

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI ORGANİK BİLEŞİK TÜREVLERİNDEN LANGMUIR-
BLODGETT FİMLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YUSUF AKBAY

BALIKESİR, TEMMUZ - 2017

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI ORGANİK BİLEŞİK TÜREVLERİNDEN LANGMUIR-
BLODGETT FİMLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YUSUF AKBAY

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (Eş Danışmanı)

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Doç. Dr. Onur TURHAN

Yrd. Doç. Dr. Arzu GÜMÜŞ

BALIKESİR, TEMMUZ - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Yusuf AKBAY tarafından hazırlanan “BAZI ORGANİK BİLEŞİK TÜREVLERİNDEN LANGMUIR-BLODGETT FİMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17.07.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Ümit ÇAKIR

Eş Danışman
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye
Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Üye
Doç. Dr. Onur TURHAN

Üye
Yrd. Doç. Dr. Arzu GÜMÜŞ

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Projeler Birimi tarafından 2015/224 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**BAZI ORGANİK BİLEŞİK TÜREVLERİNDEN LANGMUIR-BLODGETT
FİLMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
YUSUF AKBAY
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2017**

Bu çalışmada, farklı başlangıç materyalleri kullanılarak çeşitli alkil zincirleri olan bazı yeni organik türevler, azot atmosferi altında Mannich reaksiyonu, Williamson eter sentezi ve imin sentezi yöntemleri kullanılarak sentezlendi. Bu bileşikler FTIR-ATR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR cihazları kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen organik bileşiklerin ince film özellikleri, Langmuir-Blodgett (LB) ince filmler oluşturularak incelenmiştir. LB filmlerin üretimi KSV Nima markalı cihazda gerçekleştirilmiş ve alt taş olarak cam kullanılmıştır. Deneylerde önce cam yüzeyine aktarılan organik bileşiklerin izoterm grafikleri elde edilmiştir. Cam yüzeyleri, izoterm grafiklerinden tayin edilen basınç değerleri kullanılarak farklı kalınlıklarda organik moleküller ile kaplandı ve FTIR-ATR ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterize edildi. FTIR-ATR spektrumları ve AFM görüntüleri, yüzeyin sırasıyla organik moleküller tarafından kaplandığını göstermektedir. Ayrıca sentezlenen moleküllerin katı formda olanları için TG/DTA analizi yapılmış ve aktivasyon enerjileri, TG/DTA verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Kumarin, fenol, Langmuir-Blodgett, Mannich reaksiyonu, amfibiik, organik bileşik, karakterizasyon, Kissinger metodu.

ABSTRACT

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF LANGMUIR-
BLODGETT FILMS FROM SOME ORGANIC COMPOUND
DERIVATIVES
MSC THESIS
YUSUF AKBAY
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)
(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)
BALIKESİR, JULY 2017**

In this work, some new organic derivatives with various alkyl chains were synthesized from the different starting materials by using the Mannich reaction, williamson ether synthesis and imine synthesis under nitrogen atmosphere. These compounds were primarily characterized using (FTIR-ATR) and ¹H-NMR and ¹³C-NMR instruments. The Langmuir properties of the synthesized organic compounds were investigated by forming Langmuir-Blodgett (LB) thin films. KSV Nima device was used to produce LB films and glass was used as sub-glass. In the experiments, firstly, isotherm graphs of organic compounds were obtained on glass surface. Glass surfaces were characterized by FTIR-ATR and atomic force microscopy (AFM) by coating with organic molecules at different thicknesses using pressure values determined from these isotherm graphs. FTIR-ATR spectra and AFM images show that the characteristic peaks of each organic compound, and the surface are covered by organic molecules, respectively. In addition, TG/DTA analysis was performed for the solid form of the synthesized molecules and activation energies were calculated by using TG/DTA datas.

KEYWORDS: Coumarine, phenol, Langmuir-Blodgett, amphibious, organic compound, characterization, Kissinger method.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBOL VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Temel Kavramlar Ve Bilgiler.....	2
1.2 Kumarinler.....	2
1.2.1 Kumarinlerin Sınıflandırılması	4
1.2.1.1 Benzen Halkası Üzerinde Substituent Bulunan Kumarinler.....	4
1.2.1.2 Piron Halkası Üzerinde Substituent Bulunan Kumarinler	6
1.2.1.3 Hem Benzen Halkası Hemde Piron Halkası Üzerinde Substituent Bulunan Kumarinler.....	7
1.2.1.4 Benzen Halkasıyla Halkalı Yapıların Kondenzasyon Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kumarinler.....	7
1.2.1.5 Piron Halkasıyla Halkalı Yapıların Kondenzasyon Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kumarinler.....	9
1.2.1.6 Dimer Kumarinler	10
1.3 İminler (Schiff Bazları)	11
1.3.1 İminlerin Oluşum Mekanizması	11
1.3.2 İminlerin Sınıflandırılması.....	12
1.3.2.1 Primer Aminlerden Oluşan İminler	13
1.3.2.2 Anilinden Oluşan İminler (Aniler).....	13
1.3.2.3 Hidrazinden Oluşan İminler (Hidrazon ve Azinler)	13
1.3.2.4 Hidroksil Aminlerden Oluşan İminler (Oksimler).....	14
1.3.2.5 Aminoasitlerden Oluşan İminler	14
1.3.2.6 Diaminlerden Oluşan İminler	15
1.4 Fenoller.....	15
1.4.1 Fenollerin Sınıfları	16
1.4.1.1 Monohidroksifenoller	16
1.4.1.2 Krezoller	16
1.4.1.3 Polihidroksifenoller.....	17
1.5 Williamson Eter Sentezi.....	17
1.5.1 Williamson Eter Sentezinin Mekanizması.....	17
1.6 Mannich Reaksiyonu	18
1.6.1 Mannich Reaksiyonunun Mekanizması.....	18
1.7 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği	19
1.7.1 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Tarihçesi.....	19
1.7.2 Langmuir-Blodgett Filmlerin Hazırlanış Tekniği.....	20
1.7.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Sentezinde Kullanılan Maddeler	21
1.7.4 Langmuir-Blodgett Cihazı	22
1.7.5 Wilhemly Plakası ile Yüzey Basıncının Ölçülmesi.....	23
1.7.6 Langmuir-Blodgett Film Üretimi.....	25

1.7.6.1	Cihazın Temizlik Aşamaları	26
1.7.6.2	Tek Tabaka Oluşturan Molekülün Sıvı Yüzeyine Yayılması	26
1.7.6.3	Tek Tabakanın Sıkıştırılması ve Basınç – Alan İzotermi	27
1.7.6.4	Alan – Zaman, Basınç – Zaman Eğrileri	29
1.7.6.5	LB Filmlerin Transferi	30
1.7.7	Langmuir – Blodgett (LB) Filmler	33
1.8	Termal Analiz Yöntemleri	33
1.8.1	Termogravimetrik Analiz Yöntemi (TG)	34
1.8.1.1	Numunenin Analizi	34
1.8.2	Termogravimetrik Analizi Etkileyen Faktörler	36
1.8.2.1	Isıtma Hızının Analize Etkisi	37
1.8.2.2	Fırın Atmosferinin Analize Etkisi	37
1.8.2.3	Numune Krozesinin Analize Etkisi	37
1.8.2.4	Numunenin Fiziksel Özellikleri	38
1.8.3	Kinetik Modeller	39
1.8.3.1	Arrhenius Metodu	39
1.8.3.2	Kissinger Modeli	41
2.	MATERYAL VE YÖNTEM	42
2.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	42
2.2	Kullanılan Cihazlar ve Aletler	42
2.2.1	Langmuir-Blodgett Cihazı	42
2.2.2	Infrared Spektrofotometresi	42
2.2.3	Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)	43
2.2.4	Termogravimetrik Analiz Cihazı (TG/DTA)	43
2.2.5	Diğer Cihazlar	43
2.3	Sentezlenen Bileşikler	44
2.3.1	(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c) Sentezi	44
2.3.1.1	3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a) Sentezi	44
2.3.1.2	N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilanilin (A1 _b) Sentezi	44
2.3.1.3	(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c) Sentezi	45
2.3.1	1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2 _c) Sentezi	46
2.3.1.1	4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a) Sentezi	46
2.3.1.2	4-(dodesiloksi)-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _b) Sentezi	46
2.3.1.3	1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin -1-yum klorür (A2 _c) Sentezi	47
2.3.2	1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3 _c) Sentezi	47
2.3.2.1	4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a) Sentezi	47
2.3.2.2	1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)piperidin (A3 _b)	48
2.3.2.3	1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3 _c) Sentezi	48
2.3.2.4	4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4) Sentezi	49
2.3.3	4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A5) Sentezi	49
2.3.4	1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A6) Sentezi	50

2.4	Langmuir-Blodgett Filmlerin Üretimi.....	50
2.4.1	Cihazın Temizliği ve Temizlik Kontrolü.....	50
2.4.2	Kaplama Gerçekleştirilicek Yüzeyin Temizliği	51
2.4.3	Sentezlenen Moleküllerin Tek Tabaka Davranışlarının İncelenmesi	51
2.4.4	Langmuir-Blodgett Filmlerin Üretimi	54
2.4.4.1	3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a) Film Transferi.....	54
2.4.4.2	4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a) Film Transferi	55
2.4.4.3	4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a) Film Transferi....	55
2.4.4.4	(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c).....	56
2.4.4.5	1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2 _c)	56
2.4.4.6	1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3 _c)	57
2.4.4.7	4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A ₄) Film Transferi	57
2.4.4.8	4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A ₅) Film Transferi	58
2.4.4.9	1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A ₆) Film Transferi	58
2.5	Sentezlenen Moleküllerin Termogravimetrik Analizi.....	59
2.5.1	3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a).....	59
2.5.2	(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c).....	60
2.5.3	4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a).....	60
2.5.4	1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2 _c) Sentezi.....	60
2.5.5	4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a).....	61
2.5.6	4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A ₄)	61
3.	BULGULAR	62
3.1	Sentezlenen Bileşik Bulguları	62
3.1.1	3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a).....	62
3.1.2	4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a).....	65
3.1.3	4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a).....	68
3.1.4	(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c).....	71
3.1.5	1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2 _c).....	74
3.1.6	1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3 _c).....	77
3.1.7	4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A ₄)	80
3.1.8	4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A ₅).....	83
3.1.9	1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A ₆) ..	86
3.2	Langmuir-Blodgett Film Bulguları	89
3.2.1	İzoterm Bulguları.....	89
3.2.2	Film Üretimi Bulguları	92
3.2.2.1	3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a).....	93
3.2.2.2	4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a).....	94

3.2.2.3	4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a).....	95
3.2.2.4	(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c).....	97
3.2.2.5	1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2 _c).....	97
3.2.2.6	1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3 _c).....	98
3.2.2.7	4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A ₄).....	98
3.2.2.8	4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A ₅).....	100
3.2.2.9	1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A ₆).....	101
3.3	Termogravimetrik Analiz Bulguları.....	103
3.3.1	3-(p-tolimino)metil)fenol (A1 _a).....	103
3.3.1.1	Kinetik Analiz.....	104
3.3.2	(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c).....	105
3.3.2.1	Kinetik Analiz.....	106
3.3.3	4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a).....	106
3.3.3.1	Kinetik Analiz.....	108
3.3.4	1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2 _c).....	108
3.3.4.1	Kinetik Analiz.....	110
3.3.5	4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a).....	110
3.3.5.1	Kinetik Analiz.....	111
3.3.6	4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2- one (A ₄).....	112
3.3.6.1	Kinetik Analiz.....	113
4.	SONUÇ VE YORUM.....	114
5.	KAYNAKLAR.....	127

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: (a) Benzen, (b) α -Piron, (c) γ -Piron, (d) Kumarin ve (e) Kromon bileşiklerinin yapısı.	3
Şekil 1.2: Bazı bitkilerde bulunan kumarin türevleri.....	3
Şekil 1.3: Mono-sübstitüe kumarin	5
Şekil 1.4: Di-sübstitüe kumarin.	5
Şekil 1.5: Tri-sübstitüe kumarinler.	5
Şekil 1.6: Piron halkası üzerinde fenil sübstitüenti taşıyan mono-sübstitüe kumarinler.	6
Şekil 1.7: Bazı di-sübstitüe kumarinler.	7
Şekil 1.8: Bazı di-sübstitüe kumarin türevleri.	7
Şekil 1.9: Furan halkası.	8
Şekil 1.10: Furanakumarin örnekleri.	8
Şekil 1.11: Bazı pironakumarin türevleri.....	9
Şekil 1.12: Benzokumarin örnekleri.	9
Şekil 1.13: Kumestan ve Kumesterol bileşiklerinin açık yapısı.	10
Şekil 1.14: Aeterniyol bileşiğinin açık yapısı.....	10
Şekil 1.15: Kumarol ve dafnoretin bileşiklerinin açık yapısı.	11
Şekil 1.16: İmin oluşum mekanizması.	12
Şekil 1.17: Primer aminlerden oluşan iminler.	13
Şekil 1.18: Anilinden oluşan iminler.	13
Şekil 1.19: Hidrazinden oluşan iminler.	14
Şekil 1.20: Hidroksil aminlerden oluşan iminler.....	14
Şekil 1.21: Aminoasitlerden oluşan iminler.	14
Şekil 1.22: N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin yapısı.	15
Şekil 1.23: Fenolün yapısı.	15
Şekil 1.24: Ortakrezol, metakrezol ve parakrezol yapıları.	16
Şekil 1.25: E vitaminin yapısı.....	17
Şekil 1.26: Williamson eter sentezi oluşum mekanizması.	18
Şekil 1.27: Mannich reaksiyonu.	18
Şekil 1.28: Mannich reaksiyonu mekanizması.	19
Şekil 1.29: a: Irving LANGMUIR, b: Katherine BLODGETT.....	20
Şekil 1.30: Stearik asit molekülü ve amfibik özelliği.....	21
Şekil 1.31: Langmuir-Blodgett cihazı.	22
Şekil 1.32: Wilhelmy Plakası ile yüzey basıncının ölçülmesi.	24
Şekil 1.33: LB film maddesinin su yüzeyine serpilmesi ve çözücünün uzaklaşması.	27
Şekil 1.34: Bariyer konumu ve moleküllerin su yüzeyindeki davranışları.....	28
Şekil 1.35: Yüzey basıncı-alan izotermi ve faz geçişleri.....	28
Şekil 1.36: LB film kaplama esnasında alan – zaman ve basınç – zaman değişimi.	30
Şekil 1.37: (a) Hidrofilik katı yüzey hareketi, (b) hidrofobik katı yüzey hareketi.	31
Şekil 1.38: X-tipi LB film.....	31
Şekil 1.39: Y-tipi LB film.....	32
Şekil 1.40: Z-tipi LB film.	32

Şekil 1.41: Değişken tabakalı LB film.	32
Şekil 1.42: Termogravimetrik analiz cihazı.....	34
Şekil 1.43: Tek basamaklı kütle kaybını gösteren termogram.	35
Şekil 1.44: İki basamaklı kütle kaybı termogramı.....	36
Şekil 1.45: Aliminyum kroze örneği.	37
Şekil 1.46: Numune boyutunun termograma etkisi.	38
Şekil 1.47: TG ve DTG eğrileri.	39
Şekil 2.1: HCl gazı eldesi için örnek düzenek.....	45
Şekil 3.1: 3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a) FT-IR spektrumu.	62
Şekil 3.2: 3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a) ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 3.3: 3-((p-tolimino)metil)fenol (A1 _a) ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 3.4: 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a) FT-IR spektrumu.	65
Şekil 3.5: 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a) ¹ H-NMR spektrumu.	66
Şekil 3.6: 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2 _a) ¹³ C-NMR spektrumu.	67
Şekil 3.7: 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a) FT-IR spektrumu.	68
Şekil 3.8: 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a) ¹ H-NMR spektrumu.	69
Şekil 3.9: 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3 _a) ¹³ C-NMR spektrumu.	70
Şekil 3.10: (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c) FT-IR spektrumu.	71
Şekil 3.11: (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c) ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 3.12: (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1 _c) ¹³ C-NMR spektrumu.....	73
Şekil 3.13: 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1 -yum klorür (A2 _c) FT-IR spektrumu.	74
Şekil 3.14: 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1 -yum klorür (A2 _c) ¹ H-NMR spektrumu.	75
Şekil 3.15: 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1 -yum klorür (A2 _c) ¹³ C-NMR spektrumu.	76
Şekil 3.16: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1 -yum klorür (A3 _c) FT-IR spektrumu.	77
Şekil 3.17: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1 -yum klorür (A3 _c) ¹ H-NMR spektrumu.	78
Şekil 3.18: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1 -yum klorür (A3 _c) ¹³ C-NMR spektrumu.	79
Şekil 3.19: 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2- one (A4) FT-IR spektrumu.	80
Şekil 3.20: 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2- one (A4) ¹ H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 3.21: 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2- one (A4) ¹³ C-NMR spektrumu.....	82
Şekil 3.22: 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A5) FT-IR spektrumu.	83
Şekil 3.23: 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A5) ¹ H-NMR spektrumu.	84

Şekil 3.24: 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A ₅) ¹³ C-NMR spektrumu.	85
Şekil 3.25: 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)prolin (A ₆) FT-IR spektrumu.	86
Şekil 3.26: 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)prolin (A ₆) ¹ H-NMR spektrumu.	87
Şekil 3.27: 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)prolin (A ₆) ¹³ C-NMR spektrumu.	88
Şekil 3.28: A1 _a maddesine ait izoterm grafiği.	89
Şekil 3.29: A2 _a maddesine ait izoterm grafiği.	89
Şekil 3.30: A3 _a maddesine ait izoterm grafiği.	90
Şekil 3.31: A1 _c maddesine ait izoterm grafiği.	90
Şekil 3.32: A2 _c maddesine ait izoterm grafiği.	90
Şekil 3.33: A3 _c maddesine ait izoterm grafiği.	91
Şekil 3.34: A ₄ maddesine ait izoterm grafiği.	91
Şekil 3.35: A ₅ maddesine ait izoterm grafiği.	91
Şekil 3.36: A ₆ maddesine ait izoterm grafiği.	92
Şekil 3.37: A1 _a filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafığı.	93
Şekil 3.38: A1 _a filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafığı.	93
Şekil 3.39: A1 _a ve A1 _a LB filmine ait IR görüntüsü.	93
Şekil 3.40: A1 _a LB filmine ait AFM görüntüleri.	94
Şekil 3.41: A2 _a filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafığı.	94
Şekil 3.42: A2 _a filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafığı.	94
Şekil 3.43: A2 _a ve A2 _a LB filmine ait IR görüntüsü.	95
Şekil 3.44: A2 _a LB filmine ait AFM görüntüleri.	95
Şekil 3.45: A3 _a filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafığı.	95
Şekil 3.46: A3 _a filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafığı.	96
Şekil 3.47: A3 _a ve A3 _a LB filmine ait IR görüntüsü.	96
Şekil 3.48: A3 _a LB filmine ait AFM görüntüleri.	96
Şekil 3.49: A1 _c filmine ait IR görüntüsü.	97
Şekil 3.50: A2 _c 'nin filmine Ait IR görüntüsü.	97
Şekil 3.51: A3 _c 'nin filmine ait IR görüntüsü.	98
Şekil 3.52: A ₄ filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafığı.	98
Şekil 3.53: A ₄ filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafığı.	99
Şekil 3.54: A ₄ ve A ₄ LB filmine ait IR görüntüsü.	99
Şekil 3.55: A ₄ LB filmine ait AFM görüntüleri.	99
Şekil 3.56: A ₅ filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafığı.	100
Şekil 3.57: A ₅ filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafığı.	100
Şekil 3.58: A ₅ ve A ₅ LB filmine ait IR görüntüsü.	101
Şekil 3.59: A ₅ LB filmine ait AFM görüntüleri.	101

Şekil 3.60: A ₆ filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği.	101
Şekil 3.61: A ₆ filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği.	102
Şekil 3.62: A ₆ ve A ₆ LB filmine ait IR görüntüsü.	102
Şekil 3.63: A ₆ LB filmine ait AFM görüntüleri.	103
Şekil 3.64: A _{1a} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	103
Şekil 3.65: A _{1a} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.	104
Şekil 3.66: Kissinger yöntemine göre A _{1a} örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.	104
Şekil 3.67: A _{1c} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	105
Şekil 3.68: A _{1c} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.	105
Şekil 3.69: Kissinger yöntemine göre A _{1c} örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.	106
Şekil 3.70: A _{2a} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	107
Şekil 3.71: A _{2a} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.	107
Şekil 3.72: Kissinger yöntemine göre A _{2a} örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.	108
Şekil 3.73: A _{2c} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	109
Şekil 3.74: A _{2c} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.	109
Şekil 3.75: Kissinger yöntemine göre A _{2c} örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.	110
Şekil 3.76: A _{3a} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	110
Şekil 3.77: A _{3a} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.	111
Şekil 3.78: Kissinger yöntemine göre A _{3a} örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.	111
Şekil 3.79: A ₄ maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.	112
Şekil 3.80: A ₄ maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.	112
Şekil 3.81: Kissinger yöntemine göre A ₄ örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.	113

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Langmuir-Blodgett filmlerin fiziksel özelliklerine göre bazı kullanım alanları [44].	33
Tablo 3.1: Ligandların izoterm verileri.	92
Tablo 3.2: A1 _a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.	104
Tablo 3.3: A1 _a örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.	105
Tablo 3.4: A1 _c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklıkları.	106
Tablo 3.5: A1 _c örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.	106
Tablo 3.6: A2 _a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklıkları.	107
Tablo 3.7: A2 _a örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.	108
Tablo 3.8: A2 _c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.	109
Tablo 3.9: A2 _c örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.	110
Tablo 3.10: A3 _a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.	111
Tablo 3.11: A3 _a örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.	112
Tablo 3.12: A4 maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.	113
Tablo 3.13: A4 örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.	113
Tablo 4.1: Literatürde görülen bazı moleküller için aktivasyon enerji değerleri.	116

SEMBOL VE KISALTMALAR LİSTESİ

LB	: Langmuir-Blooget
AFM	: Atomik kuvvet mikroskoku
TG	: Termogravimetrik analiz
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik analiz
IR	: İnfrared spektroskopisi
FT-IR	: Forier transform infrared spektroskopisi
ATR	: Attenuated total reflection
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
E. N.	: Erime noktası
A1_a	: 3-((p-tolimino)metil)fenol
A1_b	: N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilanilin
A1_c	: E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür
A2_a	: 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on
A2_b	: 4-(dodesiloksi)-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on
A2_c	: 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür
A3_a	: 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol
A3_b	: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)piperidin
A3_c	: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür
A₄	: 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one
A₅	: 4-(ter-butil)-2-((izoproyl(metil)amino)metil)fenol
A₆	: 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit
α	: Alfa
β	: Beta
Ψ	: Psi
γ	: Gama
Δ, δ	: Delta
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
mg	: Miligram
kg	: Kilogram
µg	: Mikrogram
mmol	: Milimol
M	: Molar
mM	: Milimolar
mTorr	: Militorr
°C	: Santigrat derece
Å	: Angstrom
ppm	: Milyonda bir
mHz	: MegaHertz
Hz	: Hertz
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
t	: Triplet
d	: Dublet

s : Singlet
m : Multiplet
pH : Logaritma H^+ derişimi

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya ve Fiziksel Kimya Anabilim Dallarına ait Araştırma Laboratuvarlarında tamamlanarak, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca çalışmalarına yön veren, bilgi ve deneyimleriyle kişisel gelişimime katkıda bulunan, akademik kongrelere katılma imkânı sağlayan, tezimin her aşamasında sabır ve hoşgörüsü ile bana her konuda yardımcı olan çok değerli tez danışmanlarım Prof. Dr. Ümit ÇAKIR ve Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu konusunda büyük yardımları dokununan Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Fiziksel çalışmalar konusunda laboratuvarında hiçbir desteğini esirgemeyen her konuda yardımlarını gördüğüm Uzm. Berna KOÇER KIZILDUMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar her anımda yanımda olan yaşadığım tüm zorluklarda ilgisini, desteğini ve sevgisini her zaman hissettiğim sevgili Büşra ÇABAŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak büyük fedakarlıklar göstererek benim bu günlere gelmemi sağlayan her zaman arkamda olduklarını bildiğim, annem Nermin AKBAY ve babam Adem AKBAY'a her daim yanımda oldukları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir-2017

Yusuf AKBAY

1. GİRİŞ

Katı yüzeylerin farklı moleküller ile etkileşimi sonucunda nanometre boyutunda simetrik ve asimetrik yapıda ince filmler üretmek mümkündür. Nano boyutta sentezlenen ince filmler, biyolojik membranlar [1], moleküler boyutta elektronik cihazlar [2,3], optik hafızalar [4] ve gaz sensörleri [5] gibi önemli alanlarda kullanılmaktadır. Organik maddelerden oluşturulan filmlerin üretilmesinde, Püskürtme (Spray deposition), Termal buharlaştırma (PVD, Physical vapor deposition), Manyetik alan yayma tekniği, Kendiliğinden toplanma, (Self-assembly) ve Langmuir-Blodgett ince film teknikleri kullanılmaktadır [6].

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniği diğer ince film tekniklerinden, tekli ve çoklu (sayısı kesin olarak bilinen) tabakalar oluşturulabilmesi, çok daha az maliyetli oluşu ve yapılışının kolaylığı açısından tercih edilmektedir. LB tekniği ile üretilen organik ince filmlerin, elektronik ve optik özellikleri son yıllarda büyük önem kazanmış durumdadır [2]. Langmuir-Blodgett tekniği kullanılarak hazırlanan ince filmler, temel bilim araştırmalarının yanı sıra uygulama alanlarında da önemli derecede kullanılmaktadır [7].

Langmuir-Blodgett ince filmler, su yüzeyine yayılmış organik moleküllerin, katı bir yüzeye tekli veya çoklu tabakalar halinde transferi ile oluşturulurlar. Bu filmlerin üretilmesi için yağlar, polimerler, organik bileşikler ve Schiff bazları gibi çok çeşitli moleküller kullanılmaktadır.

Farklı koşul ve farklı moleküllerle üretilen LB ince filmler çeşitli yapısal ve fiziksel ölçüm sistemleri ile kolaylıkla incelenebilmektedirler. Bu ölçüm sistemlerinden en yaygın olarak kullanılan cihaz, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 'dur.

Bu tez çalışmasında ilk aşamada A1_a (3-((p-tolimino)metil)fenol), A1_c ((E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür), A2_a (4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on), A2_c (1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür), A3_a (4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-

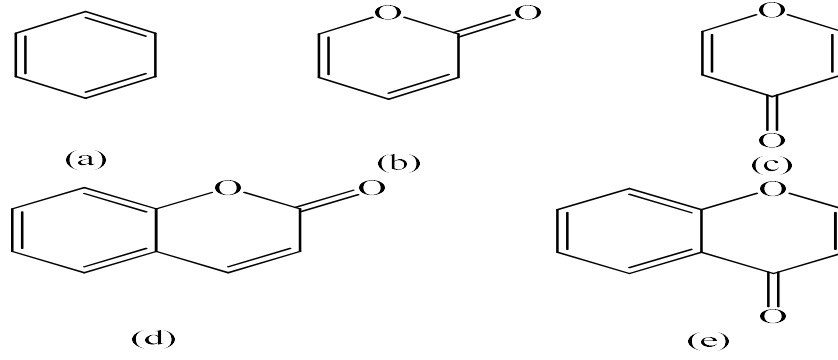
ilmetil)fenol), A_{3c} (1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür), A₄ (4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one), A₅ (4-(ter-butil)-2-((izoproyl(metil)amino)metil)fenol), ve A₆ (1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit) organik molekülleri sentezlenmiş ve ikinci aşama olarak sentezlenen organik moleküllerden LB filmler oluşturularak FT-IR ve AFM ile karakterize edilmiştir. Son olarak katı bileşiklerin TG analizi yapılarak kinetik sabitleri hesaplanmıştır.

1.1 Temel Kavramlar Ve Bilgiler

1.2 Kumarinler

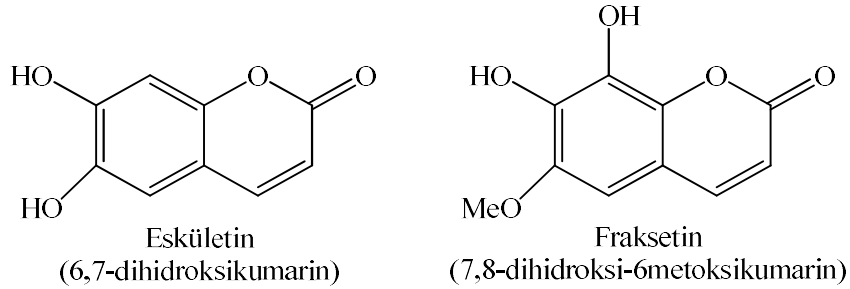
Kumarin serbest halde ilk defa 1820 yılında Vogel tarafından bulunmuştur. Vogel *Tonka baklası* adı verilen ve Güney Amerika'da bulunan *Fabaceae* ailesinden *Dipteryx odorata (Coumarouna odorata)* ağacının güzel bir kokuya sahip tohumlarını kurutmuş ve bu tohumlardan kumarini izole etmiştir. Bitkinin cins adına atfen izole edilen bileşiğe *coumarin* adı verilmiştir [8].

Piron halkasının benzen halkası ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu benzopiran olarak bilinen heterosiklik bileşikler meydana gelir. Benzopiran bileşikleri iki gruptan oluşur. Bunlardan ilki benzo- α -piron (2H-1-benzopiran-2-on) ve (Şekil 1.1 (d)) ikincisi ise benzo- γ -piron (4H-1-benzopiran-4-on) bileşikleridir (Şekil 1.1 (e)). Bu bileşikler benzopiran halkasının α -pozisyonunda karbonil grubu bulunması durumunda "kumarin" (2H-1-benzopiran-2-on) (Şekil 1.1 (d)), ve halkanın γ -pozisyonunda karbonil grubu bulunması durumunda ise "kromon" (4H-1-benzopiran-4-on) (Şekil 1.1 (e)) olarak adlandırılırlar.



Şekil 1.1: (a) Benzen, (b) α -Piron, (c) γ -Piron, (d) Kumarin ve (e) Kromon bileşiklerinin yapısı.

Kumarin bileşiğinin sentetik sentezi ilk olarak Perkin tarafından 1868 yılında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yapısı Strecker tarafından 1867 yılında aydınlatılmıştır [8,9]. Günümüzde tonka baklası hariç 1000'in üzerinde kumarin türevi çok sayıda bitkide belirlenmiştir [10]. Örnek olarak Şekil 1.2'de görüldüğü gibi eskületin (6,7-dihidroksikumarin) ve fraksetin (7,8-dihidroksi-6-metoksikumarin) gibi doğal bileşikler, bazı bitkilerin çiçeklerinde serbest veya glikozidleri halinde bulunurlar.



Şekil 1.2: Bazı bitkilerde bulunan kumarin türevleri.

Kumarin bir çok özelliği bakımından sanayide önemli yer tutmaktadır. Güzel kokusu nedeniyle parfüm sanayinde koku verici madde olarak ve kokuları maskeleyen amacıyla [11] ve tıpta anticoagulant [12,13], antibiyotik [14], antikanser [15] etkileri nedeniyle kullanılmaktadır. Ayrıca gıda sanayinde hoş kokusu nedeniyle bir dönem kullanılmış ancak hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda toksik özelliği bulunduğu görülmüş ve gıda sanayinde kullanımı sonlandırılmıştır [16].

Kapalı Formülü $C_9H_6O_2$ olan kumarin 146,15 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Beyaz ve kristal yapıda olmasına rağmen kumarin halkasına takılan

sübstitüentler, kumarinleri renkli yapmakta ve onlara çok güçlü floresans özellik kazandırmaktadır [17].

1.2.1 Kumarinlerin Sınıflandırılması

Kumarin türevleri başlıca 6 başlıkta toplanabilir:

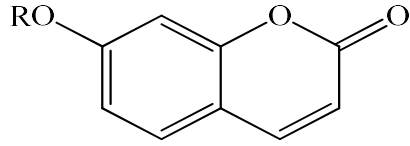
- 1) Benzen halkası üzerinde substituent bulunan kumarinler,
- 2) Piron halkası üzerinde substituent bulunan kumarinler,
- 3) Hem benzen halkası hem de piron halkası üzerinde substituent bulunan kumarinler,
- 4) Benzen halkasıyla, halkalı yapıların kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan kumarinler,
- 5) Piron halkasıyla, halkalı yapıların kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan kumarinler,
- 6) Dimer kumarinler.

1.2.1.1 Benzen Halkası Üzerinde Substituent Bulunan Kumarinler

Kumarinlerin benzen halkasına tek sübstitüe grup bağlamasıyla mono-, iki sübstitüe grup bağlanmasıyla di- ve üç sübstitüe grup bağlanmasıyla tri- sübstitüe kumarinler oluşur.

1.2.1.1.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler

Bu tür kumarinler benzen halkası üzerinde bir sübstitüe grup bulundurur. Örnek olarak 7-hidroksikumarin (umbelliferon) ve 7-metoksikumarin (hernian) verilebilir (Şekil 1.3) [9,18].



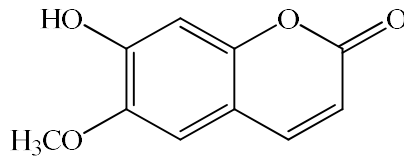
R:H 7-hidroksikumarin (umbelliferon)

R:CH₃ 7-metoksikumarin (herniarin)

Şekil 1.3: Mono-süstitüe kumarin

1.2.1.1.2 Di-Süstitüe Kumarinler

Bu tür kumarinler benzen halkası üzerinde iki süstitüe grup bulundurur. Örnek olarak 7-hidroksi-6-metoksikumarin (skoleptin) verilebilir (Şekil 1.4) [9,18].

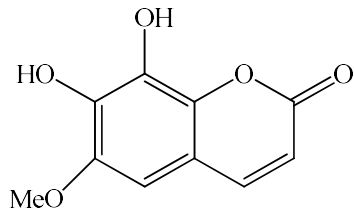


7-hidroksi-6-metoksikumarin
(skoleptin)

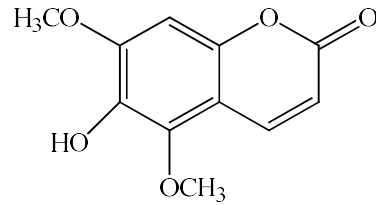
Şekil 1.4: Di-süstitüe kumarin.

1.2.1.1.3 Tri-Süstitüe Kumarinler

Bu tür kumarinler benzen halkası üzerinde üç süstitüe grup bulundurur. Örnek olarak *Fraxinus excelsior* bitkisinden izole edilmiş olan 7,8-dihidroksi-6-metoksikumarin (fraksetin) (Şekil 1.5) ve 5,7-dimetoksi-6-hidroksikumarin (Şekil 1.5) verilebilir [9,18].



Fraksetin
(7,8-dihidroksi-6metoksikumarin)



5,7-dimetoksi-6-hidroksikumarin

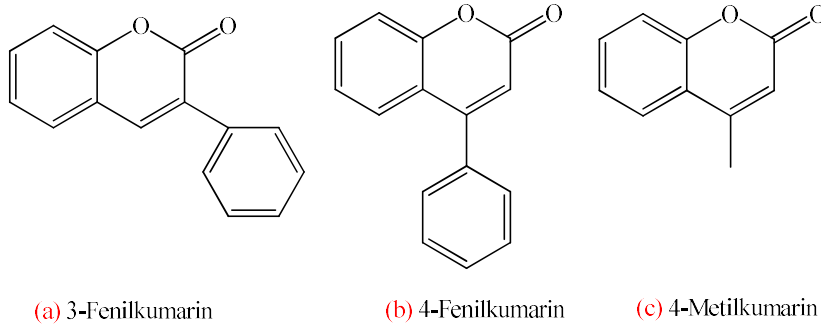
Şekil 1.5: Tri-süstitüe kumarinler.

1.2.1.2 Piron Halkası Üzerinde Substituent Bulunan Kumarinler

Piron halkasında bulunan 3 ve 4 numaralı karbon atomlarına değişik sübstitüentlerin bağlanmasıyla oluşan kumarinlerdir. Bu karbonlara bağlanan fenil grubunun bitki hücrelerinde enzimatik olarak sentezlendiği bilinmektedir ve bu tür kumarinler antioksidan özellik göstermektedir [18,19]. Piron halkası üzerinde tek bir sübstitüe grup bağlı olması durumunda mono- ve iki grup bağlı olması durumunda di- sübstitüe kumarinler oluşur.

1.2.1.2.1 Mono-Sübstitüe Kumarinler

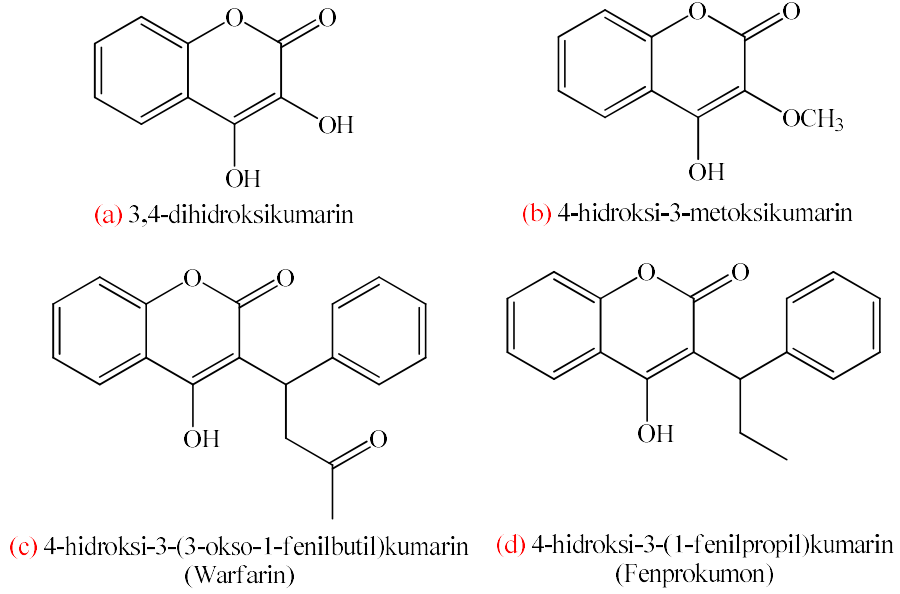
Bu tür kumarinler piron halkası üzerinde tek sübstitüe grup bulundurulur ve bu sübstitüentlerin en önemlisi fenil grubudur [11,16]. Mono-sübstitüe kumarinlere örnek olarak 3-fenilkumarin (Şekil 1.6 (a)), 4-fenilkumarin (Şekil 1.6 (b)) ve 4-metilkumarin (Şekil 1.6 (c)) verilebilir.



Şekil 1.6: Piron halkası üzerinde fenil sübstitüenti taşıyan mono-sübstitüe kumarinler.

1.2.1.2.2 Di-Sübstitüe Kumarinler

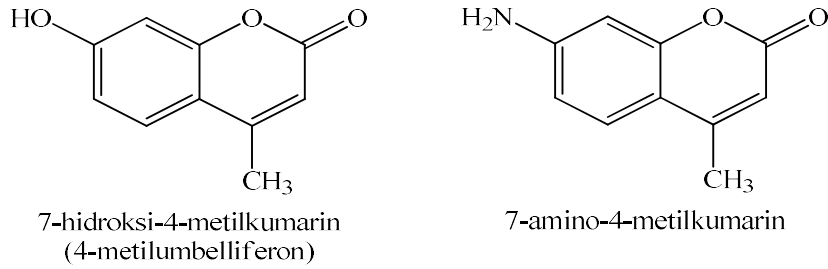
Bu tür kumarinler piron halkası üzerinde iki sübstitüe grup ihtiva ederler. Örnek olarak, 3,4-dihidroksikumarin (Şekil 1.7 (a)), 4-hidroksi-3-metoksikumarin (Şekil 1.7 (b)), Sentetik bir bileşik olan ve antikoagulant madde olarak kullanılan 4-hidroksi-3-(3-okso-1-fenilbütil)kumarin (Warfarin) (Şekil 1.7 (c)) ve 4-hidroksi-3-(1-fenilpropil)kumarin (Fenprokuman) (Şekil 1.7 (d)) verilebilir [20,21].



Şekil 1.7: Bazı di-süstitüe kumarinler.

1.2.1.3 Hem Benzen Halkası Hemde Piron Halkası Üzerinde Substituent Bulunan Kumarinler

Bu tür kumarinlere su kaynaklarındaki bakteriyel kirliliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılan 7-hidroksi-4-metilkumarin (4-metilumbelliferon) ve proteaz enzimi ve peptid türevlerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılan 7-amino-4-metilkumarin örnek olarak verilebilir [18] (Şekil 1.8).



Şekil 1.8: Bazı di-süstitüe kumarin türevleri.

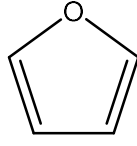
1.2.1.4 Benzen Halkasıyla Halkalı Yapıların Kondenzasyon Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kumarinler

Bu tür kumarinler 3 ana gruba ayrılır;

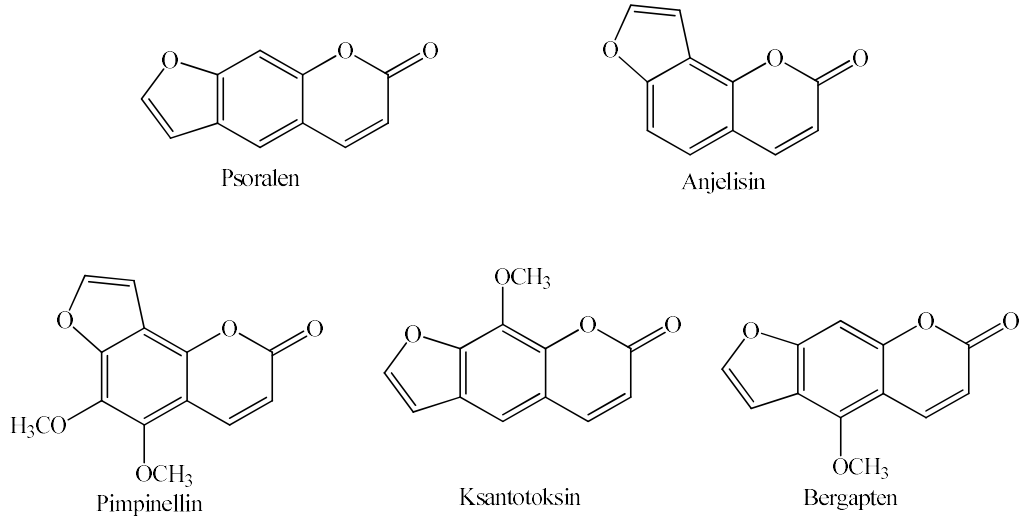
- 1) Furanakumarinler
- 2) Pironakumarinler
- 3) Benzokumarinler

1.2.1.4.1 Furanakumarinler

Bu tür kumarinler, furan halkasının (Şekil 1.9) kumarin bileşiğinin benzen halkası karbonlarıyla kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur. Şekil 1.10'da Furanakumarin örnekleri verilmiştir.



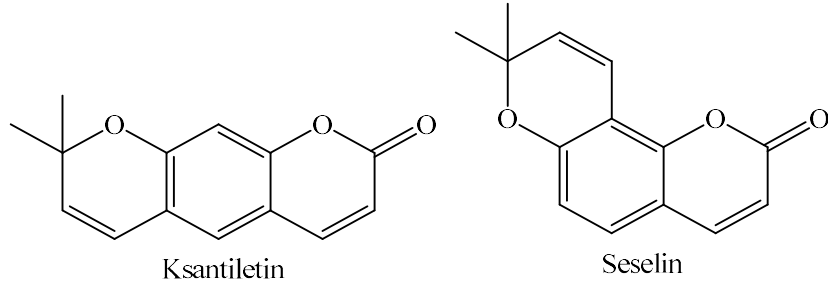
Şekil 1.9: Furan halkası.



Şekil 1.10: Furanakumarin örnekleri.

1.2.1.4.2 Pironakumarinler

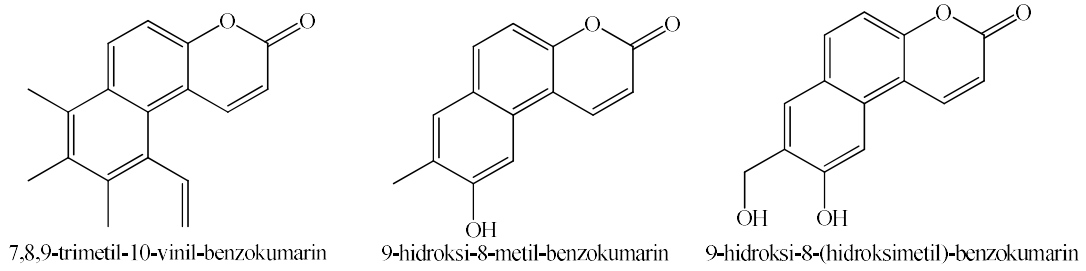
Bu tür kumarinler, piron halkasının kumarin bileşiğinin benzen halkası karbonlarıyla kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur. Şekil 1.11'de bazı pironakumarin örnekleri verilmiştir.



Şekil 1.11: Bazı pironakumarin türevleri.

1.2.1.4.3 Benzokumarinler

Bu tür kumarinler, benzen türevlerinin kumarinin benzen halkası karbonlarıyla kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur. Bazı benzokumarin türevlerinin antifugal özellik gösterdiği bilinmektedir [22]. Bunun dışında benzokumarin türevlerinin kanser tedavisinde kullanımı araştırılmaktadır [23]. Şekil 1.12’de bazı benzokumarin örnekleri verilmiştir.



Şekil 1.12: Benzokumarin örnekleri.

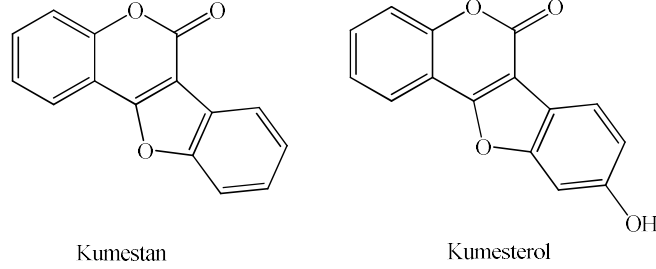
1.2.1.5 Piron Halkasıyla Halkalı Yapıların Kondenzasyon Reaksiyonu Sonucu Oluşan Kumarinler

Bu tür kumarinler iki gruba ayrılır,

- 1) Beşli halkaların kondenzasyonu sonucu oluşan kumarinler
- 2) Altılı halkaların kondenzasyonu sonucu oluşan kumarinler

1.2.1.5.1 Beşli Halkaların Kondenzasyonu Sonucu Oluşan Kumarinler

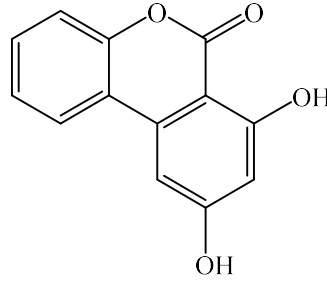
Kumarin bileşiğinin 3. ve 4. karbonlarıyla beşli halkaların kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. En çok bilinen üyeleri kumestan ve kumesterol bileşikleridir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: Kumestan ve Kumesterol bileşiklerinin açık yapısı.

1.2.1.5.2 Altılı Halkaların Kondenzasyonu Sonucu Oluşan Kumarinler

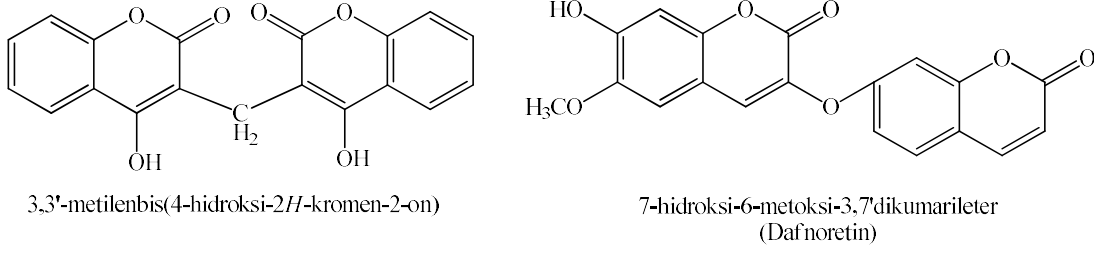
Bu tür kumarinler, kumarinin 3. ve 4. karbonlarıyla altılı halkaların kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. Örnek olarak aeterniyol verilebilir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14: Aeterniyol bileşiğinin açık yapısı.

1.2.1.6 Dimer Kumarinler

İki kumarinin 3. karbonlarının birleşmesiyle farklı yapıdaki dimer kumarinler meydana gelir. En çok bilinen, antikoagulant özelliğe sahip 3,3'-metilenbis-4-hidroksikumarin (kumarol) ve 6-metoksi-7-hidroksi-3,7'-dikumarileter (dafnoretin) örnek olarak verilebilir (Şekil 1.15) [24].



