

**REDOKS AKTİF KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDE
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**REDOX ACTIVE CATIONIC SURFACTANT SYNTHESIS
AND CHARACTERIZATION**

FEYZA AYDEMİR

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2007

REDOKS AKTİF KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Feyza Aydemir

ÖZ

Yüzey aktif maddeler sahip oldukları amfifilik karakterlerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Klasik (göreceli olarak basit) yapıli amfifilik moleküllemler geliştirilerek sistemlemler iyileştirilmesi ve varolan kullanım alanının daha da genişletilmesi mümkündür. Son yıllarda bu amaçla klasik yüzey aktif maddelerle yapılarına fonksiyonel gruplar yerleştirilerek biyolojik, kimyasal vb. fonksiyonlar kazandırılmış yeni yüzey aktif maddelerle elde edilmesine yönelik yapılan tasarım çalışmaları önem kazanmıştır. Önemli bir fonksiyonel grup olan redoks aktif gruplar sayesinde yüzey özelliklerinde sağlanan değişimlerin redoks tepkimeleriyle aktif kontrolünün sağlanabildiği bilinmektedir. Bu amaçla yüzey gerilimini düşürmede etkin, yüksek performanslı, hidrokarbon ve florokarbon zincirlerinin bir arada bulunduğu hibrit yapılarına sahip ve redoks aktif yapıda $C_{10}F_8V^{3+} (CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-N^+(CH)_{10}N^+-(CH_2)_5-N^+(CH_3)_3)$ yüzey aktif maddesi sentezlenmiş ve bu yapının yüzey ve çözelti özellikleri ile oluşturduğu kümeleşmeler incelemiştir. Çözelti özelliklerinin incelenmesi sonucunda, sıcaklığın ve konsantrasyonun artması ile yüzey gerilimini daha etkin düşürebildiği belirlenmiştir. Elektrokimyasal ve kimyasal indirgeme incelemelerinin sonucu olarak viyolojenin, elektrokimyasal tepkime sonucu +3 yük basamağından +1'e indirgenebildiği ve böylece daha önceki benzerlerinden farklı olarak elektrostatik itmenin azalmasıyla hidrofilik etkinin arttığı ve moleküllemler arası etkileşimi değiştirdiği gözlenmiştir. Moleküllemler arası etkileşimin değişimi +3 yük basamağındaki çözelti ile +1 yük basamağındaki çözeltinin yüzey gerilimleri arasında 16-20 mN/m değerinde bir fark yaratmıştır. Kümeleşme özelliklerinin incelenmesinin sonucunda florokarbon zincirleri ve viyolojen grubu ve hibrit yapısı gereği sentezlenen molekülün klasik yüzey aktif maddelere göre daha büyük kümeleşmeler oluşturduğu belirlenmiştir. Oluşan kümeleşmeler vezikül şeklindedir. Molekülün indirgenmesine bağıli olarak oluşturduğu kümeleşme geometrilerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken, moleküllemler yüzeyde kapladığı alanların

azaldığı belirlenmiştir. Viyolojen molekülünün elektrokromik özelliği nedeniyle yük durumundaki değişimler (renk değişimiyle) nitel olarak da gözlenebilmiştir.

Anahtar kelimeler: Yüzey gerilimi, Yüzey aktif maddeleri, Viyolojen, Redoks aktif yüzey aktif maddeler.

Danışman: Doç. Dr. Nihal Aydoğan, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği A. B. D.

REDOX ACTIVE CATIONIC SURFACTANT SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Feyza Aydemir

ABSTRACT

Surface active agents (surfactants) have very broad usage in various fields in chemical engineering because of their amphiphilic character. It is also possible to improve the usages and determine the potential application fields with tailoring molecular architecture of a surfactant molecule. Designing novel surfactant bearing some functional groups which gives new function to this molecule is very popular research area of nowadays. Redox active groups are the one of the most important and used functional groups in novel surfactants. They help to control the properties of the surfactant molecule reversible at interfaces and in the bulk of the solution. The other type of surfactant which is promising is the fluorocarbon and hydrocarbon hybrid surfactants for their high stability and high performance. For these reasons, new fluorocarbon-hydrocarbon hybrid redox active surfactant $C_{10}F_8V^{3+}$ $(CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-N^+(CH)_{10}N^+-(CH_2)_5-N^+(CH_3)_3)$ has been synthesized and its bulk and surface properties are determined. Our studies showed that surface tension decreases with increasing temperature and concentration. Oxidation-reduction reactions of this new surfactant are studied chemically and electrochemically. As the charge of the surfactant changes from +3 to +1, electrostatic repulsion decreases, hydrophilicity of the molecule increases, as a result, molecular interactions change. Reduction of surfactant molecule from +3 state to +1 state gives rise to 16-20 mN/m change in surface tension. Because of hybrid structure and viologen group larger aggregates are formed compare to classical surfactants. The type of aggregates is determined to be in the form of vesicles which do not change with oxidation-reduction. However, aggregates become smaller upon reduction of molecule. Because of viologen is an electrochromic material it has been possible to see the changes qualitatively.

Keywords: Surface tension, Surfactant, Viologen, Redox active surfactants.

Advisor : Assoc. Prof. Nihal Aydoğan, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında sabır ve özenle bana araştırma yapmayı öğreten, ilgisi, bilgisi ve tecrübesi ile yol gösterici olan değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Nihal Aydoğan' a,

Laboratuvar çalışmalarımı zevkli hale getiren ve yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Hande ve Hacer' e,

Moral ve motivasyon kaynağım olarak her zaman yanımda olan Reyhan, Didem ve Burak' a,

Her zaman bana olan güvenleriyle ilerlememi sağlayan amcama, teyzeme ve dedeme,

Uzakta bile olsa karşılaştığım güçlükleri aşmamda bana yardımcı olan, sevgisi ve saygısıyla bana destek olan canım kardeşim Zeynep' e, her zaman yanımda olan ablam Esra' ya,

Bugüne kadar bana her zaman sevgi, anlayış, ilgi gösterip, beni bugünlere getiren ve her türlü desteği sağlayan canım anneme

TEŞEKKÜR EDERİM.

Feyza Aydemir, HAZİRAN 2007

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ VE ARAŞTIRMANIN AMACI.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Yüzey gerilimi.....	5
2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Genel Davranışı.....	6
2.3 Misel oluşumu.....	9
2.3.1 Misel oluşumunu etkileyen faktörler.....	11
2.4 Hidrofil-Lipofil Denge.....	12
2.5 Yüzey Aktif Molekülün Yüzeye Adsorpsiyonu.....	13
2.6 Gibbs Adsorpsiyon Denklemi.....	15
2.7 Fonksiyonel Yüzey Aktif Maddeleri.....	16
2.8 Hibrit yüzey aktif maddeleri.....	25
3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	29
3.1 Kimyasal Maddeler.....	29
3.2 $C_{10}F_8V^{3+}$ ($CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-N^+(CH)_{10}N^+-(CH_2)_5-N^+(CH_3)_3$)	29
3.3 $C_{10}F_8V^{3+}$ ($CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-N^+(CH)_{10}N^+-(CH_2)_5-N^+(CH_3)_3$) yüzey özelliklerinin incelenmesi.....	30
3.4 Döngüsel Voltametre.....	34
3.5 Kimyasal İndirgeme.....	36
3.6 Uv-Vis Spektroskopi ölçümleri.....	36
3.7 Çözelti Özelliklerinin Belirlenmesi.....	37
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI.....	42
4.1 Molekül Yapısının Belirlenmesi.....	42
4.2 Yüzey özelliklerinin belirlenmesi.....	46
4.2.1 Elektro kimyasal indirgeme.....	52

4.2.2 Kimyasal indirgeme.....	58
4.2.3 Kümeleşme özellikleri.....	62
5.SONUÇLAR.....	80
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Sıvı-hava sistemi.....	6
Şekil 2.2 Misel.....	9
Şekil 2.3 Kritik misel konsantrasyonu.....	10
Şekil 2.4 Misel geometrileriyle kümeleşme sayısının bağlantısı	11
Şekil 2.5 Fonksiyonel yüzey aktif maddeleri; a) Elektro aktif, b) Foto aktif, c) Kimyasal reaktif yüzey aktif maddeler	17
Şekil 2.6 FTMA molekülü.....	18
Şekil 2.7 BFDMA' nın molekül yapısı.....	19
Şekil 2.8 Viyolojenin indirgenmesi sonucu görülen renk değişimi.....	22
Şekil 2.9 MV^{2+} ile yapılan absorbans çalışması.....	23
Şekil 2.10 ASV molekülünün yapısı	23
Şekil 2.11 Yüzey aktif viyolojen kullanılarak organik film oluşturma mekanizması.....	24
Şekil 2.12 C10VC10SH maddesinin molekül yapısı.....	25
Şekil 2.13 FerFHUB molekülünün yapısı.....	27
Şekil 3.1 Yüzey gerilimi ölçümlerinde kullanılan KRUSS DSA 10-MK2 Pendant Drop Tensiometer.....	31
Şekil 3.2 Yüzey gerilimi ölçümlerinde kullanılan KSV Minithrough.....	34
Şekil 3.3 Döngüsel voltametre yönteminde kullanılan elektro kimyasal hücrenin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.4 Işık saçılımı analizinde kullanılan Malvern CGS-3 cihazı ve correlator resmi.....	37
Şekil 3.5 Saçılım.....	38
Şekil 4.1 Sentezlenen redoks aktif yüzey aktif maddesi.....	46
Şekil 4.2 Farklı elektrolit çözeltilerinde C10F8V ³⁺ molekülünün yüzey geriliminin yüzey aktif maddesi konsantrasyonu ile değişimi (○ 10 mM Li ₂ SO ₄ , ● 100 mM Li ₂ SO ₄ , Δ 130 mM Li ₂ SO ₄ , 25°C, pH 7)	47
Şekil 4.3 C10F8V ³⁺ nin yüzey gerilimi ve konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi; ○ 25°C, ● 40°C, (100 mM Li ₂ SO ₄ , 25°C, pH 7).....	51
Şekil 4.4 C10F8V ³⁺ maddesinin döngüsel voltametre çalışması	55
Şekil 4.5 C10F8V ³⁺ yüzey aktif maddesinin konfigürasyonları	55

Şekil 4.6 Elektro kimyasal indirgeme sonucuna göre C10F8V ³⁺ molekülünün yüzey geriliminin konsantrasyonla değişimi; ○: C10F8V ³⁺ , ▲: C10F8V ²⁺ , ●: C10F8V ⁺ , (100 mM Li ₂ SO ₄ , 25 ⁰ C, pH 7).....	56
Şekil 4.7 MV ²⁺ nın çeşitli basamaklarında görülen renk değişimi.....	58
Şekil 4.8 C10F8V ³⁺ çözeltisinin kimyasal indirgeme ile renk değişimi.....	59
Şekil 4.9 Kimyasal indirgeme sonucu C10F8V ³⁺ molekülünün yüzey geriliminin konsantrasyonla değişimi, (100 mM Li ₂ SO ₄ , 25 ⁰ C, pH 7)	60
Şekil 4.10 19 mM C10F8V ³⁺ Çözeltisinin 90 ⁰ de hidrodinamik çapı.....	64
Şekil 4.11 20 mM da farklı sıcaklık değerlerinde kümeleşme yarıçapları,)25, b)35, c)45, d)50 derece, 100 mMLi ₂ SO ₄ ,20 mM C10F8V ³⁺ çözeltisi	65
Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda gyration yarıçapının değişimi ;a)25, b)35, c)45, d)50 derece, 100 mM Li ₂ SO ₄ ,20 mM C10F8V ³⁺ çözeltisi	67
Şekil 4.13 Sıcaklığın kümeleşme türleri üzerine etkisi ; a)25 ⁰ C, b)35 ⁰ C, c)45 ⁰ C, d)50 ⁰ C (Elektrolit çözeltisi 100mM Li ₂ SO ₄).....	70
Şekil 4.14 15 mM C10F8V ³⁺ çözeltisi misel geometrisine sıcaklığın etkisi ;a) 25 ⁰ C b) 40 ⁰ C (elektrolit çözeltisi, 10 mM Li ₂ SO ₄).....	72
Şekil 4.15 15 mM derişiminde sıcaklığın etkisi; a) 25 ⁰ C, b) 40 ⁰ C	73
Şekil 4.16 18 mM C10F8V ³⁺ çözeltisi ışık saçılımı analizi ;sıcaklık 40 ⁰ C, (Elektrolit çözeltisi 10 mM Li ₂ SO ₄).....	73
Şekil 4.17 15 mM C10F8V ³⁺ çözeltisinin kümeleşme türü; (Elektrolit çözeltisi 10 mM Li ₂ SO ₄).....	75
Şekil 4.18 Konsantrasyonun kümeleşme özelliklerine etkisi; a)15 mM, b)18 mM (Elektrolit çözeltisi 10 mM Li ₂ SO ₄ , sıcaklık 40 ⁰ C).....	76
Şekil 4.19 Farklı yük basamaklarının kümeleşme özellikleri üzerine etkisi; a) +3, b) +2 c)+1 (Kimyasal indirgeme yöntemine göre).....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Paketlenme parametresine göre misel geometrileri.....	11
Çizelge 2.2 HLB değerleri ve bu değerlere sahip yüzey aktif maddelerin kullanıldığı prosesler (Lange, 1999).....	13
Çizelge 4.1 Fc içeren yüzey aktif maddeleri ve yüzey özellikleri.....	43
Çizelge 4.2 C10F8V ³⁺ ' nin elektrolit etkisi sonuçlarının FerFHUB ' la karşılaştırılması.....	49
Çizelge 4.3 Sıcaklığın yüzey gerilimine ve kritik misel konsantrasyonuna etkisi...	52
Çizelge 4.4 C10F8V ³⁺ ve çeşitli yapıların döngüsel voltametre değerleri.....	53
Çizelge 4.5 C10F8V ³⁺ çözeltisinin UV spektroskopi çalışması sonuçları.....	60
Çizelge 4.6 C10F8V ³⁺ ' nin farklı oksidasyon basamaklarında yüzey özellikleri....	61
Çizelge 4.7 Sıcaklık değişiminin kümeleşme çapları üzerine etkisi.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a_0	Misel-çözeltili ara yüzeyindeki hidrofilik grubun işgal ettiği kesit alan
a_i	Sıvı fazdaki molekülün aktivitesi
$a_{yük}$	Yük başına düşen alan
A_{lim}	Minimum alan
A_2	2 nd Virial katsayı
D_h	Hidrodinamik çap
d_n / d_c	Refraktif indeks artışı
DLS	Dinamik ışık saçılımı
Fc	Ferrosen
g_{el}	Elektrostatik serbest enerji
g_{hf}	Hidrofobik serbest enerjisi
g_{konf}	Konfigürasyon serbest enerjisi
g_{kont}	Kontak serbest enerjisi
kmk	Kritik miselleşme konsantrasyonu
M	Tuz konsantrasyonuna bağlı olarak değişen bir sabit
n	Refraktif indeks
N_A	Avagadro sayısı
$(n_{standart} / n_{çözücü})^2$	Silindir kuvvetler için Herman&Levinson saçılma hakim düzeltmesi
γ_{lim}	Minimum yüzey gerilimi
$\gamma_{HC/su}$	Hidrokarbon-su arasındaki yüzey gerilimi
$\gamma_{HC/hava}$	Hidrokarbon-hava arasındaki yüzey gerilimi
Γ_i	Yüzey konsantrasyonu
P	Paketlenme parametresi
P	Basınç
P(θ)	Şekil veya form faktör
R	Gaz sabiti
q	Saçılma vektörü
R	Rayleigh oranı
R_g	Gyration yarıçap
R_h	Hidrodinamik çap
T	Sıcaklık
V_h	Molekülde hidrofobik grubun kapladığı hacim

Λ	Lazerin dalga boyu
θ	Saçılma açısı
μ_i	Kimyasal potansiyel
Ψ_0	Yüzey potansiyeli

Kullanılan yüzey aktif maddeleri

FTMA	11-ferrosenylundesiltrimetilamonyum bromür
FDMA	N,N –dimetilferrosenilmetilundesil amonyum bromür
BFDMA	bis (11-ferrocenyl(undecyl)dimethyl ammonium bromide
FerFHUB	Ferrosen florokarbon hidrokarbon asimetric bolaform
C10F8V ³⁺	1-perfluoro-1'-alkyl trimethylammonium bromide-4-4'-bipyridinium cation

1.GİRİŞ VE ARAŞTIRMANIN AMACI

Sürekli gelişen ve değişen dünyada ürünlerde temel olarak aranılan iki özellik estetik ve fonksiyonelliktir. Kimya ve diğer endüstrilerdeki teknolojilerin gelişiminde estetik ve fonksiyonelliği sağlayan malzemeler “etkin kimyasallar” olarak adlandırılır. Etkin kimyasalların önemli bir kategorisi yüzey aktif maddelerdir. Tarım, tekstil, kozmetik, deri, boya, kâğıt, gıda, ilaç, plastik ve petrokimya gibi birçok endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda gelişen biyoteknoloji, elektronik baskı, manyetik kayıt gibi ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaya başlanmış olan yüzey aktif maddeleri kullanımlarındaki bu yaygınlık ve sahip oldukları özellikler nedeniyle önemini günden güne arttıran katkı maddeleri arasındadır (Lange, 1999).

Birçok yönden avantajlı olan amfifilik moleküllerin yeni uygulama alanlarının bulunması ve geliştirilmesi mevcut araştırmalar içerisinde büyük bir alana sahiptir. Bu çalışmalarda klasik (göreceli olarak basit) kimyasal yapıları amfifilik moleküller geliştirilerek sistem özelliklerinin iyileştirilmesi ve potansiyel kullanım alanlarının ortaya çıkarılması amaçlanmaktadır. Örneğin; katyonik yüzey aktif maddelerinin biyolojik membranlardan genetik materyal transferini hızlandırdığı, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin karışımından oluşan yapılar polimerizasyon işlemleri için kalıp olarak kullanıldığı ve polimerik kapsül oluşumuna da öncülük edebildikleri gözlenmiştir (Abbott, 2002).

Yüzey aktif maddelerin kullanım alanındaki bu artış alışlagelmiş yüzey aktif maddelerinden farklı özellikler taşıyan yüzey aktif maddelerinin sentezini zorunlu hale getirmiştir. Bu yeni yüzey aktif maddesinden beklenen özellikler yüzey gerilimini daha düşük değerlere indirebilmesi, kimyasal ve termal dayanıklılık, kompleks ortamlarda faz ayrımı oluşturmada bulunabilmesi sayılabilir. Bu özelliklere sahip yüzey aktif maddesi sentezlenmesi amacıyla bu tez çalışması kapsamında florokarbon zinciri içeren yüzey aktif maddeleri üzerinde durulmuştur. Flor atomu, hidrojen atomundan daha polar olduğu için flor içeren yüzey aktif maddeleri hidrojen içeren benzerlerinden daha aktif ve daha düşük konsantrasyonlarda misel oluşturabilmektedir (Downer et al.,1999). Ayrıca florokarbon grubu içeren yüzey aktif maddeleri kimyasal olarak ortam koşullarına

dayanıklı, yüzey gerilimini düşürmede etkin, organik maddeler ile florokarbon gruplarını ortak çözebilme özelliğine de sahiptir (Krafft, 2001). Bunun yanı sıra florokarbonlu yüzey aktif maddelerinin sulu çözücülerle sınırlı ölçülerde karışmaları ve hidrokarbon bazlı yüzey aktif maddeleri ile karıştırıldığında faz ayrımı göstermeleri dezavantajlarıdır (Barrier et al., 2003). Florokarbon bazlı yüzey aktif maddelerinin kullanımını sınırlayan bu problemi gidermek için, hem florokarbon hem de hidrokarbon zinciri içeren (hibrit) yüzey aktif maddeleri sentezlenmiştir.

Hibrit yüzey aktif maddelerin sağladığı yeni özelliklerle beraber klasik yüzey aktif madde yapısına fonksiyonel gruplar eklenerek yeni yüzey aktif maddelerin sentezlenmesi de son yıllarda ilgi çeken diğer araştırma konularındandır. Sahip oldukları fonksiyonel gruplar nedeniyle yeni kimyasal ve biyolojik fonksiyonlar kazanan yüzey aktif maddelerin tasarımı da bu araştırmalara olan ilgiyi artırmıştır. Örneğin en temel halde seyreltik çözeltilerde yüzey aktif maddeler çeşitli kümeleşmeler oluştururlar veya hidrofobik maddeleri suda çözünür hale getirebilirler. Amfifilik moleküllerin yapısına ve diğer moleküllerle etkileşimine bağlı olarak oluşturduğu kümeleşmenin yapısı değişir. Biyolojik amfifiller düz (tabaka) şeklinde kümeleşmeler oluştururken, ticari olarak da kullanıma sahip yaygın yüzey aktif maddeleri miseller oluştururlar. Bu moleküllerin tasarımında yapılabilecek değişiklikler moleküllerin baş gruplarına foto aktif veya redoks aktif grupların yerleştirilmesiyle de mümkün olmaktadır. Redoks aktif grupların yerleştirildiği takdirde yüzey gerilimini azaltmaları, elektrokimyasal etkileşimleri tersinir olarak kontrol edilebilmektedir. Ferrosenin redoks aktif grup olarak kullanıldığı bir çalışmada oluşturulan yapı BFDMA' dır (bis (11-ferrocenyl(undecyl)dimethyl ammonium bromide)). BFDMA çift zincirli katyonik yapıda redoks aktif grup olarak ferrosen içeren bir yüzey aktif maddesidir. BFDMA ile yapılan çalışmada çift zincirden ve her iki ucunda da ferrosen grubunun bulunmasından dolayı k_{mc} değerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür (0,006mM). Bunun yanı sıra çalışmada redoks aktif grup yardımıyla yapıda ve çözünürleştirmede meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Yapıdaki ferrosen grubu yükseltgenmesiyle hidrofilitate azalmış ve kümeleşme basamağında değişiklik gözlenmiştir. Vezikül şeklinde kümeleşme oluşturan BFDMA' nın yükseltgenme sonucu daha küçük kümeleşmeler oluşturduğu ve bu şekilde vezikül içerisine alınarak çözündürülen maddelerin salınımını sağladığı gözlenmiştir (Yoshino, 2001).

Hibrit yapısına sahip bir başka molekül olan FerFHUB ile yapılan çalışmada yüzey gerilimini düşürmede etkin kmk değeri (klasik yüzey aktif maddelere oranla) düşük yüksek performanslı bir molekül sentezlenmiş ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Ferrosen grubunun elektrokimyasal oksidasyonu ile yüzey ve çözelti özelliklerinin tersinir olarak değiştirebildiği belirlenmiştir. Çalışılan yapının indirgenmiş formda tuza karşı duyarlılığı gözlenmezken, okside formunda tuza karşı duyarlı olduğu gözlenmiştir. Çalışmada ayrıca hibrit yapısından kaynaklı olarak büyük boyutlarda, vezikül şeklinde kümeleşmelerin oluşmasıdır. Bu çalışmadaki diğer bir önemli bulgu ise oluşan kümeleşmelerin düşük sıcaklıklarda bozunarak daha küçük kümeleşmelere dönüştüğü, yüksek sıcaklıklarda ise oksidasyon sonucu kümleşmelerin monomerlere indirgendir.

Sunulan çalışmanın amacı; çözelti ve yüzey özelliklerinin aktif olarak kontrol edilebilmesini sağlayan redoks aktif grup içeren aynı zamanda hibrit özelliği de olan yüzey aktif maddesinin sentezlenmesi, yüzey ve çözelti özelliklerinin incelenmesidir. Çalışmanın ilk kısmında yeni moleküllerden en iyi sonucun alınabilmesi amacıyla en uygun moleküler yapı belirlenmiş ve daha önce literatürde fazla çalışılmadığı gözlenen viyolojen grubu redoks aktif grup olarak yapıda bulunmasına karar verilmiştir. Viyolojen elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle biyolojik moleküllere elektron transferlerinde elektron alışverişinin olduğu sistemlerde kullanılmış ve elektrot yüzeylerine adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış bir moleküldür. Sahip olduğu +2, +1 ve 0 yük basamakları sayesinde redoks reaksiyonları ile yüzey ve çözelti özelliklerinde önemli değişimler gerçekleştireceği düşünülmüştür. Bu şekilde redoks aktif grup olarak viyolojenin bulunduğu hibrit yapısındaki molekülün değerli kimyasalların çözülmesi proseslerinde kullanılabileceği ve kritik misel konsantrasyonu (kmk) değerlerine daha düşük konsantrasyonlarına ulaşabileceği düşünülmüştür. Viyolojen grubunun redoks reaksiyonları sonucu moleküller arası güç dengesini etkilemesi, dolayısıyla sistemin çözelti ve yüzey özelliklerinde değişiklikler yaratması beklenmektedir. Redoks aktif grubun yapıda olması ile yüzey ve çözelti özelliklerinde meydana gelmesi beklenen bu değişikliklerin tersinir bir şekilde kontrol edilebileceği tahmin edilmektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen moleküllerin kümeleşme özellikleri incelenmiştir. Hibrit yapısı ve viyolojen grubu nedeniyle klasik yüzey aktif maddelerden daha büyük boyutlarda kümeleşmeler oluşturacağı düşünülmüştür.

Tez kapsamında; geniş sıcaklık aralıklarında çalışılabilen, k_{mk} ve yüzey gerilimi değerleri düşük, aktif olarak yüzey özelliklerinin kontrol edilebildiği, kümeleşme boyutları büyük ve sıcaklığa duyarlı bir yüzey aktif maddesi sentezlenerek karakterizasyonu yapılacaktır. Böylelikle yüksek performanslı ve birçok özelliğin aynı molekülde toplandığı, değişik bir redoks aktif grup içeren yüzey aktif madde sentezlenmesi amaçlanmıştır.

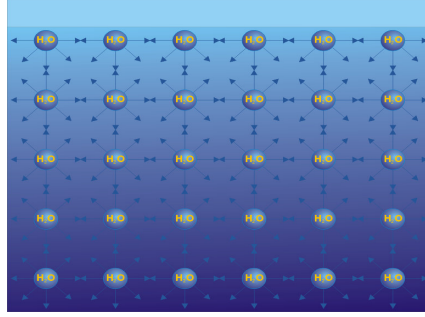
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Yüzey Gerilimi

Genel tanımıyla yüzey gerilimi sıvı ve buhar arasındaki sınırdaki bulunan yüzey enerjisidir. Yüzey gerilimi sıvı molekülleri arasındaki etkileşimden ve çeşitli moleküller arası kuvvetlerden kaynaklanır. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi sıvının içindeki her molekül komşu moleküller tarafından her yönden eşit kuvvete maruz kalır. Net kuvvet sıfır olurken, sıvının yüzeyinde; dış tarafta kuvveti dengeleyecek başka molekül yoktur. Yüzeydeki moleküllere iç tarafa doğru bir çekme kuvveti uygulanır, bu kuvvet sıkışmaya karşı olan dirençle dengelenir. Hava molekülleri tarafından yüzeydeki su moleküllerine bir çekme kuvveti uygulanır. Havanın yoğunluğu düşük olduğu için bu (sıvı molekülleri tarafından uygulanan kuvveti dengelemeyecek kadar küçüktür) yüzeyde net bir kuvvet oluşur.

Yüzey aktif madde maddeler en basit tanımı ile bir sıvının yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruktan oluşan yüzey aktif madde molekülleri, hava ile suyun birleştiği yerde yoğunlaşırlar. Suyun içinde iken bu moleküllerin hidrofobik kısımları hava kabarcığı tarafından çekilir ve hava kabarcığının etrafını sararlar. Suyun dışında ise bunun tersi olur.

Katılarda ve sıvılarda maddenin iç kısmındaki bir atom, komşu atomlar tarafından her yönden eşit bir kuvvetle çekilir. Böylece iç kısımdaki bir atoma tesir eden bütün kuvvetler dengede olur ve atomlar arası mesafe sabit kalır. Ancak bu durum maddenin yüzeyinde değişir. Yüzeydeki bir atoma içerideki atomlar tarafından uygulanan çekme kuvveti, yüzey üzerindeki gaz ortamın atomları tarafından dengelenemez. Bunun sonucunda yüzeydeki atomlarla içerideki komşu atomlar arasındaki mesafe azalır ve dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkar. Bu olaya yüzey gerilmesi adı verilir. Bu gerilme dengelenmemiş kuvvetlerin bileşkesine eşittir.



Şekil 2.1 Sıvı-hava sistemi

Yüzey aktif maddeler kimya sanayinin en çok yönlü ürünlerindendir; otomobillerimizde kullandığımız motor yağından, çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçlar ve temizlik ürünlerinin başında gelen deterjanlarda, köpük kırıcı ve oluşturucu olarak kullanım alanına sahiptirler. Son yıllarda yüzey aktif madde uygulamalarında genişleme görülmüştür.

Yüzey aktif madde bir sistemde düşük derişimlerde bulunduğunda sistemdeki yüzey/ara yüzeylere adsorplanarak yüzey/ara yüzey serbest enerjilerinde değişiklik oluşturma özelliğine sahiptir. Buradaki ara yüzey terimi birbirine karışmayan iki faz arasındaki sınırı, yüzey terimi ise diğer faz gaz ise (genellikle hava) diğer faz arasındaki sınırı belirtmektedir.

Yüzeyler arası serbest enerji bir yüzey oluşturmak için gereken minimum iş miktarıdır. Alan başına düşen yüzeyler arası serbest enerji iki faz arasındaki yüzey gerilimini bulmak için ölçtüğümüz değerdir. Yüzey gerilimi ise ara yüzeyde bir birim alan oluşturmak veya genişletmek için gerekli minimum iştir. Yani yüzey aktif maddeler düşük derişimlerde iken ara yüzeylerin bir kısmına veya tümüne adsorplanarak bu ara yüzeylerin genişlemesi için gerekli minimum iştir. Yüzey aktif maddeler genellikle ara yüzeylerin serbest enerjisini azaltma eğilimindedirler.

2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Genel Davranışı

Yüzeydeki moleküller üzerlerinde bulunan gaz molekülleri ile çevrili olduklarından ve daha az çekim kuvvetine maruz kaldıklarından içerideki moleküllerden daha

yüksek enerjilidirler. Dolayısıyla içindeki bir molekülü yüzeye getirmek için iş yapmak gerekir.

