

**GAZ ABSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİR SCHIFF BAZI-METAL
KOMPLEKSLERİNİN KUARTZ KRİSTAL MEMBRAN SENSÖRÜ
OLARAK GELİŞTİRİLMESİ**

PROJE NO: 20050705001HPD

Yrd. Doç. Dr. Hasan Nazır

ARALIK 2007
ANKARA

ÖN SÖZ

A.Ü. Biyoteknoloji Enstitüsünün 2001K120-240 (2005-184) ve TÜBİTAK TBAG-AY388 (104T264) no.lu proje çalışmalarına destek olarak hazırlanmış olan bu proje, Ankara Üniversitesi Araştırma Fonunun **Hızlandırılmış Proje Desteği** kapsamında 200507050001HPD no. ile desteklenmiştir. Bu hızlandırılmış proje desteği (kullanılan mali destek 2.700 TL) çalışmada, fiyatı çok düşük ve ticarî kodu HC-49/U olan kuartz kristalinin transdüser olarak kullanıldığı, taşınabilir bir Kuartz Kristal Mikrobals (QCM; Quartz Crystal Microbalance) sistemi geliştirilmiş ve hazırlanan Schiff bazı – metal kompleksinin kristal yüzeyinde membran sensör olarak kullanılmasıyla da sistemin gaz fazında çalışması test edilmiştir.

Raporun ilk bölümünde genel bir giriş yapıldıktan sonra literatür ve konu bilgileri verilmiştir. Daha sonra sırasıyla imal edilen QCM sistemine ait elektronik devre şemaları ve proje kapsamında çalışılan Schiff bazı-nikel kompleksinin genel sentez yöntemi verilmiştir. Hazırlanan bileşiklerin yapıları spektral verileriyle birlikte Ekler kısmında verilmiştir. Schiff bazı-Ni kompleksi için yapılan spektroskopik çalışmalara ait çıktılar ve QCM sisteminde yapılan amonyak tayini çalışmaları “Denel Bölüm ve Araştırma Bulguları” kısmında verilmiştir. Bu bölümü takiben, gerçekleştirilen deneyler ve elde edilen bulgular tartışılmış son bölümde ise gerçekleştirilen çalışmaların tümü özetlenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER ve SPEKTRUMLAR DİZİNİ	v
ÖZET	vi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM	6
3.1. Schiff Bazları ve Nikel Komplekslerinin Hazırlanması	6
3.2. Schiff Bazı ve Nikel Kompleksinin QCM Sisteminde Kullanılması	8
4. DENEL BÖLÜM VE ARAŞTIRMA BULGULARI	10
4.1. QCM Sistemine Ait Elektronik Devre Şemaları	10
4.2. Schiff Bazı Sentezi	11
4.3. Schiff Bazı-Ni Kompleksinin Hazırlanması	11
4.4. Schiff Bazı-Ni Kompleksinin QCM Sisteminde Kaplama Malzemesi Olarak Kullanılması	12
4.5. Schiff Bazı-Ni Kompleksinin QCM Sisteminde Amonyak Tayininde Kullanılması	13
5. SONUÇ	14
KAYNAKLAR	15
EKLER	
EK A Spektrumlar	1
EK B QCM Sistemi Ve Deney Sistemi Fotoğrafları	8
EK C Frekansmetre Devresi İçin Parça Listesi	9
Pic16F84-A İçin “Hakzadesimal” kod	10
EK D Bu Projeye Destek Sağlanmış Diğer Projelerin de Kapsamında Çalışılan Konulardan Gerçekleştirilmiş ve A.Ü. Araştırma Fonuna Teşekkür edilmiş Yayınlar	12

ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Kuartz Kristal Mikrobalans Sistemi	1
Şekil 2.1	Titreşim modları	3
Şekil 2.2	SiO ₂ kristal kesimi	3
Şekil 2.3	AT kesim kristallerin frekanslarının sıcaklıkla değişimi	3
Şekil 2.4	AT kesim kuartz kristali	4
Şekil 2.5	Kristal osilatör, basitleştirilmiş devre diyagramı	4
Şekil 2.6	Pierce, Colpitt, Clapp osilatörleri	4
Şekil 3.1.1	Schiff bazının ve metal türevinin hazırlanması	8
Şekil 3.2.1	Piezoelektrik ölçümü deney sistemi şeması	8
Şekil 4.1.1	Frekansmetre devre şeması	10
Şekil 4.1.2	Osilatör devre şeması	11
Şekil 4.4.1	Kullanılan kristallerin boş ve Schiff bazı-Ni kompleksi kaplı iken AFM fotoğrafı	13

ÇİZELGELER ve SPEKTRUMLAR DİZİNİ

ÇİZELGELER

		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1	Sensör uygulamalarında kullanılan teknikler	2
Çizelge 4.4.1	Schiff bazı-Ni kompleksi kaplama aralığının tayini	12

SPEKTRUMLAR (Ek A)

		<u>Sayfa</u>
Spektrum 1	Schiff bazı'nın FTIR spektrumu	2
Spektrum 2	Schiff bazı'nın ¹ H-NMR spektrumu	3
Spektrum 3	Schiff bazı-Ni Kompleksinin FTIR spektrumu	4
Spektrum 4	Amonyak absorbe etmiş Schiff bazı-Ni kompleksinin FTIR spektrumu	5
Spektrum 5	Amonyak absorbe etmiş Schiff bazı-Ni kompleksinin TGA spektrumu	6
Spektrum 6	Amonyak kemisorpsiyonu grafikleri	7

ÖZET

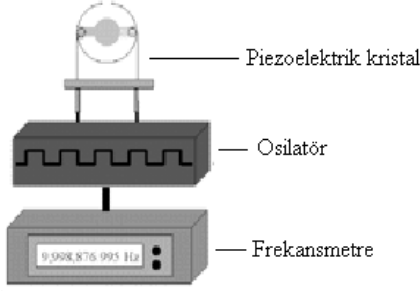
Bu çalışmada, gravimetrik sensör uygulamalarından biri olan Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM; Quartz Crystal Microbalance) sisteminin elle taşınabilir, pille de çalışabilen ve bilgisayar ile kontrol edilebilir küçük bir modülünün geliştirilmesi, sentezlenecek Schiff bazı-metal kompleksleriyle de sistemin gaz fazında çalışmasının test edilmesi amaçlanmıştır. QCM sistemi temel olarak üç ana parçadan oluşmaktadır; Frekansmetre, kristal osilatör ve SiO₂ kristali. Yapılan çalışmada, PIC (Peripheral Interface Controller) mikrodenetleyicisi (PIC16F84-A) ile çalışan bir frekansmetre ve bir kristal-osilatör (Colpitt osilatörü) imal edilmiştir.

Sentezlenen Schiff bazı-nikel kompleksi, sistemin bir parçası olan 10 MHz'lik (HC49/U; AT-cut) kristal yüzeyindeki elektrotlarda kaplama malzemesi olarak kullanılmış ve amonyak kemisorpsiyonu ile sistemin çalışması test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kuartz Kristal Mikrobalans, Piezo elektrik Schiff bazı-metal kompleksleri

1. GİRİŞ

Bazı kristallerin {Baryum titanat, Kurşun zirkon titanat (PZT) vb.} yüzeyine basınç uygulanacak olursa, kristaller uygulanan basınçla orantılı olarak enerji üretir. Tersine, aynı kristallere enerji verilecek olursa, kristallerin yüzeyinde boyutsal değişiklikler meydana gelir. Verilen enerji kaldırıldığında kristaller eski boyutlarına döner. Bu olaya *piezoelektrik* özellik denir. Bu özellik, maddelerin kristalografik özellikleriyle de ilişkilendirilerek ilk defa 1880 yılında Pierre ve Jacques Curie tarafından literatürde rapor edilmiştir. SiO₂ kristali de (kuartz) piezoelektrik özellik gösteren bir yapıya sahiptir ve SiO₂ kristaline enerji verilecek olursa, kristal belli frekanslarda titreşmeye başlar.



Şekil 1.1 – Kuartz Kristal Mikrobalans sistemi

SiO₂ kristalinin bu özelliğini kullanan QCM sistemindeki temel fikir; “kuartz kristalinin yüzeyine uygulanan basınç veya yüzeyindeki kütle değişimi, kristalin titreşim frekansında değişikliğe neden oluyorsa, buradan hareketle yüzeyindeki kütlenin miktarı tayin edilebilir” şeklindedir. Kuartz kristalinin titreşim frekansı ile madde miktarı arasındaki

ilişki ilk defa Sauerbrey tarafından verilmiştir [1]. QCM sistemi temel olarak üç ana kısımdan oluşur (Şekil 1.1): 1- Piezoelektrik kuartz kristali, 2- Osilatör, 3- Frekansmetre. QCM sisteminde kuartz kristalinin bir osilatör yardımıyla yükseltile titreşim frekansı, bir frekansmetre ile ölçülür. Kristalin frekansındaki 1 Hz’lik değişme yüzeyde yaklaşık 1 ng’lık kütle farkına eşittir.