Şekil 1.15: Kumarol ve dafnoretin bileşiklerinin açık yapısı.

1.3 İminler (Schiff Bazları)

İminlerin ilk sentezi 1864 yılında H.Schiff tarafından, primer aminler ile aldehit ve ketonların reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. İminlerin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. İminlerin geçiş metalleriyle kompleks oluşturabilmeleri [25] ve bu komplekslerle oksijen taşıyıcı özellikleri [26,27] nedeniyle biyolojik aktivite göstermeleri, antikanser aktivitesi göstermeleri [28,29], iminlere takılan çeşitli sübtitüentlerle yeni malzemeler üretilmesi bu kullanım alanlarından bazılarıdır.

Tüm bu kullanım alanlarından dolayı yeni iminlerin sentezinin yapılması ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir.

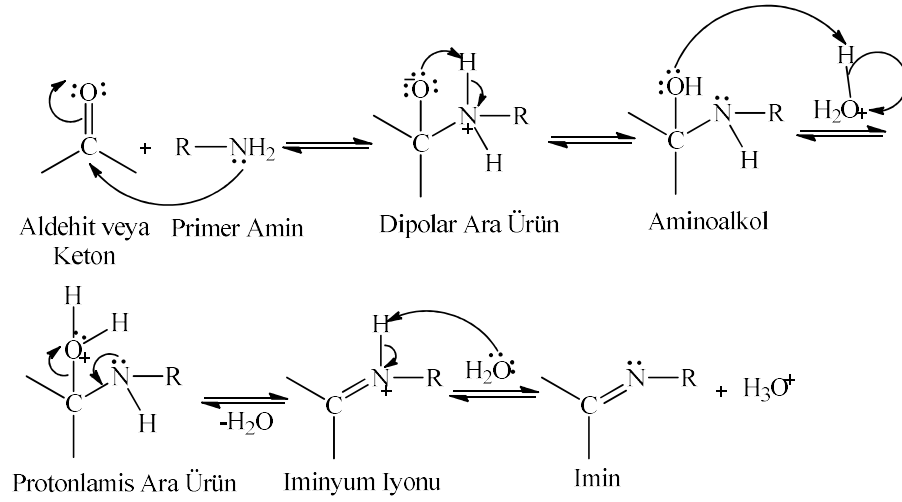
1.3.1 İminlerin Oluşum Mekanizması

İminlerin sentezi asit katalizörlüğünde iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta primer amin, aldehit veya keton bileşiklerinin karbonil grubuna nükleofilik katılma tepkimesi ile katılarak bir ara ürün olan aminoalkol oluşur, ikinci basamakta, aminoalkol ara ürününden su çıkışıyla imin oluşmaktadır [30] (Şekil 1.16).

İmin oluşum reaksiyonlarında ortamın pH değeri çok önemlidir. Çözelti ortamının çok asidik olması; reaksiyon ortamında yer alan serbest primer aminin protonlanmasına ve dolayısıyla konsantrasyonunun ihmal edilecek düzeye düşmesine sebep olmaktadır. Bu da reaksiyonun hızlı basamağı olan amin katılmasının yavaşlamasına neden olarak reaksiyonun hızını belirleyen basamak konumuna getirir. Aynı zamanda reaksiyonda su ayrılması basamağının hızı primer aminin katılmasının zıttı olarak asitliğin artmasıyla artar. Bu durum göz önünde

bulundurduğunda ortamın çok asidik olması primer aminin katılması basamağının hızını yavaşlatırken, suyun ayrılması basamağının daha hızlı gerçekleşmesine neden olur.

Yapılan araştırmalarda imin oluşumu için en uygun pH değerinin 3-4 civarı olduğu belirlenmiştir. Bu pH aralığında primer aminin protonlanmış formu daha az bulunurken nükleofilik katılma reaksiyonunu başlatabilecek yeteri kadar serbest primer amin bulunmaktadır. Aynı zamanda suyun ayrılması içinde yeteri kadar asit bulunduğu gözlenmiştir [31].



Şekil 1.16: İmin oluşum mekanizması.

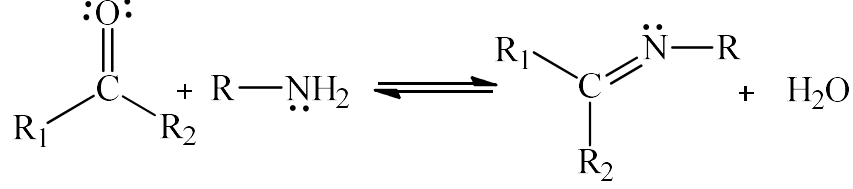
1.3.2 İminlerin Sınıflandırılması

İminler kullanılan aminin türüne göre sınıflandırılacak olursa 6 başlıkta toplanabilir.

- 1) Primer aminlerden oluşan iminler
- 2) Anilinden oluşan iminler (Aniler)
- 3) Hidrazinden oluşan iminler (Hidrazon ve Azinler)
- 4) Hidroksil aminlerden oluşan iminler (Oksimler)
- 5) Aminoasitlerden oluşan iminler
- 6) Diaminlerden oluşan iminler

1.3.2.1 Primer Aminlerden Oluşan İminler

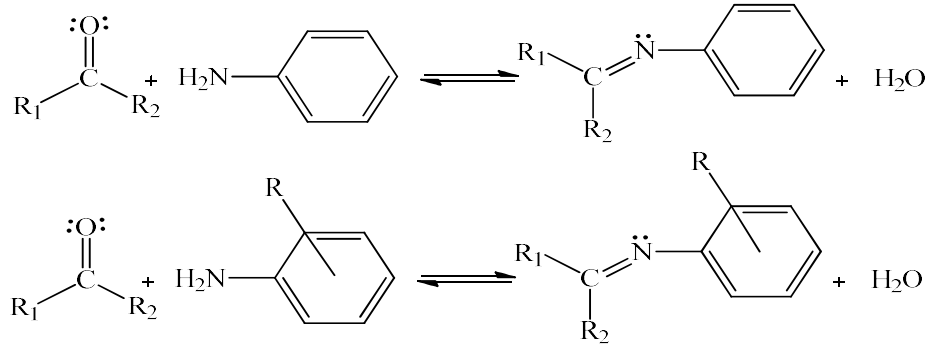
Bu tür iminler aldehit veya ketonların primer aminlerle iminleşme reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 1.17).



Şekil 1.17: Primer aminlerden oluşan iminler.

1.3.2.2 Anilinden Oluşan İminler (Aniler)

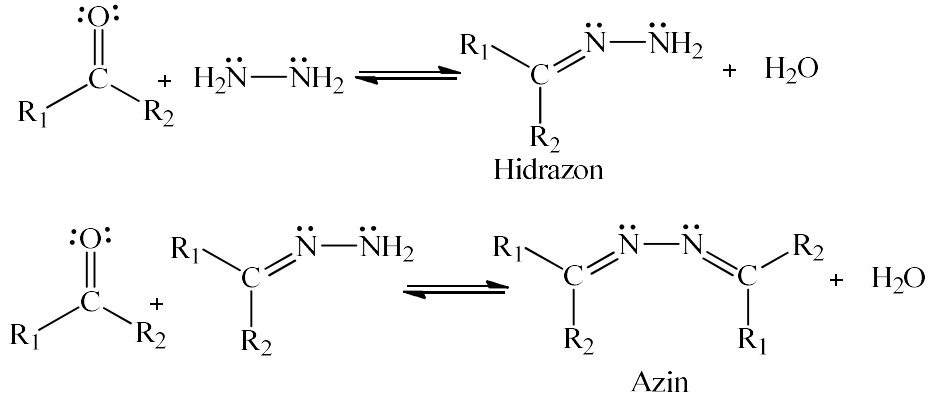
Bu tür iminler aldehit veya ketonların anilin veya sübtitüe anilin türevlerinin iminleşme reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 1.18).



Şekil 1.18: Anilinden oluşan iminler.

1.3.2.3 Hidrazinden Oluşan İminler (Hidrazon ve Azinler)

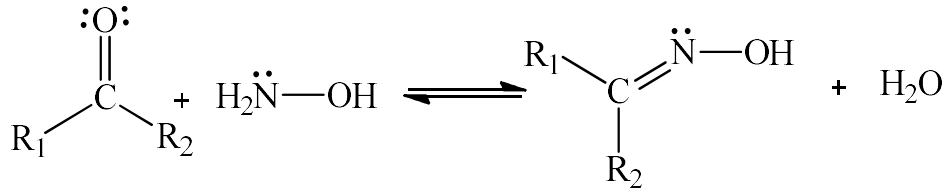
Aldehit veya ketonlarla hidrazinin iminleşme reaksiyonu sonucunda hidrazonlar oluşur. Hidrazonun uç kısmında yer alan primer aminin tekrar aldehit veya keton ile iminleşme reaksiyonu sonucunda azinler oluşmaktadır (Şekil 1.19).



Şekil 1.19: Hidrazinden oluşan iminler.

1.3.2.4 Hidroksil Aminlerden Oluşan İminler (Oksimler)

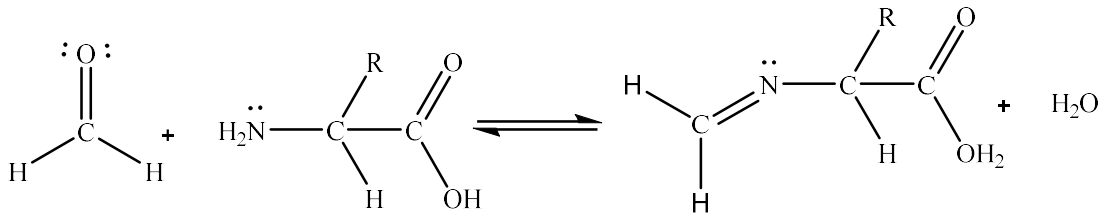
Bu tür iminler hidroksil aminler ile aldehit veya ketonların iminleşme reaksiyonu sonucu oluşur ve oksim olarak adlandırılırlar. Oksimlerin giriş maddesi olarak aldehit kullanılırsa aldoksim, keton kullanılırsa ketoksim olarak isimlendirilirler [32] (Şekil 1.20).



Şekil 1.20: Hidroksil aminlerden oluşan iminler.

1.3.2.5 Aminoasitlerden Oluşan İminler

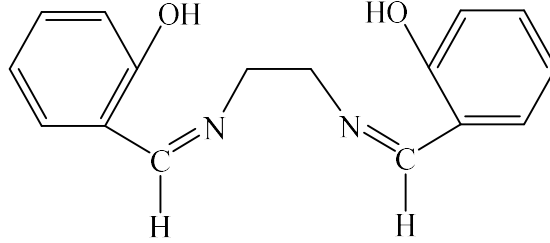
Bu tip iminler, aldehitler ile aminoasitlerin iminleşme reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 1.21).



Şekil 1.21: Aminoasitlerden oluşan iminler.

1.3.2.6 Diaminlerden Oluşan İminler

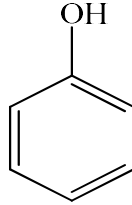
Bu iminler diaminler ile aldehit ve ketonların iminleşmesiyle oluşur. En çok bilinen iminlerden olan N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin (salen) bu grupta yer alır (Şekil 1.22).



Şekil 1.22: N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin yapısı.

1.4 Fenoller

Benzen halkasına bağlı hidroksil (OH) grubu bulunduran organik bileşiklere fenol adı verilir. Şekil 1.23'de fenolün yapısı verilmiştir.



Şekil 1.23: Fenolün yapısı.

Fenol ilk olarak kömür katranından 1834'de Friedlieb Runge tarafından izole edilmiştir. Uzun bir süre kömür katranı fenol üretiminde tek kaynak olarak kalmış, daha sonra sülfolanmış benzenin hidroliz edilmesi ile sentetik olarak setezlenmeye başlanmıştır [33]. Günümüzde ise fenol üretiminin tamamı laboratuvar ve sanayide sentetik yollardan yapılmaktadır [34].

Fenol C_6H_5O kapalı formülüne sahip, düşük erime noktalı, keskin kokulu ve kristal yapılu bir bileşiktir [35].

Fenol sınırsız denilebilecek sayıda ara ve son ürün sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu durum yeni fenollerin sentezinin ve yeni kullanım

alanlarının bulunmasının önemini sürekli olarak artırmaktadır. Örnek olarak kauçuk işlemede, plastik üretiminde, yalıtım malzemesi üretiminde, sürtünme önleyici olarak, boya yapımında, patlayıcı sanayinde, mikrop öldürücü olarak ve ilaç sanayinde [36-37] kullanımı verilebilir.

1.4.1 Fenollerin Sınıfları

Fenoller:

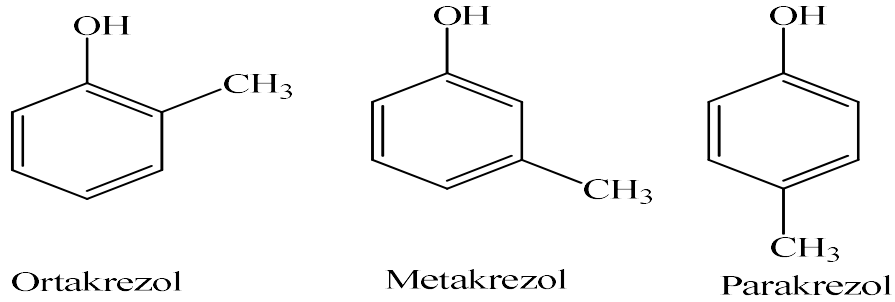
Monohidroksifenoller, krezoller ve polihidroksifenoller olmak üzere 3 ana grupta bulunabilirler.

1.4.1.1 Monohidroksifenoller

Basit fenollerde denilen bu grup benzen halkası üzerinde bir hidroksil grubu içerir. En bilinen üyesi fenoldür. İlk anda alkol gibi gözükse de bu gruptaki fenoller, sudaki çok düşük hidrolizi sırasında H^+ ve fenil iyonlarına ayrışır, bu nedenle zayıf bir asittir.

1.4.1.2 Krezoller

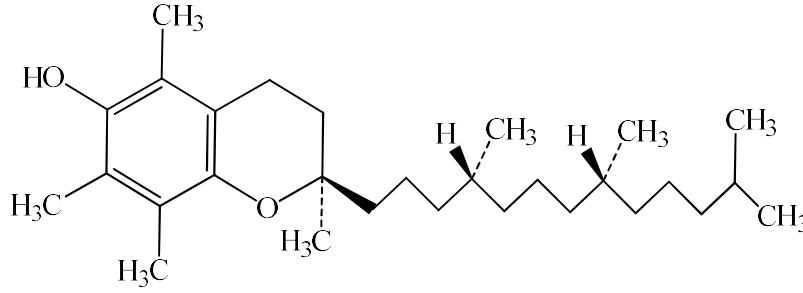
Fenollerin diğer homolog serisi krezollerdir. Kömür katranında bulunurlar ve böcek öldürücü özellik gösterirler. Krezoller 3 tür içerir. Bunlar Şekil 1.24’de gösterilen ortakrezoller, metakrezoller ve parakrezollerdir.



Şekil 1.24: Ortakrezol, metakrezol ve parakrezol yapıları.

1.4.1.3 Polihidroksifenoller

Polifenoller denilen bu gruptaki fenoller tıbbi bitkilerde doğal olarak bulunurlar. Polifenoller kendilerinin kolayca yükseltgenmesi sayesinde antioksidan aktiveye sahiptirler. Örnek olarak E vitaminin yapısında yer alan α -tokoferoller verilebilirler (Şekil 1.25).



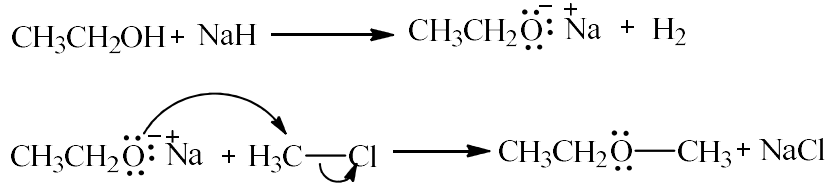
Şekil 1.25: E vitaminin yapısı.

1.5 Williamson Eter Sentezi

Organik bir reaksiyon olan Williamson eter sentezi, Alexander Williamson tarafından 1850 yılında gerçekleştirilmiştir [38]. Williamson eter sentezi simetrik ve asimetrik eterlerin, laboratuvar ve endüstriyel sentezinin yapılmasında kullanılan en basit ve yaygın yöntemdir. Williamson eter sentezi tipik bir SN_2 reaksiyonu olup alkoksit iyonu ve organohalojenürlerin tepkimesini içerir [39].

1.5.1 Williamson Eter Sentezinin Mekanizması

Bu reaksiyon için iki basamak söz konusudur. İlk basamakta eteri oluşturacak bir alkol, sodyum hidrür ile deprotonlanarak alkoksit iyonu ve hidrojen gazı açığa çıkar. İkinci basamakta elde edilen alkoksit iyonu, substrat ile SN_2 tepkimesi vererek eter oluştururlar. Reaksiyonun gerçekleşmesi için substrat mutlaka iyi ayrılan bir grup bulundurmalıdır. Bu reaksiyon için en çok kullanılan substratlar; alkil halojenürler, alkil sülfonatlar ve dialkil sülfatlardır [40]. Şekil 1.26'da Williamson eter sentezinin oluşum mekanizması verilmiştir.

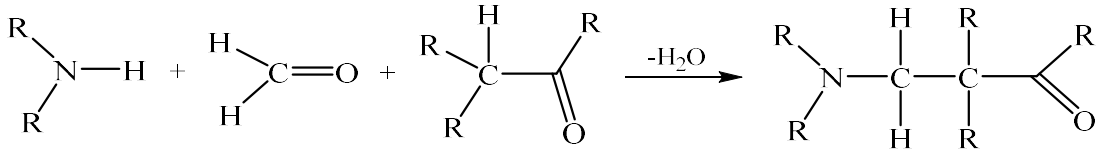


Şekil 1.26: Williamson eter sentezi oluşum mekanizması.

1.6 Mannich Reaksiyonu

Mannich reaksiyonu ilk defa 1912 yılında Alman kimyager Carl Mannich tarafından gerçekleştirilmiştir [41].

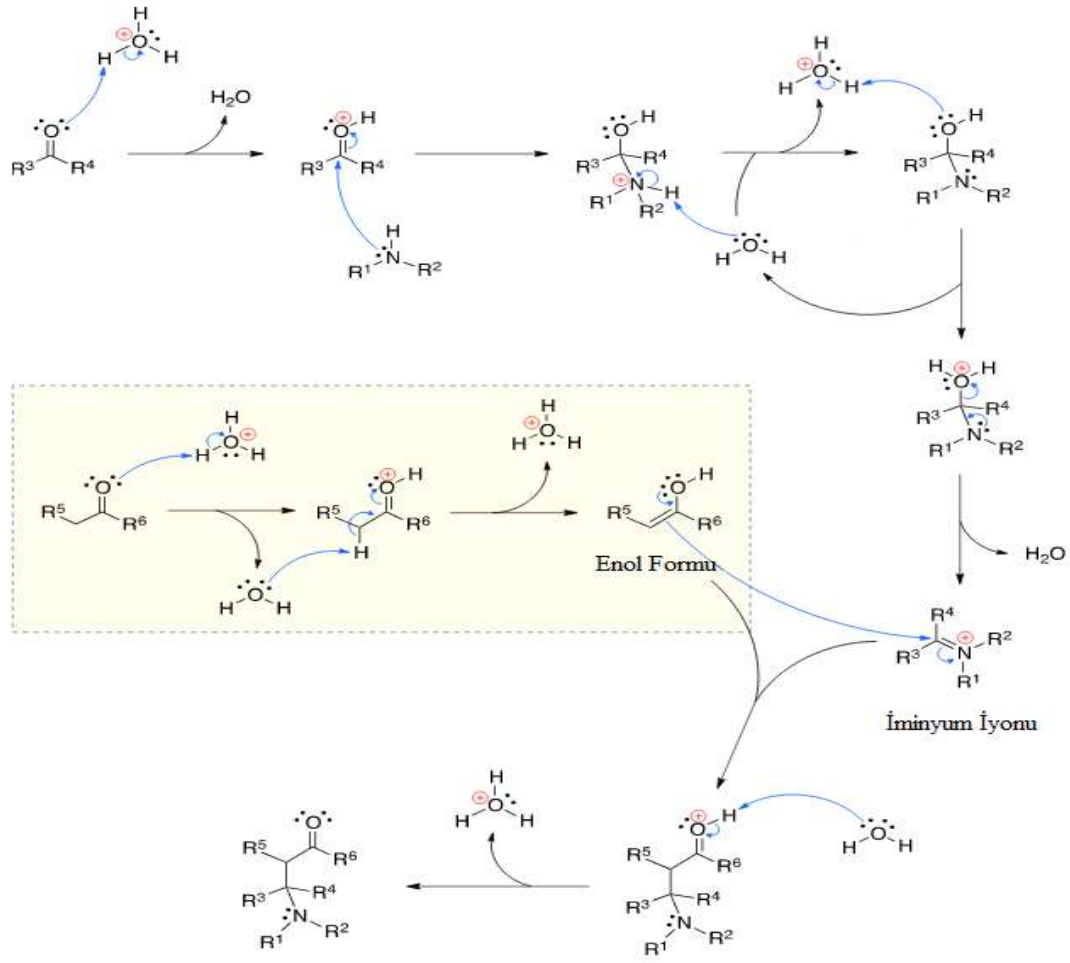
Mannich reaksiyonu formaldehit, bir primer, sekonder amin ya da amonyak ile, bir karbonil grubu yanına bir asidik protonun, amino alkilasyon reaksiyonudur. Nihai ürün, aynı zamanda, bir Mannich Bazı olarak bilinen bir β -amino-karbonil bileşiğidir [42].



Şekil 1.27: Mannich reaksiyonu.

1.6.1 Mannich Reaksiyonun Mekanizması

Mannich reaksiyonun mekanizmasının ilk basamağında asit katalizli olarak bir amin ve formaldehit, iminyum iyonunu oluştururlar. İkinci Basamakta enolize olmuş bir karbonil grubu iminyum iyonuna atak yaparak Mannich bazını oluşturur [41].



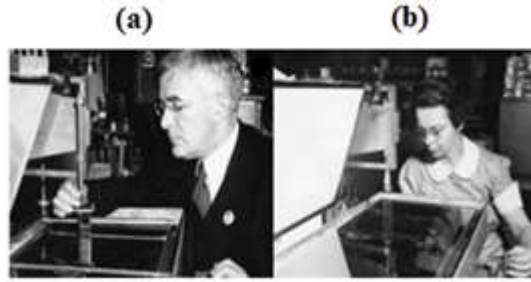
Şekil 1.28: Mannich reaksiyonu mekanizması.

1.7 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği

1.7.1 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Tarihi

Su ile üzerinde yüzen yağ moleküllerinin etkileşimi çok eski zamanlardan beri insanlığın dikkatini çekmektedir. Su yüzeyi üzerindeki yağ damlacıklarının yayılmasının gözlenmesi, Babiller zamanına kadar uzanır. Fakat deneysel anlamda ilk gözlem, Benjamin Franklin'in bir yağ damlasının Clapham suni gölünde yarattığı etkiyi gözlemesi ile başlamış ve yaptığı çalışma 1774 yılında yayınlanmıştır. 19. yüzyılda Agnes Pockels evinin mutfağında yaptığı deneyler sonucunda ilk tek katmanları su-hava arayüzeyine yaymış ve yüzey alan-basınç grafiğini elde etmeyi başarmıştır. Bu çalışma günümüzün modern laboratuvarlarda bilgisayar kontrollü

olarak yapılabilmektedir [45]. Yaklaşık olarak 25 yıl sonra, Lord Rayleigh tek tabakaların davranışlarını incelemiş ve Devaux ve Hardy tarafından hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruk kısmından oluşan amfibik yapıda ki moleküllerin tek tabaka filmleri oluşturduğu rapor edilmiştir. Sıvı-hava ara yüzeyinde amfibik tek tabaka moleküllerin yüzeye transferi ilk olarak Irving Langmuir tarafından sistematik olarak çalışılmış ve yüzey basıncı-alan arasındaki değişimleri dikkate alarak yaptığı araştırmalar sonucu sıvı-hava arayüzeyinde düzenlenmiş moleküllerin silikon, altın, mika gibi yüzeylere transferinin gerçekleştirilebileceğini söylemiştir. Uzun karboksilik asit zincirlerinin çok tabakalı transferi ise ilk olarak Langmuir'in çalışma arkadaşı olana Katherine Blodgett tarafından gerçekleştirilmiş ve bu filmlerin ilk kez katı bir alttaşa biriktirilmesi sağlanmıştır [46]. Sonrasında Langmuir – Blodgett biriktirme tekniği olarak literatüre girmiştir. Bu teknik, amfibik moleküllerin tek katman oluşturacak şekilde su-hava arayüzeyine yayılması özelliğine dayanmaktadır. Günümüzde kullanılan ince film üretim tekniklerinden biri olan Langmuir-Blodgett tekniği, nanometre boyutunda filmlerin üretilebildiği, yüksek teknolojiye sahip organik ultra ince film üretim metotlarının başında gelmektedir [7].



Şekil 1.29: a: Irving LANGMUIR, b: Katherine BLODGETT.

1.7.2 Langmuir-Blodgett Filmlerin Hazırlanış Tekniği

Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri, sıvı yüzeyinde organize olan amfifilik moleküllerin katı bir alttaşa aktarılmasıyla üretilmektedir.

Teknik iki temel adımdan oluşmaktadır;

1. İlk olarak sıvı ara yüzeyinde Langmuir filmleri olarak bilinen tek katman (monolayer) oluşturulmaktadır. Langmuir filmleri sıvı-gaz gibi farklı fazların

ara yüzeyinde amfibik moleküllerin tutunmasıyla oluşturulan tek katmanlardır.

2. İkinci adımda ise ara yüzeyde oluşturulan Langmuir filmleri katı bir alttaşa üzerine alınmaktadır. Sıvı yüzeyinde organize olmuş tek katmanlar katı alttaşın sıvı içerisine belirli bir hız ve yönde daldırılmasıyla tek tabakanın kendiliğinden alttaşa tutunması sağlanır ve alttaş üzerinde tek molekülü bir tek katman oluşturulur.

1.7.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Sentezinde Kullanılan Maddeler

LB ince filmleri su yüzeyinde organize olmuş moleküllerin katı bir alttaşa transferi sonucu elde edilir. Bundan dolayı Langmuir-Blodgett filmi için kullanılacak maddelerin su içerisinde çözünmemesi ve yüzey üzerinde organize edilebilmesi gerekmektedir. Amfibik olarak adlandırılan moleküller hidrofilik (suyu seven) bir baş grup ve hidrofobik (suyu sevmeyen) bir kuyruk grubu bulundurlar bu özellikleri sayesinde suda çözünmezler. Hidrofilik baş grup su molekülleri ile etkileşime girer. Molekülün diğer kısmı olan hidrofobik kuyruk grup ile su molekülleri ise birbirini iterler. Bu yüzden moleküller su yüzeyi üzerine yayılabilmektedirler. Hidrofilik gruplar genellikle -OH veya -NH₂ gibi polar moleküllerden oluşurken hidrofobik grup ise apolar karbon zincirlerinden oluşur. Şekil 1.30'da amfibik bir molekülün en yaygın örneklerinden biri olan stearik asit verilmiştir [47,48].



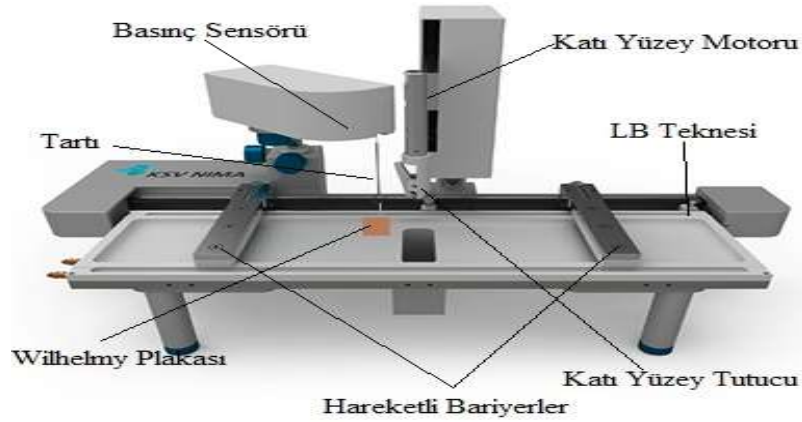
Şekil 1.30: Stearik asit molekülü ve amfibik özelliği.

1.7.4 Langmuir-Blodgett Cihazı

Agnes Pockels, manuel olarak ilk ince film teknesini geliştirmiş ve sıvı-gaz ara yüzeyinde organik moleküller ile ince film üretmiştir [49]. Günümüzde bilgisayar kontrollü olarak kullanılan Langmuir-Blodgett cihazı ve bileşenleri, Şekil 1.31’de gösterilmiştir [7].

Langmuir-Blodgett Cihaz Bileşenleri;

- a) Genellikle teflondan yapılan LB teknesi,
- b) Hareketli bariyerler,
- c) Basınç Ölçer,
- d) Platinden yapılan Wilhelmy plakası,
- e) Dipping (daldırma) mekanizması,
- g) Katı alttaş kısıkaçı.



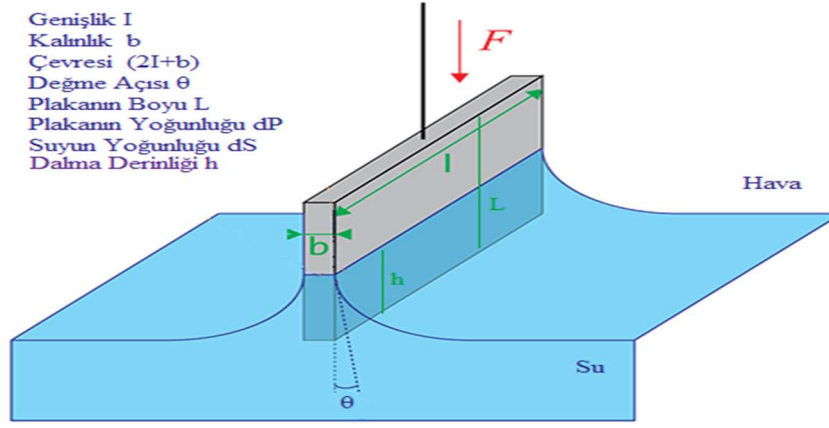
Şekil 1.31: Langmuir-Blodgett cihazı.

Şekil 1.31’de gösterilen hareketli bariyerler bilgisayar kontrolü altında sıvı yüzeyinin alanını azaltıp artırabilmek maksatıyla tasarlanmıştır. Hareketli bariyerler yardımı ile sıvı-gaz ara yüzeyinde ki amfibik moleküller, bariyerin açılıp kapatılması ile kontrol edilebilirler. Sıvı yüzeyinde oluşturulan Langmuir-Blodgett filmin katı yüzeye aktarılması için katı yüzeyin hareketini sağlayan katı yüzey motoru ve katı yüzeyi tutan mekanizma kullanılır. Wilhelmy Plakasının bağlı olduğu basıncı ölçmeye

yarayan hassas terazi yüzey dengesinde ki değişimleri algılayarak sıvı yüzeyindeki amfibik moleküllerin oluşturduğu yüzey geriliminde ki değişimi, basınç değişimi olarak gösterir [7,50]. Langmuir-Blodgett teknesinin yapımında kullanılan yapı malzemesinin toz ve kire karşı inert olması gereklidir. Çünkü; teknede bulunan en ufak kirlilik yüzey geriliminin değişmesine, dolayısıyla katı yüzeye transferin su yüzeyindeki moleküller tam organize edilemeden aktarılmasına neden olur. LB film teknesinin yapımında kir tutmamasından dolayı avantajlı olan teflon yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise en hidrofobik malzemelerden olan politetrafloroetilen (PTFE) LB teknesi yapımında kullanılmaktadır [51].

1.7.5 Wilhemly Plakası ile Yüzey Basıncının Ölçülmesi

Langmuir-Blodgett tekniği kullanılarak organize bir tek tabakanın oluşmasında, basınç gibi parametrelerin belirlenmesinde ve düzenli bir transferin sağlanmasında yüzey gerilimi çok önemlidir. Tek tabakanın katı yüzeye transferi sırasında sıvı-gaz arayüzeyinde kurulmuş olan denge kaybolur. Denge değişimini belirlemek için, ultra saf suyun yüzey gerilimi (γ_0) ile tek katmanı içeren çözeltinin yüzey gerilimi (γ) arasındaki fark kullanılır. Bu değişim yüzey basıncı (π) olarak tanımlanır. Yüzeye yayılan molekülün yoğunluğu ile doğru orantılı bir parametredir. Bu durumda yüzey gerilimi, yüzey basıncı kullanılarak anlaşılırken, Yüzey basıncı Wilhelmy Plakası ile ölçülür [52]. Şekil 1.32’de gösterilen Wilhelmy Plakası kullanılarak tek katmanın da bulunduğu su-hava arayüzeyinde asılmış olan plaka üzerindeki aşağı yönlü kuvvet ölçülür. Ölçülen bu kuvvet biline plaka boyutları kullanılarak ile yüzey gerilimine çevrilir. Tek katmanın yüzeye eklenmesi sonucunda yüzey geriliminde farklılaşma olmaktadır. Bu farklılıkta yüzey basıncı (π) olarak alınmaktadır.



Şekil 1.32: Wilhelmy Plakası ile yüzey basıncının ölçülmesi.

Su yüzeyinde herhangi bir tek tabaka yokken plakaya etki eden aşağı yönlü net kuvvetin; yer çekimi kuvveti, suyun yüzey gerilimi ve suyun kaldırma kuvvetlerinin bileşimi olduğu görülmektedir.

Su yüzeyinde herhangi bir tek tabaka yokken plaka üzerindeki düşey yönlü net kuvvet formülize edilirse;

$$F = (dP \cdot L \cdot I \cdot b) \cdot g - (dS \cdot h \cdot I \cdot b)g + 2(I + b) \cdot \gamma \cdot \cos\theta \quad (1.1)$$

Eşitlik (1.1) elde edilir. Bu eşitlikte γ , suya ait yüzey gerilimini; θ , su ile Wilhelmy Plakası arasındaki temas açısını; ve g , yerçekimi ivmesini ifade etmektedir.

İlk ölçüm alınmadan önce basınç değeri sıfırlanarak eşitlikten (1.1)'de görülen edilen ağırlık terimi sıfırlanır. Plakanın aynı seviyede sabit tutulması ile kaldırma kuvveti eşitlikten silinir. Arafaz sıvısı plakayı tamamen ıslattığında, platin plaka ile sıvının birbirleri ile temas açısı 0° 'dir. Bu da Eşitli (1.1)'de yer alan $\cos\theta$ değerini 1 yapar ve eşitlik,

$$F = 2 \cdot (I + b) \cdot \gamma \quad (1.2)$$

Şeklinde ifade edilir.

Tekkatmanlar yüzeye yayıldığında yüzey geriliminde oluşan değişim ($\Delta\gamma$), plaka üzerindeki net kuvveti değiştirir. (ΔF).

Bu durumda eşitlik ise,

$$\Delta F = 2 \cdot \Delta\gamma \cdot (b + I) \quad (1.3)$$

Olarak yazılır. Burada; b, plakanın kalınlığı ve I, plakanın genişliğidir. $\Delta\gamma$ ise;

$$\Delta\gamma = \gamma^l - \gamma \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

γ^l : Saf suya ait 20 °C'deki yüzey gerilimidir.

γ : Saf su yüzeyinde oluşturulan tek katman nedeniyle ortaya çıkan yüzey gerilimidir.

Plakanın kalınlığı genişliği yanında çok çok küçük olduğundan kalınlık ihmal edilirse (1.3) ile ifade edilen eşitlik,

$$\Delta F = 2. (I). \Delta\gamma \quad (1.5)$$

yada,

$$\Delta\gamma = \Delta F / 2. I \quad (1.6)$$

şeklinde ifade edilir. $\Delta\gamma$ yüzey gerilimi arasında tek tabakanın ilavesinden sonraki farkı ifade ettiğinden, bu nicelik yüzey basıncıdır ($\Delta\gamma = \Pi$) ve ifade,

$$\pi = \Delta F / 2. w \quad (1.7)$$

şeklinde yazılır [54].

1.7.6 Langmuir-Blodgett Film Üretimi

Son derece hassas aşamalardan oluşan Langmuir-Blodgett filmlerin transferi oldukça dikkatli çalışılması gereken bir süreçtir. LB film üretimi aşamalar halinde;

- a) Cihazın temizlik aşamaları,
- b) Tek tabaka oluşturan molekülün sıvı yüzeyine yayılması,
- c) Tek tabakanın sıkıştırılması ve basınç – alan izotermi,
- d) Alan – zaman, basınç – zaman eğrileri,
- e) Langmuir-Blodgett filmlerin transferi.

şeklinde sıralanabilir.

1.7.6.1 Cihazın Temizlik Aşamaları

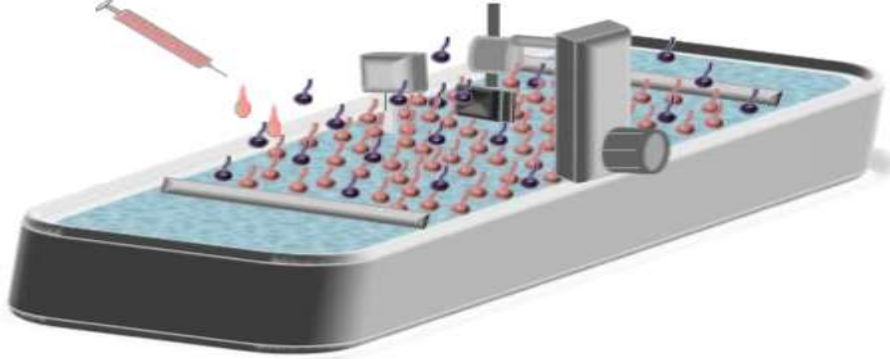
Langmuir-Blodgett filmlerinin oluşturulması sırasında su-hava ara yüzeyinde organize olmuş tek tabaka moleküllerinin yönelimini ve yapısını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; sıcaklık, titreşim, ortamdaki tozlar ve temizliktir. Stabil bir ince film üretmek amacıyla Langmuir-Blodgett film teknesi ve etrafında önlemler alınmalı ve daha sonra ince film oluşum basamaklarına geçilmelidir.

Tek katman oluşumu sıra en küçük safsızlıklar tek tabakaların su-hava ara yüzeyinde organize olmasını engelleyerek filmin kararlı olmasını engellemektedirler. Bu yüzden LB filmleri hazırlamadan önce çalışılacak ortamın ve kullanılacak malzemelerin tamamının temizliği çok önemlidir. LB teknesinde kirliliğe neden olan en önemli madde arafaz sıvısı olan sudur. Sudaki kirlilik, yabancı maddeler ve iyonlardan kaynaklanabilir. Bu nedenle Langmuir-Blodgett film üretiminde ultra saf su kullanması zorunluluktur. Hava da çalışma ortamında kirlilik oluşturabilir. Hava kaynaklı kirliliğin giderilmesi amacıyla mika ya da cam gibi saydam bir malzemeden yapılmış kapalı bir kutuya Langmuir-Blodgett ince film cihazı yerleştirilerek film transfer gerçekleştirilmektedir [47]. LB film teknesinin, bariyerlerin ve katı yüzeyin temizliği de çok önemlidir. Katı yüzey temizliği kullanılan malzemeye göre değişkenlik göstermektedir. Katı yüzey temizlendikten sonra durularak basınçlı azot gazı ile kurutulur. LB teknesi ve bariyerlerin temizliği ise etanol ve ultra saf su ile yıkanarak yapılır. Teknede bulunan ara faz her değiştirildiğinde temizlik işleminin tekrar yapılması gerekir. LB film teknesine arafaz sıvısı yüklendikten sonra sıvı yüzeyinde herhangi bir kirlilik kalmaması amacıyla sıvı yüzeyi aspiratör sistemi ile süpürülerek alınır. Bariyerler sıkıştırılarak Wilhelmy Plakasının'da herhangi bir basınç değişimi olup olmadığına bakılarak yüzeyde kirlilik kalmadığı kontrol edilir ve bu aşamadan sonra tek tabaka oluşturma basamağına geçilir.

1.7.6.2 Tek Tabaka Oluşturan Molekülün Sıvı Yüzeyine Yayılması

Teknenin saf suyla doldurulup yüzeyindeki olası kirliliklerin temizlenmesinin ardından sıvı üzerine yayılacak amfibik molekül belirli bir konsantrasyonda ve suyla karışmayan bir çözücüde çözülür. Genellikle çözücü olarak hem çok kolay uçuşması hem de suyla karışmaması nedeniyle kloroform tercih edilir. Şekil 1.33'de

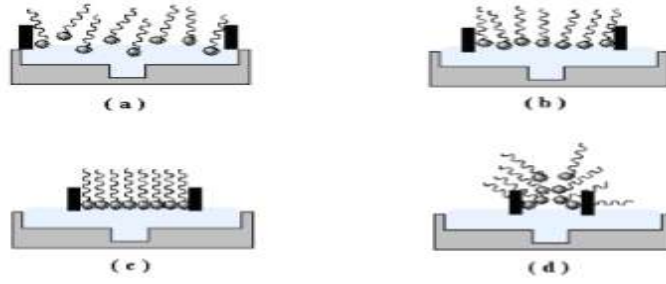
görüldüğü gibi amfibik molekülü içeren çözelti bir mikro enjektör yardımıyla bariyerlerin arasına damlatılır ve bu aşamadan sonra çözücü moleküllerinin ortamdan uzaklaşması için 15 dakika kadar beklenir.



Şekil 1.33: LB film maddesinin su yüzeyine serpilmesi ve çözücünün uzaklaşması.

1.7.6.3 Tek Tabakanın Sıkıştırılması ve Basınç – Alan İzotermi

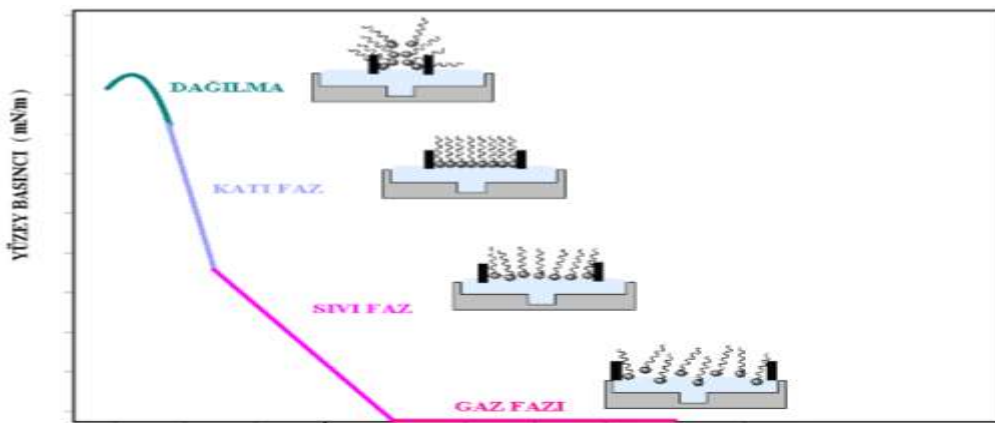
Moleküller arası etkileşimin en az olduğu ve molekül başına düşen alanın en büyük olduğu yani en düzensiz durum LB film maddesinin yüzeye yeni serildiği ve bariyerlerin tamamen açık olduğu durumdur. Şekil 1.34 (a)'da gösterildiği gibi düzensizliği belirtmek amacıyla bu faz, gaz fazı olarak adlandırılır. Bariyerler: yavaş yavaş kapanmaya başladığı durumda moleküller arası etkileşim artarken molekül başına düşen alan azalır ve Wilhelmy Plakası'na moleküller tarafından basınç yapılmaya başlar. Şekil 1.34 (b)'de gösterildiği gibi moleküllerin bu durumda yarı düzenli şekilde bulunmasından dolayı sıvı faz olarak adlandırılır. Bariyerler kapatılmaya devam edildiğinde moleküller birbirine iyice yaklaşır, yüzey basıncı çok hızlı bir şekilde artarken yüzey alanının sabit kalması su yüzeyinde ince ve düzenli bir katmanın oluştuğunu gösterir. Şekil 1.34 (c)'de gösterildiği gibi bu durumda moleküller en düzenli haldedir, bundan dolayı bu durum katı faz olarak adlandırılır. Bu aşamadan sonra bariyerler kapatılmaya devam edilirse moleküller üst üste binerek dağılır Şekil 1.34 (d)'de gösterildiği gibi bu durum, dağılma fazı olarak adlandırılır.



Şekil 1.34: Bariyer konumu ve moleküllerin su yüzeyindeki davranışları

(a) Gaz fazı, (b) Sıvı faz, (c) Katı faz ve (d) Dağılma fazı.

Langmuir-Blodgett filmler moleküllerin en organize olduğu katı faz olarak bilinen en kararlı basınç aralığında üretilmelidir. Çünkü bu aralıkta, basınçta hızlı bir yükseliş görülürken, yüzey alanı sabit kalmaktadır. Bu durum moleküllerin sıvı-gaz ara yüzeyinde son derece düzenli bir yapıda olduklarını gösterir ve kararlı filmlerin oluşturulmasını sağlar. LB cihazından bilgisayara aktarılan verilerle yüzey basıncına karşılık yüzey alanı grafik edilerek katı faz aralığındaki basınç belirlenir ve bu basınç değerinde film transferine geçilir. Şekil 1.35’de verilen izoterm grafiklerinden tabakaların en kararlı pozisyonlarında yüzeye tutunması için gereken basınç değeri belirlenmektedir. Bu basınç değerine hedef basıncı (II) denir ve tek tabakaları alttaş yüzeyine transferini en düzenli şekilde gerçekleştirecek en iyi basınç değeridir. Aynı konsantrasyonda farklı moleküller için katı faz basıncı farklılık göstermektedir. Bu yüzden her molekül için belirlenmesi zorun bir parametredir.



Şekil 1.35: Yüzey basıncı-alan izotermi ve faz geçişleri.

İzoterm grafiği yardımıyla molekül başına düşen alan hesaplanabilmektedir. Bunun için kullanılan eşitlik, (1.8) ile verilmiştir.

$$\alpha = \frac{A.M_w}{c.V.N_A} \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte molekül başına düşen alan, α ; su yüzey alanı, A; kullanılan maddenin molekül ağırlığı, M_w ; çözelti konsantrasyonu, c; avagadro sayısı, N_A ; ve su yüzeyi üzerine serpilmiş çözeltinin hacmi, V ile gösterilmektedir.

1.7.6.4 Alan – Zaman, Basınç – Zaman Eğrileri

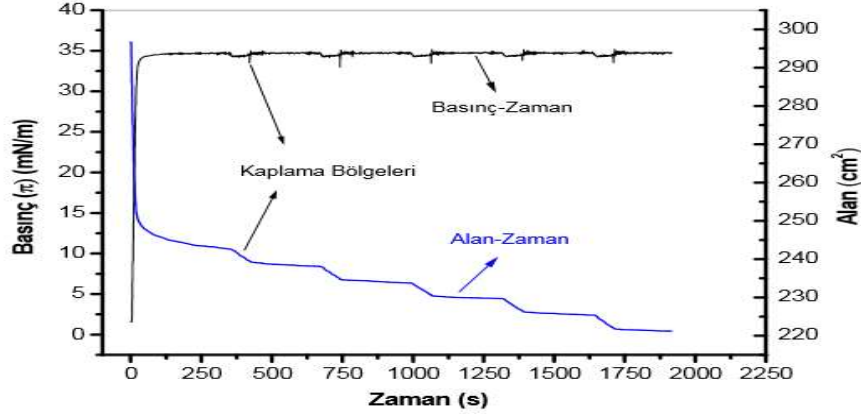
Langmuir-Blodgett filmi hazırlandıktan sonra, yüzey kaplamanın ne kadar başarılı olduğunu anlamak için, bariyerlerin belirlediği alandaki azalma miktarı ile tek tabaka transferi gerçekleştirilmiş olan alt taşın yüzey alanı kıyaslanır. Bu iki alan değerinin birbirine bölümü ile transfer oranı elde edilir. Bu oran Langmuir-Blodgett filminin ne oranda kaplandığını gösteririr [55].

$$\text{Transfer oranı} = \frac{\text{Hedef Basıncıta Arafazdan Alınan Tek Tabaka Alanı}}{\text{Katı Yüzeyin Alanı}} \quad (1.9)$$

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (1.10)$$

Transfer oranı 0 ile 1 arasında değer almaktadır. Hiç transferin olmadığı durumda transfer oranı 0 ve molekülün katı yüzeye tamamen transfer olduğu durumda transfer oranı 1 olmaktadır. Langmuir-Blodgett filmleri için iyi bir transfer işlemi transfer oranının 0,9 ile 1 arasında olduğu kabul edilir [47].

