

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

R(+)- α -METİLBENZİLAMİN İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ
MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

M. Sedat ATEŞ

YÜKSEKLİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Eylül-2012

TEŞEKKÜR

Çalıőmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen danıőmanım Dicle Üniversitesi Eğitim Fakóltesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Bilsen TURAL'a, Dicle Üniversitesi Eğitim Fakóltesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Giray TOPAL'a, Dicle Üniversitesi Eğitim Fakóltesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Servet TURAL'a, bilgi ve tecrübelerini ve laboratuvar imkanlarını bizden esirgemeyen Ortadoęu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi çok değerli merhum hocamız sayın Prof. Dr. Ayhan Sıtkı DEMİR ve ekibine, yaptığımız 12-ZEF-25 numaralı proje çalışmasında bizden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen DÜBAP'a, değerli çalışma arkadaşlarım Tuba TARHAN ile Mahmut Evren YETKİN'e ve çok sevdiğim aileme teşekkür ve Őükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VII
ABSTRACT.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XIII
KISALTMA VE SİMGELER.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji.....	1
1.1.1. Nanoteknolojinin Tanımı ve Amaçları.....	1
1.1.2. Tarihçe.....	5
1.1.3. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları.....	9
1.2. Nanoparçacıklar.....	11
1.2.1. Nanoparçacık Üretim Yöntemleri.....	11
1.2.1.1. Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemleri.....	12
1.2.1.2. Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi.....	13
1.2.1.3. Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi.....	13
1.2.1.4. Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi.....	15
1.2.1.5. Alev Sentezi Yöntemi.....	16
1.2.1.6. Mekanik Aşındırma Yöntemi.....	17
1.2.1.7. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi.....	18
1.2.1.8. Sol-Jel Yöntemi.....	20
1.2.2. Nanoparçacıkların Kaplanması.....	21
1.3. Manyetik Nanoparçacıklar.....	22
1.3.1. Demiroksit Nanoparçacıkları.....	22
1.3.2. Manyetik Özellikler.....	24
1.3.2.1. Paramanyetizma.....	24

1.3.2.2. Ferrimanyetizma.....	24
1.3.2.3. Ferromanyetizma.....	25
1.3.2.4. Antiferromanyetizma.....	25
1.3.2.5. Süperparamanyetizma.....	25
1.4. Nanoteknolojinin Araçları, Alet ve Yardımcıları.....	27
1.5. Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri.....	27
1.5.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared(Kızılötesi) Spektroskopisi (FT-IR).....	27
1.5.1.1. FT-IR Spektroskopisinin Avantajları.....	28
1.5.1.2. FT-IR Spektroskopisi Çalışma Prensipleri.....	28
1.5.2. X-Işını Difraktometresi.....	29
1.5.2.1. X-Işını Difraktometresi Uygulamaları.....	29
1.5.3. Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM).....	30
1.5.4. Taramalı Elektron Mikroskopu(SEM).....	31
1.5.5. Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı.....	32
1.5.5.1. Zeta Potansiyeli ve Mobilite Ölçüm Cihazının Uygulamaları.....	33
1.5.6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Sistemi.....	33
1.6. Kiralite.....	35
1.6.1. İzomeri.....	35
1.6.2. Kiral Moleküller.....	36
1.6.3. Stereoizomerlerin Özellikleri.....	37
1.6.3.1. Enantiyomerler.....	37
1.6.3.2. Diastereomerler.....	37
1.6.4. Enantiyomerlerin Adlandırılması: R-S Sistemi (Chan-Ingold-Prelog Sistemi).....	37
1.6.5. Optikçe Aktiflik.....	39

1.6.6.	Düzlem Polarize Işık.....	39
1.6.7.	Özgül Çevirme.....	40
1.6.8.	Rasemik Yapı ve Enantiyomerik Fazlalık.....	40
1.6.9.	Mezo Bileşikler.....	40
1.6.10.	Kiral Ayırmanın Önemi ve Bazı Kiral İlaçlar.....	41
1.6.11.	Kiral Ayırma Teknikleri.....	42
1.6.11.1.	Tercihli Kristalizasyon.....	42
1.6.11.2.	Distereomer Kristalizasyonu.....	43
1.6.11.3.	Kromatografi.....	43
1.6.11.4.	Enzimatik Kinetik Reazölüsyon.....	43
1.7.	Mandelik Asit.....	44
1.7.1.	Mandelik Asitin Kullanım Alanları.....	44
1.7.2.	Mandelik Asitin Faydaları.....	44
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	47
3.	MATERYAL ve METOT.....	53
3.1.	Materyal.....	53
3.1.1.	Kimyasallar ve Reaktifler.....	53
3.1.2.	Aletler ve Cihazlar.....	53
3.1.2.1.	pH-metre.....	53
3.1.2.2.	Çalkalamalı İnkübatör.....	53
3.1.2.3.	Sonikatör.....	53

3.1.2.4.	Freeze-Dryer (Soğutmalı Kurutucu).....	54
3.1.2.5.	Fourier Dönüşümlü infrared (FT-IR) Spektrofotometresi.....	54
3.1.2.6.	Toz X-Işını Kırınım Cihazı.....	54
3.1.2.7.	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	54
3.1.2.8.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	54
3.1.2.9.	Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı.....	54
3.1.2.10.	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi (HPLC).....	54
3.2.	Metot.....	55
3.2.1.	Manyetik Fe ₃ O ₄ (Manyetit) Nanoparçacıkların Hazırlanması.....	55
3.2.2.	Silika Kaplı Manyetik Fe ₃ O ₄ (Manyetit) Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi.....	56
3.2.3.	Epoksi Silan (GLYMO) ile R(+)- α -metilbenzilamin (RMBA) Etkileşmesi.....	57
3.2.4.	Kiral Nanoparçacıkların Hazırlanması.....	58
3.2.4.1.	GLYMO/RMBA Mol Oranları Çalışması.....	59
3.2.4.2.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ / GLYMO-RMBA Oran Çalışması.....	60
3.2.5.	Kiral Nanoparçacıklarla Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu.....	61
3.2.5.1.	Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu için Hazırlanan Çözeltiler.....	62
3.2.5.2.	Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu	62
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	63
4.1.	Karakterizasyon.....	63
4.1.1.	X-Işını Kırınım Deseni.....	63
4.1.2.	TEM Görüntüleri.....	64