Sensör uygulamalarının son on yıllık zaman periyodunda, artan sayıda olmak üzere kullanılan tekniklerden birisi haline gelen QCM, yüksek algılama ve hassasiyette (teorik olarak 10⁻¹²g) güvenilir değerler verebilen, düşük maliyetli ve gerçek zamanlı tayin yapabilen piezoelektrik temelli, gravimetrik bir sistemdir. Sensörler genel olarak, çok az aktif materyale ihtiyaç gösteren, hızlı cevap verme süresine ve yüksek hassasiyete sahip basit ve düşük maliyetli cihazlardır. QCM sisteminin de sensör olarak kullanılması çalışmaları halen, endüstriyel gazların ve sıvıların kontrolünden başka, kimyasal

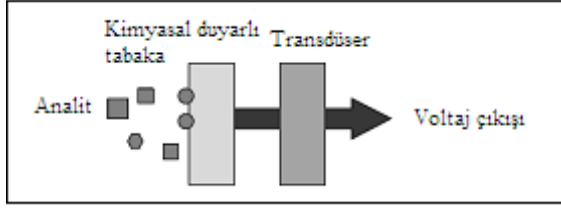
reaksiyonlarda, ziraatte, hayvan hastalıklarının analizinde, hava kirliliğinde, su ve mikrobiyal içeriklerinin tayininde, klinik teşhiste ve biyomedikal uygulamalarda, fermentasyon analizi ve kontrolünde, patlayıcı ve askeri alanlarda, vb. olmak üzere çok geniş bir sahada devam etmektedir. QCM sisteminin de yer aldığı sensör uygulamalarında kullanılan teknikler Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1 - Sensör uygulamalarında kullanılan teknikler

Prensip	Ölçülen	Kullanılan Sensör
Kondüktometri	Direnç	Kalay oksit gaz sensörü
Potansiyometri	Voltaj	pH sensörü
Amperometri	Akım	Glükoz sensörü
Kalorimetri	Isı / Sıcaklık	“Pellistor” gaz sensörü
Gravimetri	Kütle	QCM / Yüzey akustik dalga sensörü
Kolorimetri	Yük / Kapasite	Polimerik nem sensörü
Floresant	Yoğunluk	Fiber-optik
Rezonans	Frekans	Yüzey plazma

Bu proje çalışmasının amacı, taşınabilir, bilgisayar ile kontrol edilebilir bir QCM sisteminin geliştirilmesi ve sentezlenecek Schiff bazı-metal kompleksiyle de sistemin duyarlılığının test edilmesidir. Çalışmada amonyak’ın seçilmesinin nedeni; sıvı ve gaz olarak amonyak’ın en önemli endüstriyel kimyasallardan olması ve amonyak kemisorpsiyonunun geniş bir zaman aralığında devam etmesidir.

2. GENEL BİLGİLER



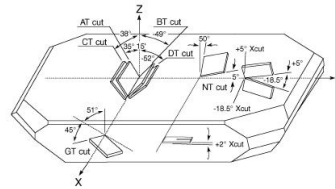
En genel anlamda sensör, bir transdüser ve içerdiği kimyasal aktif materyal ile kimyasal sinyalleri elektrik sinyallerine dönüştürebilen analitik bir cihazdır. Bir sensör iki temel bileşenden

oluşur: Reseptör ve dedektör. Reseptör, duyarlılığı test edilmek üzere hazırlanmış olan bir malzeme veya enzim, antikor, lipid, vd. olabilen seçici kısımdır. Dedektör ise, transdüserden gelen elektrik sinyallerini tayin eden kısımdır. Transdüser sensör siseminin bir parçasıdır ve kimyasal veya fiziksel etkileşmeleri elektrik sinyallerine dönüştürebilen kısımdır.

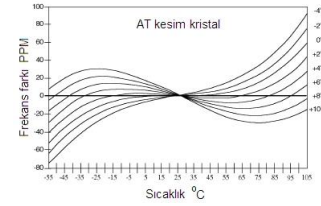
QCM sisteminde transdüser olarak AT-kesim kuartz kristali (SiO_2) kullanılmaktadır. Sistemden bağımsız olarak kuartz kristaliyle yapılan çalışmalarda; SiO_2 kristaline enerji verilecek olursa kristalin belli frekansta ve belli modlarda titreşmeye başladığı (Şekil 2.1), titreşim frekansının ise, kristalin kesim açılarıyla ilişkili olduğu (Şekil 2.2) bulunmuştur. Bu kristallerin frekanslarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde ise, AT kesim kristallerin oda sıcaklıklarında en kararlı titreşim frekansına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.1 - Titreşme modları

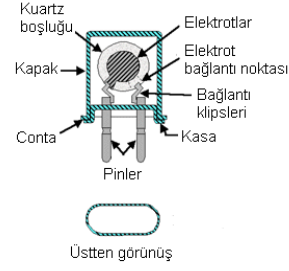
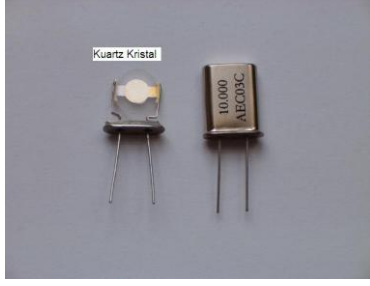


Şekil 2.2 – SiO_2 kristal kesimi



Şekil 2.3 – AT kesim kristallerin frekanslarının sıcaklıkla değişimi

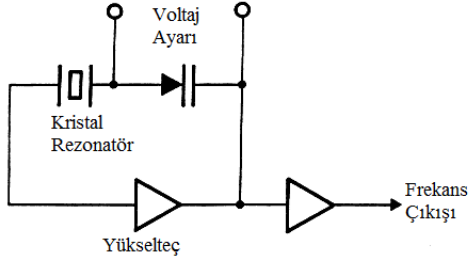
Ticarî kodu HC-49/U olan kuartz kristaller olarak Şekil 2.4'de gösterilen biçimde üretilirler. Kristallerin yüzeyindeki metalik plâka elektrot görevi yapar. Kristal sabit potansiyelde titreştikçe elektrotlara vurur, böylece elektrotlar kristalin titreşim frekansının bulunmasına yardımcı olur. Ancak bu titreşim frekansının enerjisi çok düşük olduğu için, frekans geri dönüşümlü (feedback) bir *osilatör* ile yükseltilir.



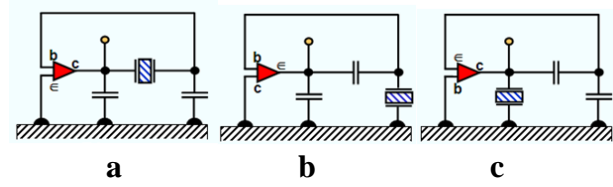
Şekil 2.4 – AT kesim kvartz kristali

2.1. Kristal Osilatörler

Kristal osilatörler, devre elemanlarıyla birlikte Şekil 2.5 'de verilen genel gösterime sahiptirler. Osilatörler kullanım amaçları da dikkate alınarak farklı elektronik devreler halinde tasarlanırlar [2]. Bu çalışmada "Colpitt" temel tasarımı esas alınarak bir kristal osilatör imal edilmiş ve kullanılmıştır (Bölüm 4.1). "Colpitt" osilatörünün temel tasarımı ve diğer tasarımlar Şekil 2.6 'da verilmiştir.



Şekil 2.5 – Kristal osilatör, basitleştirilmiş devre diyagramı



Şekil 2.6 – a-Pierce b-Colpitt c-Clapp

2.2. Kvartz Kristal Mikrobalsans Sistemi

QCM sisteminde kullanılan kvartz kristalinin titreşim frekansı ile elektrot alanına bağlı olarak madde miktarı arasındaki ilişki ilk defa Sauerbrey tarafından aşağıdaki formülle (2.2.1) verilmiştir.

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \times F_0^2 \times \left(\frac{\Delta M}{A} \right) \quad 2.2.1$$

Burada:

ΔF frekans farkı, Hz

ΔM kristal yüzeyine kaplanan ve kristal yüzeyinde adsorblanan kütle, g

A kristal yüzey alanı, cm^2

F_0 kristalin temel titreşim frekansı, MHz'dir.

Verilen formülden, basit bir teorik hesapla kuartz kristalin frekansındaki değişme ile yüzeyindeki kütle miktarı arasındaki ilişkinin nanogramlar mertebesinde olduğu bulunabilir (teorik olarak 10^{-12}). Bu eşitlik tek bileşenli çözeltilerde daldırma (immersed) yönteminde, gaz fazında veya vakumda kullanılır. Akışkan sıvı ortamında QCM sistemi bütün olarak bazı değişiklikleri gerektirir [3, 4].

Sensör sistemlerinde en genel anlamda hedeflenen, tanı, kalitatif ve nihaî olarak kantitatif tayindir. QCM, bu üç alanda da kullanılabilir bir sistemdir. QCM sisteminde kuartz kristallerin her iki yüzeyinde bulunan metal (Au, Ag, Al, Ni, vb.) elektrotlar, analizi yapılacak olan madde ile spesifik olarak etkileşebilen uygun bir membran ile kaplanır. Elektrot yüzeyindeki membran ile etkileşen analitin konsantrasyonu ile kristalin titreşim frekansı birbirleriyle ilişkilidir. Kristalin üzerine etki eden yük ne kadar fazla ise, titreşim frekansı o kadar azalır. Analit çözeltisiyle muamele edilen kristalin titreşim frekansındaki değişimin belirlenmesiyle kalitatif analizler yapılabilirken; aynı şartlarda, belirli konsantrasyonlarda hazırlanan analit çözeltileri ile muamele edilen kristalin frekans değişimleri belirlenerek, elde edilen verilerden çizilen, "frekans değişimi-analit konsantrasyonu" grafiğinden yararlanılarak, konsantrasyonu bilinmeyen analitin kantitatif analizini yapmak mümkündür. QCM sisteminde çalışma aşağıda tarif edildiği gibi yapılır.

