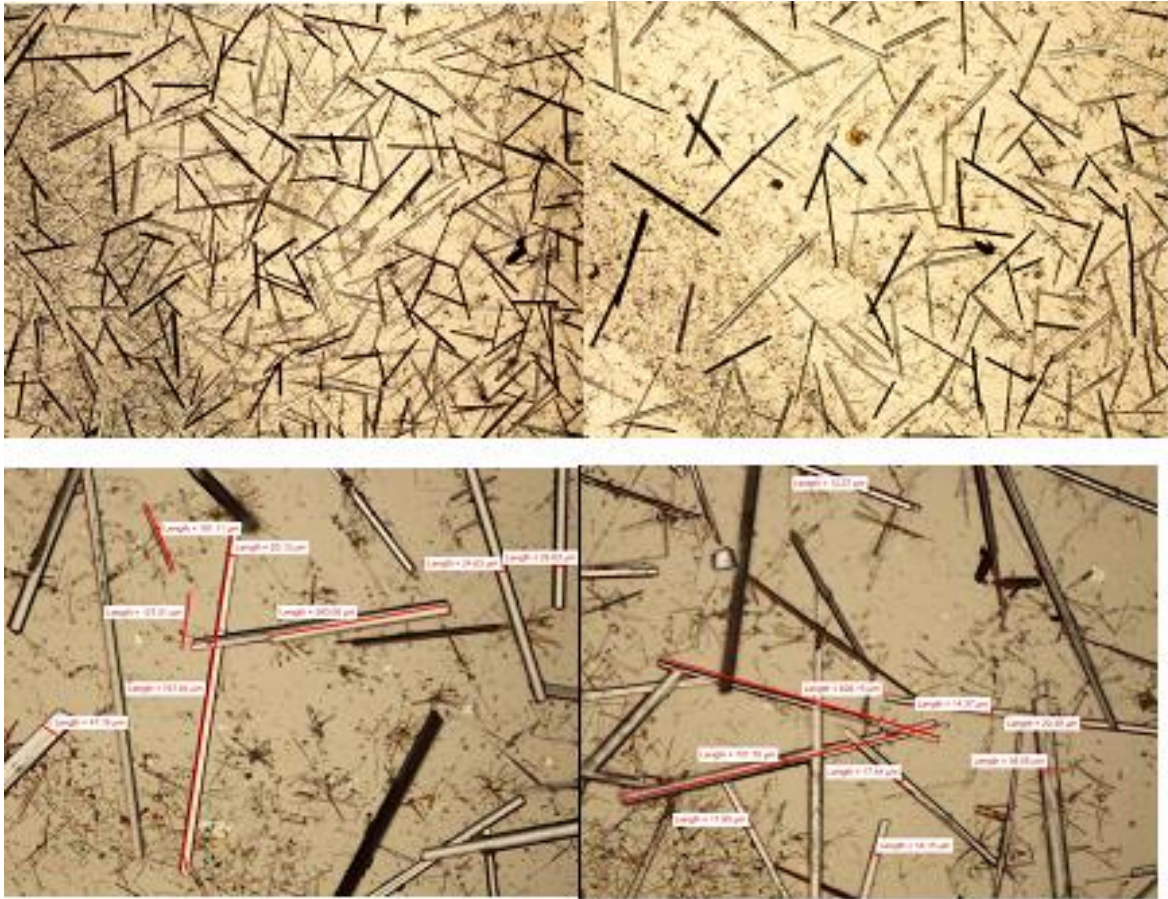


Şekil 28: C_{60} molekülünün kloroform içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.





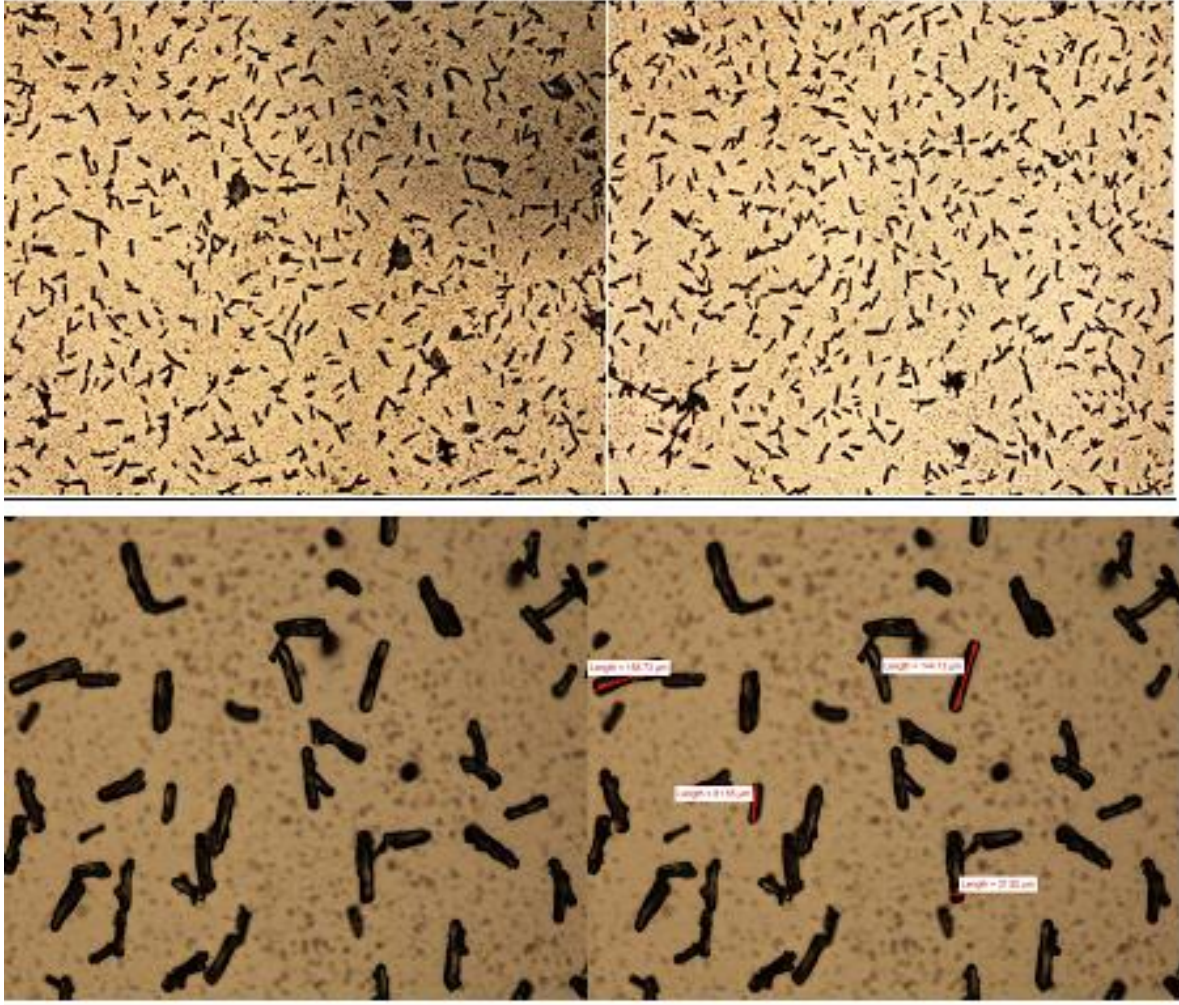
Şekil 29: C_{60} molekülünün metanol içerisinde nonsolvent nücleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.



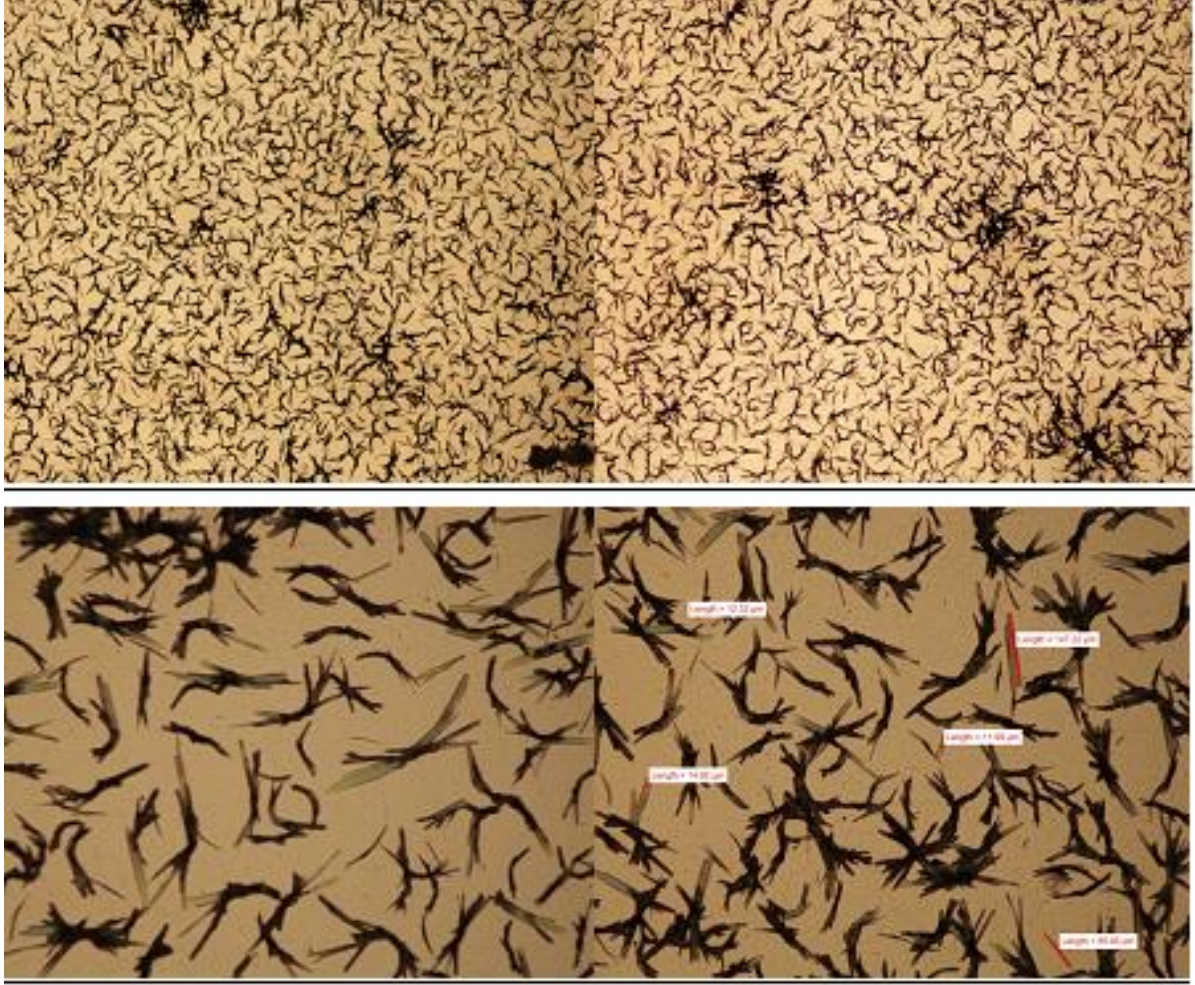
Şekil 30: C_{60} molekülünün n-Hekzan içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro tellerin optik mikroskop görüntüleri.