4.1.3.	SEM Görüntüleri.....	64
4.1.4.	FT-IR ile Yüzey Aydınlatılması.....	65
4.1.4.1.	GLYMO/RMBA mol oranları çalışması.....	66
4.1.4.2.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ / GLYMO-RMBA Oran Çalışması.....	67
4.2.	Kiral Nanoparçacıklarla Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu.....	68
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	71
6.	KAYNAKLAR.....	73
	ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÖZET

R(+)- α -METİLBENZİLAMİN İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

M. Sedat ATEŞ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Doç.Dr. Bilsen TURAL

2012

R(-)-mandelik asit anti bakteriyel olarak idrar yolu enfeksiyonları tedavisinde, cilt hastalıkları tedavisinde, cilt bakım ürünlerinde, yetişkinlerde akne sorunlarını gidermede kullanılırken *S*(-)-mandelik asit daha çok hayvan sağlığında ve hayvan bakım ilaçlarında kullanılmaktadır. Bundan dolayı rasemik mandelik asitin rezolüsyonu önem arz etmektedir. Bu çalışmada, rasemik mandelik asitin rezolüsyonu için kiral manyetik nanoparçacıkların hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda, birlikte çökme metoduyla Fe₃O₄ nanoparçacıkları hazırlanmıştır. Uygun fonksiyonel grupların tutturulabilmesi için, manyetik nanoparçacıkların yüzeyi tetraetilortosilikat kullanılarak sol-jel metoduyla silika ile kaplanmıştır. 3-Glisidoksi propildimetoksimetilsilan ile *R*(+)- α -metilbenzilamin etkileştirilmiş ve oluşan ürün silika kaplı manyetik nanoparçacıkların yüzeyine tutturulmuştur. Modifiye edilmiş nanoparçacıkların karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektrumu, X-Işını

Difraksiyonu (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı kullanılmıştır. *R(+)* α -metilbenzilamin'in silika kaplı manyetik nanoparçacıkların yüzeyine tutturulduğu FT-IR spektrofotometresi ile gösterilmiştir. Nanoparçacıkların tane boyutu TEM ve SEM görüntüleri ile aydınlatılmış ve 11 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Parçacıkların kristal yapısı Hanawalt metodu kullanılarak X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile tespit edilmiştir. Zeta potansiyel ve mobilite cihazı kullanılarak taneciklerin aglomerasyon boyutunun ortalama 500 nm olduğu gözlenmiştir.

Kiral nanoparçacıklar rasemik mandelik asitin rezolüsyonunda kullanılmıştır. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı kullanılarak rezolüsyon çalışması takip edilmiş ve % 56 enantiyomerik aşırılık (% ee) elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, magnetit, manyetik nanoparçacıklar, yüzey modifikasyonu, manyetik saflaştırma, kiralite, mandelik asit, FT-IR, XRD, TEM, SEM, HPLC.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FUNCTIONALIZED CHIRAL NANOPARTICLES WITH $R(+)$ - α -METHYLBENZYLAMINE

MSc Thesis

M. Sedat ATEŞ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF SCIENCE
UNIVERSITY OF DICLE

2012

(R)-mandelic acid as an anti-bacterial treatment of urinary tract infections, the treatment of skin disorders, skin care products, adult acne is used to resolve the problems of *(S)*-mandelic acid is used in many animal health and animal care medicine. Therefore, it is important resolution of racemic mandelic acid. In this study, for the chiral resolution of racemic mandelic acid preparation and characterization of magnetic nanoparticles is intended.

For this purpose, magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles were synthesized by co-precipitating Fe^{+2} and Fe^{+3} in an ammonia solution. Appropriate functional groups in the surface of magnetic nanoparticles using the sol-gel method tetraethylorthosilicate for attaching coated with silica. 3-Glycydoxypropyldimethoxymethylsilane the $R(+)\alpha$ -methylbenzylamine be enabled and the resulting product is attached to the surface of the silica-coated magnetic nanoparticles. X-Ray Diffraction (XRD), Zeta-Potential and Mobility Measurement, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Transmission Electron Micrograph (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM) methods were used to characterize the surface modified magnetic nanoparticles. XRD (Scherer's equation) and TEM results indicate that the primary particle size of magnetite was around 11 nm. $R(+)\alpha$ -methylbenzylamine anchored to the surface of the silica-coated magnetic nanoparticles is shown by FT-IR spectrophotometer. The particle size distribution of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles was shown by Zeta-Potential and Mobility Measurement and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. The average particles agglomeration size of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ particles was ca.~500 nm.

Key Words: Nanotechnology, magnetite, magnetic nanoparticles, surface modification, magnetic resolution, chirality, mandelic acid, FT-IR, XRD, TEM, SEM, HPLC.

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Nanometre boyutunu anlatan örnekler.....	1
Şekil 1.2. Fulleren Molekülü.....	7
Şekil 1.3. Üç Tip Tek Duvarlı Karbon Nano Tüpün Üç Boyutlu Modeli.....	8
Şekil 1.4. Grafen Yapısı.....	9
Şekil 1.5. Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	10
Şekil 1.6. 2004 Yılı içerisinde nanoteknoloji tabanlı AR-GE yapan, üreten, satan ve kullanan şirketlerin alanlara göre dağılımı.....	11
Şekil 1.7. CVC yönteminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.8. Hidrojen redüksiyon yöntemi.....	13
Şekil 1.9. AGY yönteminin şematik görünümü.....	14
Şekil 1.10. Sıvı kristaller içinden nanopartikül sentezinin şematik görünümü.....	16
Şekil 1.11. Misel çözeltileri içerisinde nanopartikül sentezi içeren mikroskobik proses.....	16
Şekil 1.12. Kabuk/çekirdek nanopartikül üretiminin şematik görünümü.....	17
Şekil 1.13. Mekanik aşındırma işlemleri (a),(b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü.....	18
Şekil 1.14. Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu.....	19
Şekil 1.15. Sol-jel yöntemi.....	21
Şekil 1.16. Magnetit kristal yapısı.....	23
Şekil 1.17. Manyetik dipollerin farklı yönelmeleri.....	25
Şekil 1.18. Koersivite (H _c) ile parçacık boyutu arasındaki ilişki.....	26
Şekil 1.19. FT-IR Cihazı.....	28
Şekil 1.20. Rigaku Ultima-IV X-Işın Kırınım Cihazı.....	29
Şekil 1.21. TEM'in çalışma prensibi.....	31