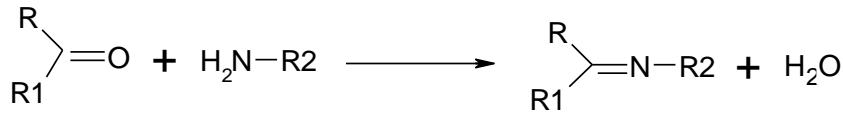
Öncelikle, QCM sisteminde kullanılan kristal, tayini yapılmak istenen gruba duyarlı bir materyal ile kaplanır. Kaplamadan dolayı kristalin yüzeyindeki kütle artışı nedeniyle kristalin titreşim frekansı düşer. Kristalin bu yeni frekansı temel titreşim frekansı olarak ölçülür ve kaydedilir (F_0). Kristal, tayin edilmek istenen grubu bulunduran ortama konur. Tayin edilmek istenen grup afinite ve adsorpsiyon nedeniyle, kristal yüzeyinde birikir. Meydana gelen kütle artışı kristalin titreşim frekansını tekrar düşürür (F_1). Kristalin sabit potansiyeldeki bu yeni titreşim frekansı, osilatör tarafından yükselti olarak frekans sayıcıya gönderilir. Frekans sayıcıda okunan değer ile kristalin sahip olduğu temel frekans değeri arasındaki fark alınır ($\Delta F = F_0 - F_1$) ve yukarıda verilen eşitlik yardımıyla (2.2.1) kristal yüzeyine adsorblanan madde miktarı hesaplanır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallon Kamp erime noktası cihazıyla tayin edildi ve herhangi bir düzeltme yapılmadı. IR (KBr disk) spektrumları Mattson-1000 FTIR spektrofotometre ile $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ aralığında 4 cm^{-1} duyarlıkla ve 30 tarama sayısı ile kaydedildi. Spektrumların kaydedilmesinde, spektrofotometreye ait yazılım programı FIRST v1.60, 1992 (Mattson Instruments, Inc.) kullanıldı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları DPX 400 FTNMR spektrometre ile kaydedildi. Schiff bazı-Nikel kompleksinin amonyak absorpsiyonuna ait termogramlar Shimadzu firmasının DTG-60H Simultaneous DTA-TGA cihazında kaydedildi. AFM çalışmaları TopoMetrix TMX 2000 Explorer model mikroskop ve eğim açısı yaklaşık 1000 \AA olan standart *piramid tip* kullanılarak yapıldı. Bütün çalışmalar, kristal yüzeyindeki tarama alanı $20 \times 20\text{ \mu m}$ den $150 \times 150\text{ \mu m}$ 'ye kadar, uygulanan kuvvet de 1 nN 'den 5 nN 'e kadar değiştirilerek oda sıcaklığında yapıldı.

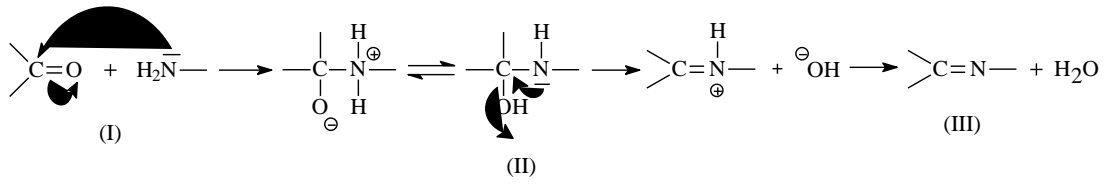
3.1. Schiff Bazları ve Nikel Kompleksinin Hazırlanması

Bilindiği gibi alkil ve aril primer aminlerin aldehit ve ketonlarla olan kondensasyon reaksiyonundan Schiff bazı (azometin bileşiği) adı verilen ürünler oluşur.



R = alkil, aril
R1 = H, alkil, aril
R2 = alkil, aril

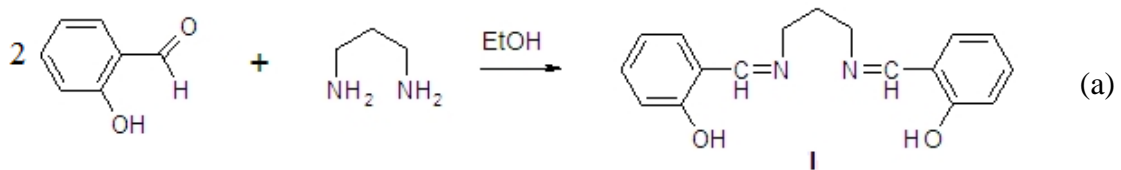
R, R1 ve R2 ne kadar elektron çekici ve rezonansa katılabilen gruplar ise, oluşan Schiff bazı o kadar karardır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde, ortamın pH'ı ve rezonans önemlidir.

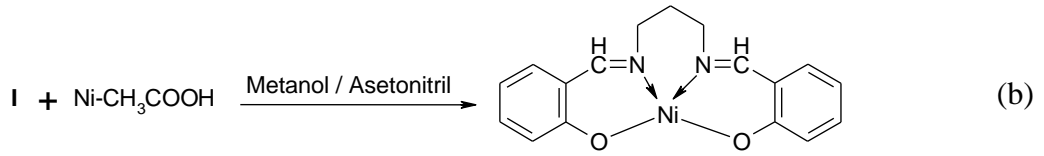


Amonyak türevi karbonil grubu ile etkileşerek (I) α -karbonunda süstitüe amino grubu taşıyan bir alkol oluşturur (II), bu su kaybederek Schiff bazını (azometin bileşiğini) (III) verir. Hazırlanan Schiff bazı ligand olarak kullanılır ve uygun bir çözücü içerisinde eşdeğer-gram'ı oranında nikel tuzuyla etkileştirilerek Schiff bazı-metal kompleksi hazırlanır.

Enstrümental metodlar ve analitik sistemlerde hassasiyet ve seçiciliği artırmak için organik bileşiklerin kullanılmasına ihtiyaç vardır. Schiff bazları, nispeten kolay hazırlanabildiklerinden, bu amaçla kullanılabilir cazip bileşiklerdir. Analitik uygulamalarda, genellikle, prensip olarak, birbirinin devamı iki yol takip edilir. Birincisi, amino ve karbonil gruplarından Schiff bazı bileşiğinin sentezi ve tayini, ikincisi ise, hazırlanan Schiff bazlarının çeşitli metallerle, kompleksleştirme reaksiyonları ile metallerin tayinidir. Uygun reaktiflerin seçilmesiyle, metali koordine edecek donör atomların metalle oluşturacağı koordinasyon küresi ayarlanabilir. Nikel tetrahedral, üçgen bipiramit ve oktahedral koordinasyona sahip komplekslerin herbirini verebilen elementlerdendir.

Bu çalışmada, Salisilaldehitin, 1,3-diaminopropan ile olan reaksiyonundan elde edilen, 2,2'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(Z)metililiden]}difenol, Schiff bazı ile bu Schiff bazının Ni kompleksi, N,N-(bis(salisiliden)-1,3-propan-diaminato) nikel(II), çalışılmıştır. Bu bileşiklerin hazırlanmasına yönelik reaksiyonlar Şekil 3.1.1 'de verilmiştir. Çalışılan bileşikere ait kaydedilen spektrumlar ise, EK A'da verilmiştir.





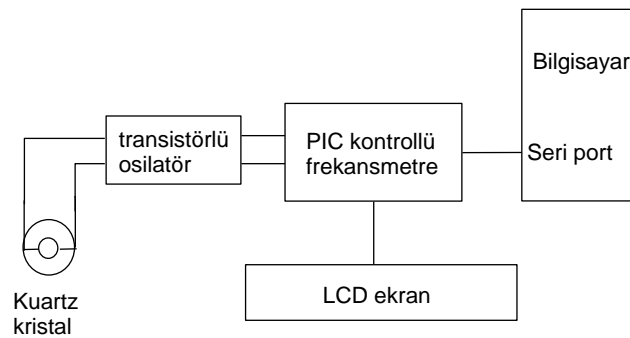
Şekil 3.1.1 – Schiff bazının (a) ve metal türevinin (b) hazırlanması

3.2. Schiff Bazı – Nikel Kompleksinin QCM Sisteminde Kullanılması

Piezoelektrik özellik ölçümü için hem taşınabilir hem de bilgisayara bağlanabilir (Ek B-Fotoğraf 1) ösilatörlü bir frekansmetre imal edildi. Bu frekansmetrenin tasarımında PIC16F84-A mikrodenetleyicisi kullanıldı.

