

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL PROSESİ ile AMİNOASİTLERİN METAL
ALKOLATLARLA OLAN REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Lale ŞEN

Anabilim Dalı: Kimya

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN

KOCAELİ, 2007

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL PROSESİ İLE AMİNOASİTLERİN METAL
ALKOLATLARLA OLAN REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager LALE ŞEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2007

Tezin Savunulduğu Tarih: 07 Şubat 2008

Tez Danışmanı

Yrd.Doç.Dr. Asgar KAYAN

(.....*A. Kayan*.....)

Üye

Yrd.Doç.Dr. Selahaddin GÜNER

(.....*S. Güner*.....)

Üye

Yrd.Doç.Dr. Gülnur ARABACI

(.....*G. Arabacı*.....)

KOCAELİ, 2007

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

Lisans ve özellikle yüksek lisans aşamamda etkisini derinden hissettiğim, bu tez çalışmasını öneren yüksek lisans öğrenimimde hayata ve bilime dair engin tecrübe ve bilgilerini benden esirgemeyen her türlü sorun ve sıkıntıda yanımda olan Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü akademisyenlerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez aşamamda NMR spektrumlarımın alınmasında katkılarından dolayı TÜBİTAK MAM KÇE' den Sayın Dr. Nurşen TÜRÜ' ye teşekkür ederim.

Tezimin yazımında ve bazı analizlerimin gerçekleştirilmesi aşamalarında yardımcı olan ayrıca hayatım boyunca desteğini hissettiğim TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Araştırmacılarından sevgili ağabeyim Zafer ŞEN' e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir desteklerini benden esirgemeyen bugünlere gelmemin en büyük mimarları olan sevgili babam Aliseydi ŞEN ve sevgili annem Sultan ŞEN' e ömrüm boyunca teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca varlıklarından güç aldığım sevgili ablam Tülay ŞEN, sevgili ağabeylerim Yılmaz ve Cemil ŞEN, sevgili kardeşim Murat ŞEN ve nişanlım Hüseyin ÇETİN' e yürekten en derin teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER.....	İ
İÇİNDEKİLER.....	İİ
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	İV
TABLolar DİZİNİ.....	V
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII

BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
----------------------	---

BÖLÜM 2. SOL-JEL PROSESİ	3
2.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları.....	10
2.2. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları	12
2.3. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Maddeler	13
2.4. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları	15
2.4.1. Sol-Jel kaplamalar	16
2.4.2. Cam ve seramikler.....	17
2.4.3. Organik/anorganik yapıların bileşikleri.....	18
2.4.4. Optik filmler, fiberler ve kaplamalar	19
2.4.5. Biyofotonik jeller ve biyomateryaller	19
2.4.6. Sensörler	20
2.4.7. Dalga kılavuzları	20
2.4.8. Elektro-optik ferroelektrikler	20
2.4.9. Elektrosamikler	21
2.4.10. Mikroküreler	21
2.4.11. Refraktörler.....	21
2.4.12. Kompozit materyaller.....	21
2.4.13. Filtre ve membranlar	21

BÖLÜM 3. METAL ALKOKSİTLER (ALKOLATLAR)	23
3.1. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri.....	24
3.1.1. Metal alkoksitlerin alkollerle olan tepkimeleri.....	24
3.1.2. Metal alkoksitlerin organik asitlerle olan tepkimeleri	26
3.1.3. Metal alkoksitlerin β -diketonlar ve β -ketoesterler ile tepkimeleri.....	27
3.1.4. Metal Alkoksitlerin Hidrolizi.....	29

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM.....	31
4.1. Kullanılan Kimyasallar.....	31
4.2. Kullanılan Aletler.....	31

4.3. Sol-Jel Prosesi ile Titanyum Tetrabütoksit'in L-Tirozin ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünlerin İncelenmesi	31
4.3.1.Ti(OBu) ₄ ve L-tirozinin kompleksleşmesi	31
4.3.2.Ti(OBu) ₄ ve L-tirozin kompleksinin hidrolizi	32
4.4. Sol-Jel Prosesi ile Titanyum Tetrabütoksit'in L-Lösin ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünlerin İncelenmesi	34
4.4.1.Ti(OBu) ₄ ve L-lösinin kompleksleşmesi	34
4.4.2.Ti(OBu) ₄ ve L-lösin kompleksinin hidrolizi.....	34
4.5. Sol-Jel Prosesi ile Titanyum Tetrabütoksit'in L-Glutamin ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünlerin İncelenmesi	36
4.5.1.Ti(OBu) ₄ ve L-glutaminin kompleksleşmesi.....	36
4.5.2.Ti(OBu) ₄ ve L-glutamin kompleksinin hidrolizi	36
BÖLÜM 5.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	38
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sol-Jel Kimyası ve Teknolojisi.....	3
Şekil 2.2. Sol-Jel Prosesinin Genel Oluşum Şeması ve Kserojel Oluşumu	4
Şekil 2.3. Metal Alkoksitlerin Başlangıç Materyali Olarak Kullanılması ile Sol-Jel Teknolojisinde Oluşan Ürünler	6
Şekil 2.4. Jel Oluşum Şeması	7
Şekil 3.1. Ti-Alkoksit'in AAA ile Kompleksleşme Şeması.....	28
Şekil 4.1. Titanyum bütoksit ile tirozin aminoasitinin kompleksleşme ve hidroliz reaksiyonu	33
Şekil 4.2. Titanyum bütoksit ile lösin aminoasitinin kompleksleşme ve hidroliz reaksiyonu	35
Şekil 4.3. Titanyum bütoksit ile glutamin aminoasitinin kompleksleşme ve hidroliz reaksiyonu	37
Şekil 5.1. Tirozin aminoasitinin kimyasal yapısı	39
Şekil 5.2. Saf tirozinin FT-IR spektrumu	40
Şekil 5.3. Saf tirozinin Tahmini ¹ H-NMR Değerleri	40
Şekil 5.4. Saf tirozinin Tahmini ¹³ C-NMR Değerleri	41
Şekil 5.5. Saf tirozinin UV spektrumu	41
Şekil 5.6. Tirozin Kompleksinin FT-IR Spektrumu	42
Şekil 5.7. Tirozin Kompleksinin UV Spektrumu	42
Şekil 5.8. Tirozin Kompleksinin H1 NMR Spektrumu	43
Şekil 5.9. Tirozin Kompleksinin C13 NMR Spektrumu	44
Şekil 5.10. Tirozin Kompleks hidrolizinin FT-IR Spektrumu	45
Şekil 5.11. Tirozin Kompleks hidrolizinin UV Spektrumu	45
Şekil 5.12. Tirozin Kompleks hidrolizinin H1 NMR Spektrumu	46
Şekil 5.13. Tirozin Kompleks hidrolizinin C13 NMR Spektrumu	46
Şekil 5.14. Saf glutaminin FT-IR spektrumu	47
Şekil 5.15. Saf glutaminin Tahmini ¹ H-NMR Değerleri	47
Şekil 5.16. Saf glutaminin Tahmini ¹³ C-NMR Değerleri	48
Şekil 5.17. Saf glutaminin UV spektrumu	48
Şekil 5.18. Glutamin Kompleksinin FT-IR Spektrumu	49
Şekil 5.19. Glutamin Kompleksinin UV Spektrumu	49
Şekil 5.20. Glutamin Kompleks hidrolizinin FT-IR Spektrumu	50
Şekil 5.21. Glutamin Kompleks hidrolizinin UV Spektrumu	50
Şekil 5.22. Saf lösinin FT-IR spektrumu	51
Şekil 5.23. Saf lösinin Tahmini ¹ H-NMR Değerleri.....	51
Şekil 5.24. Saf lösinin Tahmini ¹³ C-NMR Değerleri.....	52
Şekil 5.25. Saf lösinin UV spektrumu	52
Şekil 5.26. Lösinin Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	53
Şekil 5.27. Lösinin Kompleksinin UV Spektrumu.....	53
Şekil 5.28. Lösinin Kompleks hidrolizinin FT-IR Spektrumu.....	54
Şekil 5.29. Lösinin Kompleks hidrolizinin UV Spektrumu.....	54

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Sol-Jel Prosesi için Farklı Bileşikler ve Yollar	7
Tablo 2.2. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Bazı Çıkış Maddeleri	14
Tablo 3.1. Bazı Alkoksitlerin Oksidasyon Durumu	25
Tablo 4.1. Ti(OBu) ₄ ve L-Tirozin Kompleksinin İletkenlik Değerleri	32
Tablo 4.2. Ti(OBu) ₄ ve L-Lösin Kompleksinin İletkenlik Değerleri	34
Tablo 4.1. Ti(OBu) ₄ ve L-Glutamin Kompleksinin İletkenlik Değerleri	36

SOL-JEL PROSESİ ile AMİNOASİTLERİN METAL ALKOLATLARLA OLAN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Lale ŞEN

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel, n-Titanyumtetrabütoksit, L_Tirozin, L_Glutamin, L_Lösin, Akrilik asit, Metakrilik asit, Valerik asit, Pentenoik asit, Pikolinik asit, Hidroliz ve İletkenlik.

ÖZET: Bu tezde n-Ti(OBu)₄'in ayrı ayrı L_Tirozin, L_Glutamin ve L_Lösin aminoasitleri ile Bütanol çözücüsü varlığında, 1:1 molar oranda, oda sıcaklığında sol-jel prosesi ile çalışıldı. Kompleksleşme önce fiziksel değişiklikler ile (renk değişimi, parçacık dağılımı ve çözeltinin kıvamı) sonra kimyasal analiz (13C-NMR, 1H-NMR, FTIR ve UV spektroskopisi) ile incelendi. 13C-NMR, 1H-NMR, FTIR ve UV spektrumlarına dayanarak ve fiziksel değişimlerin destekleri n-Ti(OBu)₄ ile L_Tirozin, L_Glutamin ve L_Lösin aminoasitleriyle tamamen tepkidiğini gösterdi.

Tepkime sonucu ortaya çıkan ürün 1:4 oranında su ile hidroliz edildi (n-Ti(OBu)₄/H₂O). Hidrolize uğramış ürünlerin 13C-NMR, 1H-NMR, FTIR ve UV spektrumları incelendi. Kompleksleşme ürünleri ve Hidroliz ürünlerinin iletkenlikleri iletkenlik ölçer ile ölçüldü.

INVESTIGATION OF REACTIONS OF AMINO ACID WITH METAL ALCOHOLATES BY SOL-GEL PROCESS

Lale ŞEN

Keywords: Sol-gel, n-titaniumtetrabutoxide, L_Tyrosine, L_Glutamine, L_Leucine, Acrylic acid, Metacrylic acid, Valeric acid, Pentenoic acid, Picolinic acid, hydrolysis, conductivity, spectroscopy.

Abstract: Reaction of n-Ti(OBu)₄ with one by one amino acid which was L_Tyrosine, L_Glutamine and L_Leucine in 1:1 molar ratio was studied in butanol solution at room temperature by the sol-gel process. The complexation was investigated by firstly physical changes (colour change, particle dispersion and consistency of solution) and then chemical analysis ¹³C-NMR, ¹H-NMR FT-IR and UV spectroscopy. Physical changes support and based on ¹³C-NMR, ¹H-NMR, FT-IR and UV spectra showed that n-Ti(OBu)₄ completely reacted with L_Tyrosine, L_Glutamine and L_Leucine.

The new products were hydrolyzed in water in a ratio of 1:4 (n-Ti(OBu)₄/H₂O). The product of hydrolysis was investigated by ¹³C-NMR, ¹H-NMR, FTIR and UV spectroscopy. The conductivity of complexation products and hydrolysis products in butanol were measured by conductometre.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bütün sanayileşmiş ülkelerde, kimya sanayi; enerji, tarım, sağlık, ulaştırma, gıda, inşaat, elektronik, tekstil ve çevre koruma gibi alanlara sağladığı yüksek katma değer içeren ürünler, bu sektörlerle sağladığı teknolojik yenilikler nedeni ile lokomotif sektör konumundadır.

Kimya sanayi, sayısız kimyasal üretim süreçleri ve ürünleriyle, beslenme, barınma ve sağlık gibi temel gereksinim alanlarına olduğu kadar, bilgisayar, telekomünikasyon ve biyoteknoloji gibi yüksek teknoloji gerektiren alanlara da girdi sağlayan bir sanayi koludur. Kimya sanayi bu doğası nedeniyle hem kendi alanı hem ilişkili olduğu alanlar için, sürekli olarak ürünlerini ve bu ürünlerin üretilmesi için gerekli olan teknolojileri geliştirmelidir. Son yıllarda dünyada kimyasallarla ilgili yürütülen bilimsel araştırmalar; nano teknoloji, biyokimya, genetik, organik kimya, anorganik kimya ve polimer kimyası alanlarında yoğunlaşmaktadır.

Kimya alanının geliştirilebilir olduğunun göstergesi olarak, 1950' ler, 1960' larda başlayan ve 1980' lerde ticaretleştirilmeye başlanan, özellikle endüstriyel durum ve akademik yansımaları olan sol-jel alanı birçok farklı bölümde oluştu. Özellikle son 10 yılda, sol-jel materyallerinin nano yapılı materyallere bağlantısı yakın olmuştur öyle ki bu alanları birbirinden açıkça ayırmak oldukça zordur. Diğer bir deyişle; hidroliz ya da kondenzasyon prosesi tarafından nano parçacıkların üretimi ya da prosesin kontrollü çöktürmesi sol-jel teknolojisi olarak belirlenir (schmidt, 2006).

Sol-jel prosesi yüksek saflık, homojenlik ve nano ölçü seviyesinde bileşim kontrolü ile seramikler, camlar ve bileşiklerin üretimi için düşük sıcaklıkta bir kimyasal sentez prosesidir. Seramikler; yüksek aşınmaya karşı dirençli, korozyona dayanıklı, yüksek elektriksel ve ısı özellikleri olan kırılğan yapıya sahip malzemelerdir. Polimer ve seramiklerin kombinasyonu ile organik-anorganik hibrit malzemelerin sentezlenmesi ve ürünlerin her iki malzemenin ortak özelliğini göstermesi gittikçe önem

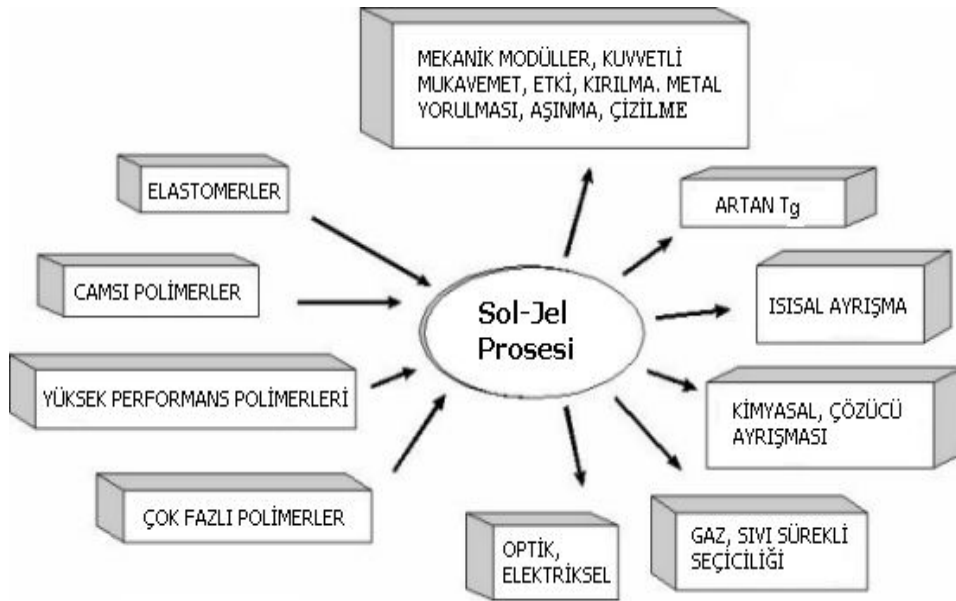
kazanmaktadır. Bu yeni organik-anorganik hibritlerinin (kompozit) hazırlanmasında kullanılan en önemli kimyasal yöntemlerden biri sol-jel prosesidir.

Bu çalışmada, sol-jel prosesinden faydalanılarak Titanyum Tetrabütoksit' in L-Tirozin, L-Glutamin ve L-Lösin aminoasitleri arasındaki hibritleşme reaksiyonunun ardından halkalaşma reaksiyonu ile son bulan yeni organik-anorganik kompleksinin sentezlenmesi amaçlanmış, çalışmalar sonucunda ortaya çıkan ürünün iletkenliği ölçülerek yapılan sentez işlemi doğrulanmıştır.

BÖLÜM 2. SOL-JEL PROSESİ

Seramik ve camların üretimi için normalde yüksek sıcaklık gerekirken sol-jel prosesi kullanılarak düşük sıcaklıkta yüksek saflık ve homojenlikle seramik ve camlar üretilebilir. Sol-jel prosesi ile değişken formlarda, tozlar, fiberler, kaplamalar, ince filmler, monolitler, kompozitler ve gözenekli membranlar içeren oldukça çeşitli bileşikler üretilebilir.

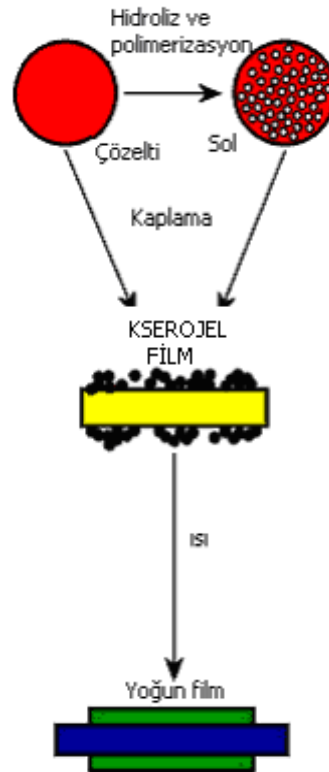
Sol-jel prosesi kullanılarak, gözenekli yoğun materyaller, fiberler, ince film kaplamalar, küresel yüzlü tozlar ya da ultrafine ve mükemmel gözenekli ayrojel materyallerin değişken formlarının üretimi mümkündür.



Şekil 2.1. Sol-jel Kimyası ve Teknoloji

Sol-jel prosesi organik-anorganik hibrid ve seramikler içeren materyallerin üretilmesinde kullanılan çok yönlü bir çözücü prosesidir. Genelde, sol-jel prosesi sıvı “ sol ” dan katı “ jel ” fazına geçiş içeren bir çözelti sistemidir.

Başka bir deyişle Sol-jel prosesi; sıvı faz içerisinde nano büyüklükteki katı makro moleküller veya partiküllerin asılı bulunduğu “ sol ” üzerinden, iki fazlı “ jel ” konumuna geçişi içerir. Jelin düşük sıcaklıklarda (25- 100 °C) kurutulmasıyla gözenekli katı yapının da (KSEROGEL) elde edilmesi mümkündür (Brinker ve diğ. 1982, Brinker ve Scherer 1990).



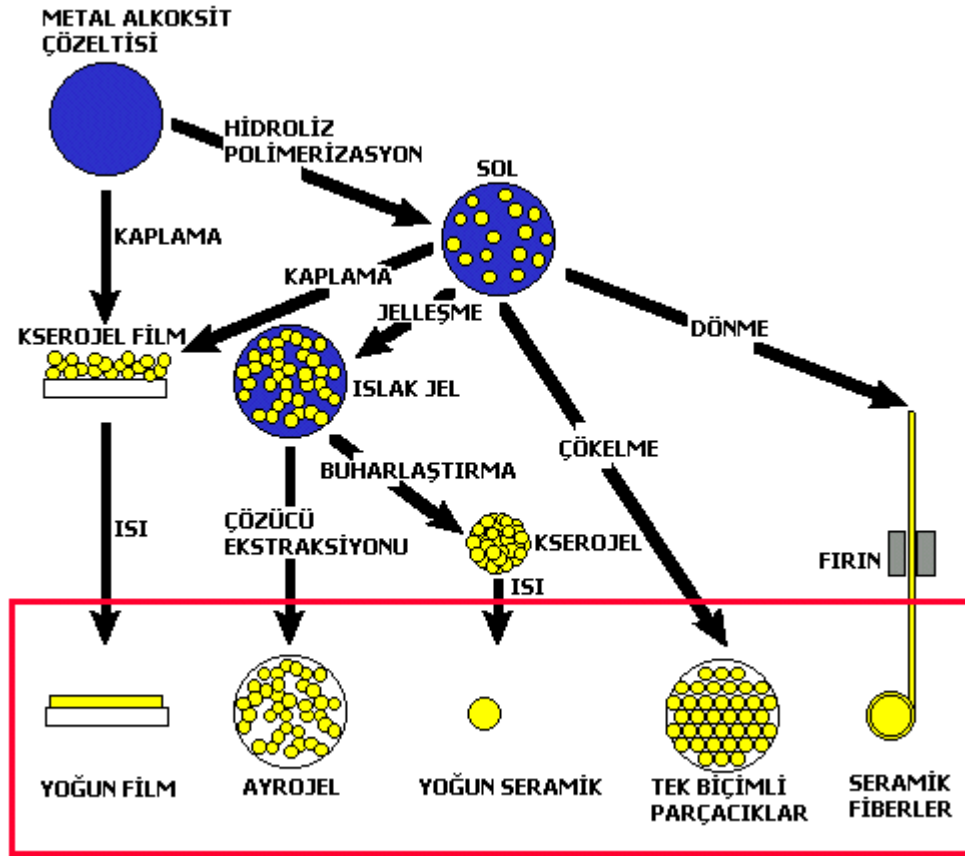
Şekil 2.2. Sol-jel prosesinin genel oluşum şeması ve Kserojel oluşumu

Sol' un hazırlanmasında kullanılan başlangıç materyali genellikle inorganik metal tozu ya da metal alkoksit gibi metal organik bileşikleridir. Tipik bir sol-jel prosesi; başlangıç maddesi bir sol ya da kolloidal süspansiyona dönüşmek için polimer reaksiyonu ve hidroliz serisinin ögeleridir.