Şekil 1.22. SEM' in şematik yapısı.....	32
Şekil 1.23. Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı.....	33
Şekil 1.24. HPLC ünitesi temel diyagramı.....	34
Şekil 1.25. Stereoizomer bileşikler.....	35
Şekil 1.26. Enantiyomer ve diastereomerler.....	36
Şekil 1.27. Kiral(a) ve akiral(b) maddeler.....	36
Şekil 1.28. Kiral özellik gösteren bileşikler.....	37
Şekil 1.29. Öncelik sıralaması.....	38
Şekil 1.30. Kiral moleküllerin R ve S adlandırması.....	39
Şekil 1.31. Polarimetre çalışma şekli.....	39
Şekil 1.32. Tartarik asitin mezo şekli.....	41
Şekil 1.33. İbuprofen.....	42
Şekil 1.34. Metildopa(a) ve penisilamin(b).....	42
Şekil 1.35. Mandelik asit.....	44
Şekil 3.1. Fe ₃ O ₄ oluşum mekanizması.....	55
Şekil 3.2. GLYMO-RMBA ile etkileştirilmiş silika kaplı manyetik nanoparçacıkların oluşum şeması.....	56
Şekil 3.3. GLYMO ile RMBA etkileşim mekanizması.....	57
Şekil 3.4. Kiral Nanoparçacıkların Hazırlanması Mekanizması.....	58
Şekil 4.1. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ parçacıkları için X-Işını deseni.....	63
Şekil 4.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanoparçacıklarının TEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanoparçacıkların SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ manyetik nanoparçacıkları için boyut dağılımı.....	65

Şekil 4.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (A), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RMBA}$ (B), Saf RMBA(C).....	66
Şekil 4.6. Mol Oranları Çalışması FT-IR Grafiği.....	67
Şekil 4.7. Hacim Oranları Çalışması FT-IR Grafiği.....	68
Şekil 4.8. Rezolüsyon sonrası (<i>R</i>) ve (<i>S</i>) Mandelik asitlerinin % miktarlarını veren HPLC Grafiği.....	69

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Mikroheterojen sisteme ait akış diyagramı.....	15
Çizelge 1.2. Farklı özellik gösteren manyetik tanecikler.....	22
Çizelge 1.3. (<i>R</i>)- ve (<i>S</i>)-2-Bütanolün Fiziksel Özellikleri.....	37

KISALTMA VE SİMGELER

AFM	: Antiferrimanyetik
AGY	: Asal Gaz Yoğunlaştırma
AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
BEEM	: Balistik Elektron Emisyon Mikroskobu
BSA	: Bovin Serum Albümin
C	: Santigrat
CENG	: Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi
CSP	: Kiral Durağan Faz
CVC	: Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi
ÇDKN	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
d	: Yoğunluk
dk	: dakika
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
EEM	: Elektron Emisyon Mikroskobisi
emu	: Yüzeysel Yük Yoğunluğu
ESD	: Enantiyomer Kendiliğinden Ayrılma
FEM	: Alan Yansımali Elektron Mikroskobisi
FIM	: Alan İyon Mikroskobisi
FM	: Ferrimanyetik
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
g	: gram
GC	: Gaz Kromatografisi
GLYMO	: 3-Glisidoksipropildimetoksimetilsilan
Hc	: Koersivite
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi

IR	: İnfared
K	: Kelvin
KNT	: Karbon Nanotüp
MFM	: Manyetik Kuvvet Mikroskobu
M	: Molar
μ	: mikron
M_A	: Mol Ağırlığı
mg	: miligram
mH	: Ilıman Koşullar
ml	: mililitre
mM	: milimolar
MSNPs	: Manyetik Nanoparçacıklar
NNI	: Ulusal Nanotcknoloji Adımı
nm	: nanometre
NSOM	: Yakın Alan Optik Taramalı Mikroskop
Pa	: paskal
PEG	: Polietilen glikol
PMAA	: Polimetakrilik Asit
R	: Rectus (sağ)
REM	: Yansımali Elektron Mikroskobisi
RMBA	: <i>R(+)</i> α -metilbenzil amin
S	: Sinister (sol)
SEM	: Taramalı elektron Mikroskobu
SFC	: Süper Kritik Sıvı Kromatografisi

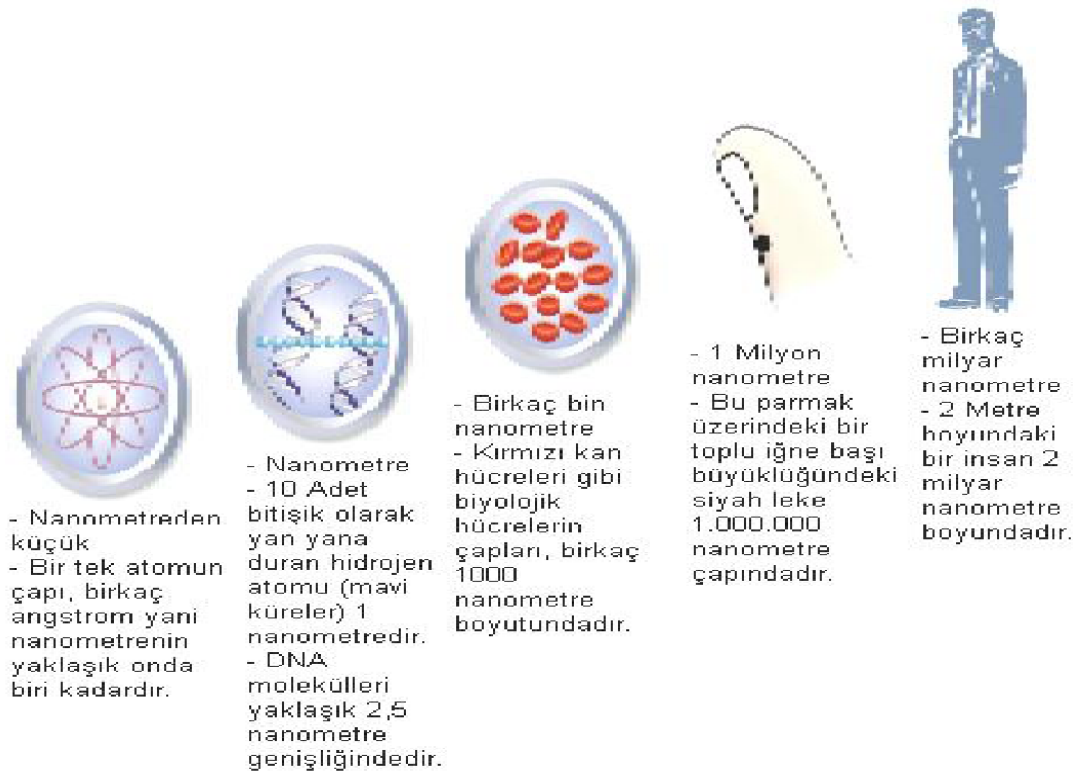
SIM	: Taramalı İyon Mikroskobu
SMB	: Taklit Hareketli Yatak
sn	: saniye
S/N	: Sinyal/Gürültü
SQUID	: Süper İletken Kuantum Girişim Cihazı
STM	: Taramalı Tünelleme mikroskobu
T _c	: Küri Sıcaklığı
TDKN	: Tek Duvarlı Karbon nanotüp
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TIM	: Geçirgen İyon Mikroskobu
TİM	: Tarayıcı İğne mikroskobu
TUEM-TM	: Tünelleme Mikroskobu
USA	: Amerika Birleşik Devletleri
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
UV	: Ultraviyole
VSM	: Titreşimli Numune Magnetometresi
WFM	: İş Konfeksiyon Mikroskobu
XRD	: X Işınları kırınımı