Yüzey aktif maddeler çözücüye karşı daha az ilgili olan hidrofobik ve çözücüye kuvvetli bir ilgisi olan hidrofilik grubun birleştiği amfifilik bir karaktere sahiptirler. Bu yapıya da amfifatik yapı denir. Yüzey aktif maddeler çözücüde çözündüklerinde hidrofobik grubun varlığı çözücü sıvı yapısında bozulmalara neden olarak sistemin serbest enerjisinde artış oluştururlar. Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerde yüzey aktif maddenin hidrofobik gruplarıyla suyun yapısının bozulması ve sonuçta serbest enerjide meydana gelen artış (yüzey aktif madde çözeltide tamamen çözüldüğünde) yüzey aktif molekülü yüzeye getirmenin su molekülünü yüzeye getirmek için gerekenden daha az enerji gerektirdiğini gösterir. Dolayısıyla yüzey aktif madde yüzeyde yoğunlaşır. Yüzey aktif madde varlığında yüzeye molekül getirmek daha az enerji gerektirdiğinden yüzeyde birim alan oluşturmak için gereken iş miktarı azalır. Diğer bir taraftan hidrofilik grubun varlığı yüzey aktif maddenin tamamen sudan ayrılıp ayrı bir faz oluşturmasını engeller. Bu nedenle yüzey aktif maddelerin amfifatik yapısı yüzey aktif maddenin sadece yüzeyde yoğunlaşması ve yüzey gerilimin düşmesine neden olmaz, molekülün sulu fazda hidrofilik grubun yer aldığı ve hidrofobik grubun sudan uzak kaldığı bir yapı oluşturmasına neden olur.

Hidrofobik grupların kimyasal yapıları çözücülere ve kullanım koşullarına göre değişebilir. Su gibi oldukça polar çözücülerde hidrofobik grup hidrokarbon florokarbon veya uygun uzunlukta siloksan zincirlerinden oluşabilir. Yine sulu çözeltilerde iyonik veya oldukça polar gruplar da hidrofobik grup gibi davranabilir. Sıcaklık ve kullanım koşulları oldukça değişken olduğundan yüzey aktivitesini istenen seviyede tutabilmek için hidrofobik ve hidrofilik gruplarda uygun değişiklikler yapmak gerekir. Hidrofobik gruplar genellikle uzun zincirli hidrokarbonlardan ve nadiren halojenli ve oksijenli hidrokarbon ve siloksan zincirlerinden, hidrofilik gruplar ise iyonik veya oldukça polar gruplardan oluşur. Hidrofilik grupların doğasına dayanarak yüzey aktif maddeler şöyle sınıflandırılabilir:

- Anyonik: Molekölün yüzey aktif kısmı negatif yüklüdür; $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (alkil benzen sulfonat)
- Katyonik: Yüzey aktif kısımda pozitif yüklü bir grup bulunur : $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$
- Zwitteriyonik: Hem pozitif yüklü hem negatif yüklü gruplar bir arada bulunur; $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
- Noniyonik: Belirli bir yükün bulunmadığı yüzey aktif maddelerdir. Hidrofilik olup olmaması fark etmeksizin yüzeye adsorplanabilirler. Yüzeyin yapısına göre yönlenirler. Polar gruplar hidrofobik kısımla hidrojen bağı yapabiliyorsa büyük olasılıkla yüzey aktif madde hidrofilik grubu yüzeye yönlenmiş olarak durur; yüzeyi daha hidrofobik yapar.

Hidrofobik grupların yapısındaki farklılıklar hidrofiliklere göre daha az bahsedilir. Genellikle uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşurlar. Bununla beraber aşağıdaki yapıları içerebilirler;

1. Düz zincirli, uzun alkil grupları (C_8 - C_{20})
2. Dallanmış zincirli, uzun alkil grupları (C_8 - C_{20})
3. Uzun zincirli (C_8 - C_{15}) alkil benzen artıkları
4. Alkil naftalin artıkları
5. Rozin türevleri
6. Yüksek moleküler ağırlıklı propilenoksit polimerleri
7. Uzun zincirli perfloroalkil grupları
8. Polislioksan grupları
9. Lignin türevleri

Hidrofobik grup yapısının genel etkileri;

a. Hidrofobik grubun uzunluğu

Hidrofobik grubun uzunluğunun artması sonucu;

- Yüzey aktif maddenin suda çözünürlüğü azalır ve organik çözücülerde çözünürlüğü artar.
- Ara yüzeylerde yüzey aktif madde daha sıkı (küçük yüzey alanı) kümeleşmeler oluşturur.

- Yüzey aktif maddenin yüzeye adsorplanma ve misel oluşturma eğilimi artar.
- Yüzey aktif maddenin kaynama noktası yükselir.
- Yüzey aktif maddenin duyarlılığı artar; örneğin iyonikse karşıt iyonlarla suda çökeltiler oluşturabilir.

b. Dallanmış yapıların olması, doygunluk

Hidrofobik grupta dallanmış yapıların olması, ya da doymamış yapıların bulunmasıyla;

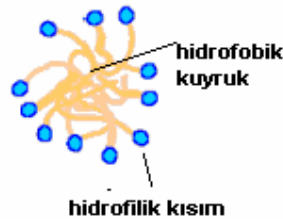
- Suda ve organik çözücülerdeki çözünürlüğü artar,
- Kaynama noktası düşer,
- Yüzeyde daha sıkı yapılar oluşturması sağlanır.

c. Perfloroalkil veya polislioksan grupları

Yüzey aktif madde yapısından bu gruplardan herhangi birinin bulunması sonucu yüzey gerilimindeki düşüş hidrokarbon zincirli yapılarda görülenden daha fazla olur.

2.2 Misel oluşumu

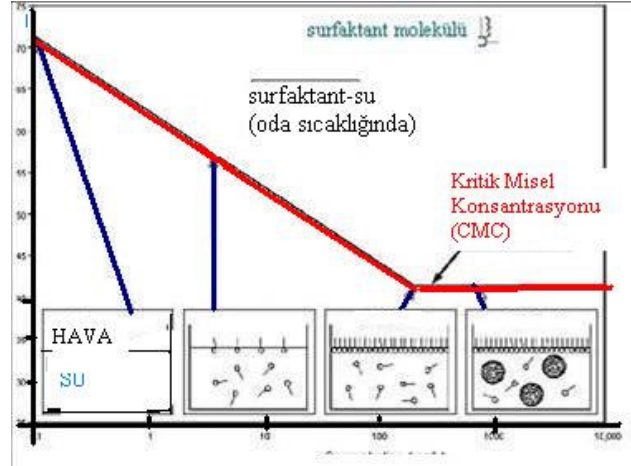
Suda ve diğer polar çözücülerde, yüzey aktif maddeler çözeltinin serbest enerjisini düşürmek için birleşirler. Bu süreç sulu fazla yüzey aktif maddenin hidrofobik fazını ayıran bir ara yüzey oluşumunu içerir. Bu hidrofobik kısımlar sulu çözücünden hidrofilik gruplarla ayrılan bir yağ nano damlası oluştururlar.



Şekil 2.2 Misel

Bir başka deyimle; yüzey aktif maddedeki hidrofobik kısımlar sulu fazdan uzaklaşma, hidrofilik kısımlar ise sulu faza yönelme eğilimindedirler. Bu nedenle yüzey aktif maddelerin molekülleri hidrofobik kısımla sulu fazın temasını engelleyecek şekilde çözelti içerisinde yerleşmeye çalışırlar. Bu şekilde misel adı verilen kümeleşmeler oluşur (Şekil 2.2). Ancak misel oluşumu belli bir yüzey aktif

madde konsantrasyonundan sonra meydana gelir. Yüzey aktif madde molekülleri artık yüzeyde adsorplanacak yer bulamadıkları için çözeltinin içine doğru ilerleyerek misel oluştururlar (Şekil 2.3). Bu Şekilde misel oluşumunun başladığı derişim *kritik misel konsantrasyonu* (KMK) olarak adlandırılır.



Şekil 2.3 Kritik misel konsantrasyonu

Kmk, yüzey aktif maddenin birçok fiziksel özelliğın derişime karşı grafiğindeki kırılma noktalarından net olarak görülebilen bir değerdir. Bu fiziksel özelliklere örnek olarak; yüzey gerilimi, bulanıklık, difüzyon, iletkenlik, ozmotik basınç, çözünürlük verilebilir.

Misellerin en bilindik tipi küresel miseller olmasına rağmen başka geometrilerde olmaları da mümkündür. Farklı geometrik yapılar ile ilgili Israelachvili, Mitchell ve Ninham tarafından geliştirilmiş bir teori bulunmaktadır. Bu teori hidrofobik grubun (kuyruk grubu) misel içinde kapladığı hacmi (V_H) hidrofobik grubun kuyruk uzunluğu (l_c) ve hidrofilik grubun misel-çözelti ara yüzeyinde kapladığı kesit alanı (a_0) içeren bir eşitlikle açıklanmaktadır.

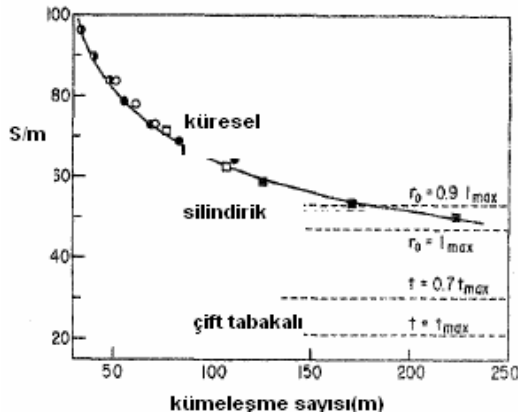
$$p = V_H / l_c a_0 \quad (2.1)$$

Bahsedilen terimlerle elde edilen bu eşitlik paketleme parametresini vermektedir (p) (Rosen, 1989). Paketleme parametresinin işaret ettiği misel Şekilleri aşağıdaki çizelge 2.1'de verilmiştir;

Çizelge 2.1 Paketlenme parametresine göre misel geometrileri

P	Miselin şekli
0,33	Küresel
1	Silindir
<1	Vezikül

Misellerin şekli ile boyutu arasındaki başka bir bağıntı da Tanford tarafından geliştirilmiştir. Tanford tarafından geliştirilen teoride toplam yüzey alanındaki artış (S) ile kümeleşme sayısı (m) sayesinde şekil hakkında tahmin yürütülebilir (Şekil 2.4). Bunun için aşağıda verilen grafikte 12 karbon içerikli tek hidrokarbon zinciri içeren ve baş grupları arasında 2 Å boşluk içeren bir yapı için kümeleşmenin sayısına göre misel şekilleri gösterilmiştir (Tanford, 1972).



Şekil 2.4 Misel geometrileriyle kümeleşme sayısının bağlantısı

2.3.1 Misel oluşumunu etkileyen faktörler

- Sıcaklık
- pH
- Elektrolit
- Katkı maddeleri

Aynı baş grubuna sahip olanlar için kmk artan alkil zinciriyle azalır.

1. Nötr yüzey aktif maddelerin kmk değerleri iyonik olanlardan daha azdır.
2. İyonik yüzey aktif maddelerin kmk değerleri artan tuz derişimleriyle azalır.
3. Aynı baş gruba ve aynı alkil zinciri uzunluğuna sahip yüzey aktif maddelerde kmk etilen oksit gruplarının artmasıyla artar.
4. Anyonik- katyonik yüzey aktif madde karışımları için, kmk yüzey aktif maddelerin saf bileşenlerine oranla daha düşüktür. Dallanma veya çift bağ sayısının artması, alkil zincirindeki polar grupların artması genellikle kmk' yı artırır.
5. Benzen halkasının eklenmesi yaklaşık 3.5 karbon eklenmesine eşit bir etki gösterir.
6. Alkil zincirindeki hidrojenlerle florinin yer değıştirmesi başlangıçta kmk' yı artırırken florin doyunluğa giderken dikkat çekici bir düşüşe sebep olur (Hunter, 1993).

2.4 Hidrofil-Lipofil Denge

Hidrofilik liyofilik dengesi [*hydrophilic-lyophilic balance* (HLB)] bir yüzey aktif madde için polar ve apolar ortamlar arasındaki dağılımını gösterir (Griffin, 1949). HLB sayısı 0–40 arasındaysa yüzey aktif madde kabul edilmesi, yarı deneysel olarak emülsiyon verilerinden bulunmuştur. Bu teoriye göre HLB sayısının 40 yakın olması güçlü hidrofobikliği, 1' e yakın olması ise güçlü liyofilikliği gösterir.

HLB polar ve apolar grupların karakteristiğine göre (örneğin alkil zincirinin uzunluğu, baş grup yapısı) değışir. Hidrokarbon zincir uzunluğunun artması HLB değerini düşüren bir etkidir. Bu teoriden sonra Davies ve Rideal yapıya katılan fonksiyonel grupların da eklenmesi gerektiğinden yeni bir eşitlik önermiştir.

$$HLB=7+\sum(\text{Hidrofilik grup değerleri}) - \sum(\text{Hidrofobik grup değerleri}) \quad (2.2)$$

HLB değerlerine bakarak yüzey maddelerin kullanılacağı alanda görülebilir. Çizelge 2.2'de bu ifadeyi açıklayan bir tablo verilmiştir;

Çizelge 2.2 HLB değerleri ve bu değerlere sahip yüzey aktif maddelerin kullanıldığı prosesler (Lange,1999)

HLB	KULLANIM ALANLARI
4–6	Yağda su emülsiyonları
7–9	Islatma ajanları
8–18	Suda yağ emülsiyonları
13–15	Deterjanlar
15–18	Çözündürme

2.5 Yüzey Aktif Molekülün Yüzeye Adsorpsiyonu

Yüzey aktif maddesinin yüzeye transferi ile bağlantılı olarak ΔG serbest enerji değişimi; moleküldeki çeşitli grupların yüzeye transferinden kaynaklanan bireysel serbest enerji değişimleri göz önüne alınarak hesaplanır (Aydoğan, 1999). Bu durumda toplam serbest enerji , sistemdeki tüm serbest enerjilerin toplamına eşit olur. Böylece yüzeye adsorplanan yüzey aktif maddesinin verimi, yüzey aktif molekülündeki çeşitli yapısal gruplarla bağlantılı olarak incelenebilmektedir. Adsorpsiyon etkisi ise yüzey aktif molekülünün bulunduğu ara yüzey alanı ile bağlantılıdır.

Moleküler düzeyde Gibbs serbest enerjisini incelemek için geliştirilmiş moleküler termodinamik yaklaşım kullanan modellerden faydalanılabilir (Aydoğan, 1999). Bu modele göre Gibbs serbest enerji denklemi şöyledir;

$$g_{\text{monolayer}} = g_{\text{el}} + g_{\text{konf.}} + g_{\text{hf}} + g_{\text{knt}} + g_{\text{bg}} \quad (2.4)$$

Gibbs serbest enerjisine elektrostatik katkı (g_{el}) küme fazdan bulunan bir yükü (baş grubu) çözelti yüzeyine getirmek için yapılan iş olarak tanımlanır. Bu elektrostatik katkı aşağıda eşitlikte verildiği Şekilde hesaplanabilir:

$$g_{el} = e\Psi_0 + a_{yük}\gamma_{el} \quad (2.5)$$

Bu denklemde e elektronun yükü, Ψ_0 yüzey potansiyeli, $a_{yük}$ yük başına düşen alan, γ_{el} yüzey gerilimine elektrostatik katkıdır. Bu eşitlikteki ilk terim Ψ_0 yüzey potansiyeline sahip ara yüzeye yüklü baş grubu getirmek için yapılan iş, ikinci terim ise yük başına düşen alanı sabit tutmak amacıyla yüzeyi genişletmek için gerekli olan iş olarak özetlenmektedir (Aydoğan, 1999).

Hidrokarbon zincirinin alkandan hava sıvı ara yüzeyine transferi ,zincirin konfigürasyon serbest enerjisinde ($g_{konf.}$) değişime neden olur. Çünkü hidrokarbon zincirinin bir veya her iki ucu sulu faza baş grupları ile bağlıdır ve ayrıca hidrokarbon zincirinin konfigürasyonu ara fazdaki komşu moleküller tarafından sınırlandırılmaktadır. Literatürde konfigürasyon terimi Flory' nin “ izole hal modeli” kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yapılan çalışmaların deneysel verilerle karşılaştırıldığında gerçeğe yakın sonuçlar verdiği gösterilmiştir (Blankhshtein, 1995).

Yüzey aktif maddesinin Gibbs monolayer oluşumunu yönlendiren hidrofobik sürücü kuvveti, alkanların sudaki çözünürlük ölçümleri kullanılarak tahmin edilmektedir. Bu ölçümlerde yığın sulu fazdan yığın hidrokarbon faza metilen grubunun serbest enerji transferi yaklaşık $-1,5$ kT olarak belirlenmiştir (Aydoğan ,1999). Bu enerji adsorpsiyon için itici güç olarak nitelendirir. Hidrofobik serbest enerjideki artış kmk değerinde düşmeye sebep olmaktadır (Tanford, 1980).

Kontak serbest enerjisi (g_{kont}) yüzey aktif maddelerinin yüzeye adsorpsiyonu sonucu oluşan hidrokarbon –su ara yüzeyi ilgili olan bir serbest enerjidir.

$$g_{kont} = a.(\gamma_{HC/su} + \gamma_{HC/hava}) \quad (2.6)$$

$\gamma_{HC/su}$ ve $\gamma_{HC/hava}$ terimleri hidrokarbon-su ve hidrokarbon –hava arasındaki yüzey gerilimleridir. Denklem 2.6 ile ifade edilir. Bu yaklaşım sadece yoğunlaşmış yüzey fazı için kullanılmaktadır (Tanford, 1980).

Yüzey aktif maddesinin baş grubunun varlığı ise hidrokarbon bakımından zengin bölge ile altındaki sulu faz arasındaki temas alanı düşürmektedir (Aydoğan, 1999).

2.6 Gibbs Adsorpsiyon Denklemi

Bir sıvı fazdaki yüzey aktif madde denge konsantrasyonuna karşı yüzey gerilim grafiği ile ara yüzeydeki adsorpsiyonu belirlenmektedir. Ara yüzeyin birim alanı başına düşen adsorplanmış yüzey aktif madde miktarı Gibbs adsorpsiyon denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

Gibbs adsorpsiyon denkleminin genel şekli ;

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{sabit sıcaklıkta}) \quad (2.7)$$

$d\gamma$ yüzey gerilimindeki değişimi, Γ_i (mol/alan) her bir molekülün yüzey aşırı (excess) konsantrasyonu, $d\mu_i$ ise her bir molekülün kimyasal potansiyelindeki değişimdir.

Ara yüzey ile sıvı (yığın) fazda konsantrasyonlarının dengede olduğu durumda kimyasal potansiyel denklem 2.8 ile ifade edilir.

$$d\mu_i = RT(\ln a_i) \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte a_i sıvı fazdaki her molekülün aktivitesi, R gaz sabiti, T , mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Yüzey aktif madde sistemleri kullanıldığında genellikle cm^2 'nin altındaki değerlerde aktivite katsayısı 1 olarak alınabilir. Böylece Gibbs adsorpsiyon denklemi;

$$\Gamma = - \frac{1}{mRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) \quad (2.9)$$

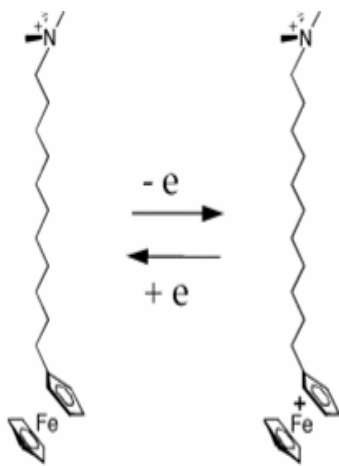
olarak düzenlenebilir. Bu denklemdeki m ortamın iyonikliği ile ilgili olan bir sabittir ve iyonik yüzey aktif maddeleri için değeri 1 ile 2 arasında değişmektedir. Gibbs adsorpsiyon denkleminde yararlanılarak yüzey aşırı konsantrasyonunun ve dolayısıyla yüzey aktif maddesinin yüzeyde kapladığı alan hesaplanabilmektedir.

2.7 Fonksiyonel Yüzey Aktif Maddeler

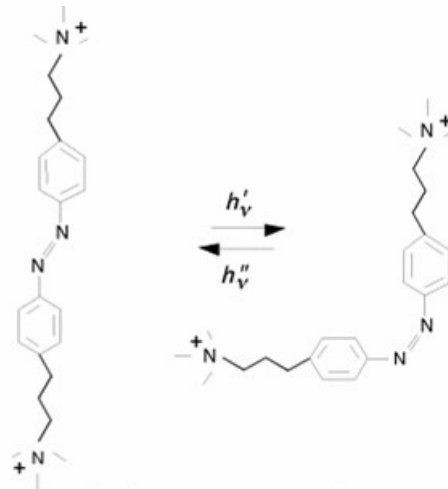
Yüzey aktif maddelerin biyoteknoloji ve mikro ölçekli süreçlerde (örneğin mikro ölçekli ayırımalar) kullanım alanlarının genişlemesi bu alanda kullanılan Yüzey aktif maddelerin da çeşitlenmesini gerektirmiştir. Bu alanlarda kullanılan Yüzey aktif maddelerin çeşitlenmesi fonksiyonel grupların kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Fiziksel, biyolojik fonksiyon içeren bu yüzey aktif maddeleri en genel anlamda şu Şekilde sınıflandırılabilir;

- Kimyasal reaktif yüzey aktif maddeler: Belirli kimyasal koşullarda değişiklik oluşturan yüzey aktif maddelerdir.
- Biyolojik fonksiyonlu yüzey aktif maddeler: Klasik yüzey aktif madde yapısına biyolojik fonksiyon içeren (örneğin peptid temelli moleküller) grupların eklenmesiyle oluşturulan yüzey aktif maddelerdir.
- Foto aktif yüzey aktif maddeler: Işık etkisiyle yapıda değişikliğin gözlenebildiği yüzey aktif maddelerdir.
- Redoks aktif yüzey aktif maddeler: Redoks basamağına göre ara yüzeylerde ve moleküler yapıda değişikliğin gözlenebildiği yüzey aktif maddelerdir.

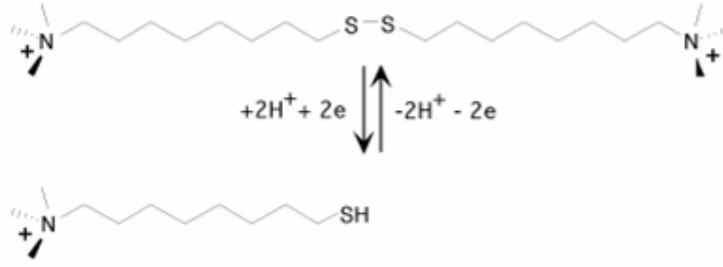
Şekil 2.5' te bu yapılara örnekler verilmiştir;



(a) Elektro aktif yüzey aktif madde



(b) Foto aktif yüzey aktif madde



c) Kimyasal reaktif yüzey aktif maddeler

Şekil 2.5 Fonksiyonel yüzey aktif maddeleri; a) Elektro aktif, b) Foto aktif, c) Kimyasal reaktif yüzey aktif maddeler

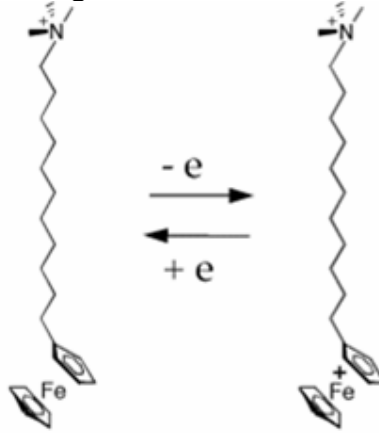
Yüzeylerin fizikokimyasal özelliklerinin aktif kontrolünün sağlanabilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Işığa duyarlı ve redoks tepkimelerinde duyarlı yüzey aktif maddelerin saniyeler içerisinde yüzeylerde büyük (>20 mN) ve tersinir değişiklikler oluşturabildiği gözlenmiştir. 1800 lerde Lippman tarafından çalışılan sıvı elektrolit-civa çözeltisiyle yüzeyin elektriksel olarak ıslanması/kaplanması bu çalışmaların kökenini oluşturur.

Klasik yüzey aktif madde yapısının redoks aktif bir molekülle modifikasyonu sonucu oluşan redoks aktif yüzey aktif maddeler özellikle biyolojik sistemlerde elektrokimyasal reaksiyonları gözlemlmek amacıyla kullanılmaktadır. Redoks aktif yüzey aktif maddelerin en önemli getirilerinden biri dış bir etki yardımıyla kontrol edilebilir özelliklere sahip olmalarıdır. Redoks aktif yüzey aktif maddeler sahip oldukları redoks aktif grupların yükseltgenme basamağına göre değişim gösterebilmektedir.

Redoks aktif yüzey aktif maddelerde bazen bir redoks formu çözünür haldeyken bir diğer basamak çözünmeyerek yapıya tutunabilir ve bu şekilde farklı mikro çevreler oluşturabilir. Farklı mikro çevrelerin oluşması membran yapılarında istenilen özelliklerden biridir ve geçirgenlik bu şekilde seçici hale getirilebilir. Redoks aktif yüzey aktif maddeler sayesinde normal yüzey aktif maddelerde da oldukça fonksiyonel etkiler gösteren farklı kümeleşmeler daha avantajlı bir duruma gelmiştir. Saji ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda misel oluşumu ve bozunum miselsi elektroliz yöntemiyle gözlenmiştir. Çalışmalarında ferrosen grubu ile modifiye edilen yüzey aktif madde kullanılmıştır ve ferrosen grubunun elektrot

yüzeyinde indirgenmesi sonucu elektrot yüzeyindeki yüzey aktif madde misellerinin hidrofilitesi (suya ilgisi) artarak yüzey aktif madde monomerlerine ayrıldıkları gözlenmiştir. Bu yöntemle ince ve homojen organik filmlerin oluşturulması da söz konusudur ve önemli bir çalışma alanıdır. Ferrosen' den farklı ve önceki çalışmalara zıt bir çalışmada azobenzen ile modifiye edilmiş yüzey aktif madde ile yapılmıştır.

Ferrosen grubunu içeren çalışmalara örnek olarak FTMA
(Fc(CH₂)₁₁N⁺(CH₃)₃Br) verilebilir. Şekil 2.6' dan da görüldüğü gibi FTMA redoks aktif grup olarak ferrosen içeren, katyonik bir yüzey aktif maddedir. Bu molekülle yapılan çalışmada 10 mM dan düşük derişimlerde moleküllerin yükseltgenmesiyle yüzey geriliminde artış gözlenmiştir. 0.1 mM da bu değişim maksimum değerine (22 mN/m) ulaşmıştır. Yüzey gerilimindeki bu değişikliğin nedenleri araştırılmış ve (+) yüklü olmasının yanı sıra, indirgenmiş yüzey aktif maddenin yüzey gerilimini azaltmasının sadece elektrostatik etkileşimden kaynaklanmadığı, fakat yüzey aktif maddenin paketlenme (packing) parametresini etkileyerek, yüzeyde döngüsel bir konfigürasyonda bulunmasına da etki ettiği gözlenmiştir. Yükseltgenmeyle yüzey geriliminde görülen artış çözelti yüzeyinden yüzey aktif madde moleküllerinin ayrılmasına bağlıdır.

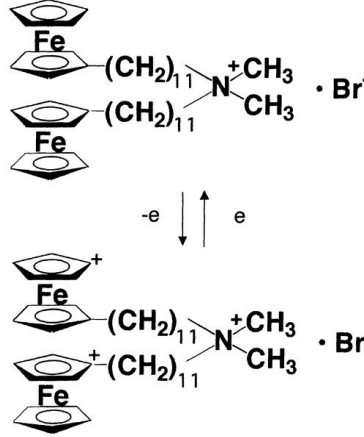


Şekil 2.6 FTMA molekülü

10 mM' dan düşük derişimlerde yüzey geriliminde artış gözlenmesinin aksine daha yüksek derişimlerde yükseltgenme sonucu yüzey aktif madde moleküllerinin çözelti yüzeyine yönlendiği ve yüzey geriliminin düşürdüğü gözlenmiştir (Roslee, Abbott, 2000).

Ferrosenin redoks aktif grup olarak kullanıldığı bir diğer çalışma da oluşturulan yapı BFDMA bis (11-ferrocenyl(undecyl)dimethyl ammonium bromide)' dir. Şekil 2.7' de görüldüğü gibi BFDMA çift zincirli katyonik yapıda ferrosen modifiyeli bir yüzey aktif maddedir. BFDMA ile yapılan çalışmada çift zincirden ve her iki ucunda da ferrosen grubunun bulunmasından dolayı kmk değerinin (0,006mM) oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bunun yanı

sıra çalışmada redoks aktif grup yardımıyla yapıda ve çözünürleştirmede meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Yapıdaki ferrosen grubu yükseltgenmesiyle hidrofilité azalmış ve kümeleşme basamağında değişiklik gözlenmiştir. Vezikül şeklinde kümeleşme oluşturan BFDMA' nın yükseltgenme sonucu daha küçük kümeleşmeler oluşturduğu ve bu şekilde vezikül içerisine alınarak çözündürülen maddelerin salınımını sağladığı gözlenmiştir (Yoshino, 2001).



Şekil 2.7 BFDMA 'nın molekül yapısı

Ferrosen modifiyeli noniyonik bir yüzey aktif madde olan 11-ferrocenylundecyl polioksietilen eter (FPEG) ile de çözündürmenin elektrokimyasal olarak kontrolü üzerine çalışma yapılmıştır. Redoks aktif grubun kmk ve çözünürleştirmede denge sabiti üzerine etkisi incelenmiştir. Ferrosen grubunun yükseltgenmesiyle kmk değerinin $6 \cdot 10^{-6}$ dan $5 \cdot 10^{-5}$ ' e arttığı ve tekrar indirgemedde kmk değerinin azaldığı gözlenmiştir. Denge sabiti üzerine yapılan çalışmada ise yükseltgenme sonucu denge sabitinin azaldığı, tekrar indirgeme durumunda ise yükseldiği gözlenmiştir (Yoshino, 2001).