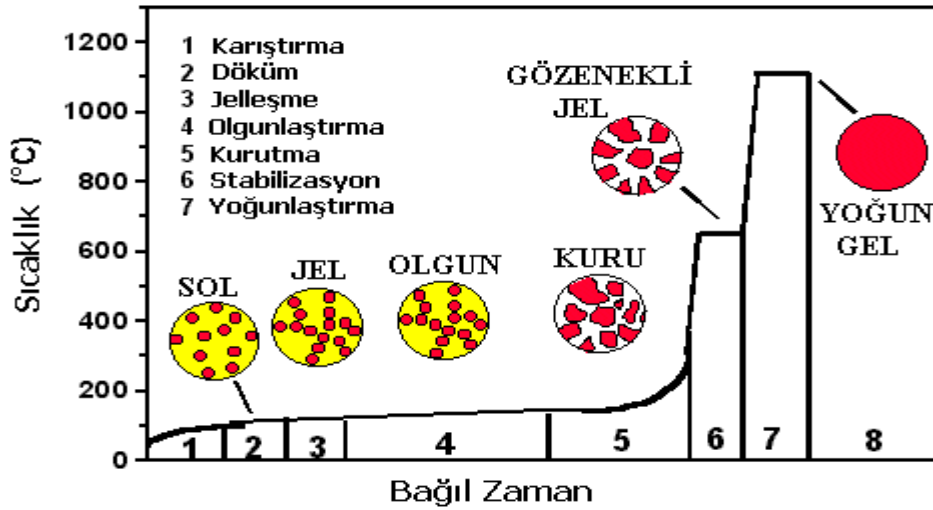
Sol' un oluşumundan sonraki reaksiyonda farklı biçimde materyaller oluşturmak mümkündür. Örneğin;

- Sol kalıba döküldüğü zaman ıslak bir jel' e dönüşür.
- Islak Jel' den sonra kurutma ve ısı muamele ile jel yoğun bir materyale dönüşür.
- Islak Jel içindeki sıvı süperkritik koşullarda çekilirse, yüksek gözenekli ve mükemmel düşük yoğunluklu madde olarak bilinen ayojel elde edilir.
- Tek biçimli parçacıklar, çökeltme ile spray piroliz ya da emülsiyon tekniklerine dönüşür.

Diğer bir deyişle; Hidroliz ya da Kondenzasyon prosesi tarafından nano büyüklükteki parçacıkların üretimi veya prosesin kontrollü çöktürmesi sol-jel teknolojisi olarak belirlenir (schmidt, 2006).



Şekil 2.3. Metal alkoksit' in başlangıç materyali olarak kullanılması ile Sol-jel teknolojisinde oluşan ürünler



Şekil 2.4. Jel oluşum sırası

Farklı sol-jel yolları hakkında birkaç değişik yol Tablo 2.1' de örnek olarak verilmiştir. Araştırmadaki yolların çoğu, özellikle anorganik sistemler için alkoksit

yoludur. Anorganik, yakmadan sonra organik elde edilememesi demektir. Organik olarak değiştirilmiş alkoksit ya da organo alkoksi silanlar genelde yoğunlaşma ve hidroliz prosesi sonrasında kalan Si-C bağı tarafından karakterize edilir (schmidt, 2006).

Tablo 2.1 Sol-jel prosesi için farklı bileşikler ve yollar

Alkoksit yolları	CCC yolu [Karbon yolu]
Anorganik	Susuz yoğunlaşma
Organik olarak uyarlanmış Alkoksitler	Yapısal Kalıplar
Monomer,Oligomer ya da Polimerlerin Katılması	
Kompleks Alkoksitler	Kaplama
Sulu Sistemler	Yığın
Koloidal Yollar	Camlar
Nano Parçacıklar	Seramikler,
Bileşikler	

Fonksiyonel grupların her tipinin başlangıcı, kompleks organik yapıların metal-alkoksitlere bağlanması ile kontrol edilebilir. Birçok inceleme alkoksitlerin çözünürlüğünden dolayı, organik çözücülerde gerçekleştirilirken, aynı inceleme sulu ortamlarda da incelenmiştir. Çünkü özellikle silika durumundaki anorganik sol' ler uzun süredir bilinmektedirler. Öyleyse, koloidal yol ve polimer yolu belirlenebilir.

Sol-jel üzerine yapılan araştırmaların çoğu tetraortosilikatlara dayanır. Bunun nedenlerinden biri; Sol-jel prosesi ile oluşan ürünün hidroliz hızı oldukça yavaştır öyle ki bağımsız yoğunlaşma ürünü kolaylıkla çökeltiye yol açar, çünkü sıfır yük noktasında toplama ve çökelti ya da jel oluşumlarını önleyen çözelti yüzeyindeki tabaka ile sulu çözeltideki silika parçacıkları dağılır.

Titan, alümina ve zirkon gibi diğer sistemler tamamıyla yüksek hidroliz ve yoğunlaşma hızı gösterir ve çökeleği önleyemez. Bu durum, suyun alkoksitlere katılma reaksiyonunun kontrol edilmesi için incelemelerin yapılmasına yol açmıştır (schmidt, 2006).

Sol-jel metodunu kullanmanın yararlarından biri de; Titan nano yapılarında dopant konsantrasyonunun kontrolü diğer yapılara nazaran daha kolaydır. Sol-jel olarak

tasarlanan Titan, Titanyumdioksitten kristal yapısının oluşumunda amorf fazdan üç doğal yapıdan birine dönüşmesini sağlar. Bunlar; ortorombik, anataz (tetragonal) ya da rutil (tetragonal) . Anataz fazı; en çok fotokatalitik özelliklere sahip olduğu bilinir.

Geçiş metal alkoksitleri ve silikondan sentezlenen sol-jel materyalleri kapsamlı bir şekilde incelendiğinde uygun şartlar altında, alkoksit su katılması hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına yol açar. Geçiş metali alkoksitleri yüksek derecede reaktiftirler ve neme maruz bırakıldığı zaman oksit hidrokoksit çökmesine yol açar. Alkoksit reaktifliğinin sınırlandırılması çökme oluşumunu önler (Langmuir, 1995).

Sol-jel bir çözücü içinde bulunan metal oksit polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makro moleküllerin elde edilebildiği bir yöntemdir (Sanchez ve Ribot, 1994).

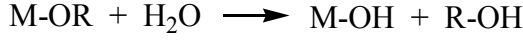
Sol-jel araştırmaları oksit jellere odaklanmıştır. Bu proses de bir veya birkaç bileşenin “ sol ” yapıcı özelliğe sahip olması gerekmektedir. Sol veya Jel yapıcıların eldesi için başlıca iki yöntem vardır (Halefoğlu ve Evliya, 2005) :

- Metal-organik yolu; organik çözücü içinde metal alkoksit ile
- Anorganik yolu; sulu çözelti içinde metal tuzları ile (Klorit, Oksoklorit, Nitrat...) : Metal alkoksitlerden daha ucuz ve daha kolaydır fakat reaksiyonlarını kontrol etmek daha zordur.

Metal-organik yolunun genel mekanizması; çözücüde metal oksit polimerlerin büyümesine dayanır. Anorganik kademe polimerizasyon reaksiyonları metal alkoksitlerin $M(OR)_z$ ($M = Si, Ti, Zr, Al, Sn, Ce...$ OR: bir alkoksit grup ve Z: valens değeri) ya da metalin oksidasyon halidir.) hidroliz ve kondenzasyona doğru yönelmesidir.

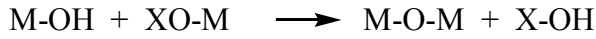
Sol-jel prosesinde iki farklı reaksiyon vardır: Alkol grubunun hidrolizi ve oluşan hidroksil grubunun kondenzasyonu.

İlk kademe: Hidroksilleme; alkoksi grubunun hidrolizi,



İkinci kademe: Polikondenzasyon prosesi temel bir metal okso iskeleti ile polimer ve oligomer dallarının oluşumu ve reaktif hidrokso çökeltisi ve alkoksi grubu iki yarışan mekanizmaya yol açar. Bunlar:

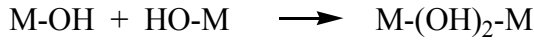
- Oksolasyon: Oksijen köprülerinin oluşumu,



(hidroliz oranı, $h = H_2O / M \gg 2$ olduğu zaman X: H ya da

Hidroliz oranı, $h = H_2O / M < 2$ olduğu zaman X: R)

- Oksolasyon: Metalin koordinasyon merkezi tam olarak doyurulmadığında ($N - Z > 0$) hidrokso köprülerinin oluşumu,



Oksolasyon, genelde geçiş metali kullanılan, merkez atomun koordinatı tam anlamıyla doyurulmadığı zaman gerçekleşen bir nükleofilik katılmadır ($N - Z > 0$). Nükleofil, hidrokso grubu taşıyan metalin doymamış koordinatına SN_2 mekanizması ile nükleofilik olarak saldırır.

Oksolasyon' nun kinetiği genellikle oksolasyon' nun kinetiğinden daha hızlıdır. Çünkü SN_2 mekanizması tek bir basamaktan oluşur ve reaksiyon hızı direkt nükleofille bağlantılıdır.

Metal okso makro molekülünün oluşum aşamasında; makroskopik boyutlarda fark edilmeyen polimer yapısı olan “ SOL ” , metal okso polimerin tekrar oluşumunda ürün tarafından çözücü ile reaksiyonunda bütün hacme saldıran yapı oluştuğu zaman “ JEL ” ve bu yapı yerine tercih edilen yoğun ürün oluştuğu zaman “ ÇÖKELTİ ” oluşur.

Bu okso polimer yapılarının kontrolü; hidroliz oranı (h), kullanılan katalizler, kompleks ligandlar ya da nükleofilik reaktiflere, alkoksi grubunun sterik engellemesine, çözücünün yapısına ve sıcaklığa bağlıdır.

2.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesi benzer yöntemlerle karşılaştırıldığında üstün kılan özelliklerden bazıları şunlardır:

- Kaplamanın altı ve metalik substrat arasındaki mükemmel adhezyonu sağlamak için ince bağ kaplaması oluşturulur.
- Sol-jel metodunun en önemli özelliği çok fazla kimyasal ve karışık proses gereksiniminin olmamasıdır.
- Korozyonu koruma performansını sağlamak için kalın kaplama üretilir.
- Jel halinde kompleks geometriler içinde materyaller kolaylıkla şekillenir (Fiberler, filmler, nano boyutta tozlar... vs).
- Yüksek saflıkta ürünler üretilir. Çünkü istenen seramik oksitlerin organo metalik kısmı karıştırılabilir, belirli bir çözücüde çözülebilir ve bir sol ve sonrada bir jel içinde yüksek derecede kontrol edilebilen bileşim hidrolize uğrayabilir.
- Düşük sıcaklıkta, genellikle 200- 600 °C, sinterleşme kapasitesine sahiptir.
- Yüksek kalitede kaplama üretmek için basit, ekonomik ve etkili bir methoddur.
- Sol-jel tekniği ile organik-inorganik esaslı maddelerin karıştırılması sonucunda hibrid materyallerinin üretimini mümkün kılmaktadır (Karatay ve diğ., 2006).

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir. Organometalik prekürsörler damıtma ve yeniden kristallendirme ile yüksek derecede saflandırılabilir.
- Moleküler seviye de reaktifler karıştırıldığından dolayı homojenlik yüksek derecededir.
- Uygun ısı ve fırınlama zamanı uygulandığında düşük ya da yüksek gözeneklilik elde edilebilir.
- Düşük sıcaklıkta çalışabilmesi; gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojileri cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanılır ki, bu da onların hazırlanmalarına sınırlamalar getirmektedir. Yüksek sıcaklık kullanımı ile malzemelerin hazırlandığı sırada onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da onların istenen teorik yapısal değerlere ulaşmalarını zorlaştırmaktadır (Sayılkan, 1992).
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimlerini ortadan kaldırarak normalde hazırlanamayan seramiklerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.
- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.
- Organik çözücüler kullanılabilir.
- Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup

jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir.

- Sol' lerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır.
- Sol-jel teknolojisinin; aşınma dayanımı, su, yağ ve kir iticilik, güç tutuşurluk ve UV- koruma özelliklerinin iyileştirilmesinde, kokuların kontrollü salınımı, antimikrobiyal özellikler, biyokatalitik özellikler, boyama, elektrik iletkenliği, fotokromik, elektrokromik ve termokromik özellikleri birçok alanda kullanılabilir olduğunun göstergesidir (Çelik ve Ertürk, 2006).
- Sol- jel tekniğinde, nükleofilin kuvvetliliği ve metal atomunun elektrofilik karakterine göre ayrıca çözücünün yapısı ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak reaksiyonun işleyişi ve ürünlerin oluşumu kontrol edilebilir.

2.2. Sol- Jel Prosesinin Dezavantajları

Bu kadar çok avantajının yanında, hiç şüphesiz bu prosesin dezavantajları da vardır. Fakat bunların çoğu bertaraf edilmektedir. Bunlar;

- Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülme oluşabilmektedir.
- Oksit ağında çok fazla miktarda gözeneğin bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmektedir.
- İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılması zor olabilmektedir.

- Başlangıç maddelerinin pahalılığı ilk aşama da dezavantaj gibi görünse de sol-jel tekniğinde hammadde küçük ölçeklerde kullanıldığından dezavantaj durumunu kapsamamaktadır.

2.3. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Maddeler

Sol-jel prosesinde önemli olan tepkimeleri başlatacak olan reaktiflerin çözeltilerinin kolaylıkla ve inert olarak hazırlanmasına yardımcı olmalarıdır. Çözeltiyi bu koşullarda hazırlayabilmek için sol-jel prosesinde başlangıç maddesi olarak şunlar kullanılabilir;

- Metal ve yarı metal oksitler: Genellikle ağır modifiye edebilen oksitlerdir. Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 ... Bunlardan alüminatlar, titanatlar ve boratlar genelde sol-jel prosesinde, trietilortosilikat (TEOS) ile karıştırılıp kullanılır. Ayrıca aktif redoks metal oksitleri olan WO_2 , V_2O_5 kullanılır. Sulu çözeltilerde (klorit, oksoklorit, nitrat..) metal tuzlarına da sık rastlanır.
- Kelat oluşturan ligantlar: β -diketonlar, β -ketoesterler, dioller
- Tuzlar: Asetatlar, nitratlar, formiyatlar gibi kolay iyonlaşabilen tuzlar ile $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ gibi ağ oluşturabilen tuzlar kullanılabilir (C, Canavarel).
- Karboksilli asitler: Valerik asit, Metakrilik asit...
- Amino asitler: Lösin, Tirozin, Glutamin...
- Hidroksitler
- Asetatlar: Kalsiyum asetat, Alilasetoasetat...
- Aminler: 3-Aminopropiltrimetoksisilan, N-(2-aminoetil)-3-aminotrimetoksisilan.
- Açikatlar: Asetil, Metakril.

- Metal Alkolatlar: Sol-jel prosesinde yaygın olarak metal alkolatlar çıkış maddeleri olarak kullanılmış ve bunların genelde kondenzasyon ve hidroliz reaksiyonlarından faydalanılmıştır. $Ti(OBu^n)_4$, $Si(OPr^i)_4$... gibi.

Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddelerinin bir kısmı Tablo 2.2' de örnek olarak verilmiştir.

Tablo 2.2. Sol-jel prosesinde kullanılan bazı çıkış maddeleri

BİLEŞİK ADI	BİLEŞİK
Silan alkolatlar	$Si(OPr^i)_4$, $Si(OBu^n)_4$
Titan alkolatlar	$Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^i)_4$, $Ti(OBu^n)_4$, $Ti_2(OPr^i)_6$
Zirkon alkolatlar	$Zr(OBu^n)_4$, $Zr(OPr^i)_4$
Alüminyum alkolatlar	$Al(OBu^n)_3$
Selenyum alkolatlar	$Ce(OPr^i)_4$
Kalay alkolatlar	$Sn(OPr^i)_4$
Silikat esterleri	$Si(OMe)_4$, $Si(OEt)_4$
Trietilsilan	$(CH_3CH_2)_3Si-H$
Trietoksisilan	$(CH_3CH_2O)_3Si-H$
Metiltrimetoksisilan (MTMS)	$(CH_3)-Si(OMe)_3$
3-Aminopropiltrimetoksisilan	$H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3$
3-Metakriloksipropiltrimetoksisilan	$CH_2=C(Me)COO(CH_2)_3Si(OMe)_3$
Viniltrimetoksisilan	$CH_2=CHSi(OMe)_3$
Propiltrimetoksisilan	$(CH_3CH_2CH_2)-Si(OCH_3)_3$
Difenildietoksisilan	$(C_6H_5)_2Si(OCH_2CH_3)_2$
Vinilmetildietoksisilan	$(CH_2=CH)(CH_3)Si(OCH_2CH_3)_2$

Tablo 2.2. (devamı) Sol-jel prosesinde kullanılan bazı çıkış maddeleri

BİLEŞİK ADI	BİLEŞİK
Asetik asit	$\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{OH}$
Valerik asit	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Difenilsilandioli	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$
Etandioli	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Cis-but-2-en-1,4-diol	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{OH})$
Azobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-C}_6\text{H}_5$
4-metoksi-4'-(2-hidroksietoksi)azobenzen (MHAB)	$(\text{OCH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-(OEtOH)}$
Lösin	$(\text{NH}_2)(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-CH}$
Glutamin	$(\text{NH}_2)(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2)\text{-CH}$
Tirozin	$(\text{NH}_2)(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH})\text{-CH}$
Alilasetoasetat	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$
Kalsiyum asetat	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Metakrilik asit	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

2.4. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesinde, jelleşme derecesinin polimerleşme derecesine oranı kontrol edilerek malzemelerde yoğunluk, kırılma indisi, sertlik, esneklik, sıkıştırılabilirlik derecesi, aşınmaya karşı direnç ve kopma eğilimi tasarlanan şekilde değişikliğe uğratılabilir.

Sol-jel prosesinin çeşitli özellikleri (metal-organik öncü birimler, organik çözücülerin ve düşük sıcaklığın kullanımı) anorganik bir yapı grubuna (ağma) "hassas" organik moleküllerin katılabilmesini sağlamaktadır. Bu çeşit organik

moleküller malzemelere, mekanik özellikler, film ve elyafları oluşturma kolaylığı, gözeneklerin kontrol edilebilmesi, hidrofilik/hidrofobik oranının ayarlanabilmesi gibi bazı yeni özellikler kazandırabilmektedir. Aynı şekilde malzemenin anorganik kısmı da malzemenin bazı (mekanik ve ısısal direnç, optik indeksinin değişimi, elektrokimyasal, elektriksel ya da manyetik) özelliklerini geliştirilebilir ya da açığa çıkarılabilir. Sadece bunları düşünülmesi bile sol-jel prosesinin çok geniş bir bileşenler yelpazesi sunduğunu dolayısıyla da geniş bir malzeme üretme ve geliştirme potansiyeline sahip olduğunu göstergesidir (C, Canavel).

- Sol-jel kaplamalar
- Cam ve seramikler
- Organik/anorganik yapıların bileşikleri
- Optik filmler, fiberler ve kaplamalar
- Biyofotonik jeller ve biomateryaller
- Sensörler
- Dalga kılavuzları
- Elektro-optik ferroelektrikler
- Elektroseramikler
- Mikroküreler
- Refraktörler
- Elektronik materyaller
- Kompozit materyaller
- Filtre ve membranlar

2.4.1. Sol-jel kaplamalar

Cam ve aynalar, çift görüntüleri ve yansımaları yok etmek amacıyla silikat ve borosilikat kökenli maddelerle kaplanmaktadır (C.Canavel). Yüksek saflıkta ve homojenlikte metal alkoksit kullanılarak seramik kaplama materyalleri sentezlenir (Brinker ve Scherer, 1990). Plastiklerin UV ışınlarına karşı korunması, nem dayanıklılığının artırılması, CO₂ ve O₂ geçirgenliğinin azaltılması, kimyasal dayanıklılığın artırılması ve ışığı yansıtmayan kaplamalar (Patent No:4,929,278);

elektroforetik olarak aktif, elektriksel olarak iletken materyaller üzerinde dolgu ve yoğun kaplamalar oluşturulmasında (Patent No:5,925,228); cisimleştirilen laser camların optik olarak hızlı olması gereken ince film ile kaplanmasında (Haruvy ve Webber, 1991); elektrokromik aletlerde tungsten oksit çökmesiyle oluşan tabaka ile kaplanmasında (Bell ve Skryabin, 1996); özellikle kaplama çözeltilerinde gözenekli SiO₂ nano parçacıklarına dayanarak cam üzerinde yüksek performanslı yansıtmayan (soğuran) kaplamaların yapımında (Merck); mikroelektronik aletler için metal yüzeyine hızlı bir şekilde yapışarak esneklik kazandıran, yüksek ısıya ve kimyasal etkilere karşı mukavemet özelliği gösteren seramik ince film kaplamalarının yapımında (Kokan ve Gerhand, 1996); nano kaplamalarda (Coruso ve Antonietti, 2001); Yüksek kalite de silika camların ince filmler ile optik dalga kılavuzları kaplamalarda (Najafi ve Andrews, 1997); UV' den yakın IR' ye mükemmel ışık geçirgenliğine izin veren, çok düşük kation (pozitif iyon) ve su içeren, düşük ısı gerilimi, yüksek saflık ve kuvvetli mekanik dayanıklılığa sahip silika kaplamalarda (Geltech, 2003); UV ile sertleşebilen sol-jel kaplamalarda (Apohan, 2002); korozyona karşı dirençli yüzey kaplama maddelerinin sentezlenmesinde (Sayılkan, 2000); Cam ya da seramik-cam malzemelerin ısıya karşı dayanıklı olmalarını sağlamak amacıyla boyar kaplama maddeleri (Nishihara ve Thunashima, 1987); epoksisilan bileşiklerinin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile maddeleri ısıya karşı direnci sağlamak için Fe(II) ve V(IV) içeren silika kaplama maddeleri (Hutter ve diğ. 1986); fotoğraf endüstrisinde film kaplama maddesi olarak, yarı iletken özelliğe sahip V₂O₅ tabakaları üretilmiştir (Sanchez ve diğ. 1983).

2.4.2. Cam ve seramikler

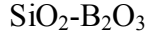
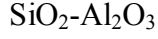
Cam ve seramiklerden, daha çok saflık, daha üstün özellikler ve geliştirilmiş üretim metotlarından beklentiler gün geçtikçe arttığı için özellikle üç hazırlama yöntemi önemini büyüyerek sürdürmektedir.