1. GİRİŞ

1.1. Nanoteknoloji

1.1.1. Nanoteknoloji Tanımı ve Amaçları

Nano kelimesi yunanca bir kelime olup, küçük yaşlı adam veya cüce anlamlarına gelmektedir. Nanoteknoloji, nanobilim ve nanoboyut gibi başında nano öneki bulunan terimler nanometre (nm) boyutuyla ilgilidir. Temel olarak nanometre bir metrenin milyarda biri demektir. Yani 1 nanometre 10^{-9} metre etmektedir. Nanometre boyutu, 2 veya 3 atomun yan yana dizilebileceği bir uzunluktadır. Aşağı yukarı orta boyutta bir molekül, yaklaşık 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutundadır (Sharifzadeh 2006). Bunu daha iyi açıklamak için bir futbol topu ile dünyanın büyüklüğünü karşılaştırmak, bir insanın saç teli kalınlığının yaklaşık 80000 nm olması, bir bakteri ribozomunun yaklaşık 25 nm, bir DNA molekülünün yaklaşık 2 nm olması nanoboyutların ne kadar küçük boyutlar olduğunu açıklamaktadır. Aşağıdaki şekilde nanoboyutların basit bir karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 1.1. Nanometre boyutunu anlatan örnekler (Cireli ve ark. 2006, Bozkaya 2006)

Nanoteknoloji, maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimi olarak tanımlanmaktadır. Bu yeni teknolojide atom ve moleküller ile tek tek oynanarak istenilen yapılar elde edilmeye çalışılmaktadır. Nanoteknolojinin şimdiye kadarki en kapsamlı ve geçerli tanımı ABD "Ulusal Nanoteknoloji Adımı" (NNI) tarafından yapılmıştır. NNI nanoteknolojiyi şöyle tanımlamaktadır: Nanoteknoloji, aşağı yukarı 1-100 nm aralığında olan boyutlardaki maddenin incelenmesi ve işlenmesidir. Bu boyutlarda yapılan bu çalışmalarda gerçekleşen benzersiz dönüşümler, yepyeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Nanoboyuttaki bilimi, mühendisliği ve teknolojiyi kapsayan nanoteknoloji, maddenin bu boyut ölçeğinde görüntüleme tekniğini, ölçümünü, modellemesini ve manipülasyonunu içermektedir. Nanoboyutta, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, tek tek atomların ve moleküllerin ya da kütsel haldeki malzemenin özelliklerinden yararlı bir yönde farklı olmaktadır. Nanoteknoloji alanında AR-GE, bu yeni özelliklere sahip olan gelişmiş malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin anlaşılması ve yapılmasına yönelmiştir (Sharifzadeh 2006). Bu tanım nanoteknolojiyle uğraşan otoriteler tarafından kabul edildiği gibi nanoteknoloji alanında AR-GE'nin ana planı olarak da kabul edilmektedir. Nanoteknolojide boyutlar nanometre düzeyinde olduğu için çevremizde her an kullandığımız malzemeler için geçerli olan fizik ve kimya yasaları nanoboyuttaki malzemeler için geçerliliğini yitirebilmektedir. Yani belli bir hacim kaplayan bir madde bir veya birden fazla boyutta, nanometre ebatlarında veya bundan daha küçük parçacıklara bölündüğünde, taneciklerin her biri kendi başına en başta belli bir hacmi olan bu maddenin özelliklerinden çok farklı ve beklenmedik özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin, nano ölçekteki malzemelerin iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) sürekli değil kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır (Anonymous 2004, Qian ve Hinstroza 2004, Özdoğan ve ark. 2006).

Normalde kırılğan bir malzeme olan seramik, tanecik büyüklüğü nanometre düzeyine indirildiğinde kolaylıkla deforme olup şekillendirilebilmektedir. 1 nm büyüklüğündeki altın tanesi kırmızı renklidir. Külçe altın oda sıcaklığında tepkimeye girmezken, 3-5 nm boyutlarındaki altın nano parçacıkları, pek çok tepkimeyi tetikleyebilmektedir. Nano altınların bu özelliğini keşfeden bir Japon firması, bunlardan tuvaletlerde kullanılmak üzere, koku yiyiciler geliştirmiştir (Cireli ve ark. 2006). Nano

büyükteki tozlarla takviyelendirilen kompozit malzemeler de çok daha yüksek performans değerlerine ulaşmaktadır (Kut ve Güneşoğlu 2005). Nanoteknoloji; ucuz, güvenilir, temiz ve finansal karşılığı oldukça yüksek olduğu için önemlidir (Naschie 2006). Günümüzde maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmaktadır. Örneğin, tarama ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkün olmaktadır. Nanoteknoloji, her alanda, daha dayanıklı, daha hafif ve doğaya daha az zarar vererek üretim yapılmasını sağlayacağı düşünülen bir teknolojidir.

Nanoteknolojinin çok önemli olmasının diğer bazı sebepleri de aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır (Xin 2006).