4.7. H₂Pz mikro çubukların sentezi

H₂Pz (porfirazin) molekülünün sentezi Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden Dr. Bahadır KESKİN tarafından yapılmıştır. Molekülün sentez ve analiz kısımları ile ilgili bilgiler yukarıda daha önce bahsedilmiştir. H₂Pz molekülü ile elde ettiğimiz mikro çubukların farklı solventlerdeki görüntüleri aşağıdaki şekillerde verildiği gibidir.



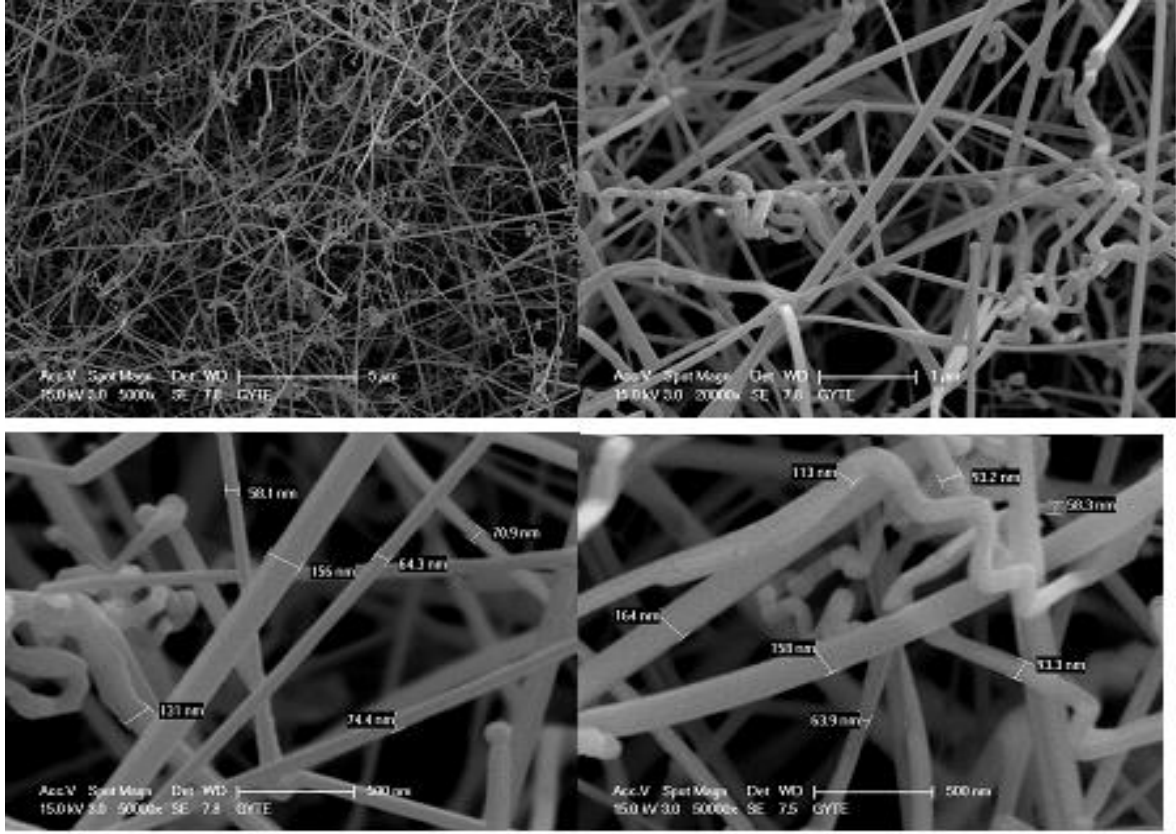
Şekil 31: H₂Pz molekülünün etanol içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro çubuk yapılarının optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 32: H_2Pz molekülünün tetrahidrofuran (THF) içerisinde nonsolvent nucleation yöntemiyle oluşturulan mikro çubuk yapılarının optik mikroskop görüntüleri.

4.8. PVD Yöntemiyle SnO_2 Nanotellerinin Üretimi

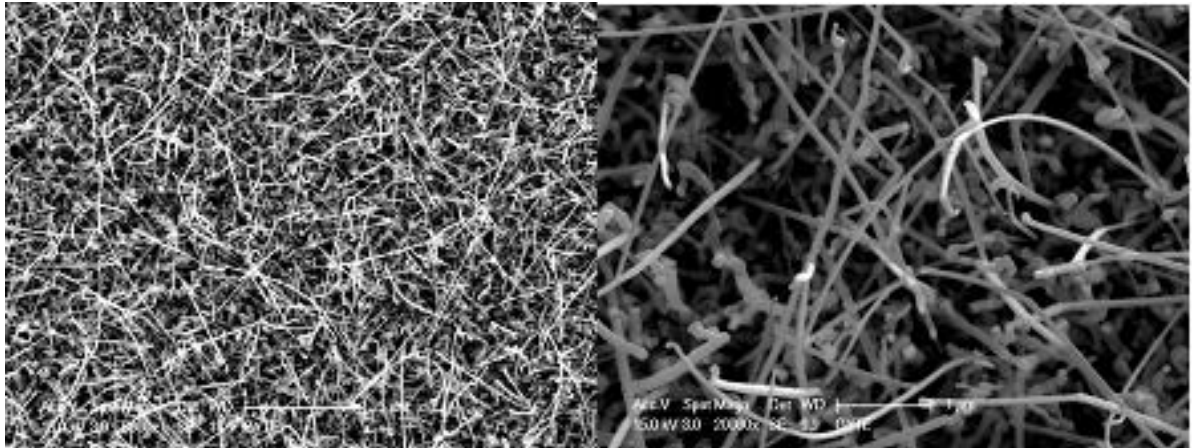
SnO_2 nanotellerini üretmek için SnO_2 tozu (powder) ticari olarak satın alınmıştır (sigma-aldrich). Teller Tübitak'ın desteği ile satın alınan üç bölge hassas sıcaklık kontrollü fırın içerisinde büyütülmüştür. Altlık olarak 5 nm altın kaplanmış silisyum (si) kristali kullanılmıştır. Elde edilen tellerin SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.

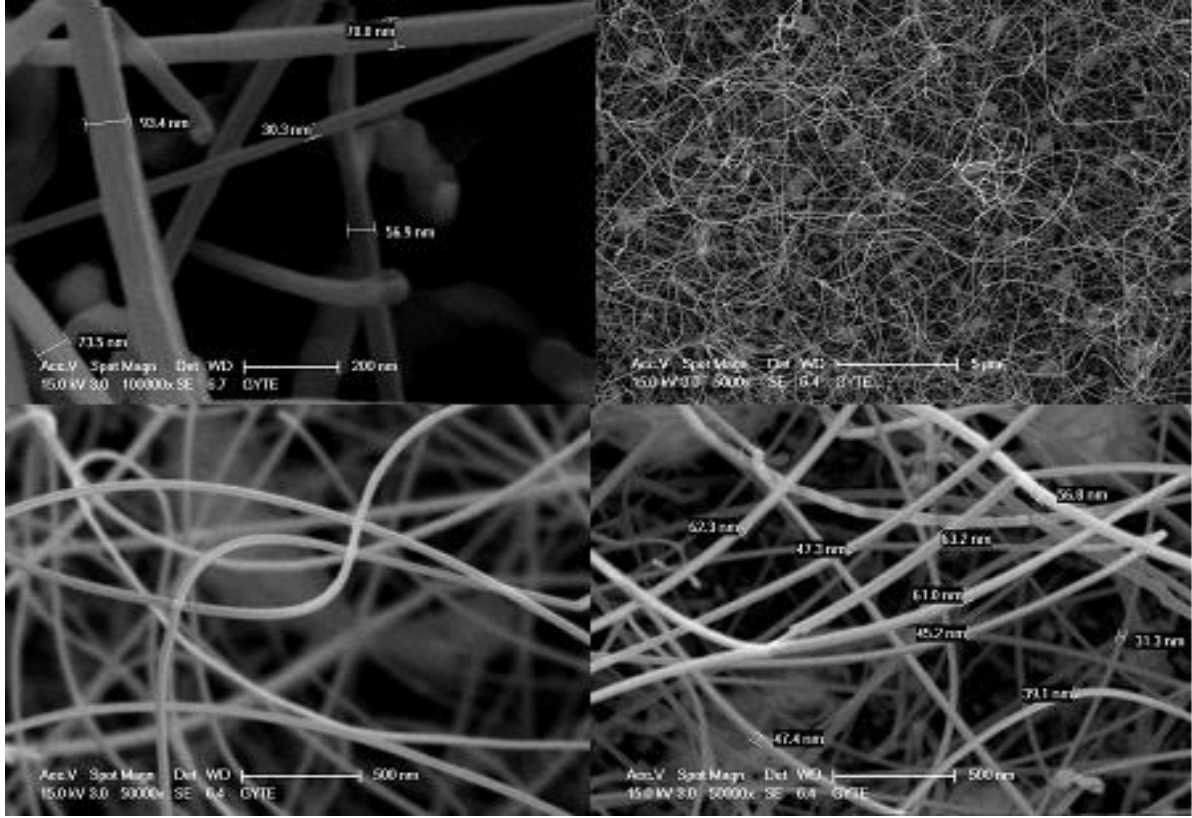


Şekil 33: PVD yöntemiyle üretilmiş SnO₂ nanotellerinin SEM görüntüleri

4.9. PVD yöntemiyle ZnO Nanotellerin Üretimi

ZnO nanotellerini üretmek için ticari olarak temin edilen (sigma-aldrich) ZnO tozu (Powder) kullanılmıştır. Yukarıda SnO₂ için yazılan koşulların tamamı ZnO nanotelleri için de geçerlidir. Elde edilen tellerin SEM görüntüleri aşağıda verildiği gibidir.