Redoks aktif gruplarla yapılan çalışmalara bir başka örnek ise antakinonla yapılan çalışmalardır. Antrakınon ve türevleri karışık davranış eğilimleri nedeniyle birçok uygulamada yer almış ve özellikle elektrokimyasal olarak çalışılmış bir konudur. Yapılmış birçok çalışmaya rağmen antrakınon grubuna bağlı redoks aktif gruplarla oluşturduğu yüzey aktif maddeler ve çözelti davranışları fazla incelenmemiştir. Suzuki ve Saji antrakınon' u elektro aktif olarak değerlendiren ilk gruptur. Susan ve ark.'larının yaptığı çalışmada redoks aktif grup olarak antrakınonun bulunduğu iki yeni noniyonik yüzey aktif madde sentezlenmiş ve moleküler karakteristikleri yüzey aktiviteleri, miselleşme özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen moleküller ACPEG(α -Anthraquinoyloxyloxyhexyl- ω -hydroxy-oligo (etilenoksit))ve APEG (α -Anthraquinoyl - ω -hydroxy-oligo (etilenoksit))' tir. ACPEG 'de redoks aktif grup olarak antrakınon

ve hidrofobik grup olarak 6 metilen grubu bulunurken, APEG de antrakinonun hem redoks aktif grup hem de hidrofobik grup olarak bulunması moleküllerin özelliklerinde farklılık oluşturmuştur. ACPEG için 0.02 mM da kritik misel derişimine ulaşırken APEG' de kritik misel değerine ulaşılabilmesi hidrofobisitenin yetersiz oluşundan kaynaklanmaktadır. Hidrofobisitenin yetersiz oluşu aynı zamanda miselleşmeyi de etkilediğinden yapılan çalışmada ACPEG büyük boyutlarda ve farklı şekillerde (küresel ve çubuk şeklinde) kümeleşmeler oluşturduğu buna karşın APEG' in daha küçük kümeleşmeler oluşturduğu gözlenmiştir. Her iki yapıda da redoks aktivitesi ve 2 basamaklı redoks reaksiyonlarının olduğu sulu ve organik ortamlarda yapılan çalışmalarla görülmüştür (Susan, 1999).

Antrakinonla yapılan bir diğer çalışmada ise pH etkisi incelenmiştir. Antrakinon içeren yüzey aktif maddeler sadece derişime bağılı olarak elektrokimyasal olarak değışiklikler gözlenmemekte aynı zamanda pH la'da yüzey aktivitesinde ve buna bağılı olarak kümeleşme boyutunda fark ve elektrokimyasal davranışlarında farklılık olabilmektedir. ACPEG ve APEG' in redoks potansiyellerinin pH' a sıkı bir bağımlılığın yanı sıra bunun kmk ve kümeleşme boyutuna bir etkisi olmadığı gözlenmiştir (Susan, 2000).

Redoks aktif grup olarak elektrokimyasal olarak iyi incelenebilmeleri ve geniş uygulama alanı nedeniyle tercih edilen bir başka grup da viyolojendir. Genel olarak 4,4 bipiridin tuzları olarak adlandırılabilen viyolojen adını redoks basamağı sonuncu dönüştükleri renk olan violet (menekşe moru)' tan almışlardır. Viyolojen birbirini takip eden iki indirgeme basamağına sahiptir. İlk basamak (V^{+2} den V^0) oldukça tersinir olup, belli bölgelerde birikmesi sonucu yüksek derişimlerde dimerleşebilir. Bununla beraber ikinci basamak (V^{+1} den V^0) V^0 formunun suda daha az çözünür olmasına da bağılı olarak daha az tersinirdir.

Yüzey aktif viyolojenlerin çok moleküllü kümeleşmeleri ilgi çeken bir başka konudur. Foto elektrokimyasal çalışmalarda, elektro katalizde kullanılabilecek gösterge cihazlarına uyumlu miseller gibi fonksiyonel elektrotlar oluşturabilirler.

Enzimler ve organik moleküllerin yapısında elektro aktiflik olmadığından medyatörler kullanılarak indirgenebiliyorlar. Bu amaçla yapılan bir çalışmada metil viyolojen kullanılmış ve metil viyolojenin indirgenmiş formunun redoks rejeneratörü olarak kullanılabildiği gözlenmiştir (Solis,2000).

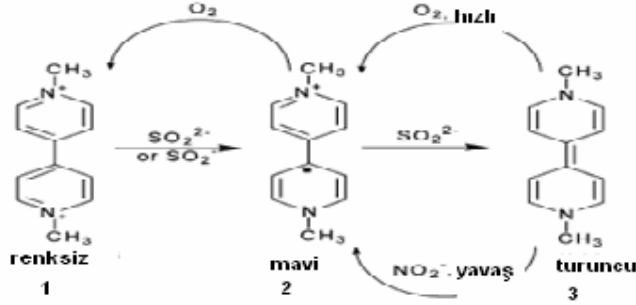
Kimyasal modifiyeli sistemlerde hidrofilik ve hidrofobik özelliklerin fotokimyasal ve elektrokimyasal kontrolü çalışılmış bir alandır. Hidrofilik ve hidrofobik özelliklerin kontrol edilebilmesiyle yüzeydeki yapıların düzenlenmesi, yüzeylerin ıslatılması çözücülerin mekanik pompaya benzer bir sistemle aktarılması mümkündür. Yüzey aktif maddelerin bu kontrolü sağlayabilecek kümeleşmeler oluşturabilmesi yüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi açısından önemlidir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada uzun tiol zincirleriyle birleştirilmiş bipiridin birimleri içeren fonksiyonel altın elektrot yüzeyinde elektrokimyasal incelemeler yapılmıştır. Viyolojen moleküllerinin tabaka oluşturduğu ve yüzeyin moleküler bir kol gibi hareket ettiği gözlenmiştir. Yükseltgenmiş basmakta bipiridin dikatyonu pozitif elektrot yüzeyinden ayrılırken, indirgenmiş forma yüzeye yaklaşarak hidrofobik bir yüzey oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu sürecin tekrar edilebilir, tersinir olduğu da belirlenmiştir.

Viyolojenin incelemesinde kullanılan bir başka yöntem de elektrot yüzeylerinde Langmuir-Blodgett metoduna göre filmler oluşturmaktır. Bu yöntemle farklı uzunluktaki simetrik viyolojenin incelendiği bir çalışmada hidrokarbon zincir uzunluğunun film tabakasının kararlılığı üzerinde etkisi incelenmiştir. Tek alkil zincirli viyolojenin saf su üzerinde kararlı bir yapı oluşturmadığı fakat ortamda karışıt iyon ve polimer bulunması durumunda kolaylıkla kararlı bir yapı olduğu gözlenmiştir (Qian, 2000).

1,1'-Dimetil-4,4 bipiridinyum diklorid yani metil viyolojen(MV^{2+}) viyolojenin önemli türevlerindendir. MV^{2+} nin kimyasal olarak susuz ortamda indirgenmesinin asetonitril çözeltisi içerisinde magnezyum metali ile veya tetrahidrofuran çözeltisi içerisinde sodyum metali ile mümkün olduğu görülmüştür. İki yöntemle de elde edilen redoks ürünü aynı olmaktadır. Ayrıca optik spektrumlarının da benzer olduğu görülmüştür (Mohammad, 1987).

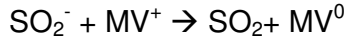
Sulu ortamlarda MV^{2+} nin indirgenebilmesi üzerine yapılan bir başka çalışmada ise indirgeyici olarak SO_2^- kullanılmıştır. SO_2^- metil viyolojeni indirgeyip koyu mavi renkli katyon radikaline dönüştürdüğü gözlenmiştir (MV^+). Daha sonraki basamağın indirgenmesi için ise thioüreadioksit kullanılmış ve başarılı olduğu

çözeltinin turuncu renkli nötr MV çözeltisi haline dönüştüğü gözlenmiştir. Yapılan deneyler UV-vis spektrometreyle ölçülerek kontrol edilmiştir (Şekil 2.9). Şekil 2.8' de MV^{2+} nin olabilecek redoks reaksiyonları ve indirgeyicilerle tepkimeleri görülmektedir.

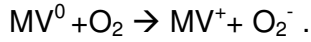


Şekil 2.8 Viyolojenin indirgenmesi sonucu görülen renk değişimi

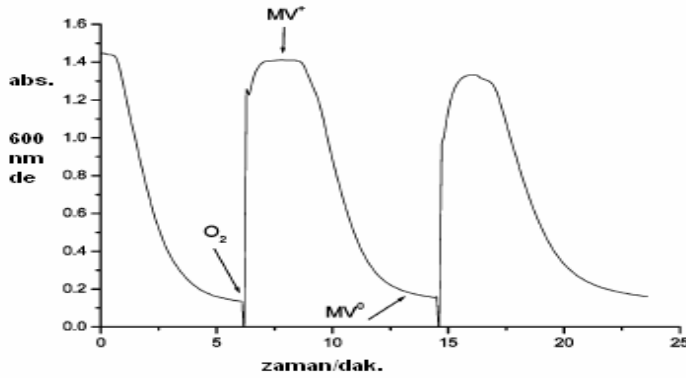
Burada görülebilecek reaksiyonlar metil viyolojenin SO_2^- ile indirgenebildiği;



ve oksijenin sisteme dâhil olması durumunda yükseltgenmenin söz konusu olduğudur;



Ayrıca bu tepkimelerin döngüsel olarak uygulanabildiği de gözlenmiştir.

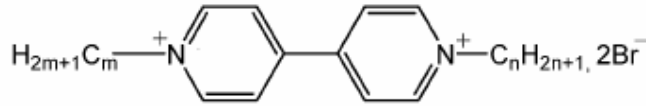


Şekil 2.9 MV ile yapılan absorban çalışması

Ortamda indirgeyicilerin aşırı bulunmasıyla yükseltgenme reaksiyonu önlenebilmektedir. Çeşitli çalışmalarda metil viyolojene ait absorpsiyon frekansları verilmiştir (Makarov, Eldik, 2002).

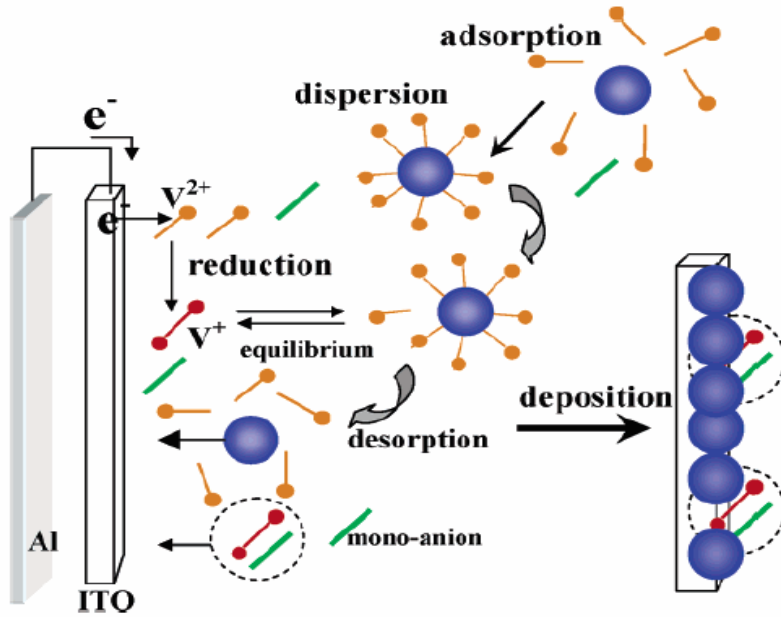
Viyolojenin kimyasal indirgenmesinin yanı sıra elektrokimyasal indirgemesine yönelik çalışmalar da mevcuttur. Elektrokimyasal indirgeme çalışmalarında deney koşullarına göre ilk basamağında pik yarılmasının görülmesi söz konusu olmuştur. Bu durumun oluşan viyolojenin tümüyle indirgenmesi veya indirgenmiş ve nötr haldeki molekülleriyle etkileşiminden kaynaklı olması mümkündür (Royo, 1998).

Elektrokimyasal ya da kimyasal yolla indirgenebilen viyolojen grubun kullanıldığı çalışmalara örnek olarak organik ince filmlerin oluşturmasını içeren ASV molekülünün kullanıldığı çalışma verilebilir. ASV molekülünün yapısı Şekil 2.10' da verilmiştir;



Şekil 2.10 yüzey aktif ASV maddesinin moleküler yapısı

Organik filmlerin oluşumu redoks aktif grup içeren yüzey aktif maddelerin oksitlenmesine veya indirgenmesine bağlı olarak organik partiküllerin dispersiyonu ile mümkün olmaktadır. Azobenzen ve ferrosen gruplarının oksitlenme ve indirgenmeye bağlı olarak yüzey aktif madde özelliklerinin azalmasına karşın viyolojen grubunun indirgeme durumunda elektriksel yükünün azalması nedeniyle hidrofilik karakterinin azaldığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmada CuPc (copper phthalocyanine) partikülleri viyolojen yüzey aktif maddesine adsorbe olması sağlanmıştır. pH 2,5–5 arasında tampon çözeltileri kullanılmıştır. Viyolojen çözeltileri içerisine daldırılan ito (indium tin oxide) substratı yüzeyinde viyolojenlerin indirgenmesiyle CuPc partikülleri desorbe olarak organik film oluşumunu sağlanmıştır.

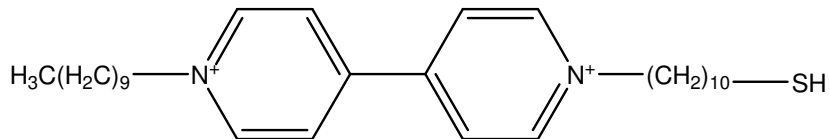


Şekil 2.11 Yüzey aktif viyolojen kullanılarak organik film oluşturma mekanizması

Şekil 2.11' de yüzey aktif viyolojenin redoks basamaklarından yararlanılarak organik film oluşturmak için önerilen mekanizma bulunmaktadır.

Yapılan çalışmada organik film oluşumunun istenen seviyede olduğu ve viyolojen grubunun adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliğinin Ph' tan etkilenmediği gözlenmiştir (Saji,2006).

Viyolojenler ile oluşturulan monolayer (tek tabakalı) yapıların elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bir diğer çalışmada iyonik etkileşimlerin önemi vurgulanmıştır. Çalışmada incelenen maddenin moleküler yapısı Şekil 2.12' de verilmiştir.



Şekil 2.12 C10VC10SH maddesinin moleküler yapısı

Şekil 2.12' den de görüldüğü gibi uzun alkil zinciri ve sonunda tiol grubu bulunan yapı EQCM yöntemiyle incelenmiştir. NaCl, NaClO₄ elektrolit çözeltileriyle incelenen viyolojen molekülünün döngüsel voltametre çalışmalarında indirgenme basamaklarında dallanma gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da döngüsel voltametre çalışmalarında kullanılan elektrolit çözeltisinin anyonunun önemli bir etkisi olduğu söylenmiştir. Katyonik viyolojen monolayer (tek tabakalı) ları ile anyonlar arasında iyon paylaşımı şeklinde bir etkileşimin olduğu ve bu etkileşimin de döngüsel voltametre sonuçlarını etkilediği belirtilmiştir (Buttry, 1990).

Hidrokarbon tabakasının kalınlığının viyolojenlerin elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla farklı zincir uzunluklarındaki simetrik viyolojenler (C_nV, n=12–18) Langmuir-Blodgett metoduyla ito (indium tin oksit) üzerinde film oluşturularak incelenmiştir. Zincir uzunluğu açısından oluşturulan monolayerların elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde 12' den daha az hidrokarbon içeren viyolojenlerin kararlı bir yüzey oluşturamadıkları gözlenmiştir. Fakat aynı zamanda artan hidrokarbon sayısı ile oluşan film kalınlığı artarak viyolojenlerin baş grupları arasındaki etkileşimleri azalttığından elektrokimyasal özellikleri olumsuz etkilediği görülmüştür.

2.8 Hibrit Yüzey Aktif Maddeler

Florlu amfifilikler hidrojen içeren benzerlerine göre yüzey gerilimini düşürmek ve kmk değişimi anlamında daha yüzey aktif ve daha hidrofobiktirler. Florokarbonlar yığın flor atomu içerdiklerinden daha katı bir yapıya sahiptirler. Bu da florlu amfifillerin oluşturdukları kümeleşmelerin daha az kavisli/eğimli olmasına, dolayısıyla daha geniş moleküler hacme sahip olmalarına neden olmaktadır. Ayrıca florlu amfifilikler bahsedilen özellikleri nedeniyle tek zincirli bir yapı halinde bulunsalar dahi çift katmanlı veya vezikül şeklinde kümeleşmeler oluşturabilirler ki bu tek zincirli hidrojenli amfifiller için elverişsiz bir durumdur. Günümüze kadarki çalışmalarda dimerik veya hibrit yapıda, anyonik, katyonik ve polimerik gruplarla çalışılarak birçok florlu amfifilik yapı elde edilmiştir. Genel olarak bu çalışmalarda florlanmanın %100 olmadığı, hidrojen atomlarının tümünün flor atomlarıyla yer değiştirmedeği gözlenmiştir. Eastoe ve ark. kısmen veya tamamen florlanmış

olmanın ara yüzey özelliklerine ve kmk üzerine etkilerini incelemiş ve uç grubun bu özellikleri belirlediği görülmüştür (Moroi, 2005).

Florlu amfifillerin diğer özellikleri arasında biyolojik olarak inert olmaları, ısısal ve kimyasal kararlılıkları ve yüksek gaz kapasiteleri sayılabilir. Son zamanlarda oksijen transferinde (kanın içerisinde) uygunlukları nedeniyle de ilaç taşıyıcı olarak tıbben ve eczacılık sahalarında yerini almıştır.

Endüstride kullanmak amacıyla ürün geliştirmek için özellikle yüzey aktif maddeler üzerinde sürekli formülizasyon çalışmaları yapılmakta ve yeni tür yüzey aktif maddeler sentezlenmesine çalışılmaktadır. Yeni ve üstün özelliklere sahip yüzey aktif maddelere örnek olarak hibrit yüzey aktif maddeler verilebilir. Çift zincirli yüzey aktif maddelerinde bir grubu sayılabilecek hibrit yüzey aktif maddeler aynı molekül yapısı içerisinde hem florokarbon hem hidrokarbon zincirine sahiptirler.

Florlanmış yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimini düşürmede etkin yapılar olduğu bilinmektedir. Genelde hidrokarbon zincirli ve florokarbon zincirli yüzey aktif maddelerin karışım halinde olduğu çalışmalar yapılmıştır. Bu karışım çözeltilerindeki amaç; florokarbon içerikli yüzey aktif maddenin yüzey gerilimini düşürmesi, hidrokarbon içerikli yüzey aktif maddenin ise yüzeyler arası gerilimi düşürmesi, sonuçta yüzeylerin rahatlıkla ıslanabilir, kaplanabilir olmasıdır.

Bu amaçla sentezlenen 1-oxo-1(4-(floroalkil)fenil)-2-alkansulfonat maddesiyle yapılan bir çalışmada, hibrit yüzey aktif maddesinin hidrokarbonlu benzerine göre adsorpsiyonun yüksek olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ayrıca hibrit yüzey aktif maddenin oluşturduğu kümeleşmeler içerisinde hidrokarbonca ve florokarbonca zengin bölgelerin olduğu, bu bölgeler sayesinde de hem hidrokarbon hem florokarbon içerikli maddelerin rahatlıkla kümeleşme içerisinde çözündürülebildiği gözlenmiştir (Abe, 2000).

Aynı molekül yapısıyla yapılan bir başka çalışmada ise yapıda bulunan florokarbon zincir uzunluğunun artmasıyla kmk ve limit yüzey gerilimini düştüğü, fakat kraft sıcaklığının yükseldiği gözlenmiştir (Ito vet. al, 1995). Bu çalışmada F₇-H_n yüzey

aktif maddesinin yapısına eklenen CH₂ kmk değerini %35 azaltırken, eklenen CF₂ grubu bu değeri %75 azaltmaktadır (Guo, 1992).

Florokarbon ve hidrokarbon karışımlarından oluşan yüzey aktif madde çözeltilerinde florokarbon ve hidrokarbon zincirleri birbirine karışmadığından hidrokarbonca ve florokarbonca zengin miseller oluşmaktadır. Bu problemi çözmek için ilk olarak 1992’ de Guo ve ark tarafından hidrokarbon ve florokarbonun aynı molekül yapısında bulunduğu hibrit yüzey aktif maddeler sentezlenmiştir.

Bu tür yüzey aktif maddeler suyun yüzey gerilimini hidrokarbon içerenlere göre daha etkin ve etkili bir şekilde düşürebilmektedirler. Bu türün kritik misel konsantrasyonları da benzer hidrokarbonlarınkine göre 3–4 merteye daha düşüktür. Yığın flor atomlarına bağlı olarak florokarbon zincirleri hidrokarbon zincirlerine göre daha sert bir yapıya sahiptirler. Ek olarak hibrit dimerik yüzey aktif madde yapıları 0.2 mM yüzey aktif madde derişiminde kümeleşmeler oluşturuyorlar ki bu aynı zincir uzunluğuna sahip hidrokarbonlu yüzey aktif maddelere göre düşük bir değerdir. Bu özelliklerinden dolayı hibrit yüzey aktif maddeler yüzey ve ara yüzey geriliminde daha etkindirler. Güçlü bir yüzey gerilimi düşürme fonksiyonuyla beraber hibrit türü yüzey aktif maddeler ısı dayanım, kimyasal direnç ve ışıpta etkinlik gibi özelliklerde gösterir.



Şekil 2.13 FerFHUB molekülünün yapısı

Şekil 2.13’ de FerFHUB molekülünün yapısı verilmiştir. Hem ferrosen grubu hem florokarbon zinciri içeren bir molekül olan FerFHUB molekülünde hibrit yapısının

sağladığı düşük yüzey gerilimi ve k_{mk} değerlerine ulaşılmasının yanı sıra redoks basamaklarının çözelti ve yüzey özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Redoks içeren FerFHUB molekülü ile yüzey özelliklerinde görülen değişimin tersinir olduğu görülmüştür.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Sunulan çalışmanın ilk adımında, katyonik yapıda redoks aktif yüzey etken maddesi C10F8V³⁺ sentezlenmiştir. Sentez sırasında uygun çözücüler, sıcaklık, saflaştırma yöntemleri, baş grubu ve sentez süresi gibi parametreler araştırılarak en uygun sentez koşulları belirlenmiştir. Sentez sonrası elde edilen yüzey aktif maddesi karakterize edilerek bu maddenin yüzey ve çözelti özellikleri incelenmiştir.

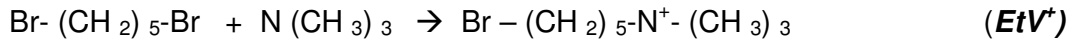
3.1 Kimyasal Maddeler

Sentez için %37' lik trimethlyamin (ACS saflığında, Merck), 1,10-Dibromododekan (ACS saflığında, Aldrich), 4,4-Dipyridiyl anhydrous, (ACS saflığında, Aldrich) 1.1.1.2.2.3.3.4.4.5.5.6.6-tridekafloro -8- iyodooktan çözücü olarak kuru DMF(dimetil formamide) çözeltisi, toluen, saflaştırma işlemleri için dietil eter, elektrolit hazırlamak için lityum sülfat (ACS saflığında, Fluka), kimyasal indirgeme reaksiyonları için sodyum ditionat (BDH Laboratory Reagents) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler ACS saflığında olup özel işleme tabi tutulmamıştır.

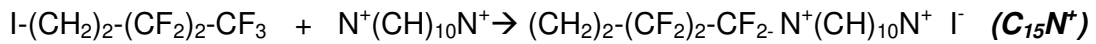
3.2 C10F8V³⁺ (CF₃-(CF₂)₅-(CH₂)₂-N⁺(CH)₁₀N⁺-(CH₂)₅-N⁺(CH₃)₃) Sentezi

C10F8V³⁺ Sentezi 3 basamakta gerçekleşmektedir.

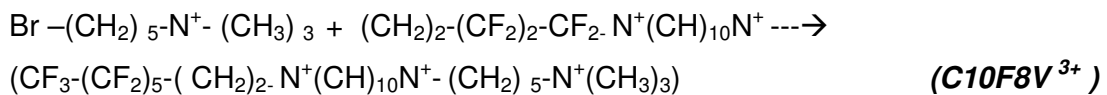
İlk basamak;



İkinci basamak;



Reaksiyonun son basamağı ise;



1,10-Dibromododekan toluen içinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Trimetil amin daha önceden soğutulmuş toluende çözülerek hızlıca 1,10-Dibromododekan çözeltilisine eklenmiş ve sıcaklık 60°C' ye ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta magnetik karıştırıcıda (Heidolph MR 3001) sürekli karıştırılarak en az 10 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün önce vakum filtrasyon kullanılarak, sonra eterle ekstrakte edilerek saflaştırılmıştır. Ürünün karakterizasyonu. ¹H NMR kullanılarak yapılmıştır. Bu şekilde ilk basamak tamamlanıp ikinci basamağa geçilmiştir.

İkinci basamakta susuz 4,4-dipiridil 50-55°C de çözülerek dmf 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridekafloro-8-iyodooktan eklenmiştir. Sıcaklığı sabit tutulup, magnetik karıştırıcıda sürekli karıştırmayla en az 12 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Çöken ürün azot ortamı altında eterle ekstrakte edilerek saflaştırılmıştır.

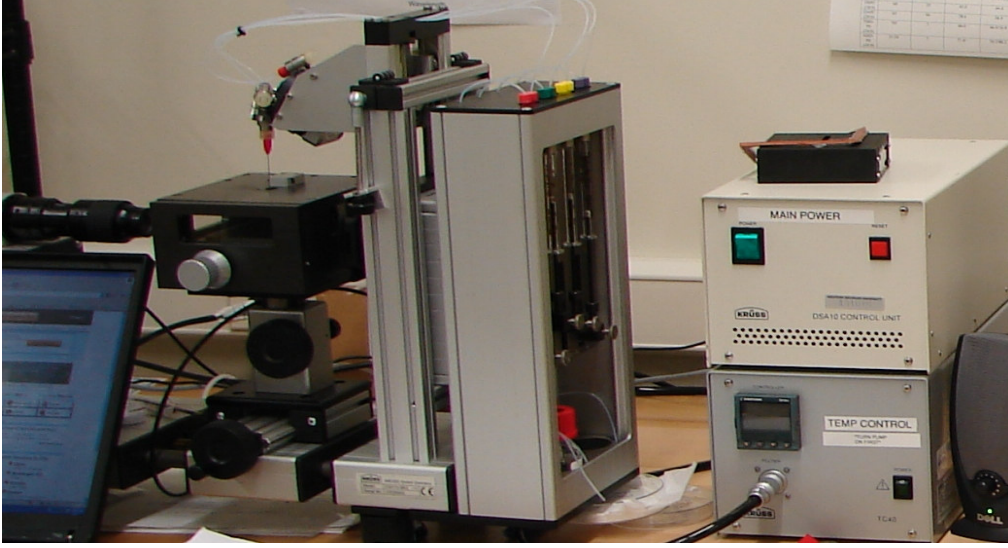
Son basamakta ise ilk basamak ürünü (**EtV⁺**) kuru DMF içinde çözülerek 50-55°C 'de ikinci basamak ürünü (**C₁₅N⁺**) eklenmiştir. Sıcaklık sabit tutularak en az 10 saat süreyle magnetik karıştırıcıyla sürekli karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Ürünün saflaştırması asetonitril kullanılarak rekristalizasyon yöntemiyle ve azot ortamı altında eterle ekstrakte edilerek yapılmıştır.

3.3 C₁₀F₈V³⁺ (CF₃-(CF₂)₅-(CH₂)₂-N⁺(CH)₁₀N⁺-(CH₂)₅-N⁺(CH₃)₃) yüzey özelliklerinin incelemesi

Viyolojen yüzey aktif maddesinin yüzey gerilimi ölçümleri Pendant Drop Tensiometer ile yapılmıştır.

Bu cihaz temel olarak, damla oluşturmaya sağlayan şırınga sistemi, oluşan damlayı görüntüleyen kamera ve görüntü ayarını yapmayı sağlayan lens sistemi, deneyin gerçekleştiği ve sıcaklık kontrollü deney haznesi, damlaları aydınlatarak kolay görüntü almasını sağlayan aydınlatma sistemi, titremeye karşı tabla ve verilerin

işlenmesi ve damlanın görüntülenmesi için bilgisayardan oluşmaktadır (Nicole, 1999).



Şekil 3.1. Yüzey gerilimi ölçümlerinde kullanılan KRUSS DSA10-MK2 Pendant Drop Tensiometer

Bu çalışmada yukarıda sayılan sistemlerden titreme önleyici tabla hariç diğerleri sistemlerin olduğu bir cihaz olan KRUSS DSA10-MK2 Pendant Drop Tensiometer kullanılmıştır (Şekil3.1).

Pendant Drop metodu yüzey gerilimi ölçümlerinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Gunde, 2001). Bu metot Younge–Laplace denkleminden türetilmiştir. Denklem 3.1 ve 3.2 damla şeklini vermektedir. Yerçekimi, hidrostatik kuvvetler ve yüzey gerilimi kuvvetlerinin dengesinden ibarettir (Ramos, 2001).

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\frac{\Delta \rho g y}{\gamma} + f(R_0) \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{d^2 y / dx^2}{[1 + (dy/dx)^2]^{3/2}} + \frac{dy/dx}{x[1 + (dy/dx)^2]^{1/2}} \quad (3.2)$$

Bu denklemde R_1 ve R_2 başlıca ağırlık yarıçapları, yüzey gerilimi, $\Delta\rho$ akışkanların özgül ağırlıkları arasındaki fark, g yerçekimi ivmesi, R_0 $y=0$ olduğu durumdaki yarıçapı göstermektedir.

Temel olarak kullanılan tensiometre damlanın görüntüsünü çıkarmakta ve bu profili yazılıma aktarmakta, yazılımda yukarıdaki denklemleri kullanarak her yeni durum için sonuç olarak yüzey gerilim değerini vermektedir.

Deneylerden önce gerekli miktarlardaki Li_2SO_4 1/10000 hassasiyetteki terazide ölçülerek balon jojeye alınmış ve ultra saf su ile (18,3 m Ω .cm) elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır.