-Maddelerin yapısında bulunan elektronların dalgalanma özellikleri nanometre ölçeğindeki değişimlerden etkilenir.

-Kimyasal bileşimi değiştirmeden, nanometre uzunluk ölçeğinde maddelerin; erime sıcaklığı, kaynama sıcaklığı, mıknatıslanma, şarj kapasitesi vb. temel özelliklerini değiştirmek mümkündür.

-Biyolojik sistemler, örneğin DNA nanometre ölçeğine getirilebilirse veya yapay bileşenler DNA'ya eklenebilirse, yeni türler oluşturulabilir.

-Nano ölçekli bileşenler çok yüksek yüzey alanına sahiptirler, bu da onlara daha çok bağlanma özelliği sağlar. Bundan dolayı kompozit malzemeler, çekirdek reaktörleri, ilaç dağıtımı ve enerji depolamada kullanmak için ideal olmasını sağlar.

-Nano boyutta, yüzey gerilimi ve lokal elektromanyetik etkiler nano yapı malzemeleri daha sert ve daha az kırılabilir yapıya özelliği sayesinde daha önemli hale getirir.

-Muhtelif dış dalga olaylarının dalga boyu ölçeğindeki etkileşimi malzemelerin özboyutları için kıyaslanabilir hale gelir ve malzemeleri çeşitli optoelektronik uygulamalar için uygun yapar.

Nanoboyuttaki parçacıkların mekanik özellikleri ve ışıkla diğer elektromanyetik ışınımın bunlarla etkileşimi değişebilmektedir. Nanoparçacıklar çok büyük yüzey alanına sahiptirler. Örneğin, üç beş nanometreye kadar boyutu olan malzemelerde, atomların üçte biri yüzey atomlarıdır. İnsan saçının bir telinin genişliğinde olan bir

elementte ise, elementin atomlarının yalnızca çok küçük bir miktarı yüzeyde bulunmaktadır. Bu özellik sebebiyle, üç-beş nanometre aralığında olan nanoparçacıklar, katıdan çok gaz parçacıkları halindedir. Bu fazladan açıkta olan yüzey, elementlerin ve nanoparçacıkların birbirleriyle olan etkileşimlerini etkilemektedir. Böylece kompozit malzemelerde nanoparçacıkların kullanımı, bunların sertliğini arttırabilir veya ağırlıklarını düşürebilir, kimyasal ve termal dayanırlıklarını arttırabilir ve ışıkla olan etkileşimlerini değiştirebilir. Öyle ya da böyle, tüm bilimler malzemelerin dünyasını incelediğinden, nanobilimde geniş çaplı ve çok disiplinli bir bilim haline gelmiştir. Nanobilim, en az bir boyutun nano ölçekte olduğu malzemelerin veya proseslerin, biyoloji, kimya, fizik ve sayısal bilim gibi çeşitli disiplinlerde incelenmesini gerektirir. Böylece, "nihayette ayrı disiplinler olarak nanobilim ve nanoteknoloji konuları yok olabilir. Çünkü tek bir bilim alanından çok, bir araştırma ve uygulama biçimi tarif edilmektedir" (Niyogi ve Haldon 2004, Sharifzadeh 2006). Nanoteknoloji, nanobilimin buluşlarının gerçek hayattaki uygulamalarıyla ilgilidir. Atomlar ve moleküller evrendeki her şeyin temel yapıtaşlarıdır ve "şeylerin" bu yapıtaşları tarafından nasıl inşa edildikleri, özelliklerini ve birbiriyle olan etkileşimlerini belirlemede büyük önem taşır. Nanoteknoloji, tek tek atomların, moleküllerin ya da molekül kümelerinin kendiliğinden düzenlenmelerine etki ederek, yeni ve oldukça farklı özellikteki malzemeler ve aygıtlar yapmayı amaçlamaktadır.

Nanoteknolojinin bazı genel amaçları aşağıdaki gibi verilebilmektedir:

- Nanometre düzeyindeki yapıların analizini yapabilme
- Nanometrik yapıların fiziksel özelliklerini anlama
- Nanoboyutlu yapıların üretilmesi
- Nanometrik ölçüm yapabilecek cihazların geliştirilmesi
- Nanoboyutlu cihazların geliştirilmesi
- Uygun metotlar bulunarak nano dünya ile makro dünya arasındaki bağın kurulması
- Alışılmışın ötesinde malzeme özellikleri ve üretim süreçlerinin elde edilmesi
- Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar
- Malzeme ve enerjinin ekonomik kullanımı

Nanoteknoloji sayesinde farklı imalat yolları geliştirilebilir. Yukarıdan aşağıya doğru olan yaklaşım, en küçük yapıların dahi boyutunu nanoboyuta indirgemeyi

olanaklı kılmaktadır. İlk uygulamalardan biri olan fotonik nano-elektronik ile nano-mühendislikte etkileri görülebilir. Aşağıdan yukarıya doğru olan yaklaşım ise tek tek atomları ve molekülleri nano-yapılar oluşturacak şekilde manipüle etmeyi içerir. Bu yaklaşım bu yönüyle daha çok kimyaya ve biyolojiye benzemektedir(Luther 2004).

Nanoteknolojinin sağlayacağı imkanlardan bazıları kısaca şöyle sıralanabilir:

- Her atomu istenilen yere yerleştirebilme
- Fizik ve kimya kurallarına bağlı olarak birçok şeyi atom düzeyinde üretebilme
- Üretim maliyetlerinin minimum düzeye çekilmesiyle ekonomik üretim yapabilme