Bunlar; kontrol edilebilen büyüklükteki çok ince tozların hazırlanması ile sentezleme, metal-organik polimerlerden seramiklerin sentezi ve Sol-jel prosesidir.

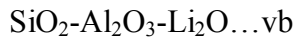
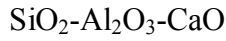
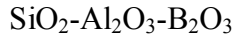
Sol-jel prosesi; kimyasal ve biyokimyasal maddelere karşı dirençli ve duyarlı

camların üretilmesinde (Lin ve Brown, 1997); nanogözenekli silika camların üretilmesinde kullanılır (Bryens ve diğ., 2000). Metal alkoksitler kullanılarak sol-jel yöntemi ile cam üretimi; ikili, üçlü ve çoklu oksit sistemler yapılmaktadır.

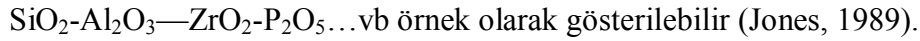
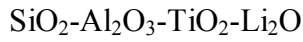
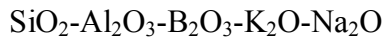
İkili oksit sistemler:



Üçlü oksit sistemler:



Çoklu oksit sistemleri:



2.4.3. Organik/anorganik yapıların bileşikleri

Kimyasal dayanıklılık, optik geçirgenlik, ısısal direnç, sertlik özelliği ile homojen anorganik oksit materyalleri oda sıcaklığından oldukça yüksek sıcaklıklarda eriyen anorganik camlara dönüşür (Mauritz, 1988). Sol-jel silika yığın materyalleri ve ince filmler arasında değişen farklılıkları ile azobenzenin fotokimyasal ve termal izomerlerinin tasarlanmasında (Ueda ve diğ. 1994); organik/anorganik hibrid materyallerinin üretiminde kataliz maddesi olarak (Schubert, 1994); Silika jel üzerinden piridin absorblanmasında (Nikiel ve Zerda, 1991) kullanılmaktadır.

2.4.4. Optik filmler, fiberler ve kaplamalar

Siloksan filmleri lineer olmayan optiklerde kullanmak için önerilir (Haruvy ve Webber, 1991). Güneş aynaları gibi optik aletlerin yansıtıcılıklarının geliştirilmesinde (Sandia, 2001); poliüretan/silika hibrit filmlerinin mikro yapısı ve etkileşimlerinin incelenmesinde (Chan, 2006); dış tabakası yüksek saflıkta bir gazla kaplanmış olan fiberlerin çekirdeğinden daha farklı bir kırınım elde edilmesinde (Chesney, 1999); pozitif menisküs ile lenslerin bir noktada birleşmesi ile sonuçlanan ince membranlarda kullanılan polidimetil siloksanların kalınlıklarını ayarlamak için sol-jel yüzey etkileşimlerinden faydalanılır (Sayah ve Gijs, 2002); Bir sol-jel camındaki katyonların dağılması ile lenslerin üretiminde (Koone ve diğ 1994); metal iyonları ve çözücülerin optik duyarlılıklarını arttırma da (Wallington ve diğ 1997); optik ve yarı iletken kimyasal sensörlerin uygulama alanlarını geliştirmede (Wright ve diğ. 2000); piezo optik ve plazma yüzey metodlarının kullanımı ile moleküler alıcı ve renk reaktifli ince filmler tarafından kimyasal duyarlılık ve optik geçirgenliklerini arttırma da (Wright ve diğ, 2000) kullanılır.

Bazı fiberler:

TiO_2-SiO_2 (10-50 wt % TiO_2)

$Al_2O_3-SiO_2$ (10-30 wt % Al_2O_3)

ZrO_2-SiO_2 (10-33 wt % ZrO_2)

$Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ (25 wt % ZrO_2) (Saka, 1985)

2.4.5. Biyofotonik jeller ve biomateryaller

DNA mikro diziliminde amino silan filmlerinde (Saal ve diğ. 2004); aminoasitler tarafından nano parçacıklı Si parlaklığının kararlı kılınmasında (Zhang ve diğ, 1998); Biyomedikal uygulamalar için hidroksi apatit yüzeylerinin biyo aktifliğini arttırmada (Balamurugan ve diğ. 2002); daha düşük sıcaklıkta, termal olarak kararlı, renk şiddeti yüksek pigmentler elde edilmesinde (Halefoğlu ve Evliya, 2005); virüs DNA' sını için manyetik ayırma sisteminde: bu teknoloji de, süper manyetik demir oksit nano parçacıkları ile kaplı mika sol-jel prosesi tarafından virüs DNA' sının yüzey potansiyel dağılımına göre ayrıştırıcı olarak işlev gören çinko kaplamalarda

(Schmidt, 2006); mükemmel biyo yoğunluğu ve hücre aktivitesi nedeniyle ortopedi ve diş alanında kalsiyum fosfattan elde edilen hidroksi apatit titanyum dolgu maddesinin kaplanması kullanılır (Tkalcee ve diğ. 2001).

2.4.6. Sensörler

Yüzey fonksiyon tekniği olarak bir silikon çip üzerinde Erbiyum kaplı mikrotoroid lazerlerin gelişiminde (Yang ve diğ. 2005); kimyasallara dayanıklı, mekanik olarak güçlü küçük nemli sensörler için ince silika filmlerinin karakterizasyonunda (Kokan ve Gerhardt, 1996); heterojen kataliz uygulamalarında ve iletken sensörler de Tin oksit kullanılır ve Tin oksit filmlerinin yüksek kalitede olması için tasarlanan sol-jel materyalleri yüksek yüzey alanı ve kontrol edilebilen gözenekler ile sensör ve kataliz uygulamalarında kullanılır (Kathyrn ve diğ. 1995).

2.4.7. Dalga kılavuzları:

Danışma ve telekominikasyonda %100 Bragg kırınımı ile üretilen dalga kılavuzlarında potansiyel uygulamaları ile birçok aletin üretiminde kullanılır (Laser Focus World, 1997).

2.4.8. Elektro-optik ferroelektrikler

Ferroelektrik $BaTiO_3$ filmlerini daha sonraları kurşun titanatlar, kurşun zirkonat titanatlar (PZT) ve kurşun lantanyum zirkonat titanat (PLZT) sol-jel metodu tarafından hazırlanmıştır. Süper iletken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ve talyum bazlı filmlerin hazırlanmasında kullanılır (Davison, 1988).

2.4.9. Elektroseramikler

Vanadyum oksit, tungsten oksit tabakalarının çökmesi ve bir polimer elektrolit ile elektrokromik aletlerin oluşturulmasında (Bell ve Skryabin, 1996); elektriksel yalıtkanlık için seramik kaplamalarında kullanılır (Olding ve diğ, 2001).

LiNbO₃, NaNbO₃, KNbO₃ ferroelektrik seramik, CaTiO₃, SiTiO₃, BaSnO₃ çeşitli elektroseramiklerdir.

2.4.10. Mikroküreler

Sol-jel prosesi ile yapılan çalışmalardan hazırlanan mikro kürelerdir (Kolbe, 1956 ve Saka, 1982). Silikanın çözelti içerisinde koloidal olarak dağılması sonucu, SiO₂ çubuklar ve tüpler hazırlanmıştır (Rabinovich, 1986).

2.4.11. Refraktörler

Sol-jel yöntemi bu proste uzun süredir kullanılır. Örneğin alümina hazırlanmasında, polimerik jel [AlCl(OH)_{3-x}]_n (x=0,4-0,8), hidrolize olmuş klorür bileşiminden hazırlanabilir (Isherwood ve Palfreyman, 1969).

2.4.12. Kompozit materyaller

Sol-jel prosesi ile gözenekli metakrilat polimerleri gibi organik polimerlerle doldurularak, mekaniksel ve optik özelliklere sahip, geçirgen, renkli ve yoğun kompozitler, jel çözeltileri içerisine organik boyar maddelerin katılması sonucu, yeni optik özelliklere sahip kompozitler üretilir (Jones, 1989). Bu kompozitler, optik veri saptanmasında, renkli lazerlerin yapımında ve fotoiletkenlik alanlarında kullanılmaktadır (Pope ve Mackenzie, 1987). Optik ve fotoelektrokimyasal özelliklere sahip olan TiO₂ nano kristallerinin kompozit katı materyallerinin hazırlanmasında (Poznyak ve diğ. 2001); NiAl₂O₄.SiO₂ nano kompozitinin yapısal karakterizasyonundaki boyutları, parçacık dağılımının kontrolünde kullanılır (Muralidharan ve diğ. 2004).

2.4.13. Filtre ve membranlar

Doğal gazın saflaştırılması için ticari alümina (Al_2O_3) desteği ile mikro gözenekli silika membranların hazırlanmasında kullanılır (Brinker ve Tsai, 1996). Bu metot ile hazırlanan gözenekli jeller filtrasyon ve ayırma da kullanılır (Klein, 1988). Bunun nedeni, metal-oksit jellerinin yüksek sıcaklıklarda bile, gözenekli yapılarının uzun süre değişmeden kalabilmesidir.

BÖLÜM 3. METAL ALKOKSİTLER (ALKOLATLAR)

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda, kolloid durumunun malzeme üretimde ve geliştirmede geniş olasılıkları sunmasındandır. Dolayısıyla sol-jel prosesi özellikle endüstri alanında büyük gelişmelere olanak sağlamaktadır.

Sol-jel prosesinde önemli olan çıkış maddelerinin hazırlanmasıdır. Metal alkoksitlerin metal grubunun elektronegatifliği ve alkoksit grubunun nükleofilik özelliklerinden dolayı en önemli çıkış maddelerinden biri metal alkoksitlerdir.

Metal alkolatlarda M-O-C bağı mevcuttur. Bu bağ oksijen atomunun elektronegativitesinin büyük olmasından dolayı polardır. Bununla birlikte bağın polimerizasyon derecesi, metal atomunun elektronegativitesine, büyüklüğüne ve alkil gruplarında görülen dallanmaya bağlı olarak değişmektedir (Bradley ve diğ.1978, Mehtrora 1989).

Metal alkoksitler özellikle suya karşı oldukça reaktif bileşiklerdir. Ancak organik asitler, diketonlar ve glikoller gibi organik gruplarla modifikasyonu sonucu kararlı hale gelirler (Sayılkan ve Arpaç, 1993).

Optimum molar su/alkoksit oranı 100' dür. Böylece alkoksit tanecikleri, bol su içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler.

Alilasetoasetat ve metakriloetil asetoasetat gibi β -ketoesterler ve doymamış bağlar içeren kompleksleştirici organik bileşikler ikinci grubu oluşturur (Kayan, 2003).

Organik asitler veya β -ketoesterler metal alkoksit çözeltisine eklendiğinde, başlangıç materyalindeki alkoksi grupların bazıları kelatlaştırıcı organik gruplarla yer değiştirir (Bulut, 2005).

Genellikle organik-modifiye metal alkoksit komplekslerin hidroliz reaksiyonlarında kelat organik grup metale bağlı kalırken, alkoksit grubu substitusyona maruz kalır (Kayan, 2003)

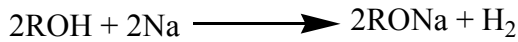
Kompleksleştirici diğer organik grup ise glikollerdir. Glikoller ve metal alkoksitler arasındaki reaksiyon glikolat komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanır (Kayan 2003, Miele-Pajot ve diğer.,1999).

3.1. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri

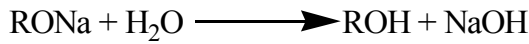
Metal alkoksitler bir metal ya da metalloid atomuna organik ligandının saldırması ile oluşan metal-organik bileşiklerin üyesidir. Organometalik bileşikleri metal alkoksitlerde olduğu gibi metal-oksijen-karbon bağı değil de direkt metal-karbon bağı belirler, böylece alkoksitler yayınlarda sık sık karşımıza çıktığı halde organometalik bileşikler değildir (Brinker ve Scherer, 1990).

3.1.1. Alkollerle tepkimeleri

Alkoller, alkali metaller ile metal alkolatları (alkoksitleri) oluşturur.



Alkolatlar da su ile hidroliz olarak, alkol ve hidroksit oluşturur.



Buna göre, metal alkoksitlerin, alkol içerisinde çözünmesiyle meydana gelen tepkimelere “ alkoliz tepkimeleri ” denir. Bu çözünme reaksiyonu sırasında alkoller ile metaller genellikle yer değiştirme reaksiyonu verirler.

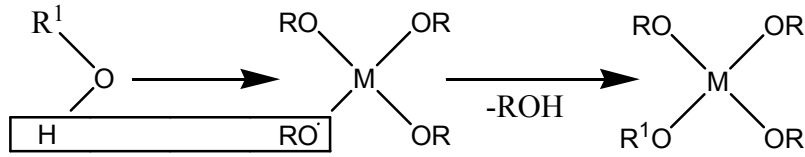
Silikon alkoksitlerinin reaktivitesi (N=Z=4); düşük elektronegatiflik ve N-Z=0, böylece silikon alkoksit düşük derecede reaktiftir. Hidroliz ve kondenzasyon hızı kataliz ile artırılır. Yüksek değerlikli geçiş metali penta- ya da hekza- koordinatlı metalik merkeze sahiptir.

Basınç altında hidroliz ya da yoğunlaşma parçacıkları olmaksızın hidroliz ve kondenzasyon hızı artar.

Sterik engellemeden dolayı alkoksi gruplarının sayısı arttığında silikon alkoksidin reaktivitesi azalır.

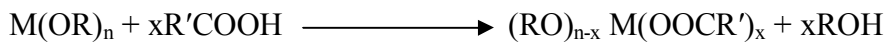
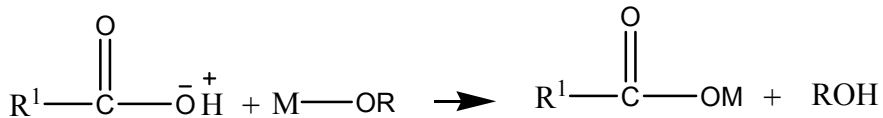
Titanyum, zirkonyum ve seryum; düşük elektronegatiflik, fakat yüksek derecede doymamışlık içerirler.

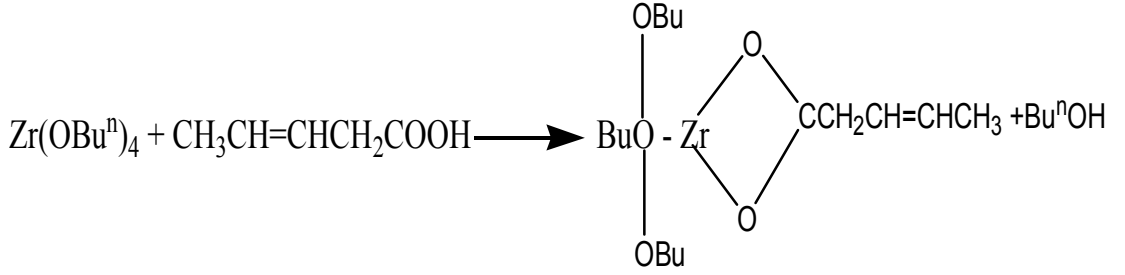
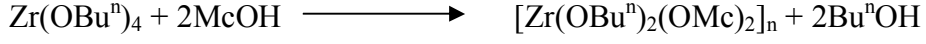
Alkoliz reaksiyonları S_N^2 mekanizması üzerinden yürümektedir.



3.1.2. Organik asitlerle tepkimeleri

Organik asitlerin metal alkoksitlerle olan tepkimesi metal karboksilat ve alkol çıkışı ile sonlanır. Bu reaksiyon S_N^2 mekanizması ile karboksilat grubu ve alkoksi grubunun yer değiştirmesi ile gerçekleşir (Schubert ve diğ. 1992, Bulut ve diğ. 2004).





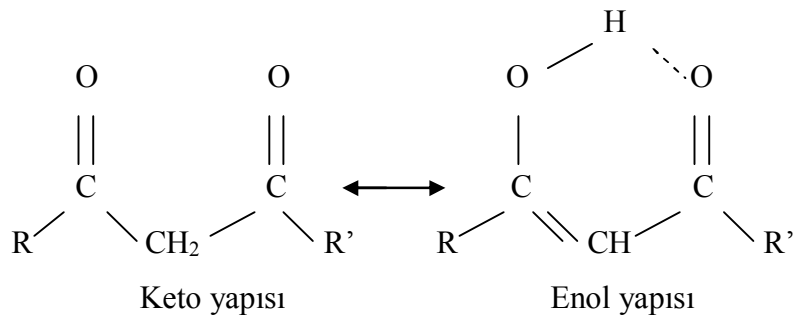
MEK

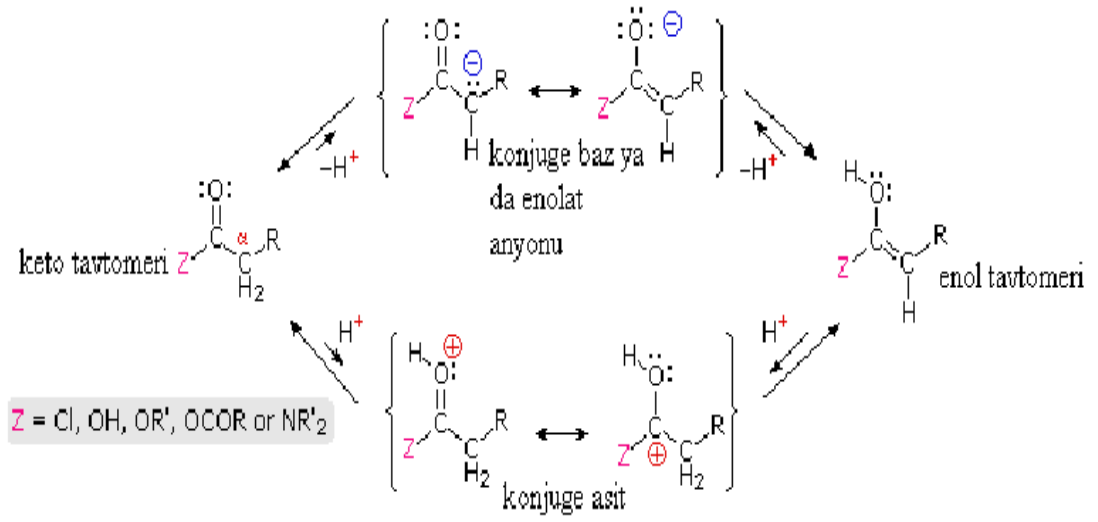


McOH: Metakrilik Asit, MEK: Metil Etil Keton

3.1.3. β -diketonlar ve β -ketoesterler ile tepkimeleri

β -diketonlar, karbonil grubuna bağlı α -karbon atomlarındaki hidrojen atomları asit özelliği taşımaktadır. Dolayısıyla β -diketonlar protonu, keto yapısı denilen başlangıç karbonil bileşimini oluşturmak üzere karbon üzerine ya da bir enol oluşturmak üzere oksijen üzerine alabilir.



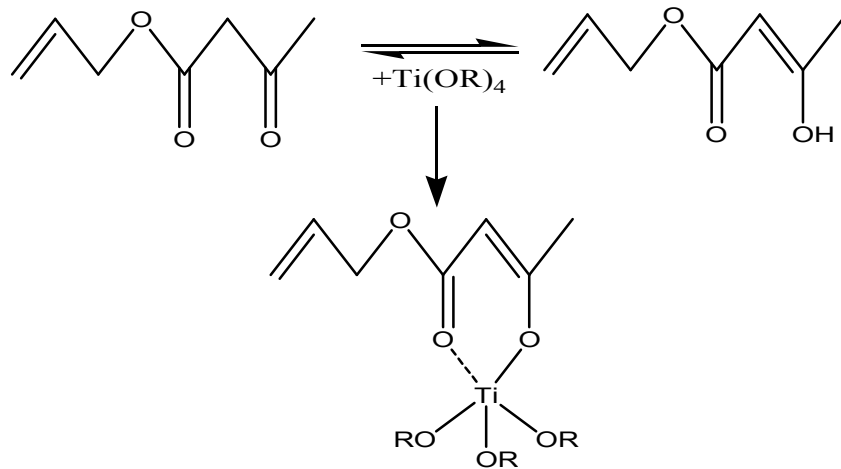


β -diketonlar, metal alkolatlarla reaksiyona girerek yapısındaki asidik proton nedeni ile kolaylıkla alkol çıkararak reaksiyon verirler.



Metal alkoksitlerin, özellikle Ti, Al, Zr, alkolatların, hidrolize karşı kararlı komplekslerinin oluşturulmasında en fazla kullanılan β -diketon, asetil aseton ve β -ketoester olarak ise son zamanlarda allilasetoasetat yaygın olarak kullanılmaktadır (Bulut, 2004).

Keto-Enol yapısı

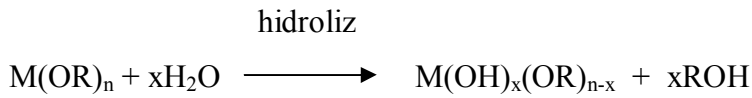


Şekil 3.1. Ti-alkoksit'in AAA ile kompleksleştirilme şeması (Hoebbel ve diğ.,1997)

Metal alkoksitlerden Al-, Ti- ve Zr- bütoksitin β -diketonlar (3- allilpentan-2,4-dion-APD, asetilaseton-ACAC) ve β -ketoesterler (metakriloksietil-asetoasetat-MEAA, allilasetoasetat-AAA, etilasetoasetat-EAA) gibi organik ligantlarla kompleksleşme derecesi IR ve ^{13}C NMR spektroskopisiyle incelenmiş ve $L:M > 1.5$ bulunmuştur. Ligantların Ti-kompleksi içindeki hidrolize karşı kararlılıkları ise $ACAC > APD > AAA > EAA \geq MEAA$ şeklinde belirlenmiştir (Hoebbel ve diğ. 1997).