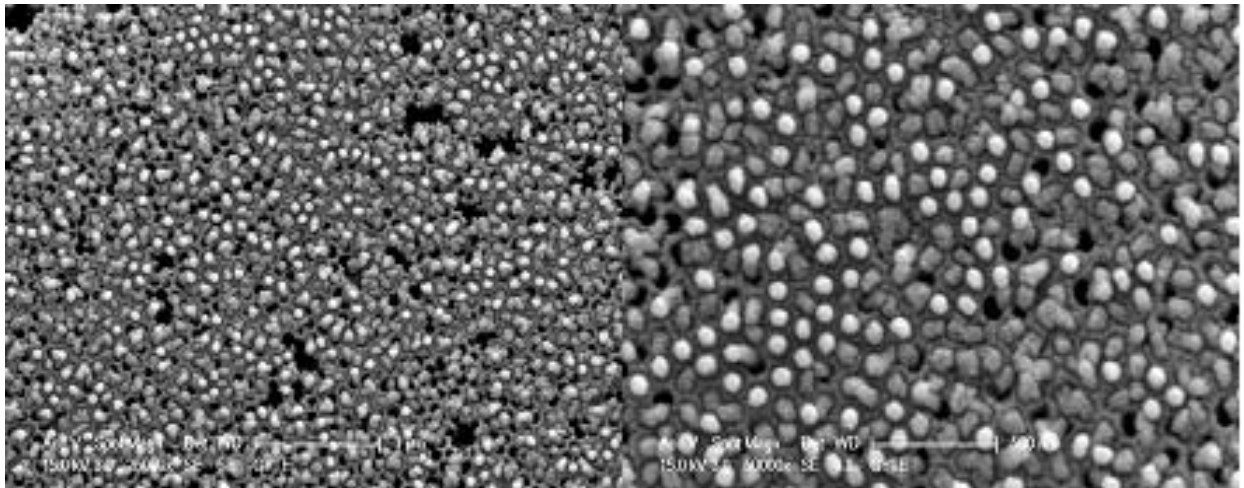


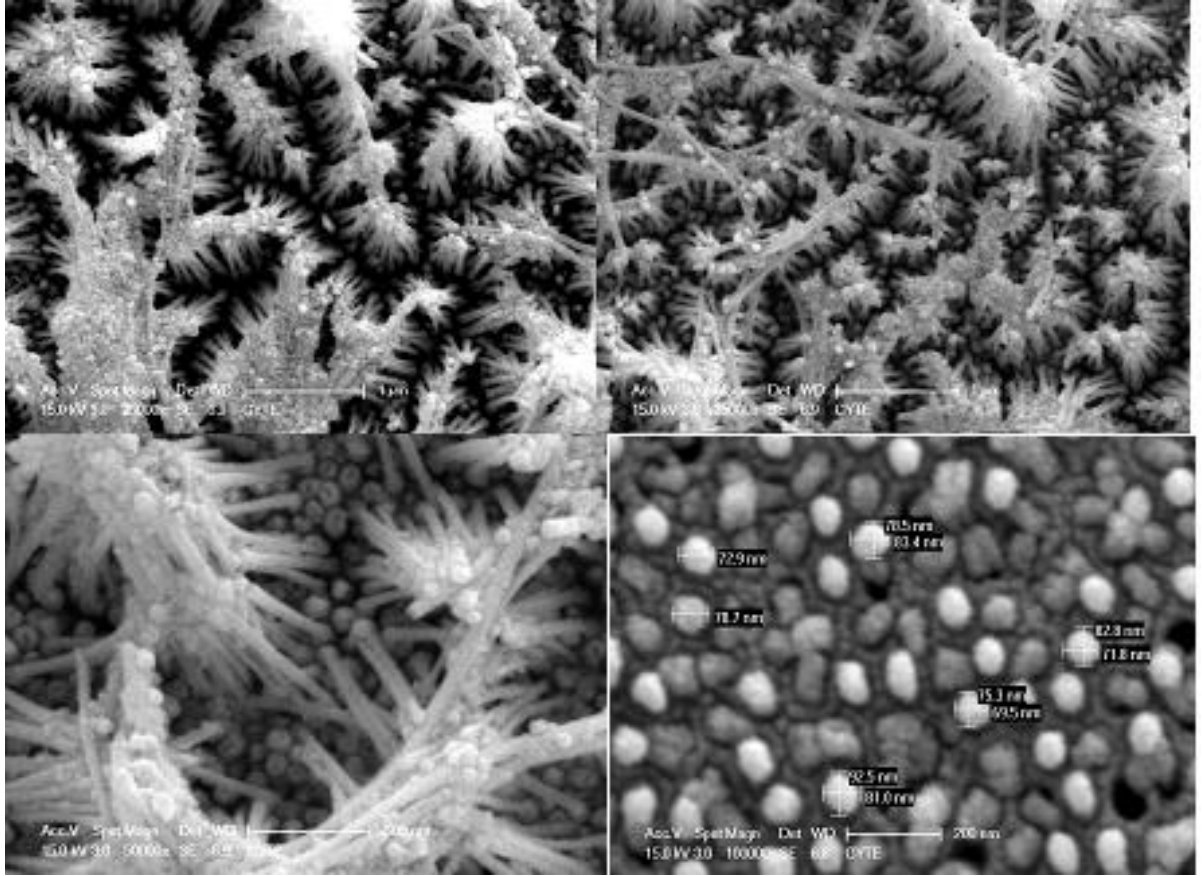


Şekil 34: PVD yöntemiyle üretilmiş ZnO nanotellerinin SEM görüntüleri

4.10. AAO Kalıp Destekli Elektrodpozisyon Yöntemiyle ZnO Nanotellerinin Üretimi

Bu yöntemle nanotel üretmek için 0.01M Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanılmıştır. Depozisyon işlemi -1.5V geriliminde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tellerin kalıp aşındırılmadan ve kalıp aşındırılarak elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.





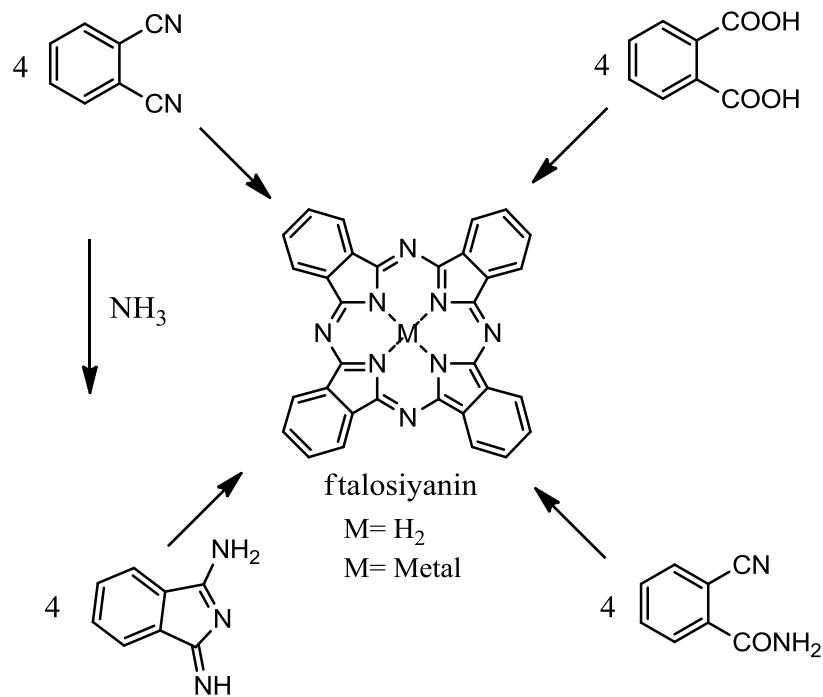
Şekil 35: AAO kalıp destekli elektrodepozisyon yöntemiyle üretilmiş ZnO nanotellerinin kalıp içerisinde ve kalıp aşındırıldıktan sonraki SEM görüntüleri

5. Tartışma ve Sonuç

Bu kısımda iki başlık altında tartışma yapılacaktır: Bunlardan birisi organik ftalosiyanınların sentezi ile ilgili kısım ve diğeri de yapılan diğr çalışmalara yönelik tartışma olacaktır. Bulgular kısmında paylaştığımız görüntülerden hareketle analizlerden elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

5.1. Organik Ftalosiyanın Molekül Sentezlerine Ait Tartışma

Pc sentezinde Şekil 36'de görüldüğü gibi dört adet başlangıç bileşiğinin tetramerizasyonu ile Pc halkası oluşmaktadır [68]. Fakat bu hali ile Pc'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri sınırlı olduğundan bu bileşiklere sentez aşamasında modifikasyonlar yapılmaktadır. Bu modifikasyonlar Pc halkasının en dışında duran benzen halkası üzerinde veya merkezindeki metallerin değiştirilmesi üzerinde odaklanmaktadır.



Şekil 36. Ftalonitrilin tetramerizasyonu ile Pc oluşumu

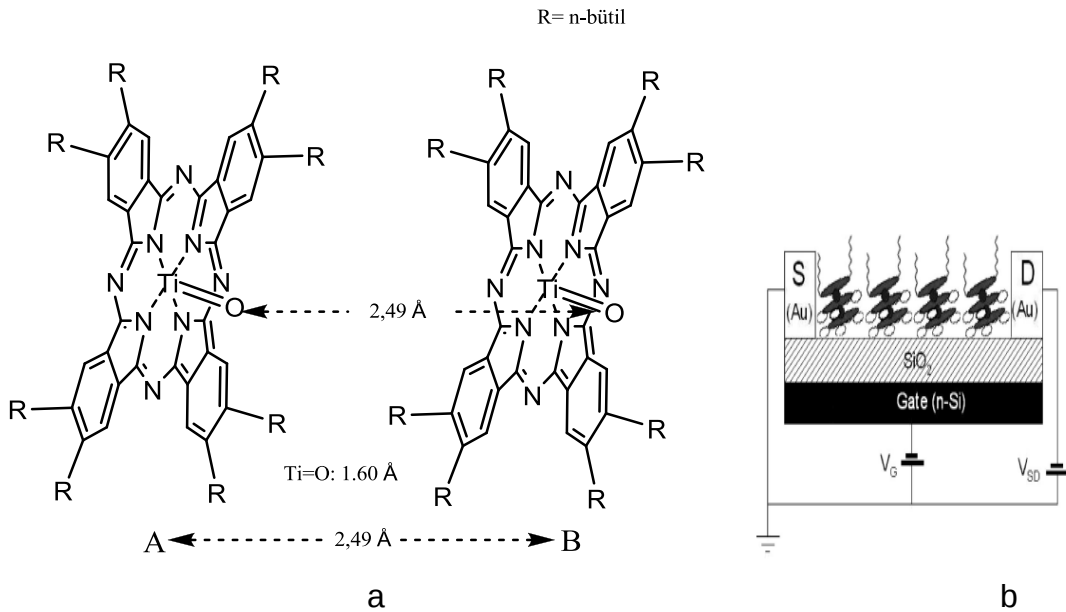
Pc bileşiklerinin özelliklerine tesir eden etkenlerin başında sübstitüentlerin niteliği (polar, apolar, e^- çekici, e^- salıcı, hacimli vb.), simetrisi (simetrik, asimetrik ve yarı-simetrik olması), bağlanma pozisyonları (α , β), niceliği (tetra, okta) gelmektedir. Pc bileşiklerinin özelliklerine tesir eden diğer bir etken ise Pc merkezine bağlanan metallerin niteliği, (İyon çapı, oksidasyon sayısı vb.), metal cinsi (Toprak alkali metaller, geçiş metali vb), Pc bileşiğine aksiyal (metalden) bağlanan sübstitüentlerin niteliği (Titanyum (IV), silisyum (IV), Al (III) vb.) şeklinde söylenebilir.