LB film transferi aşamasında önemli bir diğer nokta da arayüzde hedef basınçta sabit olarak tutulan tek katmanın kararlılığı ve homojenliğidir. Bu kararlılığın kontrol için kullanılan en iyi teknik, bariyerin sınırladığı tekne alanının zamana karşı değişimini gözlemektir. Bu değişim, tekkatmanın kararlılığı hakkında bize fikir verecektir. Eğer zamanla alanda bir değişim gözlenmiyorsa tekkatman arafaz sıvısı üzerinde kararlı kalıyor diyebiliriz. Kaplama sırasında bariyerin sınırladığı alanın zamana karşı değişimini gösteren grafik, Şekil 1.36'da verilmiştir.



Şekil 1.36: LB film kaplama esnasında alan – zaman ve basınç – zaman değişimi.

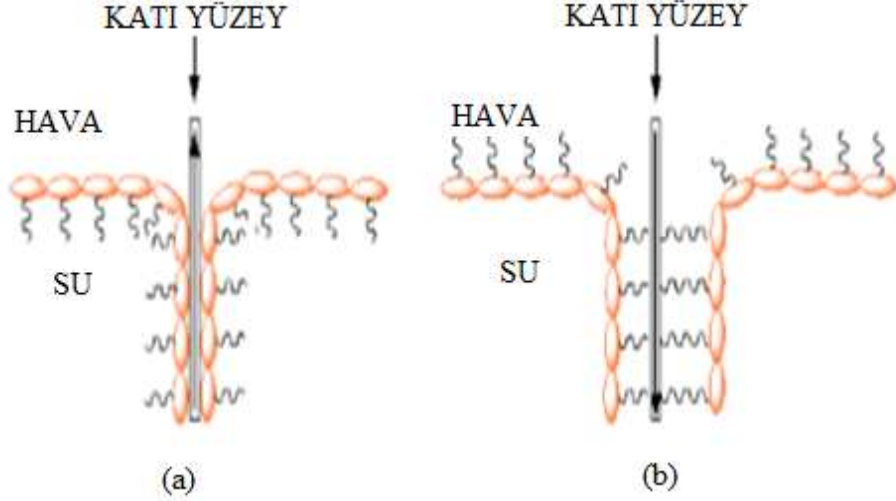
Bu değişimde, alan-zaman eğrisinin dik olarak azaldığı zaman aralıklarında kaplama gerçekleşmektedir.

1.7.6.5 LB Filmlerin Transferi

1.7.6.5.1 Tek Katman LB Filmlerin Transferi

Langmuir-Blodgett ince filmleri, su yüzeyi üzerinde organize olan amfibik moleküllerin düzenli bir yapıda katı yüzeye (cam, kuartz kristal, ...) transfer edilmesi ilkesine dayanır.

Su üzerine yayılmış katmanlar izoterm grafiğinden belirlenen katı faz aralığındaki basınç değeri kullanılarak katı bir yüzeye aktarılır. Genel olarak kullanılan transfer yöntemi katı yüzeyin dikey olarak Şekil 1.37'deki gibi aşağı veya yukarı yönlü hareketi ile gerçekleştirilir. Katı yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özellik göstermesine göre hareket yönü değişmektedir. Hidrofilik bir yüzeye transfer işlemi sırasında organik molekülün hidrofil baş grubu katı yüzeye tutunur. Hidrofobik yüzeye transfer işleminde ise organik molekülün hidrofobik kuyruk kısmı katı yüzeye tutunur. Şekil 1.37'de hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerin hareketi gösterilmektedir.



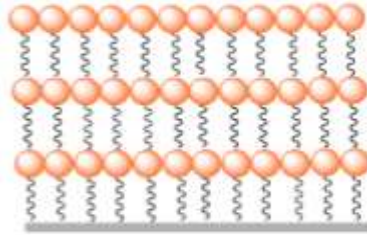
Şekil 1.37: (a) Hidrofilik katı yüzey hareketi, (b) hidrofobik katı yüzey hareketi.

1.7.6.5.2 Çok Katmanlı LB Film Üretimi ve Türleri

Çok katmanlı LB filmlerin üretimi tıpkı tek katmanlı LB filmler gibidir. Çok katmanlı filmlerin üretiminden katı yüzey birden çok defa aşağı ve yukarı yönlü hareketle katı yüzeyinin birden fazla katmanla kaplanmasını sağlar. Böylece çok tabakalı simetrik veya asimetrik LB filmler elde edilir. Katı yüzeyin hidrofilik ve hidrofobik oluşu moleküllerin farklı şekilde transfer olmasına neden olur. Bu şekilde üretilen film türleri; değişken tabakalı, Y, X ve Z tipi olmak üzere dört çeşitten oluşur. Bu film türlerinden X,Y ve Z tiplerinde aynı madde farklı yüzeylere transfer edilirken değişken tabakalı ince filmlerde iki farklı madde kullanılır.

X-tipi LB film üretimi

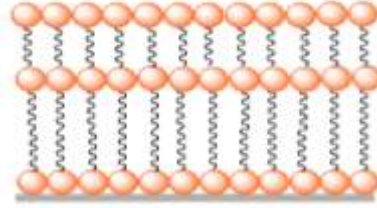
Katı yüzey hidrofobik olmalıdır. Katı yüzeyin hareketinin her seferinde yukarıdan aşağıya doğru olması gerekmektedir. (Şekil 1.38).



Şekil 1.38: X-tipi LB film.

Y-tipi LB film üretimi

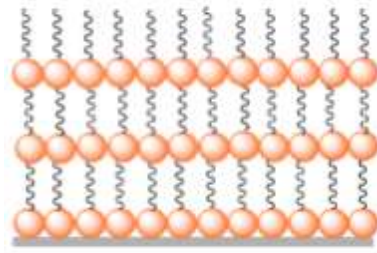
Katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzeyin hareketinin sırasıyla aşağıdan yukarıya ve daha sonra yukarıdan aşağıya doğru olması gerekmektedir (Şekil 1.39).



Şekil 1.39: Y-tipi LB film.

Z-tipi LB film üretimi

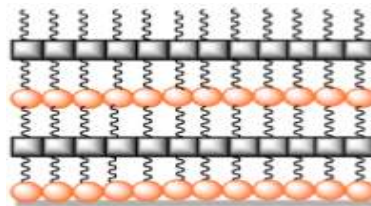
Katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzeyin hareketinin her seferinde aşağıdan yukarıya doğru olması gerekmektedir (Şekil 1.40).



Şekil 1.40: Z-tipi LB film.

Değişken tabakalı LB film tipinin üretimi

Değişken tabakalı film tipinin transferi için iki farklı amfibik molekül kullanılır. Önce ilk madde yukarıdan aşağı doğru hareketle yüzeye transfer edilir. Daha sonra ikinci madde bu katı yüzey üzerine yukarıdan aşağıya hareketle transfer edilir.(Şekil 1.41).



Şekil 1.41: Değişken tabakalı LB film.

1.7.7 Langmuir – Blodgett (LB) Filmler

Su yüzeyinde organize olan amfibik organik moleküllerin, yüzey dengesi sağlandıktan sonra katı bir yüzey üzerine transfer edilmesiyle oluşturulan filmlere Langmuir – Blodgett filmler denmektedir. Yüksek teknoloji kullanılan organik ince film üretim metodu olan bu teknik nanometre mertebesinde filmlerin üretiminde kullanılmakta, katmanlar halinde tekrar eden yapısı ve yüksek homojenlik ile bilimsel araştırmalar ve teknolojik uygulamalarda daha da önem kazanmaktadır [43]. Tablo 1.1’de bu filmlere ait fiziksel özellikler ve bu özelliklere ilişkin bazı kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 1.1: Langmuir-Blodgett filmlerin fiziksel özelliklerine göre bazı kullanım alanları [44].

Langmuir-Blodgett Filmlerin Özelliği	Kullanım Alanı	Kaynaklar
Piezoelektrik	Stres Algılama Devreleri, Dönüştürgenler, Biyolojik Sensörler	[7]
Dalga Kılavuzları	Telekomünikasyon	[4,5]
Piroelektrik	Termal Dedektörler, IR Dedektörleri	[2]
Fotoluminesans Elektrolüminesans	Organik LED’ler Sıvı Kristal Göstergeler	[7]
Işığa Duyarlılık	Optik hafızalar	[6]
Yağlama (Lubrication)	Bir moleküler tek-katman sürtünmeyi ciddi anlamda azaltabilir.	[4]
İletkenlik	Mikro-elektronik devreler arası bağlantı sağlama	[4,5]
Moleküler algılama	Gaz sensörleri	[2]

1.8 Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemi, bir maddenin kimyasal özellikleri hakkında bilginin, sıcaklık programı kontrolünde, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir reaksiyonda tutulan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri içeren tekniklerin genelidir. Bu yöntemler sanayide polimerler, alaşımlar ve metaller gibi birçok ürünün incelenmesinde çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu başlık altında yalnızca termogravimetrik analiz yöntemine (TG) değinilmiştir [56].

1.8.1 Termogravimetrik Analiz Yöntemi (TG)

Termogravimetri, inert atmosfer altında katı bir örneğin sabit sıcaklık artışı ile ısıtılması sonucu ağırlık değişiminin sürekli belirlendiği bir tekniktir. Oluşan kütle değişiminin; sıcaklık, zaman veya her ikisine bağlı olarak çizilen eğrisi, örneğin ve kaybedilen kütlenin bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi verir. Örnek kütlelerinin, zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiğine termogram adı verilir [56].

Bu yöntemde kullanılan örneğin kütlelerinin sıcaklıkla değişmesi gerekir. Bu yüzden TG buharlaşma, bozunma, süblimleşme, desorpsiyon gibi fiziksel özelliklerle sınırlandırılır [57].

Termogravimetri için kullanılan cihazlar başlıca 4 bileşenden oluşur. Bunlar;

- 1) Yüksek duyarlılıkta bir analitik terazi,
- 2) Fırın,
- 3) Düzenli bir inert gaz sağlayan sistem,
- 4) Cihazın kontrolü ve verilerin değerlendirilmesi için bilgisayardır.

Şekil 1.42’de örnek bir termogravimetrik analiz cihazı verilmiştir.

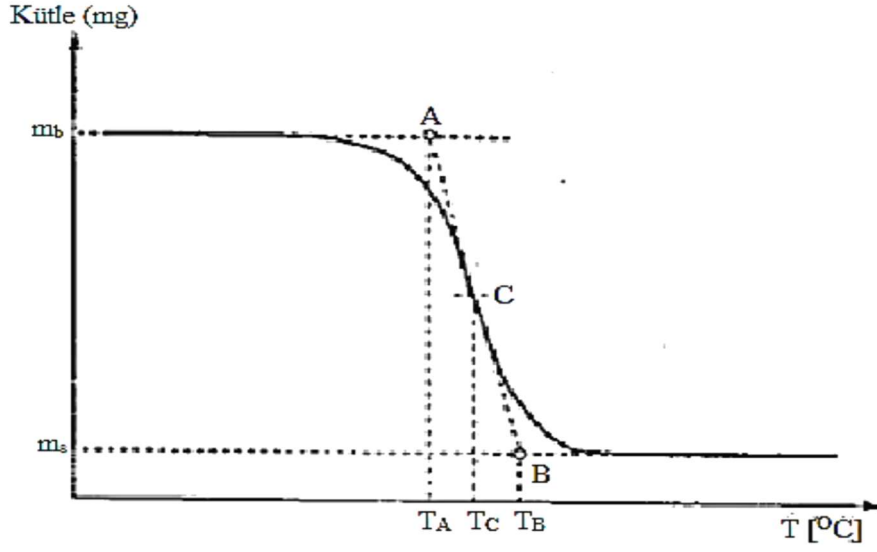


Şekil 1.42: Termogravimetrik analiz cihazı.

1.8.1.1 Numunenin Analizi

Termogravimetrik analizde, öncelikle analiz edilecek bileşiğin konulacağı bir platin, seramik veya alümina krozenin darası cihazın fırınının içinde bulunan hassas terazide alınır. Daha sonra kullanılacak küvetin içerisine numune eklenerek tartıya yerleştirilir. Fırın kapatılarak hassas terazi yardımıyla sistem dengeye getirilir. İntert gaz akışı sağlanarak numunenin sabit veya doğrusal bir ısıtma hızında analiz

gerçekleştirilir. Sıcaklık ve kütle değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem vasıtasıyla termogramlar (Şekil 1.43) elde edilir [57].



Şekil 1.43: Tek basamaklı kütle kaybını gösteren termogram.

Şekil 1.43’de;

A (başlangıç noktası): Termogramın maksimum eğimine çizilen teğet ile kütle azalmasının başlangıcının kesişimi.

B (bitiş noktası): Termogramın maksimum eğimine çizilen teğet ile kütle azalmasının bitişinin kesişimi.

C (merkez noktası): Termogramın maksimum eğiminin orta noktası.

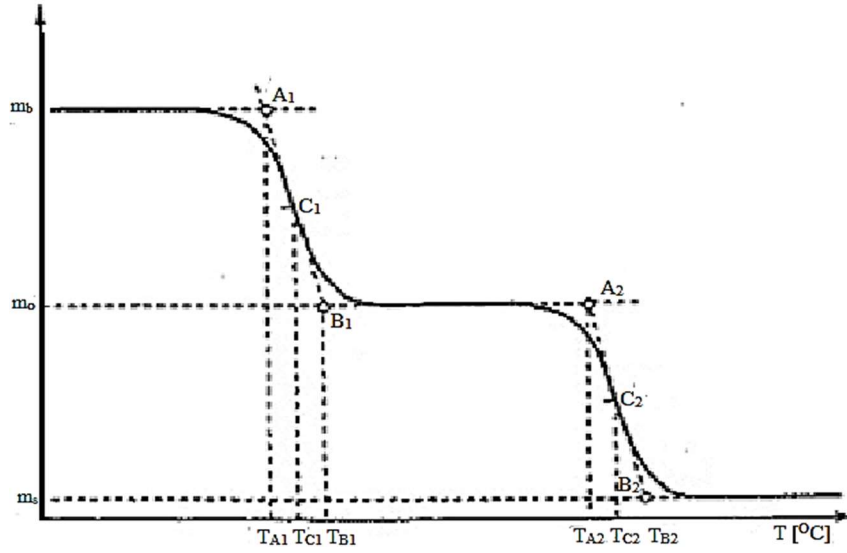
T_A : Kütle kaybının başladığı sıcaklık noktası.

T_B : Kütle kaybının sonlandığı sıcaklık noktası.

T_C : Maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık.

m_b (başlangıç kütlesi): Isınma öncesi kütle.

m_s (bitiş kütlesi): Son sıcaklığa ulaşma sonrası kütle.



Şekil 1.44: İki basamaklı kütle kaybı termogramı.

Şekil 1.44'de;

$$M_{L1} = \frac{m_b - m_o}{m_s} \times 100 [\%] \quad (1.11)$$

$$M_{L2} = \frac{m_o - m_s}{m_s} \times 100 [\%] \quad (1.12)$$

M_{L1} (birinci kütle kaybı) ve M_{L2} (ikinci kütle kaybı), (1.11) ve (1.12) denklemleriyle hesaplanır.

1.8.2 Termogravimetrik Analizi Etkileyen Faktörler

Termogravimetrik analizi etkileyen faktörler dört basamakta sıralanabilir. Bunlar;

- 1) Isıtma hızı,
- 2) Fırın atmosferi,
- 3) Numune krozesi,
- 4) Numunenin fiziksel özellikleri.

1.8.2.1 Isıtma Hızının Analize Etkisi

Yapılan araştırmalara göre, ısıtma hızının yüksek olması, kütle kaybının başladığı sıcaklığın, bitiş sıcaklığının ve maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık aralığının daha büyük değerlerde çıkmasına neden olmaktadır [58].

1.8.2.2 Fırın Atmosferinin Analize Etkisi

Termogravimetrik analiz yapılırken fırın atmosferi için çoğunlukla inert gaz tercih edilsede hava veya reaktif gazda kullanılabilir. Eğer fırın atmosferinde inert bir gaz tercih edilirse, ısıtma sonucu ortamda oluşan gazlar kolayca uzaklaştırılır ve kolay soğuma sağlanır. Reaktif bir gazın kullanılması, analiz edilen madde ve ısıtma sonucu oluşan buharlarla etkileşebilmesi nedeniyle termogramda farklılık ortaya çıkarmaktadır [58].

Isıtma sonucu ortaya çıkan ürünlerin fırın atmosferinde kalması, fırının içerisinde ki kısmi basıncın artırmasına neden olacağından sonraki parçalanmaların daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına neden olur. Bu yüzden fırın atmosferi, devamlı olarak inert bir gazla temizlenir. Bunun sonucu parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [58].

1.8.2.3 Numune Krozesinin Analize Etkisi

Numune krozesinin (şekil 1.45) termogravimetrik analiz üzerinde birden çok etkisi bulunmaktadır.



şekil 1.45: Aliminyum kroze rneği.

Krozelerin analize etkileri arasında;

- 1) Kroze, madde ile tepkimeye girebilir ve termogramı değerleştirebilir,

- 2) Kroze, ısıtma sonucu ortaya çıkan gazlardan bazılarını absorplayabilir,
- 3) Seçilen kroze yüksek sıcaklıklarda bozulabilir,

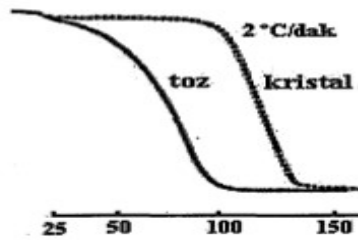
sayılabilir. Bu etkilerin gerçekleştiği tekrarlanamayan kütle kayıplarından anlaşılabilir [58].

1.8.2.4 Numunenin Fiziksel Özellikleri

Termogravimetrik analizlerde dikkat edilecek en önemli faktörlerden birisi de, seçilen örnek miktarıdır. Termal iletkenliği düşük olan numune ile çalışılırken, krozeeye verilen ısı enerjisinin iletimi zor olmakta ve meydana gelen bazı olaylar kaydedilememektedir [58].

Numunenin miktarı ve parça büyüklüğü krozede farklı ısınmalara neden olur. Büyük numune parçalarının dış kısımları ısınırken, iç kısımları daha yavaş ısınır, dolayısıyla bozunma dıştan içe doğru gerçekleşir, buda termal parçalanma aralığını büyütür. Küçük parçacıklar, bu sorunun oluşmasını engeller [58].

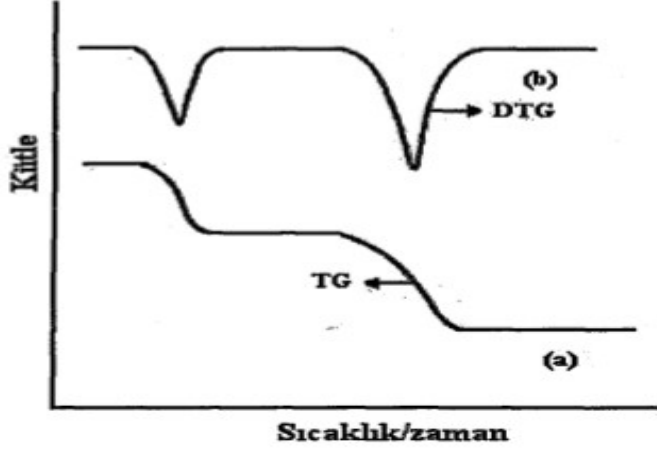
Bütün parametrelerin aynı olduğu toz ve kristal haldeki $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ örneğinin termogravimetrik analizi sonucu elde edilen termogram, Şekil 1.46'da verilmiştir. Kristal örneğin dehidrasyon reaksiyonu, toz örneğe göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir [59,60].



Şekil 1.46: Numune boyutunun termograma etkisi.

Termogramlara alternatif olarak, termogramların birinci türeviden zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu termogramlara Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG) eğrileri adı verilir. Termogravimetrik analiz ölçümü sonunda kütle ya da % kütle, zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği elde edilir. DTG eğrilerinde, kütle kaybı değişim hızı (dm/dt), zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu

olarak verilir. Kütlenin değişimi, termogramlarda basamak şeklinde gözükürken DTG eğrilerinde bir uç nokta şeklinde oluşur. (şekil 1.47) [61]. DTG eğrilerindeki pikin uç noktası, kütlenin değişim hızının en yüksek olduğu zaman ve sıcaklığı vermektedir [59,60].



şekil 1.47: TG ve DTG eğrileri.

1.8.3 Kinetik Modeller

Termogravimetrik analiz yöntemi ile katı numunelerin kinetik parametrelerinin belirlenmesinde birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla, Arrhenius, Kissinger, Friedman, Flynn-Wall Ozawa, Coats-Redfern ve Kissinger-Akahira-Sunose gibi çeşitli kinetik modeller kullanılabilir. Bu tez çalışmasında Kissinger kinetik modeli kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

1.8.3.1 Arrhenius Metodu

İzotermal olmayan şartlarda bir katının ısı ile bozunması sırasında madde yapısındaki uçucu maddeler gaz halinde ortamdan uzaklaşırken geriye eşitlik (1.13)'deki örnek reaksiyonda gösterildiği gibi numunenin yapısına bağlı olarak bir miktar da katı kalır [62].



Katı hal reaksiyon kinetiği eşitlik (1.14)'de verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (1.14)$$

Dönüşüm fonksiyonu olarak bilinen x, eşitlik (1.15)'de gösterilmiştir.

$$x = \frac{m_b - m_t}{m_b - m_s} \quad (1.15)$$

Eşitlik (1.15)'de;

m_b : numunenin başlangıçtaki kütlesi, (mg)

m_t : numunenin t anındaki kütlesi, (mg)

m_s : örneğin piroliz sonrasındaki kütlesi, (mg)

Reaksiyonun hız sabitinin sıcaklık ile ilişkisi, $k(T)$, Arrhenius eşitliği ile ifade edilir (1.16).

$$k(T) = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (1.16)$$

Eşitlik (1.16)'da;

Ea : aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)

T : sıcaklık, (K)

R : gaz sabiti (8,314), (J/mol.K)

A : frekans faktörü (Arrhenius sabiti), (1/dk)

(1.16) denklemini eşitlik (1.14)'de yerine konulursa, (1.17) eşitliği elde edilir.

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} * f(x) \quad (1.17)$$

Katı hal reaksiyonları için $f(x)$, n. dereceden reaksiyonlar için eşitlik (1.18)'de gösterilmiştir [63].

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (1.18)$$

Buradan, (1.18) denklemini eşitlik (1.17)'de yerine konulursa (1.19) eşitliği elde edilir.

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} * (1 - x)^n \quad (1.19)$$

Sabit ısıtma hızı, β için eşitlik (1.20) kullanılabilir.

$$\beta = \frac{dx}{dT} = \frac{dx}{dt} * \frac{dt}{dT} \quad (1.20)$$

$\frac{dx}{dT}$ İfadesi izotermal olmayan reaksiyon hızı ifadesidir. (1.20)'deki denklem (1.19)'de yerine konursa (1.21) eşitliği elde edilir.

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} * (1-x)^n \quad (1.21)$$

Eşitlik (1.21)'in lineerleştirilir ve yeniden düzenlenirse (1.22) elde edilir.

$$\ln\left(\frac{dx}{dT}\right) - n \ln(1-x) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (1.22)$$

Reaksiyonların birinci merteye olduğu varsayılmıştır [64]. Eşitlik (1.22)'de $1/T$ 'ye karşı $\ln(dx/dT) - n \ln(1-x)$ grafik edilerek eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi ($-Ea/R$) ve kayma değerinden frekans faktörü hesaplanır ($\ln(A/B)$).

1.8.3.2 Kissinger Modeli

Bozunma sürecinin aktivasyon enerjisi, Kissinger modeli ile belirlenebilir. Eşitlik (1.23)'de verilen Kissinger denklemi kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln(\beta/T^2)$ grafik edilir. Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. $\ln(\beta/T^2)$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = -\frac{Ea}{RT} + \left[\ln \frac{AR}{Ea} + \ln(n(1-x)^{n-1}) \right] \quad (1.23)$$

Eşitlik (1.23)'de β , ısıtma hızı; ve T , maksimum bozunmanın olduğu sıcaklıktır [65].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentezlerde kullanılan çözücüler Aldrich firmasından ticari olarak alınmış ve uygun kurutma ve saflaştırma basamaklarından sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

p-toluidin, 3-hidroksibenzaldehit, 4-tert-bütilfenol, 4-hidroksikumarin, piperidin, paraformaldehit, 1-bromododekan, 1-bromooktan, 1-bromodekan ve potasyum karbonat Aldrich ve Fluka firmalarından analitik saflıkta alınmış ekstra bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

Tuz eldesinde kullanılan $HCl_{(g)}$, Aldrich firmasından temin edilen %37'lik HCl ve %99'luk H_2SO_4 kullanılarak elde edilmiştir.

2.2 Kullanılan Cihazlar ve Aletler

2.2.1 Langmuir-Blodgett Cihazı

Tez çalışması boyunca maddelerin izoterm grafikleri ve cam yüzeylerin kaplanması KSV Nima modeli Langmuir-Blodgett cihazı ile yapılmıştır.

2.2.2 Infrared Spektrofotometresi

Cam yüzeyi üzerindeki Langmuir-Blodgett filmlerinin ve sentezlenen moleküllerin İnfrared Spektroskopisi Perkin Elmer, spektrum 100 cihazı ile alınmıştır.

2.2.3 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Bir yüzeyin topografisini angstrom (\AA) mertebesinde 100 mikrona (μ) kadar moleküler düzeyde görüntülemesi amacıyla kullanılır. Cihaz çok hassas kuvvete karşı duyarlı bir iğnenin, yüzey ile arasındaki elektrostatik, Van der Waals, sürtünme ve magnetik kuvvetlerle etkileşmesi sonucu küçük hareketler yapar. İğne üzerinde oluşan hareket lazer yardımıyla detektöre iletilir ve böylece yüzeyin 3 boyutlu görüntüleri elde edilir. Bu tez çalışmasında cam yüzeyi üzerindeki Langmuir-Blodgett filmlerinin yüzey topografi görüntüleri AFM cihazı ile alınmıştır.

2.2.4 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TG/DTA)

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılık ölçümleri Perkin Elmer, Diamond TG/DTA cihazı ile yapılmıştır.

2.2.5 Diğer Cihazlar

Elektronik Terazı: Shimadzu Libror AEG-220, tartım kapasitesi 220g, hassasiyet 0.1 mg, standart sapma ≤ 0.1 mg

Magnetik Karıştırıcı: IKA-MAG RH 2000 devir/dakika hızlı

Evaporatör: Büchi Rotavapor R-200

Erime Noktası Tayin Cihazı: Electrothermal 9200 IA

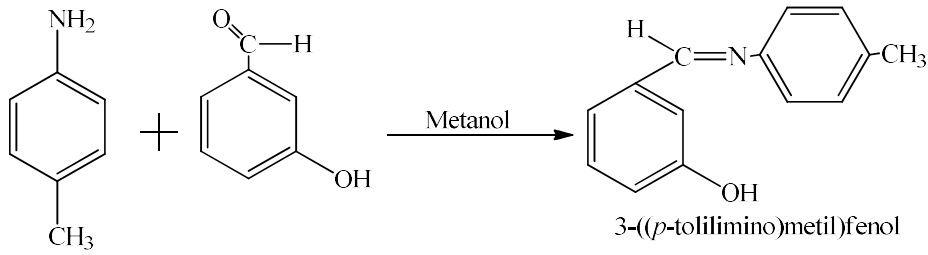
NMR Analizi: Agilent, 600 MHz, 14.1 Tesla Premium Compact NMR

2.3 Sentezlenen Bileşikler

2.3.1 (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c) Sentezi

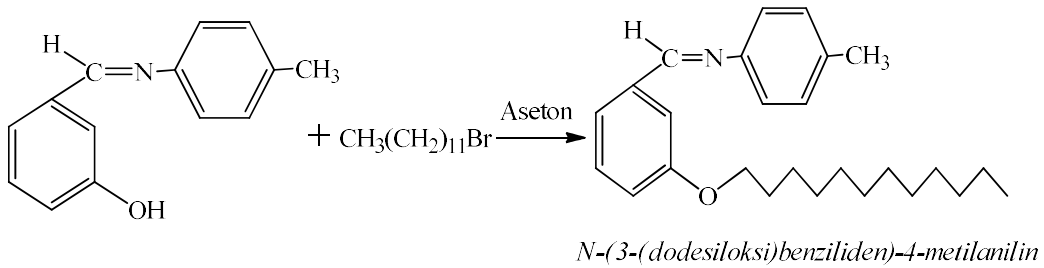
Sentez 3 basamakta gerçekleştirilmiştir.

2.3.1.1 3-((p-tolilimino)metil)fenol (A1_a) Sentezi



p-toluidin (30 mmol) ve 3-hidroksibenzaldehit (30 mmol) iki boyunlu balona alınarak azot atmosferinde 70 °C'de 80 mL metanol içerisinde çözüldü ve reaksiyon karışımı yağ banyosunda 24 saat reflux edildi. 24 saat sonunda reaksiyon karışımının çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı kalan katı etanol ile kristallendirildi [66]. Verim:% 90, E.N: 125-127 °C.

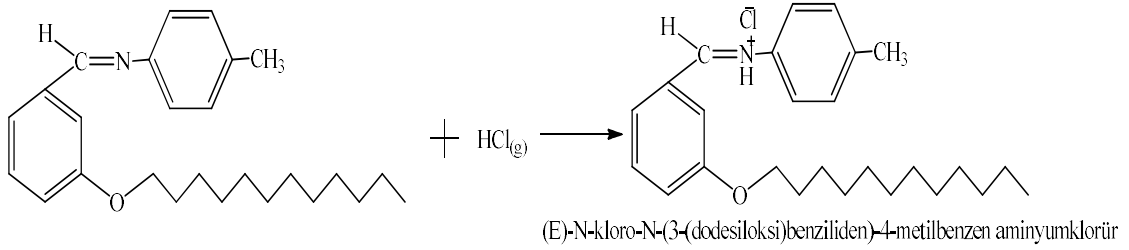
2.3.1.2 N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilanilin (A1_b) Sentezi



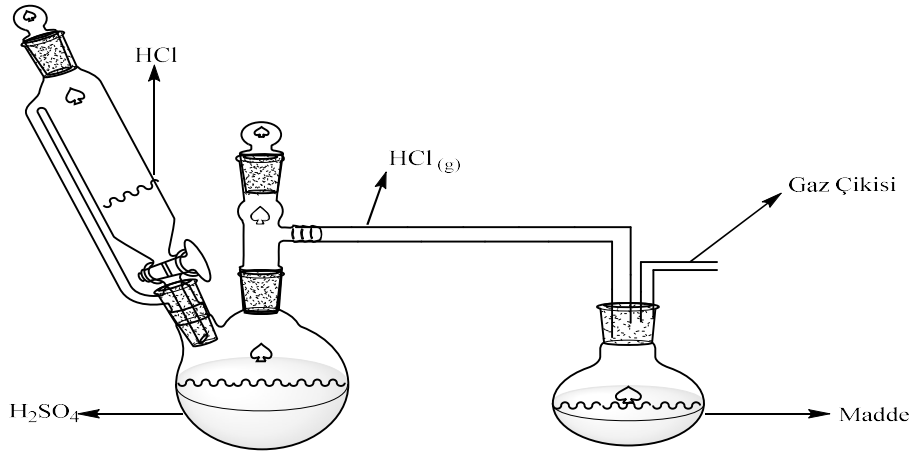
A1_a (20,5 mmol) ve 1-bromododekan (22,5 mmol) 20 mL asetonunda çözümlenerek 50 mL'lik balona alındı, üzerine K₂CO₃ (20,6 mmol) eklenerek yağ banyosunda 60 °C'de 120 saat reflux edildi. Reaksiyondan alınan karışımdan çözücü evaporasyon ile uzaklaştırıldı. Kalan sarı renkli yağimsı madde üzerine 50 mL saf su eklenerek 5

dakika karıştırıldı. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak 20 mL benzen ile 3 defa ekstrakte edildi. Benzen fazı alınarak hazırlanan 10 mL %5' lik NaOH çözeltisi ile 6 kere yıkandı. Daha sonra sırasıyla 10 mL %5' lik HCl, 15 mL saf su ve 15 mL doygun NaCl çözeltisiyle yıkanan benzen fazı evapore edilerek çözücü uzaklaştırıldı. Kalan yağmsı madde etil alkol ile kristellendirildi [67]. Verim: % 91, E.N: 42 °C .

2.3.1.3 (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1c) Sentezi



A1b (18.44 mmol) 20 mL benzende çözülecek Şekil 2.1'de gösterilen düzende madde balonuna koyuldu. Damlatma hunisinde bulunan %37'lik HCl, H₂SO₄ üzerine damla damla eklendi. Gaz formuna geçen HCl, cam boru yardımıyla maddenin içerisinden geçirildi. 1 saat muameleden sonra çökelen tuz evaporasyonla çözücünden ayrıldı. Verim: % 65, E.N: 150-152 °C.

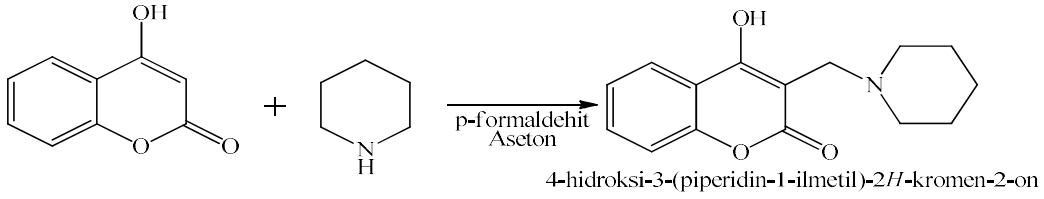


Şekil 2.1: HCl gazı eldesi için örnek düzenek.

2.3.1 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yl klorür (A2c) Sentezi

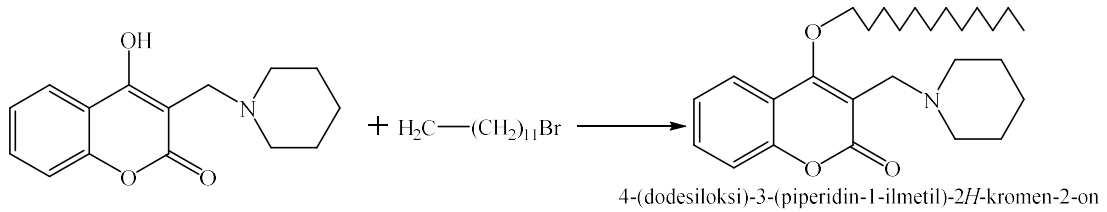
Sentez 3 basamakta gerçekleştirildi.

2.3.1.1 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2a) Sentezi



4-hidroksikumarin (21 mmol), paraformaldehit (25,2 mmol) ve piperidin (25,2 mmol) 20 mL benzen ile çözülerek 85 °C'de 22 saat reflux edildi. 22 saat sonunda reaksiyon karışımı alınarak çözücüsü evopore edildi [68]. Kalan katı etanol ile kristallendirildi. Verim: % 82, E.N: 182-183 °C.

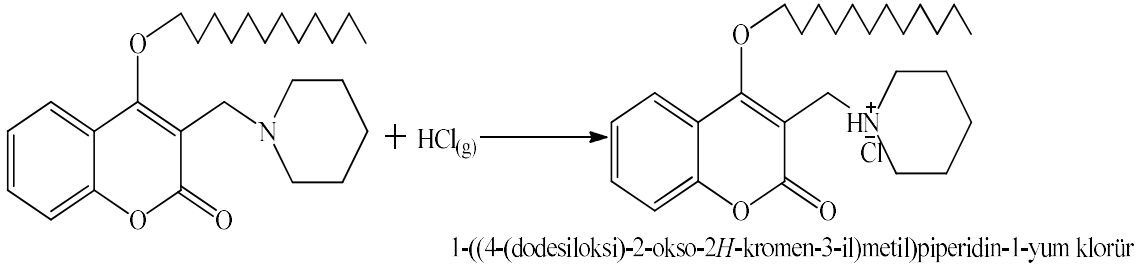
2.3.1.2 4-(dodesiloksi)-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2b) Sentezi



A2a (10,25 mmol) ve 1-bromododekan (11,25 mmol) 20 mL asetonda çözülerek 50 mL'lik balona alındı, üzerine K₂CO₃ (10,3 mmol) eklenerek yağ banyosunda 60 °C'de 12 gün reflux edildi. Reaksiyondan alınan karışımdan çözücü evaporasyon ile uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde üzerine 50 mL saf su eklenerek 5 dakika karıştırıldı. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak 20 mL benzen ile 3 defa ekstrakte edildi. Benzen fazı alınarak hazırlanan 10 mL %5' lik NaOH çözeltisi ile 6 kere yıkandı. Daha sonra sırasıyla 15 mL saf su ve 15 mL doymuş NaCl

çözültüsüyle yıkanan benzen fazı evapore edilerek çözücü uzaklaştırıldı [67]. Kalan kırmızı renkli sıvı. Verim: % 75.

2.3.1.3 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2_c) Sentezi

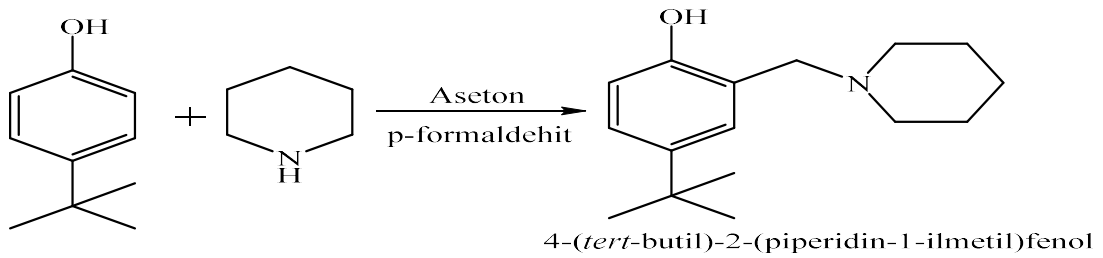


A2_b (7,1 mmol) 20 mL benzende çözülerek Şekil 2.1’de gösterilen düzenekte madde balonuna koyuldu. Damlatma hunisinde bulunan %37’ lik HCl, H₂SO₄ üzerine damla damla eklendi. Gaz formuna geçen HCl, cam boru yardımıyla maddenin içerisinden geçirildi. 1 saat muameleden sonra çökelen tuz evaporasyonla çözücünden ayrıldı. Verim: % 45, E.N: 118-119 °C.

2.3.2 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3_c) Sentezi

Sentez 3 basamakta gerçekleştirildi.

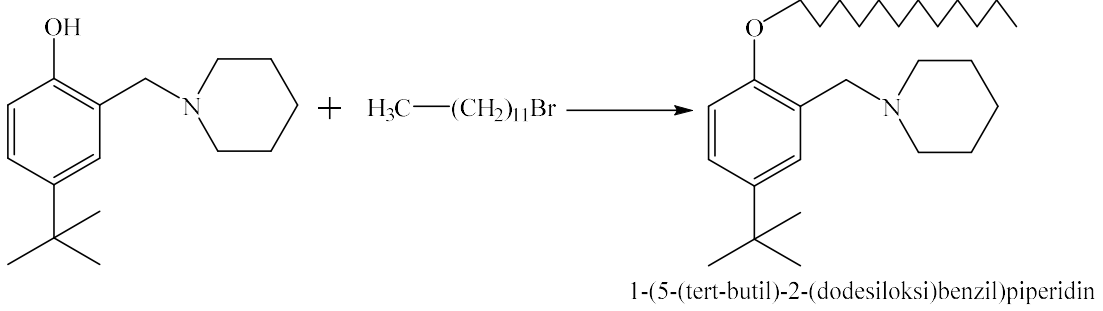
2.3.2.1 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a) Sentezi



4-tert-bütülfenol (52,5 mmol), paraformaldehit (63 mmol) ve piperidin (52,365 mmol) 50 mL benzen ile çözülerek 85 °C’de 22 saat reflux edildi. 22 saat

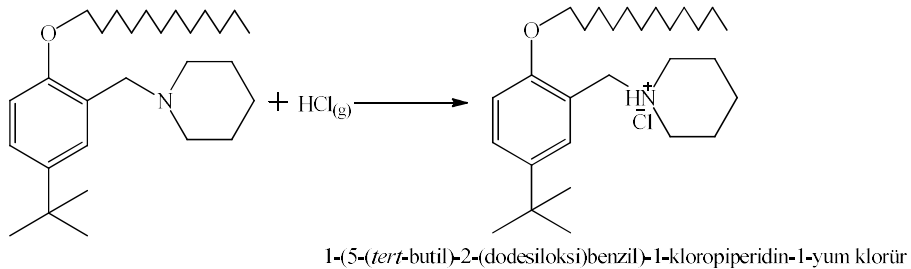
sonunda reaksiyon karışımı alınarak çözücüsü evopore edildi [68]. Kalan katı etanol ile kristallendirildi. Verim: % 90, E.N: 38 °C.

2.3.2.2 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)piperidin (A3_b)



A3_a (20,5 mmol) ve 1-bromododekan (22,5 mmol) 20 mL asetonda çözümlenerek 50 mL'lik balona alındı, üzerine K₂CO₃ (20,6 mmol) eklenerek yağ banyosunda 60 °C'de 12 gün reflux edildi. Reaksiyondan alınan karışımdan çözücü evaporasyon ile uzaklaştırıldı. Kalan yağsı madde üzerine 50 mL saf su eklenerek 5 dakika karıştırıldı. Elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak 20 mL benzen ile 3 defa ekstrakte edildi. Benzen fazı alınarak hazırlanan 10 mL %5' lik NaOH çözeltisi ile 6 kere yıkandı. Daha sonra sırasıyla 15 mL saf su ve 15 mL doymun NaCl çözeltisiyle yıkanan benzen fazı evopore edilerek çözücü uzaklaştırıldı [67]. Kalan açık renkli sıvı. Verim: % 69.

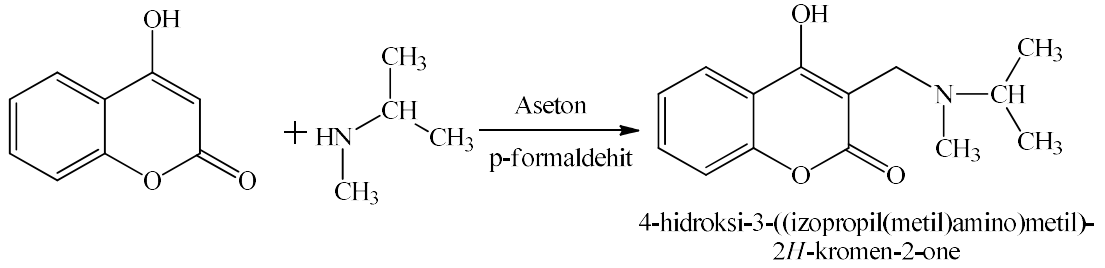
2.3.2.3 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3_c) Sentezi



A3_b (7,1 mmol) 20 mL benzende çözümlenerek Şekil 2.1'de gösterilen düzenekte madde balonuna koyuldu. Damlatma hunisinde bulunan %37' lik HCl, H₂SO₄ üzerine damla damla eklendi. Gaz formuna geçen HCl cam boru yardımıyla

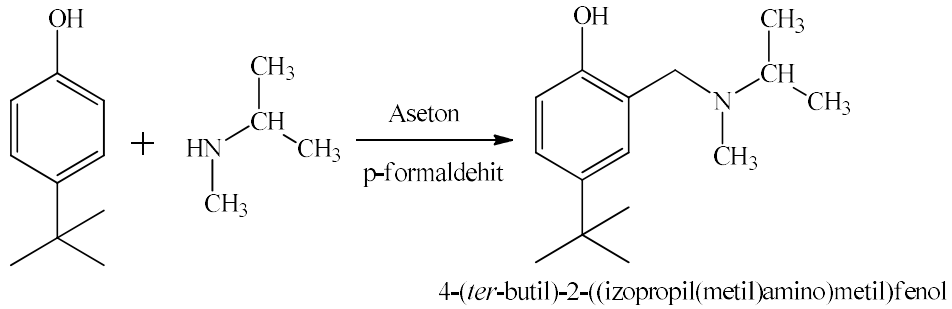
maddenin içerisinde geçirdi. 1 saat muameleden sonra evaporasyonla çözücünden ayrıldı. Turuncu renkli sıvı elde edildi. Verim: % 53.

2.3.2.4 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4) Sentezi



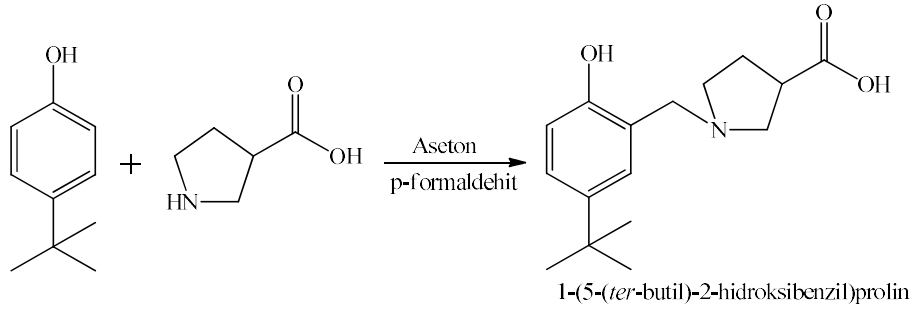
4-hidroksikumarin (21 mmol), paraformaldehit (25,2 mmol) ve N-izopropilmetilamin (25,2 mmol) 20 mL benzen ile çözümlenerek 85 °C'de 22 saat reflux edildi. 22 saat sonunda reaksiyon karışımı alınarak çözücüsü evopore edildi. Kalan katı, etanol ile kristallendirildi [68]. Verim: % 87, E.N: 168-170 °C.

2.3.3 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A5) Sentezi



4-t-bütülfenol (21 mmol), paraformaldehit (25,2 mmol) ve N-izopropilmetilamin (25,2 mmol) 20 mL benzen ile çözümlenerek 85 °C'de 22 saat reflux edildi. 22 saat sonunda reaksiyon karışımı alınarak çözücüsü evopore edildi [68]. Kalan sıvı. Verim: % 94.

2.3.4 1-(5-(*ter*-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A6) Sentezi



4-*t*-bütilfenol (21 mmol), paraformaldehit (25,2 mmol) ve L-prolin (25,2 mmol), 20 mL benzen ile çözülerek 85 °C'de 22 saat reflux edildi. 22 saat sonunda reaksiyon karışımı alınarak çözücüsü evopore edildi [68]. Kalan sıvı. Verim: % 48.

2.4 Langmuir-Blodgett Filmlerin Üretimi

2.4.1 Cihazın Temizliği ve Temizlik Kontrolü

Film üretiminden önce ve sonra LB cihazında tekne, bariyerler ve basınç ölçümünü yapan platin Wilhelmy plakasının temizliği yapılmalıdır. Film sentezine başlamadan önce yapılan temizlik kontrol edilmelidir ve çalışma sırasında gözlük, eldiven ve maske kullanılması gerekmektedir.

İlk aşamada cihazın tekne ve bariyerleri çıkarılarak teknik etanol ve fırça ile temizlendi. İkinci aşamada tekne ve bariyerler ultra saf su ile durulandı ve cihazdaki yerlerine yerleştirildi.

Wilhelmy Plakası'nın temizliği ise, ilk aşamada sırasıyla saf su, aseton, kloroform ve tekrar kloroform, aseton ve saf su ile yıkanarak yapıldı. İkinci aşamada Wilhelmy Plakası tüp yardımıyla 1-2 saniye parlayacak şekilde yakılarak olası organik kirliliklerden arındırıldı. Cihazdaki yerine yerleştirildi.

Temizlik kontrolü işleminde ilk olarak tekne ultra saf su ile dolduruldu. Bariyerlere en yavaş şekilde kapanma komutu verildi ve bariyerler kapanırken bir vakum sistemi yardımıyla su yüzeyinde bulunabilecek olası kirlilikler süpürüldü.

İkinci aşamada bariyerler tamamen açık konuma getirildi ve bu noktada basınç sıfırlandı, daha sonra bariyerlere yavaşça kapanma komutu verildi ve bariyerler kapanırken basınç değerinin 0,3 mN/m değerini geçip geçmediği kontrol edildi. 0.3 değerinin altında kalan basınç değeri temizliğin güzel yapıldığını yüzeyde herhangi bir kirlilik bulunmadığını göstermektedir. 0,3 değerinin üstüne çıkan basınç değeri yüzeyde kirlilik olabileceğini göstermektedir böyle bir durumda cihaz temizliği en baştan yapılmalıdır.

2.4.2 Kaplama Gerçekleştirilicek Yüzeyin Temizliği

Kaplama yüzeyi olarak bütün moleküller için boyutları 4,31 mm yükseklikte, 0,20 mm kalınlığında ve 20 mm genişliğinde olan cam kullanılmıştır.