Planlanan derişimler $(\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH})_{10}-\text{N}^+(\text{CH}_2)_5-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)$ yüzey aktif maddesinden uygun miktarlarda 1/10000 hassasiyetteki terazide ölçülüp alındıktan sonra elektrolit çözeltisi eklenerek elde edilmiştir. Ölçümlere başlanmadan önce her seferinde şırınga sisteminden öncelikle iki kez saf su, daha sonra hava geçirilerek şırınga ve bağlantıları temizlenmiş, deney haznesi su banyosu ile bağlantısı yapılarak istenilen sıcaklığa getirilmiş ve sıcaklık kontrolü bilgisayardan, cihaza özel yazılımla kontrol edilmiştir. Damla oluşturmak için şırınga ucuna takılan cihazla birlikte gelen özel iğneler her ölçüm öncesinde saf su ve etanol ile yıkanarak üzerlerinde yüzey aktif madde birikmesi önlenmiştir.

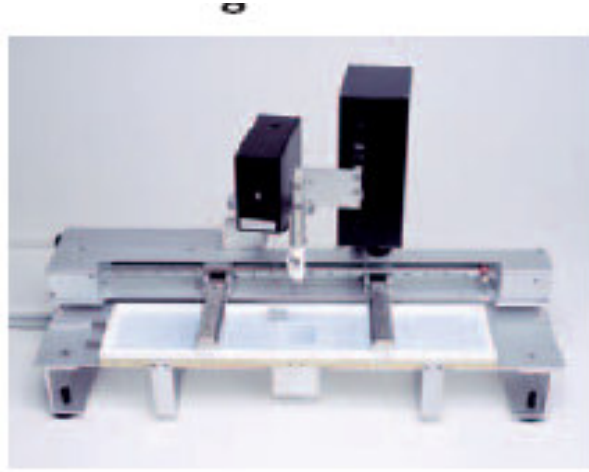
Tüm bu hazırlıklar sonrasında örnek şırıngaya doldurularak ölçümlere başlanmış öncelikli olarak örnekle uygun damlalar oluşturulmuştur. Damlanın uygunluğu cihazın yazılımındaki parametrelerle (örneğin büyütme faktörü, parlaklık vb.) takip edilmiştir. Kontrollerden sonra damla oluşmaya başladığından itibaren düzenli aralıklarla veri alınmış ve kaydedilmiştir.

Ölçümler sırasında damla havada iğne ucunda ve çözelti içerisinde hava ile kabarcık oluşturacak şekilde (ters çevrilmiş iğne ucunda olacak şekilde) oluşturulmuştur. Hangi yöntemle damla oluşturulacağı çalışılan örneğin konsantrasyonuna, rengine, yüzey gerilimini ne kadar düşüreceğine bağlı olarak belirlenmiştir.

Yüzey gerilimi ölçümlerinde kullanılan bir diğer cihaz da 'Wilhelmy plate' tir. Bu cihazla çalışmak için en az 15 mL hacminde örnekler hazırlanmış ve özel kabına

konularak ölçümün gerçekleştirildiği yuvasına yerleştirilmiştir. Bu cihazla çalışırken de sıcaklık kontrolü su banyosu bağlantısı ile özel kabın etrafını ısıtacak şekilde sağlanmış ve deneye başlamadan önce sıcaklığın istenilen değerlere ulaşması ve dengede kalması sağlanmıştır. Her deney öncesi ve sonrasında ölçümün yapıldığı platin levha saf su ve etanol ile yıkanmış kızgın alevde tutularak temizlenmesi sağlanmıştır. Daha sonra platin levha dikkatli bir şekilde çengeline takılarak dengeye gelmesi beklenmiş ve özel kabın içinde bulunduğu bölüm aletin asansörü yardımıyla platin levhanın çok yakınına kaldırılmıştır. Platin levha çözeltiye birkaç defa daldırılarak tamamen ıslanması sağlanmış ve daha sonra ölçüm almak için daldırılarak değerler sabitlenene kadar her 5 dakikada bir değerler kaydedilerek ölçüm tamamlanmıştır. Wilhelmy plate cihazının çalışma prensibi; platin levha yüzeyine değdiği sıvının yüzey gerilimine bağlı olarak bir çekme kuvvetine tabi olmaktadır. Levha üzerine uygulanan kuvvet $F = \gamma P \cos\theta$ olarak yazılabilir. Burada; P levhanın çevresi, γ hava sıvı ara yüzey gerilimi ve θ temas açısıdır. Tam ıslanmanın olduğu koşullarda tensiyometrede bulunan hassas mikro dengenin ölçtüğü kuvvet yüzey gerilimi değerini vermektedir. B metot ile düzgün ve güvenilir sonuçlar alabilmek için platin levhanın temiz olmasına ve daldırıldığında tamamen ıslatılmış olmasına, levha ile sıvı arasındaki açının sıfır olmasına, levhanın sonunun sıvı yüzeyi ile aynı düzlemde olmasına çok dikkat edilmelidir (Aldiş, 2004).

Yüzey gerilim ölçümlerinde kullanılan bir başka cihaz da KSV Minithrough'tur. Cihazın Şekil 3.2' de görülmektedir. Minithrough ile yüzey gerilimi ölçme Wilhelmy plate metodu ile aynı prensibe ve prosedüre dayanmaktadır. Cihazın avantajı birden fazla derişimi ölçmek üzere plate bulunan çok sayıda ve daha az hacim gerektiren bölmelerdir. Bu cihazla çalışmak için en az 500 μL hacminde örnekler hazırlanmış ve çözelti içerisinde azot geçirilerek ölçümün yapılacağı bölme konmuştur. Kimyasal indirgemenin gerçekleşmesi ve sisteme aşırı oksijen girişini engellemek için indirgeyici ajan eklendikten sonra cihazın yüzeyi kapatılarak ölçümlere başlanmıştır. Cihazla çalışırken sıcaklık kontrolü su banyosu bağlantısı ile ölçüm yapılan through yüzeyinin etrafı ısıtılarak sağlanmış ve deneye başlamadan sıcaklığın istenen değere ulaşması sağlanmıştır. Her deney öncesi ve sonrası ölçümün yapıldığı yüzey etanol ve saf su ile temizlenmiş ayrıca platin tel de bunlara ilaveten kızgın alevde tutularak temizlenmiştir.



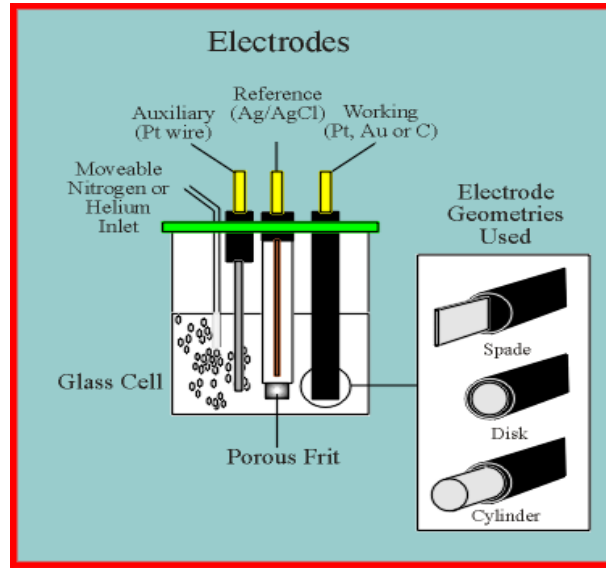
Şekil 3.2 Yüzey gerilimi ölçümlerinde kullanılan KSV Minithrough.

3.4 Döngüsel Voltametre

Sentezlenen molekül yapısının redoks basamaklarını gözlemlemek üzere çözeltilerin indirgenmesi için döngüsel voltametre çalışmaları yapılmıştır. Döngüsel voltametre deneylerinde sisteme belli bir potansiyel uygulanır. Sistemin bu potansiyele verdiği faradaik akım (faradaik akım redoks reaksiyonları sonucu oluşan akımdır) değeri ölçülür. Bir başlangıç değerinden tanımlanmış bir final değeri arasında potansiyel uygulanırken faradaik akım oluşmuş olur. Bu final potansiyel değerine ulaştıktan sonra uygulanan potansiyelin yönü değiştirilerek ters yönde uygulanır. Bir başka deyişle; normalde indirgenmiş moleküllerden oluşan bir çözeltiye uygulanan potansiyel sonucu moleküller okside olurken potansiyelin ters yönde uygulanmasıyla tekrar indirgenirler.

Döngüsel voltametre çalışmaları CH Instruments., Electrochemical Analyzer (Pine Instrument Company) gerçekleştirilmiştir.

Bu cihaz yardımıyla potansiyelin uygulandığı kısım ise elektro kimyasal hücre olarak adlandırılmaktadır ve yapısı Şekil 3.3' te verilmektedir.



Şekil 3.3 Döngüsel voltametre yönteminde kullanılan elektro kimyasal hücrenin şematik gösterimi.

Döngüsel voltametre çalışmalarında genellikle referans çalışma ve karşı elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistem kullanılır. Test veya çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal olayların incelendiği elektrottur. Karşı elektrot elektron kaynağı olarak kullanılır. Referans elektrodu ise potansiyeli her zaman sabit olan ve diğer elektrotların potansiyellerinin belirlenmesinde kullanılan elektrottur.

Döngüsel voltametre deneylerinde referans elektrodu ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyel ölçülür, çalışma elektrodu ile karşı elektrodu arasındaki akım değeri ölçülür. Elde edilen bu değerler akıma (i) karşı potansiyel değerleri (V) olarak grafiğe geçirilir. Belli bir değerden başlatılarak uygulanan potansiyelin indirgenme potansiyeline ulaşmasıyla akım artar ve maksimum değerine ulaşır, bu şekilde indirgenen madde konsantrasyonunun elektrot yüzeyinde azalmasıyla akım değeri tekrar düşer. Potansiyelin ters yönde uygulanması ile molekül yükseltgenerek akımın ters yönde bir maksimuma oluşmasına neden olur. Oksidasyon piki ile indirgenme piki benzer şekillere sahiptir. Bu şekildeki incelemeler sonucu uygulanması gereken redoks potansiyeli ve elektrokimyasal reaksiyon hızları hakkında bilgi edinilir.

Bu bilgiler ışığında viyolojen içerikli daha önceki çalışmalardan faydalanarak uygun elektrot seçimi yapılmış ve uygun potansiyeller seçilerek döngüsel voltametre

çalışmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal indirgeme deneyini gerçekleştirmek üzere 25 cm³ lük cam hücre kullanılmıştır. Deneyde çalışma elektrodu olarak 35 µm çapında 38 cm uzunluğunda altın tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl çözeltisi ve karşıt elektrot olarak platin tel seçilmiştir. Deneylere başlamadan önce tüm malzemeler etanol ve saf su yardımı ile temizlenmiştir. Hücre içerisine elektrotlar yerleştirilerek deneye başlanmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler en az 24 saat sürekli karıştırma uygulanarak devam ettirilmiştir.

3.5 Kimyasal İndirgeme

Elektro kimyasal çalışmaların veriminin yetersiz bulunması üzerine kimyasal indirgeme işlemi uygulanmıştır. Literatür araştırmasının sonuçları değerlendirerek indirgeme ajanı olarak sodyum ditionat (Na₂SO₄) seçilerek indirgeme için uygun oran tespit edilmiştir. Bu oran sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda çözeltisi hazırlanmış ve ajan eklenerek indirgenme reaksiyonları gözlenmiştir.

3.6 Uv-Vis Spektroskopi Ölçümleri

UV-Visible spektrofotometre ölçümleri Labomed Spectro Double &Auto Cell UV-Vis spectrophotometer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

UV-Visible spektrofotometre ultraviyole ve infrared bölgede ışığın absorbansına bağlı olarak kantitatif analiz olanağı veren bir spektroskopi yöntemidir. Temel olarak bir ışık kaynağı, analizin yapılacağı maddeyi içeren bir hücre ışığı dalga boylarına ayıran monokromatör ve dedektörden oluşmaktadır. Örneklerin konulduğu hücre genelde kuartzdan yapılmış dikdörtgen şeklinde ve iç çapı 1cm olan kaplardır. Işık kaynağı inçse akkor lambalar kullanılır. Bu yöntemle numuneye gönderilen ışık numuneden geçmeden önce (I_0) ve geçtikten sonraki (I) ışık şiddetlerinin ölçülmesine ve karşılaştırılmasına dayanır. I / I_0 değeri transmitans olarak adlandırılır ve yüzde olarak ifade edilir (%T). Absorbans da transmittans a bağlı olarak denklem 3.3 ile ifade edilir:

$$A = -\log(\%T) \quad (3.3)$$

UV spektrumu absorbansa karşı dalga boyunun görüldüğü bir grafikdir. Dalga boyu λ ile ifade edilir. Farklı renklerdeki maddeler farklı dalga boylarında absorbans

gösterirler. Bu yöntemle kimyasal olarak indirgenmiş çözeltiler incelenmiştir. Deneye başlamadan önce kuartz küvetler etanol ve saf su yardımıyla temizlenmiştir. En az 2.5 mL hacminde hazırlanan çözelti içerisinde azot geçirildikten sonra indirgeyici ajan eklenmiş ve ağzı küvetin ağzı kapatılarak ölçümlere başlanmıştır. İlk olarak İndirgeyici ajanın gerekli miktarı tayin edilmiş, daha sonra C10F8V³⁺ çözeltisinin bir yük basamağından diğerine geçiş süresi ve o basamakta kalma süresi ölçülmüştür.

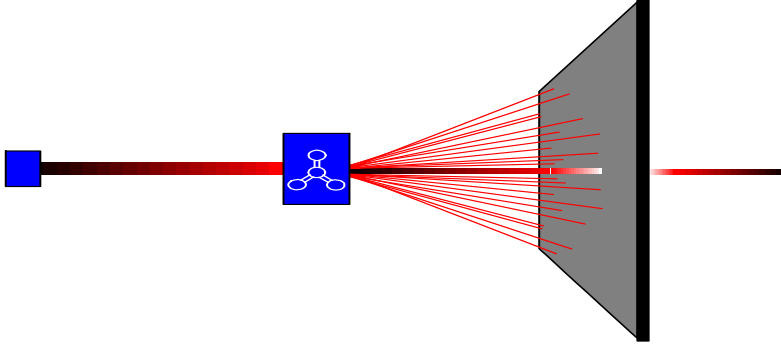
3.7 Çözelti Özelliklerinin Belirlenmesi

Oluşturulan çözelti içindeki kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapını, gyration yarıçapını, moleküler ağırlıklarını bulmak için statik ışık saçınımı (SLS) ve dinamik ışık saçınımı (DLS) metotları kullanılmıştır. Ölçümler Malvern CGS-3 cihazı ile yapılmış ve verilerin işlenmesi ve bilgisayara aktarılması için ALV –correlator kullanılmıştır (Şekil 3.4). Cihazın kullandığı lazerin dalga boyu 632.8 nm'dir. Alınan ölçümleri cihazın özel yazılımı kullanılarak Guinner metodu ile çözümlenerek yapıların gyration yarıçapları ve molekül ağırlıkları bulunmuş ve bunlar Şekil analizi denklemlerinde girdi olarak kullanılarak kümeleşmelerin Şekilleri tahmin edilmiştir.



Şekil 3.4 Işık saçınımı analizinde kullanılan Malvern CGS-3 cihazı ve correlator resmi.

Işık madde ile kırılma, yansıma absorpsiyon, saçılma, floresans gibi Şekillerde etkileşime girebilir. Foton örnek madde moleküllerinin elektron bulutunda salınım yapan dipoller oluşturur ki bu dipollerin değişmesi ile enerji her doğrultuda yayılır ve saçılır. Bu duruma saçılım denir (bknz. Şekil3.5).



Şekil 3.5 Saçılım

Saçılan ışığın ortalama yoğunluğu ölçülebilir. Bu yoğunluk saçılma açısına, partiküller boyutu/moleküler ağırlık oranına, derişime partikül şekline ve karşıtlığa bağlıdır Gelen ışık ile saçılan ışık arasındaki fark saçılma vektörü q ile ifade edilir (Denklem 3.4).

$$q = 4 \pi n \sin(q/2) / \lambda \quad (3.4)$$

n : Refraktif indeks

θ : Saçılma açısı

λ : Lazerin dalga boyu

Açısal saçılım yolu, saçılma açısının bir fonksiyonu olan Şekil veya form faktör $P(\theta)$ olarak adlandırılır. Bazı bilinen Şekiller için form faktör aşağıdaki denklemler hesaplanır:

$$P_z(u = qR_g) = \left(\frac{2}{u^4} (\exp(-u^2) - 1 + u^2) \right)^2 \quad \text{Kangal, tek boyutlu dağılımda} \quad (3.5)$$

$$P_z(u = qR_g) = \left(\frac{2}{u^4} (\exp(-u^2) - 1 + u^2) \right)^2 \quad \text{Kangal, farklı boyut dağılımlı} \quad (3.6)$$

$$P_z(u = qL = 12qR_g) = \frac{2}{u} \int_0^u \frac{\sin(u)}{u} du - \left(\frac{2}{u} \sin\left(\frac{u}{2}\right) \right)^2 \quad \text{İnce çubuk, (L=çubuğun uzunluğu)} \quad (3.7)$$

$$P_z \left(u = qR_g = \sqrt{\frac{5}{3}} qR_g \right) = \left(\frac{3}{u^3} (\sin(u) - u \cos(u)) \right)^2 \text{ Katı küre, } R_s \text{ kürenin yarıçapı} \quad (3.8)$$

Statik ışık saçılımı yönteminde amaç K_c / R değerine ulaşabilmektir. Bunun için de 3.9-3.13 denklemleri kullanılır. K optik sabit, C derişim ve R örneğin Rayleigh oranıdır.

$$q = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (3.9)$$

$$K = \frac{4\pi^2 \left(\frac{dn}{dc} n_{\text{ÇÖZÜCÜ}} \right)^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{n_{\text{STANDART}}}{n_{\text{ÇÖZÜCÜ}}} \right)^2 \quad (3.10)$$

$$Ratio_{\text{STANDART}/\text{ÇÖZÜCÜ}} = \frac{CR_{\text{STANDART}/\text{ÇÖZÜCÜ}} \sin\theta(\Theta)}{I_{\text{mon}}} \quad (3.11)$$

$$Ratio_{\text{ÇÖZELTİ}} = \frac{CR_{\text{ÇÖZELTİ}} \sin\theta(\Theta)}{I_{\text{mon}}} \quad (3.12)$$

$$R = \frac{R_{\text{Çözeltili}} - R_{\text{Çözücü}}}{R_{\text{STANDART}}} RR_{\text{STANDART}} \quad (3.13)$$

n: Refraktif indeks

θ : Saçılma açısı

λ : Lazerin dalga boyu

N_A : Avagadro sayısı

d_n / d_c : Refraktif indeks artışı

$(n_{\text{standart}} / n_{\text{solvent}})^2$: Silindir kuvvetler için Herman&Levinson saçılma hakim düzeltmesi

Hesaplanan bu K_c / R değeri ZimM, Berry, Guinier metotlarında farklı Şekillerde kullanılarak moleküler ağırlık, gyration yarıçapı ve 2. virial katsayı hesaplanır. Bu denklemler aşağıda gösterilmiştir.

Guinier metodu denklem seti:

$$\ln\left(\frac{Kc}{R}\right) = \ln\left(\frac{1}{M_w \exp\left\{-\frac{1}{3} R_g^2 q^2\right\}} + 2 A_2 c\right) \quad (3.14)$$

Denklem 3.14' den faydalanarak (q^2+kc) ye karşılık $\ln(Kc / R)$ grafiği çizilir, polinom denklemleri 3.15 ve 3.16 uyarlanarak, 3.17-3.19 denklemleri elde edilir.

$$\ln\left(\frac{Kc}{R}\right)\Big|_{c=sbt} = a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + \quad (3.15)$$

$$\ln\left(\frac{Kc}{R}\right)\Big|_{q^2=sbt} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 + \quad (3.16)$$

$$c = 0, q^2 \rightarrow 0 \quad M_w(q^2) = \exp(-a_1) \quad (3.17)$$

$$q^2 = 0, c \rightarrow 0 \quad M_w(c) = \exp(-b_1) \quad (3.18)$$

$$R_g = \sqrt{3a^2} \quad (3.19)$$

K =optik sabit
oranı

A_2 =2.viral katsayı

R =örneğin rayleigh

M_w =moleküler ağırlık

c = derişim

R_g =gyration yarıçapı

Statik ışık saçılımından moleküler ağırlık gyration yarıçapı, 2. Viral katsayı hesaplanırken, dinamik ışık saçılımı ilde de hidrodinamik çap (R_h) hesaplanır. Hesaplama kümülan analizi metoduna dayanmaktadır. DLS/SLS ölçümlerine başlamadan en az 1 saat önce cihaz çalıştırılarak ışık yoğunluğunun istenilen düzeye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra uygun derişimlerde çözelti hazırlamak üzere gerekli miktarda C10F8V³⁺ tartılarak üstüne 0,45 mikronluk filtreyle süzülen elektrolit çözeltisi eklenmiştir. Çalışma sıcaklığı su banyosu cihaza bağlanılarak sağlanmış, ölçüm haznesinin içine toluen filtre edilerek eklenmiş, ölçme kabı olarak cihazla birlikte gelen tek kullanımlık silindir cam kaplar kullanılmış ve 2–3 ml hacmindeki örneklerle ölçüm yapılmıştır. Ölçümler bilgisayardan cihazın özel yazılımı kullanılarak kontrol edilmiş ve izlenmiştir. Her bir ölçüm 5⁰ aralıkla 30-150⁰ aralığında ve her açıda 3 tarama yaparak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kaydedilerek bir sonraki ölçüme geçilmiş ve alınan ölçümler cihazın özel yazılımı kullanılarak Guinier q2 metodu ile çözümlenerek kümeleşmelerin gyration yarıçapları ile molekül ağırlıkları, kümülan analizinden kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları hesaplanmıştır. Gyration yarıçapları ve molekül ağırlıkları Şekil analizi denklemlerinde girdi olarak kullanılarak kümeleşmelerin Şekilleri hakkında tahmin yürütülmüştür.

DLS/SLS ile ölçüm yapılırken toluen seviyesinin yeterli olmasına, toluenin, örneğin ve örnek kabının temiz olmasına özel dikkat gösterilmiştir. Aksi halde tozların da kümeleşme olarak algılanıp yanlış yorumlar yapılması söz konusu olacaktır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI

4.1 Molekül Yapısının Belirlenmesi

Sunulan tez çalışmasında amaçlan; yüzey gerilimini azaltmada etkin, düşük konsantrasyonlarda misel oluşturabilen yüksek performanslı ve bu özelliklerinin aktif olarak kontrol edilebildiği hibrit bir yüzey aktif maddesinin sentezlenmesidir. Literatürde bulunan yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısımları çoğunlukla hidrokarbon zinciri içermektedir. Hidrokarbon zincirinin uzunluğu yüzey aktif moleküllerin yüzeye adsorpsiyonunu sağlayan ve kolaylaştıran bir özelliktir. Hidrokarbonlu yüzey aktif maddelerin yanı sıra florlanmış, florokarbon zincirinden oluşan, yüzey aktif maddeler de mevcuttur. Florokarbonlu yüzey aktif maddeleri analoğu olan hidrokarbonlu yüzey aktif maddelere göre yüzey gerilimini daha fazla düşürme ve kritik misel konsantrasyonlarına daha düşük konsantrasyonlarda ulaşılması gibi avantajlara sahiptir. Florokarbon zincirinin yapısında bulunan flor atomları nedeniyle tek zincirli olduğu yapılarda bile vezikül ve tek tabakalı (bilayer) kümeleşmeleşme oluşturma eğilimleri yine florokarbonlu yüzey aktif maddelerde çok rastlanmayan bir durumdur. Bu avantajlarına karşın florokarbonlu yüzey aktif maddelerin sulu çözücülerle sınırlı ölçüde karışımları ve hidrojen içeren yüzey aktif maddeleri ile karıştırıldığında makroskopik ve mikroskopik seviyede faz ayırımı göstermeleri florokarbon içerikli yüzey aktif maddelerin dezavantajını oluşturur. Bu problemi çözmek üzere hem hidrokarbon hem florokarbon zinciri içeren hibrit yüzey aktif maddeler sentezlenmiştir. Bu özelliklerden yararlanmak üzere sentezlenmesi düşünülen molekülün hem hidrokarbon hem florokarbon içeren hibrit yüzey aktif madde yapısında olması gerektiği düşünülmüştür. Yüzey aktif maddelerin yapısına redoks aktif bir grup eklenmesiyle elde edilen redoks aktif yüzey aktif maddeler önemli bir fonksiyonel yüzey aktif madde türüdür. Bu tür yüzey aktif maddelerin en önemli özelliği kümeleşmeleşmelerin oluşum ve dağılımının ya da yüzey geriliminin düşmesinin tersinir olarak kontrolünün kimyasal, elektro kimyasal gibi dış uyarımlar tarafından sağlanabilmesidir. Redoks aktif yüzey aktif maddeleri redoks aktif oksidasyon halinin kontrolü sayesinde moleküller arası etkileşimin bir başka deyişle güç dengesinin değiştirilmesi sağlanmaktadır. Bu amaçla kullanılan gruptan en yaygın olanı ferrosen (Fc)

grubudur. Çizelge 4,1’ de ferrosen içeren yüzey aktif maddeler ve çeşitli yüzey özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 Fc içeren yüzey aktif maddeleri ve yüzey özellikleri

Yapısal formül	Kmk (m)	Y _{lim} (mN/ m)	A _{lim} (Å ² /molekül)
FDMA (Fc-CH ₂ N ⁺ Br ⁻ (CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₁₀ -(CH ₃))	0,2	36	69
F ⁺ DMA (Fc-CH ₂ N ⁺ Br ⁻ (CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₁₀ -(CH ₃))	0,5	36	
FTMA (Fc(CH ₂) ₁₁ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻)	0,1	49	85
F ⁺ TMA (Fc(CH ₂) ₁₁ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻)	0,3	72	
BFDMA ((Fc(CH ₂) ₁₁) ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ Br ⁻)	0,0001	43	
FerFHUB(CF ₃ (CF ₂) ₅ (CH ₂) ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₁ Fc I ⁻)	0,02	31	121
Fer+FHUB(CF ₃ (CF ₂) ₅ (CH ₂) ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₁ F Cl ⁻)	0,13	32	135

Ferrosen grubu içeren yüzey aktif maddelere örnek olarak FDMA (Fc-CH₂N⁺Br⁻(CH₃)₂-(CH₂)₁₀-(CH₃)) verilebilir. FDMA molekülü yapısında bulunan ferrosen sayesinde oksitlendiği zaman +1 yük basamağından +2 yük basamağına geçmektedir (Şekil 4.1). FDMA nin yüzey gerilimi 100 mM ve 1 mM Li₂SO₄ içerisinde hem indirgenmiş hem de oksitlenmiş durumda iken incelenmiştir. Bu çalışmada molekülün oksitlendiği durumda 15 mN/m ‘ye varan yüzey gerilimi artışları gözlenmiştir. FDMA nın yüzeyde kapladığı alan Gibbs adsorpsiyon eşitliği kullanılarak 69 Å² /molekül olarak hesaplanmıştır. Ferrosen içeren yüzey aktif maddelere diğer bir örnekte FTMA (Fc(CH₂)₁₁N⁺(CH₃)₃Br⁻)’ dır. Yapısı Şekil 2.6’ da verilen FTMA molekülü de ferrosen grubu içerdiğinden oksidasyon sonucu +1 basamağından +2 yük basamağına yükseltgenmektedir. FTMA’nın indirgenmiş çözeltisinin 100 mM Li₂SO₄ içerisindeki kmk değeri 0.1 mM, limit yüzey gerilimi 49 mN/m iken oksitlenme sonucunda yüzey gerilimi 72 mN/m değerine yükselmektedir. FTMA nın minimum alanı da 85 Å² /molekül olarak hesaplanmıştır. FTMA nın FDMA ya göre daha yüksek yüzey gerilimi değerine sahip olmasının

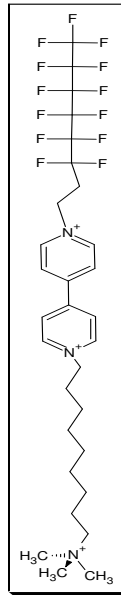
sebebi yüzeyde kapladığı alanın daha fazla olmasıdır. FTMA'nın yüzeyde daha fazla alan kaplamasının nedeni ferrosen grubunun hava-su ara yüzeyine yakın yerleşerek molekülün ters U konfigürasyonu alması olarak açıklanmaktadır (Aydoğan,1999). Oksitlenme sonucunda yüzey gerilimindeki artış FDMA için görülen artıştan (100 mM Li_2SO_4 içerisinde iken 5 mN/m) çok fazla olduğu gözlenmekte, bunun nedeni olarak ferrosen gruplarının FTMA ve FDMA molekülleri içerisinde farklı yerlerde bulunması olarak verilmektedir. FTMA molekülü FDMA molekülü ile aynı hidrokarbon zincirine sahiptir ama aralarında yapısal olarak fark bulunmaktadır. Ferrosen grubu FDMA'nın baş kısmında iken FTMA'nın hidrofobik kısmının sonunda yer almaktadır. FTMA redoks aktif grubun bulunduğu yerin farklı olması molekülün yüzey alanlarında farklı değerlere ulaşılmasına neden olduğu gibi minimum yüzey gerilimi değerlerinde de farklı sonuçlar alınmasına neden olmuştur. Bu iki çalışmadan çıkarılan sonuç redoks aktif grubun molekül içerisinde bulunduğu yerin seçilerek istenilen yüzey gerilimi değerlerine ulaşılabilceğidir.