1.1.2. Tarihçe

Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da, Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) gerçekleştirilen yıllık basın toplantısında verdiği konuşma nanoteknolojik çalışma ve gelişimin başlangıcı sayılmaktadır. "Aşağıda yeterince boş yer var" başlıklı tarihsel konuşmasında Feynman, ilk kez malzemelerin ve aygıtların nanometre aralığındaki özelliklerinin, gelecekte fırsatlara olanak tanıyacağını ve başka birçok şeyle birlikte, örneğin Britannica Ansiklopedisi'nin 24 cildinin tamamını bir kalem ucuna yazıp sığdırılabileceğini ileri sürmüştür. Bu tarihi konuşmasında Feynman, "Vurgulamak istediğim şey, bir şeyleri küçük ölçekte manipüle etmek ve kontrol etmektir." demiştir (Feynman 1959, Sharifzadeh 2006). Feynman ayrıca, atomları ve molekülleri manipüle etme yeteneğini elde etmek için tekrarlamalı minyatürcülükten geçmeyi önermiştir. Buna göre, onda-bir ölçekte olan bir makine araçları setini geliştirerek, daha sonra bunları küçültmeye devam edip nihayetinde atomların ve moleküllerin dahi manipüle edilebileceği bir düzeye gelene kadar devam etmek gerekecektir. Dr. Richard Feynman, geleceğin bilim insanlarının ve mühendislerinin atom ve moleküllerden karmaşık yapılar inşa edebileceklerini tahmin etmiştir. Ancak, "nanoteknoloji" terimi 1974 yılına kadar, Norio Taniguchi adındaki bir Japon araştırmacının mikrometre ölçekteki mühendislikle, yeni ortaya çıkmakta olan ve üstün duyarlılıklı mekanik işleme ve alt mikrometre aralığında yüksek kalitede malzemelerin işlenmesini içeren alan arasında ayırım yapmasına kadar tam olarak belirginleşmemiştir.

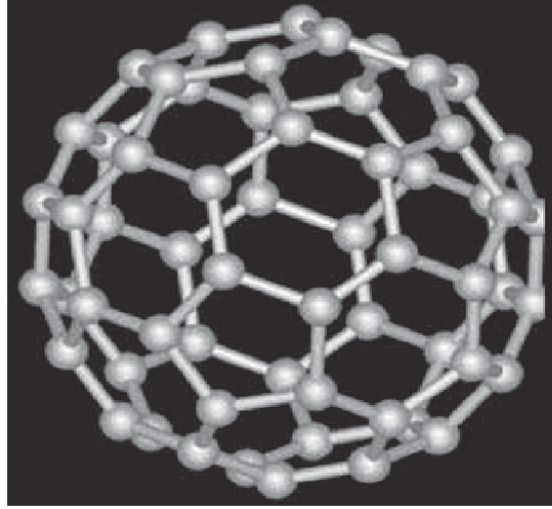
1980'lerde, moleküler imalata ait temel fikirler, K. Eric Drexler'in "Moleküler İmalata Yönelik Protein Tasarımı" adlı makalesinde ortaya konulmuştur. K. Eric

Drexler, daha sonraki bir çalışmasında da, kendi kendini kopyalayan bir 'derleyicinin' yapılmasıyla, aygıtları ve yapıları karmaşık atomik spesifikasyonlar şeklinde üretmenin olası yöntemlerini tarif etmiştir. Bu evrensel 'derleyici' görüşü her ne kadar tartışmalı olsa da, nano-malzemelerin üretimi için aşağıdan yukarıya teknolojilerin kullanımını ele alan bu bakış açısı, nanoteknoloji alanında önemli bir dal haline gelmiştir.

1981'de taramalı tünelleme mikroskopunun icat edilmesi, bilim insanlarına yapıları nano ölçekte manipüle etme ve bunların görüntülerini alma olanağı sağlamıştır. Nanoteknoloji tarihindeki bir diğer dönüm noktası, futbol topu biçimindeki "fullerenlerin" keşfidir. Fullerenler, 1985 yılında Robert Curl, Harold Kroto ve Richard Smalley tarafından Sussex Üniversitesi ve Rice Üniversitesinde keşfedilmiştir. Fullerenler, bir karbon allotropu ailesi olup ünlü mimar Richard Buckminster Fuller'a ithafen bu yapıları Buckminster Fulleren adı verilmiştir. Daha sonra bunlara kısaca buckyball denmiştir. İlk bulunan fulleren C₆₀ allotropudur. Fullerenler tamamen karbon atomundan oluşur ve küre, elips veya tüp şeklinde olabilir. Silindirik olanlarının ismi karbon nanotüptür. Yapısal olarak grafene benzerler; grafenler altıgen halkalara sahiptir, fullerenlerde beşgen halkalar da mevcuttur.

1991'de ise, fullerenlerle ilgili çalışmaların sonucunda, temelde kenarları silindirik oluşturacak şekilde yuvarlanmış grafit tabakalarından oluşan ve olağanüstü özellikleri nedeniyle elektronik malzeme mühendisliğinde muazzam uygulama potansiyeli olduğu öngörülen, karbon atomlarının tüpe benzer yapılarının keşfi gerçekleştirilmiştir.

1985'te "fullerenlerin" keşfi ve 1986'da "atomik kuvvet mikroskopunun" icat edilmesi, nanobilim ve nanoteknolojide asıl dönüm noktası olmuş ve bunların, bilimle teknolojinin en fazla gelecek vadeden dallarını oluşturmak üzere gelişmelerine yol açmıştır.



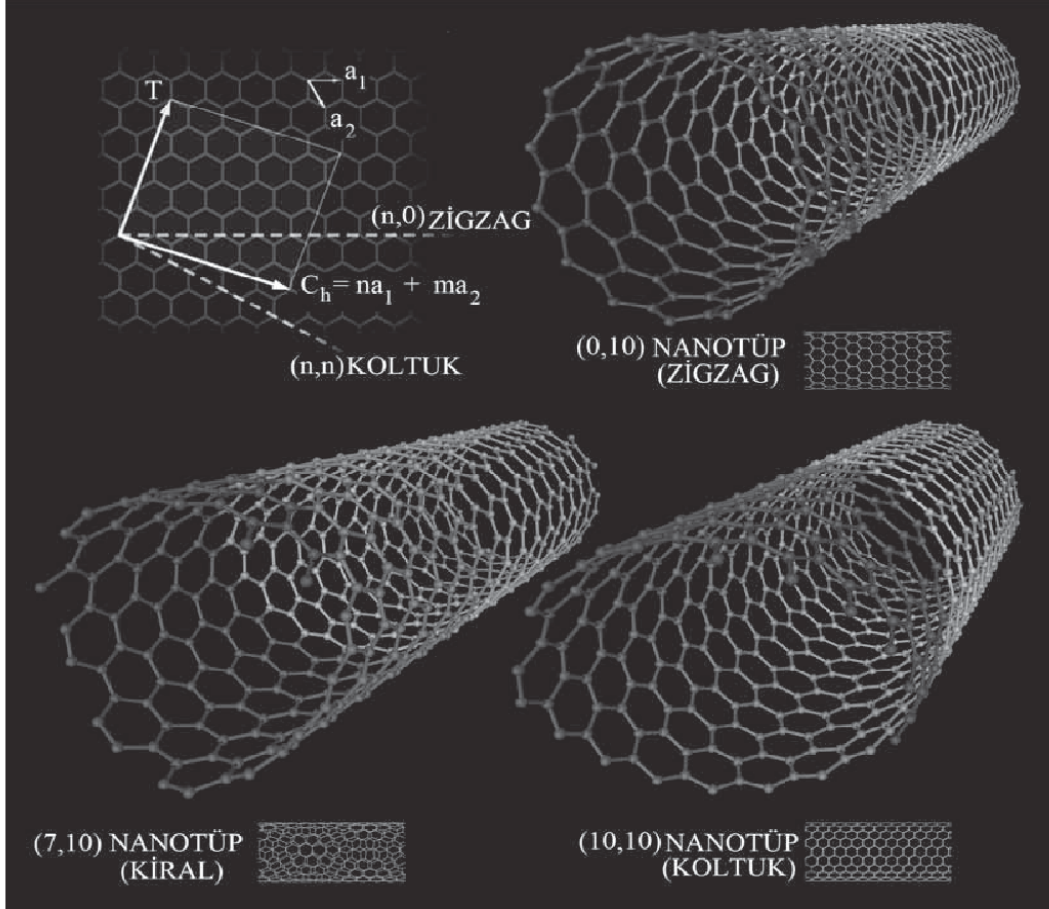
Şekil 1.2. Fulleren Molekülü (Sharifzadeh 2006)