Cam yüzeyin temizliği için öncelikle 20 mL H₂O₂, 20 mL NH₃ ve 60 mL H₂O karışımı hazırlanarak 60 °C'ye ısıtıldı ve cam yüzeyler karışıma atılarak 15 dk bekletildi. Daha sonra karışımdan alınan cam yüzey bol saf su ve etil alkol ile yıkanarak azot gazı ile kurutuldu ve vakum altında saklandı.

2.4.3 Sentezlenen Moleküllerin Tek Tabaka Davranışlarının İncelenmesi

Langmuir-Blodgett filmlerin üretimine geçilmeden önce, sentezlenen molekülün tek tabaka davranışlarının incelenmesi için belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak yüzeye yayılmalı ve yüzeyde bulunduğu en kararlı hal, izoterm grafiği üzerinden belirlenmelidir.

Sentezlenen ligantlar için, izoterm grafiklerinin eldesi sırasıyla aşağıda verilmiştir.

- **3-((p-tolimino)metil)fenol (A1_a) izoterm grafiğinin eldesi**

A1_a maddesinin kloroform ile 1,08 mg/mL konsantrasyonunda çözeltileri hazırlandı. 150 µL çözelti, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü

kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A1_a moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada 5 mm²/dk olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (Π-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a) izoterm grafiğinin eldesi**

A2_a maddesinin kloroform ile 2,02 mg/mL konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı. 50, 100, 200, 400 ve 500 µL çözeltiler, sırayla su yüzeyine yayıldı ancak başlangıç basıncından farklı bir basınç gözlemlenmedi. 600 µL çözelti mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A2_a moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada 5 mm²/dk olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (Π-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a) izoterm grafiğinin eldesi**

A3_a maddesinin kloroform ile 1,375 mg/mL konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı. 490 µL çözelti, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A3_a moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada 5 mm²/dk olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (Π-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c) izoterm grafiğinin eldesi**

A1_c maddesinin kloroform ile 1,03 mg/mL konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı. 14 µL çözelti, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A1_c

moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada $5 \text{ mm}^2/dk$ olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (II-A) izoterm grafiği belirlendi (Şekil 3.32). Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2_c) izoterm grafiğinin eldesi**

A2_c maddesinin kloroform ile $0,916 \text{ mg/mL}$ konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı. $24 \text{ } \mu\text{L}$ çözelti, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A2_c moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada $5 \text{ mm}^2/dk$ olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (II-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3_c) izoterm grafiğinin eldesi**

A3_c maddesinin kloroform ile $0,967 \text{ mg/mL}$ konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı. $6 \text{ } \mu\text{L}$ çözelti, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A3_c moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada $5 \text{ mm}^2/dk$ olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (II-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4) izoterm grafiğinin eldesi**

A4 maddesinin kloroform ile $1,848 \text{ mg/mL}$ konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı. $25 \text{ } \mu\text{L}$ çözelti, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A4 moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada $5 \text{ mm}^2/dk$ olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (II-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **4-(ter-butil)-2-((izoproyil(metil)amino)metil)fenol (A₅) izoterm grafiğinin eldesi**

A₅ maddesinin kloroform ile 3,63 *mg/mL* konsantrasyonunda çözeltilisi hazırlandı. 94 μL çözeltili, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A₅ moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada 5 mm^2/dk olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (II-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

- **1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A₆) izoterm grafiğinin eldesi**

A₆ maddesinin kloroform ile 2,014 *mg/mL* konsantrasyonunda çözeltilisi hazırlandı. 100 μL çözeltili, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A₆ moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada 5 mm^2/dk olacak şekilde bariyerler kapatıldı ve yüzey basıncına karşı tekne alanı (II-A) izoterm grafiği belirlendi. Grafik yardımıyla film transferi için gerekli parametreler belirlendi.

2.4.4 Langmuir-Blodgett Filmlerin Üretimi

2.4.4.1 3-((p-tolimino)metil)fenol (A_{1a}) Film Transferi

A_{1a} maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzey tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 1,08 *mg/mL* konsantrasyonda çözeltiliden 250 μL , mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A_{1a} moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 14 mN/m 'de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 14 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket

ettirilmiş ve ilk katman oluşturulmuştur. Yukarı çıkan cam yüzeyi programa verilen komutla kuruma süresi olarak 20 dakika bekletildikten sonra tekrar daldırılarak ikinci katman oluşturulmuştur. Burda moleküllerin cam yüzeyinde stabilite sağlaması amacıyla bekletilen cam yüzeyi tekrar komut verilerek yukarı yönde hareketle üçüncü katman oluşturulmuştur. Çalışmanın devamında yüzey dokuz tabaka olacak şekilde çok tabakalı olarak kaplanmıştır.

2.4.4.2 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a) Film Transferi

A2_a maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzey tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 2,02 mg/mL konsantrasyonda çözüldü 800 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A2_a moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 18 mN/m'de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 18 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve ilk katman oluşturulmuştur. Yukarı çıkan cam yüzeyi programa verilen komutla kuruma süresi olarak 20 dakika bekletildikten sonra tekrar daldırılarak ikinci katman oluşturulmuştur. Burda moleküllerin cam yüzeyinde stabilite sağlaması amacıyla bekletilen cam yüzeyi tekrar komut verilerek yukarı yönde hareketle üçüncü katman oluşturulmuştur. Çalışmanın devamında yüzey onbir tabaka olacak şekilde çok tabakalı olarak kaplanmıştır.

2.4.4.3 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a) Film Transferi

A3_a maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzey tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 1,375 mg/mL konsantrasyonda çözüldü 600 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A3_a moleküllerinin kalması sağlandı. Bu

aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 13 mN/m’de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 13 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve ilk katman oluşturulmuştur. Yukarı çıkan cam yüzeyi programa verilen komutla kuruma süresi olarak 20 dakika bekletildikten sonra tekrar daldırılarak ikinci katman oluşturulmuştur. Burda moleküllerin cam yüzeyinde stabilite sağlaması amacıyla bekletilen cam yüzeyi tekrar komut verilerek yukarı yönde hareketle üçüncü katman oluşturulmuştur. Çalışmanın devamında yüzey onbir tabaka olacak şekilde çok tabakalı olarak kaplanmıştır.

2.4.4.4 (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c)

A1_c maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzey tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 1,03 mg/mL konsantrasyonda çözüldüden 25 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A1_c moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 14 mN/m’de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 14 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve herhangi bir transfer verisi elde edilememiştir. Yukarıda 10 dakika bekletildikten sonra cam yüzey aşağı yönlü hareket ettirildi ve bu katmandada herhangi bir transfer gözlenmedi.

2.4.4.5 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2_c)

A2_c maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzey tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 0,916 mg/mL konsantrasyonda çözüldüden 40 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15

dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A_{2c} moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 20 mN/m'de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 20 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve herhangi bir transfer verisi elde edilememiştir. Yukarıda 10 dakika bekletildikten sonra cam yüzey aşağı yönlü hareket ettirildi ve bu katmandada herhangi bir transfer gözlenmedi.

2.4.4.6 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A_{3c})

A_{3c} maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzey tekne çukuruna daldırıldı. Bundan sonra 0,967 mg/mL konsantrasyonda çözüldüğü 15 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A_{3c} moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 10 mN/m'de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 10 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve herhangi bir transfer verisi elde edilememiştir. Yukarıda 10 dakika bekletildikten sonra cam yüzey aşağı yönlü hareket ettirildi ve bu katmandada herhangi bir transfer gözlenmedi.

2.4.4.7 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A₄) Film Transferi

A₄ maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzey tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 1,848 mg/mL konsantrasyonda çözüldüğü 40 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A₄ moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal

basıncı olan 30 mN/m’de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 30 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve ilk katman oluşturulmuştur. Yukarı çıkan cam yüzeyi programa verilen komutla kuruma süresi olarak 20 dakika bekletildikten sonra tekrar daldırılarak ikinci katman oluşturulmuştur. Burda moleküllerin cam yüzeyinde stabilite sağlaması amacıyla bekletilen cam yüzeyi tekrar komut verilerek yukarı yönde hareketle üçüncü katman oluşturulmuştur. Çalışmanın devamında yüzey onbir tabaka olacak şekilde çok tabakalı olarak kaplanmıştır.

2.4.4.8 4-(ter-butyl)-2-((izoproiy)(metil)amino)metilfenol (A₅) Film Transferi

A₅ maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzeyi tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 3,63 mg/mL konsantrasyonda çözeltiden 120 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A₅ moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 8 mN/m’de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 8 mN/m basınçta stabil olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve ilk katman oluşturulmuştur. Yukarı çıkan cam yüzeyi programa verilen komutla kuruma süresi olarak 20 dakika bekletildikten sonra tekrar daldırılarak ikinci katman oluşturulmuştur. Burda moleküllerin cam yüzeyinde stabilite sağlaması amacıyla bekletilen cam yüzeyi tekrar komut verilerek yukarı yönde hareketle üçüncü katman oluşturulmuştur. Çalışmanın devamında yüzey beş tabaka olacak şekilde çok tabakalı olarak kaplanmıştır.

2.4.4.9 1-(5-(ter-butyl)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A₆) Film Transferi

A₆ maddesi yüzeye yayılmadan önce daha önceden temizlenen cam yüzeyi tekne çukuruna daldırıldı, bundan sonra 2,014 mg/mL konsantrasyonda çözeltiden

150 µL, mikro enjektör yardımıyla damla damla bariyerlerin sınırladığı su yüzeyine yayıldı. Bu aşamada sıvı yüzeyinde bulunan çözücü kloroformun uçması için 15 dakika kadar beklenerek yüzeyde sadece A₆ moleküllerinin kalması sağlandı. Bu aşamada bariyerlere komut verilerek izoterm grafiğinden belirlenen en düzenli hal basıncı olan 14 mN/m’de sabit kalacak şekilde bariyerler kapatıldı. 14 mN/m basınçta sabit olan cihaza “dip” komutu verilerek cam yüzeyi yukarı yönde hareket ettirilmiş ve ilk katman oluşturulmuştur. Yukarı çıkan cam yüzeyi programa verilen komutla kuruma süresi olarak 20 dakika bekletildikten sonra tekrar daldırılarak ikinci katman oluşturulmuştur. Burda moleküllerin cam yüzeyinde stabilite sağlaması amacıyla bekletilen cam yüzeyi tekrar komut verilerek yukarı yönde hareketle üçüncü katman oluşturulmuştur. Çalışmanın devamında yüzey onbir tabaka olacak şekilde çok tabakalı olarak kaplanmıştır.

2.5 Sentezlenen Moleküllerin Termogravimetrik Analizi

Tüm ölçümler Perkin Elmer Diamond termogravimetrik analiz cihazı ile gerçekleştirilmiş olup tüm denemelerde “Alumina kroze” kullanılmıştır. Kroze içerisine yaklaşık 10 mg örnekler alınmış ve analiz sırasında sürekli olarak 0.1 l/dak hızı ile N₂ gazı gönderilerek ölçümler farklı ısıtma hızlarında (5 °C/dak., 10 °C/dak., 15 °C/dak., 20 °C/dak.) 30 °C’den 600 °C’ye alınmıştır.

2.5.1 3-((p-tolimino)metil)fenol (A1_a)

A1_a maddesinin farklı ısıtma hızlarında TG ve DTG eğrileri, Şekil 3.64 ve Şekil 3.65’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde kütle kaybının tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu bölge 200 °C’de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 280 °C’de sona ermektedir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %73-74’ü kaybedilmiştir.

2.5.2 (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c)

A1_c maddesinin TG ve DTG eğrileri, Şekil 3.67 ve Şekil 3.68'de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde Kütle kaybının 2 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 100 °C'de başlayıp, ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 161 °C'de sona ermekte olan bölge nem ile ilgili olduğundan bozunma basamağı olarak alınmamaktadır. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %3-4'ü kaybedilmiştir. İkinci bölge 185 °C'de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 304 °C'de sona ermiştir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %23-25'i kaybedilmiştir. Üçüncü bölge ısıtma hızına bağlı olarak 348 °C'de başlamış ve yine ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 480 °C'de sona ermiştir.

2.5.3 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a)

A2_a maddesinin TG ve DTG eğrileri, Şekil 3.70 ve Şekil 3.71'de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde kütle kaybının 2 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bölge 179 °C'de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 211 °C'de sona ermektedir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %11-15'i kaybedilmiştir. İkinci bölge 243 °C'de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 401 °C'de sona ermiştir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %72-77'si kaybedilmiştir.

2.5.4 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2_c) Sentezi

A2_c maddesinin TG ve DTG eğrileri, Şekil 3.73 ve Şekil 3.74'de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde kütle kaybının 2 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bölge 59 °C'de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 149 °C'de sona ermektedir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %3-4'ü kaybedilmiştir. Birinci bölgede ki kütle kaybı A2_c maddesinin nemin kaynaklanmaktadır. İkinci bölge 211 °C'de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 323 °C'de sona ermiştir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %93-94'ü kaybedilmiştir.

2.5.5 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a)

A3_a maddesinin TG ve DTG eğrileri, Şekil 3.76 ve Şekil 3.77’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde kütle kaybının tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu bölge 191 °C’de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 274 °C’de sona ermektedir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %97-99’u kaybedilmiştir.

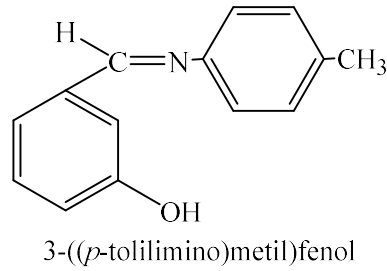
2.5.6 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4)

A4 maddesinin TG ve DTG eğrileri, Şekil 3.79 ve Şekil 3.80’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde kütle kaybının tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu bölge 231 °C’de başlamış ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 384 °C’de sona ermektedir. Bu bölgede toplam kütlenin yaklaşık %79’u kaybedilmiştir.

3. BULGULAR

3.1 Sentezlenen Bileşik Bulguları

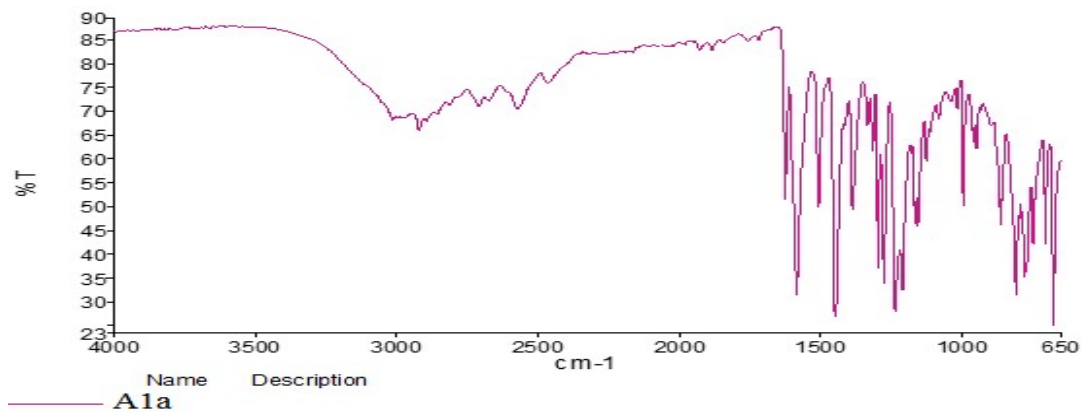
3.1.1 3-((*p*-tolimino)metil)fenol (A1a)



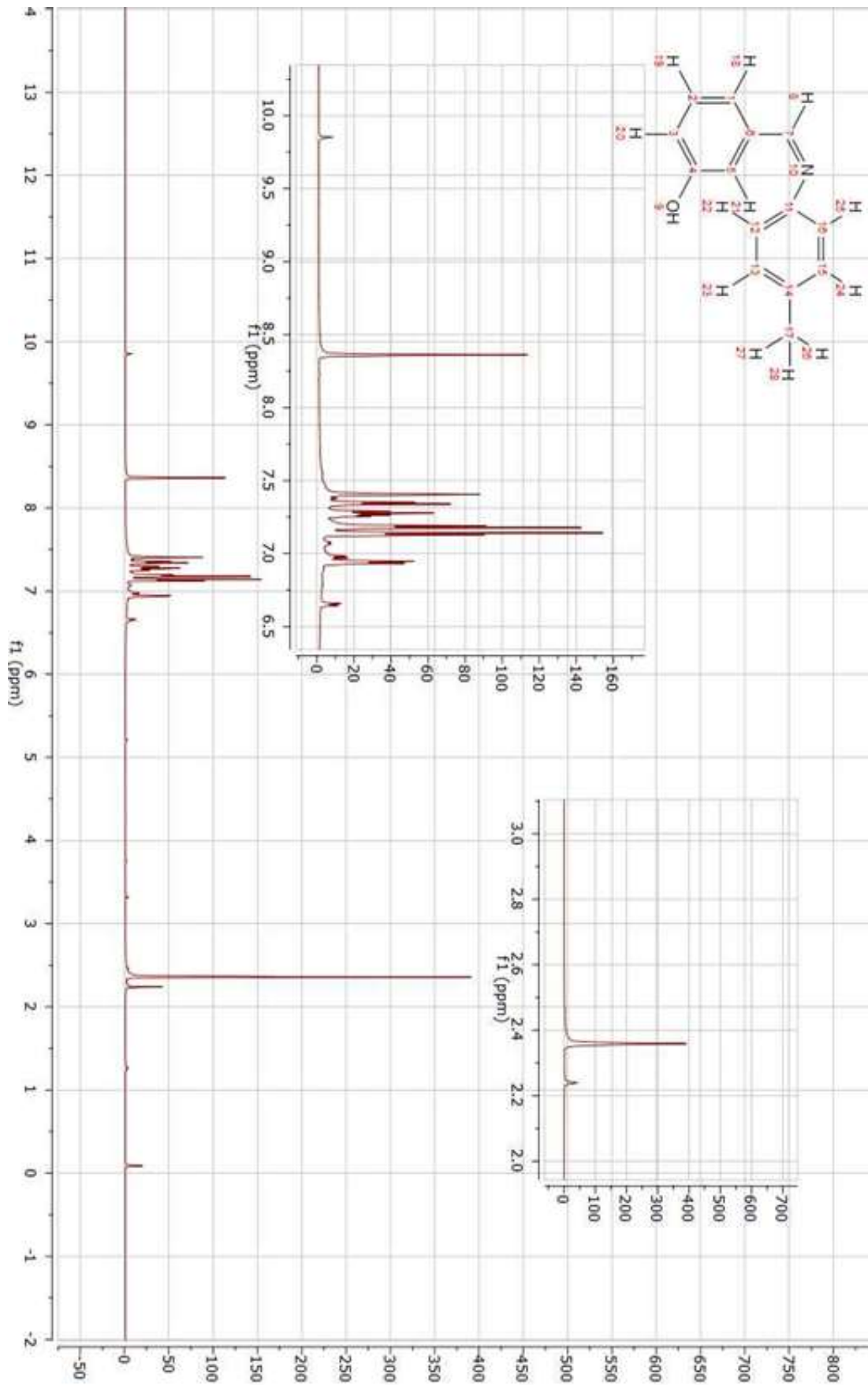
FT-IR (cm^{-1}): 3232 (O-H gerilimi), 3021 (aromatik =C-H gerilimi) 2921-2710 (alifatik C-H gerilimi), 1625 (-C=N- gerilimi), 1585 (aromatik C=C gerilimi), 1508-1448 (aromatik C-N gerilimi).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} , CDCl_3 , 600 mhz, ppm): 9.85, (OH, 9), 8.36 (s, 8), 7.41 (s, 1H, 21), 7.35 (d, 1H 18), 7.28 (t, 1H, 19), 7.19 (d, 2H, 22,25), 7.14 (d. 2H, 23, 24), 6.93 (d, 1H, 20), 2.32 (s, 3H, 26, 27, 28).

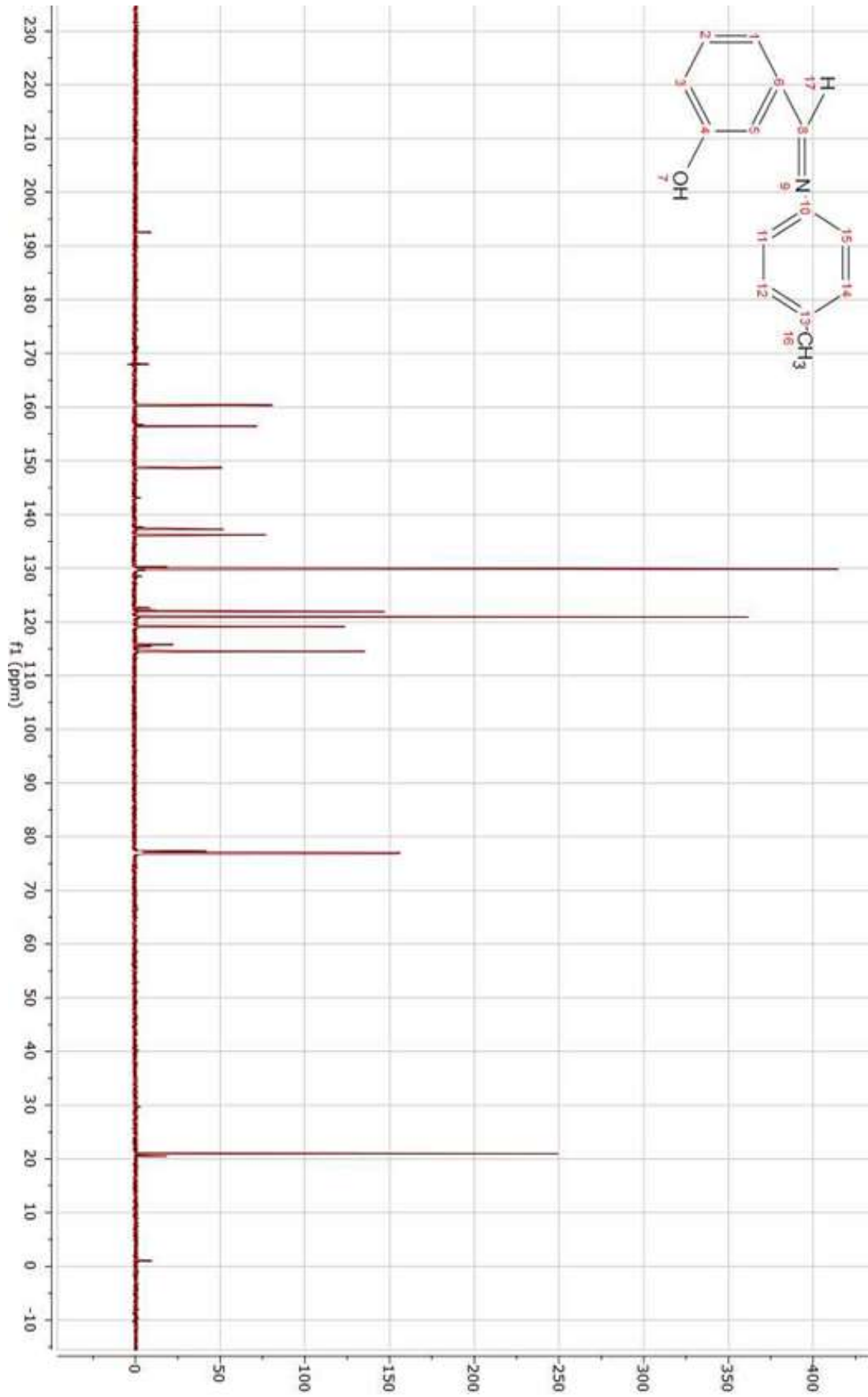
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} , CDCl_3 , 600 mhz, ppm): 1.346 (8), 156.425 (4), 148.716 (10), 137.264 (6), 136.128 (13), 130.030 (2), 129.84 (12, 14), 121.935 (1), 120.90 (11, 15), 119.090 (3), 114.527 (5), 20.99 (16).



Şekil 3.1: 3-((*p*-tolimino)metil)fenol (A1a) FT-IR spektrumu.

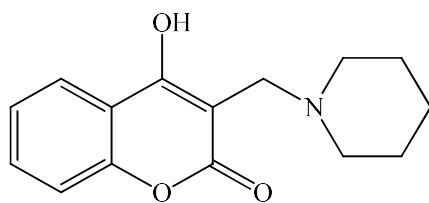


Şekil 3.2: 3-((p-tolimino)metil)fenol (A1_a) ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 3.3: 3-(p-tolimino)metilfenol (A1_a) ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.2 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2a)

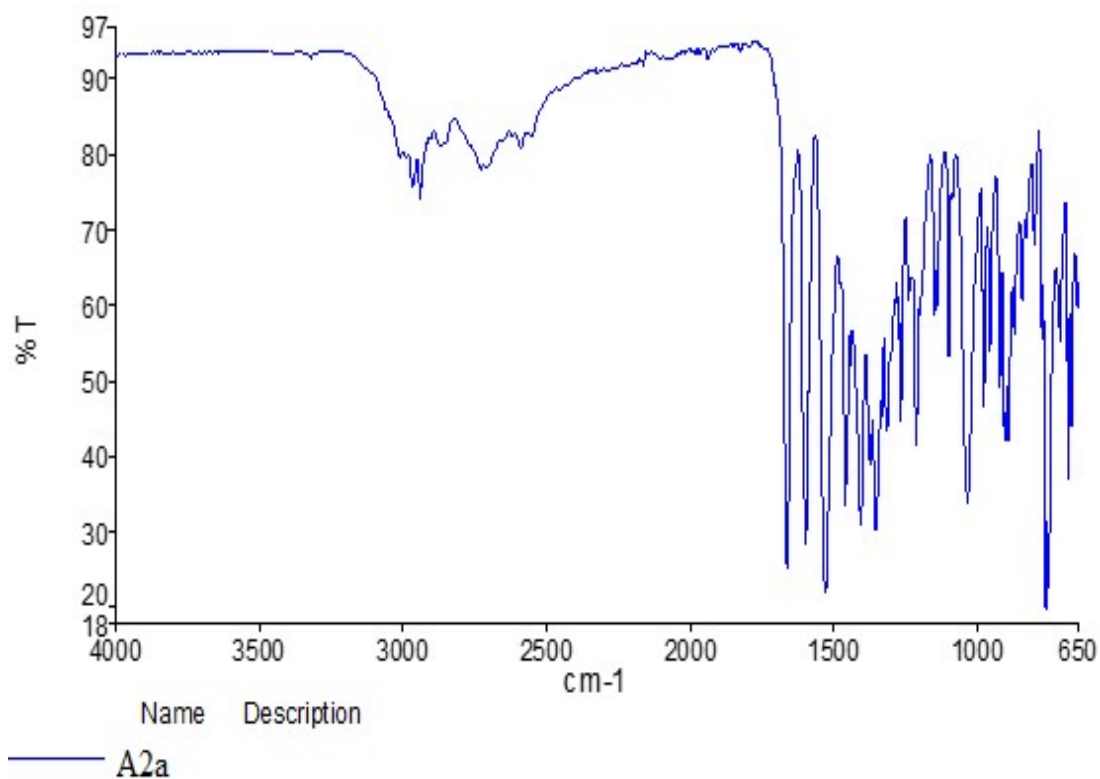


4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on

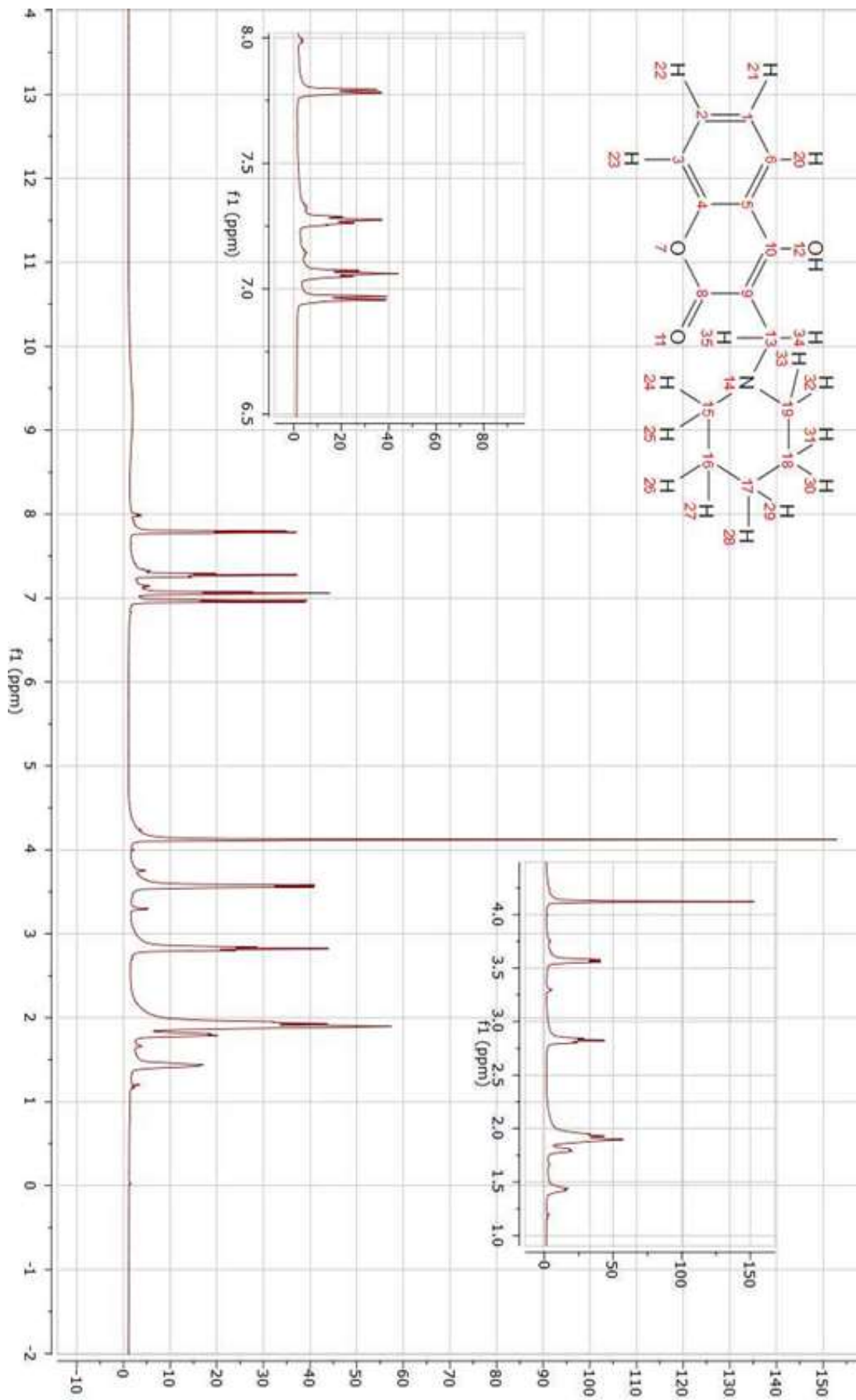
FT-IR (cm^{-1}): 2967-2728 (alifatik C-H gerilimi), 1663 (C=O gerilimi), 1460-1407 (aromatik C=C gerilimi) 1338 (C-N gerilimi), 1034 (piperidin halka gerilimi).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} , CDCl_3 , 600 mhz, ppm): 7.79 (d, 1H, 20), 7.28 (t, 1H, 22), 7.06 (t, 1H, 21), 6.96 (d, 1H, 23), 4.12 (s, 2H, 34, 35), 3.57 (t, 4H, 24, 25, 32, 33), 2.83 (t, 4H, 26, 27, 30, 31), 1.997-1.820 (OH), 1.41 (m, 2H, 28, 29).

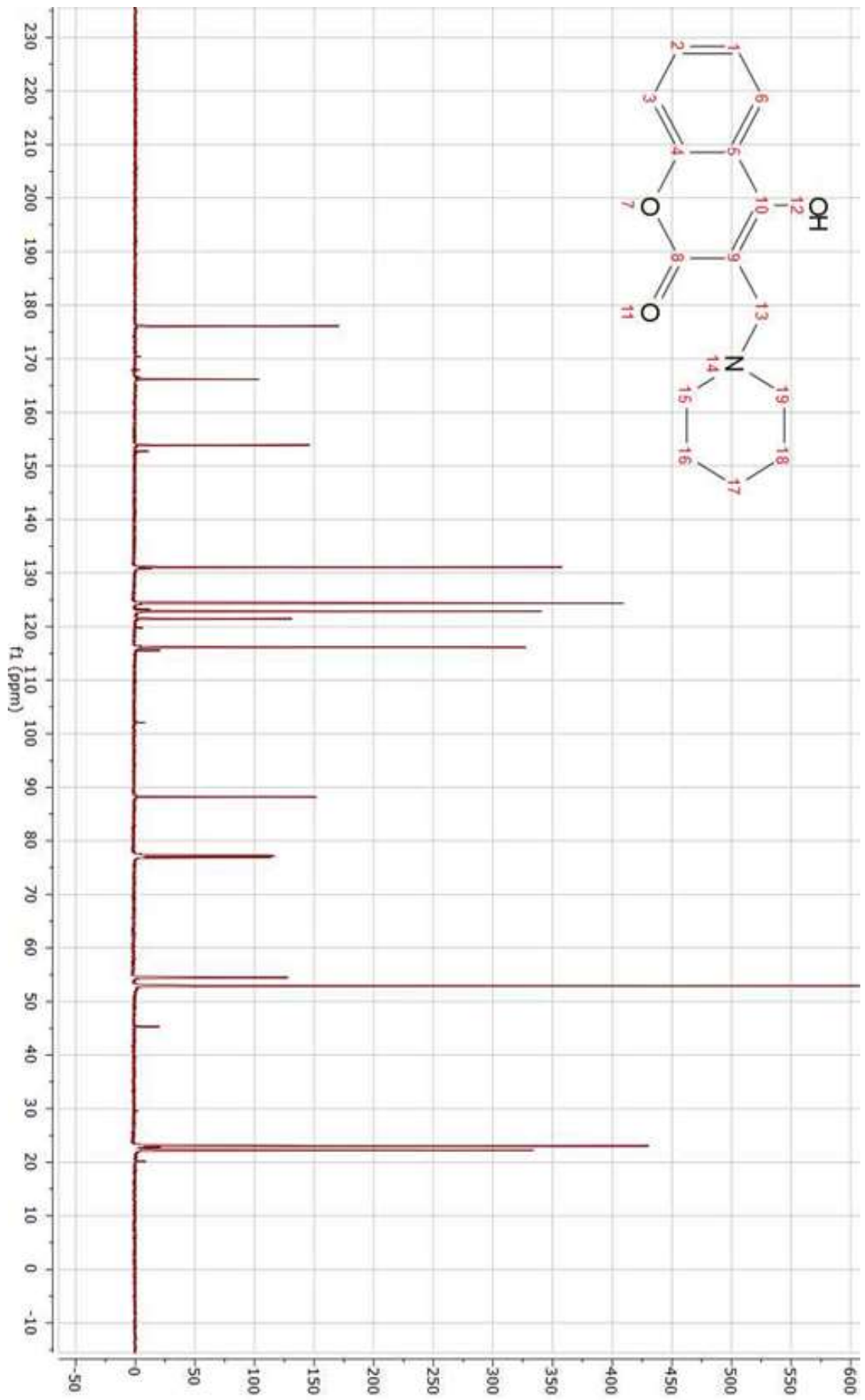
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} , CDCl_3 , 600 mhz, ppm): 176.39 (8), 166.18 (10), 153.90 (4), 131.12 (2), 124.37 (1), 122.82 (6), 121.48 (3), 116.12 (5), 88.18 (9), 54.49 (13), 52.96 (15, 19), 23.06 (16, 18), 22.27 (17).



Şekil 3.4: 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2a) FT-IR spektrumu.

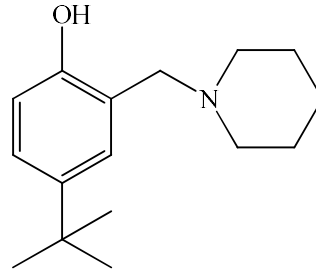


Şekil 3.5: 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A_{2a}) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 3.6: 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a) ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.3 4-(*tert*-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a)

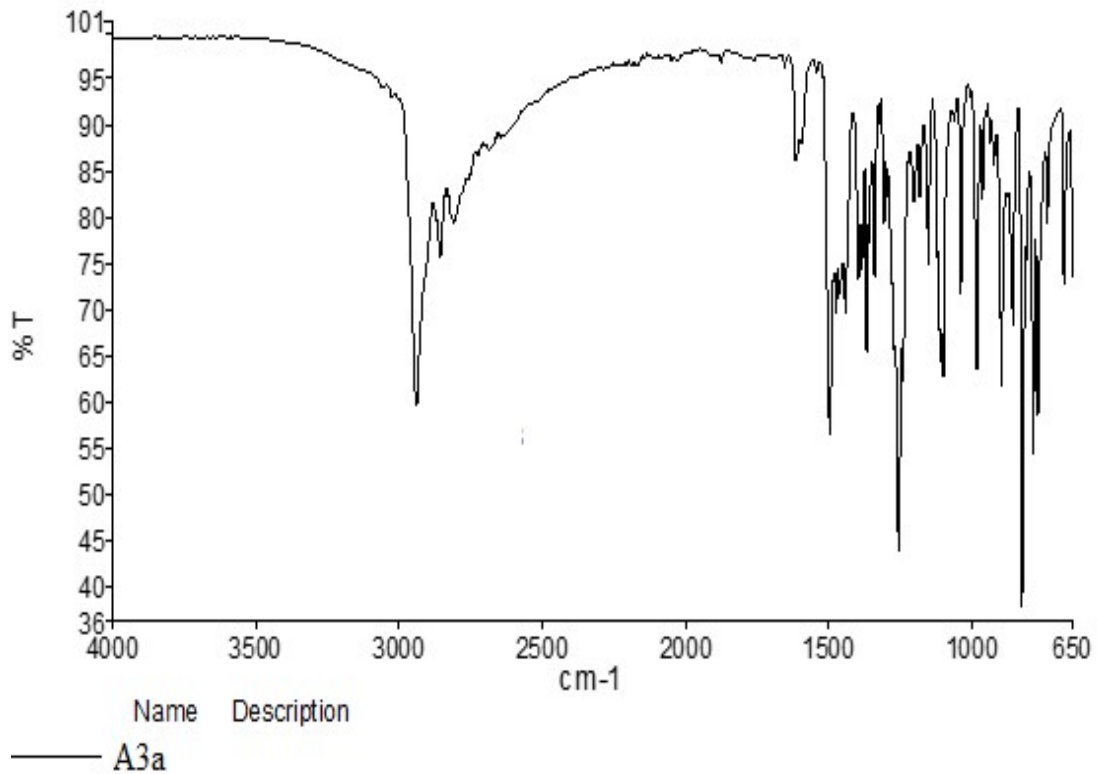


4-(*tert*-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol

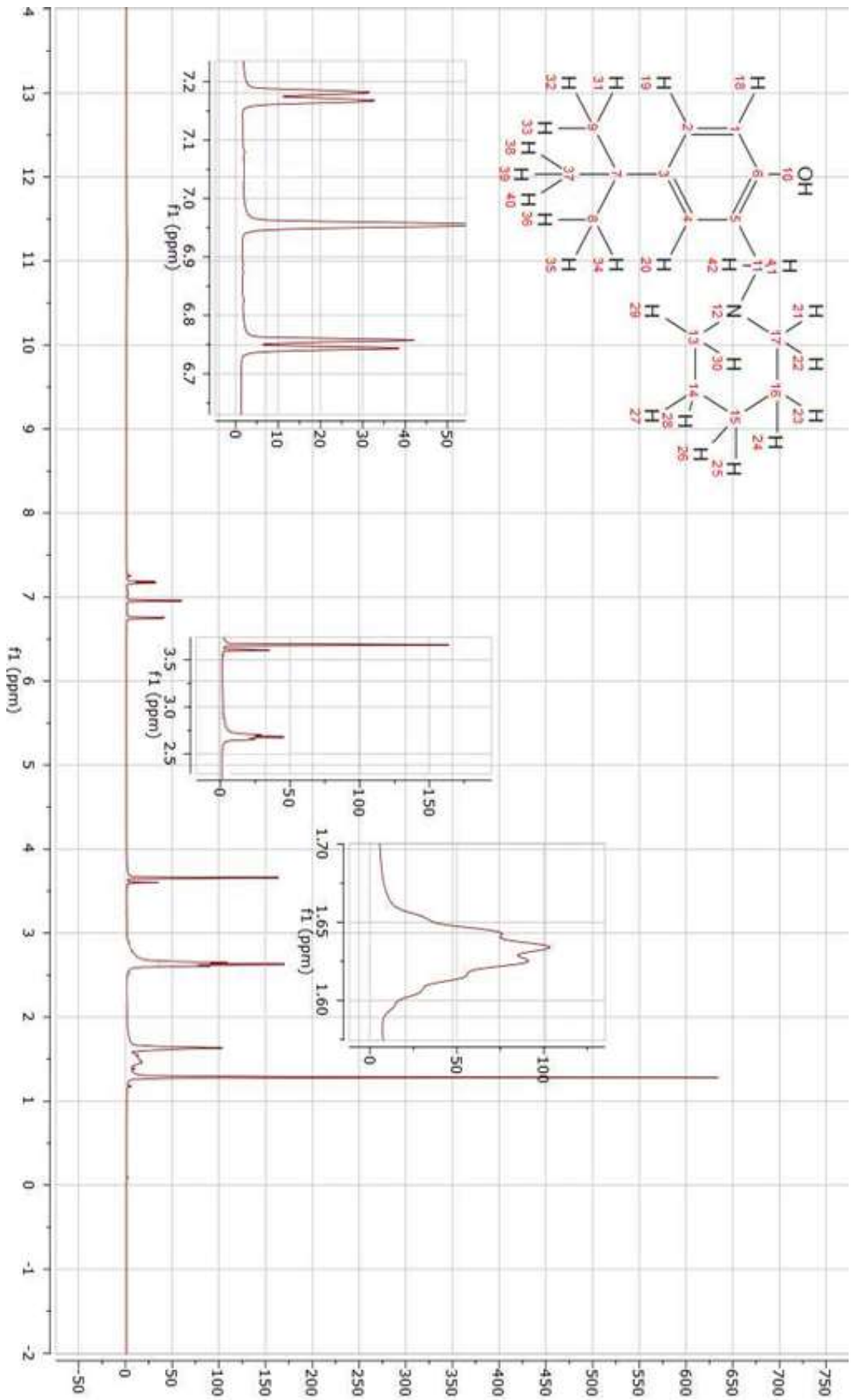
FT-IR (cm^{-1}): 2938-2809 (alifatik C-H gerilimi), 1496-1462 (aromatik C=C gerilimi), 1039 (piperidin halka gerilimi).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} , CDCl_3 , 600 mhz, ppm): 7.18 (d, 1H, 19), 6.96 (s, 1H, 20), 6.75 (d, 1H, 18), 3.66 (s, 2H, 41, 42), 2.68 (t, 4H, 21, 22, 29, 30), 1.64 (m, 6H, 23, 24, 25, 26, 27, 28), 1.55-1.47 (OH), 1.28 (s, 9H, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40).

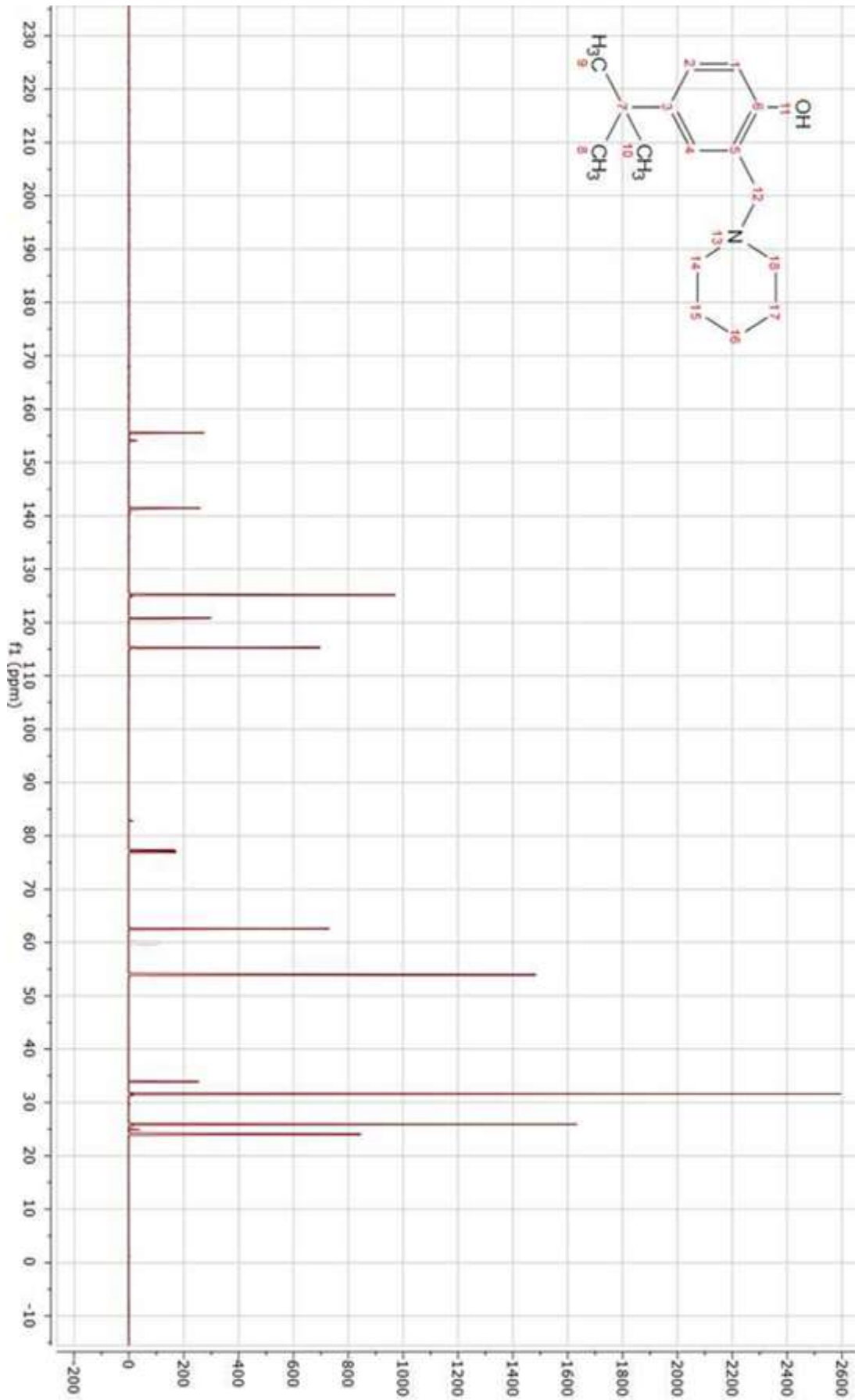
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} , DMSO-d_6 , 600 mhz, ppm): 155.58 (6), 141.71 (3), 125.18 (2), 125.17 (4), 120.82 (5), 115.31 (1), 63.00 (12), 53.96 (14, 18), 33.92 (7), 31.61 (8, 9, 10), 25.88 (15, 17), 24.05 (16).



Şekil 3.7: 4-(*tert*-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a) FT-IR spektrumu.

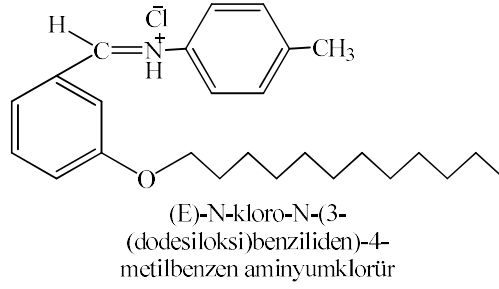


Şekil 3.8: 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 3.9: 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a) ¹³C-NMR spektrumu.