Redoks aktif grup olarak ferrosen içeren birçok çalışmanın varlığına rağmen viyolojen grubu ile yapılmış çalışma sayısı çok azdır. Redoks aktif grup olarak viyolojen molekülünü seçerek yukarıda anlatılan çalışmalara göre molekül yapısında yerine karar verilmiştir. Viyolojen elektrokimyasal kararlılığı ve 3 oksidasyon basamağı ile ilgi çeken bir gruptur. Elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle çeşitli biyolojik sistemlerde elektron medyatörü olarak kullanıldığı elektod yüzeylerinde oluşan moleküler kümeleşmelerin incelenmesi çalışmalarında kullanılmıştır (Miyake, 2000). +2, +1 ve 0 oksidasyon basamağı olan viyolojenin redoks reaksiyonları oldukça tersinirdir. Viyolojen ikinci oksidasyon basamağında daha kararlı bir yapı oluşturur. Bu redoks reaksiyonların önemli bir yan reaksiyon olmadan defalarca tekrarlanabildiği bilinmektedir (Guidelli,1997). Viyolojenlerin oksidasyon basamağına göre renk değiştirmesi (elektrokromik özellik) nedeniyle de yer aldığı önemli uygulamalar (akıllı camlar, vs.) vardır (Mortimer, 2006).

Literatürde ayrıca çift hidrokarbon zinciri ve ferrosen grubu bulunduran yüzey aktif maddelerine de rastlamak mümkündür. Örneğin çift zincirli Fc içeren yüzey aktif maddesi BFDMA'nın kritik misel konsantrasyonu 0,006 mM'dır. Bu değer tek zincirli Fc içeren FTMA'den çok daha düşüktür. BFDMA'nın minimum yüzey

gerilimi ise 42,4 mN/m'dir. BFDMA' nın yapısındaki çift zincirli Fc grubundan dolayı kümeleşme oluşumu $1 \cdot 10^{-7}$ mM'dan başlamaktadır. Fc grubunun oksidasyonu ile hidrofilitenin azalması ile kümeleşme basamağında da değişim olduğu bilinmektedir (Kakizawa et. al.,2001). BFDMA yapısında daha düşük kritik misel konsantrasyonu değerine ulaşılmasının nedeni olarak çift zincirli Fc grubundan dolayı kümeleşme oluşumu daha erken başlamakta olduğu söylenmektedir (Shoji,1999). Son yıllarda hem redoks aktif hem de hibrit yapıya sahip yüzey aktif maddesi sentezlenmiştir. FerFHUB maddesinin indirgenmiş ve oksitlenmiş durumları BFDMA maddesi ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.1) daha düşük yüzey gerilimi değerleri elde edildiği görülmektedir. Bunun nedeni olarak FerFHUB un yapısında bulunan florokarbon zincirleridir. Florokarbon zincirlerinin yüzey gerilimini düşürmede hidrokarbon zincirli benzerlerine göre daha etkin oldukları bilinmektedir.

Bu nedenlerden dolayı sentezlenmesi düşünülen yapının hem hidrokarbon hem florokarbon zinciri içeren hibrit yapıda olması ve redoks aktif grup olarak viyolojen içermesi önerilmiştir. Florokarbon zincirlerinin yapıya sağladığı, BFDMA ve FerFHUB yapılarında da gözlenen minimum yüzey gerilimlerine düşük konsantrasyonlarda ulaşılması yönündeki katkısının sentezlediğimiz viyolojen içerikli redoks aktif hibrit molekülde de gözlenmesi beklenmektedir.

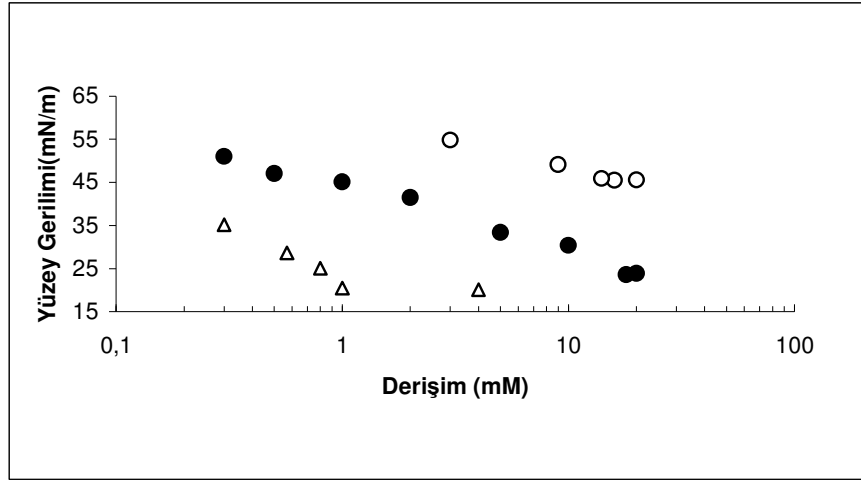


Şekil 4.1 Sentezlenen redoks aktif yüzey aktif maddesi

4.2 Yüzey özelliklerinin incelenmesi

İlk incelenen parametre HLB olarak adlandırılan hidroforik lipoforik dengedir. (Rosen,1989) HLB parametresini değerine bakılarak yüzey aktif maddesinin kullanılabileceği prosesler ve sudaki çözünürlüğü hakkında bilgi edinilebilir. İyonik yüzey aktif maddelerin HLB hesabında literatürde Davies ve Rideal metodu kullanılmıştır (Myers,1999). Çizelge (2.2) C10F8V³⁺ için HLB değeri 18,3 olarak hesaplanmıştır. HLB değer aralıkları ve bu HLB' ye sahip yüzey aktif maddelerin kullanıldıkları alanların gösterildiği çizelge 2.2' den C10F8V³⁺ molekülünün değerli kimyasalların çözülmesi proseslerinde kullanılabilecek bir yüzey aktif maddesi olduğu görülebilir.

Yüzey aktif maddelerin özelliklerinin hakkında bilgi verebilecek bir başka parametre hidroforik katkıyı ifade eden g_{hf} değeridir. Yüzey aktif maddelerinin ghf değerlerinin tahmin edildiği daha önceki çalışmalardan yararlanılarak C10F8V³⁺ nin adsorpsiyon için hidroforik sürücü kuvvetleri hesaplanmıştır (Tanford,1980). Buna göre C10F8V³⁺ tek tabakanın serbest enerjisine katkısı -36 kT bulunmuştur. Bu değer FerFHUB un hidroforik serbest enerjisine katkısından küçüktür. Bu farktan dolayı C10F8V³⁺ nin kümeleşme oluşturmaya daha yüksek konsantrasyonlarda başlaması önerilmektedir.



Şekil 4.2 Farklı elektrolit çözeltilerinde C10F8V³⁺ molekülünün yüzey geriliminin yüzey aktif maddesi konsantrasyonu ile değişimi (○ 10 mM Li₂SO₄, ● 100 mM Li₂SO₄, Δ 130 mM Li₂SO₄, 25°C, pH 7)

Şekil 4.2 'de 10, 100 ve 130 mM Li₂SO₄ elektrolit çözeltisi içindeki C10F8V³⁺ nın denge yüzey gerilimi ölçümleri gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 10, 100 ve 130 mM Li₂SO₄ elektrolitleri için C10F8V³⁺ çözeltilerinin minimum yüzey gerilimleri sırası ile 45, 35 ve 24 mN/m, kritik misel konsantrasyonları ise sırasıyla 15, 18 ve 3 mM olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi tuz etkisinin yüzey gerilimi üzerindeki etkisi ihmal edilemeyecek derecededir. Ortamdaki tuz miktarı azaldıkça yüzey gerilimini düşürmede etkinliği azalmış ve kritik misel konsantrasyonuna daha yüksek konsantrasyonlarda ulaşıldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak ortamdaki tuz miktarının azalması ile yüklü baş gruplar arasındaki itmenin ve misel oluşturmak için gerekli enerjinin artması olarak verilebilir (Jungerman,1970). Bir başka deyişle ortamda tuz miktarı azaldığında moleküllerin birbirine uyguladıkları elektrostatik itme artar dolayısıyla moleküllerin yüzeye adsorbe olması daha güç olur.

Yüzey gerilimi değerlerindeki azalma her 3 tuz konsantrasyonu için beklenildiği gibi olmasına karşın 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi için kritik misel konsantrasyonu (15 mM) değeri beklenenden düşük ve 100 mM Li₂SO₄ çözeltisinde görülen kmk değeri (18 mM) olarak belirlenmiştir. Eklenen tuz miktarı ile yüzey aktif maddesinin molar oranı 1' in üstünde olduğunda elektrostatik ve hidrofobik

etkileşimlerden dolayı miselleşmenin desteklendiği bilinmektedir. Tuz miktarının azalmasıyla moleküller arası elektrostatik etkileşim artmış ve sonlanma enerjisi (endcap enerjisi) azalmıştır (Kaler, 2003). Sonlanma enerjisinin azalması nedeniyle az sayıda molekülle de kümeleşme oluşabildiğinden yüzey gerilimi değeri daha fazla düşürülememiş ve kmk değerine beklenen değerlerden daha önce ulaşılabilmiş gibi gözlenmiştir. $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülü florokarbon zinciri içermesi nedeniyle düşük konsantrasyonlarda kümeleşme oluşturma eğilimindedir. Bunun sonucu olarak 10 mM tuz konsantrasyonunda kümeleşmelerin erken oluşmasıyla yüzey gerilimi beklenildiği kadar düşmemiş ve kmk değerine daha düşük konsantrasyonda ulaşılmıştır.

Hem hibrit yapıda hem redoks aktif bir yüzey aktif maddesi olan FerFHUB'la yapılan tuz etkisinin incelendiği çalışmada tuz miktarının azaltılmasıyla yüzey gerilimi değerlerinde değişiklik olmadığı (32 mN/m) fakat kritik misel konsantrasyonu değerinin arttığı gözlenmiştir (Çizelge 4.2). FerFHUB un yapısında redoks aktif grup olarak bulunana ferrosen grubunun +1 ve 0 olmak üzere iki oksidasyon basamağı vardır. $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün yapısındaki viyolojen grubunun ise +2, +1 ve 0 olmak üzere 3 indirgeme basamağı vardır. Çizelgede yer alan çözeltilerde FerFHUB +1 yüklü, $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülü ise +3 yüklü durumundadır. Daha fazla yük taşıyan $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünde elektrostatik etkileşimlerin daha fazla olacağı ve tuz miktarı değişiminden daha fazla etkileneceği öngörülmektedir. Deneysel çalışmalarımız bu beklentinin doğruluğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2 nin elektrolit C10F8V³⁺ etkisi sonuçlarının FerFHUB' la karşılaştırılması

Molekül	Tuz Derişimi(mM)	Min. Yüzey Ger. (mN/m)	Kmk (mM)	Alan (Å ² /molekül)
C10F8V ³⁺	130	24	3	235
	100	35	18	267
	10	45	15	288
FerFHUB (okside)	100	32	0.10	135
	10	32	0.2	154

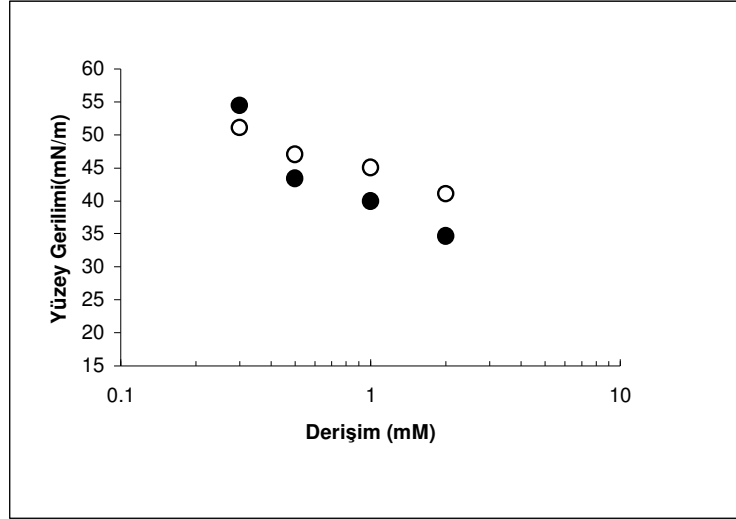
Çizelgede C10F8V³⁺ çözeltisinin çeşitli tuz konsantrasyonlarında minimum yüzey gerilimi, kmk değerleri yanı sıra molekül başına kapladığı alan değerleri verilmiştir. Viyolojen molekülü ile yapılan çalışmalarda sadece viyolojen molekülünün kapladığı alan 90 -120Å² olarak belirtilmiştir (Miyake,2000). Moleküllerin yüzeyde kapladıkları alan değerlerinin hesaplanması için Gibbs adsorpsiyon denkleğinden yararlanılmıştır. Bu denkleğre göre 10, 100 ve 130 mM Li₂SO₄ çözeltileri için hesaplanan alan değerleri sırasıyla 288, 267 ve 235 Å²/molekül' dür. Sentezlenen C10F8V³⁺ molekül yapısında ise florokarbon zinciri ve uç kısmında bulunan quarterner amonyum olduğu düşünülürse hesaplanan alan değerlerinin literatür çalışmalarındaki verilerle yapılan tahminlere uygun olduğu görülür. Tuz miktarının azalması ile alan değerlerinde bir artış söz konusu olmuştur. Tuz konsantrasyonunun artması ile moleküller arası etkileşim değıştığından (elektrostatik etkileşim) bu durum molekülün yüzeyde kapladığı alan değerlerini de etkilemiştir. Bir başka deyişle yüklü moleküllerin birbirine uyguladıkları itme kuvvetinin artmasıyla yüzeyde kapladıkları alanlar değışmiştir. Ayrıca tuz konsantrasyonuna bağılı olarak alandaki değışimi gözlemlemek üzere debye uzunluğu hesaplanmıştır. Debye uzunluğu yüklü moleküller arasında elektrostatik etkileşimin etkin olmaya başladığı mesafeyi göstermektedir. Debye uzunluğunun hesaplanması için kullanılan denklem aşağıda gösterilmiştir;

$$\text{debye uzunluğu}=1/ K,$$

$$(K)=(1000e^2N_A \sum z_i^2 M_i / \epsilon kT)^{1/2} \quad (4.1)$$

Bu denklikte e elektronu, N_A avagadro sayısını, z_i yük değerliğini, M molariteyi, ϵ ortama göre değişen sabit değerini, k Boltzman sabitini ve T ile mutlak sıcaklık değerini ifade etmektedir. 10, 100 ve 130 mM Li_2SO_4 çözeltileri için hesaplanan debye uzunlukları sırası ile 3.04, 0.964 ve 0.845 nm olarak bulunmuştur. Bu değerlerin de işaret ettiği gibi tuz konsantrasyonu arttıkça moleküllerin birbirini etkiledikleri mesafe azalmıştır. Dolayısıyla etkileşimlerinin artması söz konusu olarak yüzey gerilimi daha çok düşmüş ve kritik misel derişimi değerine daha düşük konsantrasyonlarda ulaşılmıştır.

Yüzey geriliminin düşürülmesinde elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra molekülü ara yüzey yada kümeleşme içindeki konfigürasyonunda önemlidir (Aydoğan,2001). $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ nin konfigürasyonu nedeniyle düşük konsantrasyonlarda yüzeye adsorpsiyonunu ve kümeleşme oluşturmalarını önlemektedir. Hava sıvı ara yüzeyinde $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ molekülü başına düşen minimum alanı belirlemek için Gibbs adsorpsiyon eşitliği kullanılmıştır. Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi 100 mM Li_2SO_4 elektrolit çözeltisi varlığında $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ molekülü başına düşen minimum alan $267 \text{ \AA}^2$ olarak hesaplanmıştır. FerFHUB için bu değer $154 \text{ \AA}^2/\text{molekül}$ olduğu çizelgede görülmektedir. Su-hava ara yüzeyinde benzer konfigürasyonları göstermelerine rağmen alanlar arasında görülen bu fark viyolojen grubunun kapladığı alan ferrosen grubunun kapladığı alandan fazla olmasından kaynaklanmaktadır. $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ nin molekül başına alanı FerFHUB ve diğer klasik iyonik yüzey aktif maddelerinin minimum alanından büyüktür. Daha önce belirtildiği gibi Viyolojen molekülünün yüzey alanı $90\text{--}120 \text{ \AA}^2/\text{molekül}$ iken Ferrosenin $60\text{--}70 \text{ \AA}^2/\text{molekül}$ 'dür (Miyake, 2000).



Şekil 4.3 C10F8V³⁺ nin yüzey gerilimi ve konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi; ○ 25°C , ● 40°C, 100 mM Li₂SO₄, 25°C, pH 7

Şekilde 4.3'te 25°C' de 100 mM Li₂SO₄ çözeltisi içerisindeki C10F8V³⁺ çözeltisinin farklı sıcaklıklarda denge yüzey gerilimi ölçümleri görülmektedir. Deneysel sonuçlara göre 25 derecede ve 40 derecede sırayla minimum yüzey gerilim değerleri 35 mN/m ve 24 mN/m olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın yüzey aktif maddeler üzerinde etkisi tam bir artış ya da azalış olarak belirememektedir. Sıcaklığın artmasıyla hidrofilik grupların etrafındaki su moleküllerini azaltarak miselleşmeyi destekleyebilir (Rosen,2004). Aynı zamanda sıcaklığın artması hidrofobik gruplar etrafındaki su moleküllerinin yapısını bozduğundan miselleşmeyi önleyici bir etki de yapabileceği literatürde bildirilmektedir. Dolayısıyla sıcaklığın zıt iki etkisi belli sıcaklık aralıklarında artış ya da azalma gibi net bir etki yaratır. İyonik çözeltiler için bu değer 25 °C civarında olduğu bilinmektedir (Flockhart, 1961). Şekil 4.3' te sıcaklığın artmasıyla birlikte moleküllerin yüzey gerilimini daha fazla düşürebildiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak sıcaklığın artmasıyla moleküllerin yüzeye daha kolay adsorbe olarak yüzeye daha fazla molekülün yerleşmesi önerilebilir. Bu etki konsantrasyonun 1 mM' dan büyük olduğu durumlarda daha net görülmektedir.

Çizelge 4.3 Sıcaklığın yüzey gerilimine ve kritik misel konsantrasyonuna etkisi

Molekül	Sıcaklık (°C)	Min. Yüzey Gerilimi (mN/m)	Kmk (mM)
C10F8V ³⁺	25	35	18
	40	24	
FerFHUB (okside)	30	32	0,13
	42	31	0,065

Çizelge 4.3' te sıcaklık değişiminin C10F8V³⁺ ile birlikte FerFHUB maddesi üzerinde yüzey gerilimi ve kritik misel konsantrasyonları üzerine etkisi gösterilmiştir. Çizelgeden anlaşılacağı gibi sıcaklığın artması ile FerFHUB maddesinin yüzey gerilimi değerinde büyük bir fark gözlenmezken kmk değeri yarıya düşmüştür. C10F8V³⁺ maddesinde ise sıcaklığın artmasıyla daha düşük yüzey gerilimi değerlerine ulaşılmıştır. Bu nedenle sıcaklığın artması ile moleküllerin adsorpsiyonunun daha kolay olması önerilebilir. İki maddenin yüzey gerilimlerinin sıcaklık ile değişimi incelendiğinde C10F8V³⁺ maddesinde redoks aktif grup olarak bulunan viyolojenin sıcaklığa daha duyarlı olması da önerilebilir.

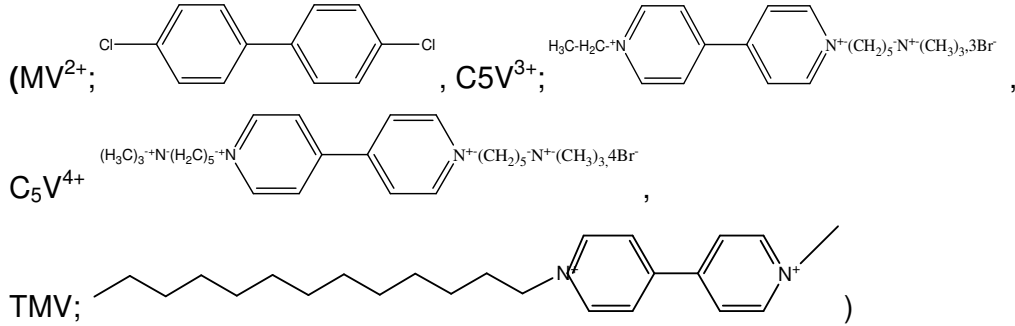
4.2.1 Elektrokimyasal indirgeme

Literatürde viyolojenin 3 redoks basamağına sahip olduğu ve bu basamakların oldukça tersinir olduğu bilinmektedir. Redoks aktif yapıya sahip C10F8V³⁺ molekülünün değişik oksidasyon basamaklarını gözlemek üzere döngüsel voltametre çalışması yapılmıştır. Döngüsel voltametre çalışmasıyla dışarıdan bir kimyasal eklenmeden redoks basamaklarını gözlemek mümkün olmaktadır. Viyolojen içerikli bu molekül yapısında redoks basamaklarını renk değişimleriyle de algılamak mümkün olmaktadır.

Literatürde viyolojen içeren çeşitli yapılar bu yöntemle incelenmiştir. Döngüsel voltametre yöntemiyle redoks basamakları incelenen çeşitli yapılar ve bu yapılara ait redoks basamakları çizelge 4.4' te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 C10F8V³⁺ ve çeşitli yapıların döngüsel voltametre değerleri

Moleküller	E ⁰ _(1/2) (İlk basamak)	E ⁰ _(1/2) (İkinci basamak)
MV ²⁺	—0,700	—1,04
C5V ³⁺	—0,687	—1,035
C ₅ V ⁴⁺	—0,680	—1,032
TMV	—0,56	—0,78

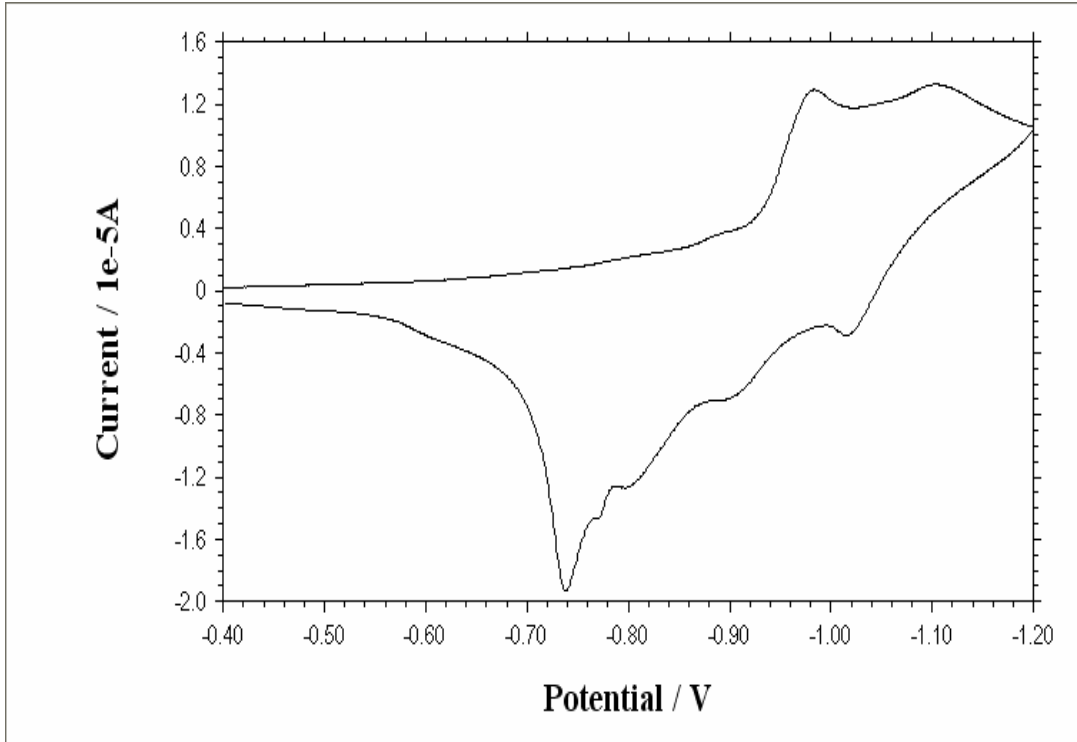


Çizelge 4.4' te viyolojen molekülü içeren çeşitli moleküllerle yapılmış döngüsel voltametre ölçümleri ile belirlenen indirgeme ve oksidasyon potansiyelleri görülmektedir. Viyolojen grubunun yanı sıra karşıt elektron olarak Cl iyonun bulunduğu MV²⁺ yapısı en düşük potansiyel değerlerine sahiptir. C5V³⁺ ve C₅V⁴⁺ yapısında çift zincir olması MV²⁺ yapısında görülen potansiyel değerinden daha yüksek bir potansiyel değeri gözlemlenmiştir. TMV yapısında bulunan tek zincirli kısa hidrokarbon zinciri ile daha negatif potansiyellerin uygulandığı da görülmektedir. Bu çalışmalardan çıkarılan en önemli sonuç viyolojen grubuna bağlı hidrokarbon zincir yapısının uzunluğunun potansiyel değerini etkilediğidir.

Bu bilgiler ışığında sentezlenen molekülle yapılan döngüsel voltametre sonucu Şekil 4.4' te gösterilmiştir. Döngüsel voltametre çalışmasında karşıt elektrot olarak altın, çalışma elektrodu olarak gümüş ve referans olarak Ag/AgCl çözeltisi kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada ilk ve ikinci indirgeme reaksiyonları sırasıyla -1.04 ve -0.74 voltta görülmektedir. Bu veriler literatürdeki verilerle tutarlılık göstermektedir (bkz.Çizelge 4.4). Zincir uzunluğunun ve yapısının değişmesiyle potansiyellerde görülen değişiklik beklenildiği gibi olmuştur. İndirgeme basamaklarında görülen pik yarılmasının sebebinin ise deney koşullarına bağlı olabileceği literatürde ifade edilmektedir (Royo,1998). Deneysel koşulların yanı sıra ortama dâhil olabilecek

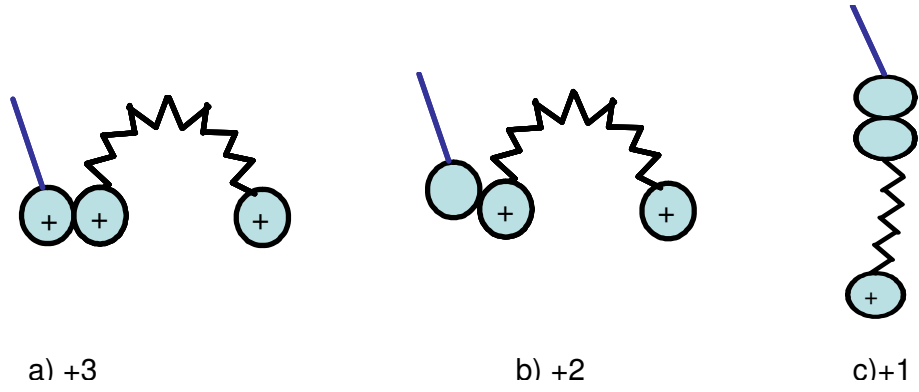
oksijen varlığı, indirgenmemiş moleküllerle indirgenmiş moleküller arasındaki etkileşim ve viyolojenin hızlı bir dimerleşme reaksiyona girmesi de sonucu indirgeme reaksiyonlarını etkileyen faktörlerdir (Porat, 2003). $C5V^{3+}$ ile yapılan döngüsel çalışmada oksidasyon basamağında birden fazla dallanma olduğu görülmüştür ve yine yapılan çalışmalara göre bu dallanmanın sebebinin sentez reaksiyonu sırasında yapılan saflaştırmanın yetersiz olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir (Porat, 2003). Sentez reaksiyonu sırasında ara basamaklarda da saflaştırma yapılarak bu sorun çözülmüştür. Şekilden de görüldüğü gibi $C10F8V^{3+}$ molekülünün indirgenme ve oksitlenmeye ilişkin oluşan akım değerleri (pik yüksekliği) birbirine yakın gözlenememiştir. Döngüsel voltametre çalışmalarında bu değer 1 olması beklenir ve 1 olması indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının aynı verimle gerçekleştiğini gösterir. $C10F8V^{3+}$ molekülü ile yapılan çalışmada bu değer daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak indirgenen moleküllerin indirgenmemiş moleküllerle etkileşimi, indirgenmiş moleküllerin kararsızlığı nedeniyle tekrar yükseltgenmesi ve indirgenen moleküllerin elektrot yüzeyine adsorbe olmuş olması da önerilebilir.



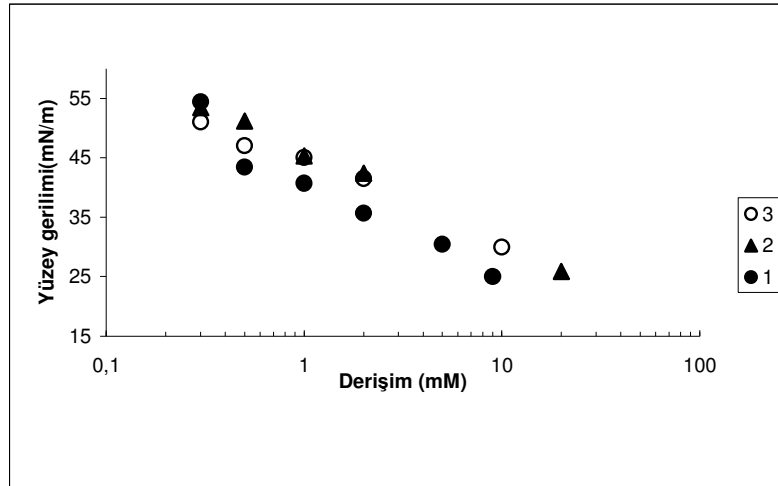
Şekil 4.4 C10F8V³⁺ maddesinin döngüsel voltametre çalışması

Şekil 4.6' da 25⁰C de 100 mM Li₂SO₄ çözeltisi içerisindeki C10F8V³⁺ yapısının ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş formunun yüzey gerilimi ölçümleri görülmektedir.