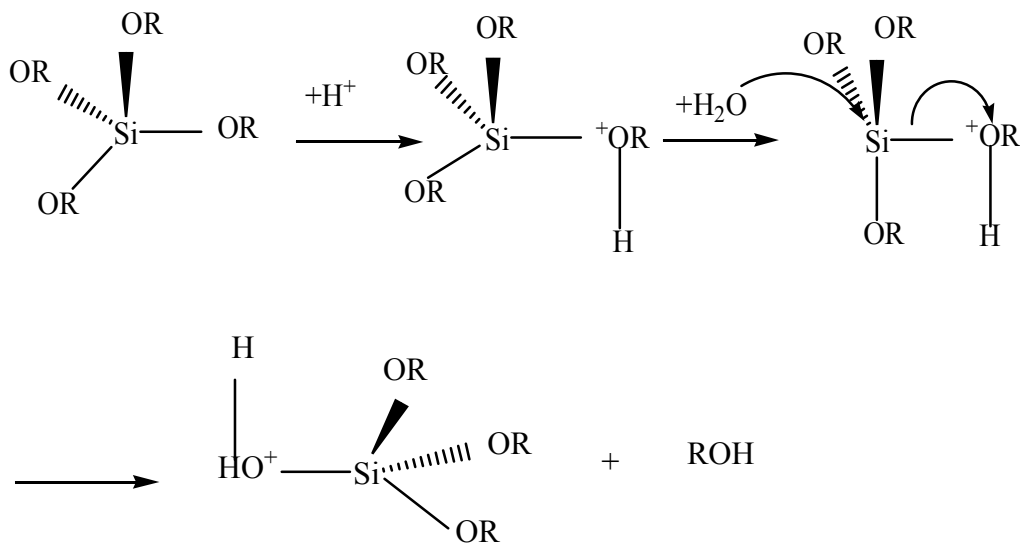
3.1.4. Metal alkoksitlerin hidrolizi

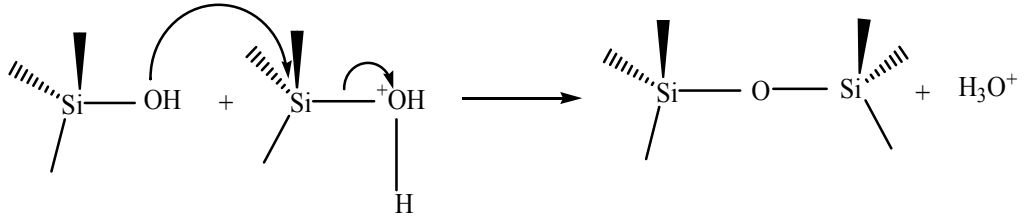
Metal alkoksitler yapısındaki alkoksit grubunun oldukça reaktif olmasından dolayı hızlı bir şekilde hidroliz reaksiyonunu gerçekleştirerek hidroksit ya da hidrat oksit oluştururlar.



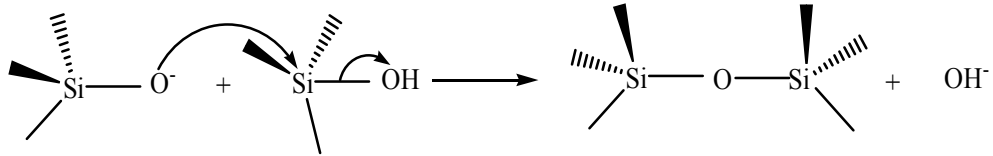
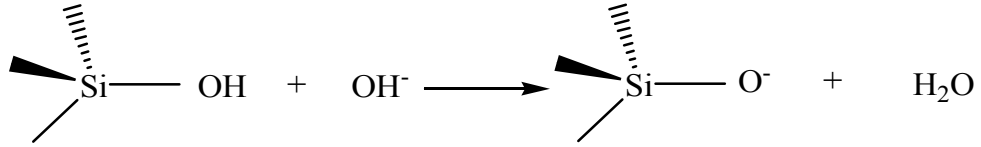
Metal alkoksitlerin hidrolizi asidik ortamda alkoksitin protonlanmasıyla ya da bazik ortamda alkoksit iyonu oluşumu ile gerçekleşir.

Asidik koşullarda;





Bazik koşullarda;



Bu koşullarda sıcaklık, basınç, çözücü, ligandın sterik engelleme durumu ve nükleofilik özelliği ve pH parametreleri jel oluşumunda etkin rol oynar.

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Titanyum n-tetrabütoksit ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, %98, Acros)

L-Lösin (L-Leu) (Merck)

L-Glutamin(L-Glu) (Merck)

L-Tirozin(L-Tyr) (Merck)

Bütanol (Fluka) (Lab-Scan)

4.2. Kullanılan Aletler

FT-IR ölçümleri: Shimadzu 8210/86601 PC spektrometre

FT-IR ölçümleri: Bruker Tensor 27

^1H , ^{13}C -NMR ölçümleri: Bruker Avance-500 Spektrometre

Konduktometre ölçümleri: WTW InoLab Cond Level 1

UV ölçümleri: UV-1601PC Shimadzu UV-Visible Spektrofotometer

4.3. Sol-Jel Prosesi ile Titanyum n-Tetrabütoksit'in L-Tirozin ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünün İncelenmesi

4.3.1. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ ve L-Tirozinin kompleksleşmesi

0,01 mol Titanyum n-tetrabütoksit [$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$], 10 gram bütanol (çözücü) içerisinde 10 dakika karıştırıldı. Bu çözelti içerisine 0,01 mol L-Tirozin (Tyr) ilave edildi ve karışım standart şartlarda 1,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Başlangıçta beyaz olan çözelti renginin karıştırma sonrasında açık sarı renge dönüştüğü gözlemlendi. Karışım işlemi tamamlandıktan sonra çözücü olarak kullanılan bütanol $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ bar basınçta çözeltilerden uzaklaştırıldı. Bu işlem sonucunda açık sarı renkli ürün elde edildi.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3), δ ppm: 14.0 (CH_3 , OBU), 19.0 (CH_3 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -, OBU), 36.0 (CH_3 - CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -, OBU), 36.0 ($-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ph, Tyr), 38.0 (NH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COO})(\text{CH}_2)$, Tyr), 44.0 (CH_3 - CH_2 - CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -O, OBU), 102.0 ($\underline{\text{C}}\text{OO}-\text{CH}$, Tyr), 115.8 ($-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}(\text{OH})(\text{CH})$, Tyr), 129.7 ($-\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})(\text{CH})$, Tyr), 131.4 (CH_2 - $\underline{\text{C}}(\text{CH})(\text{C})$, Tyr), 154.6 ($\text{OH}-\text{C}(\text{CH})(\text{C})$, Tyr).

^1H -NMR (DMSO), δ ppm: 0.96 (t, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, OBU), 1.33 (m, CH_3 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -, OBU), 1.48 (m, CH_3 - CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -, OBU), 2.0 (s, NH_2 , Tyr), 2.77 (d, $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ph, Tyr), 3.17 (t, NH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{COO})(\text{CH}_2)$, Tyr), 3.53 (t, CH_3 - CH_2 - CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -O, OBU), 6.68 (d, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}(\text{OH})(\text{CH})$, Tyr), 6.95 (d, $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})(\text{CH})$, Tyr).

FTIR (KBr), ν (cm^{-1}): 3200 (w), 2968 (s), 2855 (s), 2698 (w), 1608 (s), 1593 (s), 1460 (s), 1363 (s), 1155 (w), 900 (w). [Kısaltmalar: s: kuvvetli, w: zayıf bant şiddeti,]

Oluşan kompleksin hidrolizi yapılmadan önce Titanyum tetra bütoksit [$\text{Ti}(\text{OBU})_4$] ile L-Tirozinin bütanol çözücüsü içerisinde iletkenlik değerleri konduktometri aleti ile ölçüldü. 0,01 mol L-Tirozin bütanol çözücüsü içinde $1.9 \mu\text{S}/\text{cm}$, 0.01 mol $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ bütanol çözücüsü içerisinde $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik gösterirken, 0.01 mol L-Tirozin ve 0.01 mol $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ kompleksi bütanol çözücüsü içerisinde $5.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik gösterdi. Kompleksleşmenin oluşması ile iletkenlik değerinde artış gözlemlendi.

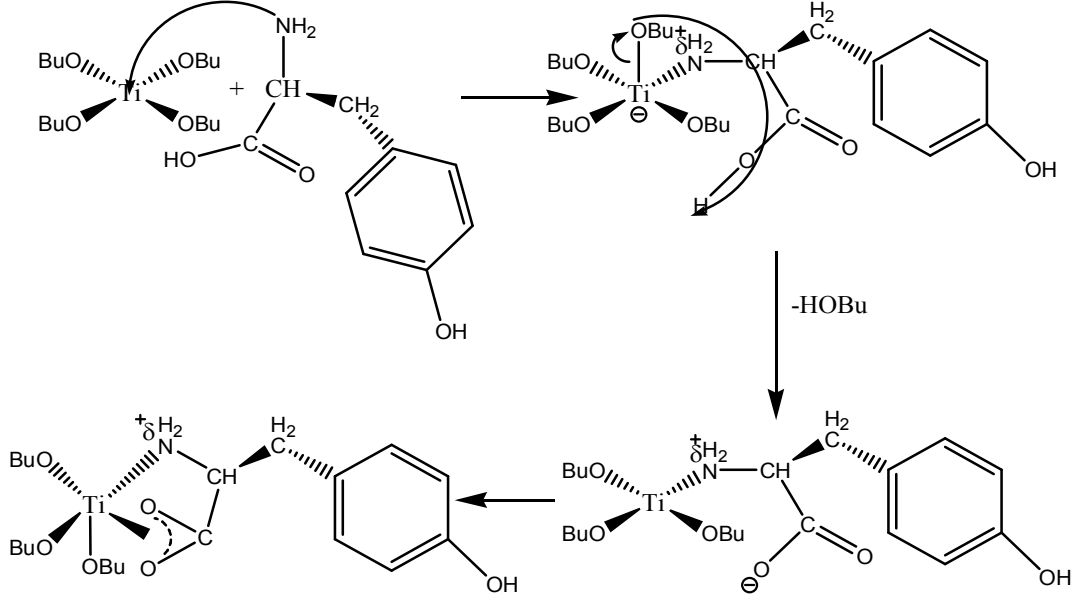
Tablo 4.1. $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ve L-Tirozin kompleksinin iletkenlik değerleri

	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)
Bütanol (10 ml)	0.3	21.7
0.01 mol $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ (10 ml bütanolde)	0.5	22.6
0.01 mol L-Tirozin (10 ml bütanolde)	1.9	22.2
0.01:0.01 mol $\text{Ti}(\text{OBU})_4$:L-Tirozin (10 ml bütanolde)	5.2	23.7

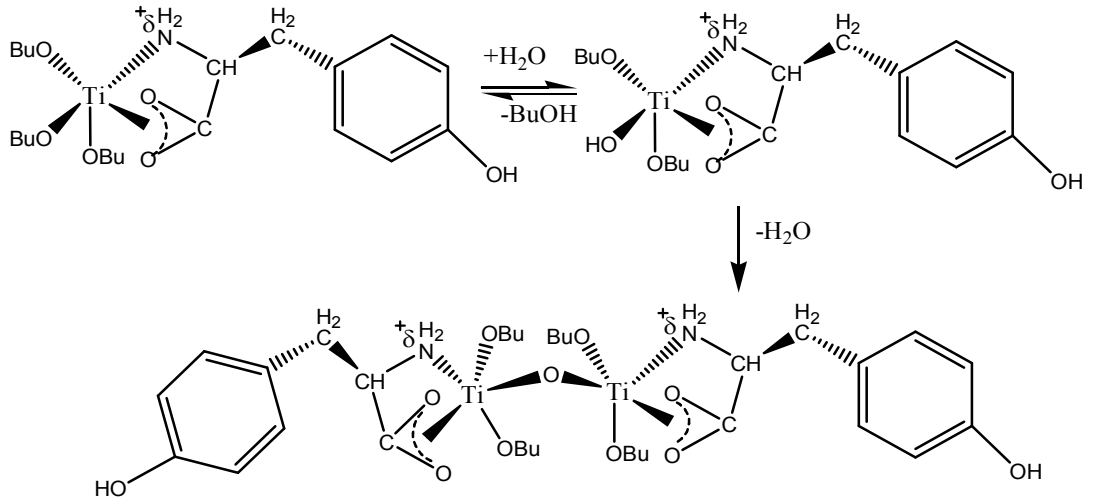
4.3.2. $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ve L-Tirozin kompleksinin hidrolizi

$[\text{Ti}(\text{OBU})_4]$ ve L-Tirozin kompleksi aynı şekilde hazırlandı. Çözücü bütanol uzaklaştırılmadan önce, 0.01 mol $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ için 0.04 mol H_2O ilave edildi. Çözelti

oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra ürünün iletkenliği konduktometre ile $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik olarak ölçülmüştür. Çözücü (bütanol) $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve yaklaşık $1 \cdot 10^{-4}$ bar basınç altında vakum evaporatörü ile uzaklaştırıldı. Açık sarı renkli ürün elde edildi.



Titanyum butoksit ile tirozin aminoasitinin kompleksleme reaksiyonu



Şekil 4.1. Titanyum n-bütoksit ile tirozin aminoasitinin kompleksleşme ve hidroliz reaksiyonu

4.4. Sol-Jel Prosesi ile Titanyum n-Tetrabütoksit' in L-Lösin ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünün İncelenmesi

4.4.1. Ti(OBu)ⁿ₄ ve L-Lösinin kompleksleşmesi

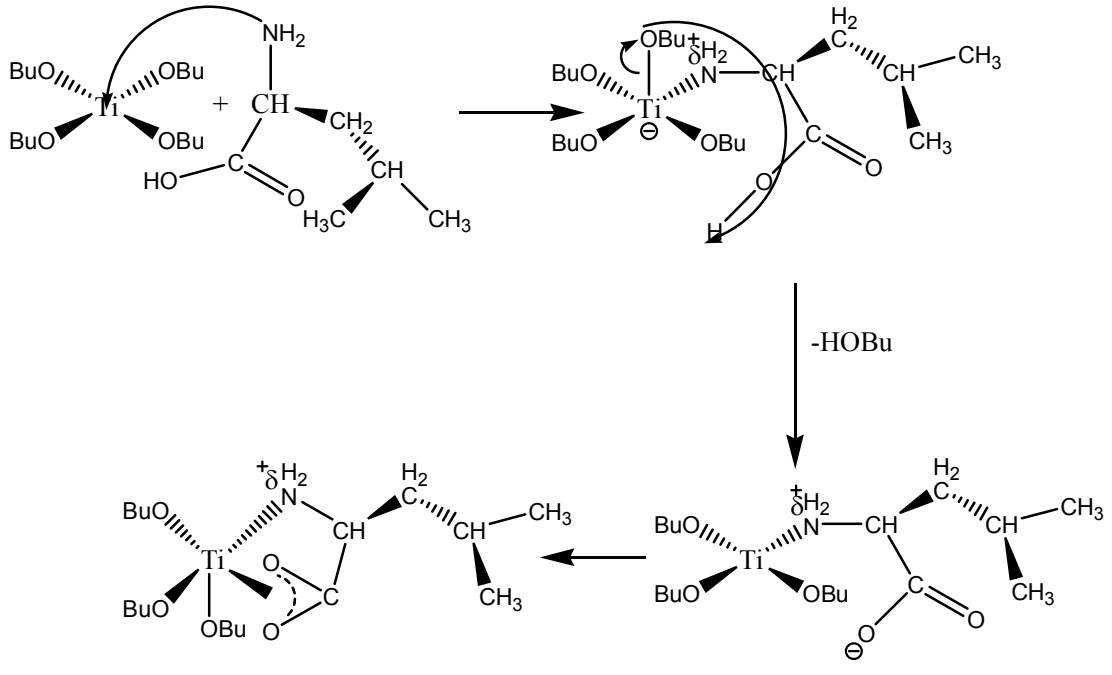
0,01 mol titanyum tetrabütoksit Ti(OBu)ⁿ₄, 10 gram bütanol (çözücü) içerisinde 10 dakika karıştırıldı. Bu çözelti içerisine 0,01 mol L-Lösin (Leu) ilave edildi ve karışım standart şartlarda 1.5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım işlemi tamamlandıktan sonra çözücü olarak kullanılan bütanol 60 °C sıcaklıkta ve yaklaşık 1*10⁻⁴ bar basınçta çözülden uzaklaştırıldı. Bu işlem sonucunda beyaz renkli ürün elde edildi. Oluşan kompleksin hidrolizi yapılmadan önce titanyum n-tetrabütoksit [Ti(OBu)ⁿ₄] ile L-Lösinin bütanol çözücüsü içerisinde iletkenlik değerleri konduktometri aleti ile ölçüldü. 0,01 mol L-Lösin bütanol çözücüsü içinde 1.5 µS/cm, 0.01 mol Ti(OBu)ⁿ₄ bütanol çözücüsü içerisinde 0.5 µS/cm iletkenlik gösterirken, 0.01 mol L-Lösin ve 0.01 mol Ti(OBu)ⁿ₄ kompleksi bütanol çözücüsü içerisinde 1.8 µS/cm iletkenlik gösterdi. Kompleksleşmenin oluşması ile iletkenlik değerinde artış gözlemlendi.

Tablo 4.2. Ti(OBu)ⁿ₄ ve L-Lösin kompleksinin iletkenlik değerleri

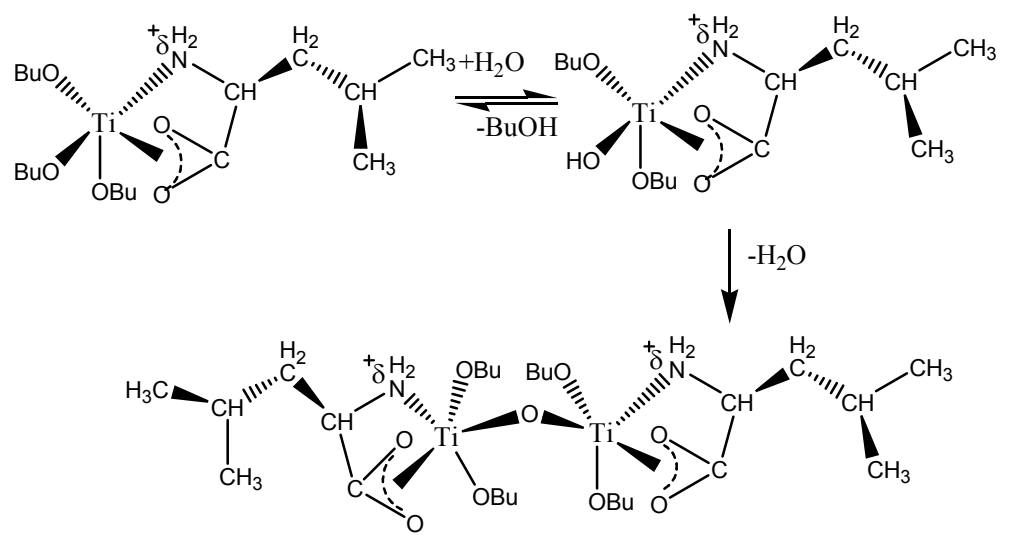
	İletkenlik (µS/cm)	Sıcaklık (°C)
Bütanol (10 ml)	0.3	21.3
0.01 mol Ti(OBu) ⁿ ₄ (10 ml bütanolde)	0.5	21.9
0.01 mol L-Lösin(10 ml bütanolde)	1.5	22.3
0.01:0.01 mol Ti(OBu) ⁿ ₄ : L-Lösin (10 ml bütanolde)	1.8	28.1

4.4.2. Ti(OBu)ⁿ₄ ve L-Lösin kompleksinin hidrolizi

[Ti(OBu)ⁿ₄] ve L-Lösin kompleksi aynı şekilde hazırlandı. Çözücü bütanol uzaklaştırılmadan önce, 0.01 mol Ti(OBu)ⁿ₄ için 0.04 mol H₂O ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra ürünün iletkenliği konduktometre ile 1.5 µS/cm iletkenlik olarak ölçülmüştür. Çözücü (bütanol) 60 °C sıcaklık ve ~1*10⁻⁴ bar basınç altında vakum evaporatörü ile uzaklaştırıldı.



Titanyum butoksit ile lÖsin aminoasitinin komplekslesme reaksiyonu



Şekil 4.2. Titanyum bütoksit ile lÖsin aminoasitinin kompleksleşme ve hidroliz reaksiyonu

4.5. Sol-Jel Prosesi ile Titanyum n-Tetrabütoksit' in L-Glutamin ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünün İncelenmesi

4.5.1. $Ti(OBu^n)_4$ ve L-Glutaminin kompleksleşmesi

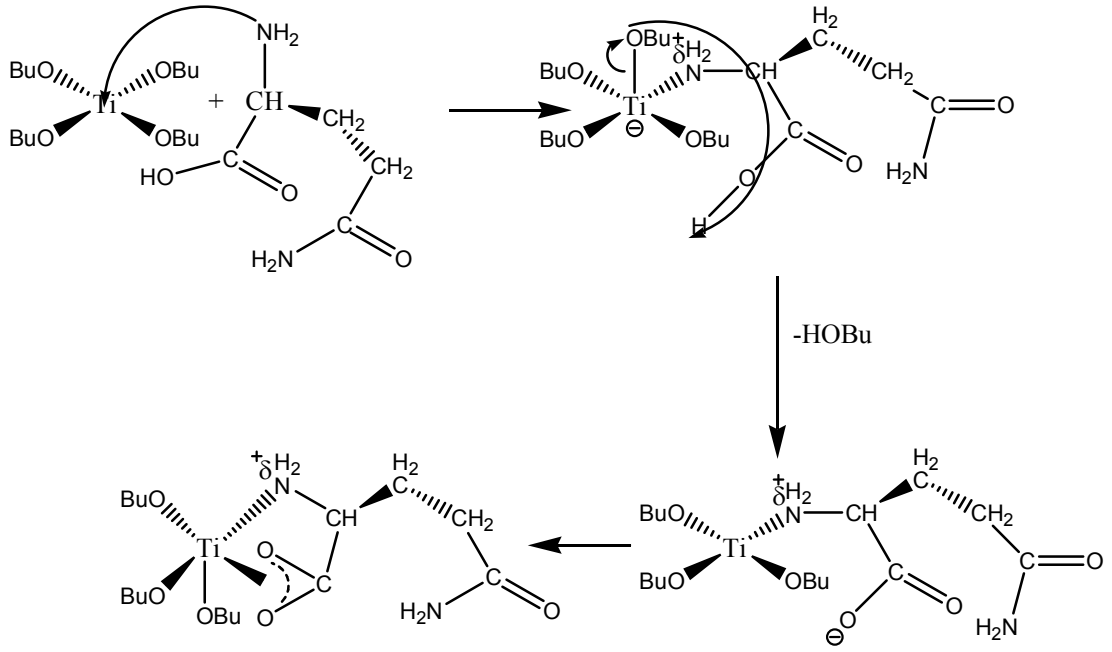
0,01 mol Titanyum n-tetrabütoksit $Ti(OBu^n)_4$, 10 gram bütanol (çözücü) içerisinde 10 dakika karıştırıldı. Bu çözelti içerisinde 0,01 mol L-Glutamin (Glu) ilave edildi ve karışım standart şartlarda 1.5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım işlemi tamamlandıktan sonra çözücü olarak kullanılan bütanol $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ bar basınçta çözülden uzaklaştırıldı. Bu işlem sonucunda sarı-jel elde edildi. Oluşan kompleksin hidrolizi yapılmadan önce titanyum tetrabütoksit [$Ti(OBu^n)_4$] ile L-Glutaminin bütanol çözücüsü içerisinde iletkenlik değerleri konduktometri aleti ile ölçüldü. 0,01 mol L-Glutamin bütanol çözücüsü içinde $0.5\ \mu\text{S/cm}$, 0,01 mol $Ti(OBu^n)_4$ bütanol çözücüsü içerisinde $0.5\ \mu\text{S/cm}$ iletkenlik gösterirken, 0,01 mol L-Glutamin ve 0,01 mol $Ti(OBu^n)_4$ kompleksi bütanol çözücüsü içerisinde $2.7\ \mu\text{S/cm}$ iletkenlik gösterdi. Kompleksleşmenin oluşması ile iletkenlik değerinde artış gözlemlendi.