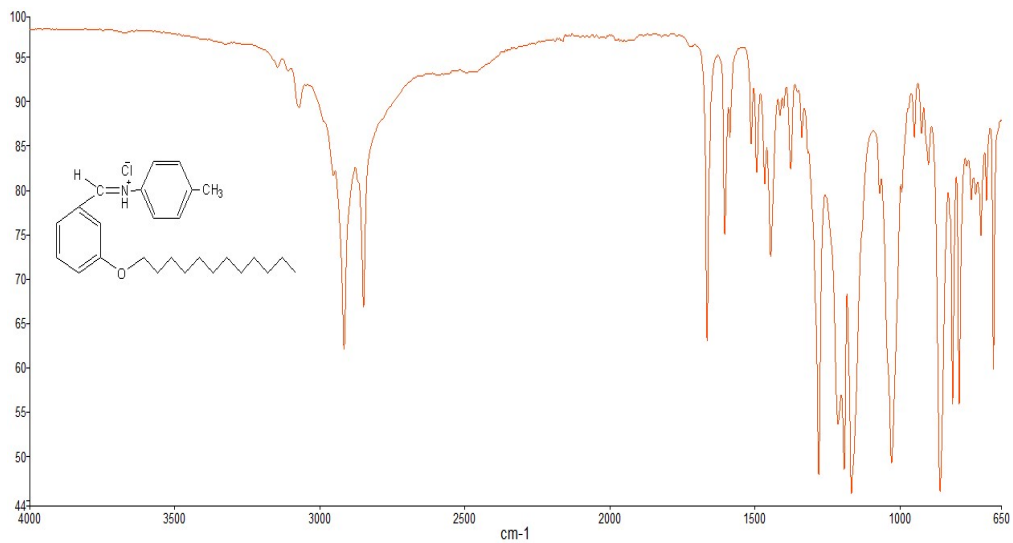
3.1.4 (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1c)



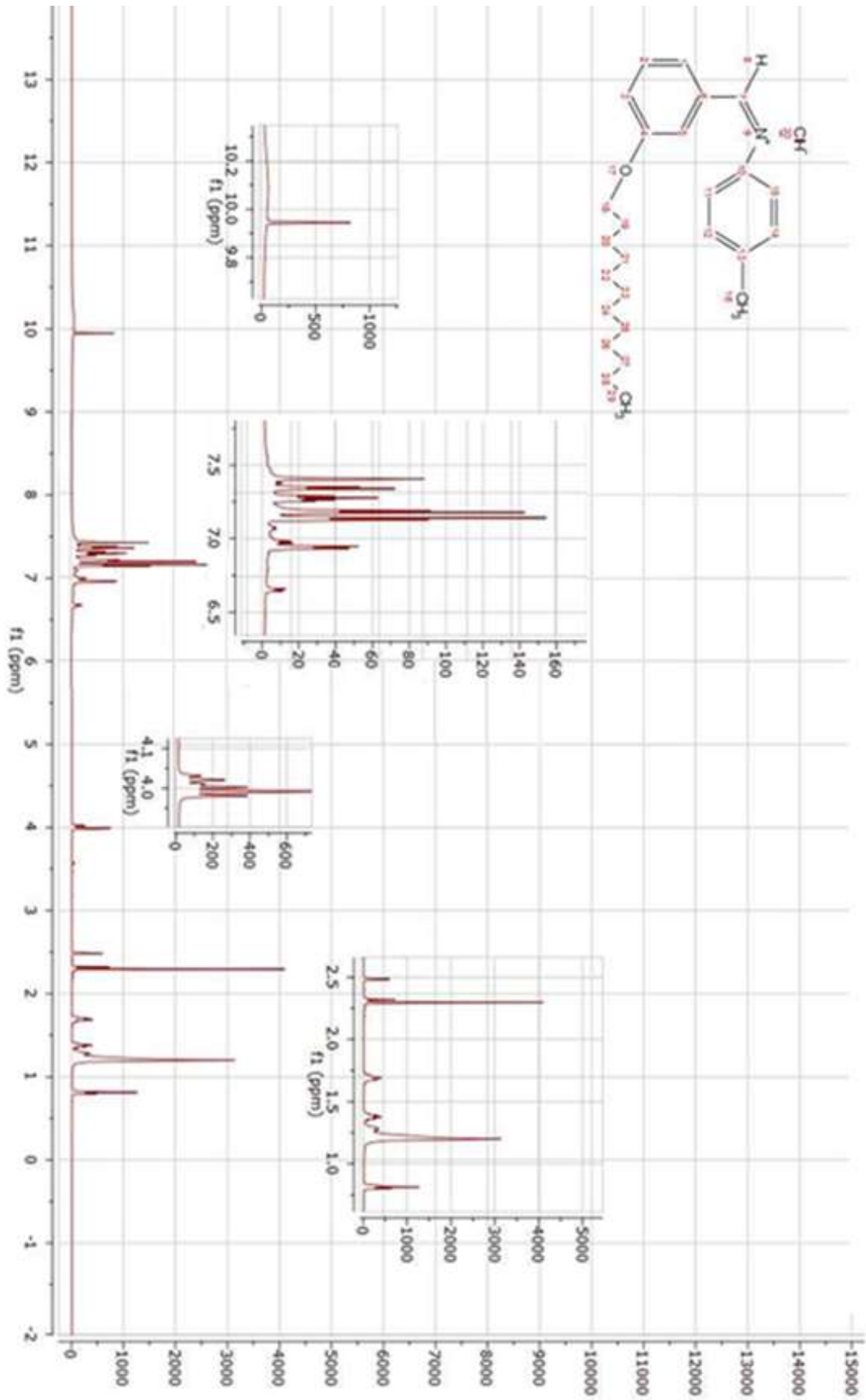
FT-IR (cm^{-1}): 3071 (aromatik -C-H), 2990 (N-H amin tuzu), 2916-2849 (alifatik C-H gerilimi), 1664 (-C=N- gerilimi), 1586 (aromatik C=C gerilimi), 1513-1466 (aromatik C-N gerilimi), 1338 (eter, ArO-C- asimetric gerilimi), 1028 (eter, Ar-O-CH₃ simetric gerilimi).

¹H-NMR (δ_{H} , DMSO-d₆, 600 mhz, ppm): 10.4-10.0 (N-H) 9.95 (s, 1H, 8), 7.41 (s, 1H, 5), 7.35 (d, 1H 1), 7.28 (t, 1H, 2), 7.19 (d, 2H, 11, 15), 7.14 (d. 2H, 12, 14), 6.93 (d, 1H, 3), 3.99 (t, 2H, 18), 2.30 (s, 3H, 16), 1.70-1.20 (20H 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28), 0.83 (t, 2H, 29).

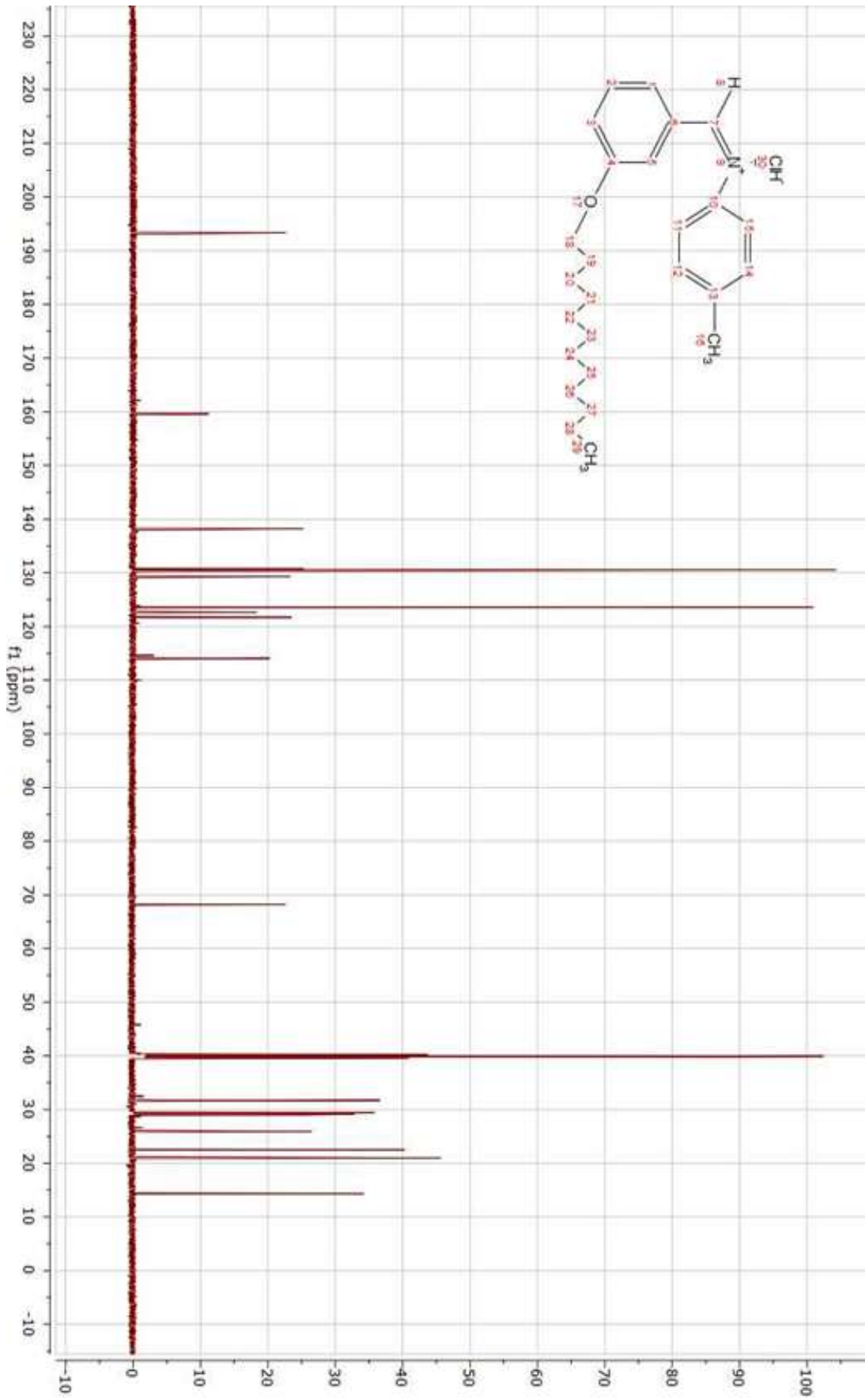
¹³C-NMR (δ_{C} , DMSO-d₆, 600 mhz, ppm): 193.36 (7), 159.61 (4), 138.219 (10), 130.74 (13), 130.55 (6), 130.32 (2), 129.30 (12, 14), 123.56 (11, 15), 122.67 (1), 121.72 (3), 114.68 (5), 68.20 (18), 31.73 (16), 29.45-20.96 (19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28), 14.35(29).



Şekil 3.10: (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1c) FT-IR spektrumu.

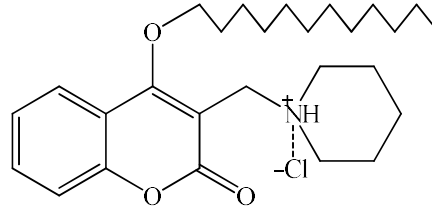


Şekil 3.11: (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1c) ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 3.12: (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1c) ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.5 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2c)

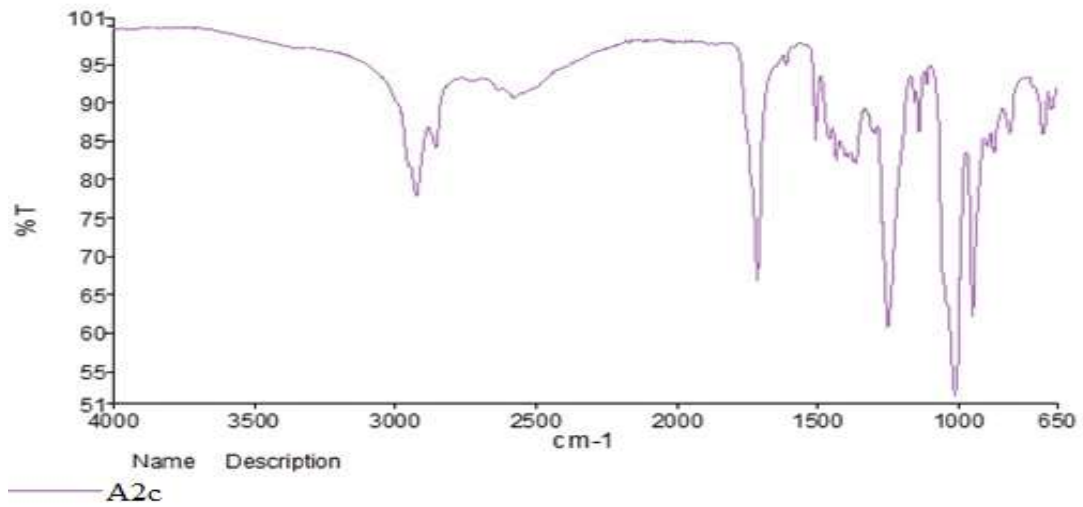


3.4.5 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil) piperidin-1-yum klorür

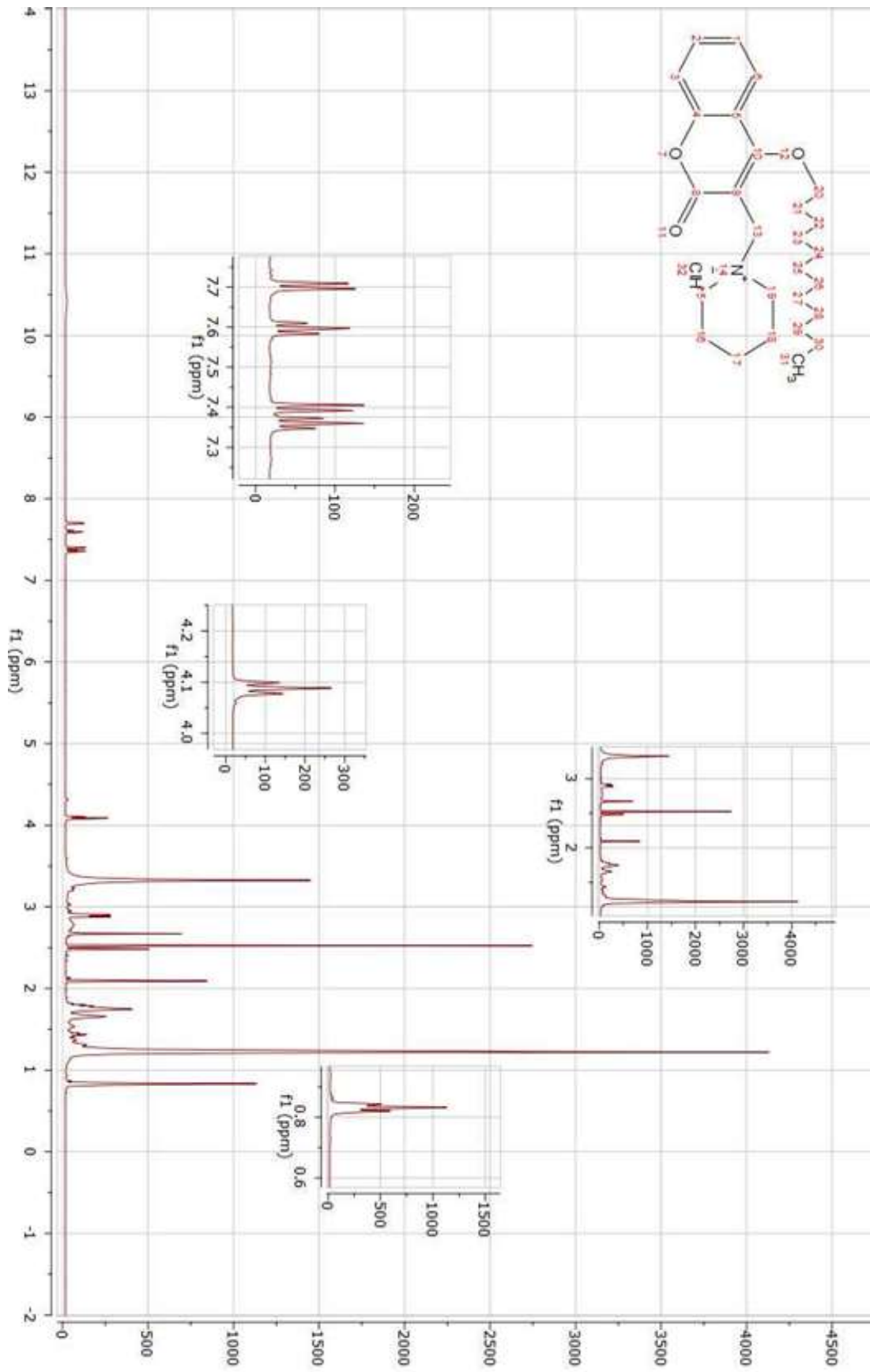
FT-IR (cm^{-1}): 3418 (NH hidrojen bağı), 2991 (NH amin tuzu), 2925-2856 (alifatik C-H gerilimi), 1716 (-C=O gerilimi), 1508 (aromatik C=C gerilimi), 1435-1365 (-C-N gerilimi), 1251 (eter, ArO-C- asimetric gerilimi), 1014 (eter, Ar-O-C-simetrik gerilimi).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} , DMSO- d_6 , 600 mhz, ppm): 10.7-10.3 (NH), 7.70 (d, 1H, 6), 7.60 (t, 1H, 2), 7.40 (d, 1H, 3), 7.36 (t, 1H, 1), 4.08 (t, 2H, 20), 3.32 (s, 2H, 13), 2.90 (t, 2H, 5, 19), 2.70-1.20 (23H, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30), 0.83 (t, 3H, 31).

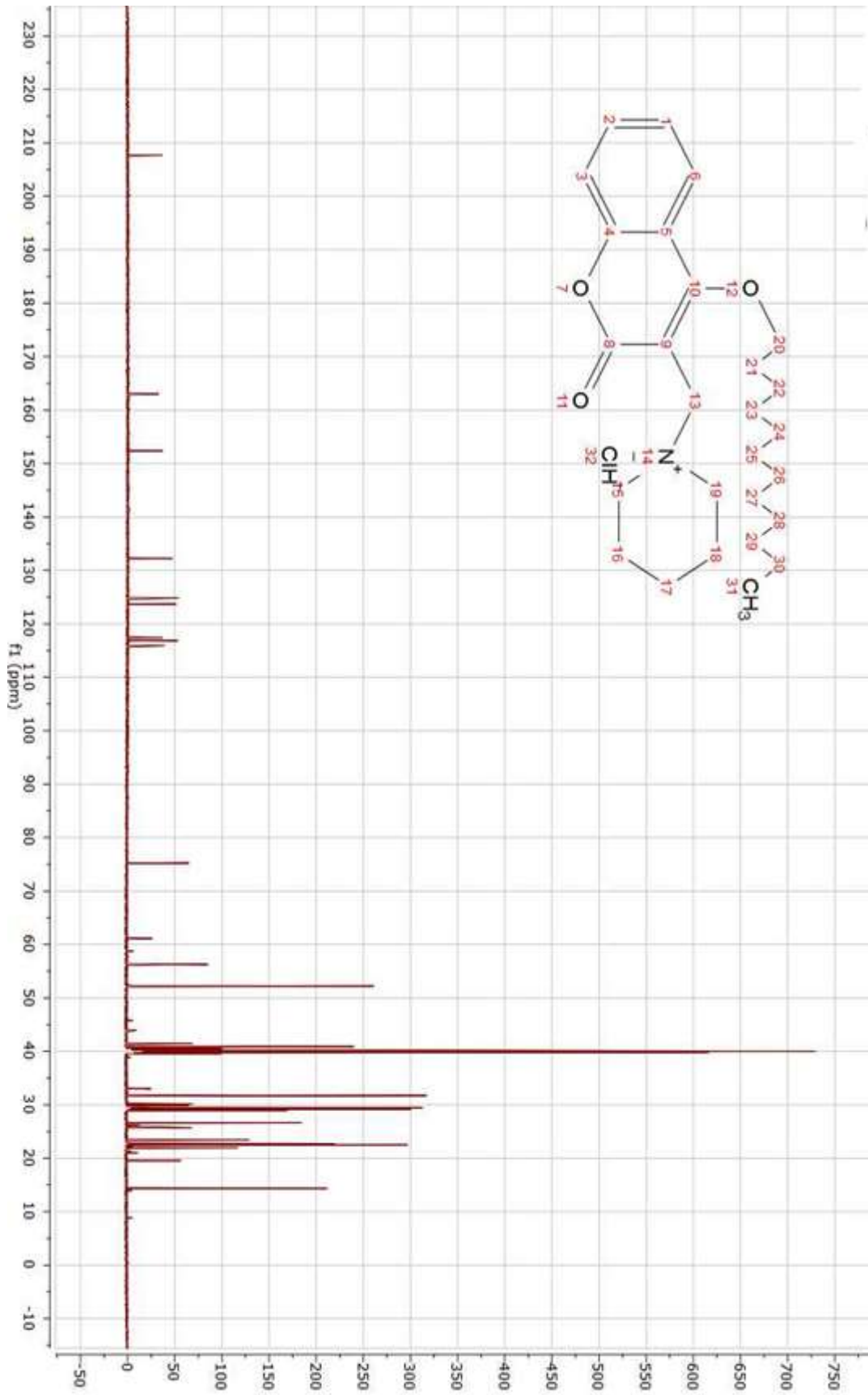
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} , DMSO- d_6 , 600 mhz, ppm): 162.94 (8), 152.40 (10), 132.20 (4), 124.81 (2), 123.71 (1), 117.39 (6), 116.83 (3), 115.91 (5), 75.25 (9), 56.23 (20), 52.25 (15, 19), 41.46 (13), 32-19 (16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30) 14.38 (31).



Şekil 3.13: 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2c) FT-IR spektrumu.

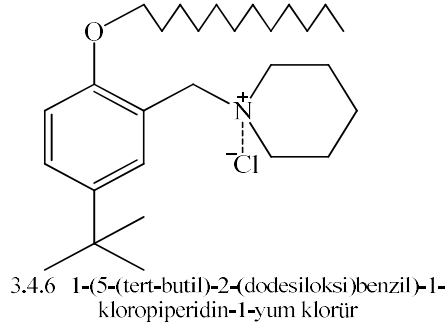


Şekil 3.14: 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-ium klorür (A_{2c}) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 3.15: 1-(4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2) ^{13}C -NMR spektrumu.

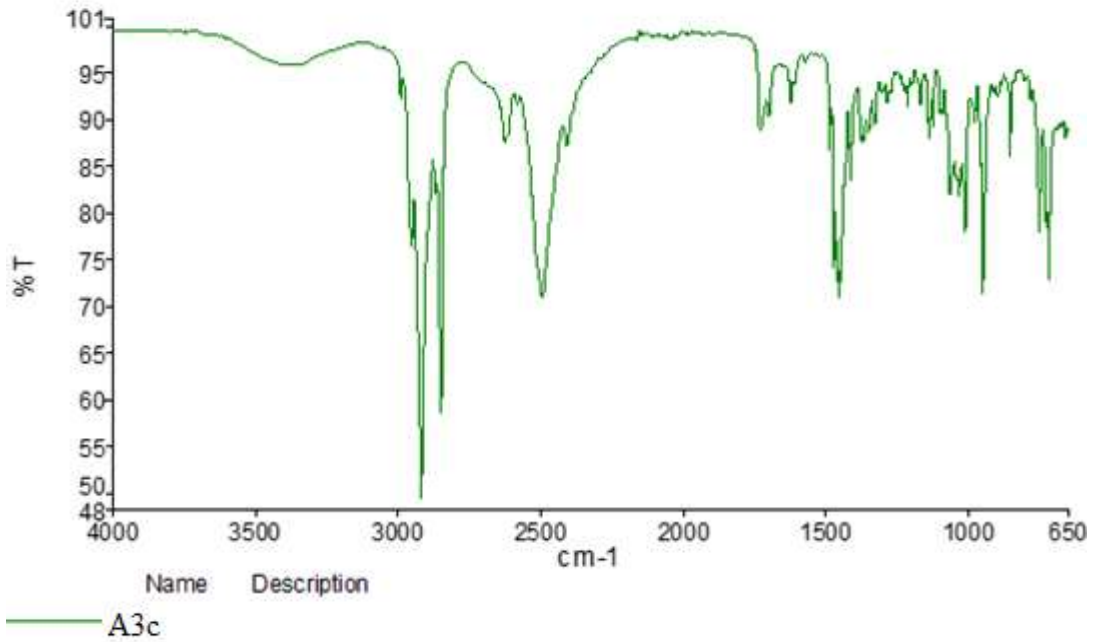
3.1.6 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3c)



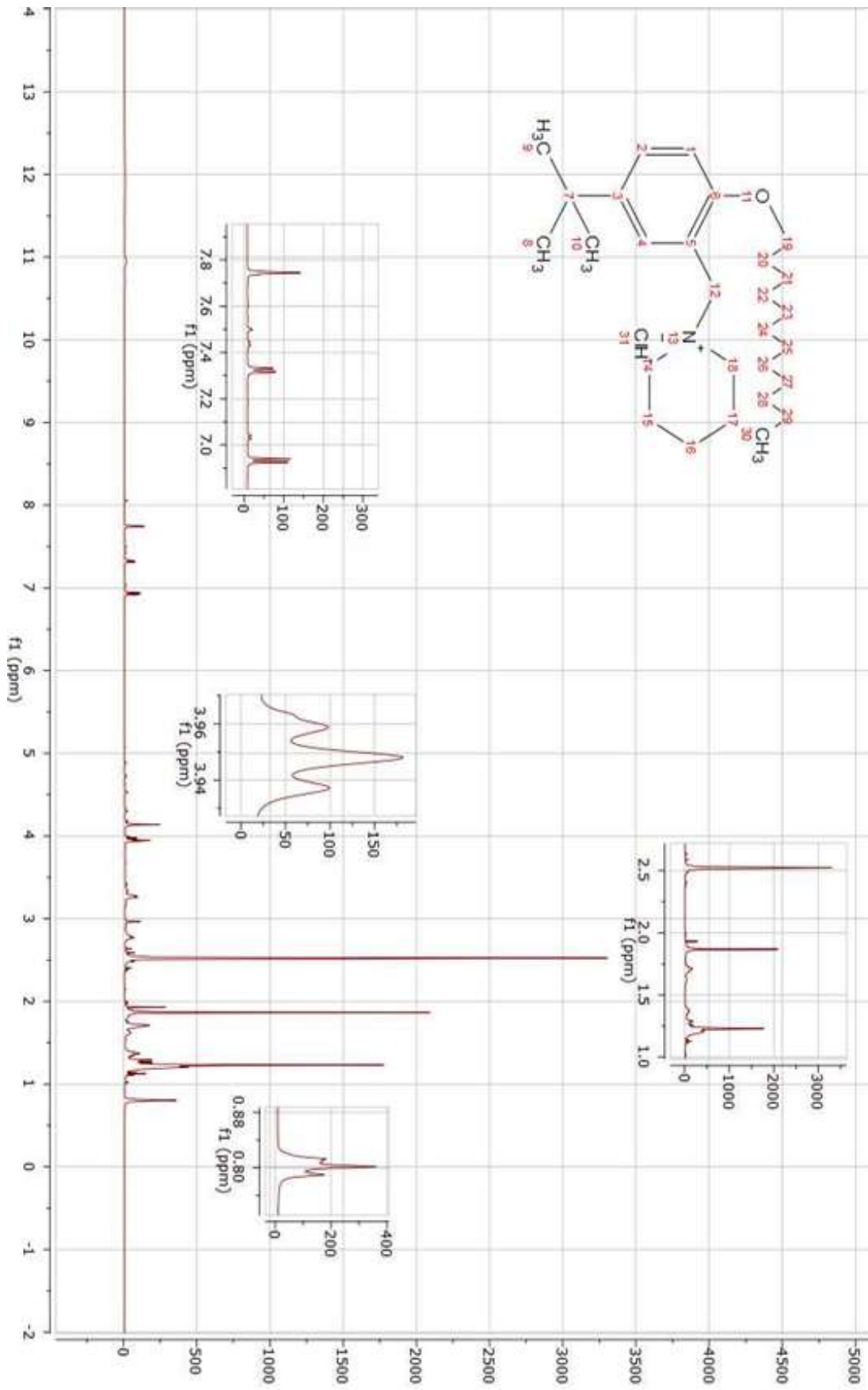
FT-IR (cm^{-1}): 3350 (NH), 2291 (N-H amin tuzu), 2950-2850 (alifatik C-H gerilimi), 1488-1450 (aromatik C=C gerilimi), 1435-1369 (-C-N gerilimi), 1285 (eter, ArO-C- asimetric gerilimi), 1034 (eter, Ar-O-C- simetric gerilimi).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} , DMSO- d_6 , 600 mhz, ppm): 12.2-11.4 (NH), 7.74 (s, 1H, 4), 7.32 (d, 1H, 2), 6.93 (d, 1H, 1), 4.14 (s, 2H, 12), 3.95 (t, 2H, 19), 2.77 (t, 2H, 14, 18), 1.90-1.15 (23H, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29) 0.80 (t, 3H, 30).

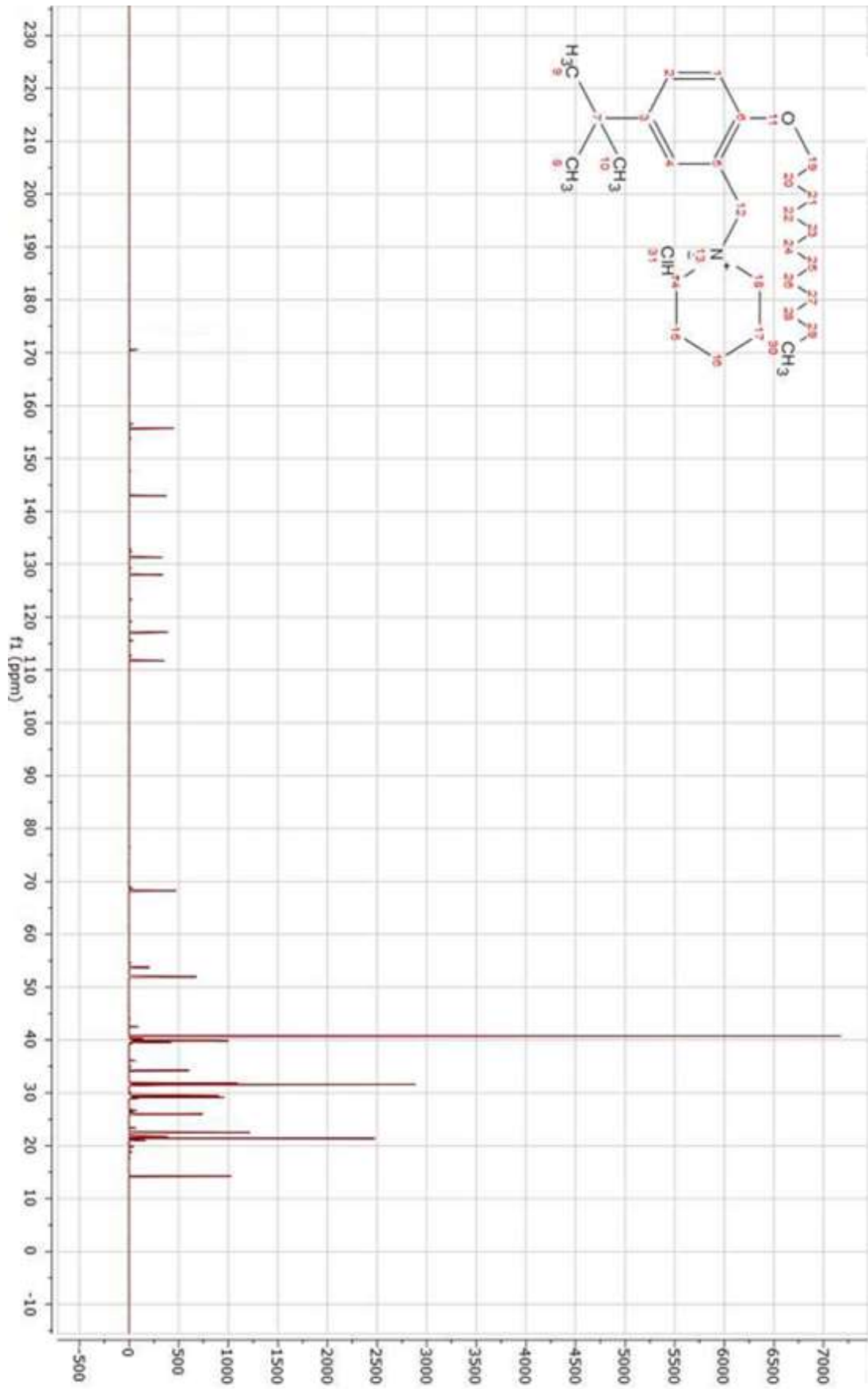
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} , DMSO- d_6 , 600 mhz, ppm): 155.72 (6), 142,95 (3), 131.32 (4), 127.98 (2), 117.14 (5), 111.78 (1), 68.28 (19), 53.75 (12), 51.98 (14,18), 41-21 (7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29), 14.24 (30).



Şekil 3.16: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3c) FT-IR spektrumu.

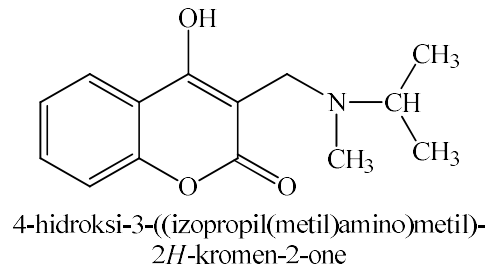


Şekil 3.17: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3c) ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 3.18: 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3.) ^{13}C -NMR spektrumu.

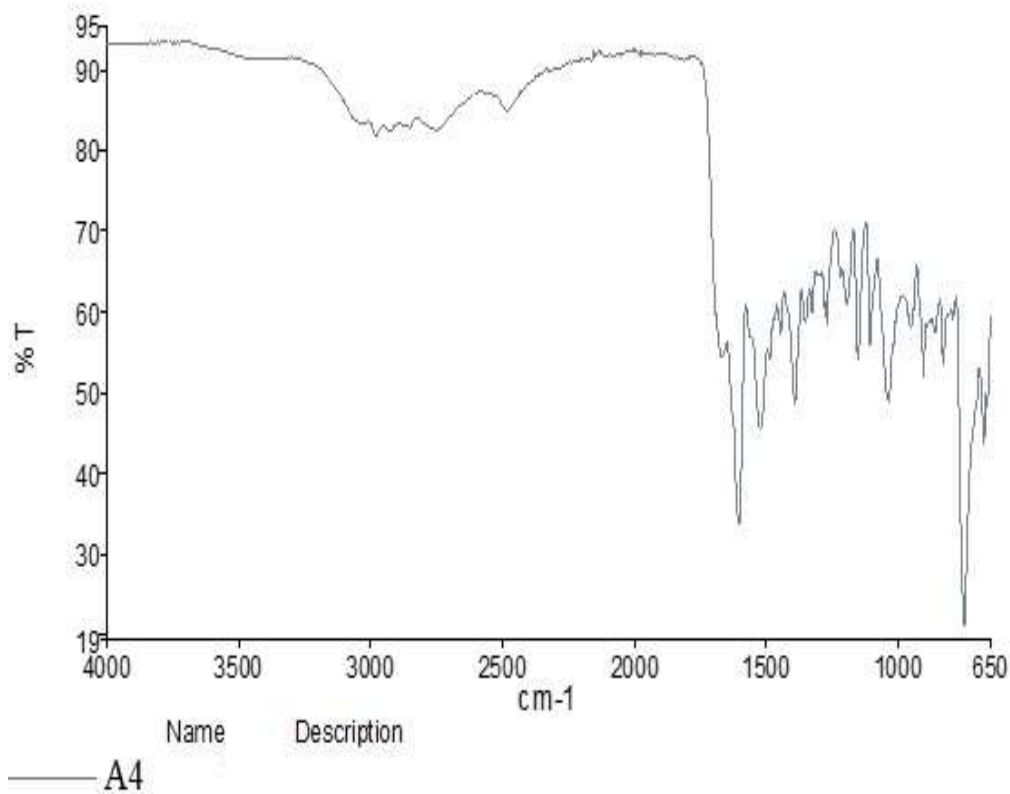
3.1.7 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4)



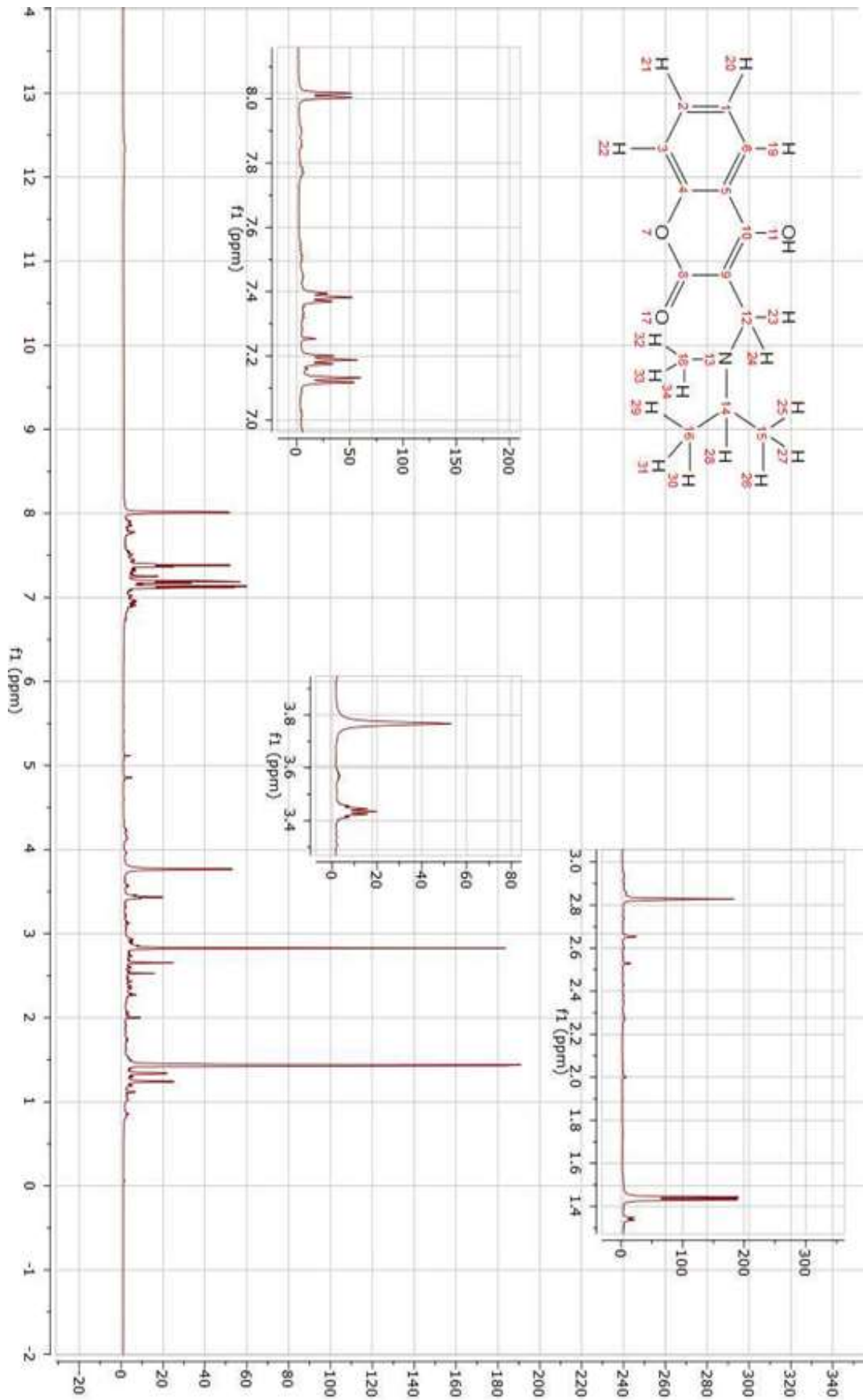
FT-IR (cm^{-1}): 3412 (OH), 2981-2744 (alifatik C-H gerilimi), 1669 (-C=O gerilimi), 1603 (tersiyer C-N- gerilimi), 1445 (Ar C=C gerilimi), 1392 (alifatik -CH₃ eğilme), 1036 (eter, Ar-O-C- simetrik gerilimi).

¹H-NMR (δ_{H} , CDCl₃, 600 mhz, ppm): 8.01 (d, 1H, 19), 7.38 (t, 1H, 21), 7.19 (t, 1H, 20), 7.12 (d, 1H, 22), 3.77 (s, 2H, 23, 24), 3.43 (m, 1H, 28), 2.83 (s, 3H, 32, 33, 34), 1.55-1.50 (OH), 1.44 (d, 6H, 25, 26, 27, 29, 30, 31).

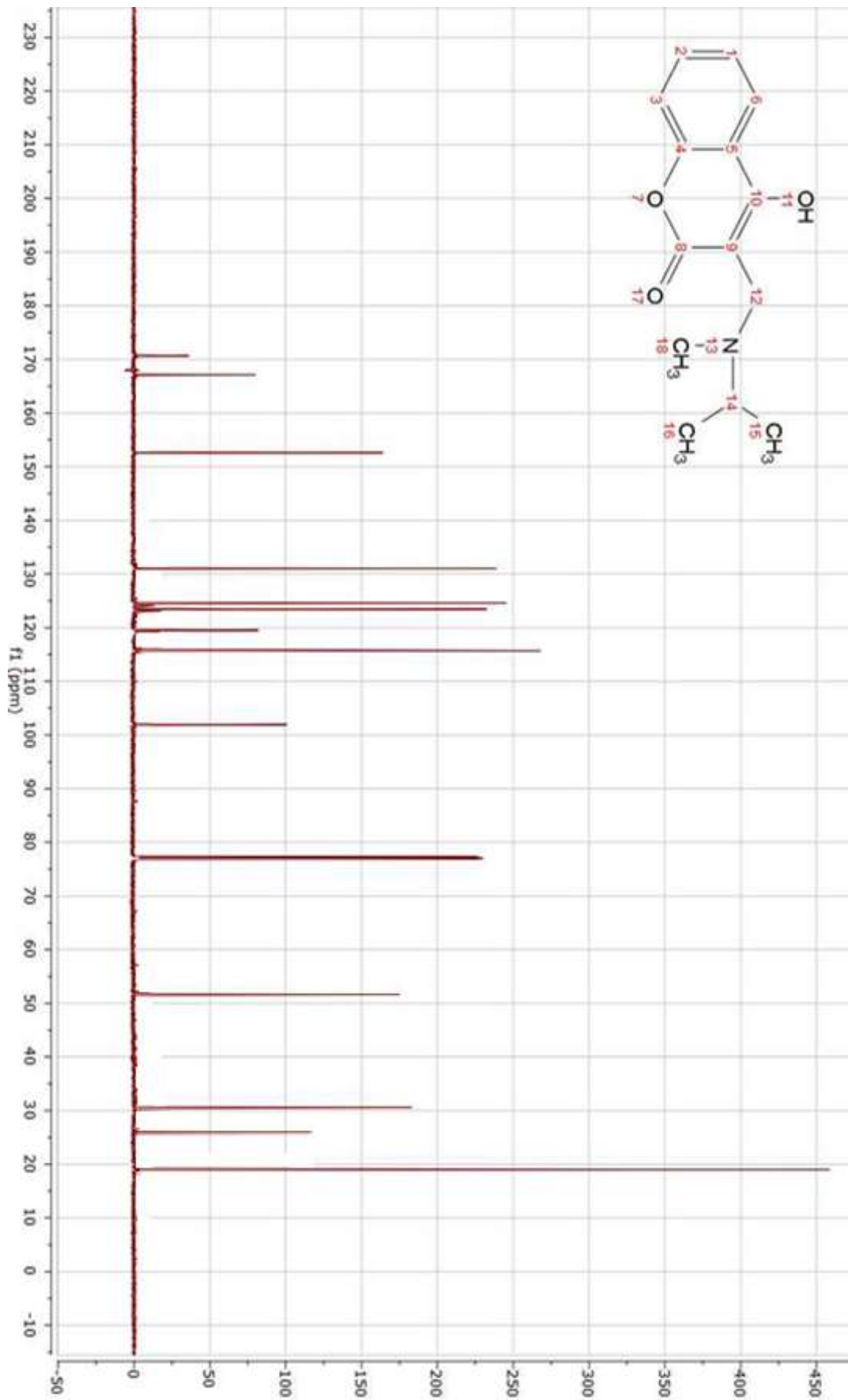
¹³C-NMR (δ_{C} , CDCl₃, 600 mhz, ppm): 170.10 (8), 167.12 (10), 152.64 (4), 131.01 (2), 124.61 (1), 123.48 (6), 119.53 (5), 115.70 (3), 101.95 (9), 51.63 (14), 30.58 (12), 25.42 (18), 18.98 (15, 16).



Şekil 3.19: 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4) FT-IR spektrumu.

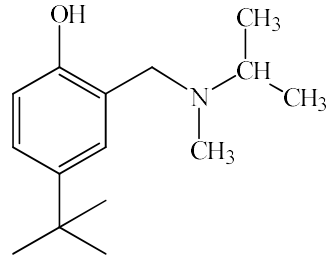


Şekil 3.20: 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A₄) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Sekil 3.21: 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A₄) ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.8 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A₅)

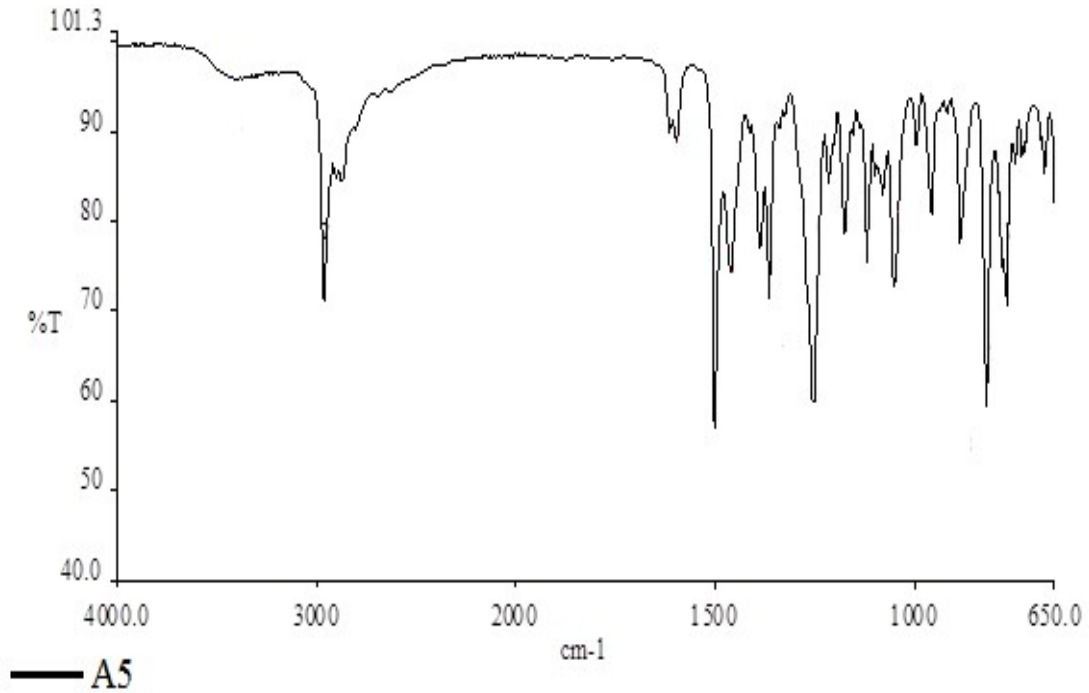


4-(*ter*-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol

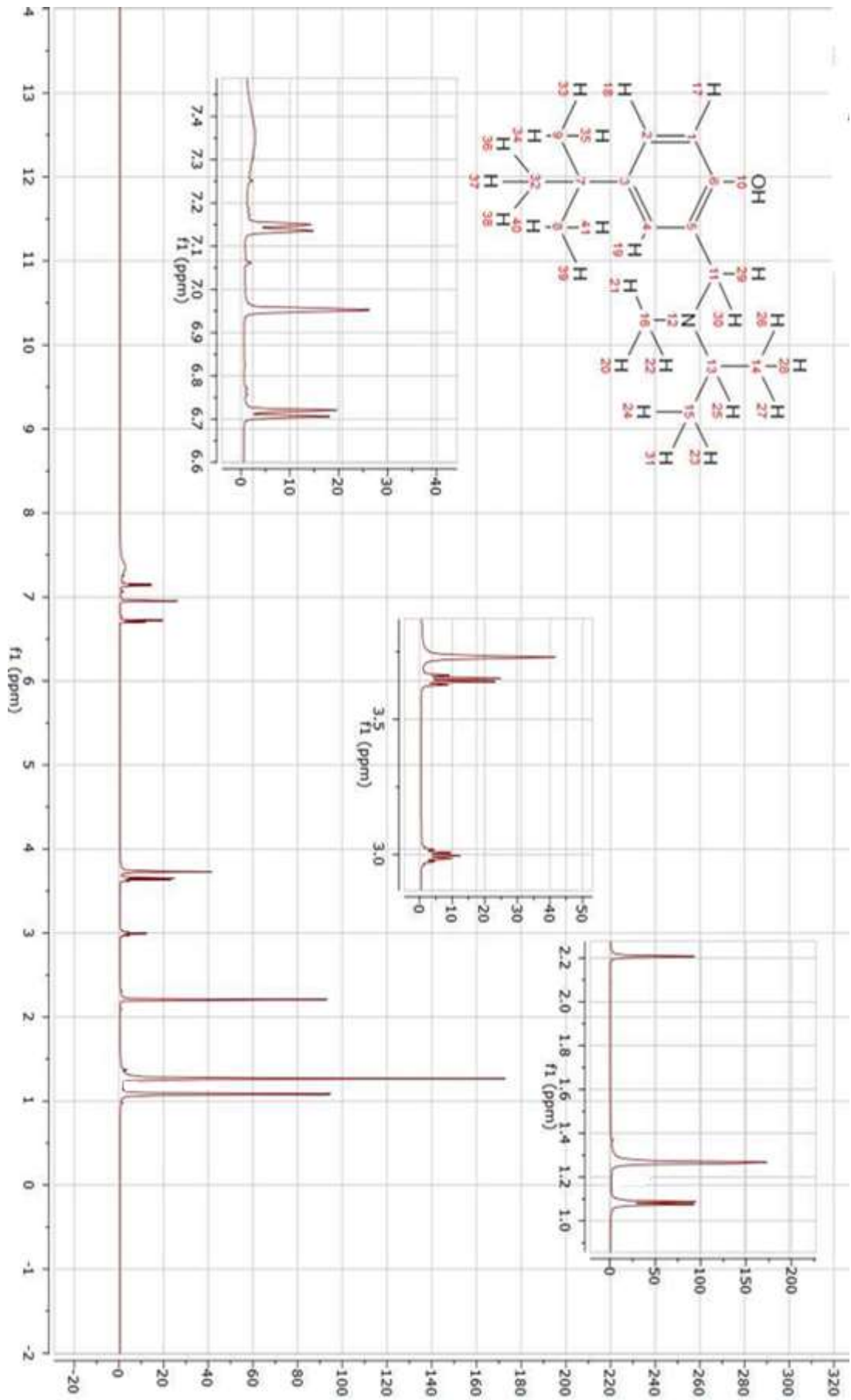
FT-IR (cm^{-1}): 3433 (OH), 2965-2874 (alifatik C-H gerilimi), 1615 (N-H gerilimi), 1502 (aromatik C=C gerilimi), 1337 (alifatik $-\text{CH}_3$ eğilme), 1255 (C-N gerilimi).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} , CDCl_3 , 600 mhz, ppm): 7.35 (OH), 7.14 (d, 1H, 18), 6.95 (s, 1H, 19), 6.71 (d, 1H, 17), 3.73 (s, 2H, 29, 30), 3.00 (m, 1H, 25), 2.21 (s, 3H, 20, 21, 22), 1.27 (s, 9H, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41), 1.09 (d, 6H, 23, 24, 26, 27, 28, 31).