Pc'ler üzerinde yapılan modifikasyonların, bileşiğin özelliklerine ne gibi pozitif veya negatif katkılarının olduğunu bilmek hedef odaklı çalışmalar için çok önemlidir, fakat Pc üzerinde tam olarak şu modifikasyon yapılırsa şu özellik gözlemlenir, denilememekle birlikte, çözünürlük ve agregasyon gibi moleküller arası etkileşimlerin artıp artmayacağı öngörülebilmektedir. Bununla birlikte, çözünürlüğü veya başka bir özelliği artırmak kaygısıyla Pc halkasında yapılan modifikasyonlar bazen mevcut özelliklerin yitirilmesine veya azalmasına neden olabilmektedir. Genellikle beta sübstitüe Pc lerde agregasyon sorunu yaşanırken çoğu zaman alfa sübstitüe Pc lerde bu sorun yaşanmamaktadır. Aksiyal (metale) bağlanan bir grup sayesinde, çözünürlük, agregasyon ve film kaplamada istenilen morfolojik değişimlerin gözlemlendiği örneklerle de rastlanılmaktadır. Pc halka çevresine veya aksiyaline halojenür, alkil, nitro, amin, sülfö, benzen gibi elektron veren veya çeken, polar veya apolar, hacimli veya uzun alkil gruplarıyla modifiye etmek suretiyle Pc'lerin çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir.

Periferal veya nonperiferal pozisyonlarda, uzun zincirli alkiler, alkoksi gruplara sahip Pc'lerin apolar solventlerde (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Toluene vb.) daha iyi çözündükleri bilinmektedir. Sübstitüentsiz Pc'lerde yaygın çözücülerde çözünürlük çok zayıf ve süblimasyonları için 400 °C'yi geçen sıcaklıklara çıkılması nedeniyle çalışmalar sınırlanmaktadır. Bunu aşmak için periferal veya nonperiferaline farklı gruplar eklendiğinde ise çözünürlük problemi aşılrken bunun yanında fotoiletkenlik ve fotooksidasyon özelliklerinin olumsuz etkilenmesi gibi yan etkileriyle de karşılaşlabilmektedir. Alkil zinciri eklenmiş olan ftalosiyanimlerde bu etkileri anlayabilmek için alkil grubu içermeyen analogları ile sistematik çalışmalar yapmak gereklidir.

M.Hanack ve arkadaşlarının [69] yaptıkları benzer bir çalışmada periferalde 2,3,9,10,16,17,23 ve 24 pozisyonlarında sekiz adet n-butyl grubu olan ve olmayan iki

titanyum oksit ftalosiyeninle (TiOPc) yapılan mukayeseli çalışmalarında n-butil grubu katılması ile elektriksel fotoiletkenlikte belirgin ve fotooksidasyon çalışmalarında ise 10 kata yakın değişimler tespit edilmiştir. Bunun nedeni üzerine yapılan çalışmalarda Pc filmindeki oksijenin difüzyon sabiti, D, elektriksel fotoiletkenliğin ölçümleri ile hesaplanmış ve sübstitüentsiz TiOPc de $D \approx 8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ iken sekiz adet n-butil grubu eklenmiş olan Pc'de ise bu değerin daha da arttığı görülmüştür. Genişletilmiş X-ray çalışmaları (EXAFS) bu artışın amorf yapıdan ve konjüge pi (π) elektron sistemine sahip iki Pc halkasının arasındaki mesafenin uzamasından kaynaklandığı tespit edilmiştir (Şekil 1.a). Mevcut mikrokristalin filmler ısı ile tavlandıklarında ise halkaların birbirlerine yaklaştıkları buna bağlı olarakda UV-Vis absorpsiyon spektrumlarının değiştiği, difüzyon sabitinin, D, düştüğü kayda geçirilmiştir. [69].

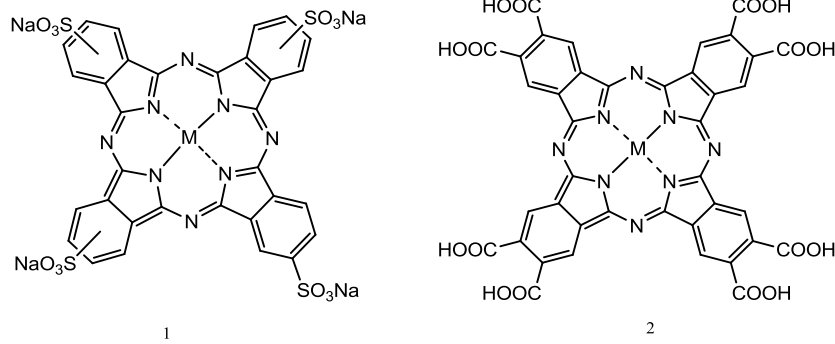


Şekil 37. **a)** İki Pc halkasının film içinde birbirlerine uzaklıklarının X-ray ile tespit edilmesi ve yakınlıklarının elektriksel fotoiletkenliğe tesiri [69], **b)** üç katlı Pc kompleksinden elde edilen yarı-iletken film yapısı ve uzun alkoksi zincir uzunluklarının yük taşıma ve film oluşma özelliklerine etkisi[70]

Jianzhuang Jiang ve Dennis K. P. Ng, Pc'leri yarı iletken materyal olarak kullanıp Organik Alan Etkili Transistörler (Organic Field Effect Transistors-OFET) yapmak için çalışmalarında [70] Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ile Pc kompleksinin amfililik (hem hidrofilik hemde hidrofobik grubu olan) ince filmi hazırlanmıştır (Şekil 1.b). Seri olarak sentezlenen üç katlı sandviç Pc komplekslerin OFET performansları

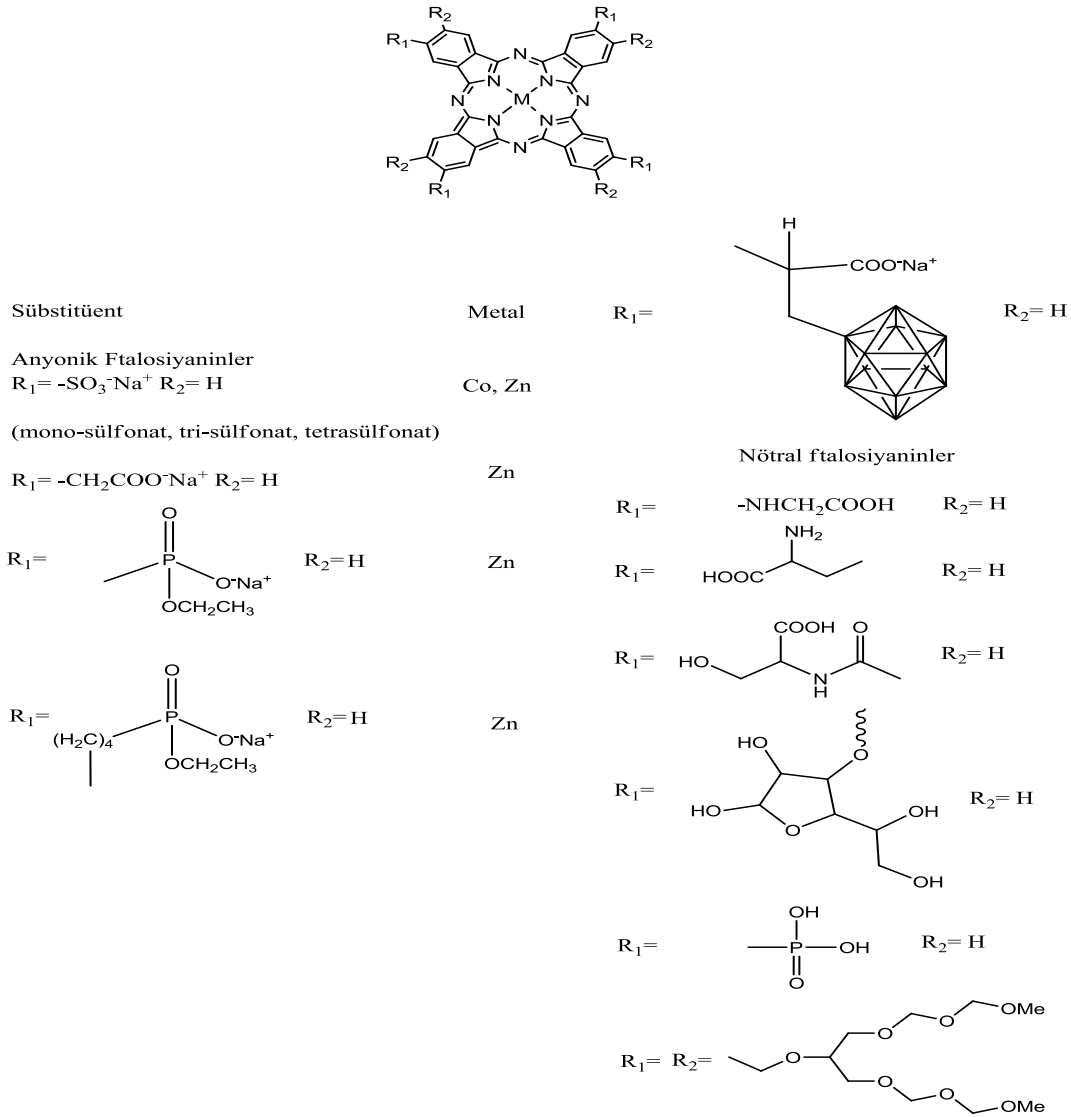
üzerindeki mukayeseli çalışmaları gösterilmiştir ki, yük taşıma özellikleri periferaldeki hidrofobik alkoksi zincir uzunluklarına bağlıdır. Çünkü alkoksi zincirleri, ince film oluşurken moleküllerarası etkileşimlere ve moleküler yığılmalara (moleküler packing) tesir etmektedir [71].

Periferal veya nonperiferalindeki elektron çeken grupların yanında, merkezdeki metaller de Pc'nin elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerine tesir etmektedir. Elektromotor kuvvetinin oluşumuna akü ve pillerde olduğu gibi bir elektrokimyasal tepkime, güneş pillerinde olduğu gibi ısı ya da enerji soğurumu, alternatör ve motorlarda olduğu gibi indüklenme neden olabilir. Bu konu ile ilgili çalışmalarda tetrasülfo ve oktakarboksi grupları olan Pc'ler kullanılmıştır[72].



Şekil 38. Tetra sülfo (1) ve oktakarboksi grubu olan Pc (2) [72].

Hidrofobik karakterli substitüentleri olan Pc'lerin yaygın organik solventlerde çözünmeleri beklenir. Su gibi polar bir solventte çözünmelerini sağlamak için ise sülfanat, karboksilat, fosfat, amonyum, glukosil (glucosyl), polioksietilen ve aminoasit gibi hidrofilik gruplar gereklidir. Bu bileşikler şekil 39'da verilmiştir.



Şekil 39. Pc'lere suda çözünürlük özelliği kazandıran hidrofilik gruplar [73].

Diğer taraftan polar soventlerde hidrofobik grupların etkisi arttıkça aggregasyonda artması beklenir. Örneğin CuPcS_n bileşiğinde aggregasyon CuPcS₄ < CuPcS₃ < CuPcS₂ sırasıyla artar (S: sülf grubu)[73].