Döngüsel voltametre çalışması ile +3 yük durumundan +2 ve +1 yük durumuna getirilen moleküllerin arayüzeye adsorbe olduğunda alacakları konfigürasyonu ve elektrostatik etkileşimleri önemli ölçüde değişeceği düşünülmüştür. Ve bu değişim aşağıda Şekil 4.5' te gösterildiği gibi olacağı düşünülmektedir;



Şekil 4.5 C10F8V³⁺ yüzey aktif maddesinin konfigürasyonları



Şekil 4.6 Elektrokimyasal indirgeme sonucuna göre C10F8V³⁺ molekülünün yüzey geriliminin konsantrasyonla değişimi; ○: C10F8V³⁺, ▲: C10F8V²⁺, ●: C10F8V⁺, (100 mM Li₂SO₄, 25⁰C, pH 7)

Yapılan çalışmanın sonucuna göre +3 ve +1 basamağındaki molekülün yüzey gerilimi ve kritik misel konsantrasyonu değerleri sırasıyla 35 mN/m ve 18 mM, 25 mN/m ve 10 mM' dir. Şekil 4.6' dan da görüldüğü gibi C10F8V³⁺ molekülünün +3 basamağından +1 basamağına indirgendiği zaman minimum yüzey geriliminde 5–10 mN/m bir azalma görülmektedir.

Molekülün yük durumunda oluşan değişimle elektrostatik etkileşim değişerek Gibbs serbest enerjisine elektrostatik katkı değerini etkilemesi beklenmektedir. +3 yüklü iken moleküllerin elektriksel güçleri daha fazla ve elektrostatik itmeleri daha fazla iken +1 yük durumuna gelmeleri ile elektrostatik itme kuvvetleri azalmaktadır. +1 yüklü iken moleküllerin elektrostatik itme kuvveti azaldığından, moleküllerin yüzeye adsorpsiyonu daha kolay olmuş, k_{mc} değerine daha erken ulaşılmıştır. Molekülün yük basamağındaki değişim elektrostatik katkısı etkilemesinin yanı sıra molekülün hidrofobikliğini de değişmesi beklenmektedir. + 3 yüklü ve +1 yüklü moleküller için hesaplanan g_{hf} değerleri sırasıyla -36 ve -45 kT' dir. Bu değerlerden de anlaşılabileceği gibi indirgeme sonucu +1 yüklü duruma gelen molekülün hidrofobisitesi azalmaktadır. Hidrofobisitede meydana gelen -9 kT değerindeki fark yüzey gerilimi değerlerine etki ederek yüzey gerilimi değerinin +1 yüklü molekül yapısı için daha düşük değerlere ulaşmasını sağlamalıdır. Elektrostatik etkileşim ve hidrofobisitede önemli ölçüde değişiklikler meydana gelmesinden dolayı C10F8V³⁺ ve C10F8V⁺ çözeltilerinin yüzey gerilimleri ve kritik misel konsantrasyonları arasındaki farkın daha fazla olması beklenmektedir. Beklenildiği gibi büyük bir fark gözlenememesi elektrokimyasal indirgeme çalışmaları sırasında çözeltide komplikasyonlar oluştuğunu düşündürmektedir.

Gibbs serbest enerjisine etki eden elektrostatik, hidrofobik katkının yanı sıra molekülün bolaform yapıda olması dolayısıyla etkinliği söz konusu olan konfigürasyon terimi de eklenmelidir (Aydoğan,1999). Molekül yapısı daha önce bahsedildiği gibi (Şekil 4.1) florokarbon zinciri, viyolojen ve ucunda quarterner amonyum grubunun bulunduğu hidrokarbon zincirinden oluşmaktadır. Yük basamağında indirgeme reaksiyonları ile meydana gelen değişim molekülün hava-çözelti ara yüzeyinde konfigürasyonunu da değiştirdiğinden Gibbs serbest enerjisine konfigürasyon katkısında değişiklik olmasıda beklentiler arasındadır.

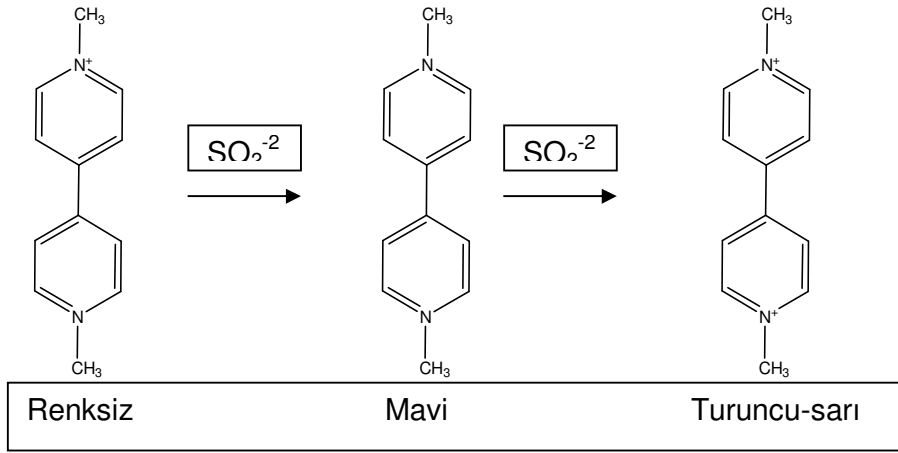
Yük değişimi ile molekülün ara yüzeydeki olası konfigürasyonundaki değişiklikler Şekil 4.6' da gösterilmiştir. Konfigürasyondaki değişikliğin bir başka göstergesi olarak gibbs adsorpsiyon denkleğinden yararlanılarak hesaplanan molekülün ara yüzeyde kapladığı alan değerleridir. Bu değerler +3 ve +1 basamakları için sırasıyla 267 Å^2 /molekül ve 227 Å^2 /molekül olarak belirlenmiştir. Gibbs adsorpsiyon denkleğinden ve yüzey gerilimi ölçümleri sonucundan yararlanılarak hesaplanan alan değerleri de +3 ile +1 yüklü moleküllerin başarıyla indirgenemediğini göstermektedir. Molekülün +1 basamağına indirgendiği takdirde konfigürasyonunda meydana gelmesi beklenen değişikliğin alan değerlerinde görülememesi de elektrokimyasal indirgemenin başarılı olmadığını düşündürmektedir.

+3 basamağı ile +2 basamağı arasında minimum yüzey gerilimi değerleri arasında çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Bu iki basamak arasında yük durumu değişirken konfigürasyonun önemli derecede değişmemesinden kaynaklanmaktadır. Fakat yük durumundaki değişiklik nedeniyle elektrostatik etkileşimin Gibbs serbest enerjisine katkısı azalmaktadır. Ayrıca moleküllerin yüzeyde kapladıkları alanda değişmektedir (Şekil 4.5). +3 basamağı ile +1 basamakları arasındaki fark konfigürasyondan da anlaşılabilir gibi daha net olmaktadır. Konfigürasyonun Gibbs enerjisine katkısı sonucu bu değişimin yüzey gerilimi ve kritik misel konsantrasyonu değerlerine yansıdığı da görülmektedir.

Yukarıda bahsedildiği gibi Gibbs adsorpsiyon denkleğindeki konfigürasyon, elektrostatik etkileşim ve hidrofobisitede oluşan değişimler ile yapılan teorik hesaplamalarla değişimlerin yüzey gerilimi ve kmk değerlerine beklenildiği gibi etkilememesi elektrokimyasal indirgeme çalışmaları sırasında çeşitli komplikasyonlar olduğunu düşündürmektedir. Bunun nedeni olarak yığın elektroliz ile elektro kimyasal indirgeme çalışmaları sırasında elektrolit çözeltisi içerisinde indirgenmiş moleküller ile indirgenmemiş moleküllerin etkileşimi, indirgenmiş moleküllerin kısa bir sürede tekrar yükseltgenmesi ve bu moleküllerin elektrot yüzeyine adsorbe olması önerilebilir.

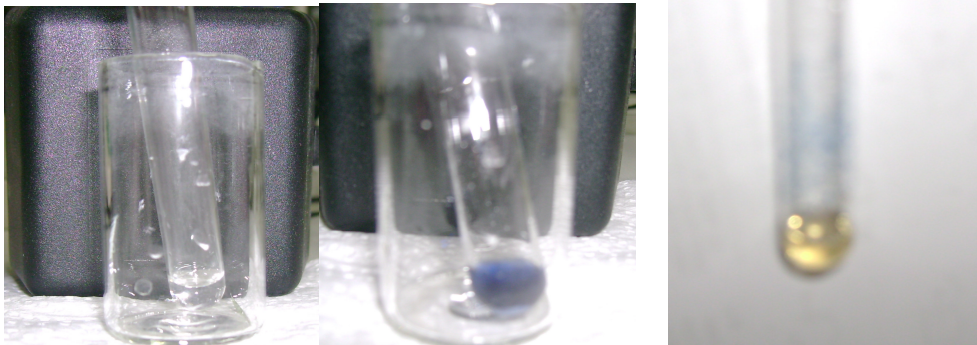
4.2.2 Kimyasal indirgeme

Literatürde viyolojen grubu içeren ve hidrokarbon zincirine sahip bir molekül olan MV+nin uygun indirgeyiciler yardımıyla susuz ortamda başarıyla indirgenebildiği görülmüştür. Asetonitril içerisinde magnezyum metali ile ya da tetrahidrofuran çözeltisi içerisinde sodyum metali ile viyolojeni nötr hale getirmek mümkün olduğu görülmüştür (Makarov, Eldik, 2002). Viyolojenin sulu çözeltilerinde kimyasal olarak indirgenmesi içinde sodyum ditionat in kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Sodyum ditionat kullanılan çalışmada viyolojenin indirgenmesine bağlı olarak renk değişiminin Şekil 4.7' de gösterildiği olduğu bilinmektedir;



Şekil 4.7 MV+ nin çeşitli basamaklarında görülen renk değişimi

Sentezlenen yapının bu Şekilde başarıyla indirgenebilmesi için sisteme oksijen girişinin mümkün olduğu kadar azaltılması ve uygun miktarlarda indirgeyici ajan kullanılması gerekmektedir. Sisteme oksijen girişi olduğu takdirde +2 den +1 e indirgeme reaksiyonunun +1 den +2 ye yükseltgenme reaksiyonuna göre daha yavaş olduğu gözlenmiştir (Makarov, Eldik, 2002).



Şekil 4.8 C10F8V³⁺ çözeltisinin kimyasal oksidasyonla renk değişimi

Renk değişiminde literatürdeki verilerle tutarlılık içerisinde olmasıyla kimyasal indirgenmenin büyük ölçüde başarılı olduğunu göstermektedir.

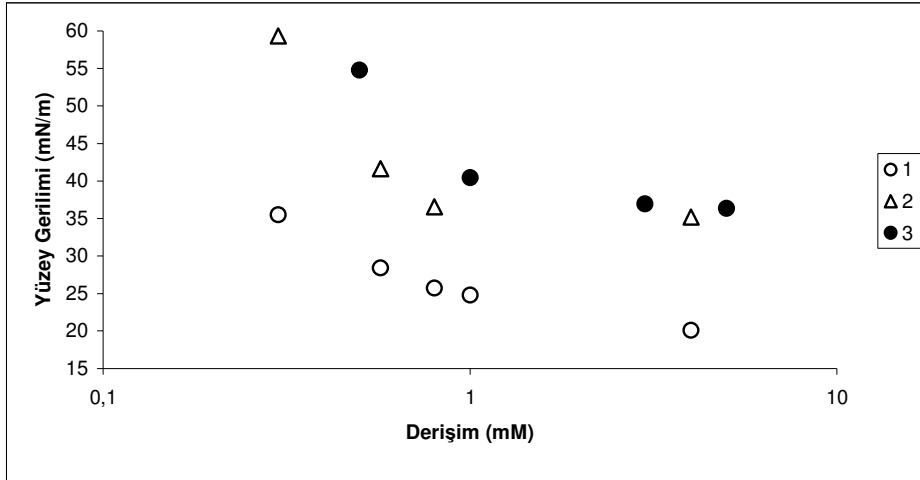
Kantitatif bir analiz yöntemi olan UV-VIS spektroskopi ile C10F8V³⁺ çözeltisinin farklı yük durumlarına ait çözeltilerin görünür bölgede dalga boyları ve absorbens değerleri ölçülmüştür. Literatür araştırmasına göre nötr haldeki viyolojenin 388-400 nm (Mohammad, 1987) , +2 yüklü viyolojenin 500-550 ve +3 durumundaki viyolojenin 600-603 nm değerleri yakınlarında absorbens gösterdikleri bilinmektedir (Wilkins, 1986).

Çizelge 4.5 C10F8V³⁺ çözeltisinin Uv spektroskopi çalışması sonuçları;

Çözelti rengi	Renksiz Zaman:00.00		Mavi Zaman:00.12		Turuncu-sarı Zaman:00.45	
	Dalga boyu (nm)	Absorbans	Dalga boyu (nm)	Absorbans	Dalga boyu (nm)	Absorbans
	602	0,615	566	0,275	380	1.983

Çizelge 4.5' te literatürde görülen absorbens değerlerine yakın değerler elde edilmesiyle C10F8V³⁺ uygun miktarda indirgeyici ajan kullanılarak başarılı bir şekilde indirgendiği görülmektedir. Çizelge 4.5' te belirtilen UV çalışmalarının ölçüm aralıklarına bakılırsa ilk indirgenme basamağının daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile belirtilen şekilde indirgenen molekülün 45 dakika oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmeden bekletilebildiği, bir başka deyişle ilk haline dönmediği gözlenmiştir.

25⁰C' de 130 mM Li₂SO₄ çözeltisi içerisindeki C10F8V³⁺ nin indirgenmiş formlarına ait yüzey gerilimi ölçümleri Şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Kimyasal indirgeme sonucu $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün yüzey geriliminin konsantrasyonla değişimi, 130 mM Li_2SO_4 , 25^0C , pH 7

Şekil 4.9' dan da görüldüğü gibi kimyasal indirgeme sonucu molekülün yük durumunda meydana gelen değişiklik yüzey gerilimi değerlerine de etki etmiştir. $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün kimyasal yöntemle +3 basamağından +1 basamağına indirgenmesi sonucu minimum yüzey gerilimi değerinde 16–20 mN/m' lik bir azalma meydana gelmiştir.

İyonik yüzey aktif maddelerde Gibbs serbest enerjisine önemli bir katkı da elektrostatik etkileşimden gelmektedir. +3 yük basamağından +1 basamağına indirgenen moleküllerin birbirine uyguladığı elektrostatik etkileşimleri azalmakta ve Gibbs enerjisine katkısı azalmaktadır. Elektrostatik katkının azalmasıyla kritik misel konsantrasyonu da azalmaktadır. $C_{10}F_8V^{3+}$ molekül yapısı için +3 ve +1 yük basamakları için kritik misel konsantrasyonları sırasıyla 3 ve 1 mM olarak belirlenmiştir. Elektrostatik etkinin azalmasıyla yüzeye daha çok molekül adsorbe olmuş ve yüzey gerilimi etkin bir şekilde düşürülebilmektedir. FerFHUB un okside olmuş ve indirgenmiş durumları arasında yüzey geriliminde görülen fark 1 mN/m olmaktadır (Aydoğan,2003). $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülü ile FerFHUB moleküllerinin oksidasyon ve indirgeme sonucu yüzey gerilimleri arasındaki bu farkın nedeni olarak $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün daha pozitif yüklü olmasıyla elektrostatik katkısının daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.6 C10F8V³⁺ nin farklı indirgeme basamaklarında yüzey özellikleri

Redoks Basamağı	Min. Yüzey Ger. (mN/m)	K.M.K(mM)	Alan (Å ² /molekül)
+3	36	3	235,7
+2	34	1,2	189,2
+1	20	1	91,5

Gibbs serbest enerjisine elektrostatik katkının yanı sıra molekülün konfigürasyonunun da önemli bir katkısı vardır. +3 basamağından +1 basamağına indirgenen molekülün konfigürasyonu daha önce belirtildiği gibi Şekil 4.5'te olmaktadır. Molekülün konfigürasyonunda meydana gelen değişiklik molekül başına düşen alan değerlerinin hesaplanmasıyla da doğrulanmaktadır. Gibbs adsorpsiyon denkleğine göre yapılan alan hesaplamalarında +3, +2 ve +1 yüklü moleküller için değerler sırasıyla 235.7, 189.2 ve 91.5 Å²/molekül olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). Bu sonuçlar C10F8V³⁺ çözeltisinin farklı yük basamaklarında Şekil 4.5' te de gösterilen konfigürasyonların doğruluğunu göstermektedir. Yüzey aktif maddelerinin yüzey gerilimini düşürme yeteneği yüzey aktif madde moleküllerinin su-hava ara yüzeyine adsorplanması ile mümkün olmaktadır. Molekülün su -hava ara yüzeyinde kapladığı alanın azalması sonucu yüzeye daha çok molekül adsorplanabilmekte ve yüzey gerilimi daha etkin bir şekilde düşürülebilmektedir.

Molekülün yük basamağında meydana gelen değişimle hidrofobisite değerlerinde de değişim olduğu daha önceki çalışmalarda gözlemlenmiştir (Aydoğan, 2005). +3 ve +1 yüklü molekülün gibbs serbest enerjisine hidrofobik katkı değerleri daha önce belirtildiği gibi -36 kT ve -45 kT olmaktadır. Bu değerler molekülün yük miktarındaki azalma ile (indirgeme sonucu olarak) daha hidrofobik bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Hidrofobisitenin artması ise minimum yüzey gerilimi değerlerine daha düşük konsantrasyonlarda ulaşılmasını sağlamaktadır.

4.2.3 Kümeleşme Özellikleri

Yüzey aktif maddeleri belirli bir konsantrasyon değerinden –kritik misel konsantrasyonu-sonra kümeleşme oluşturduğu bilinmektedir. Yüzey aktif maddelerinin kümeleşme özelliklerini etkileyen yoğunlaşma, sıcaklık gibi parametrelerin etkisinden daha önce söz edilmiştir. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kümeleşmelerde hidrofobik kısımları misel içerisindeki çekirdek kısmında bir araya gelerek sudan uzak dururken, yüklü baş gruplar dışarıda ve su hava ara yüzeyinde bulunma eğilimindedir. Bunun dışında yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kümeleşmelerin ara yüzeydeki konfigürasyonlarını ve geometrilerini etkileyen baş grubun konumu, zincir türü ve uzunluğu gibi parametreler vardır.

Sentezlenen $C_{10}F_8V^{3+}$ maddesi hidrokarbon ve florokarbon zincirlerini bir arada bulunduran hibrit yapıda olup redoks aktif grup olarak viyolojen grubunu içeren bir yapıdır. Bu yapıdan kaynaklı olarak farklı tür ve geometrilerde kümeleşmeler oluşturması beklenmektedir. Literatürdeki hibrit yüzey aktif maddeler gibi büyük kümeleşmeler oluşturabilecek uzunluktadır.

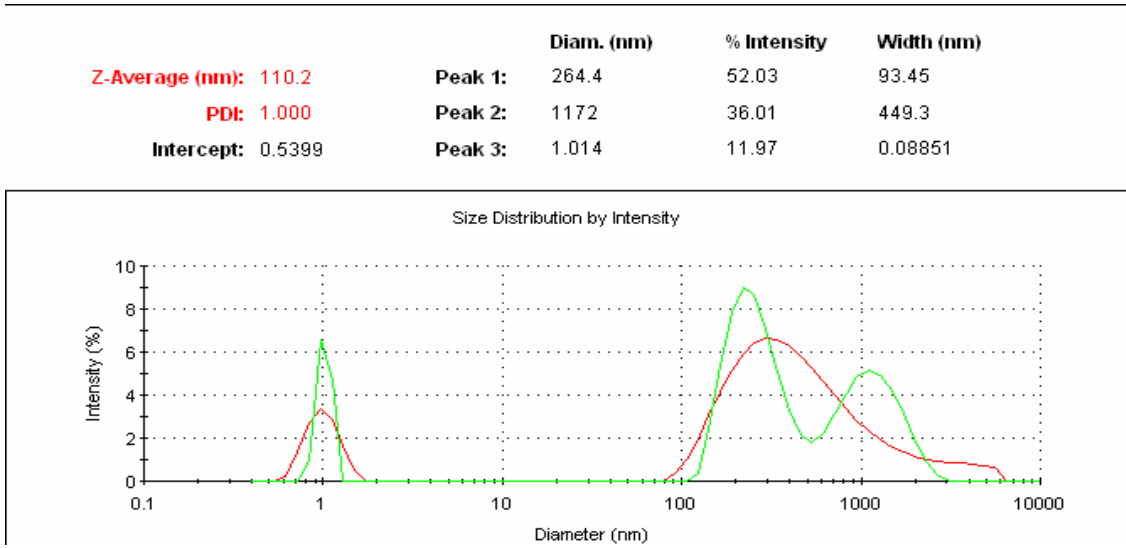
Hibrit moleküllerin misel oluşturabilmesi için hidrokarbon zincirinin yeterli uzunlukta olması ve florokarbon zincirinin de misel içine yönelmesi gerekmektedir. Literatürde buna benzer çalışmalara örnek olarak FC6-FC4 yüzey aktif maddesi verilebilir. FC6-FC4 yüzey aktif maddesinin düşük konsantrasyonlarda küçük kümeleşmeler oluştururken, konsantrasyon arttıkça küçük misellerin büyük kümeleşmelere dönüştüğü gözlenmiştir (Abe et al.,2000). Florokarbon içerikli yüzey aktif maddelerinin florokarbon zincirinin hidrokarbon zincirine göre daha az eğilebilir olması büyük yüzey alanına sahip kümeleşmeler oluşturmalarına yol açtığı bilinmektedir. Bunun yanı sıra sentezlenen molekülün yapısında bulunan viyolojen grubu da oldukça büyük bir alan kaplamaktadır $90-120 \text{ Å}^2$ (Miyake, 2000). Hibrit yapıda ve redoks aktif grup içeren yüzey aktif maddelerle yapılan çalışmalara bakılarak hem florokarbon zinciri hem de bipyridin grupları içermesi bakımından $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün de büyük boyutlu ve katmanlı yapıda kümeleşmeler oluşturması beklenmektedir. Bipyridin içeren yüzey aktif maddelerde yük dağılımı da kümeleşme özelliklerini etkilemektedir (Kostela, 2002).

Literatürde çözünürleştirmeden gen transferine geniş bir yelpazede kullanılmış olan redoks aktif yüzey aktif maddelerinden BFDMA yapısında iki hidrokarbon zinciri ve ferrosen grubu içermektedir. BFDMA'nın oluşturduğu kümeleşmeler ışık

saçılımı analizi yöntemiyle incelenmiş ve kmk değerinin ($1 \cdot 10^{-7}$ M) üzerinde yarıçapı 80 nm olan moleküler kümeleşmeler oluşturduğu rapor edilmiştir (Shoji, 1996). Bu kümeleşmelerin büyüklüğü BFDMA' nın konsantrasyonu $6 \cdot 10^{-7}$ M değerini geçtikten sonra 300 nm' ye yükselmekte ve kendiliğinden vezikül oluşturmaya başlamaktadır. Kümeleşmelerin geometrisi yüzey aktif moleküllerin yapısına çok bağlıdır. BFDMA nın konsantrasyonu $6 \cdot 10^{-7}$ M değerini geçtikten sonra kendiliğinden vezikül oluşturmaya başlamasının nedeni olarak yüzey aktif madde konsantrasyonunun yükselmesiyle hidrofilik grubun işgal ettiği alanın düşmesi verilebilir (Kakizawa, 2001). BFDMA oksitlendiği zaman ferrosen grubunun hidrofiliği yükselmekte ve dolayısıyla hidrofilik-hidrofobik denge değişmektedir. Bu nedenle oksitlenen BFDMA nın kümeleşmeleri vezikül formda değil daha küçük kümeleşmeler şeklinde olmaktadır (Kakizawa, 2001).

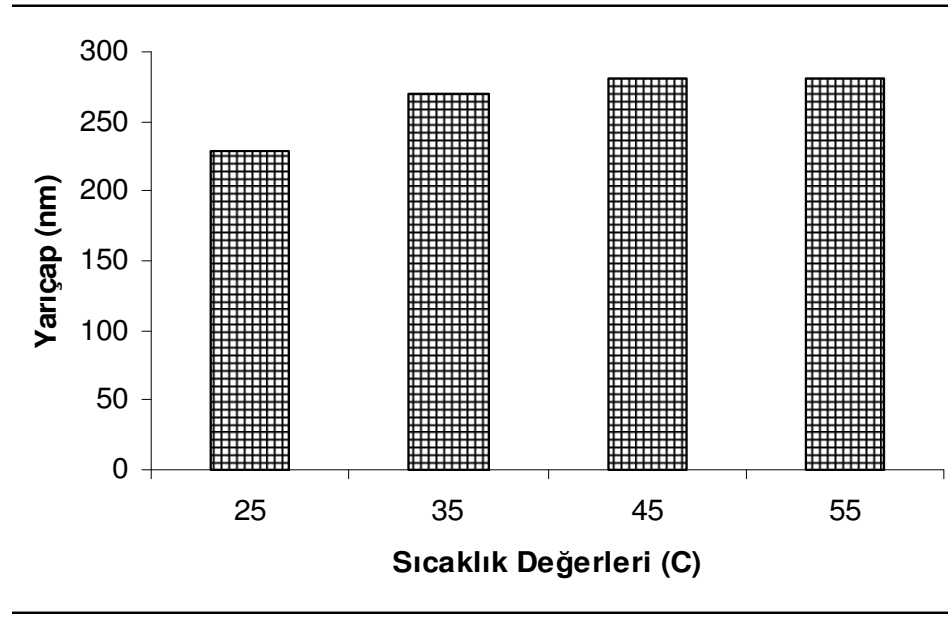
Literatürde mevcut olan tek hibrit yapıda redoks aktif yüzey aktif maddesi daha önce araştırma grubumuzda sentezlenmiş olan FerFHUB' tur (Şekil 2.13). FerFHUB' un kmk değerinden sonra oluşturduğu kümeleşmelerin 232 nm büyüklüğünde olduğu görülmüştür. FerFHUB un oluşturduğu kümeleşmelerin BFDMA gibi küçük kümeleşmeler oluşturmamasının nedeninin sahip olduğu florokarbon zincirinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Aydoğan,2006). FerFHUB un oluşturduğu kümeleşmeler üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada 33 °C de kangal geometrisine sahip büyük yarıçaplı ($R_g = 248$ nm) kümeleşmeler oluşturduğu sıcaklığın 50°C de vezikül yapısına döndüğü ($R_g = 192$ nm) gözlenmiştir. Oksidasyon sonucunda kangal Şekli kümeleşmelerin de daha küçük yarıçaplı veziküllere dönüştüğü, düşük sıcaklıklarda vezikül şeklinde oluşan kümeleşmelerin ise sıcaklığın artmasıyla yok olduğu çalışmada belirtilen bir başka sonuçtur (Aydoğan, 2006).

Şekil 4.10 'da +3 formundaki $C_{10}F_8V^{3+}$ çözeltisi kmk değeri üstünde (19 mM) oluşturduğu kümeleşmelerin çapları ve bu boyuttaki kümeleşmelerin dağılımı gösterilmektedir. $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün ortalama 110.2 nm olmak üzere farklı boyutlarda kümeleşmeler oluşturduğu görülmektedir.



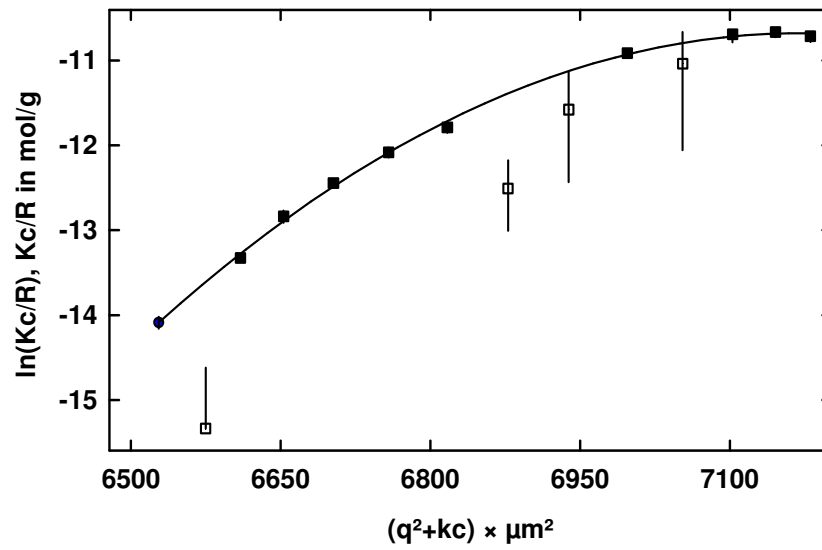
Şekil 4.10 19 mM C10F8V³⁺ Çözeltisinin 90 ° de hidrodinamik yarıçapı

Şekil 4.10' da görüldüğü gibi C10F8V³⁺ farklı boyut dağılımında ancak boyut olarak oldukça büyük kümeleşmeler oluşmuştur. Kümeleşmelerin çoğunluğu 200 nm'den büyük çapa sahiptir. 1 nm civarındaki kümeleşmelerin ise 1-2 molekülün bir araya gelerek oluşturduğu kümeleşmeler olduğu düşünülmektedir. Asimetrik ve bolaform yapıda yüzey aktif maddelerde büyük kümeleşmelerin oluşumu daha önce gözlenmiştir (Aydoğan, 2006).