Tablo 4.3. $Ti(OBu^n)_4$ ve L-Glutamin kompleksinin iletkenlik değerleri

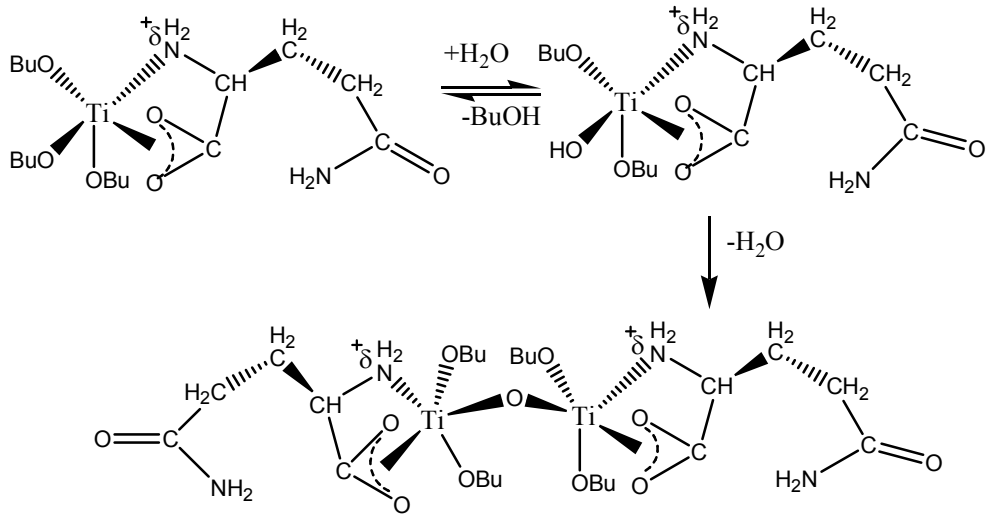
	İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)
Bütanol (10 ml)	0.3	23.8
0.01 mol $Ti(OBu)_4$ (10 ml bütanolde)	0.5	22.3
0.01 mol L-Glutamin (10 ml bütanolde)	0.5	22.3
0.01:0.01 mol $Ti(OBu)_4$: L-Glutamin (10 ml bütanolde)	2.7	26.5

4.5.2. $Ti(OBu^n)_4$ ve L-Glutamin kompleksinin hidrolizi

[$Ti(OBu^n)_4$] ve L-Glutamin kompleksi aynı şekilde hazırlandı. Çözücü bütanol uzaklaştırılmadan önce, 0.01 mol $Ti(OBu^n)_4$ için 0.04 mol H_2O ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra ürünün iletkenliği konduktometre ile $0.5\ \mu\text{S/cm}$ iletkenlik olarak ölçülmüştür. Çözücü (bütanol) $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ bar basınç altında vakum evaporatörü ile uzaklaştırıldı



Titanyum butoksit ile glutamin aminoasitinin kompleksleme reaksiyonu

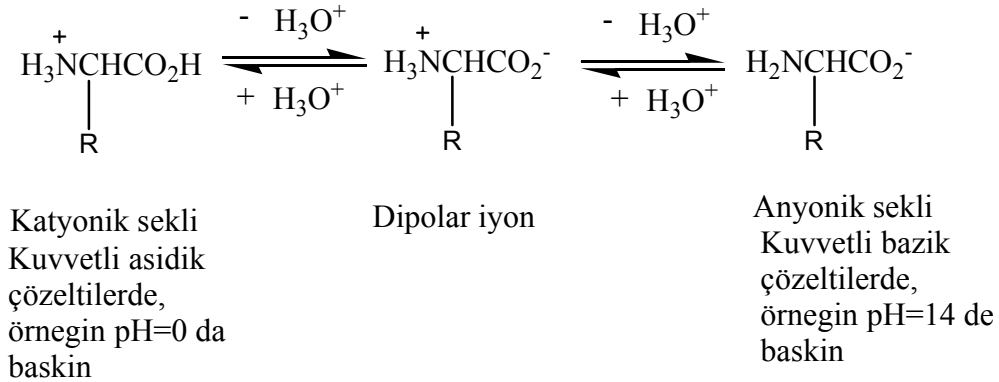


Şekil 4.3. Titanyum n-tetra bütoksit ile glutamin aminoasitinin kompleksleşme ve hidroliz reaksiyonu

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Aminoasitlerin genel yapısı; amin grubu ($-\text{NH}_2$), karboksil grubu ($-\text{COOH}$), hidrojen ($-\text{H}$) ve R grubundan oluşmaktadır. Dolayısıyla aminoasitlerin $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ grupları kimyasal yapı analizlerinde karakteristik pik vermektedir.

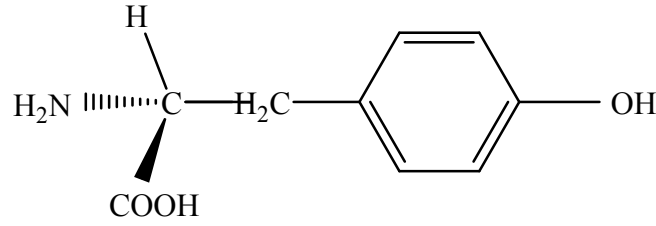
Aminoasitler hem bir bazik grup ($-\text{NH}_2$) hem de bir asidik grup ($-\text{CO}_2\text{H}$) içerirler. Saf katı haldeki aminoasitler dipolar iyon olarak nötral halde bulunurlar, bu şekilde karboksil grubu bir karboksilat iyonu, $-\text{CO}_2^-$, olarak ve amino grubu da aminyum iyonu olarak, $-\text{NH}_3^+$, olarak bulunur. Sulu çözeltide, dipolar iyon ile aminoasitin anyonik ve katyonik şekilleri arasında bir denge oluşur.



Bir çözeltideki amino asitin baskın şekli, çözeltinin pH'sına ve amino asidin karakterine bağlıdır. Kuvvetli asidik çözeltilerde bütün amino asitler öncelikle katyonlar olarak, kuvvetli bazik çözeltilerde ise anyonlar olarak bulunurlar.

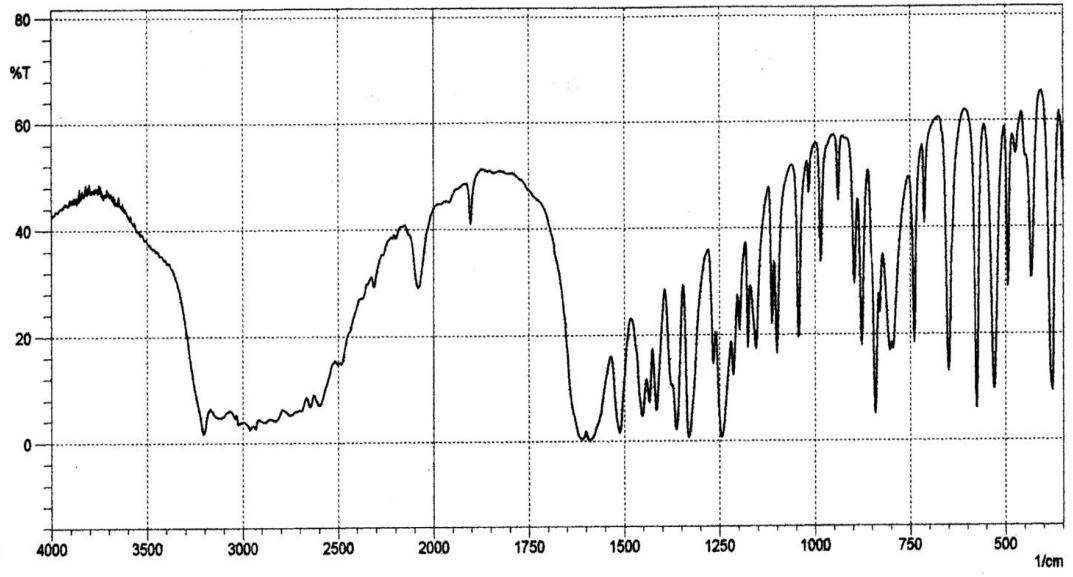
İzoelektrik nokta (pI) ya da zwiteriyonik nokta olarak adlandırılan bir pH değerinde, dipolar iyonun derişimi en fazladır ve anyonlar ile katyonların derişimleri birbirine eşittir. Her aminoasidin belli bir izoelektrik noktası vardır.

R'nin yapısı:	İsim:	Kısaltmalar:	pK _{a1} α-CO ₂ H	pK _{a2} α-NH ₃ ⁺	pK _{a3} R grubu	pI
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Lösin	Leu	2,4	9,6		6,0
-CH ₂ PhOH	Tirozin	Tyr	2,2	9,1	10,1	5,7
-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	Glutamin	Gln	2,2	9,1		5,7



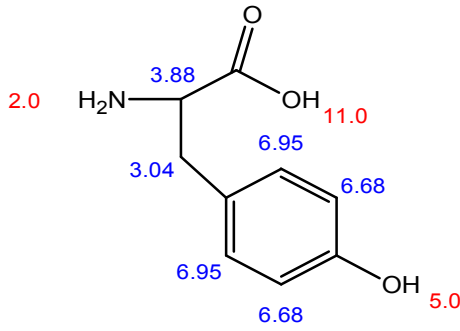
Şekil 5.1. Tirozin amino asitinin kimyasal yapısı

Tirozin aminoasiti (Şekil 5.1.) bunlara ek olarak; R grubunda karakteristik benzil grubu (-CH₂-Ph) ve bu benzil grubuna bağlı hidroksit grubu (-OH) içermektedir. Şekil 5.2.' de tirozin amino asitinin FT-IR spektrumunda da görüldüğü gibi; Ar-H_(gerilme) ~3030 cm⁻¹ , de değişken bir bant içerir. Aromatik grubun yapısındaki C=C_(gerilme) çift bağı ~ 1500 cm⁻¹, de kuvvetli bir bant içerir. Bu aromatik gruba bağlı -OH piki 3200-3500 cm⁻¹ ve para konumunda olan bu -OH piki 800-860 cm⁻¹ karakteristik pik verir. Yine tirozin amino asitinin yapısında 3300-3500 cm⁻¹, e karşılık gelen N-H, 3200-3600 cm⁻¹, de -O-H, 1700 cm⁻¹, de -C=O _(gerilme), 1400-1500 cm⁻¹, de - C-O-H _(gerilme), ~ 1200 cm⁻¹, de -C-O _(gerilme), ~ 900 cm⁻¹, de - O-H _(düzlemsiz gerilme) ve 3200-2800 cm⁻¹, e karşılık gelen C-H piki olduğu açıkça görülmektedir.

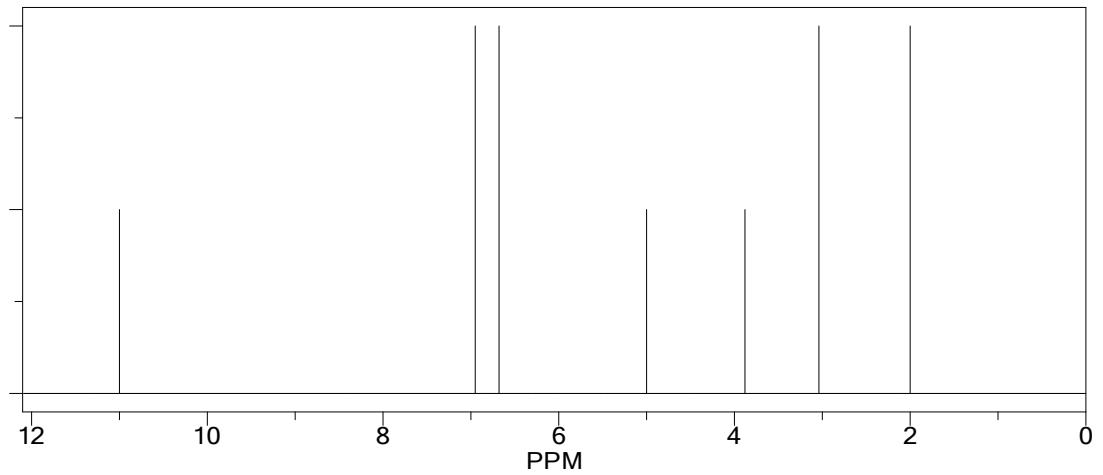


Şekil 5.2. Saf Tirozinin FT-IR Spektrumu

Tirozin NMR H-1 Tahmini Degerleri

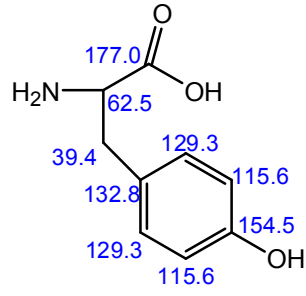


Tahmini Degerler:

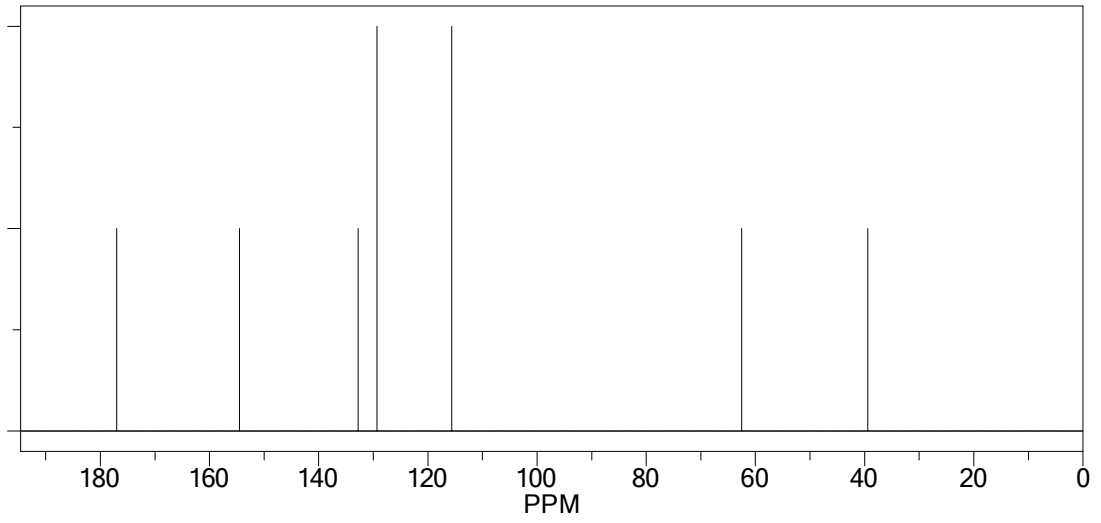


Şekil 5.3. Saf Tirozinin Tahmini ¹H-NMR Değerleri

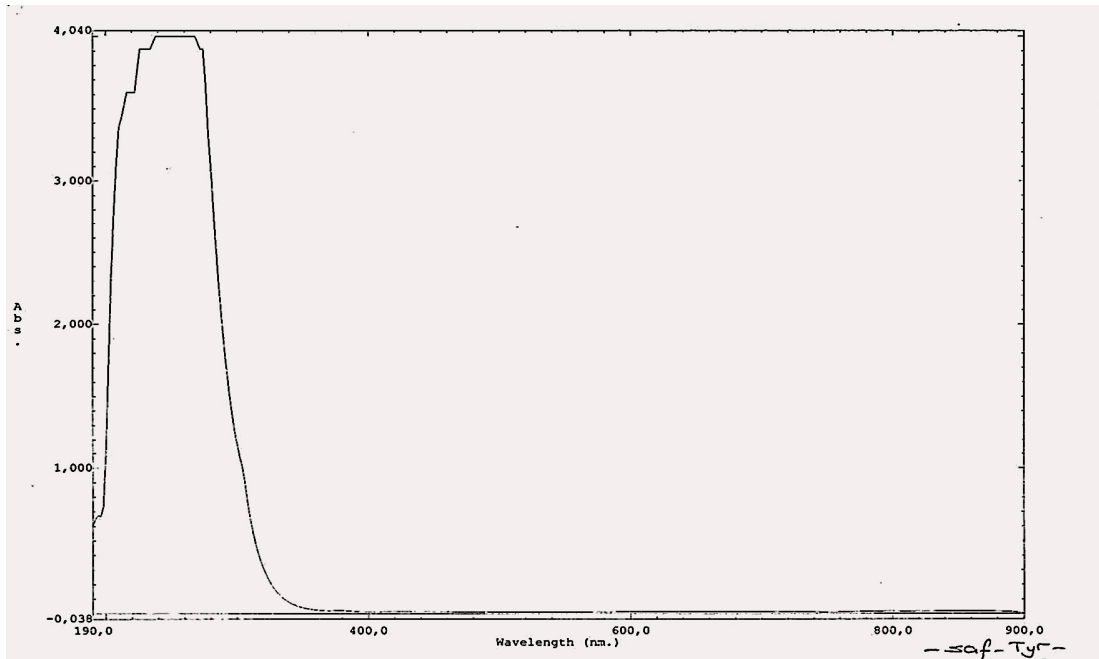
Tirozinin NMR C-13 Tahmini Degerleri



Tahmini Degerler:



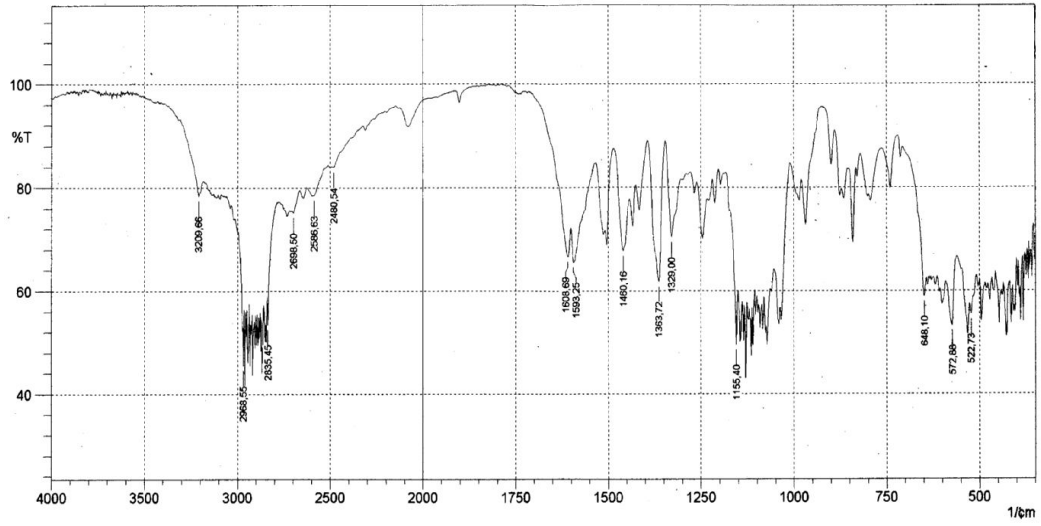
Şekil 5.4. Saf Tirozinin Tahmini ¹³C-NMR Değerleri



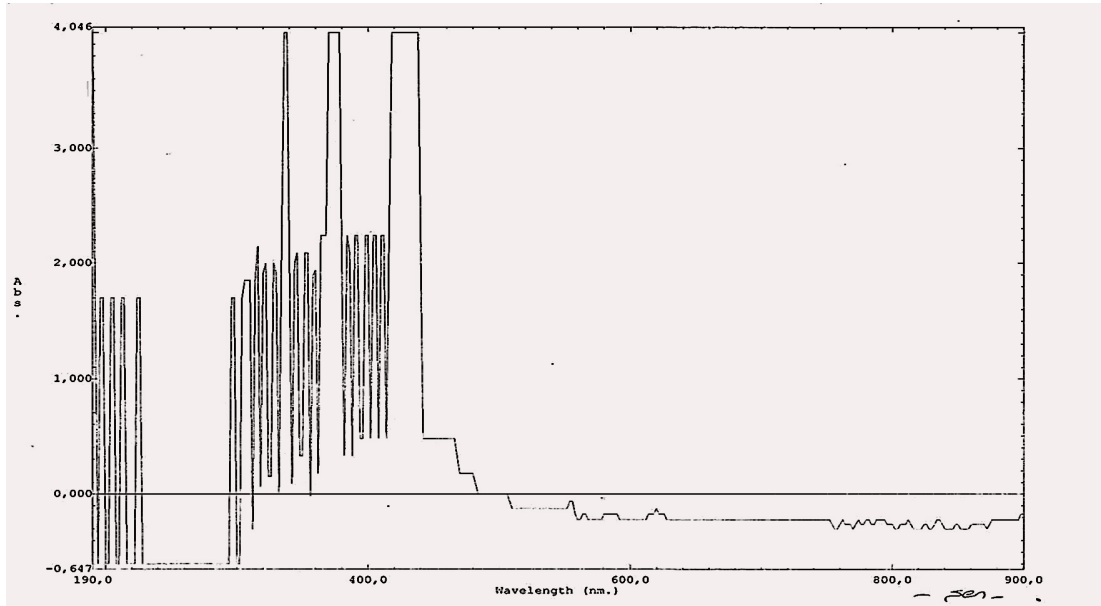
Şekil 5.5. Saf Tirozinin UV spektrumu

Ti(OBu)₄ 1:1 oranında Tirozin aminoasiti ile olan reaksiyonu sırasında tirozin grubunun yapısındaki karboksil grubu metal alkoksitin bütoksit grubu ile yer değiştirme reaksiyonu verir.