Temel anlamda mikrodenetleyici (microcontroller), bir bilgisayar içerisinde bulunması gereken temel bileşenlerden olan RAM , I/O ünitesi ile birlikte üretilmiş bir entegredir. PIC, RISC (Reducated Instruction Set Computer) mimarisi ile üretilmiş, az sayıda komut ile programlanabilen bir mikro denetleyicidir. Bilgisayar teknolojisi gerektiren uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanmış olan mikrodenetleyiciler, mikroişlemciler göre çok daha basit ve ucuzdur. Günümüzde mikrodenetleyiciler otomobillerde, kameralarda, cep telefonlarında, faks-modem cihazlarında, fotokopi, radyo, TV, bazı oyuncaklar vb. pek çok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Schiff bazı-Ni kompleksinden PVC destekli membranlar hazırlanmış ve kuartz kristalindeki elektrot yüzeyleri kaplanmıştır. Hazırlanan kristal sensörlerin amonyak algılama duyarlılıkları imal edilen QCM sisteminde test edilmiştir. Kurulan deney sistemini ait şema Şekil 3.2.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2.1 – Piezoelektrik ölçümü deney sistemi şeması

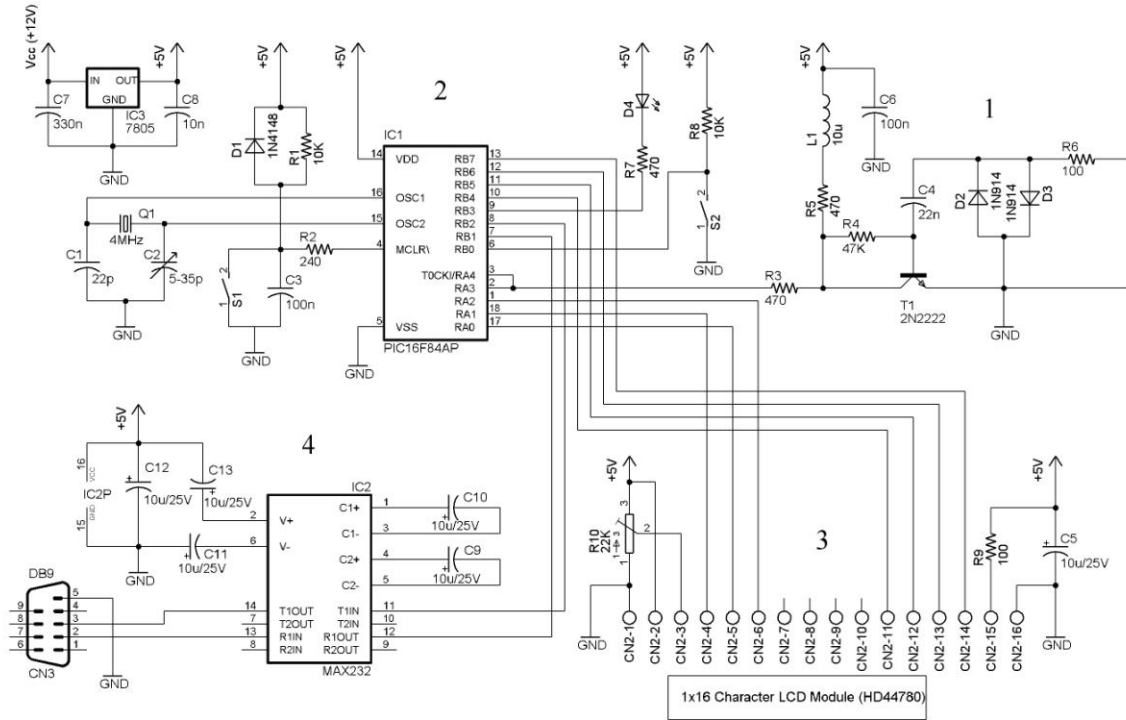
Bu alışmada PIC16F84-A mikrodenetleyicisi, osilatörden gelen frekans farklarını algılayabilir ve hem LCD (Liquid Crystal Device) ekrandan görüntüleyebilir hem de bilgisayara aktarabilir olarak programlanmıştır. Frekansmetre devresinin parça listesi ve mikrodenetleyici için yazılan programın hegzadesimal kodu EK C’de verilmiştir.

4. DENEL BÖLÜM VE ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. QCM Sistemine Ait Elektronik Devre Şemaları

Frekansmetre

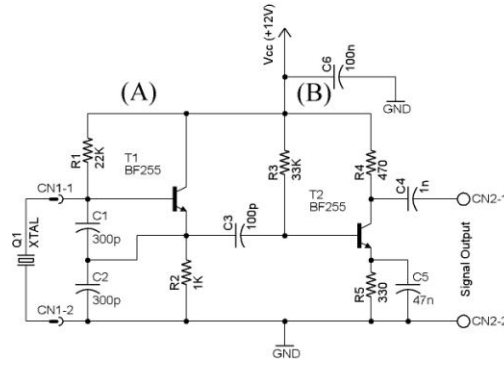
Frekansmetre dört ana kısımdan oluşmaktadır: *Birinci kısımda* osilatörden gelen sinüs dalgasının düzenlenmesi ve yükseltilmesi, mikro denetleyicinin de olduğu *ikinci kısımda* ölçme ve frekans kontrolü, *üçüncü kısımda* LCD ekranda görüntüleme, *dördüncü kısımda* bilgisayarın seri portu ile haberleşme yapılmaktadır. Frekansmetre 100 ms'de 10 Hz ve 1 s'de 1 Hz hassasiyette çalışacak şekilde programlanmıştır. Seçim S2 butonu ile yapılmaktadır. Mikrodenetleyicinin program kodu HiTech PIC-C ile yazılmıştır (Şekil 4.1.1).



Şekil 4.1.1 – Frekansmetre devre şeması

Osilatör

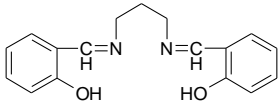
Osilatör iki ana kısımdan oluşmaktadır: *Birinci kısımda* (A) kristalin osilasyonu pozitif geri besleme ile bulunmaktadır. *İkinci kısımda* (B) sinyal yükseltilerek frekansmetreye gönderilmektedir (Şekil 4.1.2).



Şekil 4.1.2 – Osilatör devre şeması

4.2. Schiff Bazı Sentezi, 2,2'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(Z)metililiden]}difenol

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik iki ağızlı bir balona 0.01 mol salisil aldehit'in 25 mL etanoldeki çözeltisi konur ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Sonra 0.01 mol 1,3-diaminopropan'ın 25 mL etanoldeki çözeltisi 1 dakika içinde ve iki kısım halinde ilâve edilir. Karışım 1 dakika kaynama sıcaklığında tutulur. Soğutulur. 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek Schiff bazı kristallendirilir. Vakumda süzülür. Verim % 90'nın üzerindedir. Schiff bazının hesaplanan ve bulunan element analizi sonuçları aşağıda, FTIR ve ¹HNMR spektrumları EK A'da verilmiştir.



Hesaplanan C₁₇H₁₈N₂O₂
(282 g/mol)

C% H% N%

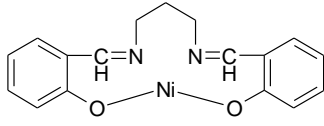
72.32 6.43 9.92

Bulunan C₁₇H₁₈N₂O₂

72.29 6.45 9.97

4.3. Schiff Bazı-Ni Kompleksinin Hazırlanması, N,N-(bis(salisiliden))-1,3-propan-diaminato) nikel(II)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik iki ağızlı bir balona 5x10⁻⁴ mol Schiff bazının 50 mL asetonitrildeki çözeltisi içine, metalin asetat veya klorür tuzunun 25 mL metanoldeki çözeltisi kısım kısım ilâve edilir ve kaynatılır. 1 dakika kaynama sıcaklığında tutulan çözelti oda sıcaklığında kristallendirilir. Schiff bazı-Ni kompleksinin hesaplanan ve bulunan element analizi sonuçları aşağıda, FTIR ve amonyak kemisorpsiyonunu gözlemek için kaydedilmiş olan TGA spektrumları EK A'da verilmiştir.



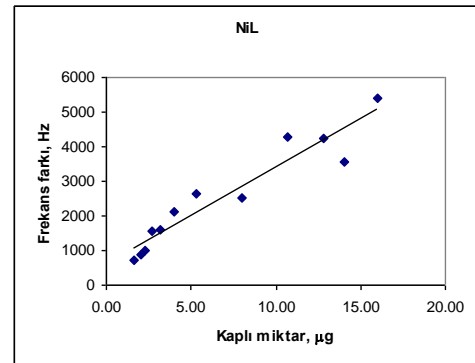
	C%	H%	N%
Hesaplanan C ₁₇ H ₁₆ N ₂ NiO ₂	60.23	4.76	8.26
(339 g/mol)			
Bulunan C ₁₇ H ₁₆ N ₂ NiO ₂	60.18	4.72	8.20

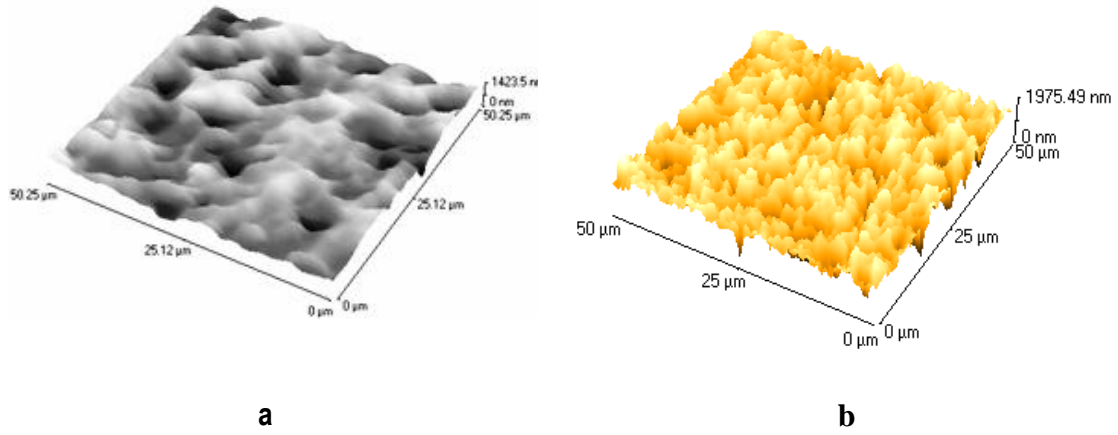
4.4. Schiff Bazı-Ni Kompleksinin QCM Sisteminde Kristal Kaplama Malzemesi Olarak Kullanılması