Nanoteknoloji alanındaki önemli bir gelişme de, IBM'deki Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer'in (1986 Nobel Ödülü) 1981'de, hem malzemeleri atomik düzeyde incelemeye hem de bunları atomik ölçekte manipüle etmeye yarayan ilk aygıt olan "taramalı tünelleme mikroskobunu" (TTM) icat etmeleriyle olmuştur. "Tarayıcı iğne mikroskobu" (TİM), "atomik kuvvet mikroskobu" (AKM), "yakın alan mikroskobisi" ya da "taramalı elektron mikroskobisi" (SEM) gibi aygıtlar, atomik bağlanmanın, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelmeleri ve malzemelerin en küçük ölçekteki yapılarının işleyişiyle ilgili görüntüler sağlamış ve atomik manipülasyonu kimyanın 'deney beherinden' çıkarıp mühendislik dünyasına taşımışlardır (Sharifzadeh 2006).

1990'larda ABD, Avrupa ve Japonya'daki federal hükümetler; nano-elektronik, nano-malzemeler vs. gibi nanoteknolojinin çeşitli dallarında programlarla ilgilenmeye başlamışlardır. 1990'ların sonuna doğru bu alanın, çeşitli küçük çaplı bilim alanlarına dağıtılmasıyla değil, nanoteknolojinin farklı yönleriyle ele alınarak işleneceği anlayışı kabul edilmiştir. Bu yıllarda, neredeyse tüm sanayileşmiş ülkelerde nanoteknoloji, devlete ait araştırma ve geliştirme (AR-GE) programlarının özel bir alanı olarak kurulmuştur. Nano ölçekteki çalışmalar kimya, biyoloji, elektronik, fizik, malzeme bilimleri ve mühendislik alanlarının bir araya gelmesini sağlamıştır. Tüm bu disiplinler, nanoteknoloji tarafından sağlanabilecek olan olasılıkları anlamaya ve bunlardan faydalanmaya katkıda bulunmuştur.

Karbon nano tüp (KNT), nanoteknoloji için bir diğer yapıtaşdır. Nanometre çaplarında saf karbon molekülü birkaç telden ve bir kümes teli levhasını andıran,

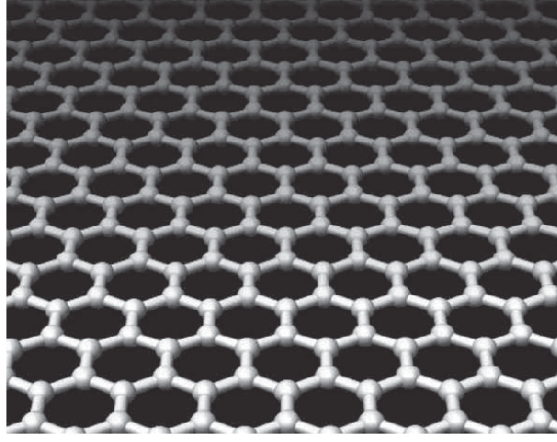
birbirlerine bağılı birçok mikron uzunluktan oluşmaktadır (Şekil 1.3.). Tek duvarlı karbon nano tüp (TKNT), nanometre boyutunda içi boş bir silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış, tek atom katmanlı kalın bir grafit levhasından (buna grafen de denilir) oluşur. Çok duvarlı karbon nano tüpler (ÇDKN), iç içe geçmiş birkaç eşmerkezli karbon tüpten oluşmaktadır (Sharifzadeh 2006).



Şekil 1.3. Üç Tip Tek Duvarlı Karbon Nano Tüpün Üç Boyutlu Modeli(Sharifzadeh 2006)

ÇDKN, ilk olarak 1991’de Tskuba, Japonya’daki NEC Temel Araştırma Laboratuvarından Sumio Iijama tarafından keşfedilmiştir.

Grafen tek atom kalınlığında yalnızca karbon-karbon bağlarından oluşan, bal peteği yapısında sıkıca paketlenmiş düzlemsel bir yapıdır. Dünyada bilinen en sağlam malzemedir. Grafen adı grafit’ten gelmektedir. Grafit, çok katmanlı grafen yapısıdır. Grafen yapısında karbon- karbon bağı yaklaşık olarak 1.42 Å uzunluğundadır. Grafen, karbon nano tüplerin, grafitin ve fullerenin temel yapı taşıdır. Grafen aynı zamanda sonsuz büyüklükteki bir aromatik organik kimyasal olarak da düşünülebilir.



Şekil 1.4. Grafen Yapısı

1.1.3. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji ilk ortaya çıktığı zamanlarda kullanım alanları oldukça sınırlıyken şu anda hemen hemen her alanda kullanılmaktadır. Özellikle 2000 yılından sonra belli amaçlar doğrultusunda nanoteknolojik ürünler ve bu ürünlerin üretimi oldukça artmıştır. Nanoteknolojinin kullanım alanları birazda amaçlarına bağlı olarak değişmektedir.