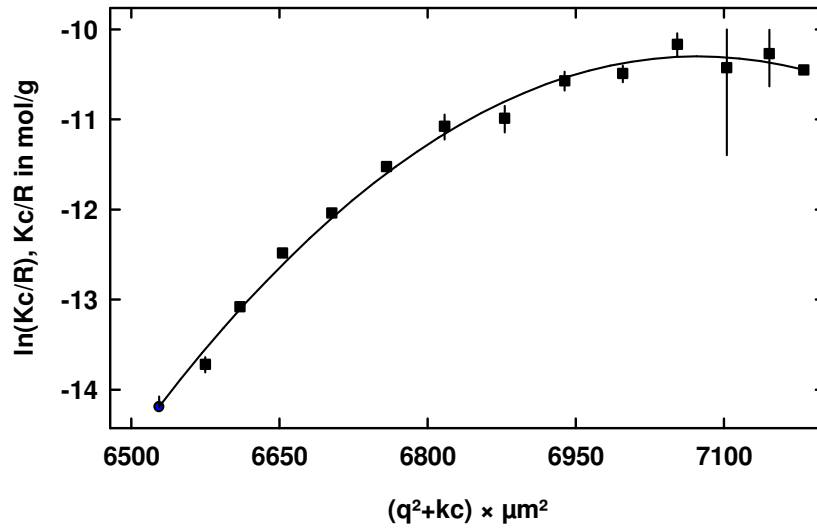


Şekil 4.11 20 mM da farklı sıcaklık değerlerinde kümeleşmelerin hidrodinamik çapları

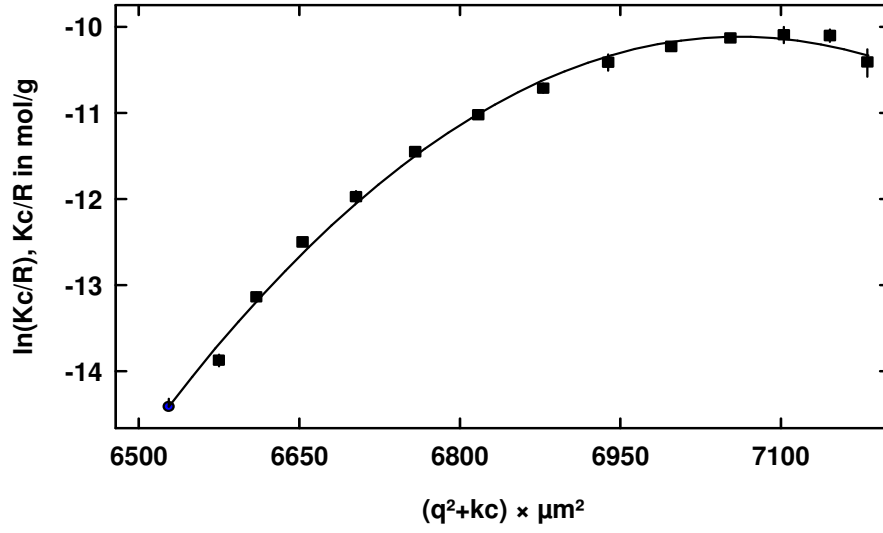
Şekil 4.11 de kritik misel konsantrasyonu üzerindeki bir derişimde (20mM) farklı sıcaklıklarda C10F8V³⁺ molekülünün oluşturduğu kümeleşmelerin ışık saçınım metoduyla belirlenen yarıçapları gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça kümeleşme yarıçapının arttığı görülmüştür. Bu artış 25 °C ile 35 °C arasında daha net görülmekte iken 35° C 'den sonraki sıcaklık artışının kümeleşme boyutuna etkisi gözlenmemiştir.



a)

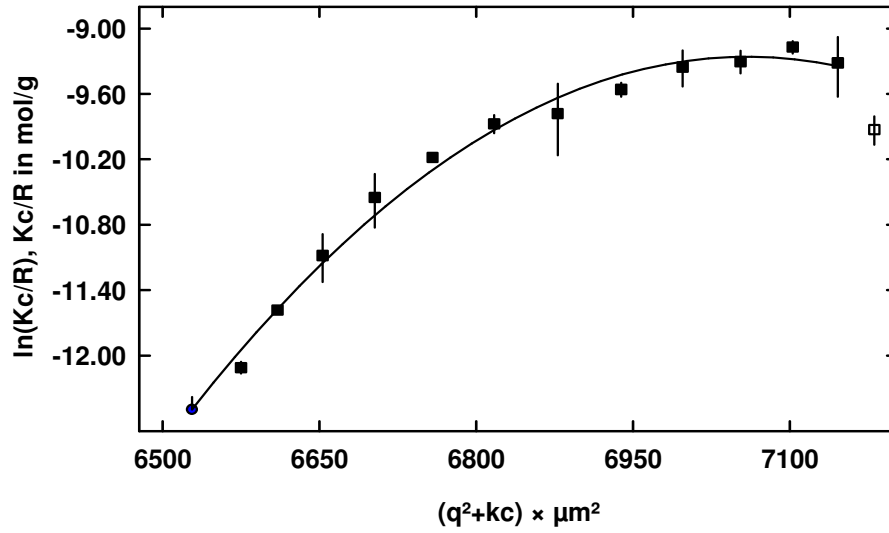


b)



Mw(q^2): 1.812e+06 g/mol Rg: 2.199e+02 nm
 C:\Program Files\ALV_V3.0\data\Viologen\20MM 45 DERECE (+3) 2.STA

c)

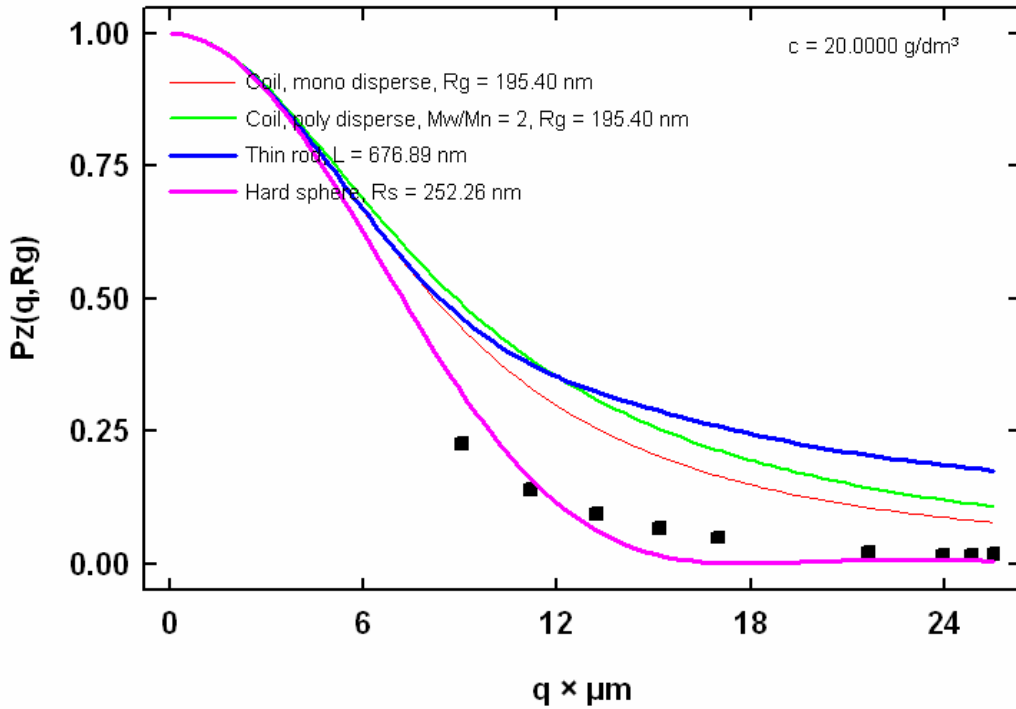


Mw(q^2): 2.669e+05 g/mol Rg: 1.912e+02 nm
 C:\Program Files\ALV_V3.0\data\Viologen\v3 20 mm 50 derece 2.STA

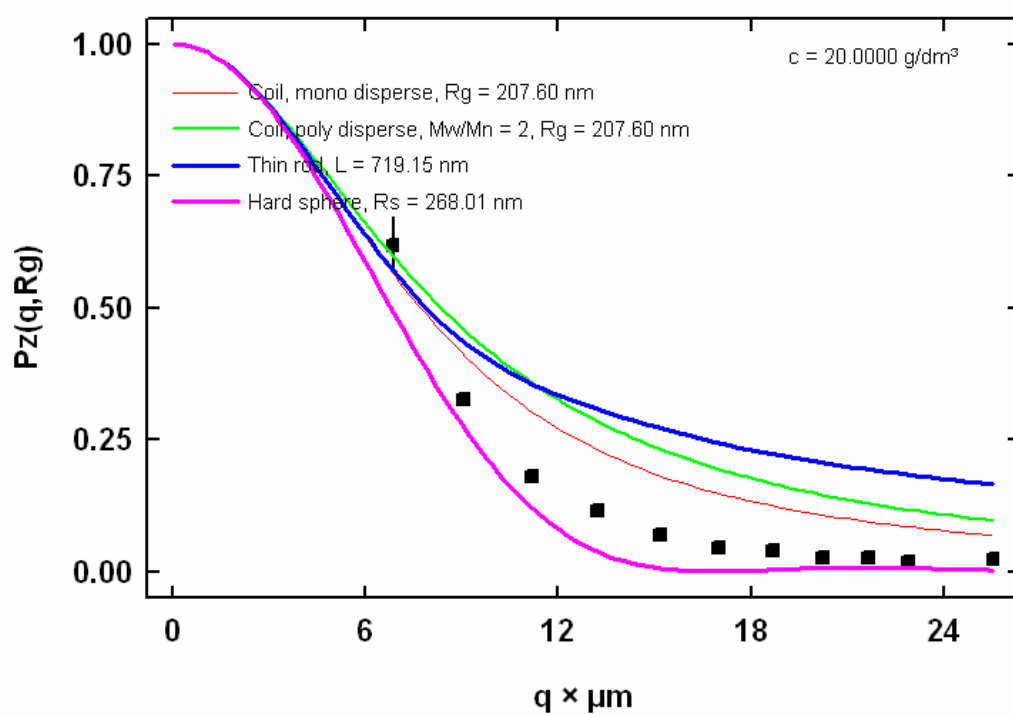
d)

Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda gyration yarıçapının değişimi; a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C, d) 50 °C, 100 mM Li₂SO₄, 20 mM C10F8V³⁺ çözeltisi

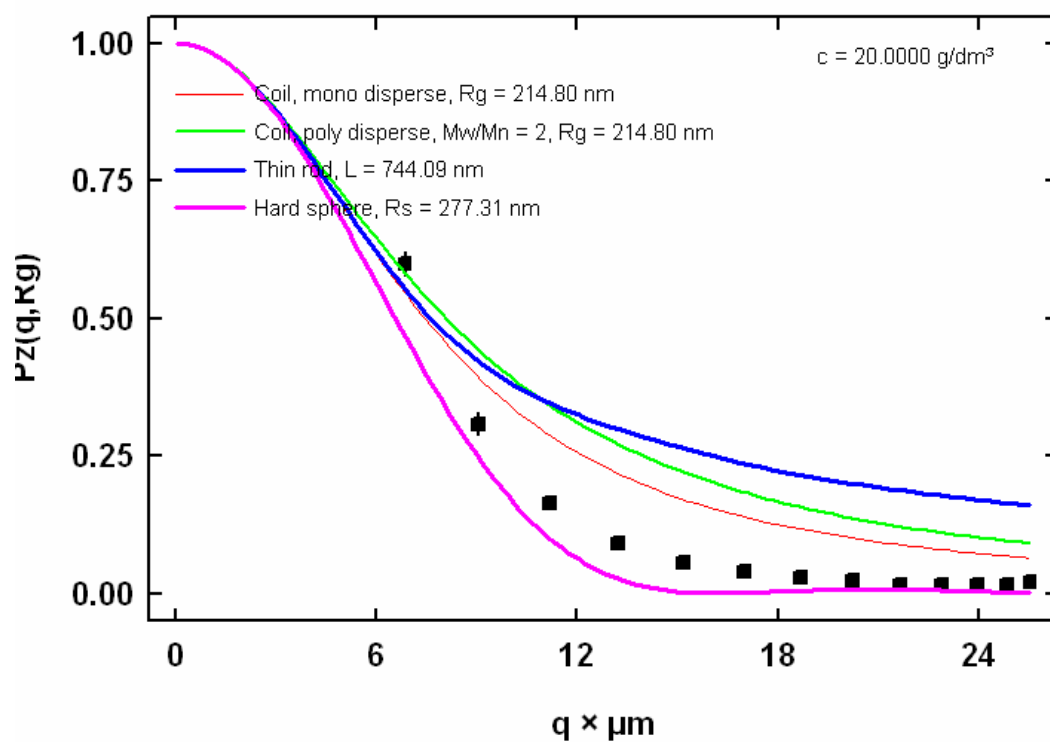
Şekil 4.12' de farklı sıcaklıklarda oluşan kümeleşmelerin Guiner methodu kullanılarak elde edilen gyration yarıçapı ve saçılma faktörünün değişimi gösterilmektedir. Şekil 4.12 b' de oluşan kümeleşmenin yarıçapı 206.8 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.12 c' de ve d' de ise oluşan gyration yarıçapı değerleri, sırasıyla 219.9 ve 191.2 nm olarak saptanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla oluşan kümeleşmelerin yarıçapının önce arttığı sonra ise azaldığı gözlenmiştir. Kümeleşmelerin moleküler ağırlıklarına bakıldığında ise sıcaklık artmasıyla moleküler ağırlık değerinin de arttığı görülür. Bu durumda sıcaklık artışıyla beraber kümeleşmelerin daha çok molekülün bir araya gelmesi ile oluştuğu önerilebilir. Yüksek sıcaklıkta ise kümeleşme boyutunda göreceli olarak bir küçülme gözlemlenmektedir. Bunun yanı sıra kümeleşme sayısında artma olduğu belirlenmiştir.



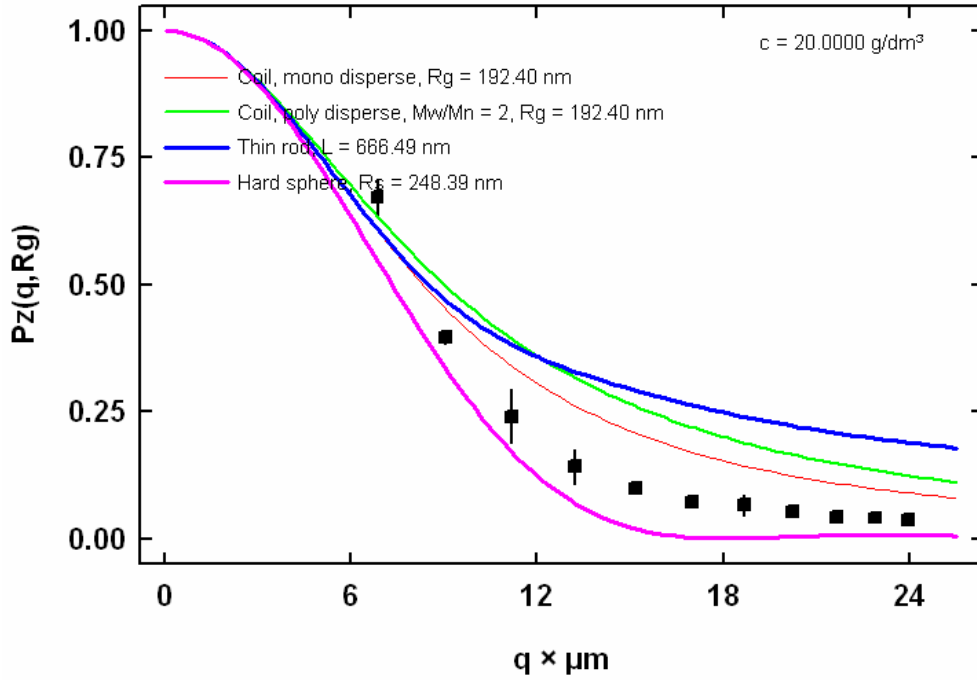
a)



b)



c)



C:\Program Files\ALV V3.0\data\Violocen\w3 20 mm 50 derece 2.STA

d)

Şekil 4.13 Sıcaklığın kümeleşme türleri üzerine etkisi (form faktör analizi) a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C, d) 50 °C (Elektrolit çözeltisi 100mM Li₂SO₄)

Şekil 4.13' de 20 mM C10F8V³⁺ çözeltisinin Guinier metoduyla incelenmiş Şekil analizi sonuçları görülmektedir. Şekil 4.13- a, b ve c 'ye bakıldığında oluşan kümeleşmelerin gyration yarıçaplarının sırasıyla 252.3, 288.2 ve 277,3 nm olduğu ve kümeleşme türünün de çok katmanlı vezikül olarak belirlendiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla gyration yarıçapları önce artmış sonra azalmıştır. Gyration yarıçaplarında görülen bu değişimin nedeni olarak sıcaklığın artmasıyla oluşan kümeleşmelerin bozularak daha çok molekülden oluşan daha küçük yarıçaplı yapılara dönüştüğü düşünülmektedir. Şekil 4.13–d'de ise 248.4 nm yarıçapında ve çok katmanlı vezikül şeklinde kümeleşmelerin gözlenmiştir. Başka bir deyişle sıcaklığın 35°C 'den sonraki artışı kümeleşme boyutunda azalma ve geometrisinde değişim meydana getirmiştir. Sıcaklığın artması debye uzunluğunun azalacağı denklik 4.1' te görülmektedir. Debye uzunluğunun azalması elektrostatik etkileşimin etki ettiği alanı gösterdiğinden, yüksek sıcaklıklarda daha çok etki ettiği

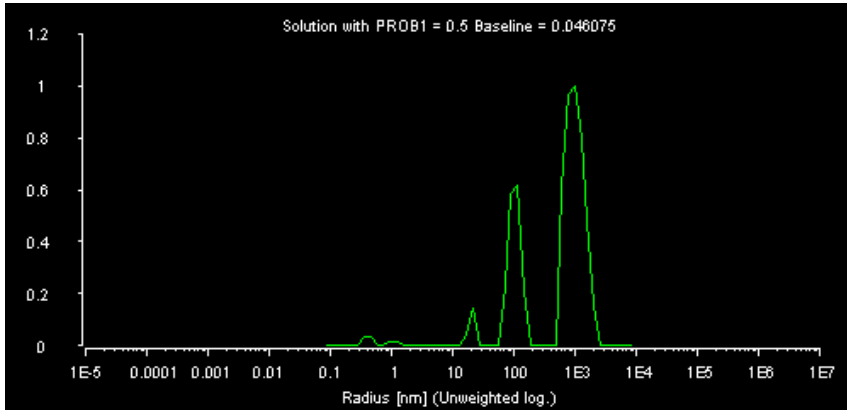
anlaşılmaktadır. Bu Şekilde yüksek sıcaklıklarda moleküllerin birbirine uyguladıkları itme kuvveti artarak bir arada bulunmalarını zorlaştırmaktadır. Bu durumda moleküllerin bas grupları birbirinden daha uzaklaşarak eğimliliği daha yüksek, dolayısıyla daha küçük kümeleşmeler oluşturmaktadır.

Çizelge 4.7 Sıcaklık değişiminin kümeleşme yarıçapları üzerine etkisi

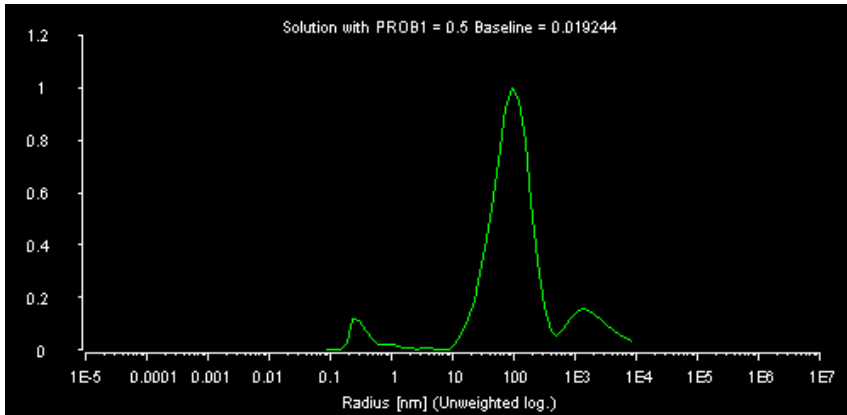
Sıcaklıklar ($^{\circ}\text{C}$)	25	35	45	55
R_g	178.2	206.8	219.9	191.2
R_h	229,7	269,6	229,7	269,7
R_g/R_h	0.8	0.8	0.9	0.7

Kümeleşmelerin geometrisinin analizinde kullanılabilecek diğer bir yöntem ise R_g ve R_h değerlerinin oranıdır. Çizelge 4.7’ de 20 mM derişimde $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ çözeltisinin ışık saçınım metoduyla gerçekleştirilen analizinin sonuçları verilmiştir. R_g/R_h oranının $\sim 0,78$ olduğunda sistemdeki kümeleşmenin katı küre veya çok katmanlı vezikül, $\sim 1,0$ olduğunda ince kabuklu vezikül, $\sim 1,5\text{--}1,7$ olduğunda gelişigüzel kangal, $\sim 2,0$ olduğu durumda çubukların olduğu belirtilmektedir (Brown,1996). Çalışılan derişim için bu oranın genellikle 0,6–1,0 arasında olduğu görülmüştür. Bu değerler de çalışılan sıcaklık aralığında vezikül şeklinde kümeleşmelerin oluştuğunu göstermektedir.

100 mM elektrolit çözeltisi içerisinde incelenen kümeleşme özellikleri elektrolit konsantrasyonu 10 mM’a düşürülerek tekrar incelenmiştir.



a)



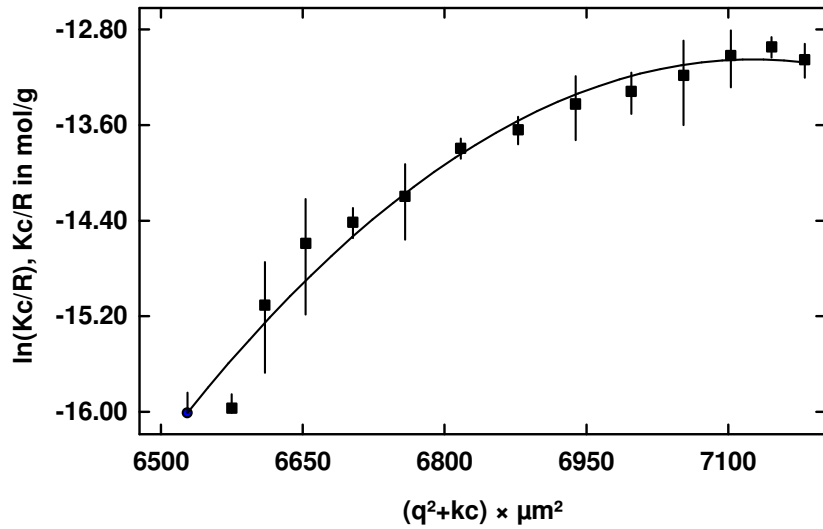
b)

Şekil 4.14 15 mM C10F8V³⁺ çözeltisi misel geometrisine sıcaklığın etkisi; a) 25 °C
b) 40 °C ,elektrolit çözeltisi:10 mM Li₂SO₄

10 mM tuz içerisinde 15 mM lık C10F8V³⁺ çözeltisiyle 25 ve 40 derece yapılan ışık saçınım analizi sonucu Şekil 4.14 'te görülmektedir. 25 °C' de yapılan ışık saçılımı çalışmasında göre yarı yarıçapı ~10 nm, ~100 nm ve ~1000 nm olan kümeleşmeler olduğu gözlenmektedir. Kritik misel konsantrasyonu olarak belirlenen 15 mM'lık çözeltide kümeleşmelerin yeni oluşmaya başladığından farklı boyutta kümeleşmelerin gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Birkaç molekülün bir araya gelerek oluşturduğu yapılar da kümeleşme olarak algılanabilmektedir. Sıcaklığın 40 °C olduğu durumda ise ~100 nm yarıçapında kümeleşmelerin çoğaldığı gözlenmiştir. Ayrıca molekülün 40°C' de oluşturduğu kümeleşmenin boyutunun 25°C' de boyut dağılımının ortalamasına yakın bir değerde olması

yüksek sıcaklıklarda büyük boyutlu kümeleşmelerin bozunduğunu düşündürmektedir.

Şekil 4.15 a ve b 'de sıcaklık artışıyla rayleigh oranı ve saçılma vektörünün ilişkisi gösterilmiştir. Şekil 4.15 a' da 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi içerisinde 25⁰C' de 172.1 nm gyration yarıçapına sahip moleküler ağırlığı büyük kümeleşmeler görülmektedir. Şekil 4.15 b' de ise aynı çözelti ile 40⁰C' de yapılan çalışmaların sonucu gösterilmiştir. 40⁰C' de yapılan çalışmaya göre gyration yarıçapı 170.1 nm olarak ve kümeleşmenin ağırlığı ise neredeyse yarıya düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklığın artması ile kümeleşmelerin daha sıkı yapılara dönüştüğü önerilebilir.

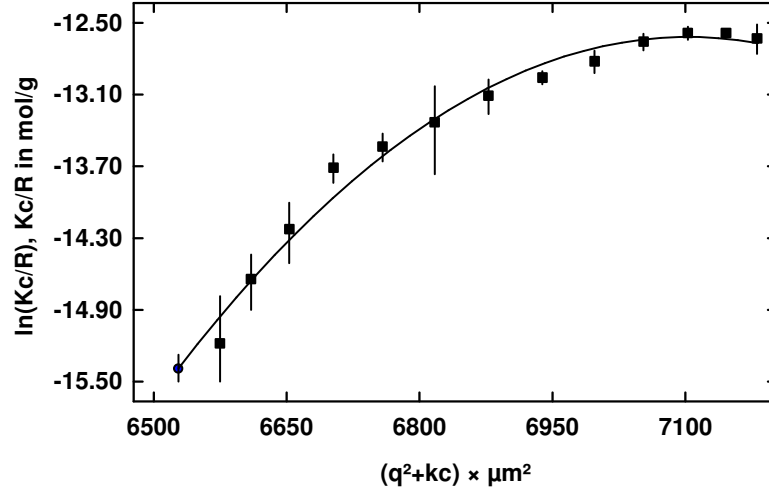


Mw(q²): 8.961e+06 g/mol

Rg: 1.721e+02 nm

C:\Program Files\ALV_V3.0\data\Viologen\10 mm tuz icinde 15mm(25)4.STA

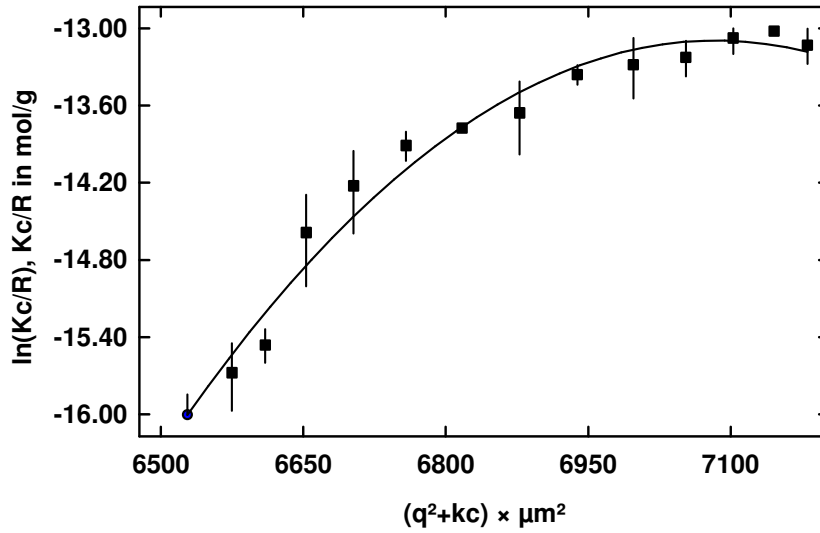
a)



Mw(q^2): 4.836e+06 g/mol Rg: 1.701e+02 nm
 C:\Program Files\ALV_V3.0\data\Viologen\10 mm tuz icinde 15mm(40).STA

b)

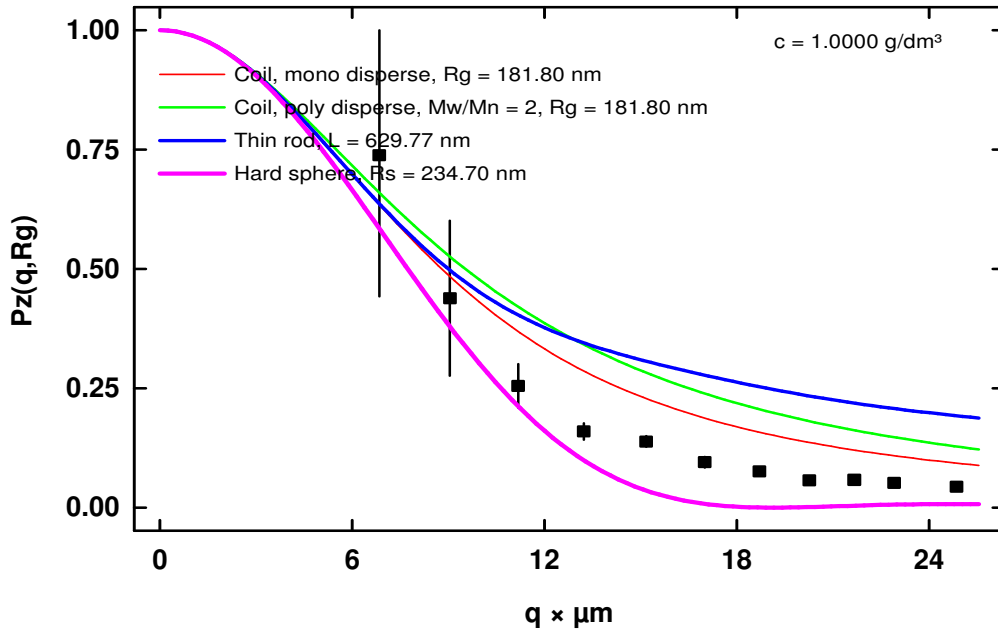
Şekil 4.15 15 mM derişiminde sıcaklığın etkisi; a) 25 °C, b) 40 °C



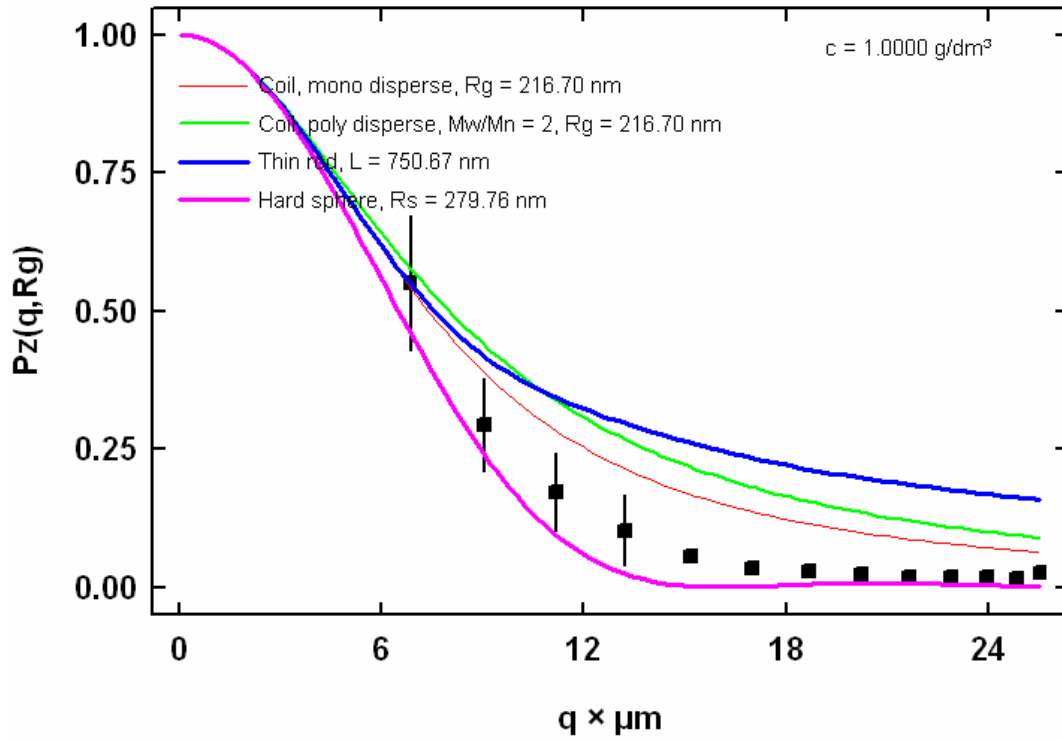
Mw(q^2): 8.923e+06 g/mol Rg: 1.771e+02 nm
 C:\Program Files\ALV_V3.0\data\Viologen\10 mm tuz icinde 18 mm(40).STA

Şekil 4.16 18 mM C10F8V³⁺ çözeltisi ışık saçılımı analizi; sıcaklık 40 °C, 10 mM Li₂SO₄ elektrolit çözeltisinde

Şekil 4.16 'da 18 mM C10F8V³⁺ çözeltisinin ışık saçılımı analiz sonuçları gösterilmektedir. Bu analizle 18 mM C10F8V³⁺ çözeltisinin 177,1 nm yarıçapında kümeleşmeler oluşturduğu belirlenmiştir. Oluşan kümeleşmelerin moleküler ağırlıkları ise 15 mM C10F8V³⁺ çözeltisinin 40 derecedeki moleküler ağırlığına ağırlığından büyük bir değer olarak bulunmuştur. Konsantrasyonun artması ile kümeleşmelerin moleküler ağırlığının arttığı ve gyration yarıçaplarının büyüdüğü düşünülmektedir.