Yapılan çalışmalarda HC-49/U kodlu 10 MHz'lik kuartz kristaller kullanıldı. Deneyler 3 farklı kristal kullanılarak gerçekleştirildi. Her kullanımdan sonra kristaller THF ile temizlendi ve kurutuldu. İlk frekansı (F₀) ölçülerek, en fazla 3 defa olmak üzere tekrar kullanıldı. Kaplama miktarının tayini için farklı derişimlerde Schiff bazı-Ni çözeltisi hazırlandı. Elde edilen veriler ve bu verilerden çizilen grafik Çizelge 4.4.1'de verilmiştir. Bu verilere göre, kristal başına düşen µg Schiff bazı-Ni miktarıyla Δf (frekans farkı) 'nin doğru orantılı olduğu anlamlı bölge çalışma aralığı olarak seçildi. Bulunan anlamlı kaplama miktarı aralığı 6 µg – 8 µg dır. Bu çalışma aralığında kaplama yapılarak deneyler tekrar edildi. Hazırlanan elektrotların yüzey topografisinin belirlenmesi için kaplama yapılmadan önce ve Schiff bazı-Ni kompleksi kaplandıktan sonra, AFM (Atomic Force Microscope) fotoğrafları çekildi. Çekilen yüzey resimleri Şekil 4.4.1'de verilmiştir. Yüzey resimlerinden kaplamanın dikitler şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.4.1 – Schiff bazı - Ni kaplama aralığının tayini

Kristal No	F ₀ , Hz	Kaplanan miktar, µg	F ₁ , Hz	Frekans Farkı, Hz
1	9996280	1.60	9995550	730
2	9996330	2.00	9995460	870
3	9999780	2.30	9998790	990
4	9996940	2.67	9995360	1580
5	10007070	3.20	10005450	1620
6	9996300	4.00	9994180	2120
7	9998000	5.33	9995360	2640
8	10007030	8.00	10004520	2510
9	9996380	10.67	9992110	4270
10	9998330	12.80	9994090	4240
11	10007360	14.00	10003800	3560
12	9996360	16.00	9990970	5390





Şekil 4.4.1 – Kullanılan kristallerin **a**-boş **b**-Schiff bazı-Ni kompleksi kaplı iken AFM fotoğrafı

4.5. Schiff Bazı-Ni Kompleksinin QCM Sisteminde Amonyak Tayininde

Kullanılması

10 mg Schiff bazı - Ni ve 5 mg PVC (2:1) karışımı 10 mL THF da çözülerek hazırlanan stok çözeltilerden 6 µL alınarak frekansı (F0) bilinen kuartz kristalinin elektrot yüzeyine tatbik edildi. Kristal çözücünün yüzeyden tamamen uzaklaşması için bir gün bekletildi ve kristalin F1 frekansı okundu. Frekans farkından (F0-F1) kaplama miktarı hesaplandı. Ayrıca, Schiff bazı-Ni kompleksinin X ışınları verilerinden teorik olarak hesaplanan yoğunluğu 1,56 g/cm³ olarak bilindiğinden [5] kaplanan filimin kalınlığı $T_f = \Delta m / \rho_f$ (T_f , film kalınlığı; Δm , kaplama miktarı; ρ_f , kaplanan malzemenin yoğunluğu) formülünden yaklaşık 14 nm/1,96 mm² olarak hesaplandı. İmal edilen QCM sistemiyle, boş kristal, PVC kaplı kristal ve Schiff bazı-Ni-PVC kaplı kristal için kaydedilen kemisorpsiyon grafikleri EK A'da verilmiştir.

5. SONUÇ

Taşınabilir, bilgisayar ile kontrol edilebilir bir Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) sistemi geliştirilmiş ve sentezlenen Schiff bazı-nikel kompleksiyle sistemin çalışması test edilmiştir.

Ek A – Spektrum 4’ de amonyak absorbe etmiş Schiff bazı-Ni kompleksi için kaydedilen FTIR spektrumunda 3242, 3346 ve 3169 cm^{-1} ‘deki gerilme titreşimleri amonyak absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. TGA spektrumu da (Ek A – Spektrum 5) Schiff bazı – Ni kompleksinin yapısında amonyak bağlayabildiğini doğrulamaktadır. ~140 °C ’daki pik yapıdan ayrılan amonyak’a aittir. TGA spektrumunda ölçülen kütle kaybından yapılan hesaplamada yapıda 1:1 oranında amonyak olduğu bulunmuştur.

Ek A – Spektrum 6’da deneylerde kaydedilen grafikler verilmiştir. Kristallerin amonyak kemisorpsiyonu 10000 s takip edilmiştir. Deneyler sonucunda frekans değişimi; boş kristal için ~200 Hz, PVC kaplı kristal için ~600 Hz ve Schiff bazı-Ni-PVC kaplı kristal için ~900 Hz civarında gözlenmiştir. Bariz frekans farklarından hem QCM sisteminin çalıştığı hem de Schiff bazı-nikel kompleksinin amonyak kemisorpsiyonunda kullanılabileceği gösterilmiştir. Kristalin deney ortamından uzaklaştırılıp biraz bekletildikten sonra frekansının tekrar eski haline dönmesi, kristalin tekrar kullanılabileceğini göstermektedir.

Yapılan çalışma sonuçları özetlenecek olursa;

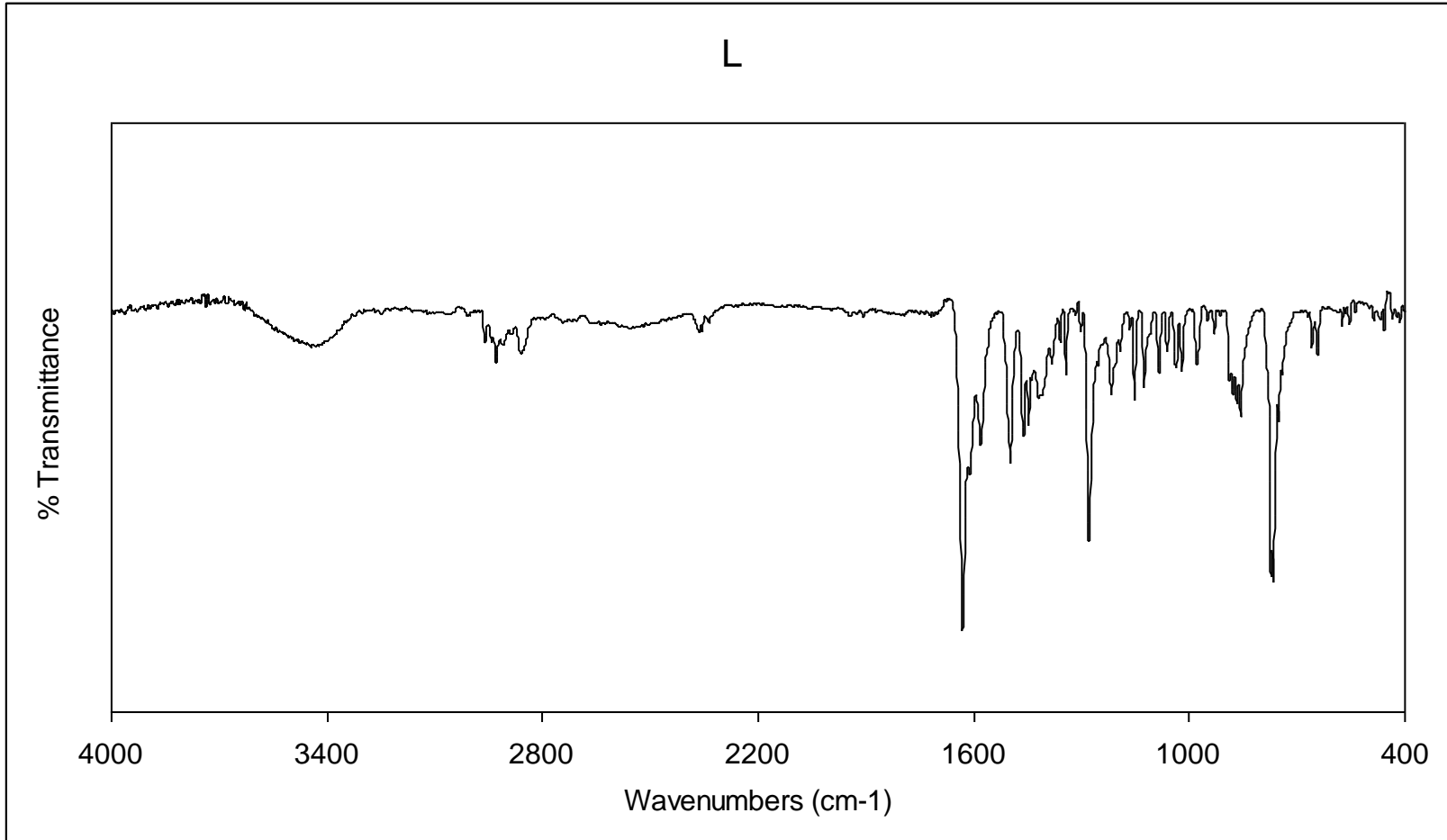
- Bu projede, Taşınabilir Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) sistemi geliştirilmiştir.
- Sentezlenen Schiff bazı ve Schiff bazı-nikel kompleksleriyle ilgili yapısal analiz çalışmaları yapılmıştır.
- Schiff bazı-nikel kompleksi ile QCM sisteminin çalıştığı gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