Saf tirozin aminoasitinin IR spektrumunda görülen NH₂'nin H pikinin kompleks oluşumunda şiddetinin azalması ve $\nu_{\text{COO-sym}}$ ile $\nu_{\text{COO-asym}}$ arasındaki $\sim 133 \text{ cm}^{-1}$ lik frekans farkı tirozinin titanyum kompleksine çift dişli ligant olarak bağlandığını ve tirozinin metal kompleksi ile beşli halka oluşturduğunu göstergesidir.



Şekil 5.6. Tirozin Kompleksinin FT-IR Spektrumu

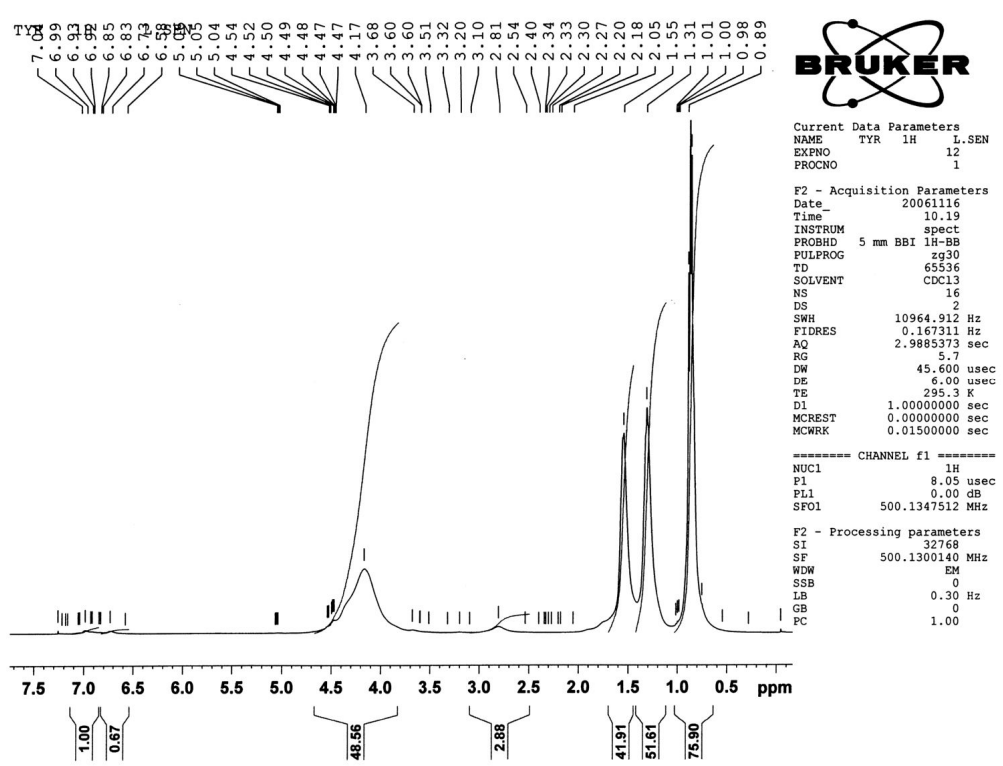


Şekil 5.7. Tirozin Kompleksinin UV spektrumu

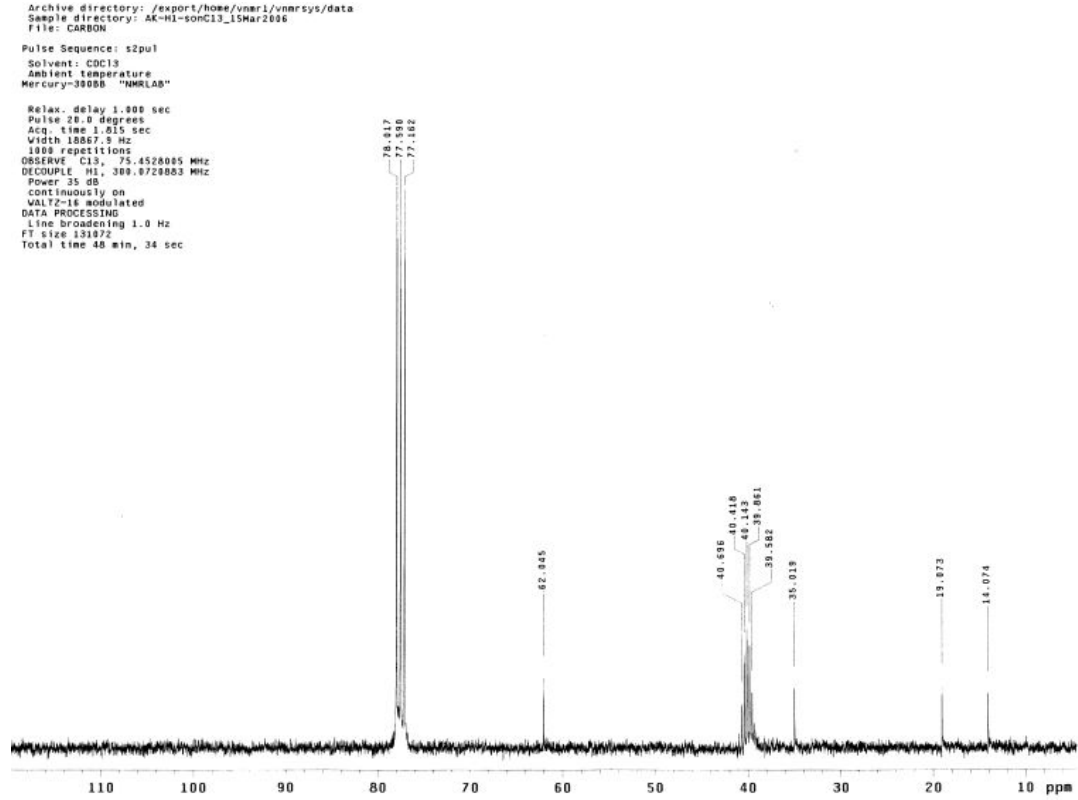
Tirozin metal alkoksida koordine olduktan sonra karboksil bantları $\nu_{\text{COO-asym}}$ için 1593 cm^{-1} ve $\nu_{\text{COO-sym}}$ için 1460 cm^{-1} 'de gelmektedir. (Şekil 5.3)

Örneğin metakrilik asit çalışmalarında da $\nu_{\text{COO-asym}}$ ve $\nu_{\text{COO-sym}}$ arasındaki frekans farkı 100 cm^{-1} 'dir. Bu metakrilik asitin çift dişli ligant olarak bağlandığını göstermektedir. (Sayılkan ve diğ. , 1999)

Ayrıca saf tirozinin yapısındaki kuvvetli OH pikinin Tirozin-kompleksinde (FT-IR spektrumunda) $2968,55 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikin sabit kalması Ph-OH yapısının bozulmadığını gösterir.

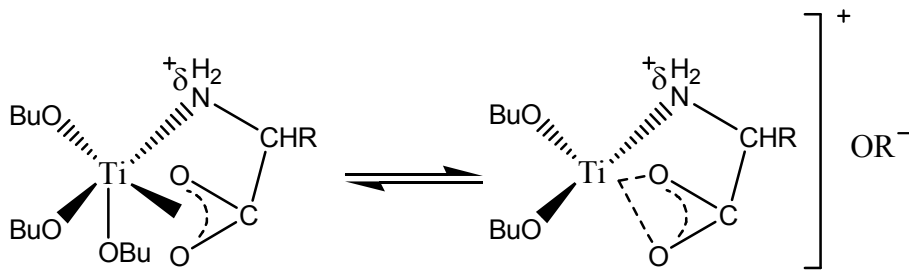


Şekil 5.8. Tirozin Kompleksinin H1 NMR Spektrumu

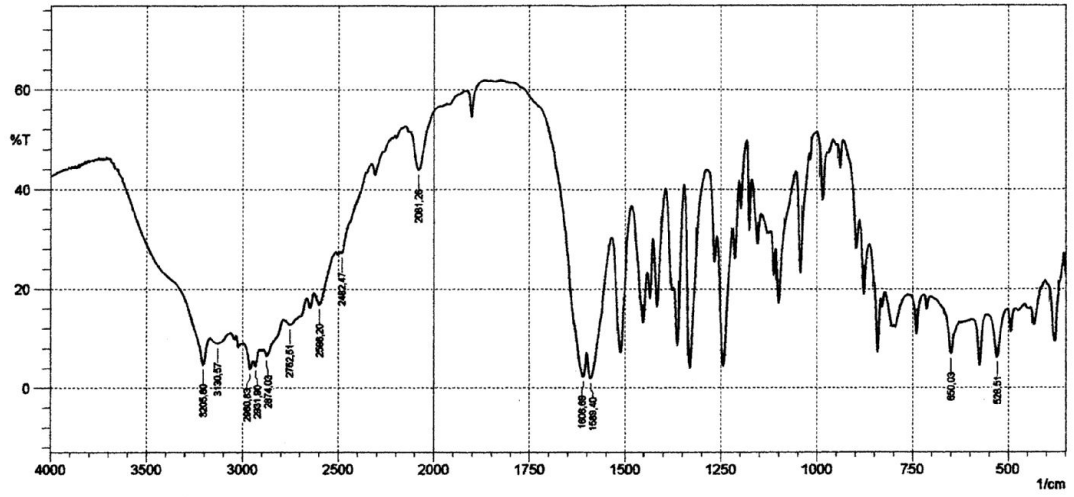


Şekil 5.9. Tirozin Kompleksinin C13 NMR Spektrumu

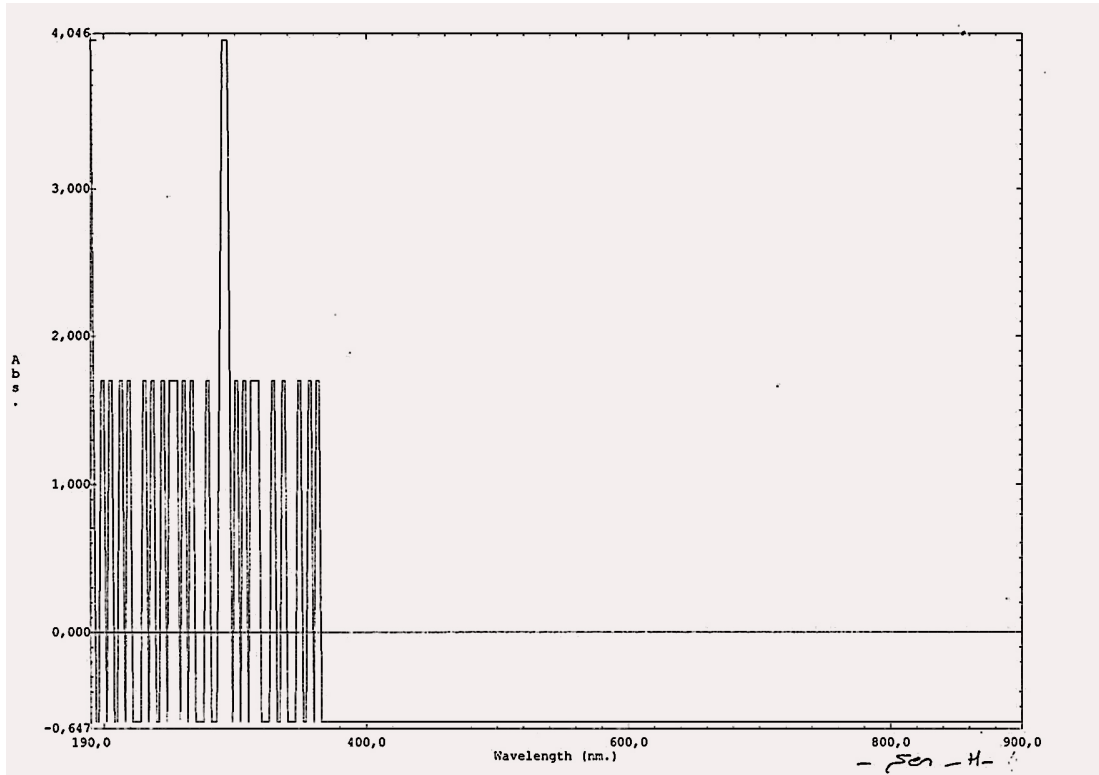
Tirozin amino asitinin COOH yapısı yer değiştirme reaksiyonu ile $Ti(OBu)_4$ yapısına rezonans şeklinde bağlanması kompleks elektrik yükünü kararsız kılarak iletkenliğin artmasına neden olmuştur.



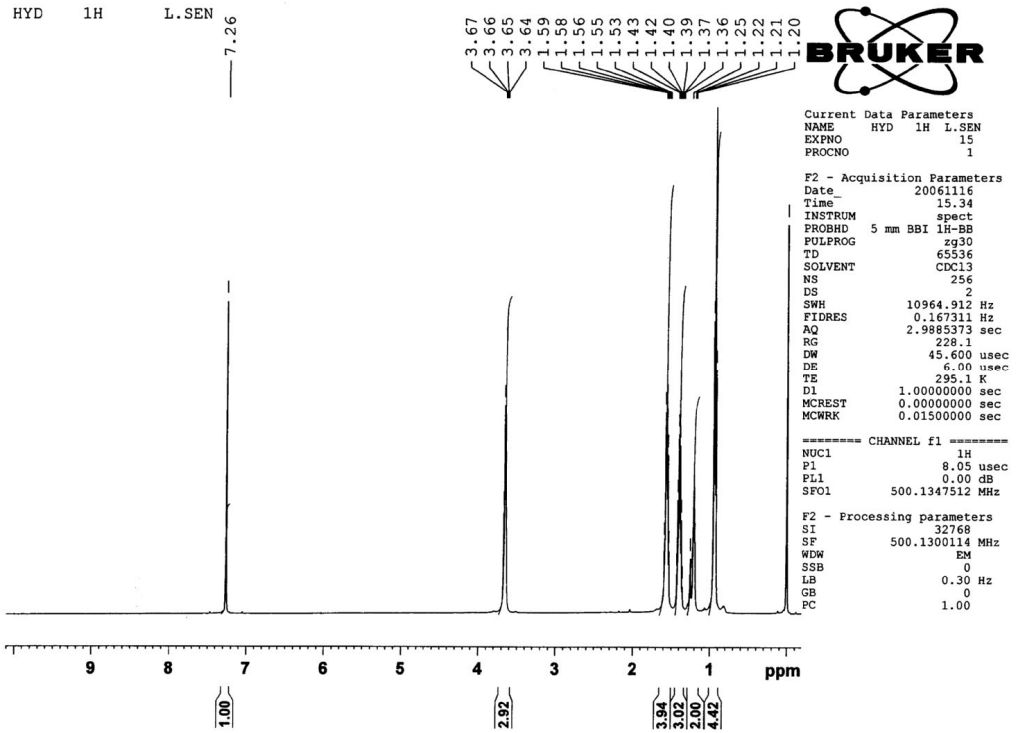
Oluşan ürünün ^1H NMR spektrumunda $Ti(OBu)_4$ ile Tirozin aminoasitinin kompleks oluşturması ile kaybolan $-\text{COOH}$ grubundaki H piki gözlenmemektedir. Bu pikin çıkmayışı Tirozinin metal kompleksine tamamen koordine olduğunu göstermektedir. ^1H NMR: 6,73 (Ph-H), 6,92 (Ph-OH), 0,88 (CH_3), 1,31 (CH_2), 1,55 (CH_2) pikleri gözlenmektedir.



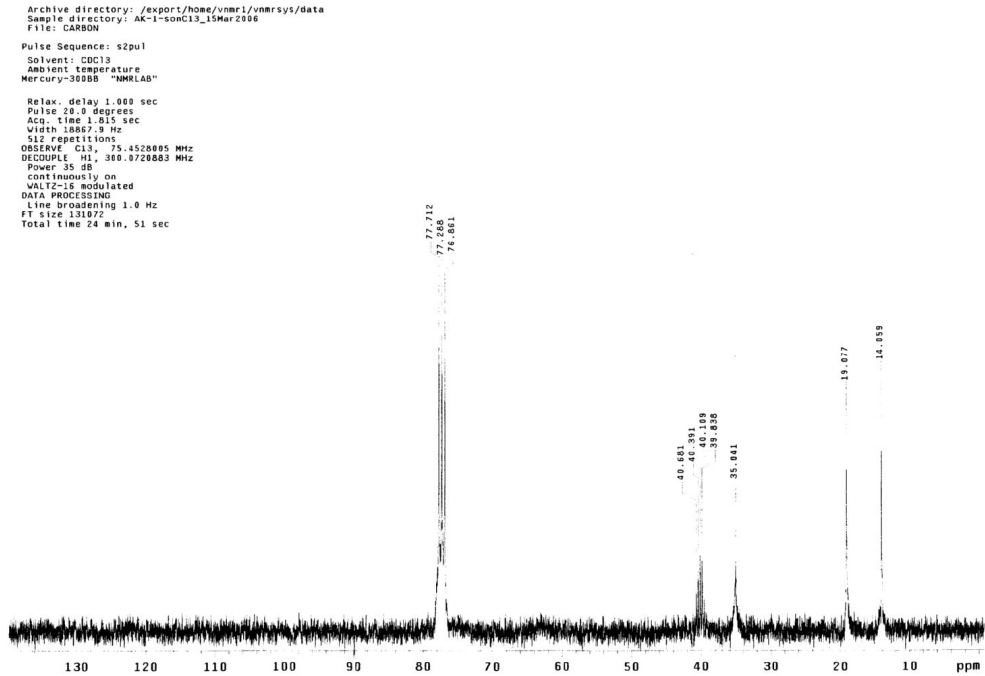
Şekil 5.10. Tirozin Kompleks Hidrolizinin FT-IR spektrumu



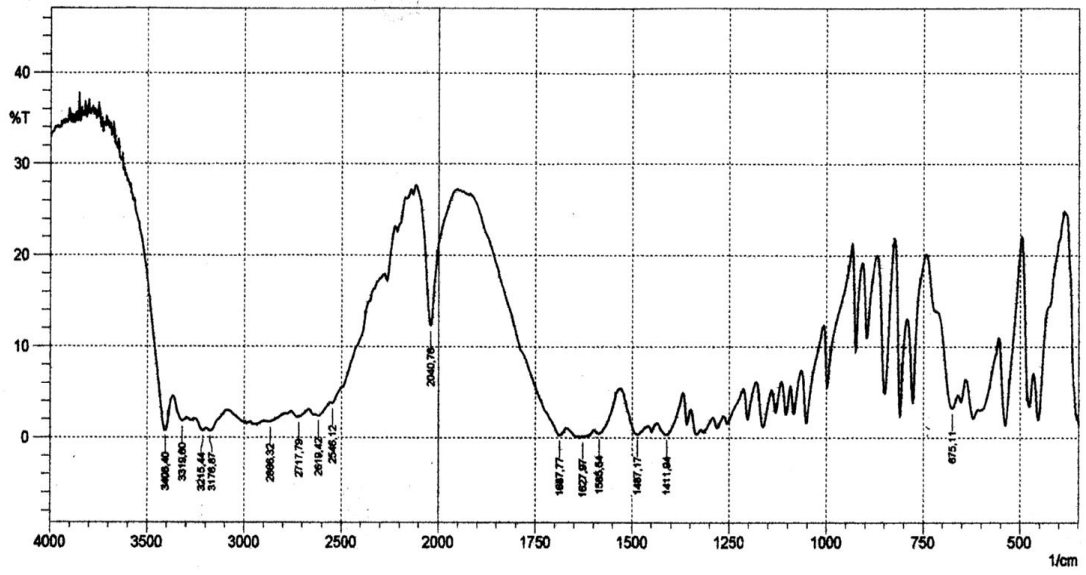
Şekil 5.11. Tirozin Kompleks Hidrolizinin UV spektrumu



Şekil 5.12: Tirozin Kompleks Hidrolizinin H1 NMR Spektrumu

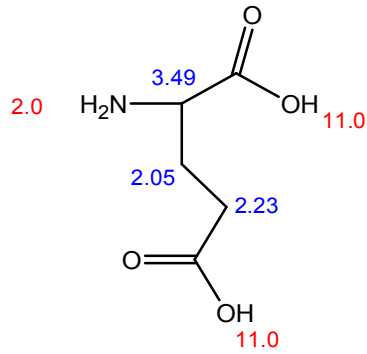


Şekil 5.13: Tirozin Kompleks Hidrolizinin C13 NMR Spektrumu

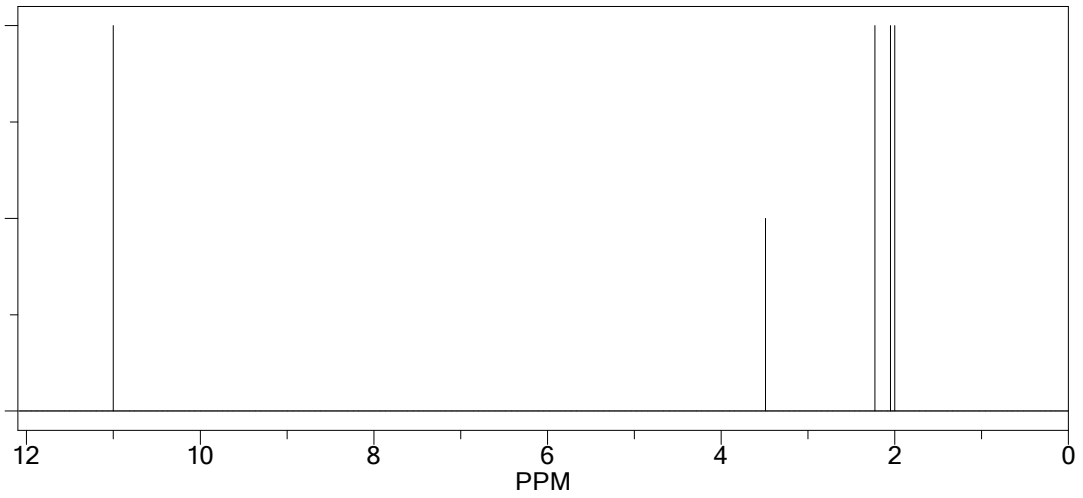


Şekil 5.14. Saf Glutaminin FT-IR spektrumu

Glutaminin NMR H-1 Tahmini Degerleri

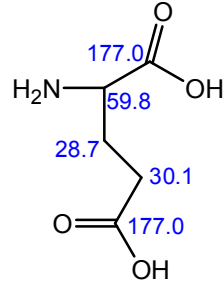


Tahmini Degerler:

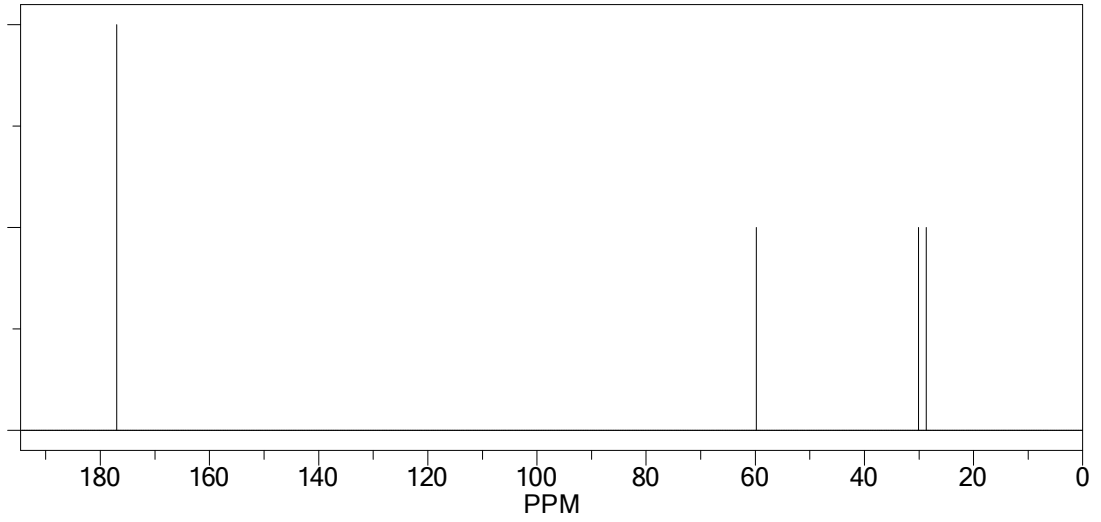


Şekil 5.15. Saf Glutaminin Tahmini ¹H-NMR Değerleri

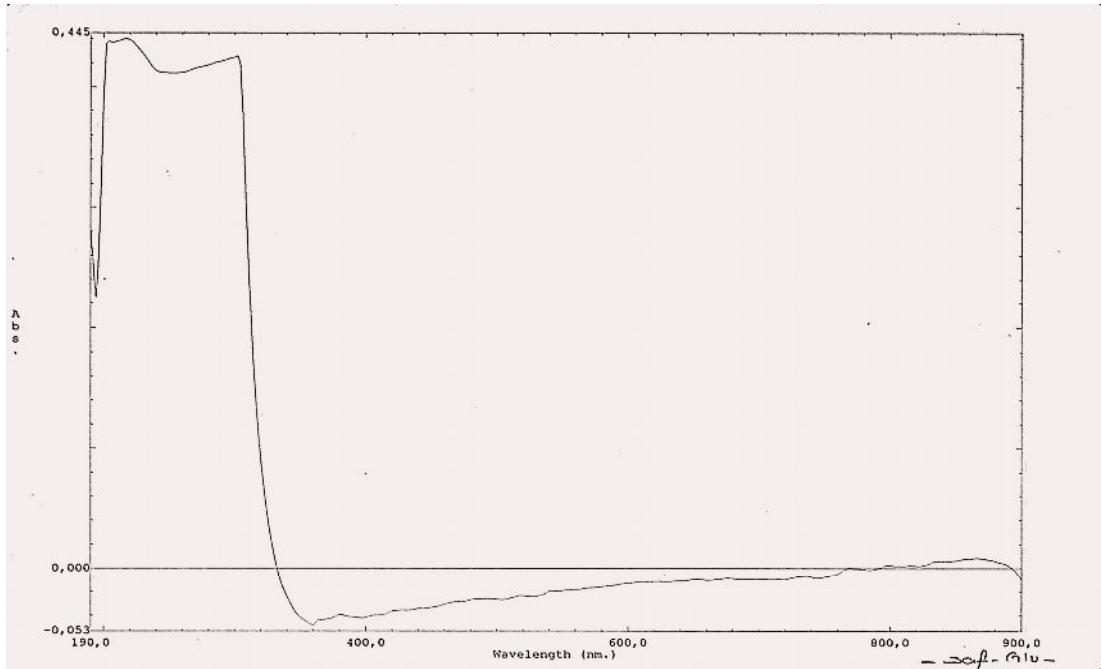
Tirozinin NMR C-13 Tahmini Degerleri



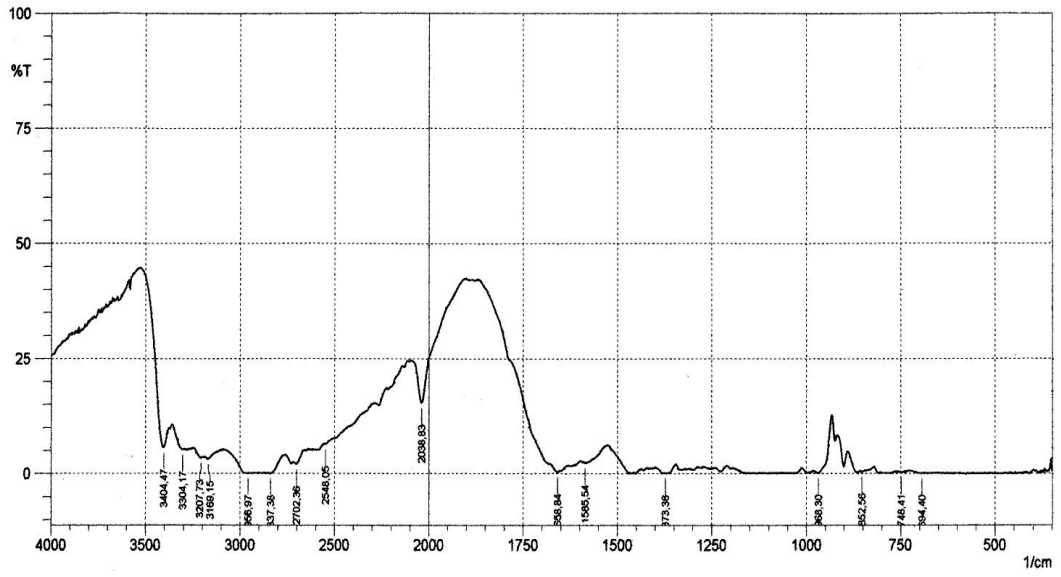
Tahmini Degerler:



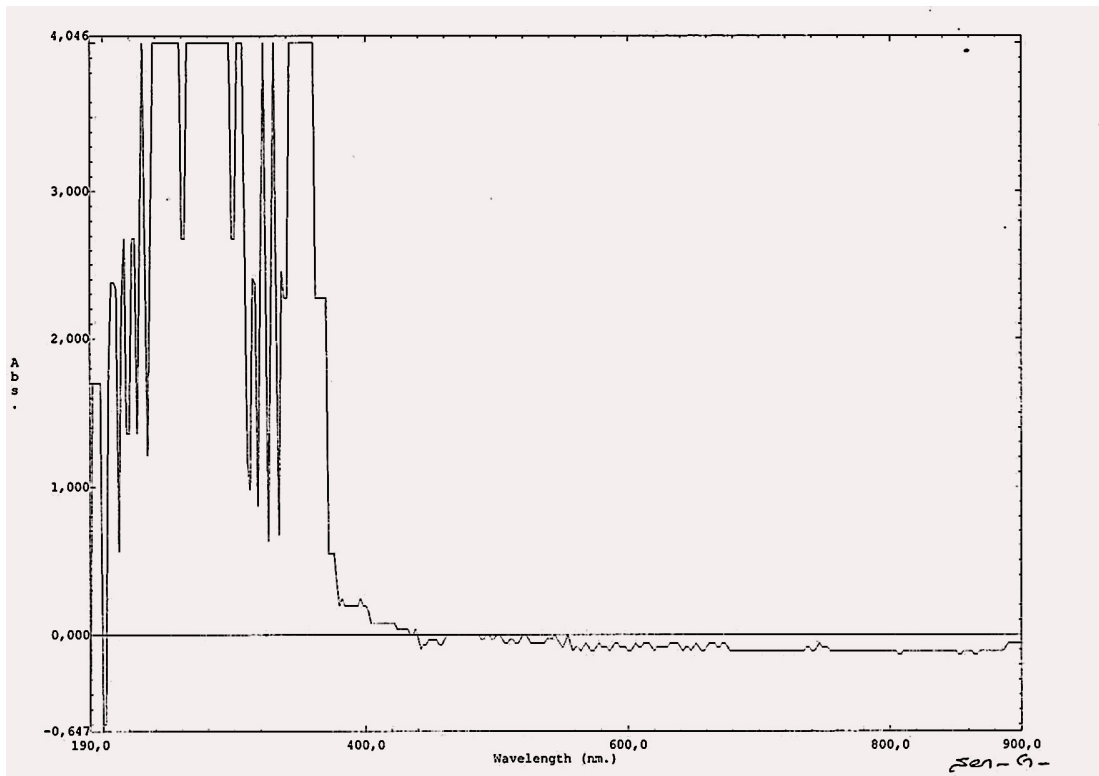
Şekil 5.16. Saf Glutaminin Tahmini ¹³C-NMR Değerleri



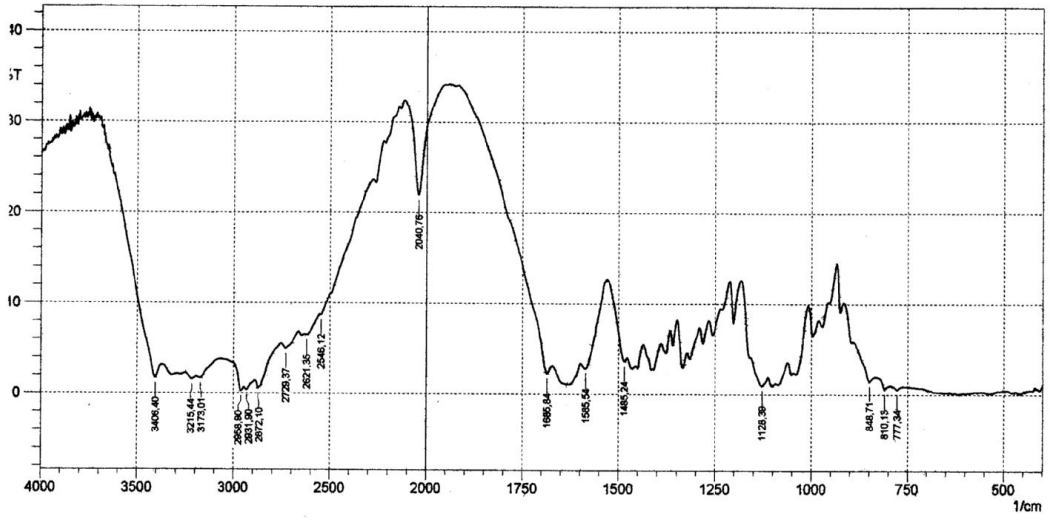
Şekil 5.17. Saf Glutaminin UV Spektrumu



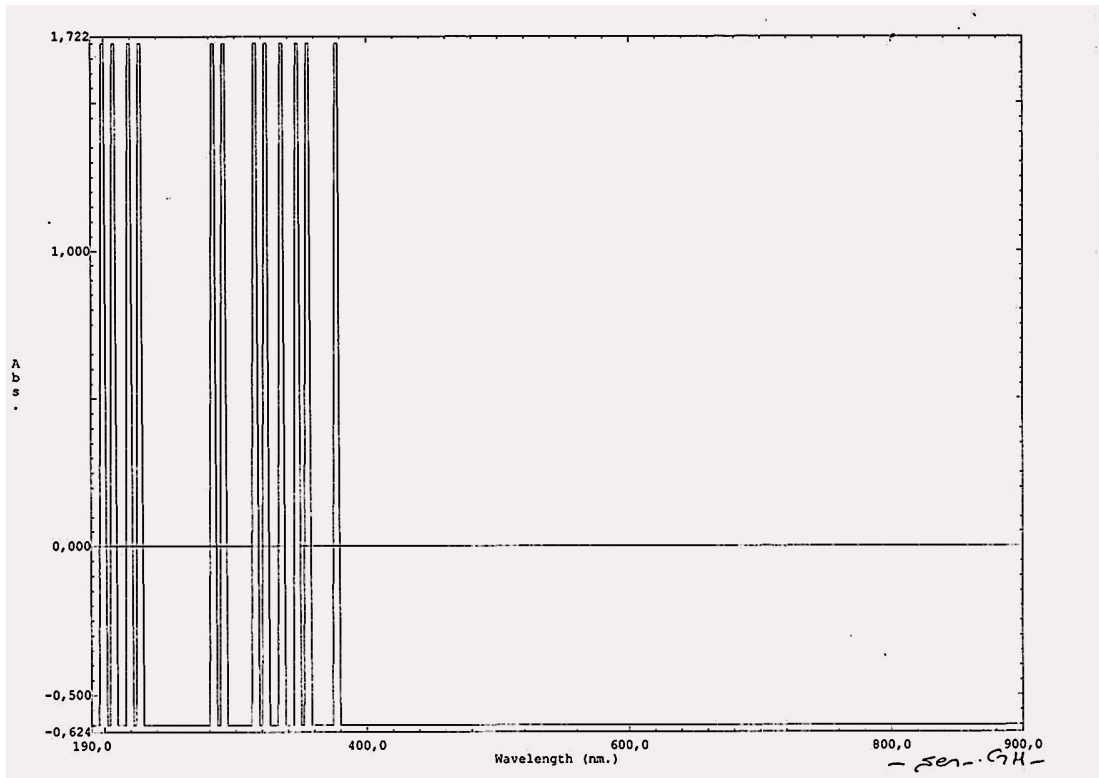
Şekil 5.18. Glutamin Kompleksinin FTIR spektrumu



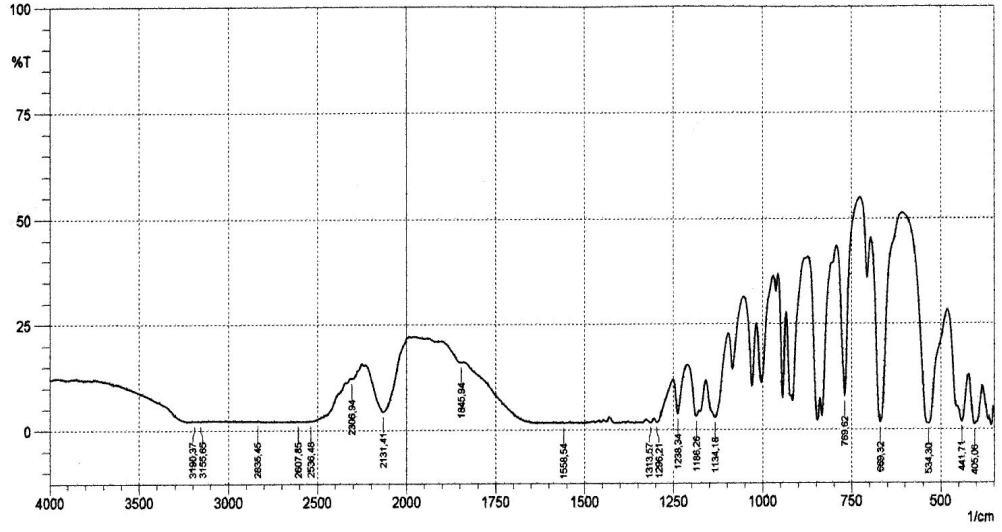
Şekil 5.19. Glutamin Kompleksinin UV Spektrumu



Şekil 5.20. Glutamin Kompleks Hidrolizinin FT- IR spektrumu

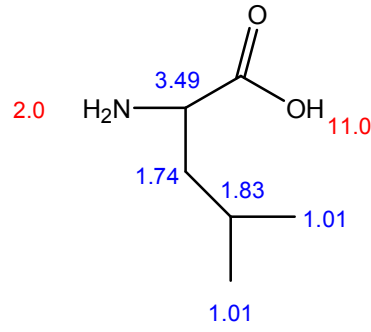


Şekil 5.21. Glutamin Kompleks Hidrolizinin UV Spektrumu

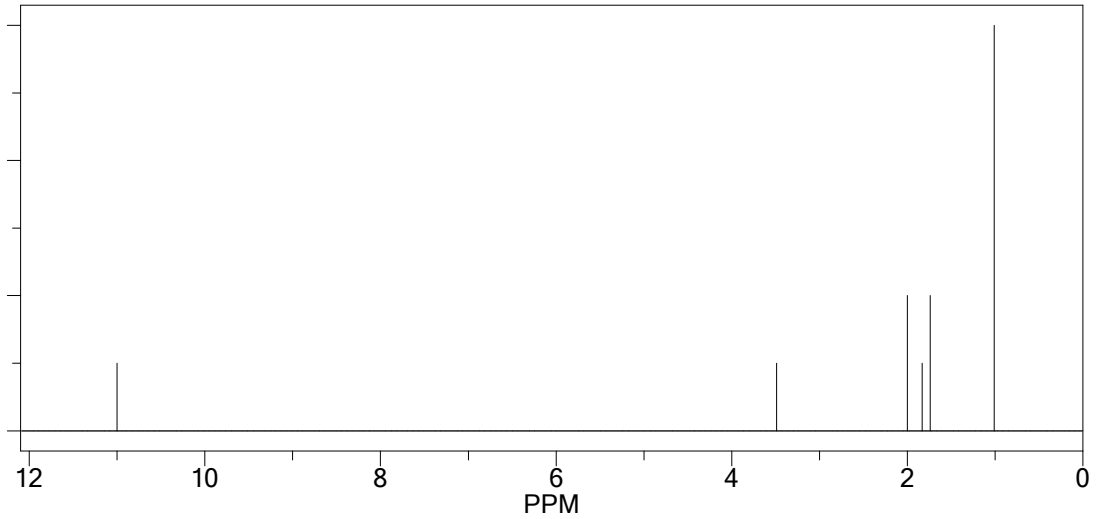


Şekil 5.22. Saf Lösinin FT-IR spektrumu

Lösinin NMR H-1 Tahmini Degerleri

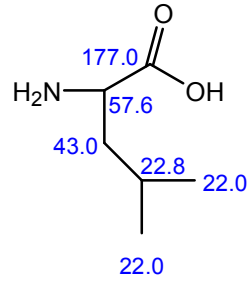


Tahmini Degerler:

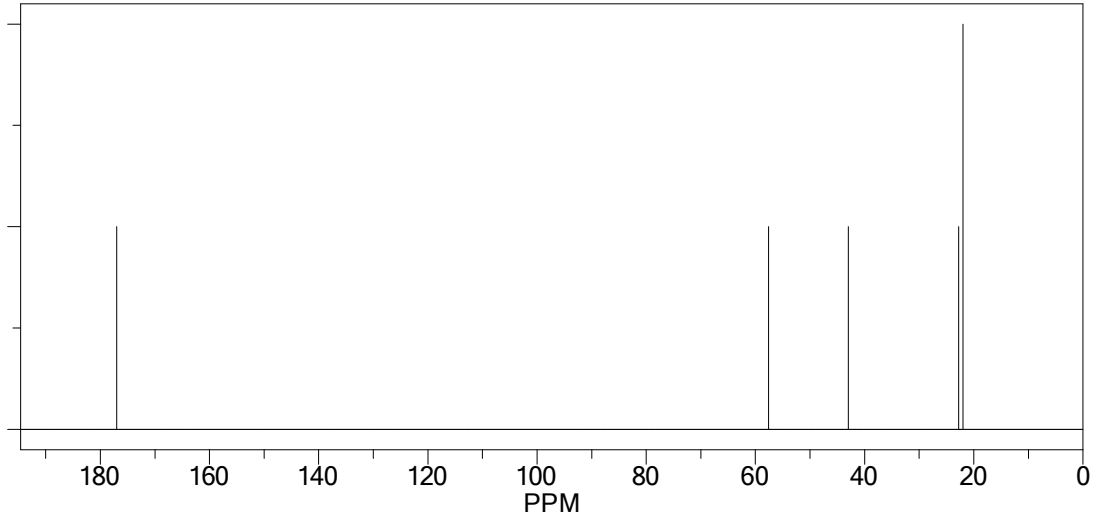


Şekil 5.23. Saf Lösinin Tahmini ¹H-NMR Değerleri

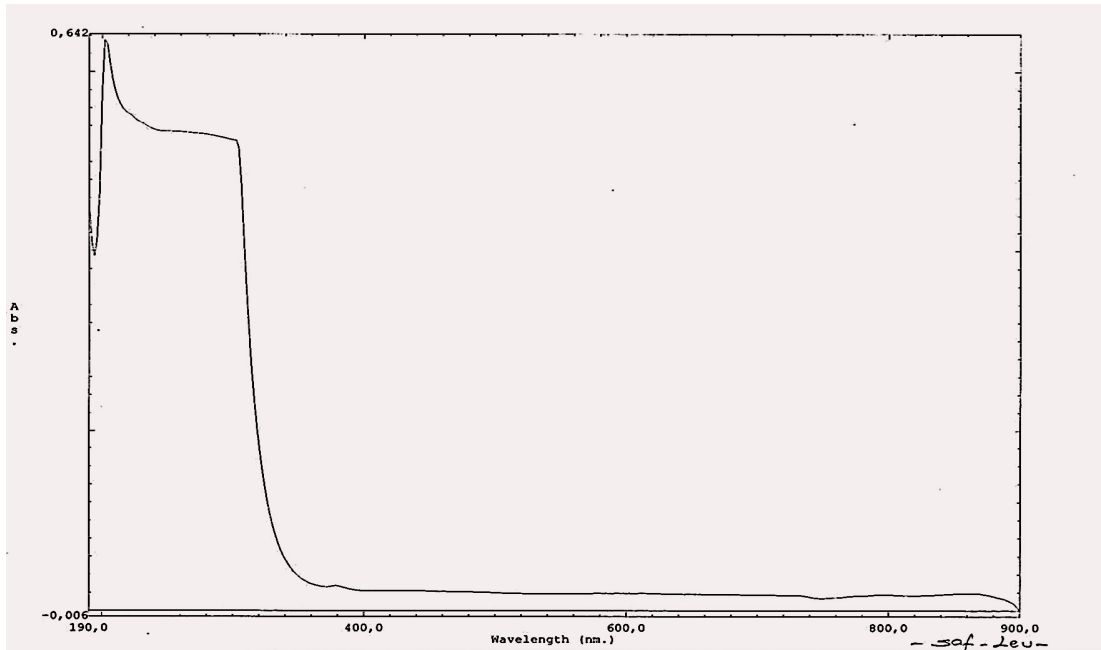
Lösinin NMR C-13 Tahmini Degerleri



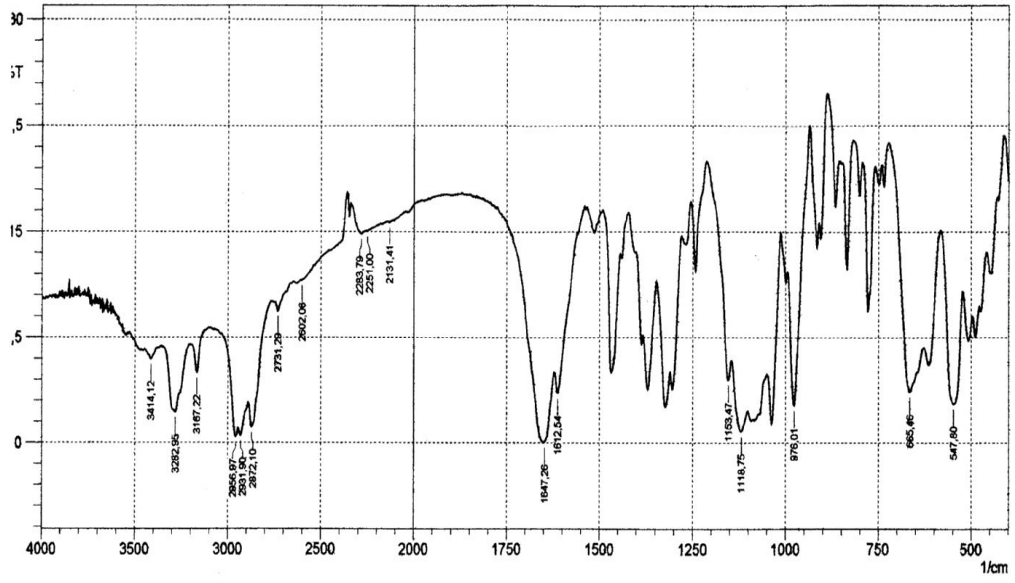
Tahmini Degerler:



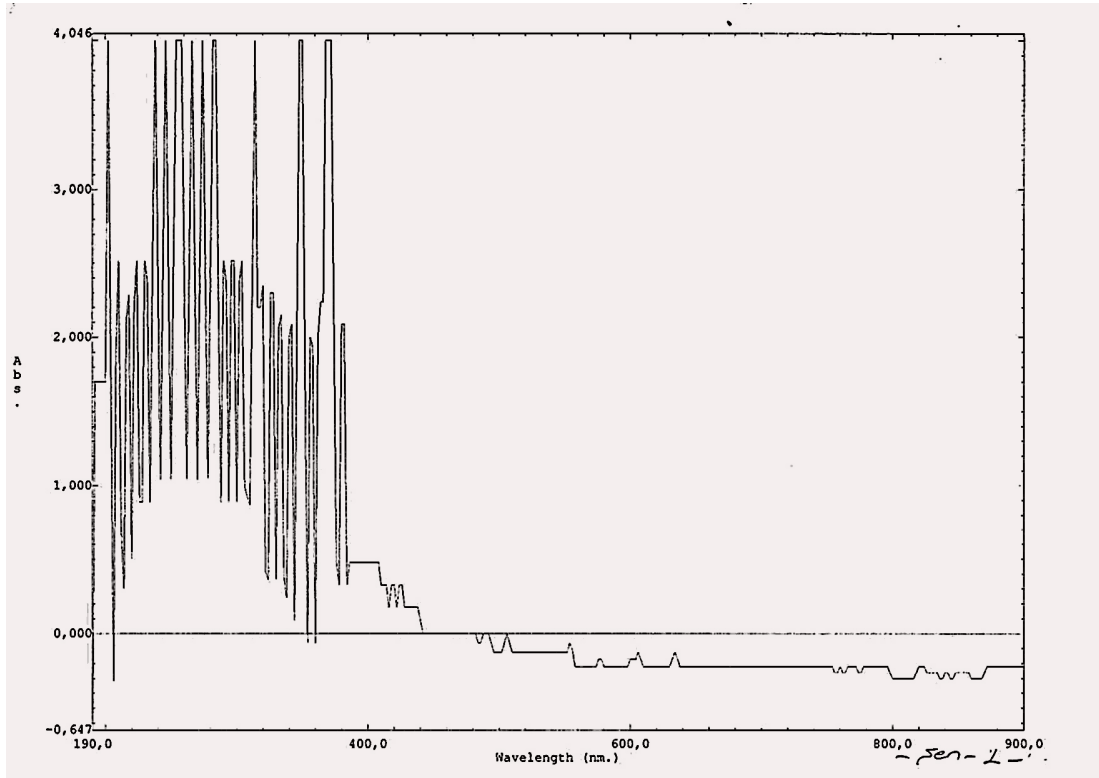
Şekil 5.24. Saf Lösinin Tahmini ^{13}C -NMR Değerleri



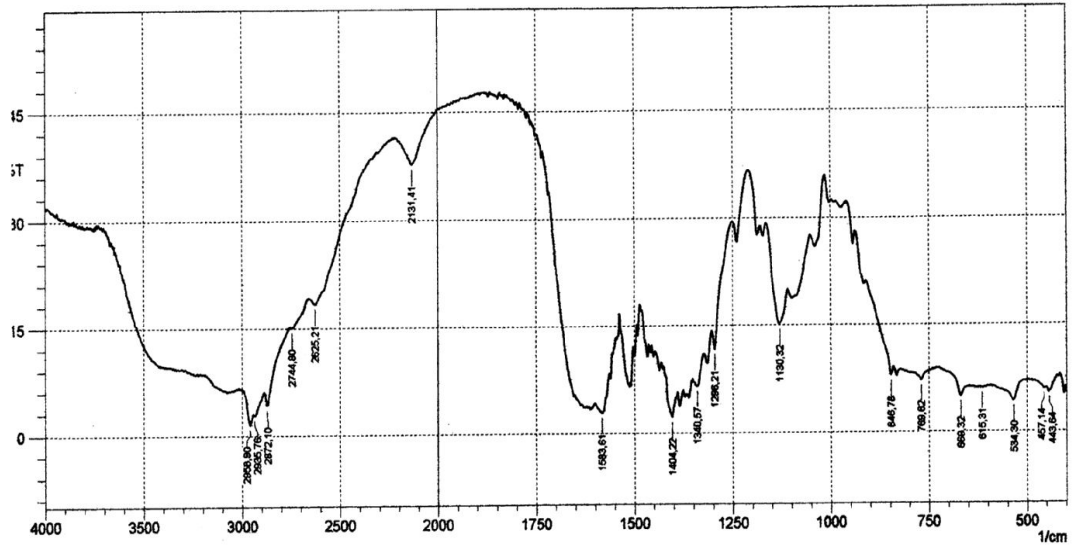
Şekil 5.25. Saf Lösinin UV Spektrumu



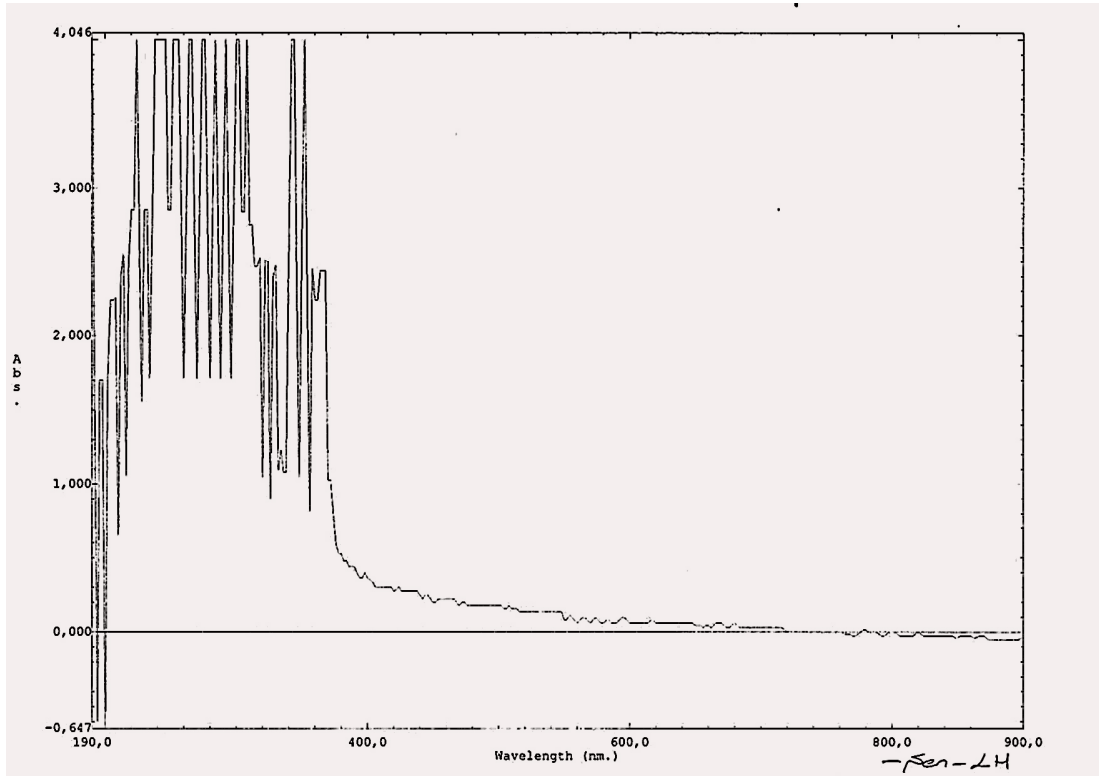
Şekil 5.26. Lösin Kompleksinin FTIR spektrumu



Şekil 5.27. Lösin Kompleksinin UV Spektrumu



Şekil 5.28. Lösin Kompleks Hidrolizinin FTIR spektrumu



Şekil 5.29. Lösin Kompleks Hidrolizinin UV Spektrumu

Bileşiklerin iletkenlik ölçüm çalışmalarındaki değişimler, metal alkolatlar ve amino asitler arasındaki tepkimenin gerçekleştiğini göstermektedir. İletkenlik değerlerindeki artmalar, çözücü ortamında amino asit veya alkoksi grupların kolay

iyonlaşabileceğini kanıtlamaktadır. Amino asitlerin çeşitli durumlardaki iletkenlik değerleri deneysel kısımda verilmiştir.

Komplekslenen bileşiklerin UV ölçümleri her ne kadar iyi olmasa da temel bilgileri doğrulamaktadır. 400- 700 nm arasında band görünmeyişi d-d orbitalleri arasında geçişin olmadığını yani titanyumun + 4 değerlikli olduğunu doğrulamaktadır. 400-200 nm arasındaki bandların çıkış maddesinin bantlarından daha geniş olması ve kayması da kompleksleşmenin olduğunun bir göstergesidir. UV çalışmalarının uygun çözücü seçimi ile geliştirilmesi ileride planlanması gereken bir çalışmadır. Çözücü olarak bütanol seçildiğinde komplekslerin iyi çözünmemesinden dolayı UV ışınları soğurulduğunda absorbans değerlerinde sapmalar olmuştur.

Tirozin komplekslerinde olduğu gibi spektroskopik ve iletkenlik ölçümleri glutamin ve lösin kompleksleri içinde gerçekleştirilmiştir. Bu iki amino asidin de tirozinde olduğu gibi titanyum alkolatla iki dişli olarak bağlandığını göstermektedir. Bu iki aminoasitin R gruplarındaki farklılıklardan dolayı iletkenlik değerleri biraz farklı çıkmaktadır. Bu farklılıklar spektroskopik ölçümlerde (FT-IR, NMR) de küçük kaymalara sebep olmaktadır. Özetle tirozin için yapılan açıklamalar glutamin ve lösin için de geçerlidir.

Sonuç olarak; metal alkolatlar ile amino asitler arasındaki reaksiyonlar gerçekleştirilerek oluşan ürünlerin spektroskopik incelemeleri yapılmıştır.

Başlangıç maddesi olan metal alkolatların çok tepkinliği amino asitler ile kompleksleştirilerek kontrol altına alınmış olmaktadır. Bu komplekslerin hidrolize karşı kararlılığı araştırıldığında amino asitlerin alkoksi grubundan daha dayanıklı olduğu spektroskopik ölçümler sonucunda görülmektedir.

Yakma analizi (750⁰C)sonucunda ölçülen TiO₂ miktarı önerilen kompleksleşme formülüne doğrulamaktadır. Önerilen Ti-glutamat formülünün molekül ağırlığı 411.88 gramdır. Bunun 79.88 gramı TiO₂' dir. 0.9646 gram örnek alınarak işlem yapıldı, bu miktar teorik olarak 0.1871 gramı TiO₂' e tekabül etmektedir. 0.9646

gram örnek yakıldıktan sonra yani organik gruplar uzaklaştırıldıktan sonra geri kalan anorganik TiO₂ kısmı 0.1853 gramdır. Bu da teorik verim ile uyum içindedir.

Bu ürünlerin sıcaklığa dayanıklı olup olmadığını anlamak için kül fırında 130⁰C' ye maruz bırakıldı. Bu sıcaklığa kadar ortalama %10 kütle kaybının olduğu gravimetrik olarak bütün ürünlerde tespit edildi.

Bu çalışma proteinlerin yapı taşı olan amino asitler ile bir çok ilaçların kaplanması için kullanılan TiO₂ arasında olması gelecek için ayrı bir önem taşımaktadır. Dolayısıyla amino asitler ile titanyum arasındaki bağlanmanın incelenmesi ve oluşan yapının aydınlatılması spektroskopik yöntemler, iletkenlik ölçümleri ve yakma analizi ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. ANDREWS, M.P. and NAJAFİ, S.I., Crit. Rev. Opt. Sci. Technol., İnternational conference SPIE, design and fabrication of single mode rib waveguides CR68, 253-285, (1997)
2. APOHAN, N.K., UV ile Sertleştirilebilen Sol-jel Kaplamalar ve Uygulamaları, MÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yüksek Lisans Projesi (2002)
3. BALAMURUGAN, A., KANNAN, S., and RAJESWARİ, S., Trends Biomater. Artif. Organs., bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications 16(1), 18-20, (2002)
4. BELL, J.M. and SKRYABİN, I.L., School of Mechanical, Manufacturing and Medical Engineering, Quensland University of Technology, effect of temperature on electrochromic device switching voltages, pp. 3245-3250(1996)
5. BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C. and GAUR, D.P., Metal Alkoksides Academic Pres. , inorganic oxide aerogels and their preparation, London (1978)
6. BRİNKER, C.J. and SHERER, G.W., J. Non-Crystalline Solids, silicon based polymer science sol-gel research 70, 301-322, (1985)
7. BRİNKER, C.J. and SHERER, G.W., J. Non-Crystalline Solids, compression of aerogels , pp186 (1990)
8. BRİNKER, C.J. and TSAİ, Y.C., Journal of mambran science, anodic alumina supported dual-layer microporous silica mambranes, pp 157-161 Sandia (1996)
9. BRAYNS, T.R., BRAWNER, V.L. and QUİTEVİS, E.L., Journal of Sol-Gel Science and Technology, microstructure and porosity of silica xerogel monoliths prepared by the fast sol-gel method, 17, 211-217, (2000)
10. BULUT, G., MERCANCI, E., KAYAN, A., Journal of Inorganic and Organometalik Polymers, complexiation of zirconium alkoxides with 3-pentenoic acid and hydrolytic stability of their products, 14(3), 191-200, (2004)
11. CARUSO, R. A., ANTONİETTİ, M., Sol- Gel Nanocoating Chem. Mat., interaction existent between silica sol gel pores and a given solvent (2001)
12. CHEN, Y.C., ZHOU, S.X., YANG, H.H., and WU, L.M., Journal of Sol-Gel Science and Technology, interaction and microstructures of polyester based polyurethane/silica hybrid films prepared by sol-gel process, 39-47, (2006)

13. ÇELİK, M., ERTÜRK, S., Kaplama Yüzeylerle Tekstil Materyallerin Kullanım Özelliklerinin Geliştirilmesi, http://www.eng.deu.edu.tr/bitirme2006/tek_ozet.doc (2006)
14. DAVİSON, W. W., Materials Research Society Symp. Proc., metal oxide films from carboxylate precursors, 121, 797-802, (1988)
15. HALEFOĞLU, Y.Z., EVLİYA, H., 6. ulusal kimya mühendisliği kongresi, seramik pigment boyaların sentezinde kullanılan sol-jel yönteminin, kristal yapı ve renk şiddeti üzerine etkisi, MBGAK, (2005)
16. HARUVY, Y., and WEBBER, S.E., Chem. Mate., performance and photostability of xanthene and pyrromethene laser dyes in sol-gel phases 4, 89-94, (1991)
17. HE, B., ZHANG, J., HUANG, D., Dyes Pigm., photoinduced electron-transfer processes of ruthenium tris(bipyridyl) and methylviologen doped in TiO₂ system by the sol-gel method 38, 41-47, (1998)
18. HOEBBEL, D., REINERT, T., SCHMIDT, H., and ARPAC, E., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 10, 115-126, (1997)
19. HUTTER, F., SCHMIDT, H., and SCHOLZE, H., J. Non-Cryst. Solids, silica gels containing transition metal oxides 82, 373-377, (1986)
20. JONES, J. W., Fundamental Principles of Sol- Gel Technology, The Institute of Metals, (1989)
21. KARATAY, S., TEMİRLİK, S., ERDOĞMUŞ, A. A., Nanosol Kaplanmış Tekstil Yüzeylerinde Yıkamanın Yaş Haslığına Etkisi, www.eng.deu.edu.tr/bitirme2006/tek_program.doc (ziyaret tarihi 19.04.2007) (2006)
22. KAYAN, A., complexation of titanium alkoksides with cis-2-butene-1,4-diol and hydrolysis of their products, journal of inorganic&organometallic polymers, 13, 1, 29-39 (2003)
23. KOONE, N., SHAO, Y., and ZERDA, T. W., Opt. Appl., GRIN lenses manufactured by diffusing index modifying cations into a sol-gel glass 24, 55, (1994)
24. LİN, J., and BROWN, J.W., Trends Anal.Chem., sol-gel horseradish peroxidase (HRP) biosensör for the chemiluminescent 16(4), 201-211, (1997)
25. MAURİTZ, K.A., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., ion-containing polymers C28(1), 65-98, (1988)
26. MAURİTZ, K.A., STOREY, R.F., JONES, C.K., American Chem. Society, multiphase polymer materials 401- 417, (1989)

27. NIKIEL, L., and ZERDA, T. W., J. Phys. Chem., diffusion of steroids in porous sol-gel glass 95, 4063, (1991)
28. NISHIHARA, A., THUNASHIMA, M., Eur. Pat. Appl. EP 249710,A2,10, (1987)
29. OLDING, T., SAYER, M., and BARROW, D., Journal of Science, Thin Solid Films, 398-399, 581-586, (2001)
30. PATENT NO: 4,929,278 Sol-Gel Antireflective Coating on Plastics
31. PATENT NO: 5,925,228 Elektrophoretically Active Sol-Gel Processes to Backfill, Seal and/or Densify Porous, Flawed and/or Cracked Coatings on Electrically Conductive Material
32. POPE, E. J. A., MCKENZIE, J. D., Mat. Res. Soc. Bulk., 12, 29, (1987)
33. POZNYAK, S.K., TALAPIN, D.V., and KULAK, A.I., T. Phys. Chem., 105(21), 4816-4823, (2001)
34. RABINOVICH, E. M., Eds: Hench L.L. and Ulrich, D.R., *Science of Ceramic Chemistry Processing*, silver containing, sol/gel derived bioglass compositions c.p., 22, Wiley, New York, (1986)
35. SAKKA, S., American Chem. Soc. Bull., 64,(1985)
36. SANCHEZ, C., BABONNEAU, F., MORINEAU, R., LIVAGE, J., and BULLOT, J., Phil. Mag. D., sem,conducting properties of V₂O₅ gels, 47(3), 279-290, (1983)
37. SANCHEZ, C., HENRY, M., and LIVAGE, J., Prog. Solid State Chem., sol-gel chemistry of transition metal oxides 18 pp 259-341 (1988)
38. SANCHEZ, C., and RIBOT, F., New J. Chem., polyoxometalate-based organic-inorganic hybrid materials,18, 1007-1047, (1994)
39. SAYAH, A., and GIJS, M.A.M., Institut of Microelectronics and Microsystems, (2002)
40. SAYILKAN, H., ARPAC, E., J. of Turkish Chemistry, hydrolysis-condensation process titanium(IV)-n-butoxide and titanium (IV)-n-butoxide modified by methacrylic acid, 17, 92-97, Tübitak, (1993)
41. SAYILKAN, F. G., and SAYILKAN, H., Sol- Jel Prosesi ile Yüzey Kaplama Malzemelerinin Sentezi ve Uygulanması, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, 410, (2000)

42. SCHUBERT, U., ARPAC, E., GLAUBITT, W., HELMERICH, A., and CHAU, C., Chem. Mater., hydrolysis of metacrylate-modified Titanium and Zirconium Alkoksides 4, 291-295, (1992)
43. SCHUBERT, U., New J. Chem., catalysts made of organic-inorganic hybrid materials 18, 1049-1058, (1994)
44. SCHUBERT, U., J. Mater. Chem., chemical modification of titanium alkoksides for sol-gel processing 15, 3701-3715, (2005)

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Malatya’ da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nün Yabancı Diller Bölümünü tamamladı. 2001- 2005 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nü bölüm birincisi olarak tamamladı. Lisans öğrenimi boyunca iki defa “ Yüksek Onur Belgesi” ve bir defa “ Onur Belgesi” almaya hak kazandı. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2007 yılında özel sektörde AR&GE Sorumlusu olarak iş hayatına atıldı. Halen aynı görevde iş hayatına devam etmektedir.