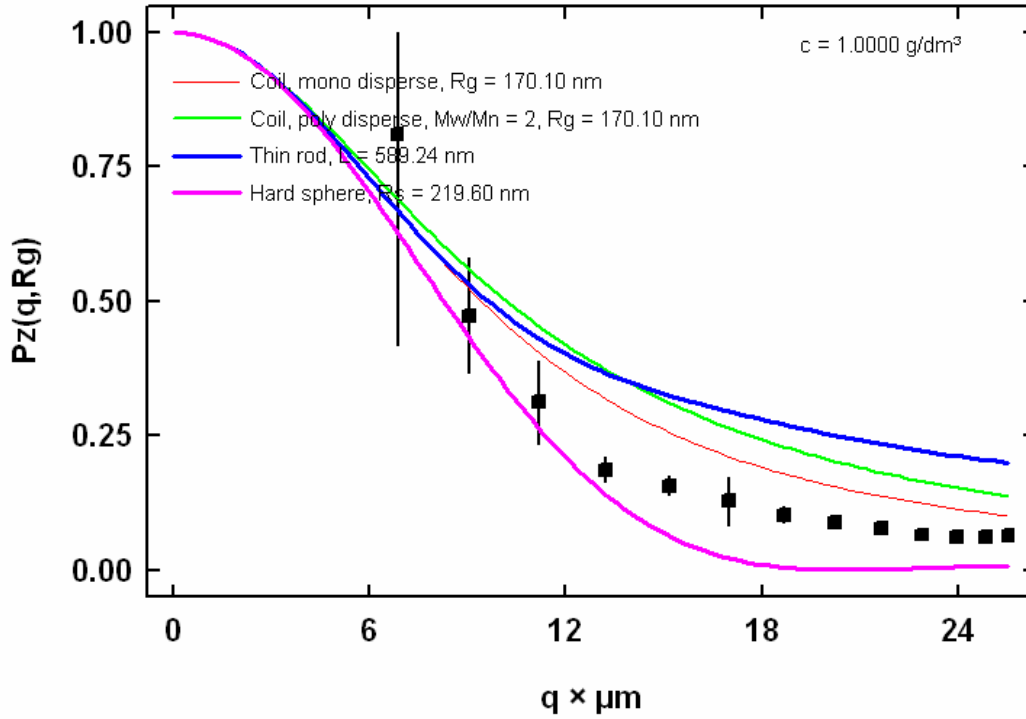
C:\Program Files\ALV_V3.0\data\Viologen\10 mm tuz icinde 15mm(25)7.STA



Şekil 4.17 15 mM C10F8V³⁺ çözeltisinin kümeleşme türü; (10 mM Li₂SO₄, 25 °C)

Şekil 4.17 'de 15 mM C10F8V³⁺ çözeltisinin Guinier q² metoduyla kümeleşme türünün analizi gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi 10 mM Li₂SO₄, te kritik misel konsantrasyonu olan 15 mM 'da oluşan kümeleşmelerin gyration yarıçaplarının 234.7 nm olduğu ve çok katmanlı vezikül geometrisinde oldukları saptanmıştır. 100 mM Li₂SO₄ elektrolit çözeltisindeki Şekil analizleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.13) kümeleşme yarıçaplarının elektrolit miktarındaki azalma ile azaldığı görülmüştür. Elektrolit miktarının azalmasıyla moleküller arası etkileşim artmış ve moleküllerinde birbirlerine uyguladıkları itme kuvveti artmıştır. Bu Şekilde moleküllerin bir araya gelmesi daha zor olacağından düşük tuz konsantrasyonlarında daha az molekülün oluşturduğu kümeleşmelerin görülmesi beklenilmektedir.

a)

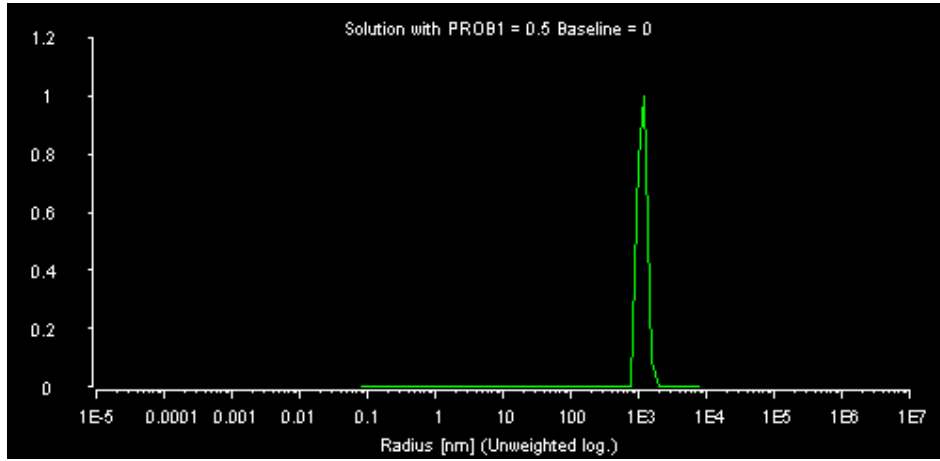


b)

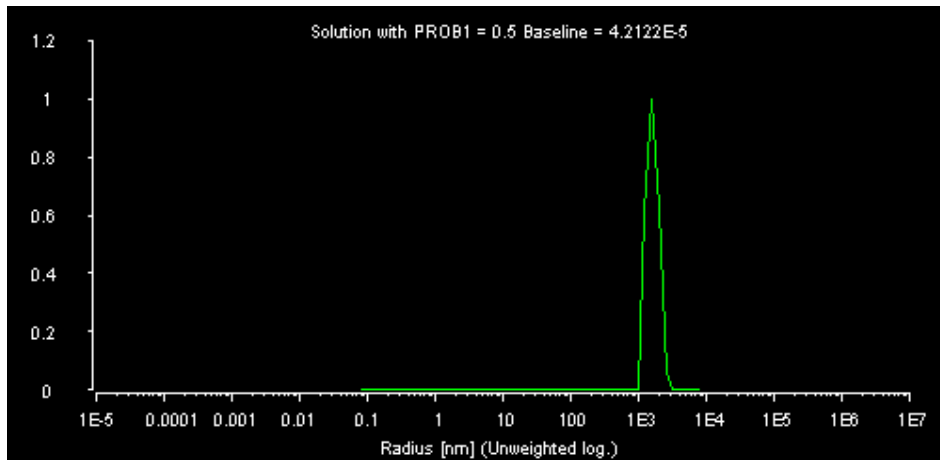
Şekil 4.18 Konsantrasyonun kümeleşme özelliklerine etkisi; a)15 mM, b)18 mM (Elektrolit çözeltisi 10 mM Li_2SO_4 , sıcaklık 40 °C)

Şekil 4.18 'de 10 mM Li_2SO_4 çözelti içerisinde kritik misel konsantrasyonu olan 15 mM değerinde ve kmk'nın üstünde bir değer olan 18 mM $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ çözeltilerinin Guinier q^2 metoduyla Şekil analizleri gösterilmektedir. Şekil 4.18-a' da kritik misel konsantrasyonunda $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ maddesinin oluşturduğu kümeleşmelerin 279.76 nm yarıçapında ve çok katmanlı vezikül geometrisine büyük oranda uyum sağlayan miseller olduğu belirlenmiştir. Asimetrik bolaform yapıda yüzey aktif maddelerin su-hava ara yüzeyinde ters U şeklinde konfigürasyonları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kapladıkları yüzey alanları da büyük olmaktadır. $\text{C}_{10}\text{F}_8\text{V}^{3+}$ yapısının oluşturması beklenen misel geometrisinin çok katmanlı vezikül olması ile Şekil analizi sonucunun çok katmanlı vezikül olarak görülmesi tutarlı bir sonuçtur. Şekil 4.18-b' de ise kritik misel konsantrasyonunun üstünde bir değer olan 18 mM

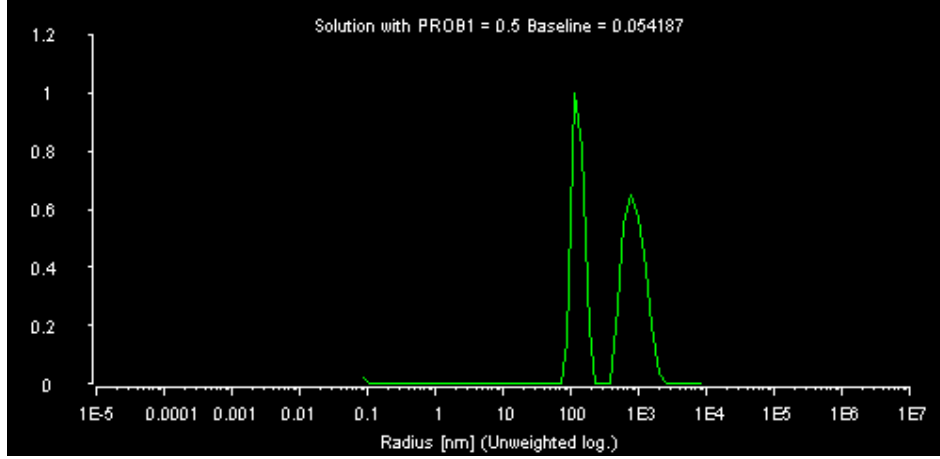
C10F8V³⁺ ile yapılan ışık saçılımı sonucu Şekil analizleri görülmektedir. 18 mM 'lık çözeltide oluşan misellerin yarıçap değerleri 219.60 nm 'değerine düştüğü görülmektedir. Bu değerle birlikte Şekilden anlaşılan bir başka sonuç oluşan misellerin tek bir geometride bulunmak yerine farklı geometrileri birlikte içermesidir. Bu bolaform yüzey aktif maddelerden beklenen bir sonuçtur. Şekil analizine göre 18 mM C10F8V³⁺ maddesinin kmk üzerinde çok katmanlı vezikül ve kangal geometrisine sahip miselleri bir arada içerdiği gözlenmiştir. Şekil 4.18 a ve b birlikte değerlendirildiğinde 10 mM elektrolit çözeltisi içerisinde konsantrasyon değeri arttıkça oluşan kümeleşmelerin geometrilerinin değiştiği gözlenmektedir. Kümeleşmelerin yarıçaplarının 200 nm' nin üstünde olması ve farklı geometriler içermesi önerdiğimiz sonuçlara uygundur.



a)



b)



c)

Şekil 4.19 Farklı yük basamaklarının kümeleşme özellikleri üzerine etkisi;

b) +3, b) +2 c)+1 (Kimyasal indirgeme yöntemine göre)

Şekil 4.18 'de C10F8V³⁺ molekülünün kimyasal yolla indirgenmesine bağlı olarak kümeleşme yarıçapında meydana gelen değişiklikler gözlenmektedir. Şekil 4.18 –a ve b' de gösterildiği gibi +3, +2 yük basamaklarında oluşan kümeleşmelerin yarıçap değerleri sırasıyla 500 ve 1000 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.18-c 'de ise +1 basamağında molekülün farklı yarıçaplarda kümeleşmeler oluşturduğu gözlenmektedir. Bu yarıçap değerleri ise 500 ve 50 nm olarak belirlenmiş olup 50 nm deki kümeleşmelerin daha yaygın olduğu belirlenmiştir. C10F8V³⁺ molekülünün yük basamağındaki değişim ile konfigürasyonunda meydana gelen değişimler Şekil 4.5' de gösterilmiştir. Şekilde görülen farklı konfigürasyonlardaki moleküllerin oluşturdukları kümeleşmelerin yarıçap değerlerinin de birbirinden farklı olması beklenen bir sonuçtur. Buradan indirgeme moleküllerin birbirine uyguladıkları itme kuvvetinin azalması sonucu daha kolay bir araya gelerek az sayıda molekülle de kümeleşme oluşturabildikleri öngörülebilir.

5. SONUÇLAR

Yüzey gerilimini azaltmada etkin, yüzeyde tersinir değişiklikler oluşturabilen ve bu özelliklerin aktif olarak kontrolünü sağlayabilen redoks aktif ve hibrit yapıda $C_{10}F_8V^{3+}$ maddesinin sentezlenmesi ve bu yüksek performanslı yüzey aktif maddesinin karakterizasyonunun araştırıldığı çalışmada elde edilen önemli sonuçlar aşağıda verilmektedir;

- İlk olarak $C_{10}F_8V^{3+}$ maddesi sentezlenerek amaçlanan özelliklere sahip olup olmadığı, yüzey ve çözelti özellikleri incelenerek araştırılmıştır. İncelenen ilk parametre hidrofilik lipofilik (HLB) değeridir. Bu değer $C_{10}F_8V^{3+}$ maddesi 235 Å^2 için HLB değeri 18,3 olarak hesaplanmıştır. Buna göre $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün değerli kimyasalların çözülmesi proseslerinde kullanılabilecek bir yüzey aktif maddesi olduğu fakat sudaki çözünürlüğünün klasik moleküllerden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.
- $C_{10}F_8V^{3+}$ maddesinin yüzey özellikleri incelenirken ilk olarak farklı tuz çözeltilerindeki (10, 100, 130 mM Li_2SO_4) denge yüzey gerilimleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda 10, 100 ve 130 mM Li_2SO_4 tuz çözeltilerindeki yüzey gerilimleri sırasıyla 45, 35 ve 24mN/m, kritik misel konsantrasyonları ise sırasıyla 15, 18 ve 3 mM olarak belirlenmiştir. Tuz miktarının artışıyla birlikte minimum yüzey gerilimleri ve kmk değerlerinde bir azalma görülmüştür. 10 mM Li_2SO_4 çözeltisinde kmk değerine daha önce ulaşılmasının kümeleşme oluşumunun erken başlamasından kaynaklandığı düşünülmüştür.
- Hava –sıvı ara yüzeyinde $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülü başına düşen minimum alan Gibbs adsorpsiyon eşitliği kullanılarak bulunmuştur. 100 mM Li_2SO_4 varlığında $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülü başına düşen minimum alan 267 Å^2 olarak hesaplanmıştır. Bu değer diğer redoks aktif yüzey aktif

maddelerle karşılaştırıldığında $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün asimetrik bolaform yapıya sahip olduğu sonucuna varılmaktadır.

- $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün çözelti özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla 25 ve 40°C ' de yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. 25 ve 40°C' de sırayla minimum yüzey gerilim değerleri 35 mN/m ve 24 mN/m olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile moleküllerin yüzeye adsorpsiyonun arttığı ve yüzey geriliminin daha etkin bir şekilde düşürülebildiği sonucuna varılmıştır.
- $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün farklı yük basamaklarında çözelti ve yüzey özelliklerini gözlemlemek amacıyla döngüsel voltametre yöntemi kullanılarak elektrokimyasal indirgeme yapılmıştır. Elektrokimyasal indirgeme ile +3 basamağından +2 ve +1 basamağına indirgenen $C_{10}F_8V^{3+}$ çözeltilerinin yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. 100 mM Li_2SO_4 varlığında $C_{10}F_8V^{3+}$ çözeltisinin +3 ve +1 basamaklarındaki minimum yüzey gerilimleri sırasıyla 35 ve 25 mN/m olarak, kmk değerleri ise sırasıyla 18 ve 10 mM olarak belirlenmiştir. Molekülün yük basamağının değişimini hidrofobikliğini de değiştirmektedir. Hidrofobisitedeki bu değişimi belirlemek amacıyla hidrofobik katkı değerleri hesaplanmıştır. +3 ve +1 basamakları için hesaplanan hidrofobik katkı değerleri sırasıyla -36 kT ve - 45 kT olarak hesaplanmıştır. Elektrostatik, konfigürasyonda ve hidrofobisitede oluşan değişimlerin yüzey gerilimleri ve kmk değerleriyle gözlemlenememiş ve bunun nedeni olarak elektrokimyasal indirgeme sırasında komplikasyonlar oluştuğu düşünülmüştür.
- $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün farklı yük basamaklarındaki yüzey ve çözelti özelliklerini belirlemek için yapılan elektro kimyasal indirgeme çalışmaları yetersiz bulunup, kimyasal indirgeme yöntemi ile çalışılmıştır. Viyolojen grubunun elektrokromik özellikleri nedeniyle çözelti yük durumuna göre renk değiştirmektedir. Renk değişimleri görünür bölgede olduğundan +3, +2 ve +1 basamaklarındaki çözeltiler UV-vis spektroskopisi ile incelenerek indirgeme reaksiyonlarının

gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Uygun indirgeyici ajan, kullanılacak miktar ve çözeltinin bulunduğu yük durumunun değişmeden kaldığı süreler gözlemlenerek çözelti ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmaya göre +3, +2 ve +1 basamağındaki $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün minimum yüzey gerilimi değerleri sırasıyla 36, 34, 20 mN/m olarak ve kmk değerleri sırasıyla 3, 1.2 ve 1 mM olarak belirlenmiştir. Yük miktarındaki azalma ile moleküllerin adsorpsiyonun daha kolay olduğu ve yüzey geriliminin daha etkin düşürülebildiği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda kmk değerlerine de daha düşük konsantrasyonlarda ulaşıldığı gözlenmiştir. Gibbs adsorpsiyon denkliği kullanılarak farklı yük durumundaki $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülleri için molekül başına alan değerleri hesaplanmıştır. +3, +2 ve +1 basamağındaki $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülü için molekül başına alan değerleri sırasıyla 235.8, 189.2 ve 91.45 olarak hesaplanmıştır. Molekül başına alan değerleri farklı yüklerdeki $C_{10}F_8V^{3+}$ molekülünün konfigürasyonunda değişim olduğunu göstermektedir.

- $C_{10}F_8V^{3+}$ çözeltisinde oluşan kümeleşmelerin büyüklükleri dinamik ışık saçılımı analizi ile belirlenmiştir. İlk olarak 100 mM Li_2SO_4 varlığında 19 mM $C_{10}F_8V^{3+}$ çözeltisi ile yapılan çalışmada ortalama 110.2 nm çapında farklı geometri ve boyutlara sahip kümeleşmelerin olduğu gözlenmiştir. Daha sonra 100 mM Li_2SO_4 varlığında 20 mM $C_{10}F_8V^{3+}$ çözeltisine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. 25, 35, 45 ve 50⁰ C de yapılan ölçümler sonucu moleküler ağırlığın arttığı fakat gyration yarıçaplarının azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda sıcaklığın artmasıyla daha çok molekülden oluşan, daha sıkı yapıda kümeleşmelerin oluştuğunu göstermektedir.
- 10 mM Li_2SO_4 varlığında $C_{10}F_8V^{3+}$ çözeltisi ile kümeleşme özelliklerini belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak 10 mM Li_2SO_4 elektrolit çözeltisinde sıcaklığın kümeleşme üzerine etkisini belirlemek amacıyla 25 ve 40⁰ C de ışık saçılım analizleri yapılmıştır. 25⁰ C 'de farklı boyutlarda dağılım gösteren kümeleşmelerin sıcaklığın artmasıyla (40⁰ C) tek bir boyuta indirgendiği gözlenmiştir. Kümeleşme üzerine

konsantrasyonun etkisini belirlemek amacıyla 15 ve 18 mM C10F8V³⁺ çözeltileri ile ışık saçılımı analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre konsantrasyonun artması ile kümeleşmelerin moleküler ağırlıklarının ve yarıçaplarının büyüdüğü gözlenmiştir.

- C10F8V³⁺ molekülünün farklı yük durumlarında kümeleşme özelliklerinde değişimi gözlemek amacıyla ışık saçılımı analizleri yapılmıştır. +3 ve +2 yük durumundaki çözeltilerde 500 ve 50 nm yarıçaplı kümeleşmelerin olduğu ve tek bir boyutta dağılımın olduğu gözlenmiştir.+1 yük durumundaki çözeltide ise farklı geometrilerde ve 500 ile 50 nm yarıçaplı kümeleşmelerin birlikte bulunduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Abe, M., Yoshino, N., Kondo, Y., Imamura, H., Sakai, 2004, Reversible control of vesicle formation using electrochemical reaction, Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 232, 221-228.

Abbott, N., 2001, New Horizons for Surfactant Science in chemical engineering, AIChE Journal, 47, 2634-2639

Aldis, N., Yüksek performanslı redoks aktif yüzey aktif maddesi tasarımı ve karakterizasyonu, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2004.

Aydoğın, N., Gallardo, B. S., Abbott, N.L., 1999, A Molecular thermodynamic model for gibbs monolayers formed from redox active surfactants at the surfaces of aqueous solutions; redox induced changes in surface tension, Langmuir, 15, 722-730.

Aydoğın, N., Aldis, N., Guvenir, O., 2003, Interfacial properties of the new fluorocarbon-hydrocarbon hybrid unsymmetrical bolaform surfactant, Langmuir, 19, 26

Aydoğın, N., Aldis, N., 2005, Tuning Surface Tension and Aggregate Shape via a Novel Redox Active Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactants, Langmuir, 2028-2033.

Atherton, S.J., Tsukahara, K., Wilkins, R.G., 1986, Reaction of Three Bis(viologen) Tetraquaternary Salts and Their Reduced Radicals, J. Am. Chem. Soc. , 108, 3380-3385.

Bae, I.T., Huang, H., Yeager, E.B., Scherson, D.A., 1991, In situ Infrared Spectroscopic Studies of Redox Active Self-Assembled Monolayers on Gold Electrode Surfaces, Langmuir, 7, 1558-1562.

Bhattacharya, S., Haldar, J., Aswal, V.K., Goyal, P.S., 2004, Aggregation Properties of Novel Cationic Surfactants with Multiple Pyridinium Headgroups. Small Angle Neutron Scattering and Conductivity Studies, J. Phys. Chem. B, 108, 11406-11411.

Buttry, D.A., De long, H.C., 1990, Ionic Interactions Play A Major Role in Determining the Electrochemical Behaviour of Self Assembling Viologen Monolayers, Langmuir, 6, 1319-1322

Craig, R. And Abbott, N., 2000, Active control of interfacial properties, Current Opinion Colloid and Interface Science, 5, 81-87.

Eastoe, J., Dupont, A., Murray, M., Martin, L., 2004, Hybrid Fluorocarbon-Hydrocarbon CO₂-philic Surfactant 1. Synthesis and Properties of Aqueous solutions, Langmuir, 20, 9953-9959.

Ito, A., Sakai, H., Kondo, Y., Abe, M., 1996, Micellar Solution Properties of Fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactants, Langmuir, 12, 5768-5772.

Guidelli, R., Herrero, R., Moncelli, M.R., Becucci, I., 1997, Electroreduction of Dioctadecyl Viologen in a Self Assembled Phospholipid Monolayer on Mercury and Its role as an electron mediator, J. Phys. Chem. B., 101, 2815-2823.

Guidelli, R., Innocenti, M., Fernandez, A., 2002, Voltammetric behaviour of dioctadecylviologen films on different thickness self assembled on silver, Journal of Electroanalytical Chemistry, 532, 237-246.

Hiemenz, P. C., 1986, Principles of Colloid and Surface Chemistry 2nd edition, Marcel Dekker, New York.

Kaler, E. W., Beth, A.S., Norman, J. W., 2003, The Microstructure and Rheology of Mixed Cationic/Anionic Wormlike Micelles, Langmuir, 19, 4079-4089.

- Kostela, J., Elmgren, M., Almgren, M., 2005, Electrochemical properties and diffusion of a redox active surfactant incorporated in bicontinuous cubic and lamellar phase , *Electrochimica Acta* , 50, 3333-3340.
- Kostela, J., Elmgren, M., Almgren, M., Hansson, P., 2002, Electrochemical properties of an amphiphilic viologen in differently charged micelles , *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 536, 97-107.
- Kubowicz, S., Thünemann, F.A., Weberskirch, R., Möhwald, H., 2005, Cylindrical Micelles of α -Fluorocarbon- ω -hydrocarbon End –Capped Poly(n-acylthylenimine)s , *Langmuir*, 7214-7219.
- Lange , R.K., 1999 *Surfactants : A Practical Handbook* ; Hanser publisher.:Munich.,
- Makarov, S.V., Kudrik, V.E., Eldik, r., Nadienko, E.V., 2002, Reactions of methyl viologen and nitrite with thiourea dioxide, New opportunities for an old reductant, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, 4074-4076.
- Miyake ,S., Qian, D., Nakamura, C., 2000, Monolayers of a series of viologen derivatives and eletrochemical properties in Langmuir-Blodgett films , 374, 125-133
- MohamMad, M., 1987, Methyl Viologen Neutral MV: 1. Preparation and Some Properties, *J. Org. Chem.*, 52, 2779-2782.
- Moroi , Y., Matsuoka, K.,2003, Micellization of Fluorinated amphiphiles, *Current Opinion Colloid and Interface Science*, 227-235.
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L., Reynolds,J. R., 2006, Electrochromic, Organic and Polymeric materials for display applications, *Display*, 27, 2-18
- Myers, d., 1988, *Surfactant Science and Technology* VCH Publisher Inc.

Nobbmann, U., 2002, Introduction to Light Scattering Theory, Malvern Instruments.

Porat, z., Rubinstein, I., Lund,H., 2003, An Alternatice explanation for the unusual voltamMetric behaviour of a novel viologen derivative, Journal of Electroanalytical Chemistry , 533, 153-156.

Rosen, M.J., 2004, Surfactants and Interfecial Phenomena, third edition, John Wiley&Sons , Inc.

Saeki, A., Kamogawa, K., Kondo,Y., Yoshino, N.,Uchiyama, H.,Harwell, J.H., Abe, M., 2000, Solubilization of Oily Compounds into Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactant Admicelles Formed on Alumina Surfaces, Langmuir, 16, 9991-9995.

Saji, T., Kobayashi, H., Shrestha, N.K., 2006 , Organic Thin FILM Formation Using Surface Active Viologens , Langmuir, C.

Sugihara, Nagadome,s., Lee,s., Yoshino,N., Abe, M., Hisotomi, M., 2000, Thermodynamic study on surface adsorption and Micelle Formation of a Hybrid Anionic Surfactant in water by Surface Tension (Drop Volume) Measurements, Langmuir, 16, 1515-1521

Susan, M. A. B. H., Tani, K., Watanabe, M., 1999, Surface activity and redox behaviour of nonionic surfactants containing an anthraquinone group as the redox-active site, Colloid and Polymer Science, 277, 1125-1133.

Susan, M. A. B. H., Begum, M., Takeoka, Watanabe, M., 2000, Study of the Correlation of the Cyclic VoltamMetric Responses of a Nonionic Surfactant Containing an Anthraquinone Group with the Dissolved States, Langmuir, 16, 3509-3516

Tanford, C.,1972, Micelle Shape and Size, Charles Tanford.

Tricot, Y.M., Porat, Z., Monassen, J., 1991, Photoinduced and Redox Induced Transmembran Processes with Vesicle Stabilized Colloidal Cadmium Sulfide and Multicharged Viologen Derivatives, J. Phys. Chem., 95, 3242-3248.

Wilkins, R.G., Tsukahara, k., 1985, Kinetics of Reduction Eight Viologens by Dithionite Ion, J. Am. Chem. Soc., 107, 2632-2635.

Yoshino, N., Kondo, Y., 2005, Hybrid fluorocarbon / hydrocarbon surfactants, Current Opinion in Colloid and Interface Science.

Yoshino, N. , Takei , T., Sakai, H., Kondo, Y. , Abe, M ., 2001, Electrochemical control of solubilization using a ferrocene- modified nonionic surfactants Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects ,183-185, 757-765.

Yoshino, N., Sakai, H., Kondo, Y., Abe, M ., Kakizawa, Y., Yamaguchi, 2001, Electrochemical Control of Vesicle Formation with a Double-Tailed Cationic Surfactant Bearing Ferrocenyl Moieties, Langmuir, 17, 8044-8048

.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Feyza AYDEMİR

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1982

Medeni Hali : Bekâr

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 1996-2000 Aydınlikevler (YDA) Lisesi

Lisans: 2000–2004 Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi,
Ankara, Türkiye

Yabancı Dil: İngilizce