Periferal pozisyonundaki hacimli gruplar bulunan Pc'lerin agregasyonlarında önemli miktarda azalmalar gözlenmektedir [74,75]. Agregasyon, büyük makrohalkalı yapıya sahip moleküllerde görülen, moleküller arası çekim kuvvetlerinden kaynaklanan iki ya da daha fazla makrohalkalı yapının üst üste istiflenmesi olarak tarif edilebilir. Pc'lerde agregasyonun önlenmesi, fotodinamik terapi ve film kaplama gibi uygulamalar için çok önemlidir. Fotokimyasal mekanizmalar ise agregasyona bağlı olarak değişmekte ve fotooksidasyon buna göre belirlenmektedir. Agregasyonu

önlemek için kullanılan hacimli grupların polar veya apolar niteliği de önemlidir; çünkü bileşiğin hangi tip çözücünde (polar veya apolar) çözüneceğini belirlemektedir. Çözücündeki agregasyon olayları, singlet oksijen oluşumuna tesir etmektedir [76]. Çözücünden kaynaklanan agregasyonu engellemek için çözücünün dielektrik sabiti ve polaritesi de dikkate alınmalıdır [77].

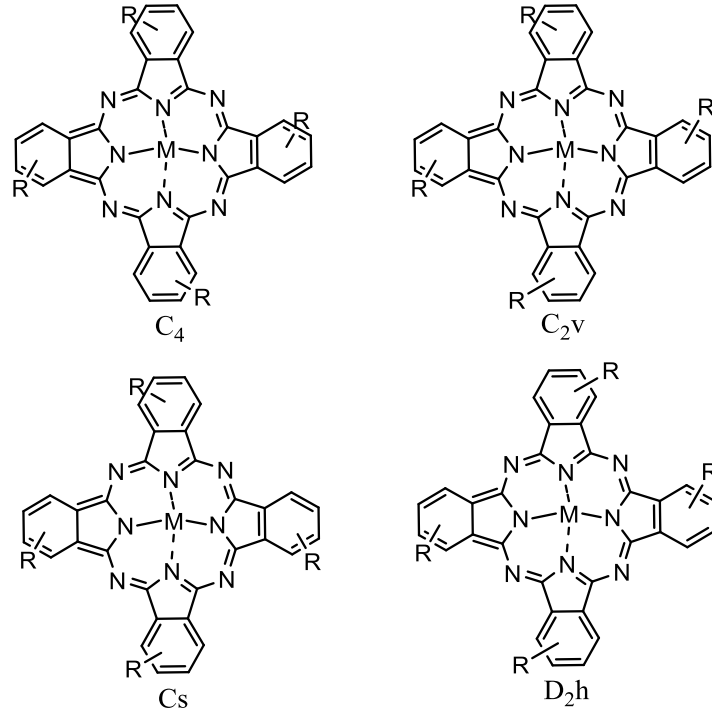
Benzer şekilde başka araştırmalar göstermiştir ki, Pc periferel pozisyonuna elektron çeken grupların bağlanması ile birlikte yarıiletkenlik özelliğinde değişme gözlenmektedir. P-tipi yarı iletken olan CuPc'in florlanması sonrasında (CuPcF_{16}) n-tipi yarıiletken haline gelmesi buna örnek gösterilebilir [78].

Pc periferel pozisyonunda bağlı bulunan sübstituentlerin hepsi özdeş ise bu bileşik simetrik Pc olarak değilse asimetrik Pc olarak tanımlanmaktadır.

Özellikle asimetrik Pc'lerin tercih edildiği uygulama alanları olarak; fotodinamik kanser terapi, fotokopi cihazlarında kullanılan fotoiletken ajan, fotokataliz, optik ve katalitik uygulamaları sayılabilir[79].

2008 yılında Jun Li'nin kanserli hücrelerde yapmış olduğu fotodinamik çalışmalarda, mono ve di sülfolanmış Pc'lerin tri ve tetra sülfolu Pc'lere göre daha etkin oldukları tespit edilmiştir[80]. Mono sülfu Pc (AAAB) ve komşu di-sülfu Pc'ler (AABB) hücre duvarını rahatlıkla geçebilen amfifilik (amphiphilicity-hem yağda hem suda çözünbilme) özellikleri bu tip Pc'ler sayesinde uygun fotoduyarlastıcı olarak kullanılabilmesine imkân sunmuştur [80].

Genelde, simetrik Pc'ler de (AAAA veya BBBB) tek izomerik ürün değildir. Pc reaksiyon ortamında tek giriş maddesi olması, ürünün tek izomerik ürün olacağı anlamına gelmez. Hatta çoğu zaman tetra sübstitüe Pc reaksiyonda da dört farklı regioizomer karışımı elde edilir (şekil 40.). Tek izomer elde etmek için periferelde hacimli gruplar tercih edilmesi veya sentez sonrası kromatografik tekniklerle (HPLC) saflaştırma işlemleri uygulanması gerekmektedir [81]. Bu karışımların saflaştırılması çok zor ve çok vakit alan işlemlerdir [82]. Tetra sübstitüe Pc bileşiklerinin izomer karışımları şekil 40'daki gibidir.



Şekil 40. 2,9,16,23-tetrasübstitüye Pc'lerin muhtemel izomerleri [81]

Sübstitüentlerin bağlandıkları pozisyonlar izomer karışımını belirlemelerinin yanında kendi karakteristik özelliklerini bileşiğe yansıtarak Pc bileşiğinin özelliğine pozitif veya negatif yönde katkıda bulunmaktadır. 2003 yılında da Dixon, Marzilli ve Compans grupları tarafından yapılan çalışmalarda metalli sülfopc'lerin enfeksiyonların bloklanmasında etkili olduğu ve HIV yayılmasında etkili olan proteinin yayılmasını engellediği bulunmuştur [83]. Çalışmalar sırasında hiç beklenmedik şekilde farklı iki tedarikçiden temin edilen sülfopc'lerin farklı mikrobicidal (bakteri öldüren) aktiviteleri olduğu fark edilmiş. Bakır ftalosiyanın 3,4', 4'', 4'''-tetrasülfonikasittetrasodyum tuzunun (CuPcS3444), ticari olarak satılan 4,4', 4'', 4''' izomerinden (CuPcS4444) daha aktif olduğu görülmüştür. Bu farklılığın aggregasyonu etkilediği ve aggregasyonunda biyolojik aktiviteyi değiştirdiği düşünülmektedir [84]. En uygun yöntem giriş bileşiğinin tek izomer olmasıdır.

Pc halkasında bulunan sübstitüent sayısının, pozisyonunun ve metalin Pc özellikleri üzerinde etkisini görebilmek için aynı bileşiğin hem metalli/siz hem de sübstitüentli/siz analogları ile kıyas yapmak önem arz etmektedir. Metalsiz Pc halkasının merkezindeki oyuğa metal katyonların bağlanmasından sonra Pc'in fiziksel özelliğinin bariz şekilde değiştiği bilinmektedir. Örneğin Pc merkezindeki metalin cinsi

agregasyonu etkiler. Pc halkasındaki metallerinin $Al < Co < Zn < VO < Fe < H < Cu$ sırasıyla bileşiğin agregasyon eğilimini artırdıkları tespit edilmiştir [83].

Çinko (Zn^{2+}) iyonu içeren Pc kompleksinin d-orbitali tam dolu (d^{10}) olduğundan diamagnetiktir [85]. Pc'lerin magnetik özellikleri birçok özelliğine tesir etmektedir. Örneğin Zn ve Al gibi metaller içeren Pc'lerden uygun dalga boyunda ışığa maruz kaldıklarında uzun ömürlü triplet (high triple-state yield) ürünler elde edilir[85].

Metalsiz Pc'ler genel olarak sensör ve boya sektöründe kendine yer bulurken [86] Fe, Co, Ni, Cu ve Zn gibi birinci sıra geçiş metalleri (late first-row transition metals) içeren metalli monoftalosiyanınlar ise katalizör, sensör, moleküler elektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [87].

Ti, V, Cr, Mn gibi geçiş metalleri ile sentezlenmiş Pc'ler de literatürde yer almaktadır. TiOPc'lerin özellikle fotovoltaiik ve fotoiletkenlik uygulamalarında ayrıcalıklı yerleri vardır. Fotovoltaiik ve sensör uygulamaları bilinen PbPc'ler hariç tutulursa ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalli Pc'ler nadir çalışılmıştır [88]. Pb metal çapı büyük olduğu için PbPc'lerin benzersiz kristal yapıları vardır. Rutheniyum Pc'lerin yapısal katalitik özellikleri [89], palladium Pc'lerin magnetik ve elektrokimyasal aktiviteleri göze batmaktadır [90]. Metalloid grubundan ise aliminyum ve silikon Pc'lerin birçok uygulamaları vardır [90].

Demir, kobalt ve vanadyum Pc'ler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırılmasını sağlamaktadır [91].

Son zamanlara kadar MnPc ve TiPc komplekslerinin elektrokimyası CoPc ve FePc gibi birinci sıra transition (geçiş) metallerininki gibi ilgi görmemiştir. MnPc kompleksleri çok ilginç elektrokimyasal özellikler gösterir; çünkü mangan metali Mn^I den Mn^{IV} 'e kadar farklı oksidasyon basamaklarına yükseltgenebilmektedir. Bu özelliği mangan Pc'i birçok reaksiyon için potansiyel katalizör yapmaktadır. Periferal pozisyonunda farklı gruplar olan mangan Pc'ler üzerinde yapılan çalışmalar hala az olduğu için elektrokimyasal özellikleri tam olarak bilinmemektedir [92]. Diamagnetik iyonlar Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} ve Ti^{4+} ile yapılan Pc kompleksleri ile uzun yarılanma ömrü olan yüksek triplet ürünleri elde edilir ki bunlar fotodinamik terapide kullanılmaktadır [93].

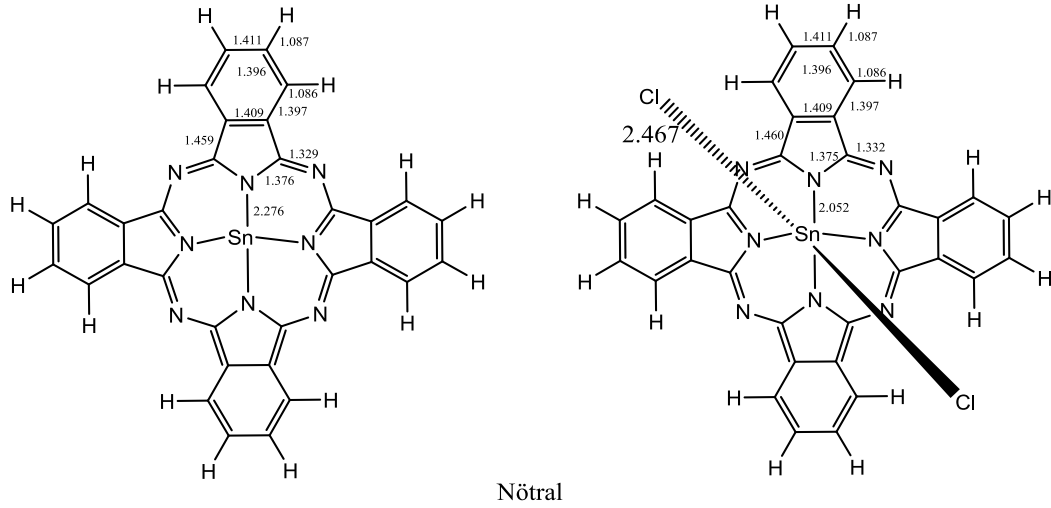
Lantanit serisi metallerin Pc sentezinde ve uygulamalarında önemli bir yeri vardır. Ağır f-blok metalleri (Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb ve Lu) Pc merkezindeki boşluğa tam oturmak için çok büyüktür, bu özellikleri nedeniyle

elektrokromik materyal, gaz sensör ve single moleküler magnet gibi uygulamaları göze çarpmaktadır [93].