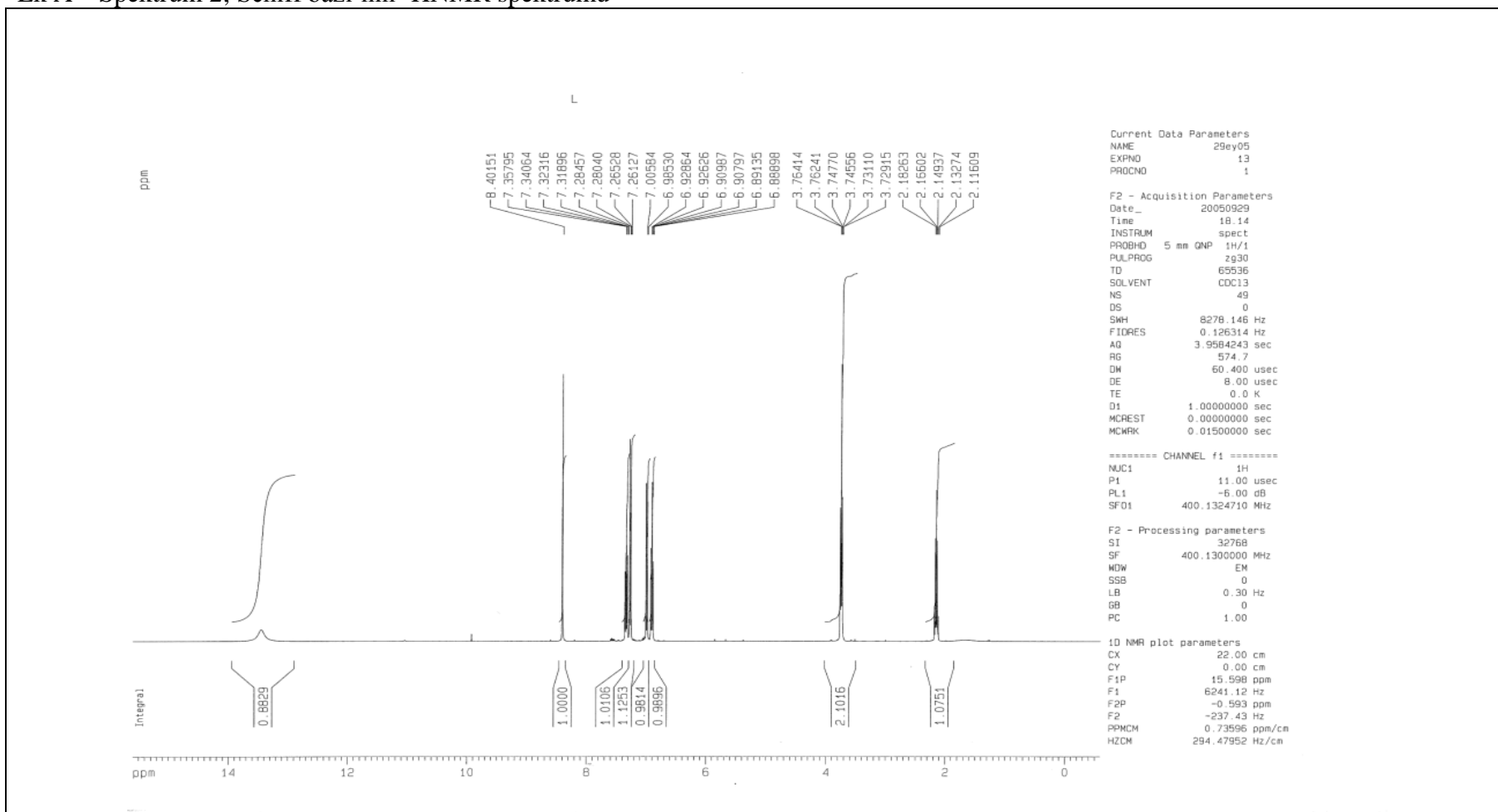
- [1] Sauerbrey, G.; The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing; *Z. Phys.* 155 (1959) 206-222.
- [2] Parzen, B., *Design of Crystal and Other Harmonic Oscillators*, Wiley, New York, 1983. Chapter 3 of this book, Piezoelectric Resonators, by A. Ballato, is an oscillator-application oriented treatment of the subject.
- [3] Kanazawa, K. K. und Gordon, J. G.; The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid; *Anal. Chim. Acta*, 175 (1985) 99-105.
- [4] Kanazawa, K. K. und Gordon, J. G.; Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid; *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1170-1171.
- [5] Michael, G. B. D., Prasad, R. N., Sharma, R. P.; Structure of (N,N'-Trimethylenedisalicylideneaminato) nickel (II) and (N,N'-Trimethylenedisalicylideneaminato) copper (II); *Acta Cryst.*, C41 (1985) 1755-1758.

EK A
SPEKTRUMLAR

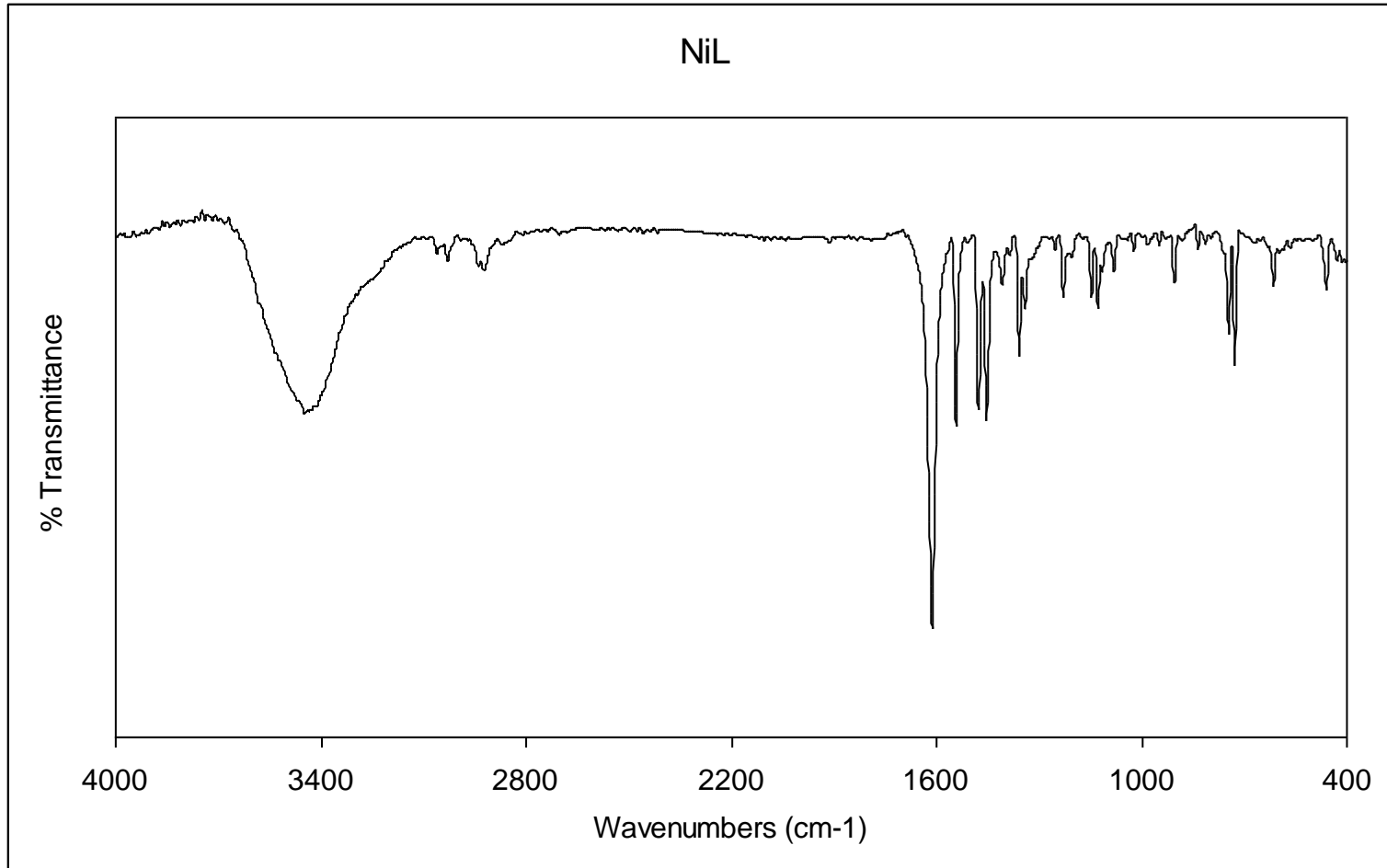
Ek A – Spektrum 1; Schiff bazı'nın FTIR spektrumu