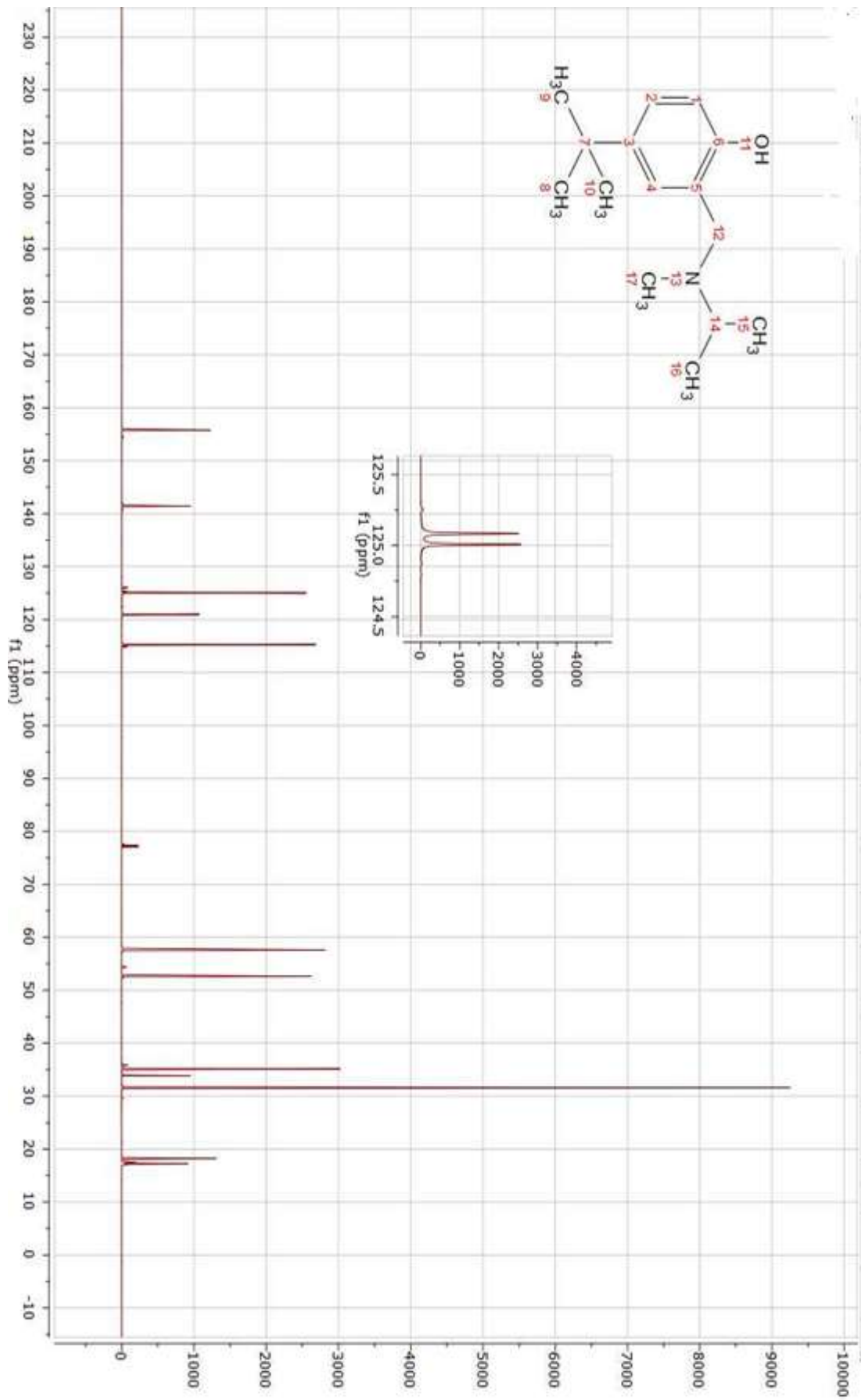
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} , CDCl_3 , 600 mhz, ppm): 155.79 (6), 141.41 (3), 125.08 (2), 125.00 (4), 120.99 (5), 115.29 (1), 57.57 (14), 52.60 (12), 35.16 (17), 33.87 (7), 31.58 (8, 9, 10), 18.22 (15, 16).



Şekil 3.22: 4-(*ter*-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A₅) FT-IR spektrumu.

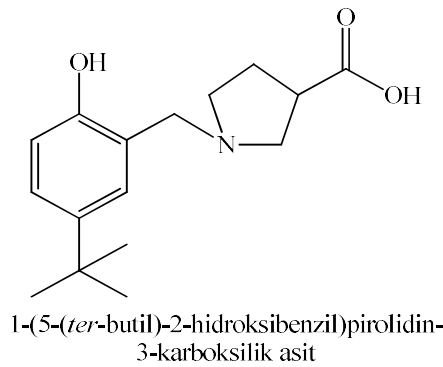


Şekil 3.23: 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A₅) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 3.24: 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A₅) ^{13}C -NMR spektrumu.

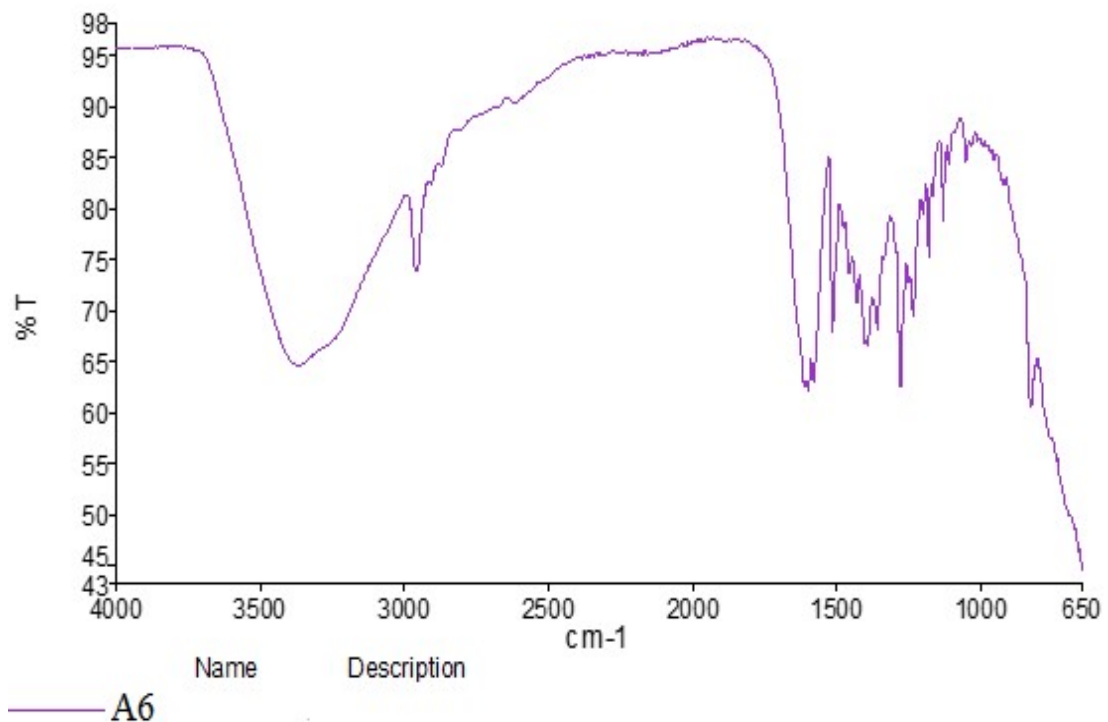
3.1.9 1-(5-(*ter*-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A₆)



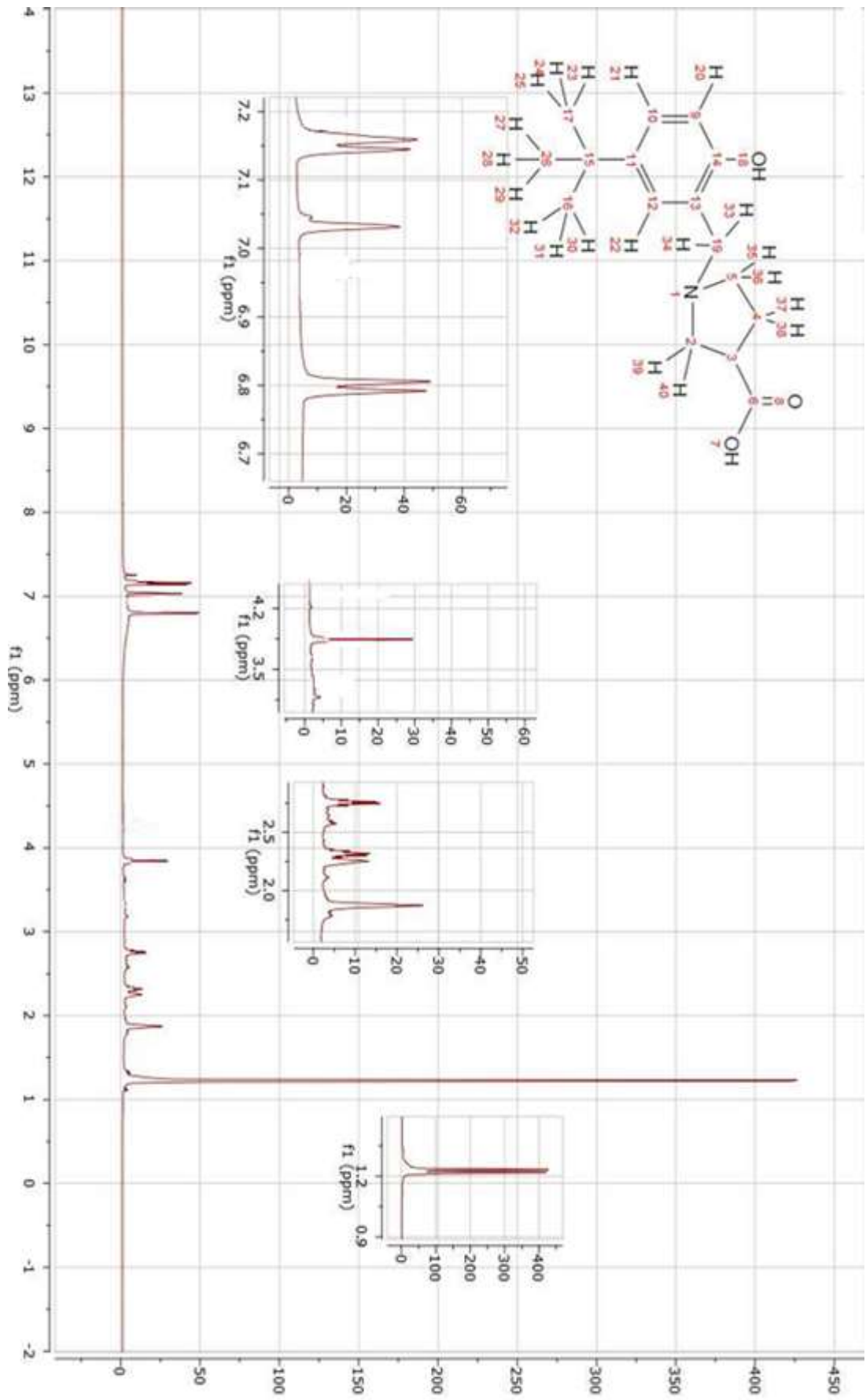
FT-IR (cm⁻¹): 3369 (OH), 2955 (alifatik C-H gerilimi), 1630 (C=O gerilimi), 1580 (C-N gerilme), 1515-1431 (aromatik C=C gerilimi),

¹H-NMR (δ_H, CDCl₃, 600 mhz, ppm): 7.15 (d, 1H, 21), 7.03 (s, 1H, 20), 6.80 (d, 1H, 22), 3.84 (s, 2H, 33, 34), 2.78-1.83 (6H, 35, 36, 37, 38, 39, 40) 1.22 (d, 9H, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32).

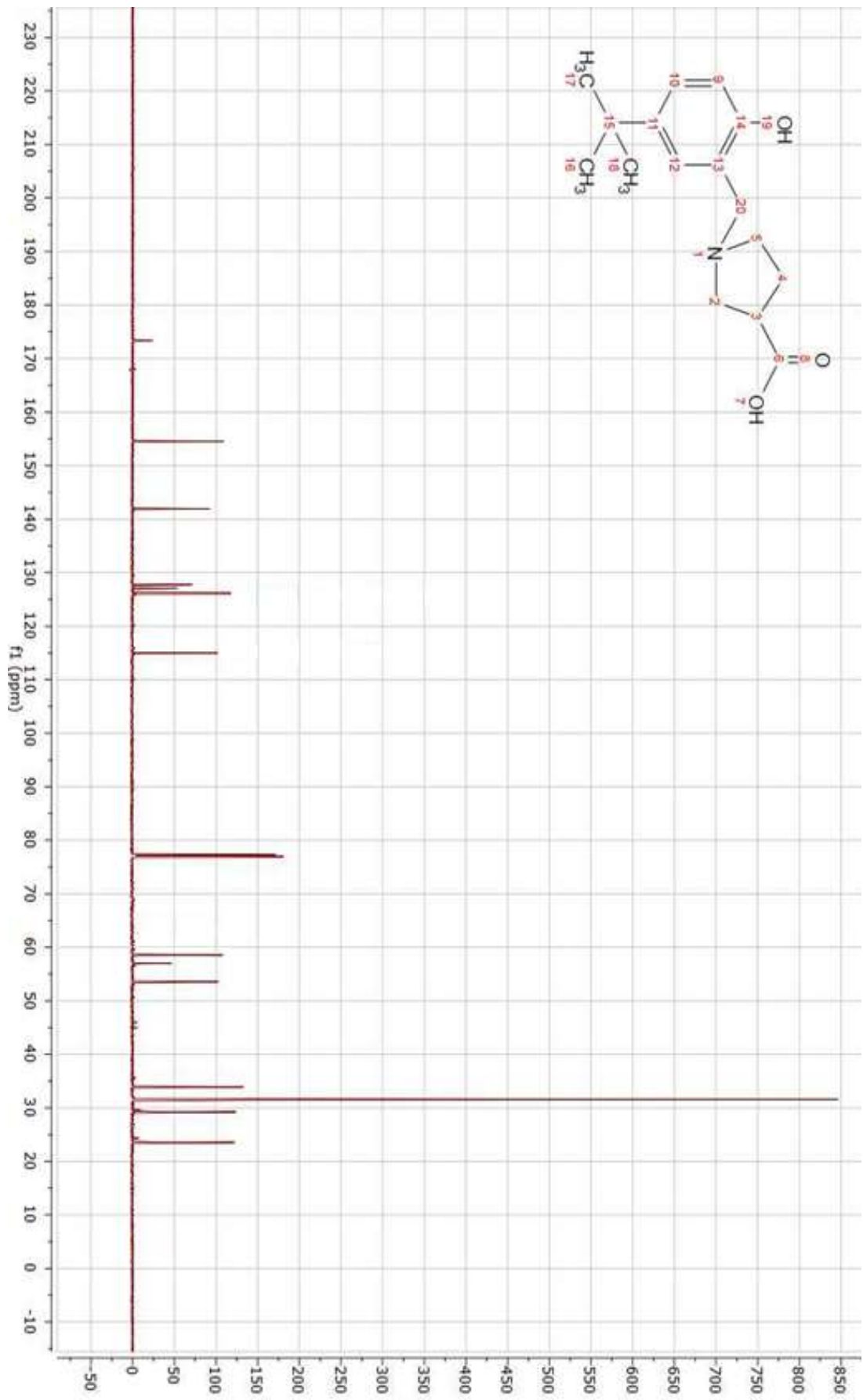
¹³C-NMR (δ_C, CDCl₃, 600 mhz, ppm): 173.39 (6), 154.48 (14), 141.92 (11), 127.75 (10), 127.05 (12), 126.13 (13), 115.00 (9), 58.87 (20), 57.020 (5), 53.54 (2), 33.91 (3), 31.57 (16, 17, 18), 29.25 (15), 23.56 (4).



Şekil 3.25: 1-(5-(*ter*-butil)-2-hidroksibenzil)prolin (A₆) FT-IR spektrumu.



Şekil 3.26: 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)prolin (A₆) ¹H-NMR spektrumu.



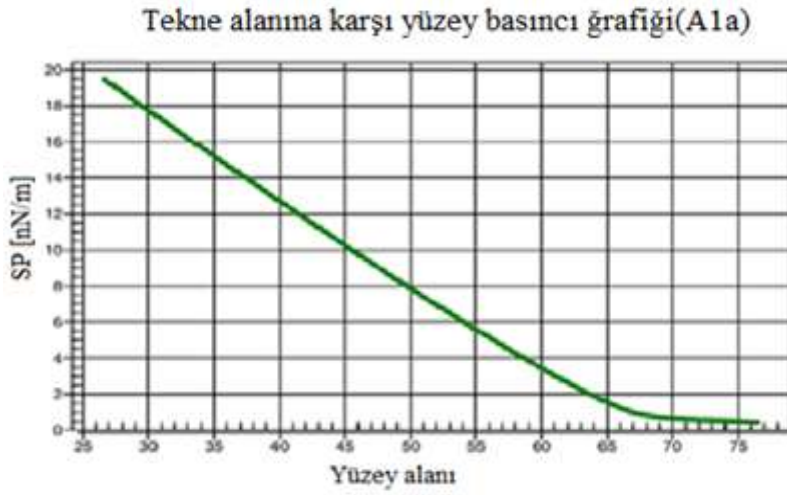
Şekil 3.27: 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)prolin (A₆) ^{13}C -NMR spektrumu.

3.2 Langmuir-Blodgett Film Bulguları

3.2.1 İzoterm Bulguları

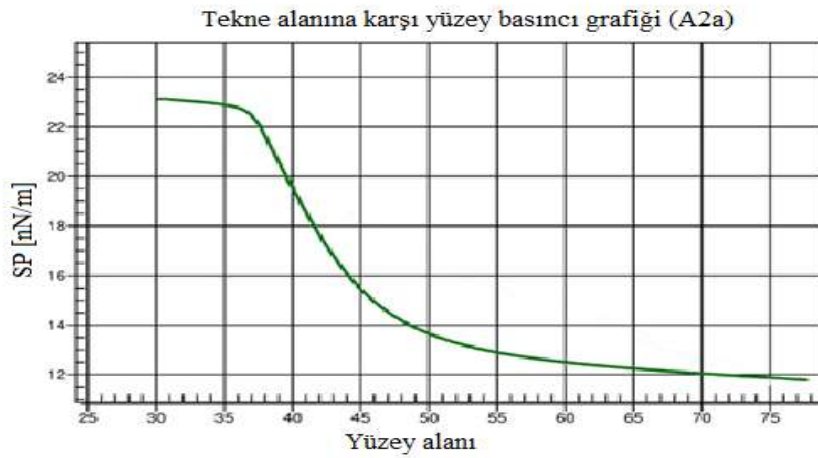
Aşağıda her ligand için elde edilen izoterm grafikleri sırasıyla yer almaktadır. Ayrıca Tablo 3.1'de tüm ligantlar için izoterm grafiklerinden elde edilen veriler yer almaktadır.

- 3-((p-tolimino)metil)fenol (A1_a)



Şekil 3.28: A1_a maddesine ait izoterm grafiği.

- 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a)



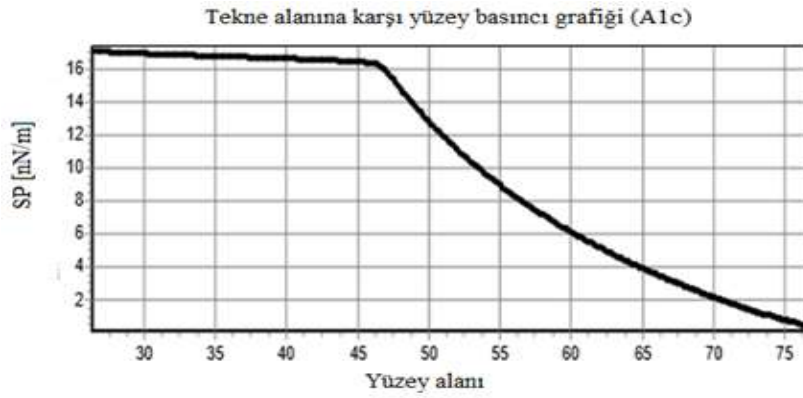
Şekil 3.29: A2_a maddesine ait izoterm grafiği.

- 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a)



Şekil 3.30: A3_a maddesine ait izoterm grafiği.

- (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c)



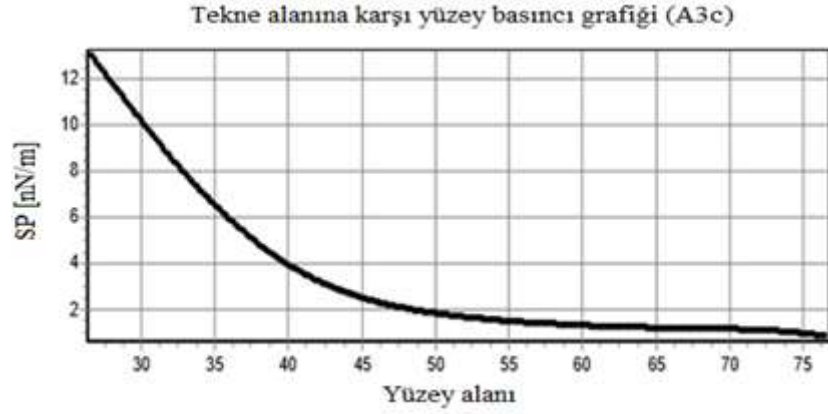
Şekil 3.31: A1_c maddesine ait izoterm grafiği.

- 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2_c)



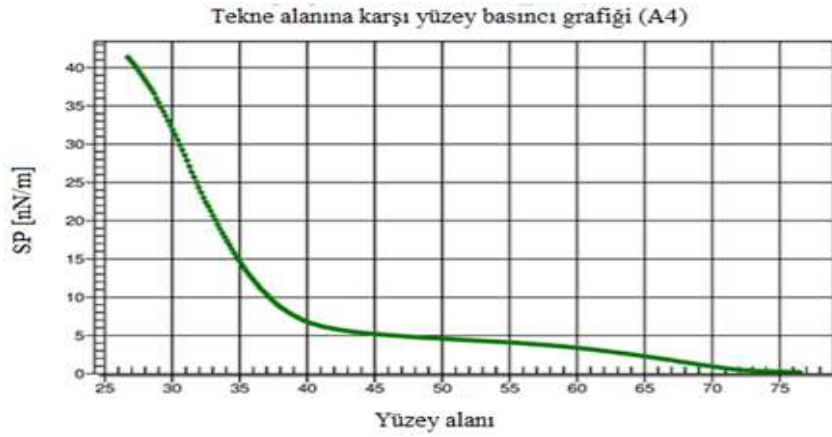
Şekil 3.32: A2_c maddesine ait izoterm grafiği.

- 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3c)



Şekil 3.33: A3c maddesine ait izoterm grafiği.

- 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4)



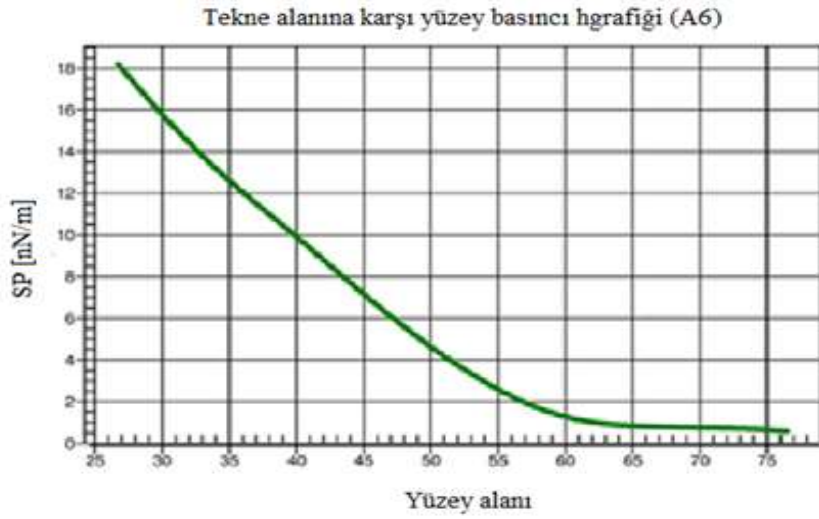
Şekil 3.34: A4 maddesine ait izoterm grafiği.

- 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A5)



Şekil 3.35: A5 maddesine ait izoterm grafiği.

- 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A₆)



Şekil 3.36: A₆ maddesine ait izoterm grafiği.

Tablo 3.1: Ligandların izoterm verileri.

Ligand	Gaz Fazı		Sıvı Faz		Katı Faz		Kaplama basıncı
	Yüzey Alanı (cm ²)	Yüzey Basıncı (mN/m)	Yüzey Alanı (cm ²)	Yüzey Basıncı (mN/m)	Yüzey Alanı (cm ²)	Yüzey Basıncı (mN/m)	Yüzey Basıncı (mN/m)
A1 _a	68-75	0-0,3	50-68	0,3-8	25-50	9-19	14
A2 _a	65-75	0-12	47-65	12-17	37-47	17-22	18
A3 _a	60-75	0-1,5	40-60	1,5-10	27-40	10-16	13
A1 _c	70-75	0-2	52-70	2-11	47-52	11-16	14
A2 _c	65-75	0-3	40-65	3-15	32-40	15-24	20
A3 _c	50-75	0-2	35-50	2-7	25-35	7-12	10
A ₄	70-75	0-2	37-70	2-10	27-37	10-39	30
A ₅	45-75	0-2	35-45	2-4	27-35	4-10	5
A ₆	64-75	0-1	51-64	1-4	27-51	4-18	14

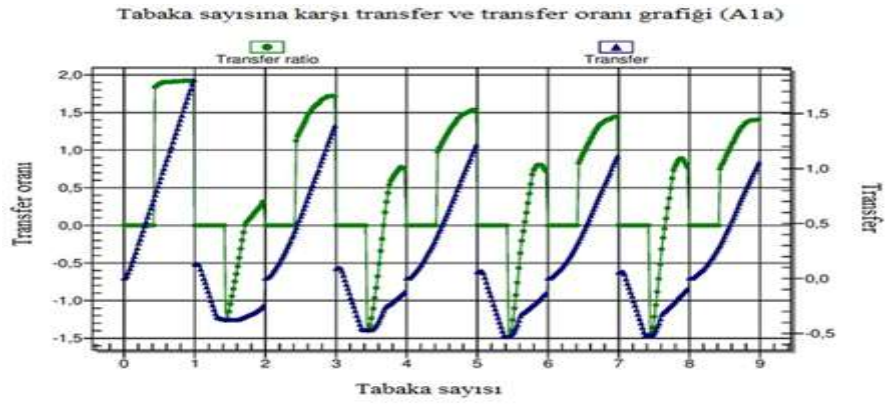
3.2.2 Film Üretimi Bulguları

Aşağıda sırasıyla cam yüzeyi üzerine kaplanan ligandlara ait transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği, transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği, IR spektrumu ve AFM görüntüleri verilmiştir

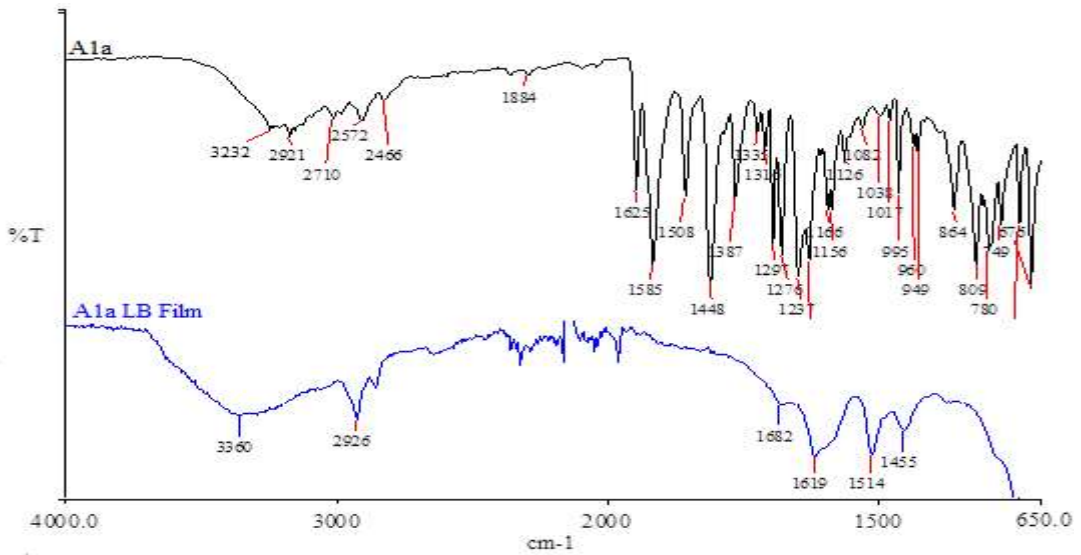
3.2.2.1 3-((p-tolimino)metil)fenol (A1a)



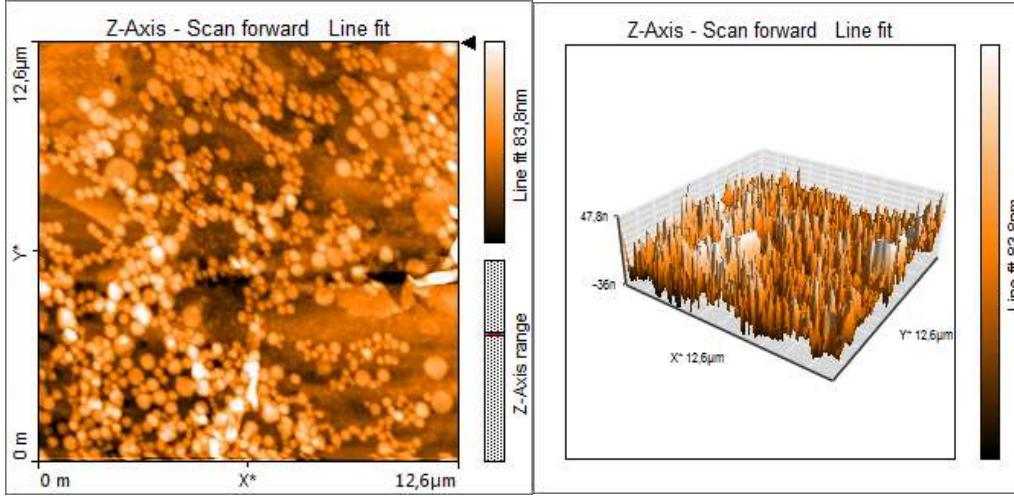
Şekil 3.37: A1_a filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği.



Şekil 3.38: A1_a filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği.

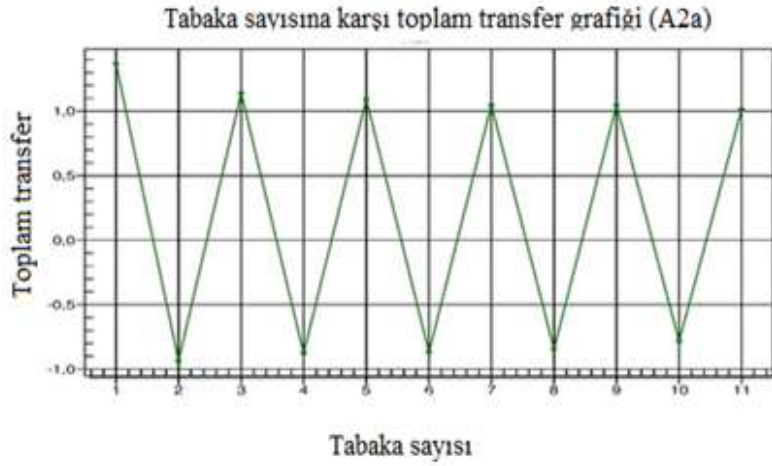


Şekil 3.39: A1_a ve A1_a LB filmine ait IR görüntüsü.



Şekil 3.40: A1_a LB filmine ait AFM görüntüleri.

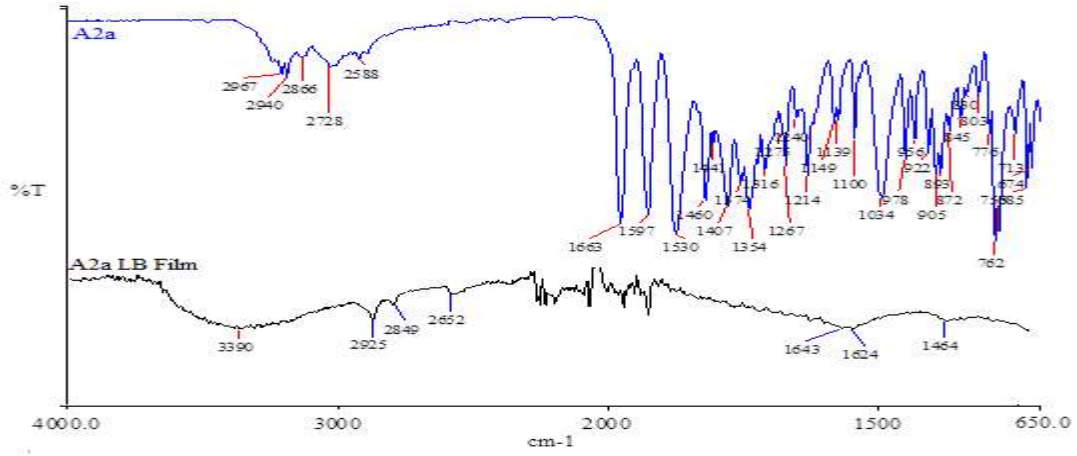
3.2.2.2 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a)



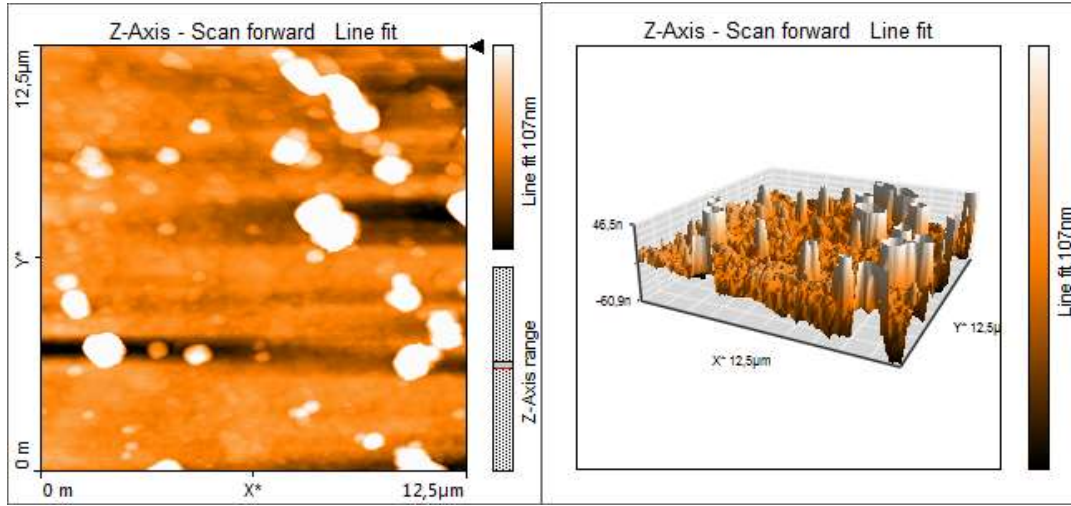
Şekil 3.41: A2_a filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği.



Şekil 3.42: A2_a filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği.

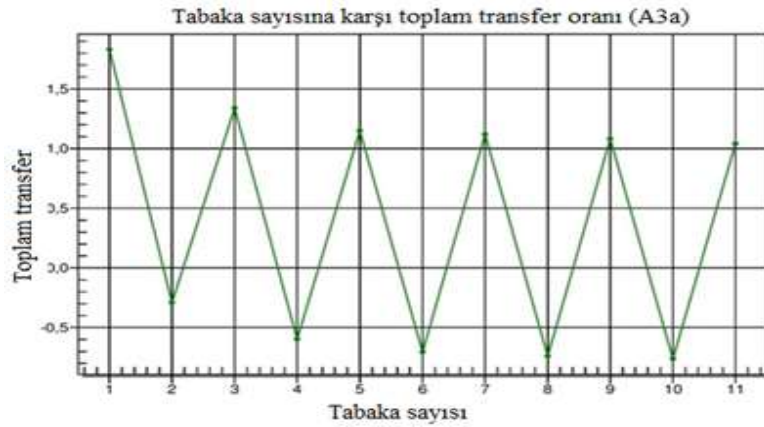


Şekil 3.43: A2_a ve A2_a LB filmine ait IR görüntüsü.

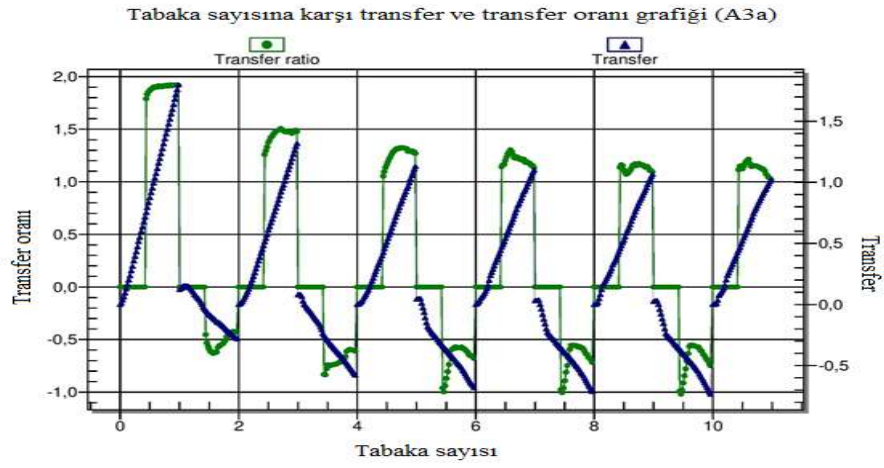


Şekil 3.44: A2_a LB filmine ait AFM görüntüleri.

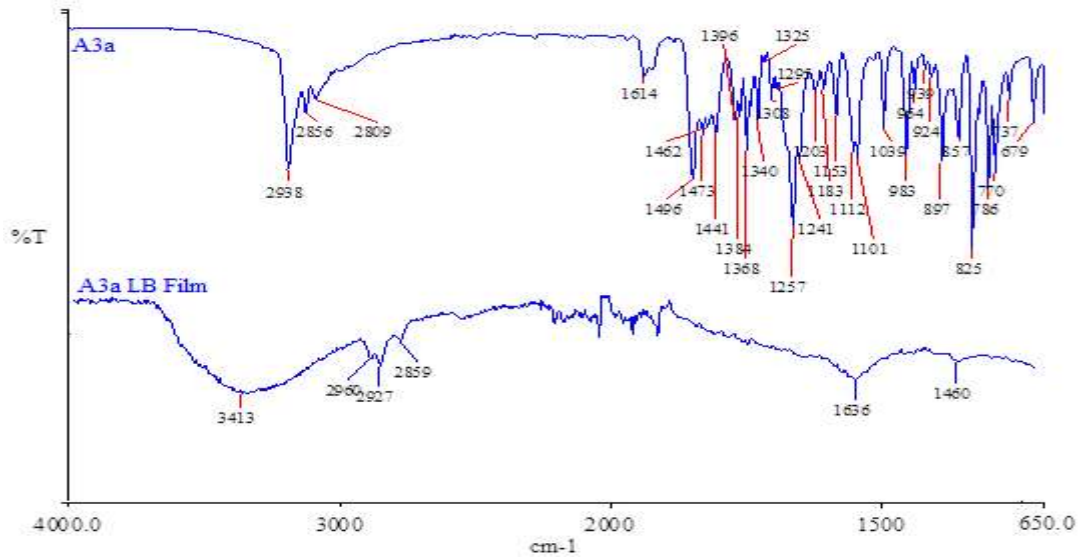
3.2.2.3 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a)



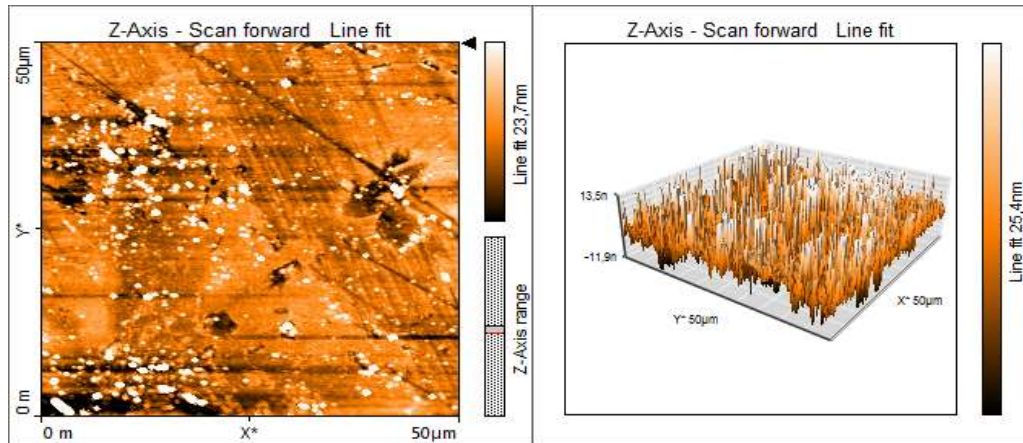
Şekil 3.45: A3_a filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği.



Şekil 3.46: A3_a filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği.



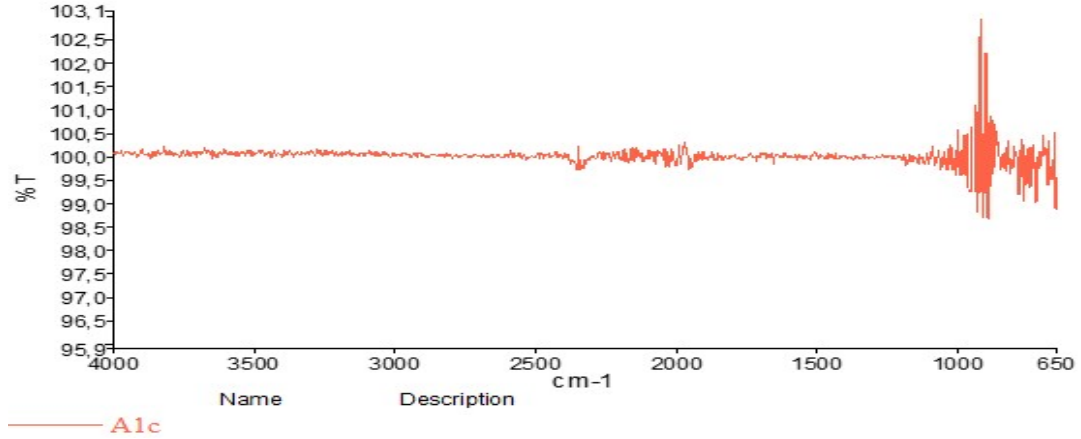
Şekil 3.47: A3_a ve A3_a LB filmine ait IR görüntüsü.



Şekil 3.48: A3_a LB filmine ait AFM görüntüleri.

3.2.2.4 (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c)

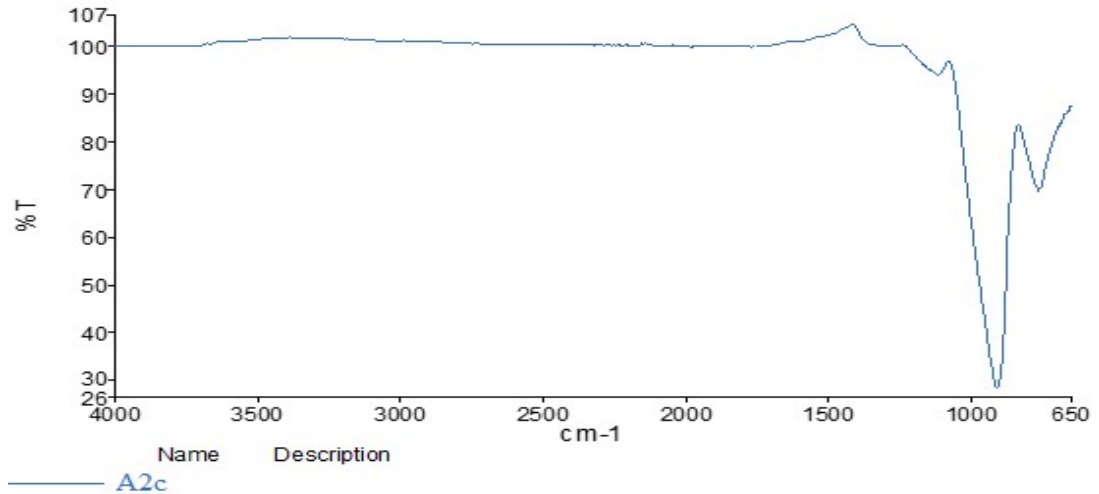
Şekil 3-50'de kaplama yapılan cam yüzeyine ait IR görüntüsü verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yüzey üzerinde herhangi bir film görünmemektedir.



Şekil 3.49: A1_c filmine ait IR görüntüsü.

3.2.2.5 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2_c)

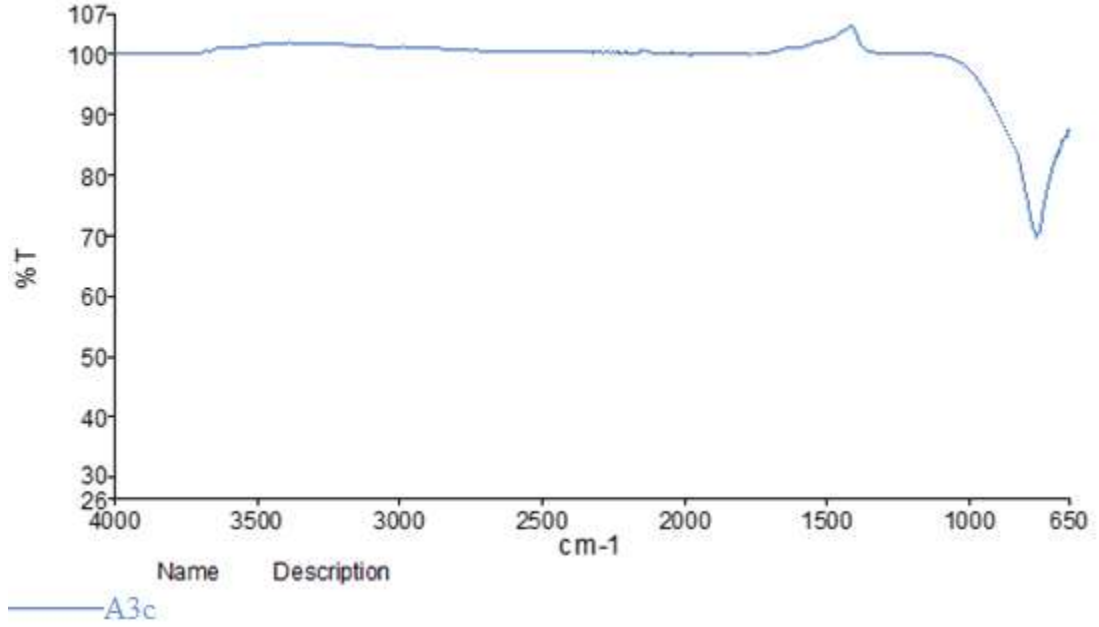
Şekilde görüldüğü gibi yüzey üzerinde herhangi bir film görünmemektedir.