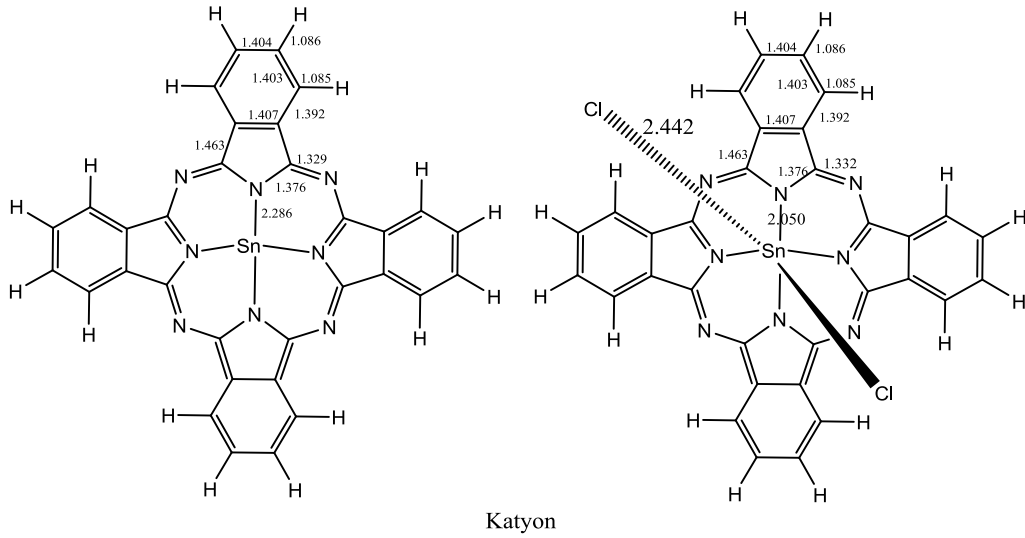
Üç değerlikli nadir toprak metali bileşiklerin serisiyle yapılan sistematik Pc çalışmalarında cerium metalinin diğerlerinden farklı davrandığı, benzer metallerle yapılmış olan komplekslerden farklı elektronik absorpsiyon ve farklı elektrokimyasal özellik gösterdiği görülmüştür [70].

Az da olsa literatürde yer alan kalay Pc çalışmasında aksiyal bağlanan ligantların bileşiğin yarıiletkenlik özelliğine nasıl tesir ettiği rapor edilmiştir [78]. SnPc ile F_2SnPc , Cl_2SnPc , I_2SnPc ve $OSnPc$ bileşikler kıyaslanmıştır. Bu kıyasa ek olarak Cl_2TiPc ve $OVPC$ bileşikler de incelenmiştir. Çalışma sonucunda görülmüştür ki, kalay Pc'ne aksiyal olarak halojen ve oksijen takıldıktan sonra HOMO ve LUMO enerjilerinde belirgin bir düşme gözlenmiş fakat HOMO-LUMO aralığında değişme olmamıştır [78]. p-tipi yarıiletken özellik gösteren SnPc'e aksiyal substitüentlerin eklenmesiyle ($OSnPc$ ve Cl_2SnPc) n-tipi yarıiletken özellik gösterir hale gelmişlerdir. Bu aksiyal modifikasyon ile periferel pozisyonunda elektron çeken gruplar eklenerek yapılan modifikasyonların etkileri arasında benzerlikler gözlenmiştir [78].

Pc bileşikler, modifikasyonların etkisi ile molekülün merkezindeki oyuğun çapı dahi değişmektedir. Bu değişim ise bileşiğin özelliklerini değiştirmektedir. Bileşiğin yeniden düzenlenme enerjisi, molekülün nötrallikten iyonik bir hale geçmesi veya iyonik bir halden nötral hale geçmesi ile molekülün geometrisinde (iskeletinde) meydana gelen gevşeme (relaxation) enerjilerinin değişimin daha iyi anlaşılabilmesi için, SnPc ve Cl_2SnPc 'lerin oksidasyon ve reduksiyonları süresince molekül geometrisinde meydana gelen değişimler kıyaslanmıştır. SnPc ve Cl_2SnPc bileşiklerinin nötral, mono-katyon ve mono-anyon yapılarıyla bağ uzunluklarındaki değişim şekil 41.a ve şekil 41.b' de gösterilmiştir.

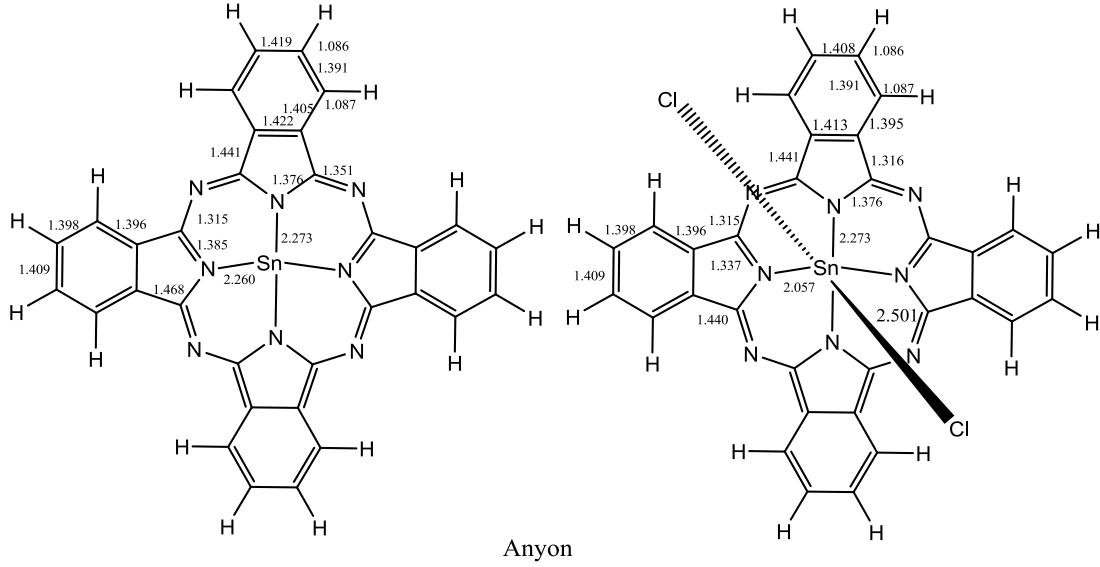


Şekil 41 a. Nötral Pc molekül geometrisindeki değişimler [78]



Şekil 41 b. Katyonik Pc molekül geometrisindeki değişimler [78]

SnPc ve Cl_2SnPc 'lerin oksidasyonlarında başlıca değişim C-C bağlarının boylarında gözlenirken, redüksiyonda ise başlıca değişim C-C, C-N, Sn-N ve Sn-Cl bağ boylarında gözlenmiştir.



Şekil 41 c. Anyonik Pc molekül geometrisindeki değişimler [78]

SnPc ve Cl_2SnPc bileşiklerinin nötral ve okside türleri kıyaslandığında C-C bağlarındaki uzunluk değişimi $0.007\text{\AA}$ tur. C-H ve C-N bağlarının uzunluk farkı $0.001\text{\AA}$ olup ihmal edilebilecek kadar azdır. SnPc ve Cl_2SnPc bileşiklerinde en uzun bağ değişimi $0.10\text{ \AA}$ ile C-N bağında gözlemlenmiştir. Sn-Cl bağ uzunluğu da nötral ve anyonik türleri kıyaslandığında $0.034\text{ \AA}$ dur. Bu hesapsal sonuçlardan sonra şu söylenebilir ki, SnPc ve Cl_2SnPc bileşiklerinde geometrik değişim okside türlerinde çok küçükken, redükte türlerde büyük geometrik değişim olmaktadır. Bu sonuçlar F, I, O analogları içinde geçerlidir [78]. **Şekil 41.a.b.c'**de görüldüğü gibi süstitüent etkisi ile molekülün kendi içindeki bağ uzunlukları dahi belirgin şekilde değişmektedir.

Bu gibi hassas çalışmalarda bileşiğin özelliğine etkinin kaynağını tam tespit edebilmek için bileşiklerin homologları ile sistematik çalışma yürütmek kadar sentezlenen bileşiklerin yüksek saflıkta olmalarıda deneysel çalışmaların tekrarlanabilirliği açısından çok önemlidir.

Bizim çalışmamızda Marmara Üniversitesi Organik Kimya anabilimdalı öğretim üyeleri ve yüksek lisans programları çerçevesinde sentezlenen orijinal bileşikler kullanılmıştır. Yüksek saflıkta elde edilen bileşikler, molekül tasarımı aşamasında metalsiz ve farklı metalli olarak sentezlenmiştir. Süstitüentlerin pozisyonlarının etkisini görmek için alfa ve beta pozisyonlarda homologları üretilmiştir. Süstitüent etkisini görmek için ise süstitüentsiz Pc'lerin literatürde ki verileri ile kıyaslanmıştır. Bileşiklerin kolay kristallenerek nanotel oluşumunda kolaylık olması için kolay uçan, apolar solventlerde (kloform, diklorometan vb.) çözünebilmeleri için periferel

pozisyonlarında trimetoksi benzen türevleri kullanılmıştır. Bileşik büyük ve kompleks seçilmeyerek etkisinin incelenmesinin kolaylaştırılması düşünülmüştür. Bu çerçevede bileşiklerimiz kolay çözünönen bileşikler olup, çözünmenin etkisi ile de saflaştırma işlemleri kolon kromatografisinde yapılmıştır. Tüm bunlara rağmen bileşiğin karakteristik olarak nanotel çalışmalarında beklenen etkiyi göstermediği saptanmıştır. Bunun nedenin saptanması ise yukarda bahsedilen çalışmalar gibi uzun soluklu ve Pc sentez ve karakterizasyon uzmanlarının katılımıyla ve yeni sentezlenenecek çalışma bileşiklerinin analog ve homolog eşdeğerleri ile mümkündür. Ayrıca Pc bileşiklerinin tek türünün içinde dahi 4 farklı izomerinin olduğu düşünülürse bizim çalışmamızda kullanılan orijinal 6 farklı Pc bileşiğinin 4 farklı izomeri dahi 24 adet bileşik olarak karşımıza çıkmaktadır. Yeni sentezlenmesi gereken bileşiklerin izomerleri düşünüldüğünde onlarca yeni orijinal bileşiği sentezi, saflaştırması ve karakterizasyonu gerektirmektedir. Bileşiklerin orijinal olması nedeniyle, yüksek lisans çalışmalarının 2 yıl sürdüğü düşünülürse, yeni yapılması gerekli çalışmaların birden fazla yüksek lisans çalışması boyutunda olması veya doktora boyutunda olması gibi vakit, mali kaynak ve uzman desteği gerektirecek boyuttur. Bu tip çalışmanın yapılabilmesi için tüm bunlar sağlansa dahi fayda yarar analizi yapıldığında bu tip çalışmalar hedeflenen özellik bir bileşiğin karakterinde varsa yapılmakta ve bu özelliğinin sebebi araştırılmaktadır. Bizim çalışmamızda ise bileşiğin çok farklı türevleri sentezlenmiş ve fiziksel çalışmalar yapılmış bileşiğin özelliklerinin laboratuvar çalışmalarına elverişli olmakla birlikte ticari boyutta katma değerinin olmayacağı değerlendirilmektedir.