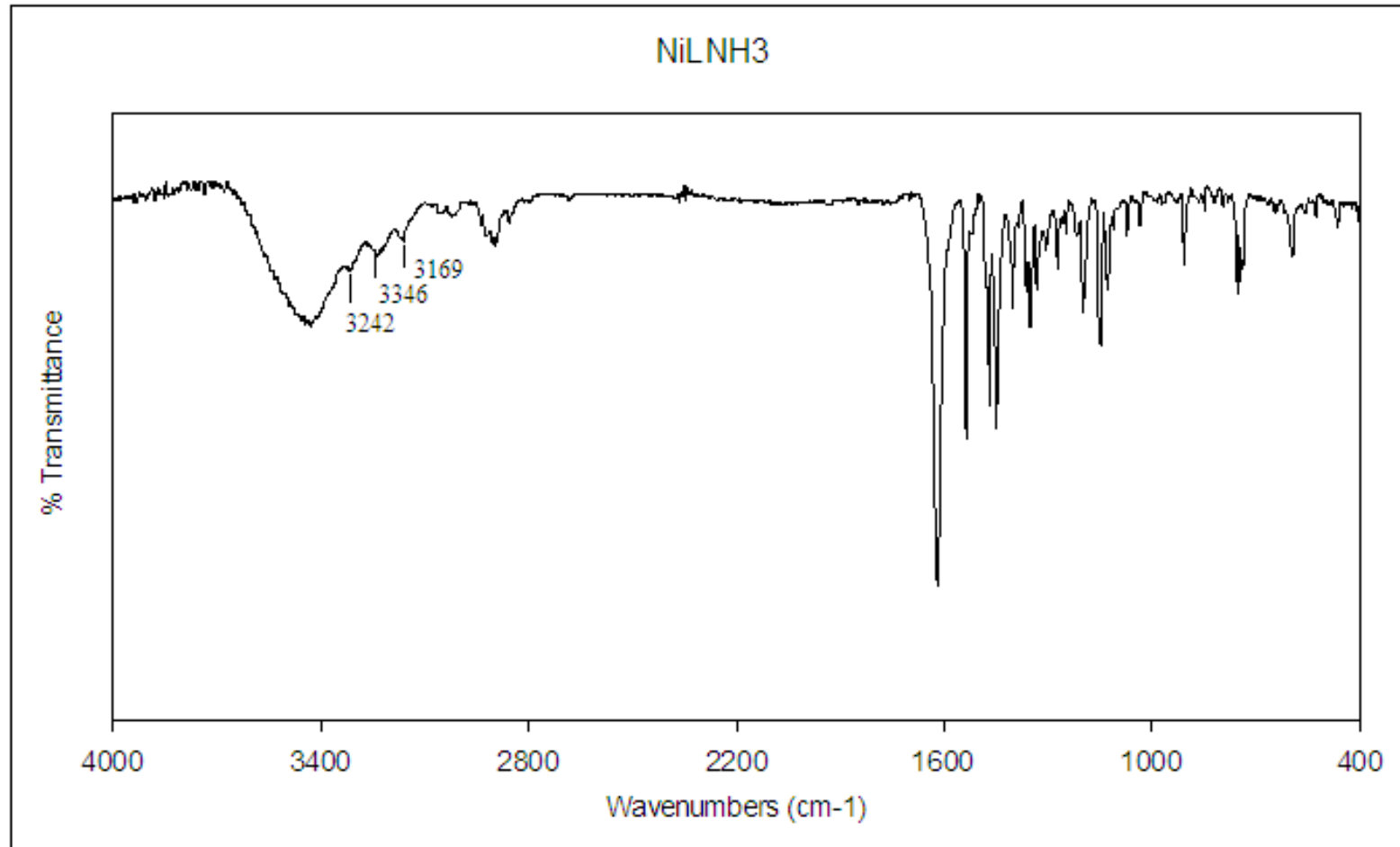
Ek A – Spektrum 2; Schiff bazı'nın ¹H NMR spektrumu



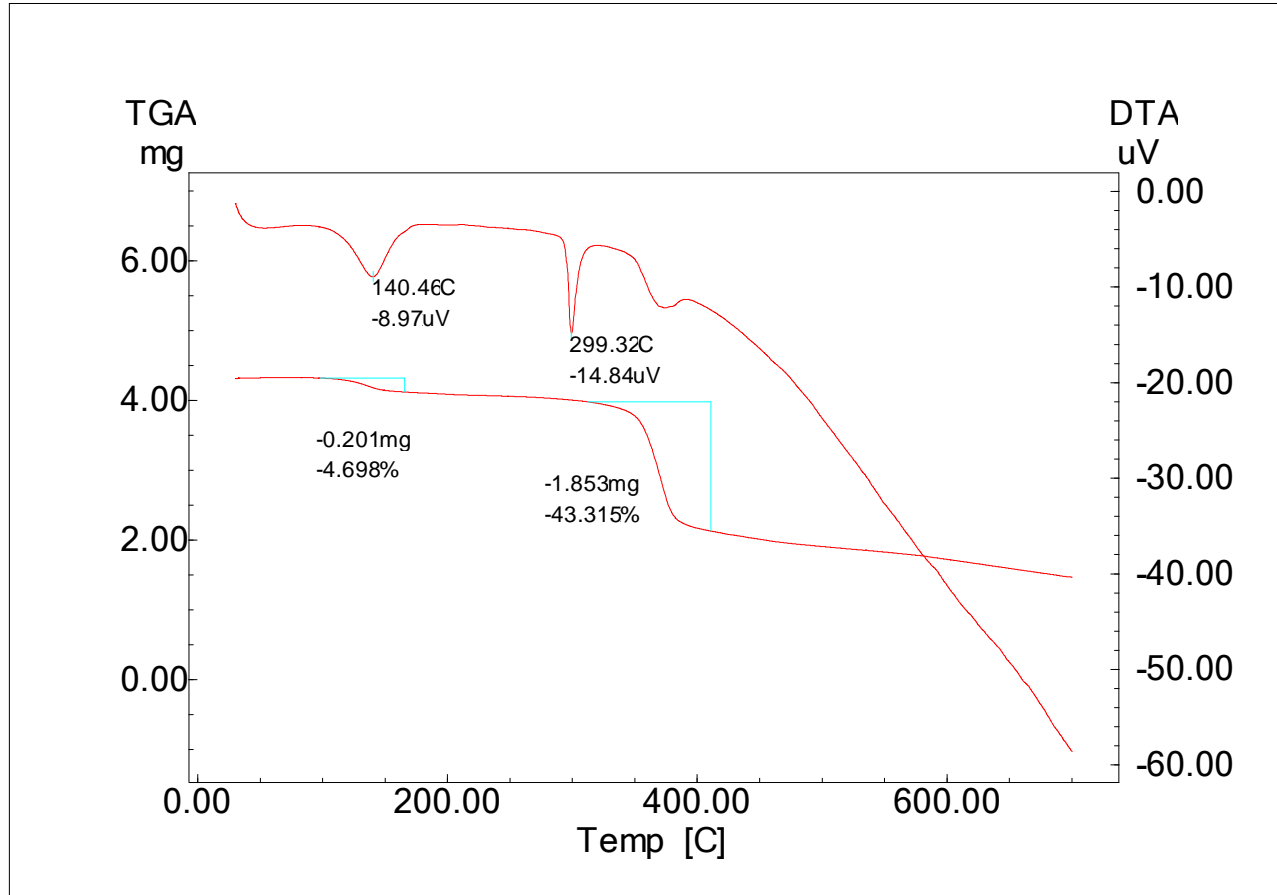
Ek A – Spektrum 3; Schiff bazı – Ni kompleksinin FTIR spektrumu



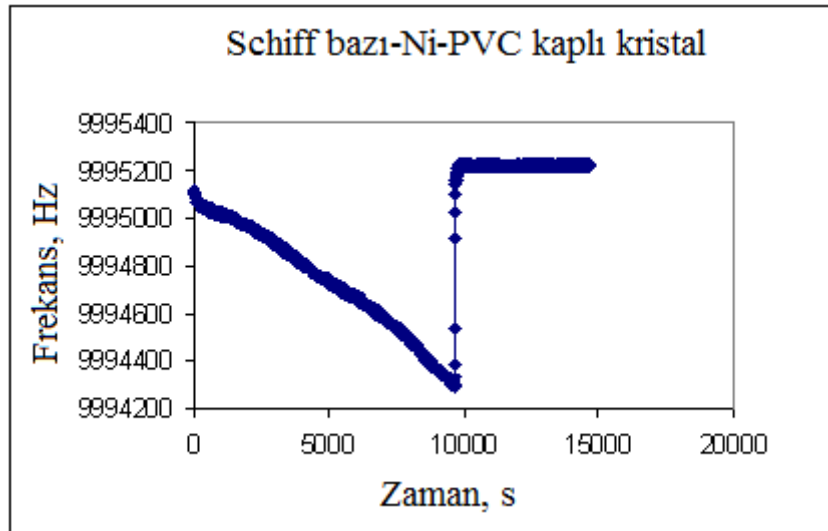
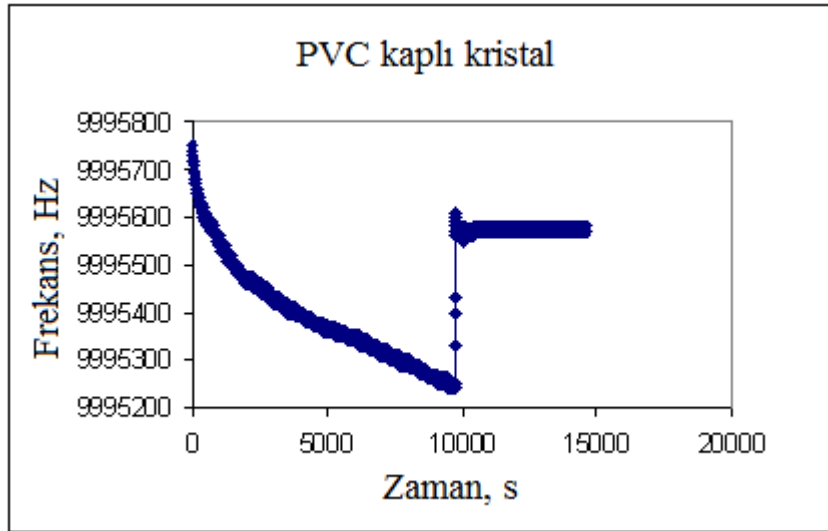
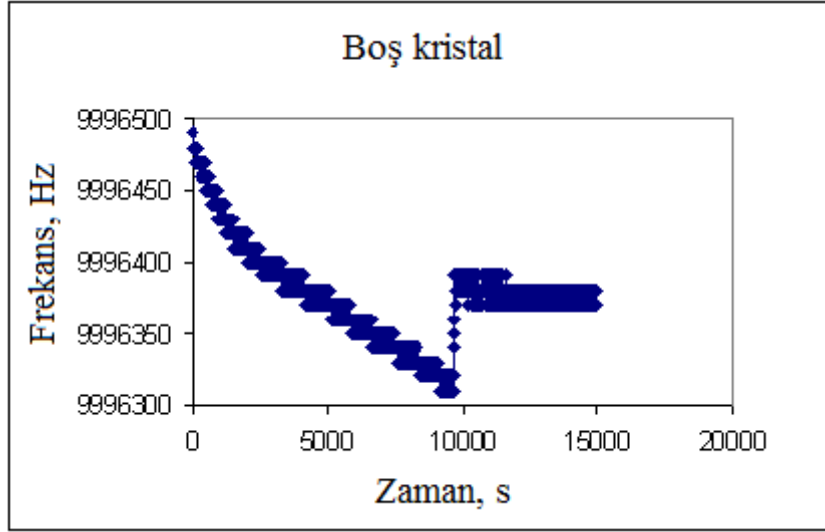
Ek A – Spektrum 4; Amonyak absorbe etmiş Schiff bazı – Ni kompleksinin FTIR spektrumu