Şekil 3.50: A2_c'nin filmine Ait IR görüntüsü.

3.2.2.6 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3c)

Şekilde görüldüğü gibi yüzey üzerinde herhangi bir film görünmemektedir.



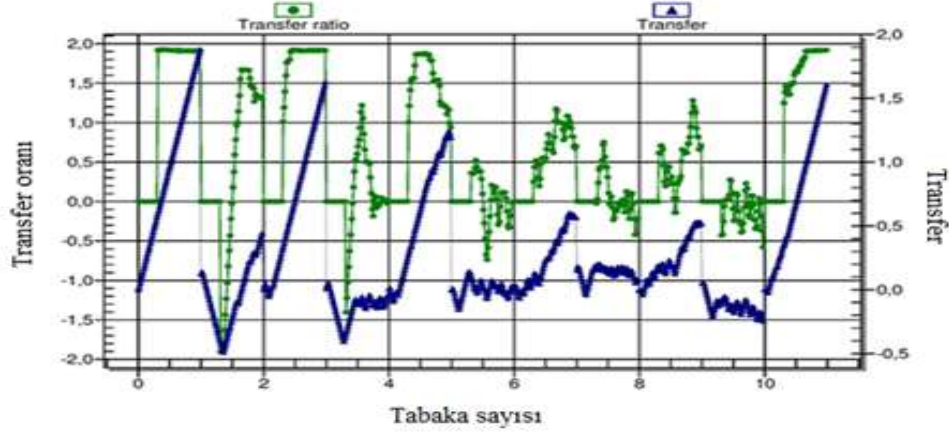
Şekil 3.51: A3c'nin filmine ait IR görüntüsü.

3.2.2.7 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4)

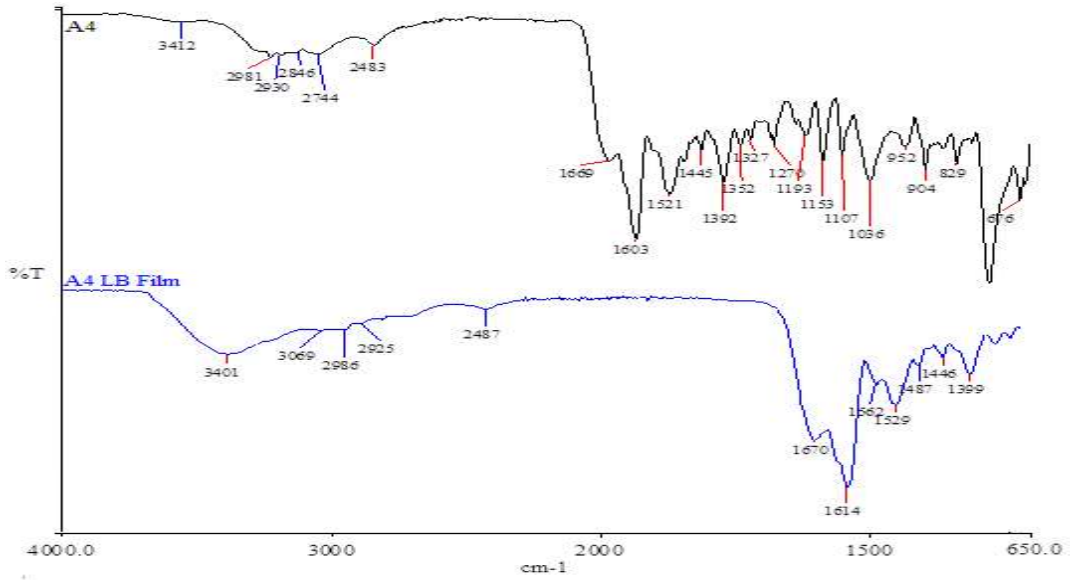


Şekil 3.52: A4 filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği.

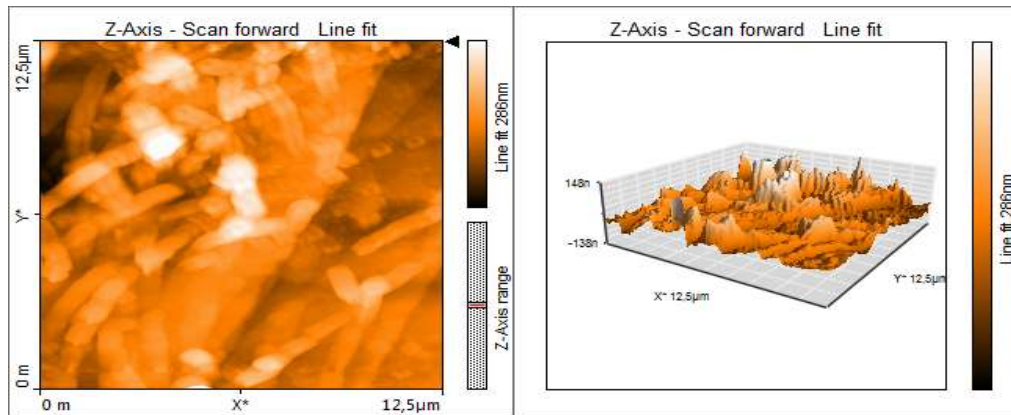
Tabaka sayısına karşı transfer ve transfer oranı grafiği (A4)



Şekil 3.53: A₄ filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği.



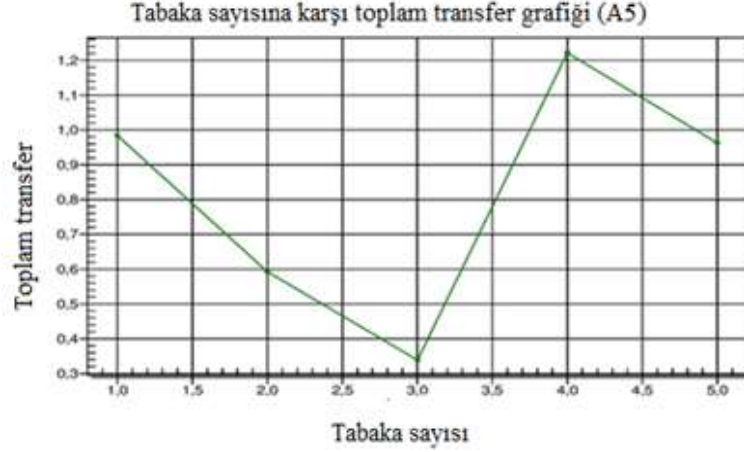
Şekil 3.54: A₄ ve A₄ LB filmine ait IR görüntüsü.



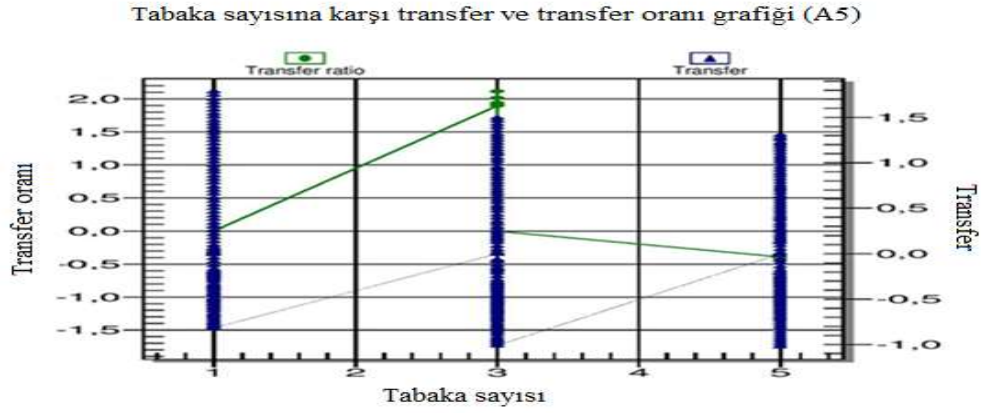
Şekil 3.55: A₄ LB filmine ait AFM görüntüleri.

3.2.2.8 4-(ter-butil)-2-((izopropil(metil)amino)metil)fenol (A₅)

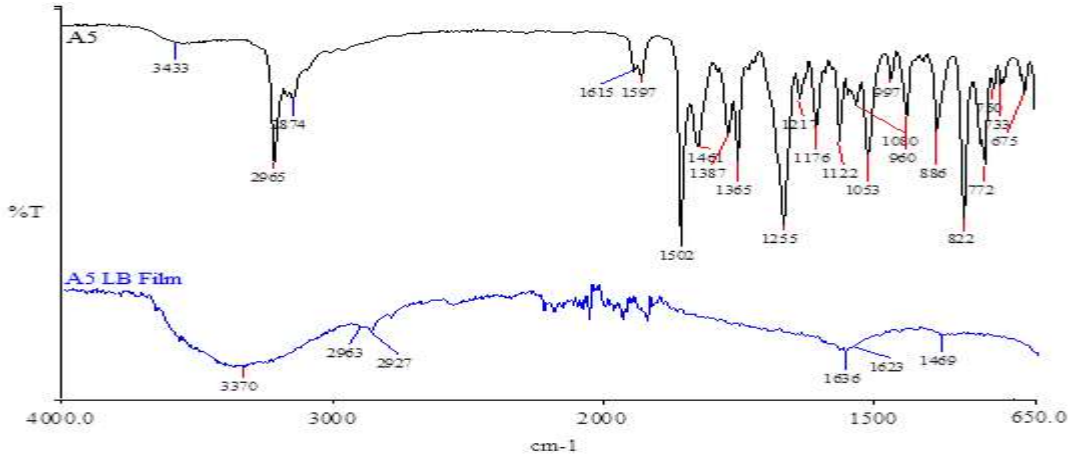
Şekil 3.59’da cam yüzeyi üzerine kaplanan LB filmin ve A₅ maddesinin karşılaştırmalı IR görüntüsü verilmiştir. Şekil 3.60’da cam yüzeyi üzerinde bulunan LB filmin AFM görüntüleri verilmiştir.



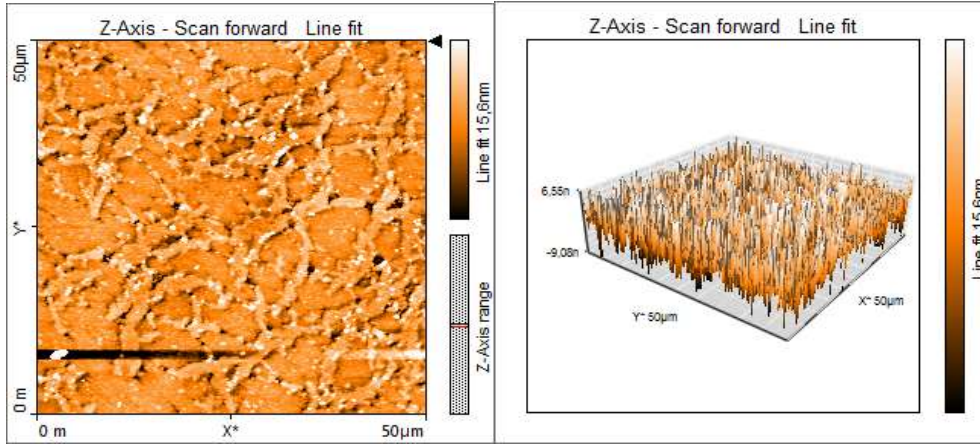
Şekil 3.56: A₅ filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği.



Şekil 3.57: A₅ filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği.

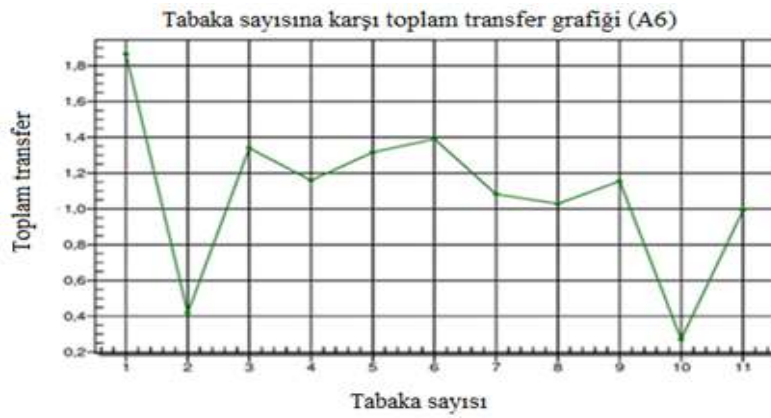


Şekil 3.58: A₅ ve A₅ LB filmine ait IR görüntüsü.

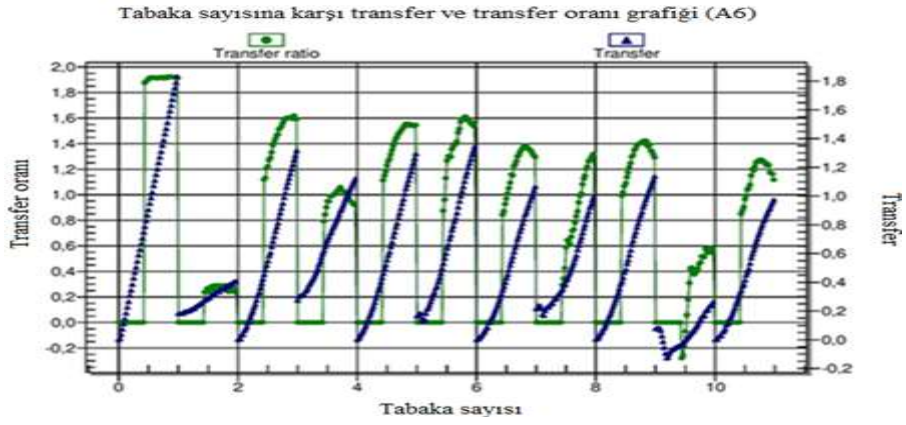


Şekil 3.59: A₅ LB filmine ait AFM görüntüleri

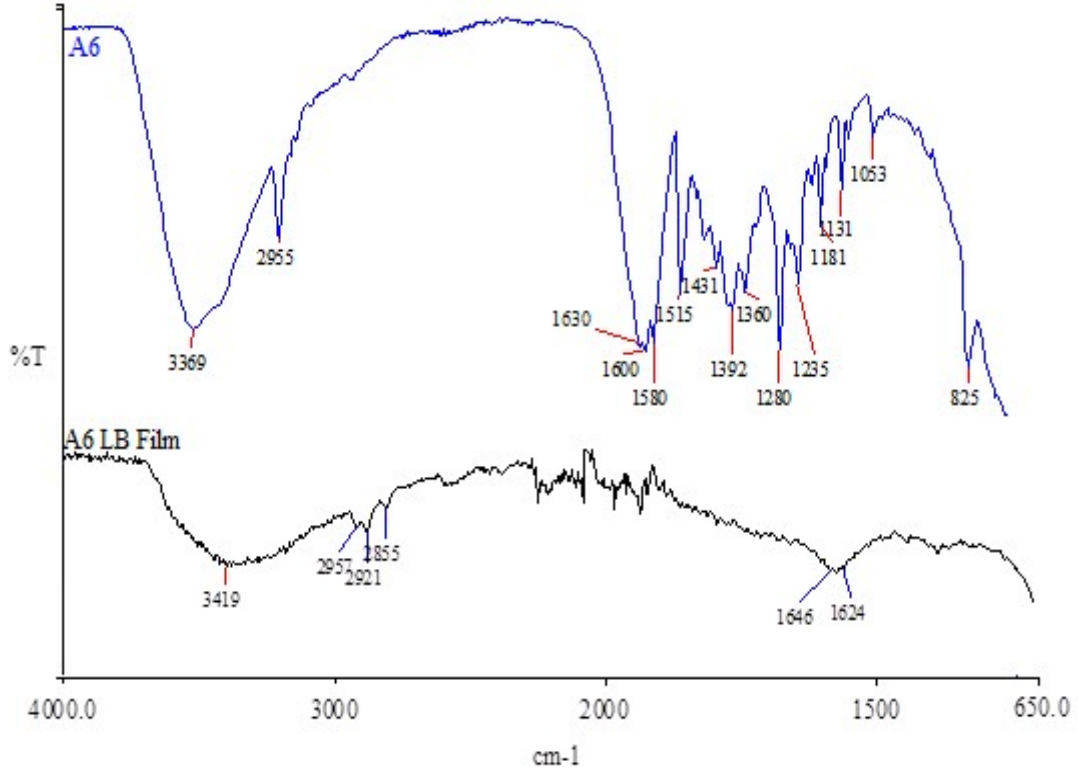
3.2.2.9 1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A₆)



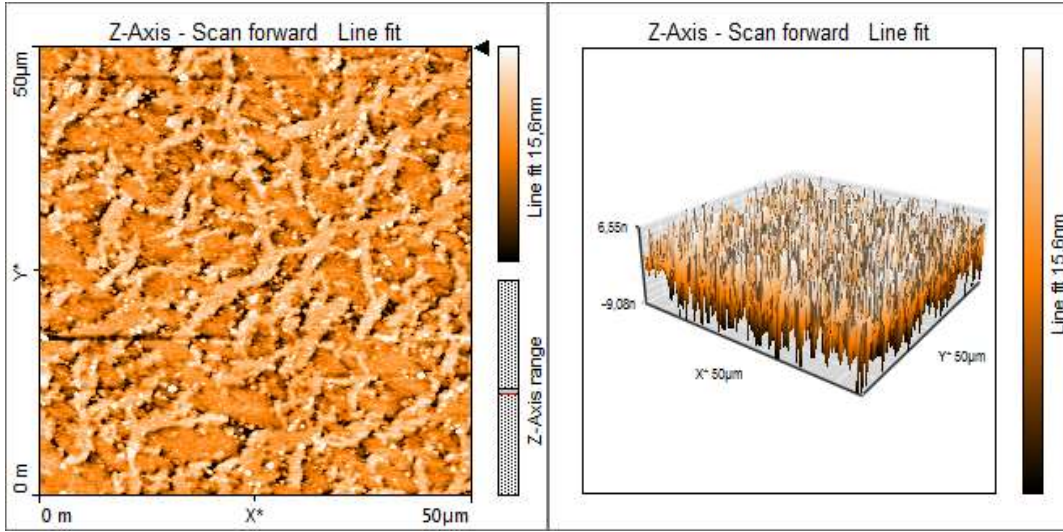
Şekil 3.60: A₆ filmine ait toplam transfer oranına karşı tabaka sayısı grafiği.



Şekil 3.61: A₆ filmine ait transfer oranı ve transfere karşı tabaka sayısı grafiği.



Şekil 3.62: A₆ ve A₆ LB filmine ait IR görüntüsü.

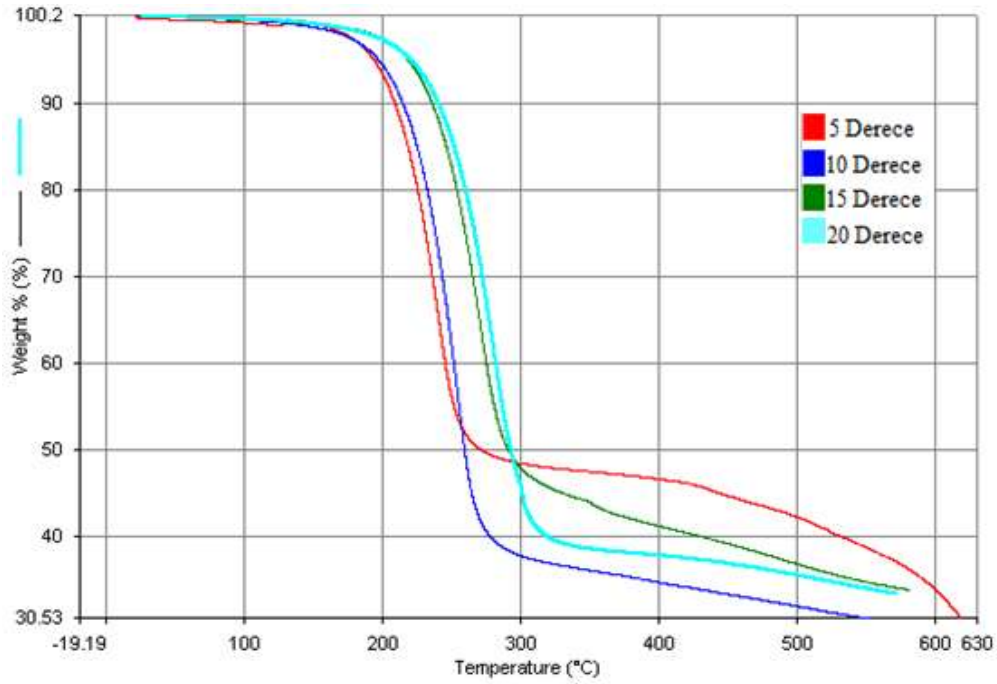


Şekil 3.63: A₆ LB filmine ait AFM görüntüleri.

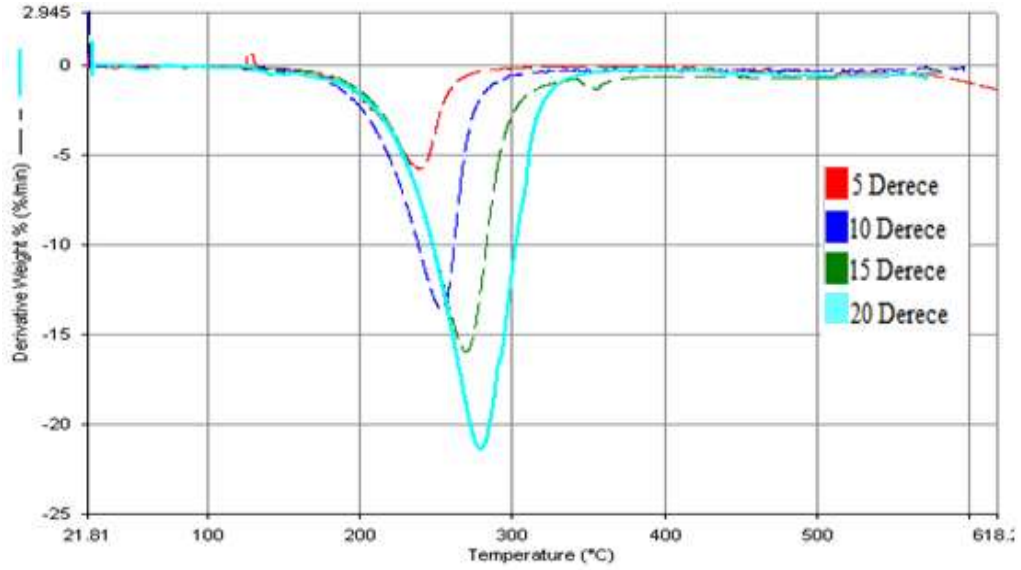
3.3 Termogravimetrik Analiz Bulguları

3.3.1 3-((p-tolimino)metil)fenol (A_{1a})

Bu bölge incelendiğinde maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ısıtma hızlarında (β) belirlenen bu değerler Tablo 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.64: A_{1a} maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

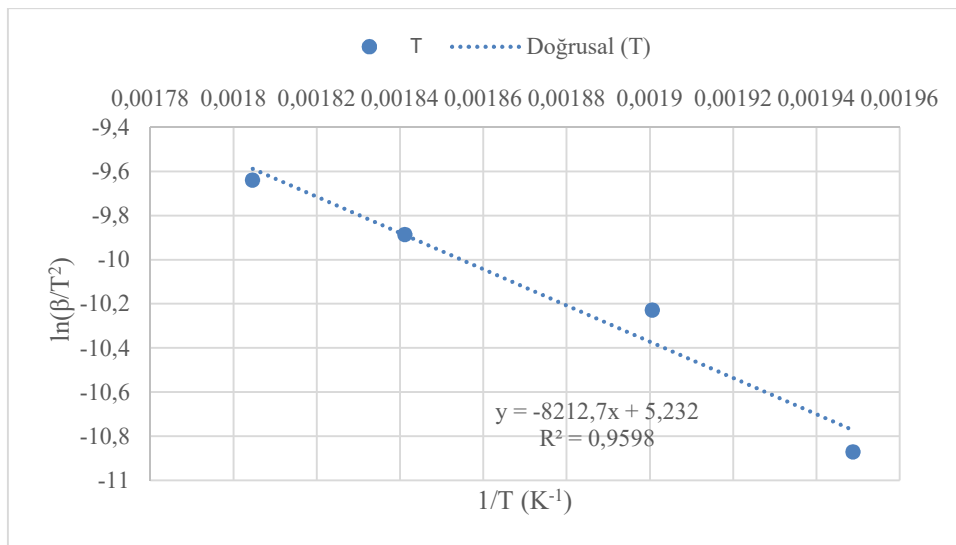


Şekil 3.65: Al_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.

Tablo 3.2: Al_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.

β (°C)	T (°C)
5	240
10	253
15	270
20	281

3.3.1.1 Kinetik Analiz



Şekil 3.66: Kissinger yöntemine göre Al_a örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.

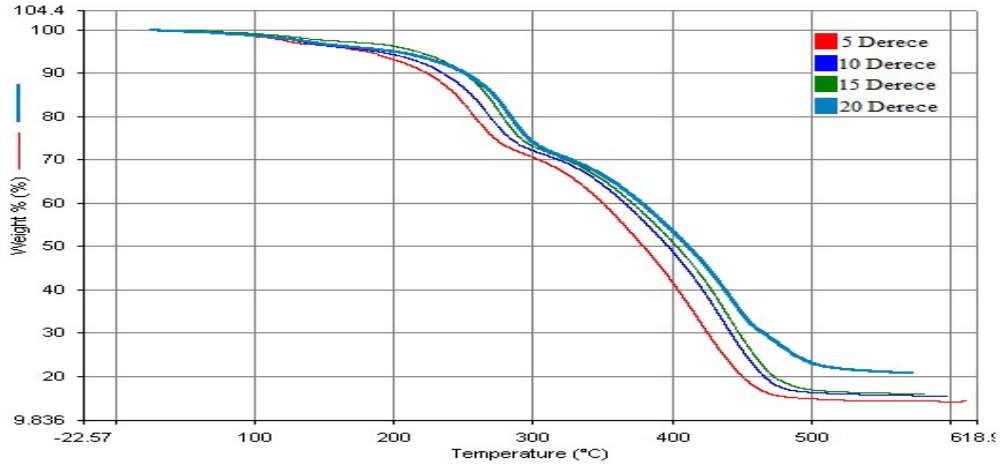
Tablo 3.3: A1_a örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.

Madde	Eğim	Ea (Kj/mol)	R ²
A1 _a 1. Bölge	-8212	68,27	0,960

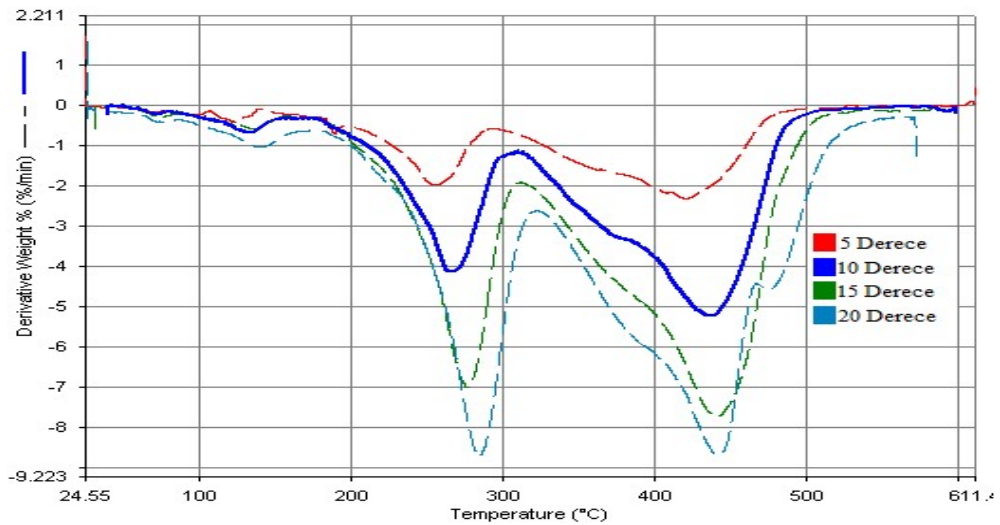
3.3.2 (E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c)

Kütle kaybının en çok olduğu üç bölge incelendiğinde maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ısıtma hızlarında (β) belirlenen bu değerler Tablo 3.4’de verilmiştir.

. Bu bölgede toplam kütle için yaklaşık %55-56’sı kaybedilmiştir.



Şekil 3.67: A1_c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

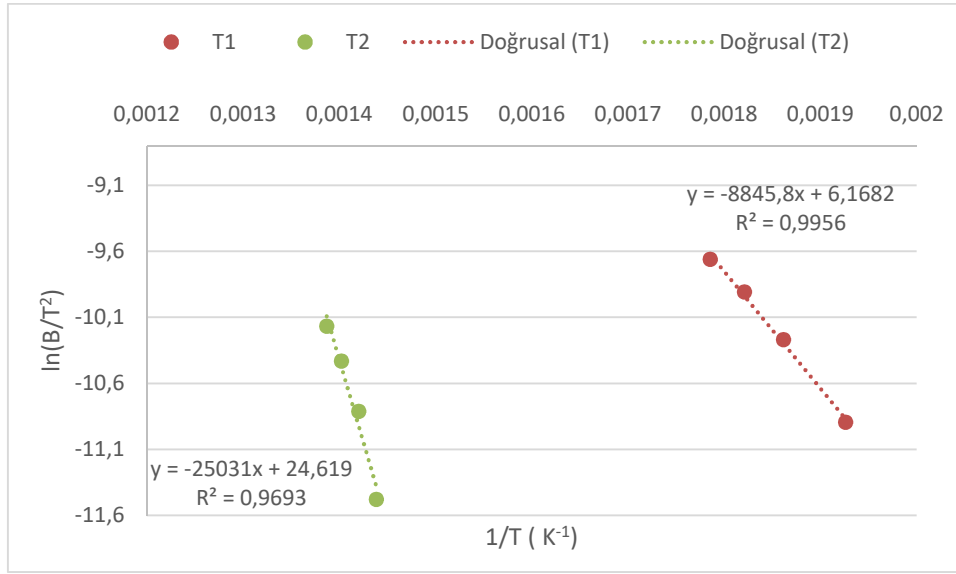


Şekil 3.68: A1_c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.

Tablo 3.4: A1_c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklıkları.

β (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
5	246,42	422.95
10	264,30	431.35
15	276,55	440.05
20	287,82	448.41

3.3.2.1 Kinetik Analiz



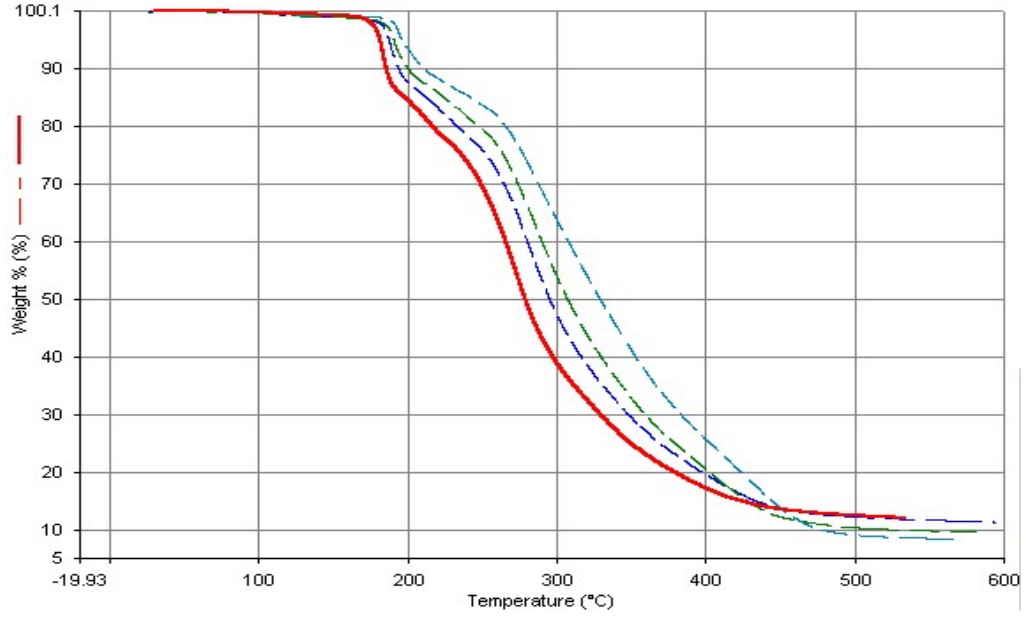
Şekil 3.69: Kissinger yöntemine göre A1_c örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.

Tablo 3.5: A1_c örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.

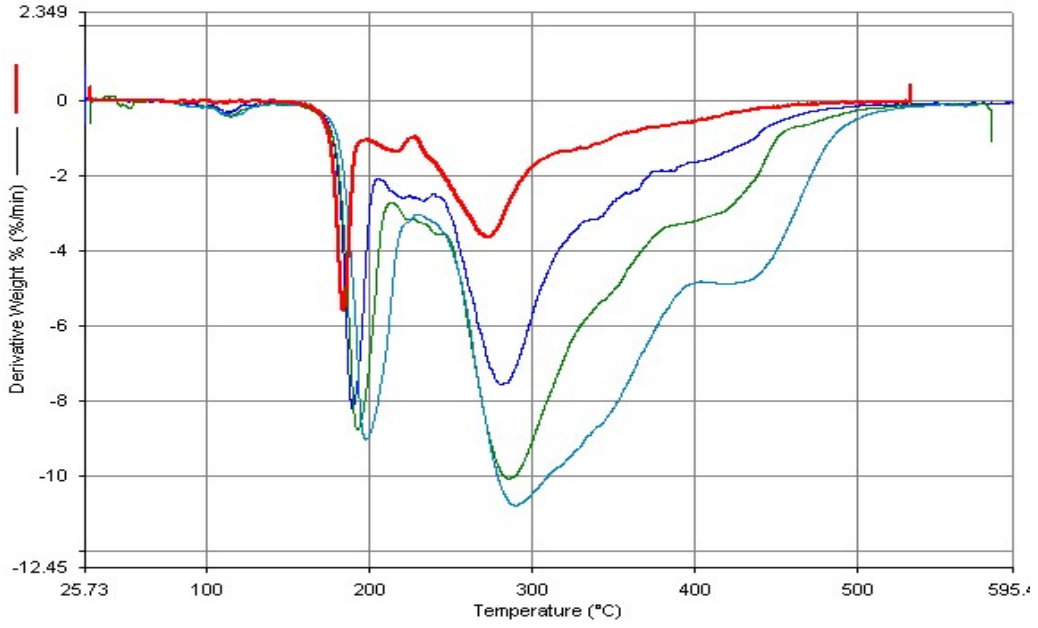
Madde	Eğim	Ea (Kj/mol)	R ²
A1 _c 1. Bölge	-8845,8	73,5	0,996
A1 _c 2. Bölge	-25,031	208	0,969

3.3.3 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a)

.Kütle kaybının en çok olduğu iki bölge incelendiğinde maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ısıtma hızlarında (β) belirlenen bu değerler Tablo 3.6'de verilmiştir.



Şekil 3.70: A2_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

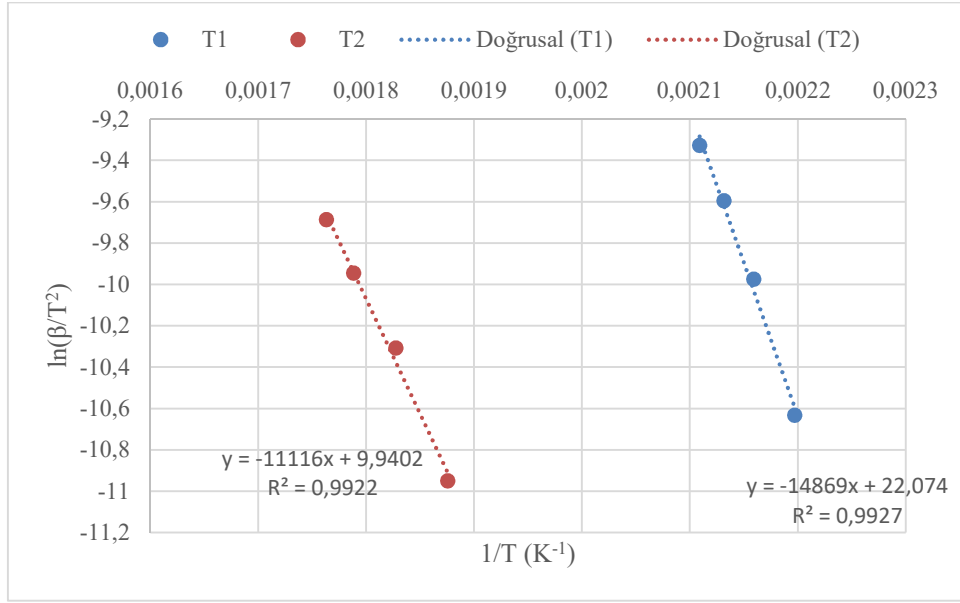


Şekil 3.71: A2_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.

Tablo 3.6: A2_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklıkları.

β (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
5	182	260
10	190	274
15	196	286
20	201	294

3.3.3.1 Kinetik Analiz



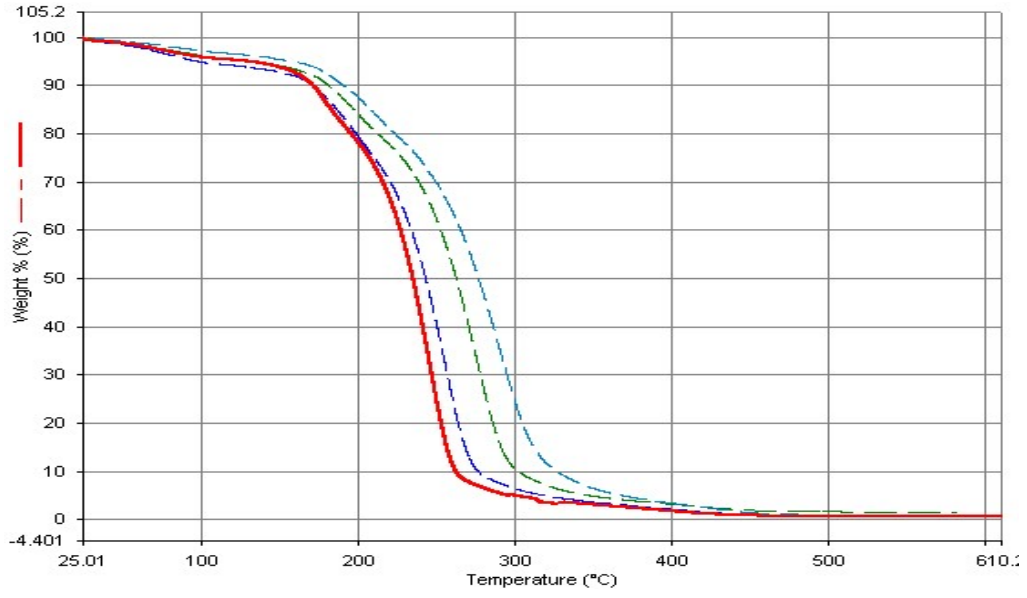
Şekil 3.72: Kissinger yöntemine göre A_{2a} örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.

Tablo 3.7: A_{2a} örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.

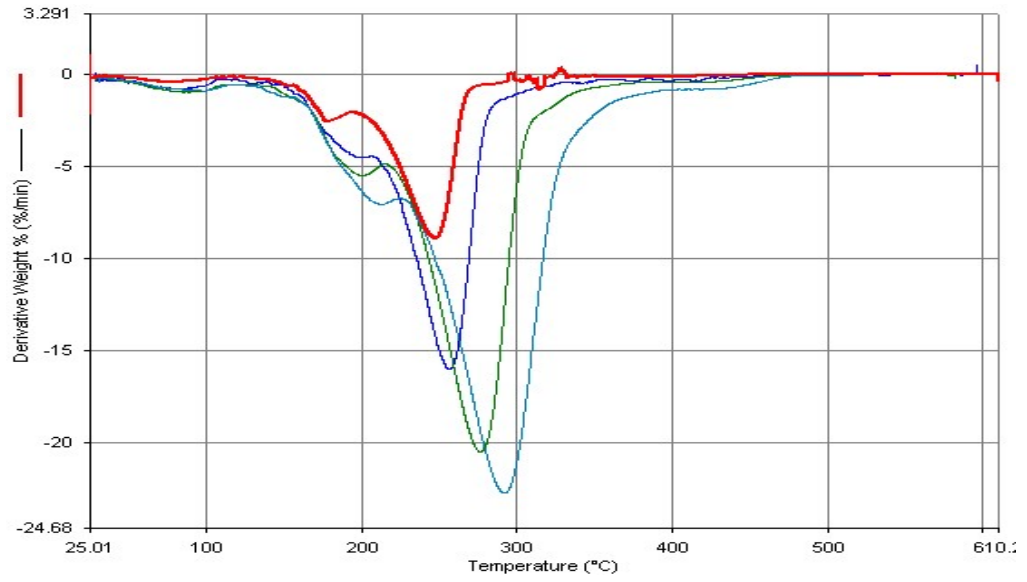
Madde	Eğim	$E_a \text{ (Kj/mol)}$	R^2
A_{2a} 1. Bölge	-14869	123	0,992
A_{2a} 2. Bölge	-11116	92,4	0,993

3.3.4 1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A_{2c})

Kütle kaybının en çok olduğu ikinci bölge incelendiğinde maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ısıtma hızlarında (β) belirlenen bu değerler Tablo 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.73: A2_c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

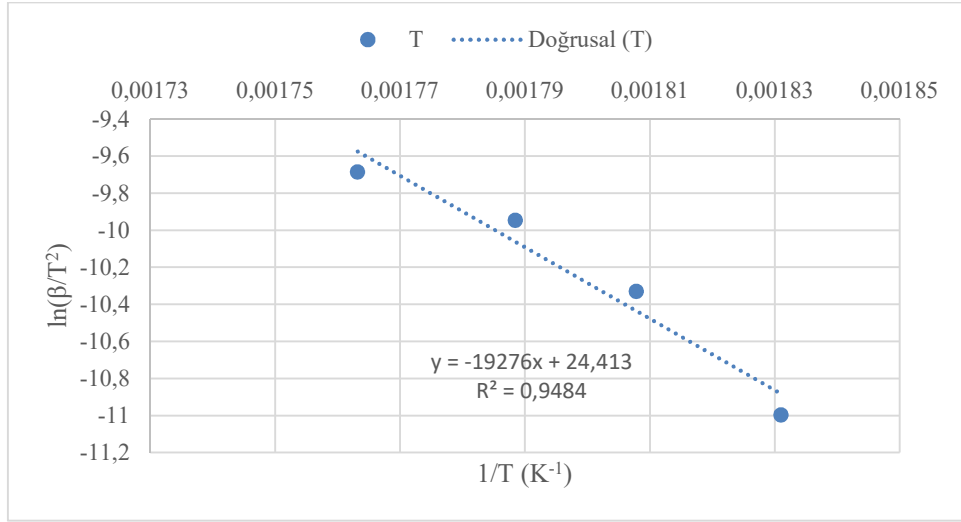


Şekil 3.74: A2_c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.

Tablo 3.8: A2_c maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.

β (°C)	T (°C)
5	273,39
10	280,30
15	286,88
20	294,68

3.3.4.1 Kinetik Analiz



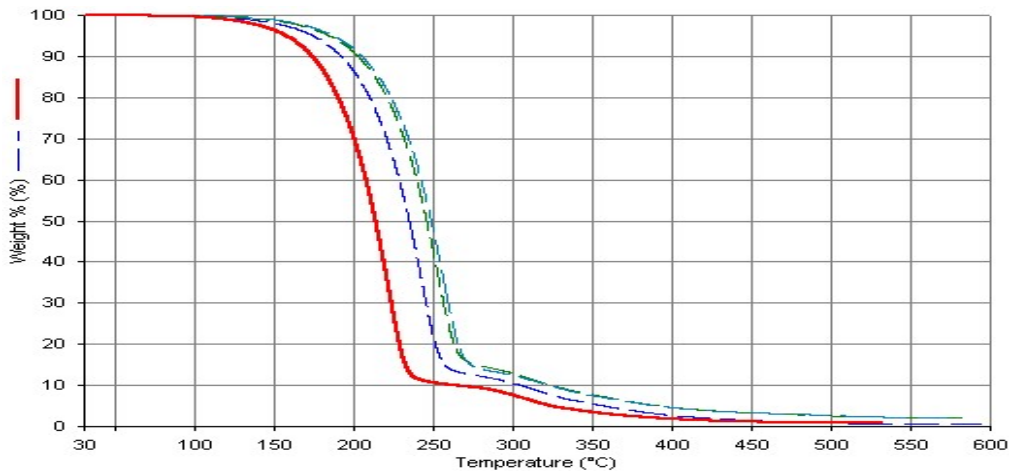
Şekil 3.75: Kissinger yöntemine göre A2_c örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.

Tablo 3.9: A2_c örneklerinin kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.

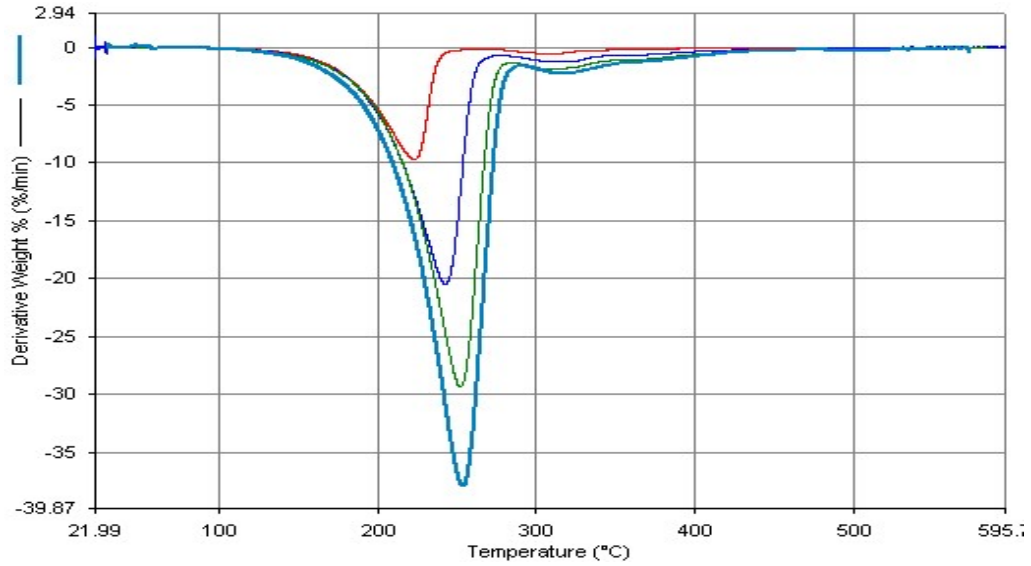
Madde	Eğim	Ea (Kj/mol)	R ²
A2 _c	-19276	160	0,948

3.3.5 4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a)

Bu bölge incelendiğinde maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ısıtma hızlarında (β) belirlenen bu değerler Tablo 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.76: A3_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

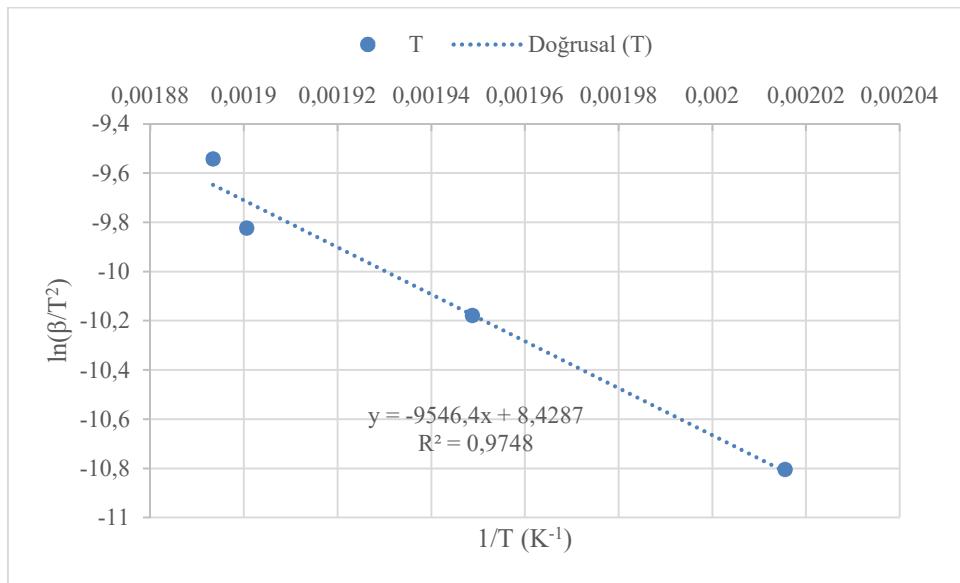


Şekil 3.77: A3_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.