5.2. Yapılan Diğer Çalışmalara Ait Tartışma

- AAO kalıplarda gözenek (pore) lerin derinliği, genişliği kullanılan elektrolitin sıcaklığına ve anodizasyon süresine oldukça bağlıdır. Anodizasyon sıcaklığı genellikle 0°C civarında veya tam 0°C iken iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklığın artması folyonun yüzeyinde bozulmalara neden olmuştur. AAO kalıplarda kullanılan alüminyum folyonun saflığı da oluşan gözeneklerin düzenine (özellikle hegzagonal yapı) önemli ölçüde etki etmektedir. Anodizasyon süresi ve voltajı arttıkça oluşan gözeneklerin çap ve boylarının arttığı gözlemlenmiştir. AAO kalıplarda gözenek çaplarını arttırmanın başka bir

yolu da kalıpları seyreltilmiş fosforik asit içerisinde bekletmektir. Burada asitin molaritesi ile gözeneklerin genişleme hızı artasında doğru orantı vardır.

- Nonsolvent Nucleation yöntemiyle üretilen mikro tel/çubuklar da ikinci solventin seçimi önemli ölçüde elde edilen ürünlerin morfolojisini etkilemektedir. Bu yöntemle nano/mikro yapıların oluşması için öncelikle kullanılan organik malzemenin kristalik yapıda olması gerekmektedir. Aksi takdirde herhangi bir sonuç elde edilmediği saptanmıştır. Yine bu yöntemle solvent'lerin buharlaşma hızı da elde edilen ürünlerin morfolojisine etki etmektedir. Hızlı buharlaştırma genellikle kristalleşmeye yeteri kadar zaman tanımadığı için elde edilen ürünler ya kötü veya bu şekilde herhangi bir ürün elde edilememektedir. Bunun için buharlaştırma hızının yavaş olması gerekmektedir. Bu yöntemde ikinci solvent olarak kullanılan kimyasal oluşan yapıların şeklini boyunu ve çapına da etki etmektedir.
- Elektrodpozisyon yöntemiyle nanotel oluşturma işleminde kullanılan malzemenin türüne göre elektrolit sıcaklığı, konsantrasyonu, depozisyon süresi ve voltajı farklılık göstermektedir. Kullanılan AAO kalıplardaki gözeneklerin boyları arttıkça depozisyon süresi de doğal olarak artmaktadır. Elektrodpozisyon yöntemiyle inorganik malzemelerden nanotel üretmek için genellikle tuz türevi malzemeler kullanılmalıdır. Solvent içerisinde iyonlaşabilen malzemelerden AAO kalıp yardımıyla tel üretmek kolay olmaktadır.
- Elektrodpozisyon yöntemiyle organik nanotel üretilcekse kullanılan organik malzemenin tipine göre bir uygun bir solvent seçilmelidir. Bu solventle beraber yine organik malzemenin tipine elektrolit ortamına negatif veya pozitif iyon sağlayacak bir solvent eklenmelidir. Bizim kullandığımız ftalosiyanın organikleri p-tip davranış gösterdiğinden bu malzemeler için uygun ikinci solvent yani sisteme pozitif iyon sağlayacak solvent olarak trifluoroasetikasit (TFA) kullanılmıştır. İnorganik malzemelerle karşılaştırıldığında organik malzemelerde elektrodpozisyon için daha yüksek voltajlara gereksinim duyulmaktadır.
- PVD yöntemiyle nanotel üretmek için yüksek sıcaklığa dayanabilen altlıklar kullanılmalıdır(örneğin silisyum). Bu proje kapsamında PVD yöntemiyle ZnO ve SnO₂ nanotelleri üretilmiştir. Bu nanotelleri üretirken altlık olarak silisyum

kullanılmıştır. Altlıklar üzerine 5 nm kalınlığında bir altın (Au) kaplanmıştır. Bu altın tabakası çekirdek/katalisit olarak rol oynamaktadır. Bu tabakanın 5 nm ve altında olması istenen özelliklerdendir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda bu tabaka eriyip altın nano parçacıklar şeklini almaktadır. Bu nano parçacıkların çapı büyük oranda nano tellerin çapını tayin etmektedir. Literatürde PVD yöntemiyle nanotel sentezine baktığımızda bir taşıyıcı gaz kullanımı söz konusudur. Bizim bu projede ürettiğimiz nanotellerde herhangi bir taşıyıcı gaz kullanılmamıştır. Bunun yerine fırının içerisine yerleştirdiğimiz kuarz tüpün bir tarafı kapalı diğer iki gaz girişli kısmından iki mekanik pompa ile vakum yapmak suretiyle nanoteller sentezlenmiştir.

6. Referanslar

- [1] Hojeong Yu, Zhenan Bao , and Joon Hak Oh; *Adv. Funct. Mater.*,23,629-639, (2013)
- [2] Longzhen Qiu, Wi Hyoung Lee, Xiaohong Wang, Jong Soo Kim, Jung Ah Lim, Donghoon Kwak, Shichoon Lee, and Kilwon Cho; *Adv. Mater.*, 21, 1349–1353, (2009)
- [3] W. Y. Weng, S. J. Chang, C. L. Hsu and T. J. Hsueh; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 162–166, (2011)
- [4] Na Ai, Yan Zhou, Yina Zheng, Haibo Chen, Jian Wang, Jian Pei, Yong Cao; *Organic Electronics*, 14, 1103–1108, (2013)
- [5] Qingxin Tang, Yanhong Tong, Wenping Hu, Qing Wan and Thomas Bjørnholm; *Adv. Mater.*,21,4234–4237, (2009)
- [6] Steven Chuang, Qun Gao,Rehan Kapadia,Alexandra C. Ford,Jing Guo,and Ali Javey; *Nano Lett.*,13, 555–558, (2013)
- [7] Syed Mubeen and Martin Moskovits; *Adv. Mater.*,23, 2306–2312, (2011)
- [8] Abhay A. Sagade, K. Venkata Rao, Umesha Mogera, Subi J. George, Ayan Datta and Giridhar U. Kulkarni; *Adv. Mater.*,25, 559–564, (2013)
- [9] Michael C. McAlpine, Robin S. Friedman, Song Jin, Keng-hui Lin, Wayne U. Wang and Charles M. Lieber; *Nano Lett.*, 3,11, 1531-1535, (2003)
- [10] Babak Nasr, Di Wang, Robert Kruk, Harald Rösner, Horst Hahn and Subho Dasgupta; *Adv. Funct. Mater.*,23, 1750–1758, (2013)
- [11] Minliang Zhu, Hao Luo, Liping Wang, Yunlong Guo, Weifeng Zhang, Yunqi Liu, Gui Yu; *Dyes and Pigments*, 98, 17-24, (2013)
- [12] Qiaoli Niu, Yan Zhou, Lei Wang, Junbiao Peng, Jian Wang, Jian Pei and Yong Cao; *Adv. Mater.*,20, 964–969, (2008)
- [13] Sheng Xu, Chen Xu, Ying Liu, Youfan Hu, Rusen Yang, Qing Yang, Jae-Hyun Ryou, Hee Jin Kim, Zachary Lochner, Suk Choi, Russell Dupuis and Zhong Lin Wang; *Adv. Mater.*,22, 4749–4753, (2010)
- [14] Chul-Ho Lee, Yong-Jin Kim, Young Joon Hong, Seong-Ran Jeon, Sukang Bae, Byung Hee Hong and Gyu-Chul Yi; *Adv. Mater.*,23, 4614–4619, (2011)
- [15] Shuming Chen, Zujin Zhao, Ben Zhong Tang, Hoi-Sing Kwok; *Organic Electronics*,13, 1996–2002, (2012)

- [16] Oleg Lupan, Thierry Pauporté, Tangui Le Bahers, Bruno Viana and Ilaria Ciofini; *Adv. Funct. Mater.*,21, 3564–3572, (2011)
- [17] Jin Woo Lee, Kihyun Kim, Dong Hyuk Park, Mi Yeon Cho, Yong Baek Lee, Jin Sun Jung, Dae-Chul Kim, Jeongyong Kim and Jinsoo Joo; *Adv. Funct. Mater.*,19, 704–710, (2009)
- [18] Oleg Lupan, Thierry Pauporté and Bruno Viana; *Adv. Mater.*,22, 3298–3302, (2010)
- [19] Zhibin Yu, Qingwu Zhang, Lu Li, Qi Chen, Xiaofan Niu, Jun Liu and Qibing Pei; *Adv. Mater.*,23, 664–668, (2011)
- [20] Kyung Whon Min, Yong Kwan Kim, Gunchul Shin, Seunghun Jang, Moon-sup Han, Junghwan Huh, Gyu Tae Kim and Jeong Sook Ha; *Adv. Funct. Mater.*,21, 119–124, (2011)
- [21] Sek-Sean Tan, Yeh-Yee Kee, Hin-Yong Wong, Teck-Yong Tou; *Surface & Coatings Technology*, In press , (2012)
- [22] Kwang-Hyuk Choi, Jihoon Kim, Young-Jin Noh, Seok-In Na, Han-Ki Kim; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 110, 147–153, (2013)
- [23] Ju-Hyun Lee, Hyun-Su Shin, Yong-Jin Noh, Seok-In Na, Han-Ki Kim; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 114 , 15–23, (2013)
- [24] Lihong Qi, Chunyan Li, Yujin Chen; *Chemical Physics Letters*, 539–540, 128–132, (2012)
- [25] Juneui Jung, Ji Hyun Myoung, Sangwoo Lim; *Thin Solid Films*, 520, 5779–5789, (2012)
- [26] Seok Min Yoon, Sylvia J. Lou, Stephen Loser, Jeremy Smith, Lin X. Chen, Antonio Facchetti and Tobin Marks; *Nano Lett.*,12, 6315–6321, (2012)
- [27] Yuta Maeyoshi, Akinori Saeki, Shotaro Suwa, Masaaki Omichi, Hiromi Marui, Atsushi Asano, Satoshi Tsukuda, Masaki Sugimoto, Akihiro Kishimura, Kazunori Kataoka & Shu Seki; *Sci. Rep.*,2, 600; DOI:10.1038/srep00600 (2012)
- [28] Jiun-Jie Chao, Shu-Chia Shiu, Ching-Fuh Lin; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105, 40–45, (2012)
- [29] Jin-Young Jung, Han-Don Um, Sang-Won Jee, Kwang-Tae Park, Jin-Ho Bang, Jung-Ho Lee; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 112, 84–90, (2013)
- [30] Manuel Reinhard, Ralph Eckstein, Anatoliy Slobodskyy, Uli Lemmer, Alexander Colmann; *Organic Electronics*, 14, 273–277, (2013)