Ek A – Spektrum 5; Amonyak absorbe etmiş Schiff bazı – Ni kompleksinin TGA spektrumu



Ek A – Spektrum 6; Amonyak kemisorpsiyonu

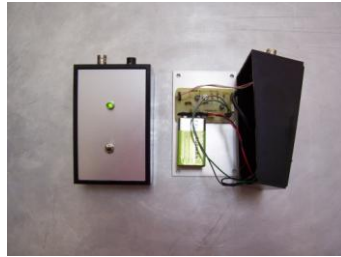
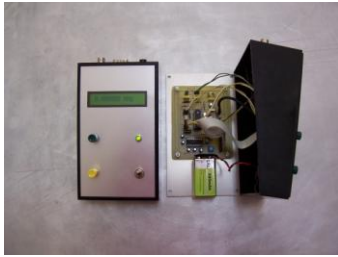


EK B

DENEY SİSTEMİ FOTOĞRAFLARI



Fotoğraf 1- Deney düzeneđi



Fotoğraf 2 QCM sistemi - Portatif frekansmetre, osilatör ve 10 MHz kuartz kristali

EK C

Frekansmetre Devresi İçin Parça Listesi

Parça Değeri

C1	22 pF	
C2	22 pF	trimmer
C3	100 nF	
C4	100 nF	
C5	10 uF	
C6	22 nF	
C7	10 nF	
C8	330 nF	
C9	10 uF	
C10	10 uF	
C11	10 uF	
C12	10 uF	
C13	10 uF	
D1	1N4148	
D2	1N914	
D3	1N914	
IC1	PIC16F84AP	DIL18 microchip
IC2	78L05	v-reg
IC3	MAX232	DIL16 maxim
L1	10 uH	rcl
Q1	4 MHz	HC49/S kristal
R1	10 K	
R2	240 ohm	
R3	10 K	
R4	470 ohm	
R5	100 ohm	
R6	470 ohm	
R7	47 K	
R8	470 ohm	
R9	470 ohm	
R10	22K	pot
T1	2N2222	transistör
X'ler	30 adet	pin

Soket X'ler için 30 adet

Dil 18 1 adet

Dil 16 1 adet

LCD 1x16 1 adet

Buton 2 adet

9 pin seri 1 adet

3 mm yeşil Led 1 adet

PIC16F84 İçin Hekzadesimal Kod

:10000000830100308A0004283F3084003F300D20F7
:1000100083011A2A04068001840A0406031D0A28A3
:100020000034C000C11B1B2841088A004008C00AD8
:100030000319C10A82008313411883174008C00ABC
:1000400084000008080057346134693474342E3455
:100050002E342E34003420344D3448347A34203455
:040060002034003414
:100264008510AC00803E6929851001306921023077
:100274004629B700B70AB703031900340310B30DB6
:10028400B40DB50DB60D3D29AE000430AD005330AC
:10029400AF00AF0B4B29AD0B4929AE0B4729831295
:1002A400080085145F292D088312C1002C08AC0AAC
:1002B4000319AD0A1120831269212D088312C1008C
:1002C4002C0811200038031D552983120800AE00A4
:1002D400F039B30006080F393304860005150511FB
:1002E4002E0EF039B30006080F39330486000515C5
:1002F40005110D30AF00AF0B7D2983120800851066
:100304000F30462106083F3930388600051505119F
:1003140005304621051505112130AC00AC0B9029A0
:100324008312051505110530462106082F3920389A
:100334008600051505110D30AC00AC0B9F29283043
:1003440083126921083069210C306921063069293A
:10035400AC00831206110F30AE00AE0BAF29AD0115
:100364000310AC0C8312031CB9290615BB29061112
:100374000000000000000000000000000000B30AE0090
:10038400AE0BC229AD0A08302D02031CB3290000AC
:100394000000831206150000000000000000F306A
:1003A400AE00AE0BD329831208003108B200B208A4
:1003B40003190A2A3208033A031DE82932083007D0
:1003C400B300330384002E308000082A0A30B700BB
:1003D400B801B901BA012C08B3002D08B4002E08E5
:1003E400B5002F08B6007C233708303EB30032082E
:0C03F4003007B40034038400330880009C
:100400000A30B700B801B901BA012C30840070235A
:10041000B20BDC29300884000008303A031D142A8E
:1004200030088400203080003108300784008001CB
:100430008312080010308316850003308600831273
:10044000051081213621BF103F14861183168116B5
:10045000011281110115811401148F019001910184
:1004600092018C018E0183168511831285158101FD
:10047000BF18652A6930A6001830A7000830AB0005
:10048000831685150000000000000000000000039
:1004900000000000000000000000000000000005C
:1004A0002608A8002708A900290828040319912A6A
:1004B0000B1D5D2A8C0A0B11602A00000000000051
:1004C000A8080319A903A803542A2830A600F43069
:1004D000A7000930AB00831685150000000000005E
:1004E00000000000000000000000000000000000C
:1004F000000000000000000002608A8002708A9004E
:10050000290828040319912A0B1D892A8C0A0B112A
:100510008C2A000000000000A8080319A903A80302
:10052000802A831685118312851101088D00010828
:100530000D06031D9F2A851585118E03972A0C0829
:100540008F00900191019201B3001008B4001108CE
:10055000B5001208B60008303B210D08B700B801FD
:10056000B901BA01B3043808B4043908B5043A082B

:10057000B60433088F00340890003508910036081F
:1005800092000F08B3001008B4001108B50012085B
:10059000B60008303B210E08B700B801B901BA0116
:1005A000B3043808B4043908B5043A08B60433086B
:1005B0008F003408900035089100360892000F082B
:1005C000B3001008B4001108B5001208B6003308D3
:1005D000AC003408AD003508AE003608AF0013306B
:1005E000B0002B08B1008312D721A801A901003067
:1005F0002902083003192802280803180C2B133E7F
:1006000084000008B30028081D3E840033088000E1
:10061000A80A0319A90AF72A1D3E840080010030A8
:10062000831232211D30AC008030AD0053212B08E5
:10063000B300B40134082902031D202B330828021B
:1006400028080318312B133E84000008B300280843
:10065000F83E1D3E840033088000A80A0319A90A49
:10066000172BF83E1D3E8400800128308312322172
:100670001D30AC008030AD0053212B30AC00003079
:10068000AD005321A801A9012808133E84000008E9
:100690008312AA21A80A0319A90A2B08B300B401DE
:1006A00029083406031D562B28083306031D442B46
:1006B00000308312AA2106186B2B3F1C6C2B0230D2
:1006C000BF0636212330AC000030AD005321FA3094
:1006D0004621FA3046213F10831206183F142D2A76
:1006E0000008B300840A0008B400840A0008B500BA
:1006F000840A0008B6007D2B8401C201BB01BC0145
:10070000BD01BE013708380439043A040319003426
:10071000C030C205912B0310B70DB80DB90DBA0D3D
:10072000C20ABA1F8B2BC20A0310BB0DBC0DBD0D34
:10073000BE0D3A083602031DA72B39083502031DEA
:10074000A72B38083402031DA72B37083302031CDC
:10075000B82B3B143708B3023808031C380FB40217
:100760003908031C390FB5023A08031C3A0FB602C8
:100770000310BA0CB90CB80CB70CC20342083F39CD
:10078000031D942B421FD12B0310FF30B307B30975
:10079000031CB407B409031CB507B509031CB6074D
:1007A000B6093308B7003408B8003508B900360870
:1007B000BA003B08B3003C08B4003D08B5003E0851
:1007C000B600C21FF12B0310FF30B307B309031C9F
:1007D000B407B409031CB507B509031CB607B6096D
:1007E000F12B84080319003436088000840335088F
:1007F00080008403340880008403330880000034C0
:00000001FF

EK D

PROJE KAPSAMINDA ÇALIŞILAN BİLEŞİKLERDEN GERÇEKLEŞTİRİLEN YAYINLAR

Fikret Arı, Burhanettin Çiçek, Hasan Nazır, “Microcontroller Based Low-Cost Device for Quartz Crystal Microbalance”, *The Chemical Educator* ISSN: 1430-4171 [Online], incelemede.

Hasan Nazır, Cengiz Arıcı, Ahmet Aydın and Hamza Yılmaz, "Synthesis and Crystal Structure of [(2-Substituted phenylamino)(2-hydroxyphenyl)methyl]-phosphonic acid Diethyl Esters", *Asian Journal of Chemistry*, 18, 2231-2236, 2006.