Tablo 3.10: A3_a maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.

β (°C)	T (°C)
5	223,31
10	240,50
15	253,21
20	255,92

3.3.5.1 Kinetik Analiz



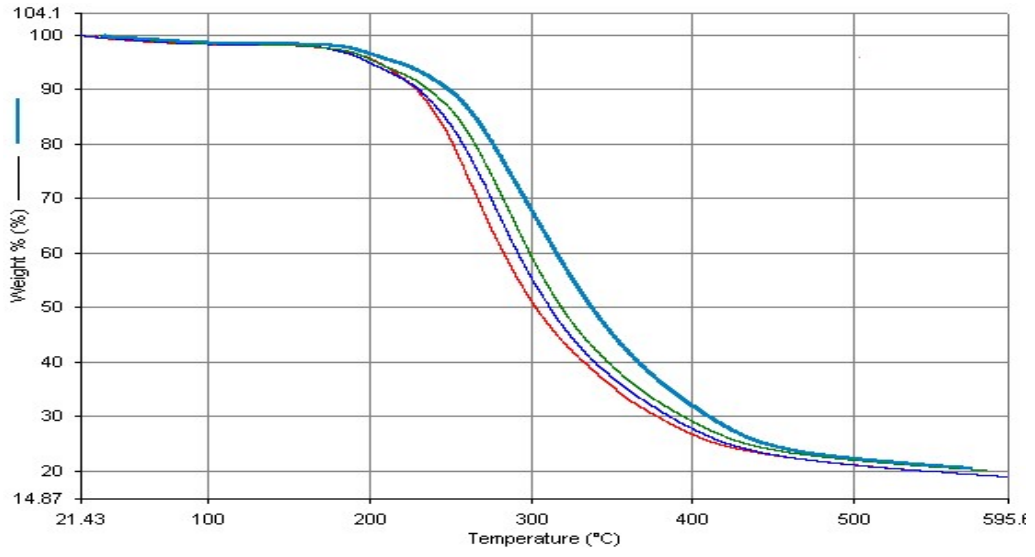
Şekil 3.78: Kissinger yöntemine göre A3_a örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.

Tablo 3.11: A3_a örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.

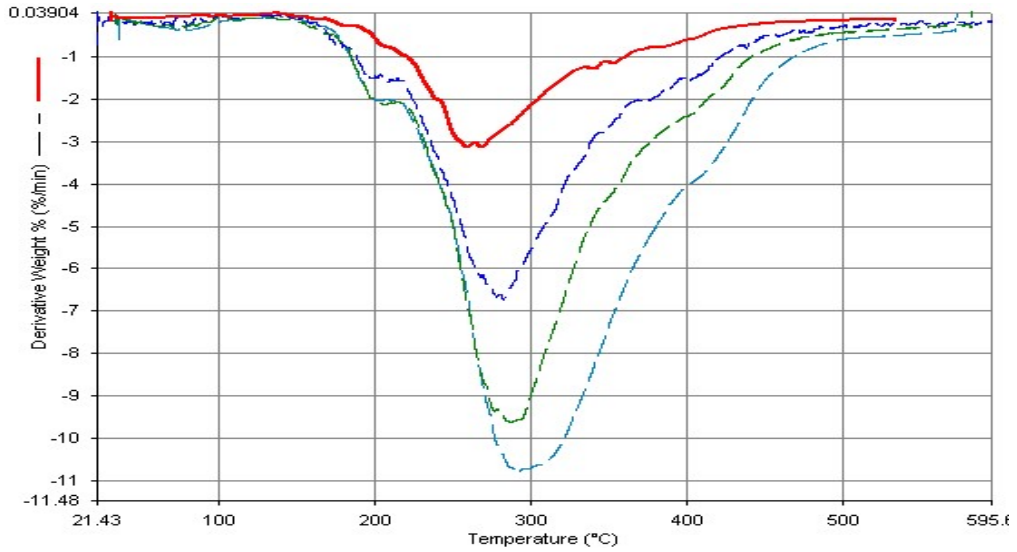
Madde	Eğim	Ea (Kj/mol)	R ²
A3 _a	-9546,6	79,6	0,975

3.3.6 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4)

Bu bölge incelendiğinde maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ısıtma hızlarında (β) belirlenen bu değerler Tablo 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.79: A4 maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.

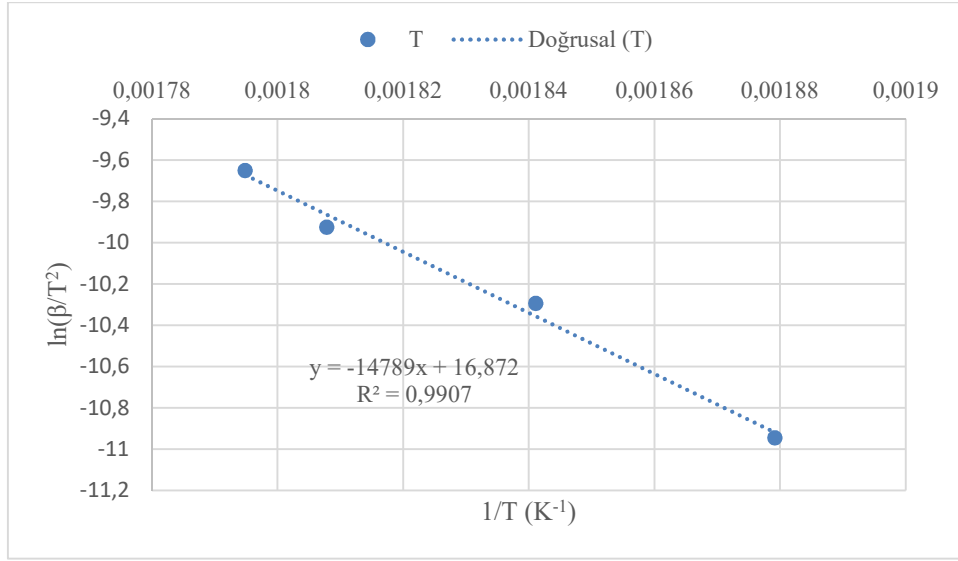


Şekil 3.80: A4 maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.

Tablo 3.12: A₄ maddesinin farklı ısıtma hızlarındaki maksimum bozunma sıcaklığı.

β (°C)	T (°C)
5	259,29
10	270,49
15	280,69
20	284,80

3.3.6.1 Kinetik Analiz



Şekil 3.81: Kissinger yöntemine göre A₄ örneklerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için kullanılan çizimler.

Tablo 3.13: A₄ örneklerinin Kissinger yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjileri.

Madde	Eğim	Ea (Kj/mol)	R ²
A ₄	-14789	123	0,991

4. SONUÇ VE YORUM

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçları sırasıyla irdelenecek olursak;

İlk aşamada ligandların sentezleri yapıldı. Laboratuvarımızda sentezlenen ligandlar, ticari olarak temin edilemeyen orijinal moleküllerdir.

Ligandlar aşağıdaki gibidir:

3-((p-tolilimino)metil)fenol (A1a); 4-hidroksikumarin, 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2a); 4-(tert-butil) -2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3a); N-(3-(dodesiloksi) benziliden)-4-metilbenzenaminyum klorür (A1c); 1-((4- (dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-il klorür (A2c); 1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3c) 4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-on (A4); 4-(tert-butil)-2-((izopropil(metil) amino)metil)fenol (A5); ve son olarak 1- (5- (tert-bütül) -2-hidroksibenzil) pirolidin-3-karboksilik asit (A6). Ligandlar E.n., FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Tezimizin ikinci aşamasında fiziksel çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla sentezlenen ligandlar kullanılarak nano boyutta ince film üretimleri gerçekleştirilmiştir. İnce film üretimi LB tekniği kullanılarak yapılmış ve bu teknik kullanılarak cam yüzeyine kaplama ile gerçekleştirilmiştir. Bugün, hayatımızın her alanında yer bulmaya başlayan nano yapıları içeren bu çalışma konusu orjinallik taşımaktadır. Literatürde yakın tarihlerde bu alanda oldukça fazla çalışmaya rastlanmakla birlikte çalışmamızda film kaplamada kullanılan ligandlar laboratuvarlarımızda ilk kez sentezlenmeleri ve literatürde olmamaları yönüyle orjinallik sergilemektedir.

Çalışmamızın son aşamasında katı formda sentezlenen liganlar için TG/DTA analizi yapılarak Kissinger metodu ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sıvı formda bulunan ligantlar için TG/DTA analizi yapılmamıştır.

Ligand karakterizasyonları için orijinal spektroskopik analiz verilerini yorumlayacak olursak;

- **3-((p-tolilimino)metil)fenol (Ala) ligandı için;**

Şekil 3.2’de ¹H-NMR spektrumunda da görüldüğü gibi; 9.85 ppm’de –OH protonuna ait yayvan pik gözükmemektedir. İmin grubuna bağlı proton (8 numaralı proton.) 8.36 ppm’de singlet vermiştir. 7.41 ppm’de singlet halde (21 numaralı proton); 7.35 ppm’de dublet halde (18 numaralı proton); 7.28 ppm’de triplet halde (19 numaralı proton); 22, 25 ve 23, 24 numaralı protonların uyumlu ikiyeşer protonu için 7.19 ve 7.14 ppm’de dublet halde; 20 numaralı proton için 6.93 ppm’de dublet halde pike rastlanmaktadır. 2.32 ppm’de 26, 27, 28 numaralı protonlar için eşdeğer 3 protona ait bir singlet gözükmemektedir. Yine Şekil 3.3’de aynı bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 160.346 ppm’de aromatik karbon piki görülmektedir (8 numaralı karbon.). 8 numaralı karbon atomuna bağlı imin grubunun elektron çekici özelliği nedeniyle 160.346 ppm’de pik vererek daha düşük alana kaymıştır. Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 12 farklı karbon atomu gözükmemektedir. Şekil 3.1’de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde 3232 cm⁻¹’de -OH gerilimi, , 2921-2710 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilimi ve 1625 cm⁻¹’de spesifik -C=N- gerilimi pikleri yapıyı desteklemektedir.

Al_a ligandıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ve AFM ile desteklenmiştir. Şekil 3.39’da verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; saf halde bulunan Al_a maddesine ait ana pikler 3232 cm⁻¹’de –OH gerilimi piki, 1625 cm⁻¹’deki –C=N- gerilim piki, 2921-2710 cm⁻¹’deki alifatik –C-H gerilim piki, 1508-1448 cm⁻¹’deki aromatik C-N gerilimine ait piklerdir. Bu madde cam yüzeyine kaplandığında fenole ait –OH piki 3360 cm⁻¹’e kaydığı; alifatik C-H gerilimine ait pikin 2926 cm⁻¹’e kaydığı; imine ait –C=N- gerilim pikinin 1682 cm⁻¹’e kaydığı; aromatik C-N gerilimine ait piklerin 1514-1455 cm⁻¹’e kaydığı görülmektedir. Bu durumda cam yüzeyinin Al_a maddesiyle kaplandığını göstermektedir. Yine Şekil 3.40’de LB filme ait AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyin homojen şekilde kaplandığı görülmektedir.

Katı formda bulunan Al_a ligandının Şekil 3.64’de TG eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde; ısıtma hızı yükseldiği sırada beklendiği şekilde eğrilerin daha

yüksek sıcaklıklara kaymadığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak 600 °C olan son sıcaklığın analizin tamamlanması için yeterli olmamasıdır. Maksimum kütle kaybının tek basamakta olduğu gözükmektedir. Şekil 3.65’de verilen DTG eğrilerinden elde edilen veriler eşitlik (1.23)’e uygulanmış ve Şekil 3.66’da verilen denklem grafiğinden Ea değeri 68,27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri literatür ile uyumludur (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: Literatürde görülen bazı moleküller için aktivasyon enerji değerleri.

Moleküller	Ea1 (kJ/mol)	Ea2 (kJ/mol)
1-4-[(4-chlorobenzyl)oxy]-3,40 - dichloroazobenzene (CODA)	146.4	
Diaminodifenilmetan (DDM)	194,5	
dietilfosfit (DEP)	139	
Epoksi akrilat-EB600	123	120
Tri(acryloyloxyethyl)phosphate - TAEP	112	153
EB600 ve 0.33TAEP	112	249
tributyl phosphate (TBP)	170	
foctamethyl polyhedral oligomeric silsesquioxane	87	
2-(4-methoxyphenyl)-1-iminosalicylidenethane (HL)	80.2	
Ni ^{II} (L) ₂ (2-(4-methoxyphenyl)-1-iminosalicylidenethane nikel metal kompleksi)	170.9	
Co ^{III} (L) ₃ .1/2H ₂ O (2-(4-methoxyphenyl)-1-iminosalicylidenethane kobalt metal kompleksi)	89.9	219.0
Cu ^{II} (L) ₂ (2-(4-methoxyphenyl)-1-iminosalicylidenethane bakır metal kompleksi)	146.7	
1-amino-2,4-dinitroimidazol	98.68	102.28
Bis[2-N(methyleneimino)ethylbutanoate]	88	
{TAG[Li(BTO)(H ₂ O)]} _n based on 1H,10H-5,50-bitetrazole-1,10-diolate	236.6	

- 4-hidroksi-3-(piperidin-1-ilmetil)-2H-kromen-2-on (A2_a) ligandı için;

Şekil 3.5’da ¹H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi; 1.997-1.820 ppm’de – OH yayvan protonuna ait pik gözükmektedir. 20 numaralı proton 7.79 ppm’de dublet

halde; 22 numaralı proton 7.28 ppm'de triplet halde; 21 numaralı proton 7.06 ppm'de triplet halde; 23 numaralı proton 6,96 ppm'de dublet halde, 20 numaralı proton için 6.93 ppm'de dublet halde pike rastlanmaktadır. 4.12 ppm'de 34 ve 35 numaralı protonlar için özdeş 2 proton ait singlet göstermektedir. 34 ve 35 numaralı protonlar incelendiğinde bağlı oldukları piperidin halkası ve kumarin halkası tarafından indüktif olarak elektron kaybına uğratılırlar bu durum daha düşük alana kaymasının sebebi olarak söylenebilir. 3.57 ppm'de piperidine ait 4 proton triplet halde gözükmektedir (24, 25, 32 ve 33 numaralı protonlar.). 24, 25, 32, 33 numaralı protonlar incelendiğinde piperidin halkasında bulunan azot atomunun α konumunda yer almaktadır. Bu durumda indiktüf olarak elektron kaybeden protonlar daha düşük alana kayar. 2.83 ppm'de 26, 27, 30 ve 31 numaralı protonlar için eşdeğer 4 proton multipler göstermektedir. 26, 27, 30 ve 31 numaralı protonlar incelendiğinde piperidin halkasında bulunan azot atomu β konumunda yer almaktadır. Bu durumda α grubu protonu kadar olmasada indiktüf olarak elektron kaybeden protonlar daha düşük alana kayar. Son olarak 1.41 ppm'de 28 ve 29 numaralı protonlar multipler halde görülmektedir. Yine Şekil 3.6'de ürüne ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 176.39 ppm'de karbonil karbonuna ait pik (8 numaralı karbon.) görülmektedir. 166.18 ppm'de görülen 10 numaralı karbon $-\text{OH}$ grubuna doğrudan bağlı olduğundan indiktüf olarak ve mezomerik olarak elektron kaybeder bu yüzden daha düşük alana kaymıştır. 153.90 ppm'de aromatik karbon görülmektedir (4 numaralı karbon). 4 numaralı karbona bakıldığında hem köprübaşı karbonu olması sebebiyle hemde oksijen atomunun α konumunda yer almasından dolayı daha düşük alana kaymıştır. Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 14 farklı karbon atomu gözükmektedir. Şekil 3.4'de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde 2967-2728 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilim, 1663 cm^{-1} 'de C=O gerilim, 1597 cm^{-1} 'de N-H gerilim, 1460-1407 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilim, 1338 cm^{-1} 'de C-N gerilim, 1034 cm^{-1} 'de piperidin halka gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir. Halka içerisinde oluşan hidrojen bağları nedeniyle $-\text{OH}$ grubuna ait herhangi bir pik gözlenmemiştir.

A_{2a} ligandıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ve AFM ile desteklenmiştir. Şekil 3.43'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; saf halde bulunan A_{2a} maddesine ait ana pikler 1597 cm^{-1} 'de aromatik halkanın C=C gerilimi piki, 2970-2850 cm^{-1} 'deki alifatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilim piki, 1513-1466 cm^{-1} 'deki aromatik

C-N gerilimine ait piklerdir. Bu madde cam yüzeyine kaplandığında fenole ait –OH pikinin 3390 cm^{-1} 'de yayvan şekilde bir pik olarak ortaya çıktığı; alifatik C-H gerilimine ait pikin 2925 cm^{-1} 'e kaydığı; C=O gerilimine ait pikin 1643 cm^{-1} 'e kaydığı; imine ait –C=N- gerilim pikinin 1623 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Bu durumda cam yüzeyinin A2_a maddesiyle kaplandığını göstermektedir. Yine Şekil 3.44'de LB filme ait AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyin homojen şekilde kaplandığı görülmektedir.

Katı formda bulunan A2_a ligandının Şekil 3.67'de TG eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde; ısıtma hızı yükseldiği sırada beklendiği şekilde eğrilerin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Maksimum kütle kaybının iki basamakta olduğu gözükmetedir. Şekil 3.68'de verilen DTG eğrilerinden elde edilen veriler eşitlik (1.23)'e uygulanmış ve Şekil 3.69'de verilen denklem grafiğinden E_a değerleri ilk bölgede; 123 kJ/mol, ikinci bölgede 92,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri literatür ile uyumludur (Tablo 4.1).

- **4-(tert-butil)-2-(piperidin-1-ilmetil)fenol (A3_a) ligandı için;**

Şekil 3.8'de ¹H-NMR spektrumunda görüldüğü gibi; 1.55-1.47 ppm'de –OH yayvan protununa ait pik gözükmetedir. 7.18 ppm'de 19 numaralı proton dublet halde; 6,96 ppm'de 20 numaralı proton singlet halde; 18 numaralı proton için 6.75 ppm'de dublet halde pike rastlanmaktadır. 3.66 ppm'de 41 ve 42 numaralı protonlar için özdeş 2 protona ait singlet görülmektedir. 41 ve 42 numaralı protonlar incelendiğinde bağlı oldukları piperidin halkasından ve benzen halkası tarafından indüktif olarak elektron kaybına uğratılırlar, bu durum daha düşük alana kaymasının sebebi olarak söylenebilir. 2.68 ppm'de piperidine ait özdeş 4 proton triplet halde gözükmetedir (21, 22, 29 ve 30 numaralı protonlar). 21, 22, 29 ve 30 numaralı protonlar incelendiğinde piperidin halkasında bulunan azot atomunun α konumunda yer almaktadır. Bu durumda indiktüf olarak elektron kaybeden protonlar daha düşük alana kayar. 1.61 ppm'de 23, 24, 25, 26, 27 ve 28 numaralı protonlar için eşdeğer 6 protona ait multipler göstermektedir. Son olarak 1.28 ppm'de ter-bütül grubuna ait singlet halde 9 eşdeğer proton (31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39 ve 40 numaralı protonlar) görülmektedir. Yine Şekil 3.9'da ürüne ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 155.58 ppm'de görülen aromatik karbon –OH grubuna doğrudan bağlı olduğundan mezomerik ve indiktüf olarak elektron kaybeder bu yüzden daha

düşük alana kaymıştır (6 numaralı karbon.). Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 12 farklı karbon atomu gözükmemektedir. Şekil 3.7’de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde 2938-2809 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilim, 1614 cm^{-1} ’de N-H gerilim, 1496-1462 cm^{-1} ’de aromatik C=C gerilim, 1039 cm^{-1} ’de piperidin halka gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir. Halka içerisinde oluşan hidrojen bağları nedeniyle –OH grubuna ait herhangi bir pik gözlenmemiştir.

A3_a ligantıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ve AFM ile desteklenmiştir. Şekil 3.47’de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; saf halde bulunan A3_a maddesine ait ana pikler 1496-1462 cm^{-1} ’de aromatik halkanın C=C gerilimi piki, 2938-2809 cm^{-1} ’deki alifatik –C-H gerilim piki, 1614 cm^{-1} ’deki tersiyer C-N- gerilimine, 1153-1101 cm^{-1} ’deki aromatik C-N gerilimine ait piklerdir. Bu madde cam yüzeyine kaplandığında fenole ait –OH pikinin 3413 cm^{-1} ’de yayvan şekilde bir pik olarak ortaya çıktığı; alifatik C-H gerilimine ait pikin 2960-2859 cm^{-1} ’e kaydığı; tersiyer C-N gerilimine ait pikin 1639 cm^{-1} ’e kaydığı görülmektedir. Cam yüzeyinde kaplanan ince film kalınlığı oldukça düşük olduğundan pik şiddetleri zayıftır. Yine Şekil 3.48’de LB filme ait AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyin homojen şekilde kaplandığı görülmektedir.

- **(E)-N-kloro-N-(3-(dodesiloksi)benziliden)-4-metilbenzen aminyumklorür (A1_c) ligandı için;**

Şekil 3.11’deki ¹H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi; 10.4-10.0 ppm’de–NH yayvan protonuna ait pik gözükmemektedir. 9.95 ppm’de iminyum klorür grubuna bağlı proton singlet halde (8 numaralı proton) görülmektedir. 8 numaralı proton incelendiğinde bağlı olduğu iminyum klorürden dolayı indiktüf olarak elektron kaybeder ve daha düşük alana kayar. 7.41 ppm’de 5 numaralı proton singlet halde; 7.35 ppm’de 1 numaralı proton dublet halde; 7.28 ppm’de 2 numaralı proton triplet halde; 11, 15 ve 12, 14 numaralı protonların uyumlu ikiyeşer protonu için 7.19 ve 7.14 ppm’de dublet halde; 3 numaralı proton için 6.93 ppm’de dublet halde pike rastlanmaktadır. 3.99 ppm’de oksijene bağlı –CH₂ grubunun protonlarına ait triplet halde pik görülmektedir (18 numaralı protonlar). 18 numaralı protonlar incelendiğinde; bağlı olduğu oksijen atomundan dolayı indiktüf olarak elektron kaybeder, bu durum daha düşük alana kaymasının sebebidir. 2.30 ppm’de 16 numaralı protonlar için eşdeğer 3 proton ait singlet görülmektedir. 0.83 ppm’de

triplet hade 2 proton görülmektedir (29 numaralı protonlar). Yine Şekil 3.12'de ürüne ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 193.36 ppm'de iminyum klorür grubuna bağlı proton singlet halde (7 numaralı proton) görülmektedir. 7 numaralı proton incelendiğinde bağlı olduğu iminyum klorürden dolayı indiktüf olarak elektron kaybeder ve daha düşük alana kayar. 159.61 ppm'de aromatik karbona ait pik görülmektedir (4 numaralı karbon). 4 numaralı karbon incelendiğinde oksijenin α konumunda yer almaktadır. Bu durumda 4 numaralı karbon hem mezomerik hemde indiktüf olarak elektron kaybeder dolayısıyla daha düşük alana kayar. 29.45-20.96 ppm arasında yer alan pikler alifatik halkaya ait pikler olup birbirine çok yakın olduğundan ayırt edilememiş 10 farklı karbon eş değer olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 16 farklı karbon atomu gözükmemektedir. Şekil 3.10'da FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde 3071 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilimi, 2990 cm^{-1} 'de N-H amin tuzu, 2916-2849 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilim, 1664 cm^{-1} 'de -C=N- gerilim, 1586 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilim, 1513-1466 cm^{-1} 'de aromatik C-N gerilim, 1338 cm^{-1} 'de eter, ArO-C-asimetrik gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir. Halka içerisinde oluşan hidrojen bağları nedeniyle -NH grubuna ait herhangi bir pik gözlenmemiştir.

A1_c ligantıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ile belirlenmiştir. Şekil 3.49'da verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi olarak ligantın yapısında bulunan iyonik formun, daha az polar olan cam yüzeyini tercih etmeyip su yüzeyinde kalmayı tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katı formda bulunan A1_c ligantının Şekil 3.67'de TG eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde; ısıtma hızı yükseldiği sırada beklendiği şekilde eğrilerin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Maksimum kütle kaybının üç basamakta olduğu gözükmemektedir. Şekil 3.68'de verilen DTG eğrilerinden elde edilen veriler eşitlik (1.23)'e uygulanmış ve Şekil 3.69'de verilen denklem grafiğinden E_a değerleri ilk bölgede 73,5 kJ/mol ve ikinci bölgede 208 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri literatür ile uyumludur (Tablo 4.1).

- **1-((4-(dodesiloksi)-2-okso-2H-kromen-3-il)metil)piperidin-1-yum klorür (A2_c) ligandı için;**

Şekil 3.14'deki ¹H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi; 10.7-10.3 ppm'de-NH yayvan protonuna ait pik gözükmemektedir. 7.70 ppm'de 6 numaralı proton dublet halde; 7.40 ppm'de 3 numaralı proton dublet halde; 7.36 ppm'de 1 numaralı triplet halde pik göstermektedir. 4.08 ppm'de oksijene bağlı -CH₂ grubunun protonlarına ait triplet halde pik görülmektedir (20 numaralı protonlar). 20 numaralı protonlar incelendiğinde; bağlı olduğu oksijen atomundan dolayı indiktif olarak elektron kaybeder, bu durum daha düşük alana kaymasının sebebidir. 2.90 ppm'de 15 ve 19 numaralı protonlar için triplet halde eşdeğer 4 proton gözükmemektedir. 0.83 ppm'de 31 numaralı protonlar için triplet halde eşdeğer 3 proton görülmektedir. Yine Şekil 3.15'de ürüne ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 162.94 ppm'de karbonil karbonuna ait pik (8 numaralı karbon) görülmektedir. 152.40 ppm'de görülen karbon oksijen atomuna doğrudan bağlı olduğundan indiktif olarak elektron kaybeder bu yüzden daha düşük alana kaymıştır (10 numaralı karbon). 32-19 ppm arasında yer alan pikler alifatik halkaya ait pikler olup birbirine çok yakın olduğundan ayırt edilememiş 13 farklı karbon eş değer olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 14 farklı karbon atomu gözükmemektedir. Şekil 3.13'de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde; 3418 cm⁻¹'de -NH gerilimi, 2991 cm⁻¹'de NH amin tuzu, 2925-2856 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilim, 1716 cm⁻¹'de C=O gerilim, 1597 cm⁻¹'de N-H gerilim, 1508 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilim, 1435-1365 cm⁻¹'de C-N gerilim, 1251 cm⁻¹'de eter, ArO-C- asimetric gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir.

A2_c ligandıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ile belirlenmiştir. Şekil 3.50'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi olarak ligantın yapısında bulunan iyonik formun, daha az polar olan cam yüzeyini tercih etmeyip su yüzeyinde kalmayı tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katı formda bulunan A2_c ligandının Şekil 3.70'de TG eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde; ısıtma hızı yükseldiği sırada beklendiği şekilde eğrilerin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Maksimum kütle kaybının tek basamakta olduğu gözükmemektedir. Şekil 3.71'de verilen DTG eğrilerinden elde edilen veriler

eşitlik (1.23)'e uygulanmış ve Şekil 3.72'de verilen denklem grafiğinden E_a değeri 160 kJ/mol olarak hesaplandı. Hesaplanan aktivasyon enerjileri literatür ile uyumludur.

- **1-(5-(tert-butil)-2-(dodesiloksi)benzil)-1-kloropiperidin-1-yum klorür (A3_c) ligandı için;**

Şekil 3.17'deki ¹H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi; 12.2-11.4 ppm'de –NH yayvan protununa ait pik gözükmemektedir. 4 numaralı proton 7.74 ppm'de singlet halde; 7.32 ppm'de 2 numaralı proton dublet halde; 6.93 ppm'de 1 numaralı duplet halde pik göstermektedir. 4.14 ppm'de 12 numaralı protonlar için özdeş 2 proton singlet pik göstermektedir. 12 numaralı protonlar incelendiğinde bağlı oldukları piperidinyum klorür ve benzen halkası tarafından indüktif olarak elektron kaybına uğratılırlar, bu durum daha düşük alana kaymasının sebebi olarak söylenebilir. 3.95 ppm'de oksijene bağlı –CH₂ grubunun protonlarına ait triplet halde pik görülmektedir (19 numaralı protonlar). 19 numaralı protonlar incelendiğinde; bağlı olduğu oksijen atomundan dolayı indüktif olarak elektron kaybeder, bu durum daha düşük alana kaymasının sebebidir. 2.77 ppm'de piperidine ait özdeş 4 proton triplet halde gözükmemektedir (14 ve 18 numaralı protonlar). 14 ve 18 numaralı protonlar incelendiğinde piperidinyum klorür halkasının α konumunda yer almaktadır. Bu durumda indüktif olarak elektron kaybeden protonlar daha düşük alana kayar. 2.77 ppm'de 15 ve 19 numaralı protonlar için triplet halde eşdeğer 4 proton gözükmemektedir. 1.90-1.15 ppm arasında yer alan alifatik protonlar ayırt edilememiş ve 23 proton özdeş kabul edilmiştir. 0.80 ppm'de 30 numaralı protonlar için triplet halde 3 proton görülmektedir. Yine Şekil 3.18'da ürüne ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 155.72 ppm'de görülen karbon oksijen atomuna doğrudan bağlı olduğundan indüktif olarak elektron kaybeder, bu yüzden daha düşük alana kaymıştır (6 numaralı karbon). 41-21 ppm arasında yer alan pikler alifatik halkaya ait pikler olup birbirine çok yakın olduğundan ayırt edilememiş 17 farklı karbon eş değer olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 11 farklı karbon atomu gözükmemektedir. Şekil 3.16'de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde; 3350 cm⁻¹'de –NH gerilimi, 2991 cm⁻¹'de NH amin tuzu, 2950-2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilim, 1488-1450 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilim, 1435-1369

cm⁻¹'de C-N gerilim, 1285 cm⁻¹'de eter, ArO-C- asimetric gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir.

A3_c ligandıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ile belirlenmiştir. Şekil 3.51'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi olarak ligantın yapısında bulunan iyonik formun, daha az polar olan cam yüzeyini tercih etmeyip su yüzeyinde kalmayı tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

- **4-hidroksi-3-((izopropil(metil)amino)metil)-2H-kromen-2-one (A4) ligandı için;**

Şekil 3.20'deki ¹H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi; 19 numaralı proton 8.01 ppm'de dublet halde pik göstermektedir. 7.38 ppm'de 21 numaralı proton triplet halde; 7.19 ppm'de 20 numaralı proton triplet halde; 7.12 ppm'de 22 numaralı proton duplet halde pik göstermektedir. 3.77 ppm'de oksijene bağlı -CH₂ grubunun protonlarına ait triplet halde pik görülmektedir (23 ve 24 numaralı protonlar). 23 ve 24 numaralı protonlar incelendiğinde; bağlı olduğu oksijen atomundan dolayı indiktüf olarak elektron kaybeder, bu durum daha düşük alana kaymasının sebebidir. 3.43 ppm'de 28 numaralı proton mutiplet halde 1 proton görülmektedir. 2.83 ppm'de 32, 33 ve 34 numaralı protonlar için singlet halde eşdeğer 3 proton görülmektedir. 1.44 ppm'de 25, 26, 27, 29, 30 ve 31 numaralı protonlar için duplet halde 6 özdeş proton ait pike rastlanmaktadır. Yine Şekil 3.21'de ürüne ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 170.10 ppm'de karbonil karbonuna ait pik görülmektedir (8 numaralı karbon). 167.12 ppm'de görülen karbon -OH grubuna doğrudan bağlı olduğundan mezomerik ve indiktüf olarak elektron kaybeder bu yüzden daha düşük alana kaymıştır (10 numaralı karbon). 152.64 ppm'de aromatik karbon görülmektedir (4 numaralı karbon). 4 numaralı karbona bakıldığında hem köprübaşı karbonu olması sebebiyle hemde oksijen atomunun α konumunda yer almasından dolayı daha düşük alana kaymıştır. Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 13 farklı karbon atomu gözükmemektedir. Şekil 3.19'de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde; 3412 cm⁻¹'de -OH gerilimi, 2981-2744 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilim, 1669 cm⁻¹'de C=O gerilim, 1603 cm⁻¹'de tersiyer C-N- gerilimine, 1445 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilim, 1352 cm⁻¹'de C-N gerilim, 1036 cm⁻¹'de eter, ArO-C- simetric gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir.

A₄ ligandıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ve AFM ile desteklenmiştir. Şekil 3.54'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; saf halde bulunan A₄ maddesine ait ana pikler 3412 cm⁻¹'de –OH gerilimine, 2981-2744 cm⁻¹'deki alifatik –C-H gerilimine, 1669 cm⁻¹'de C=O gerilimine, 1445 cm⁻¹'de aromatik halkanın C=C gerilimine ait piklerdir. Bu madde cam yüzeyine kaplandığında fenole ait –OH pikinin 3401 cm⁻¹'de yayvan şekilde bir pik olarak ortaya çıktığı; alifatik C-H gerilimine ait pikin 2986-2925 cm⁻¹'e kaydığı, C=O gerilimine ait pikin 1670 cm⁻¹'e kaydığı, tersiyer C-N- gerilimi 1614 cm⁻¹'e kaydığı, aromatik C=C gerilimi 1446 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Yine Şekil 3.55'de LB filme ait AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyin homojen şekilde kaplandığı görülmektedir.

Katı formda bulunan A₄ ligandının Şekil 3.79'da TG eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde; ısıtma hızı yükseldiğinde beklendiği şekilde eğrilerin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Maksimum kütle kaybının tek basamakta olduğu gözükmetedir. Şekil 3.80'de verilen DTG eğrilerinden elde edilen veriler eşitlik (1.23)'e uygulanmış ve Şekil 3.81'de verilen denklem grafiğinden E_a değeri 123 kJ/mol olarak hesaplandı. Hesaplanan aktivasyon enerjileri literatür ile uyumludur (Tablo 4.1).

- **4-(ter-butil)-2-((izoproyil(metil)amino)metil)fenol (A₅) ligandı için;**

Şekil 3.24'deki ¹H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi; 7.35 ppm'de –OH yayvan protonuna ait pik gözükmetedir. 7.14 ppm'de 18 numaralı proton dublet halde; 6.95 ppm'de 19 numaralı proton singlet halde; 6.71 ppm'de 17 numaralı proton dublet halde pik göstermektedir. 3.73 ppm'de integrasyonları uygun özdeş 2 proton singlet halde (29 ve 30 numaralı protonlar) görülmektedir. 29 ve 30 numaralı protonlar incelendiğinde α konumunda yer alan azot atomu ve benzen halkası tarafından indüktif olarak elektron kaybına uğratılırlar, bu durum daha düşük alana kaymasının sebebi olarak söylenebilir. 3.00 ppm'de 25 numaralı proton multiplet halde pik göstermektedir. 1.27 ppm'de t-bütül grubuna ait 9 proton singlet halde görülmektedir. Yine Şekil 3.25'de ürüne ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 155.79 ppm'de görülen karbon –OH grubuna doğrudan bağlı olduğundan mezomerik ve indiktüf olarak elektron kaybeder bu yüzden daha düşük alana kaymıştır (6 numaralı karbon). Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 12 farklı karbon atomu

gözükmektedir. Şekil 3.23'de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde; 3433 cm⁻¹'de –OH gerilimi, 2965-2874 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilim, 1615 cm⁻¹'de C-N-C gerilim, 1502 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilim, 1255 cm⁻¹'de eter, Ar-O-C- simetrik gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir.

A₅ ligandıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ve AFM ile desteklenmiştir. Şekil 3.59'da verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; saf halde bulunan A₅ maddesine ait ana pikler 3433 cm⁻¹'de –OH gerilimine, 2965-2874 cm⁻¹'deki alifatik –C-H gerilimine, 1615 cm⁻¹'de N-H gerilimine, 1502 cm⁻¹'de aromatik halkanın C=C gerilimine ait piklerdir. Bu madde cam yüzeyine kaplandığında fenole ait –OH pikinin 3371 cm⁻¹'de yayvan şekilde bir pik olarak ortaya çıktığı; alifatik C-H gerilimine ait pikin 2963-2927 cm⁻¹'e kaydığı, C-N- gerilimine ait pikin 1636 cm⁻¹'e gözlenmiştir. Yine Şekil 3.60'da LB filme ait AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyin homojen şekilde kaplandığı görülmektedir.

- **1-(5-(ter-butil)-2-hidroksibenzil)pirolidin-3-karboksilik asit (A₆) ligandı için;**

Şekil 3.26'daki ¹H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi; 1.80-1.82 ppm'de –OH yayvan protonuna ait pik gözükmektedir. 7.15 ppm'de 21 numaralı proton dublet halde; 7.03 ppm'de 20 numaralı proton singlet halde; 6.80 ppm'de 22 numaralı proton dublet halde pik göstermektedir. 3.84 ppm'de 33 ve 34 numaralı protonlar için özdeş 2 proton singlet halde pik göstermektedir. 33 ve 34 numaralı protonlar incelendiğinde α konumunda yer alan azot atomu ve benzen halkası tarafından indüktif olarak elektron kaybına uğratılırlar bu durum daha düşük alana kaymasının sebebi olarak söylenebilir. 1.22 ppm'de t-bütil grubuna ait 9 proton singlet halde görülmektedir. Yine Şekil 3.27'de ürüne ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 173.39 ppm'de karbonil karbonuna ait pik görülmektedir (6 numaralı karbon). 154.48 ppm'de görülen karbon –OH grubuna doğrudan bağlı olduğundan mezomerik ve indüktif olarak elektron kaybeder bu yüzden daha düşük alana kaymıştır (14 numaralı karbon.). Bununla birlikte spektrum incelendiğinde 14 farklı karbon atomu gözükmektedir. Şekil 3.25'de FT-IR spektrumu verilen molekülün spektrumu incelendiğinde; 3369 cm⁻¹'de –OH gerilimi, 2955 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilim, 1630 cm⁻¹'de C=O gerilim, 1580 cm⁻¹'de C-N gerilim, 1515-1431 cm⁻¹'de aromatik C=C simetrik gerilim pikleri yapıyı desteklemektedir.

A₆ ligandıyla elde edilen LB filmin varlığı FT-IR ve AFM ile desteklenmiştir. Şekil 3.61'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; saf halde bulunan A₆ maddesine ait ana pikler 3369 cm⁻¹'de -OH gerilimine, 2955 cm⁻¹'deki alifatik -C-H gerilimine, 1630 cm⁻¹'de C=O gerilimine, 1580 cm⁻¹'de C-N gerilimine ait piklerdir. Bu madde cam yüzeyine kaplandığında fenole ait -OH pikinin 3419 cm⁻¹'de yayvan şekilde bir pik olarak ortaya çıktığı; alifatik C-H gerilimine ait pikin 2957-2855 cm⁻¹'e kaydığı, C=O gerilimine ait pikin 1646 cm⁻¹'e kaydığı, C-N-C gerilimine ait pikin 1624 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir. Yine Şekil 3.61'da LB filme ait AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde yüzeyin homojen şekilde kaplandığı görülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Riviere, J. C., Mihra, S., “Handbook of surface and interface analysis”, (Eds: Marcel Dekker), New York, (1998).
- [2] Roberts, G. G., “An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films”, *Adv. Phys.*, 34, 4, 475-512, (1985).
- [3] Ulman, A., “Ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly”, *J. of Mat. Ed.*, 11, 3, 205-280, (1989).
- [4] Dluhy, R. A., Stephens, S. M., Widayati, S., Williams, A. D., “Vibrational spectroscopy of biophysical monolayers, Applications of IR and raman spectroscopy to biomembrane model systems at interfaces”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 51A, 8, 1413–1447, (1995).
- [5] Murray, R. W., “*Molecular Design of Electrode Surfaces*”, (Eds: J. Wiley), New York, 1, (1992).
- [6] Tsai P., Yang Y., and Lee Y., “Fabrication of Hydrophobic Surfaces by Coupling of Langmuir–Blodgett Deposition and a Self-Assembled Monolayer”, *Langmuir*, 22 (13), 5660-5665, (2006).
- [7] Ulman, A., “*An Introduction to Ultrathin Organic Films*”, Academic Press, New York, USA, (1991).
- [8] Sethna., S. M., Shah, N. M., “The Chemistry of Coumarins”, *Chem. rev.*, 36, 1-62, (1945).
- [9] Coffey, S., *Rood’s Chemistry of Carbon Compounds*, vol IV(E), New York: Elsevier, (1977).
- [10] Trenor, S. R., Shultz, A. R., Love, B. J., Long, T. E., “Coumarin in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds”, *Chem. Rev.*, 104, 3059-3077, (2004).
- [11] Guenther, E., *The Essential Oils*, Vol II, D. Von Nostrand Ltd., New York (1975).
- [12] Shilling, W., Longlan, R., Crampton, C., “Metabolism of Coumarin in Man”, *Nature*, 221, 664, (1969).
- [13] Chen, Y.L. et al., *Helv. Chim. Acta*, 79, 651 (1996).
- [14] Lewis, R.J. et al., *Embo.*, J15, 1412, (1996).

- [15] Manfredini et al., *J. Med. Chem.*, 37, 2401, (1994).
- [16] Murray, R. D. H., Mendez, J., Brown, S. A., "The Natural Coumarins", John Wiley and Sons Ltd., New York (1982).
- [17] Alonso, M. T., Brunet, E., Juanes, O., Rodriguez-Ubis, J-C., *J.Photochem. and Photobio. A: Chem.*, 147, 113, (2002).
- [18] Boğa M., "Kumarin Türevi yeni 14:4 Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, Türkiye (2005).
- [19] O' Kennedy, R., Thornes R. D., *Coumarin Biology, Application and Made of Action*, John Wiley and Sons Ltd., England, 1-336, (1997).
- [20] Basaran, I., Sinan S., Cakir Ü., Bulut M., Arslan O., Ozensoy, O., "In vitro Inhibition of Cytosotic Carbonic Anhydrases I and II bu Some New Dihydroxycoumarin Compounds", *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23, 32-36, (2008).
- [21] Zhao, H., Neamati, N., Hong, H., Mazumder A., Wang S., Sunder S., Wilne G. W. A., Pemmier Y., Burke, T. R., "Coumarin Based Inhibitors of HIV Integrase", *J. Med. Chem.*, 40(2), 242-249, (1977).
- [22] Dellagrace, M., Fiorentina, A., Isidori, M., Previtiera, L., Temussi, F., Zaralli, A., "Benzocoumarins from the Rhizomes of *Juncus Acutus*", *Tetrahedron*, 59, 4821-4825, (2003).
- [23] Harvey, R. G., Cortez C., Anantharanyan, T. P., Schnolka, S., "A New Coumarin Synthesis and Its Utilization for The Synthesis of Polycyclic Coumarin Compounds With Anticarcinogenic Properties", *J.Org.Chem.*, 53, 3939-3943, (1988).
- [24] Dodge, F. D., "Some Derivatives of Coumarin", *J.Am.Chem.Soc.*, 38, 446, (1916).
- [25] Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. and Tsumaki, T., *Liebigs Ann.*, 503, 84, (1933).
- [26] Harle, O. L. and Calvin, M., *J.Am.Chem.Soc.*, 68, 2612, (1946).
- [27] Bailes, R. H. and Calvin, M., *J.Am.Chem.Soc.*, 69, 2612, (1947).
- [28] Zishen, W., Zigi, G., Zhenhuan, Y., "Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.", 3, 335, (1990).
- [29] Telep, S. M., Sadeek, S. A., Nour, E. M., *Spectroscopic Letters*, 1, 169, (1993).

- [30] Nimitz, J. S., *Experiment in Org. Chem.*, from Microscale to Macroscale, Prentice Hall (1991).
- [31] Uyar, T., “*Organik Kimya*”, Palme Yayıncılık, 9.Baskı,(1998).
- [32] Gürol, İ., “Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2004).
- [33] Korkut, Ş., “Kimyasal oksidasyon ile atık sulardan fenol giderimi”, Türkiye’de çevre kirlenmesi öncelikleri senpozyumu 4, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü*, Gebze-Kocaeli, (9-10 Ekim 2003).
- [34] Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Planı (DPT), Yayın No: 2174, (1990-1994).
- [35] Alpağut, M., “Atıksulardan Fenol Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*, (1995).
- [36] Yener, J., Aksu, Z., “Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu”, *Journal of Engineering and Environmental Science*, 23, 93-104, (1997).
- [37] Patterson, J. W., *Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbor Science pub. Inc., USA, 532s, (1977).
- [38] "Theory of Aetherification". *Philosophical Magazine*. 37: 350–356. 1850
- [39] Boyd, Robert, W., Morrison, Robert, *Organic chemistry*. Englewood Cliffs, N. J: Prentice Hall. 241–242, (1992). .
- [40] *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 7, 386, (1990).
- [41] Mannich, C., Krosche, W., "Ueber ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin", *Archiv der Pharmazie*. 250, 647–667, (1912).
- [42] Blicke, F. F., *Org. React.* 1942, 1.
- [43] Kurihara, K., “Langmuir-Blodgett Films in Advanced Molecular Engineering”, *Colloids and Surfaces A.Physicochemical and Engineering Aspects*, 425-432, (1996).
- [44] Teşneli, N. B., “Bazı Organik Moleküller ile Langmuir-Blodgett Filmlerinin Hazırlanması ve elektriksel Özelliklerin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı*, Ankara, (2005).
- [45] Pockels, A., “Surface tension”, *Nature*, 43, 473, (1891).

- [46] Özbek, Z., “Kalikseren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2007).
- [47] Civan, M., “Bazı organik moleküller ile üretilen Langmuir-Blodgett filmlerin moleküler yapılarının fourier transform kırmızı-altı spektrometresi kullanılarak incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, (2007).
- [48] Evyapan, M., “Organik Gaz Sensör Maddelerinin Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği İle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2005).
- [49] Giles C. H. and Forrester S. D., “The origins of the surface film balance: Studies in the early history of surface chemistry”, *Chemistry and Industry*, part 3, 43-53, (1971).
- [50] Navathe, C. P., Dashora, B. L., Jaiswal, A., Thakur, D. S., Roy, U. N., Kukreja, L. M., “An indigenously developed electronic control system for Langmuir– Blodgett film deposition set-up”, *Sadhana*, Vol. 26, Part 3, 213–225, (2001).
- [51] Ashwell, G. J., “Molecular Electronics”, *John Wiley & Sons Inc*, New York, (1992).
- [52] Wilhelmy, L., “Über die abhanigkeit der capillarritats-contanten des alkols von substanz und gestalt des benetzten festen korpers”, *Ann. Physc. Lpz.*, 119, 177 – 217, (1863).
- [53] Adamson A. W. and Gast A. P., “Physical chemistry of surface”, *A wiley – intersciene publication, John Wiley & Sons, Inc*, Newyork, (1997).
- [54] Roberts, G., “Langmuir-Blodgett Films”, *Plenum Press*, New York, (1990).
- [55] Daniel K. Schwartz, “Langmuir-Blodgett Film Structure”, *Surface Science Reports*, 27, 241-334, (1997).
- [56] Leary, J. J., Skoog, D. A., Principles of Instrumental Analysis, *Saunders College Publishing*, (1992).
- [57] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P., “Thermal Analysis of Plastics”, Germany, 3-446-22673-7, (2004.)
- [58] Yıldız, A., Genç, Ö., “*Enstürmental Analiz*”, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 975-491-028-6, (1993).

- [59] Wendlandt, W. W., “Thermal Methods of Analysis”, *Wiley-Interscience*, New York, (1964).
- [60] Çılgı, G. K., “Bazı mermerlerin termal bozunma kinetiği”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2004).
- [61] Jang, B. N., Wilkie, C. A.,” The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. *Polymer*”, 46, 2933-2942, (2005).
- [62] Aboulkas, A., El Harfi, K., El Bouadılı A., “Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion Management*”, 51, 7, 1363-1369, (2010).
- [63] Slopiecka, K., Bartocci, P., Fantozzi F., “Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis”, University of Perugia, *CRB-Biomass Research Centre Via G.Duranti-Strada S.Lucia Canetola*, 1687-1689, Perugia, Italy, (2011).
- [64] Durak, Y., “Bazı polimerler, alternatif yakıt kaynakları ve ikili karışımlarının yanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007).
- [65] Acar, I., Pozan, G. S., Ozgümüş, S., “Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2747–2755, (2008).
- [66] Renchao Wang and Jiayi Xu, “Selective alkylation of amino phenol”, *State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering and Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology*, Beijing, 100-29, China, (2010).
- [67] Louis W. B. S., “Synthesis of Cyclic and Acyclic Lipophilic Complexing Agents for Metal Ions”, *Graduate Faculty of Texas Tech University*, December, (1990).
- [68] Ki-Whan Chi¹, Yoon Soo Ahn, Kwang Taeg Shim, Tae Ho Park² and Jeong Soo Ahn, “One-Pot Synthesis of Mannich Base Using Hydroxy Aromatic Rings and Secondary Amines”, ¹*Department of Chemistry, University of Ulsan, Korea*, ²*Korea Research Institute of Chemical Technology, Korea*, (1999).