- [31] Christoph Sachse, Lars Müller-Meskamp, Ludwig Bormann, Yong Hyun Kim, Fritz Lehnert, André Philipp, Beatrice Beyer, Karl Leo; *Organic Electronics*, 14 , 143–148, (2013)
- [32] Guohui Tian, Kai Pan, Yajie Chen, Juan Zhou, Xiaohuan Miao, Wei Zhou, Ruihong Wang, Honggang Fu; *Journal of Power Sources*, In Press, (2013)
- [33] Yong Zhang, ZhimingWu, JinjianZheng, XiangangLin, HuahanZhan, ShupingLi, Junyong Kang, JoelBleuse, HenriMariette; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 102, 15–18, (2012)
- [34] Dong-uk Kim, Bongyoung Yoo; *Sensors and Actuators B.*, 160, 1168– 1173, (2011)
- [35] Byeong-Guk Kim, Dong-Gun Lim, Jae-Hwan Park, Young-Jin Choi, Jae-Gwan Park; *Applied Surface Science*, 257, 4715–4718, (2011)
- [36] Xiaopeng Li, Erica Chin, Hongwei Sun, Pradeep Kurup, Zhiyong Gu; *Sensors and Actuators B.*, 148, 404–412, (2010)
- [37] Sung-Hyun Jung, Sun-Woo Choi, Sang Sub Kim; *Sensors and Actuators B.*, 171–172, 672– 678, (2012)
- [38] P. Offermans, M. Crego-Calama, S.H. Brongersma; *Sensors and Actuators B.*, 161, 1144–1149, (2012)
- [39] Talgar Shaymurat, Qingxin Tang, Yanhong Tong, Lin Dong and Yichun Liu; *Adv. Mater.*, In Press, (2013)
- [40] S. Steinhauer, E. Bruneta, T. Maier, G.C. Mutinati, A. Köck, O. Freudenberg, C. Gspan, W. Grogger, A. Neuhold, R. Resel; *Sensors and Actuators B.*, In Press, (2012)
- [41] In-Sung Hwang, Sun-Jung Kim, Joong-Ki Choi, Jong-Jin Jung, Do Joon Yoo, Ki-Young Dong, Byeong-Kwon Ju, Jong-Heun Lee; *Sensors and Actuators B.*, 165, 97–103, (2012)
- [42] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer and M. Moskovits; *Nano Lett.*, 5, 4, 667-673, (2005)
- [43] Wusi C. Maki, Nirankar N. Mishra, Eric G. Cameron, Brian Filanoski, Shiva K. Rastogi, Gary K. Maki; *Biosensors and Bioelectronics*, 23, 780–787, (2008)
- [44] Cheng-Yun Hsiao, Chih-Heng Lin, Cheng-Hsiung Hung, Chun-Jung Su, Yen-Ren Lo, Cheng-Che Lee, Horng-Chin Lin, Fu-Hsiang Ko, Tiao-Yuan Huang, Yuh-Shyong Yang; *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 1223–1229, (2009)

- [45] Karl Skucha, Zhiyong Fan, Kanghoon Jeon, Ali Javey, Bernhard Boser; *Sensors and Actuators B.*,145, 232–238, (2010)
- [46] Grzegorz D. Sulka, Katarzyna Hnida, Agnieszka Brzózka; *Electrochimica Acta*, In Press, (2013)
- [47] O. Lupan, V.V. Ursaki, G. Chai, L. Chow, G.A. Emelchenko, I.M. Tiginyanu, A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin; *Sensors and Actuators B.*,144, 56–66, (2010)
- [48] E. Kurowska, A. Brzózka, M. Jarosz, G.D. Sulka, M. Jaskuła; *Electrochimica Acta*, In Press, (2013)
- [49] Ting-Jen Hsueh, Yi-Wen Chen, Shouu-Jinn Chang, Sea-Fue Wang, Cheng-Liang Hsu, Yan-Ru Lin, Tzer-Shen Lin, I-Cherng Chen; *Sensors and Actuators B.*, 125, 498–503, (2007)
- [50] Colin Reese and Zhenan Bao , *materialstoday*, 10, 20-27, (2007)
- [51] Stephen M. Contakes, Susan T. Beatty, Karen K. Dailey, Thomas B. Rauchfuss and Dieter Fenske; *Organometallics*, 19, 4767-4774, (2000)
- [52] Keiichi Sakamoto, Eiko Ohno-Okumura; *Optical Materials*, 2, 1127-1179, (2009)
- [53] Krishna P. Dhakala,^b Hyunsoo Leea,^b Jeongyong Kim; *Synthetic Metals*, 190, 44–47, (2014)
- [54] Numan Salaha, Sami S. Habib, Zishan H. Khan, Najlaa D. Alharbi; *Journal of Luminescence*, 143,640–644, (2013)
- [55] Jin Sun Jung, Jin Woo Lee, Mi Ri Seo, Hyun Soo Lee, Jeongyong Kim, Sang Wook Lee, Jinsoo Joo; *Synthetic Metals*, 162,1852–1857, (2012)
- [56] Jonghyun Lee, Wonjoon Choi, Chaeok Kim and Jinpyo Hong; *Journal of the Korean Physical Society*, 49, 1126_1129, (2006)
- [57] N. Nithya and S. Rugmini Radhakrishnan; *Advances in Applied Science Research*, , 3, 4041-4047, (2012)
- [58] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan, and B. H. Zhao ; *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 100, 073714, (2006)
- [59] Yanbai Shen, Xianmin Cao, Baoqing Zhang ,Dezhou Wei, Jiawei Ma,Wengang Liua,Cong Hana,Yantao Shen; *Journal of Alloys and Compounds*, 593, 271–274, (2014)
- [60] Garima Jain, R. Kumar; *Optical Materials*, 26, 27–31, (2004)
- [61] http://nanodevice.yonsei.ac.kr/?mid=topic_nanopattern&ckattempt=1
- [62] <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/pvd.html>

- [63] Sadullah Öztürk, Necmettin Kılınç, Nevin Taşaltın, Zafer Ziya Öztürk, *Physica E*, 44, 1062–1065, (2012)
- [64] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., , *Phthalocyanine - Properties and Applications*, Vol 1-4, VCH, Weinheim. (1989)
- [65] B. Hasanov, Ph.D. Thesis, Technical University of Istanbul, 1997.
- [66] Kopranenkov, V. N., Luk'yanets, E. A., *Izv. Akad. Nauk. Ser.Khim.*, 12:2320-2336. (1995)
- [67] B. Keskin, Y. Köseoğlu, U. Avciata, A. Gül, *Polyhedron*, 27, 1155. (2008)
- [68] Brach, P.J.; Grammatica, S.J.; Ossanna, O.A.; Weinberger, L.: 7, 1403-1405, (1970)
- [69] Lüer, L.; Egelhaaf, H.J.; Oelkrug, D.; Winter, G.; Hanack, M. A.; Bertagnolli, W.H.: *Synthetic Metals*, 138, 305–310, (2003)
- [70] Jiang, J.; Dennis, K. P.: *Accounts of Chemical Research*, 28, 79-88, (2008)
- [71] Chen, Y.; Li, R.; Wang, R.; Ma, P.; Dong, S.; Gao, Y.; Li, X.; Jiang, J.: *Langmuir*, 23, 12549–12554, (2007)
- [72] Masilela, N.; Idowu, M.; Nyokong T.: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 91–97, (2009)
- [73] Anthony, C.H.: Doctor of Philosophy, The Chinese Universty of Hong Kong, Hong Kong ,2002.
- [74] Nostrum, C.F.; Picken, S.J.; Schouten, A.J.; Nolte, R.JJ. *Am. Chem. Soc.*, 117, 9957-9965, (1995)
- [75] Ağırtaş, M.S.: *Dyes and Pigments*, 74, 490-493, (2007)
- [76] Abramczyk, H.; Szymczyk, I, *Journal of Molecular Liquids*, 110, 51–56, (2004)
- [77] Schutte, W.J.; Rehbach, M.S.; Sluyters, J.H.: *J. Phys. Chem.*, 97, 6069-6073, (1993)
- [78] Cai, X.; Zhang Y.; Qi D.; Jiang J.: *J. Phys. Chem. A*, 113, 2500–2506, (2009)
- [79] Ok, S., Master of Science, York Universty, Toronto, 2006.
- [80] Ju, L.: Doctor of Philosophy, Case Western Reserve University, 2008.
- [81] Terekkov, D.S., Doctor of Philosophy, York Universty, Toronto, Canada, (May 1997).
- [82] M. Durmuş, M.; Yeşilot, S.; Ahsen, V.: *New J. Chem.*, 30, 675-678, (2006)
- [83] Sook, B.R.: Doctor of Philosophy, Georgia State University, Georgia, The USA, 2008.

- [84] Allen, C.; M., Sharman, W. M.; van Lier, J. E.: J.Porph.Phthalo., 5, 161-169, (2001)
- [85] McKeown, N.B.: Cambridge Universty Press, United Kingdom, 1998.
- [86] Wright, J.D.: Progress in Surface Science, 31, 1-60, (1989)
- [87] Horowitz, G.; Hajlaoui, M.E.; Hajlaoui, R.: Appl. Phys., 87, 4456, (2000)
- [88] Winkelmann, C. B.; Ionica, I.; Chevalier, X.; Royal, G.; Bucher, C.; Bouchiat, V.: Nano Lett. 7, 1454-1458, (2007)
- [89] Gould, R. D.: Coord. Chem. Rev., 156, 237-274, (1996)
- [90] Lehovec, K.; Seeley, W. G.: 14, 1077-1086, (1971)
- [91] Bağdır, B.: Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2006).
- [92] Mbambisa, G.M.; Tau, P.; Antunes, E.; Nyokong, T.: Polyhedron, 26, 5355–5364, (2007)
- [93] Bohrer, F.I.: Doctor of Philosophy, University Of California, San Diego, 2008.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 113Z472
Proje Başlığı: Organik/İnorganik Nanotellerin Sentezi ve Analizi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: <u>Yürütücü:</u> Arş. Gör. Mustafa COŞKUN <u>Araştırmacılar:</u> Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL Doç. Dr. Metin ÖZER Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İstanbul Medeniyet Üniversitesi. Ünalan Mah. Ünalan Sok. D-100 Karayolu Yanyol. 34700Üsküdar/İstanbul.
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK. Tunus Caddesi. No: 80. Kavaklıdere/Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.08.2013/01.08.2014
Öz (en çok 70 kelime): Proje kapsamında PVD, AAO kalıp ve nonsolvent Nucleation (veya solvent exchange) yöntemleri kullanılarak çeşitli organik ve inorganik malzemelerden nano/mikro tel/çubuklar üretilmiştir. Elde edilen nano/mikro yapıların boy ve çaplarının tespiti SEM ve optik mikroskop görüntüleri ile elde edilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Organik nanotel, İnorganik nanotel, AAO Kalıp, PVD, ZnO, SnO ₂
<u>Fikri Ürün Bildirim Formu</u> Sunuldu mu? Evet ☐ Gerekli Değil ☒ Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: Mustafa Coşkun, Fatih Dumludağ, Ahmet Altındal.; "Solution Processing Grown Alq ₃ Microwires for VOC Vapor Sensing", <i>Sensor Letters</i> , Submitted.