Bu amaçlar doğrultusunda nanoteknoloji yavaş yavaş hayatımıza girmektedir. Şu an bilim nanoteknolojinin 3. Devresinde bulunmaktadır. 2020 yılı itibari ile de 4. nesil nanoteknolojik ürünlerin çıkması beklenmektedir. ABD'de de bulunan Project On Emerging Nanotechnologies adlı kurumun internette yayınladığı listede Ocak 2009 itibari ile 803 nanoteknolojik ürün bulunmaktadır (Rodgers 2006). Listede sağlık, tekstil, elektronik, otomotiv, gıda ürünlerinden örnekler bulunmaktadır. Günümüzde nano ürünlerin çoğu varolan bir malzemeye nano yapılarla suyu itme, güzel koku salma gibi ek özellikler eklenmiş halidir.

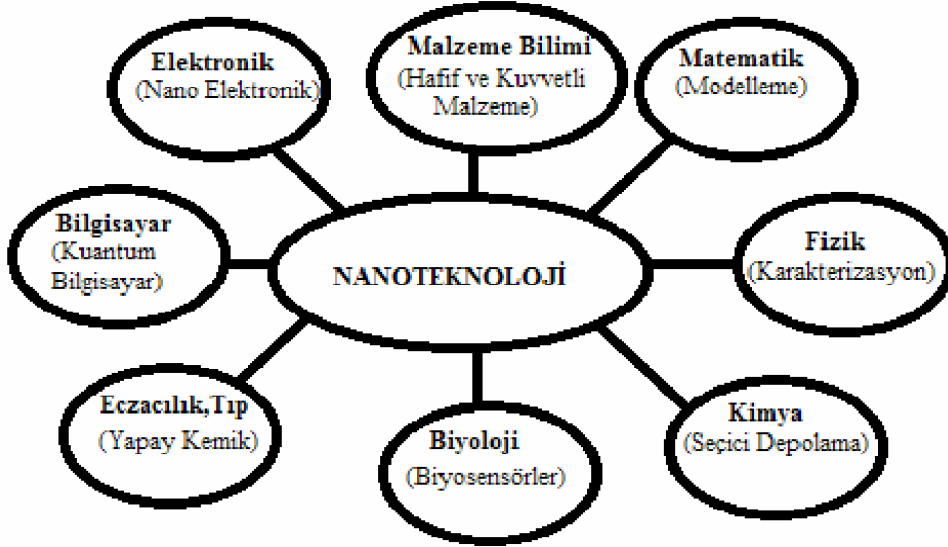
Nano ölçekteki malzemelerin sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri kullanarak çeşitli alanlarda teknolojik devrim niteliğinde yeni ürünler ve bu ürünlerden ciddi gelirler elde edilmektedir. Örnek olarak otomobil sanayisinde kullanılan kompozit malzemelerdeki “nanokiller” ve telekomünikasyon alanında “kuantum kuyu lazerleri” gösterilebilir (Özdoğan ve ark. 2006, Başaran 2002).

Uygulama alanlarında nanoteknolojinin kapsamı şu iki konu ile ilişkilendirilir (Kut ve Güneşoğlu 2005):

1. Pozisyonel (moleküler) kontrol: Ürün ve yan ürünlerin moleküler düzeyde kontrolü esasına dayanır. Endüstriyel ya da doğal tüm ürünlerin özellikleri atomların nasıl düzenlendiklerine bağlıdır. Günümüzün makroskobik üretim yöntemleri ise moleküler düzeyde çalışmaya oldukça yetersiz kalmaktadırlar. Moleküler nanoteknoloji, moleküler kimya ve fizik ile mekaniksel dizayn, yapısal analiz, bilgisayar bilimi, elektrik mühendisliği ve sistem mühendisliğinin mühendislik temellerini birleştiren, disiplinler arası bir alandır. Moleküler üretim, istenen ürünlerin eldesi için atomların düzenlenmesini amaçlayan bir metottür.

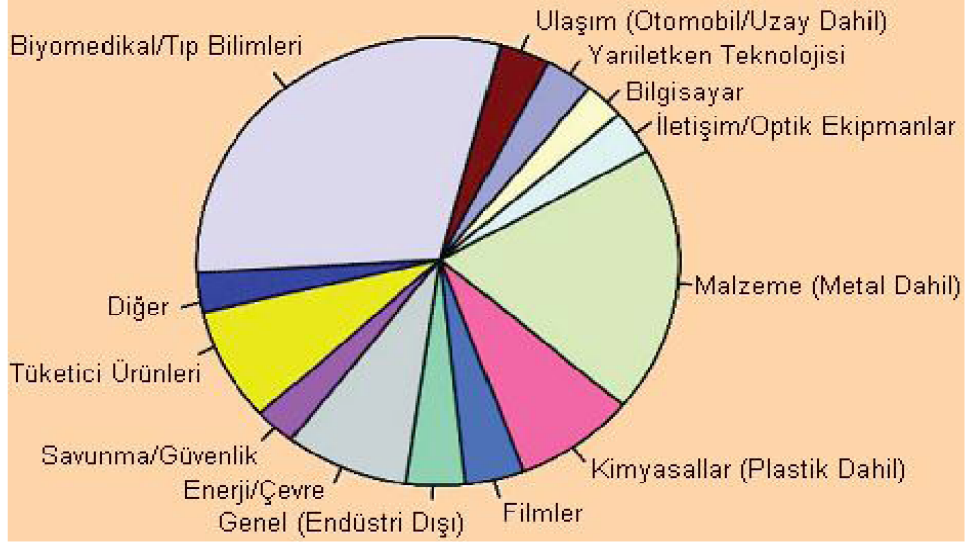
2. Kolay tekrarlanabilirlik: Nanoteknolojinin kritik bir diğer özelliği ürünlerin teminini ucuzlatması olmaktadır. Düşük maliyetli üretimin gerçekleşmesi için nanoteknoloji uygulamasının kolay dizayn edilmesi ve kolay tekrarlanabilir olması gerekmektedir. Atomik özellikli ürünler, mukavemet, sertlik, hız ve verimlilikte yüksek oranlar gösterirler. Yüksek kaliteli ve düşük maliyetlidirler.

Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Nanoteknolojinin kullanım alanları (Özdoğan ve ark. 2006)

Aşağıda 2004 yılı içerisinde nanoteknoloji tabanlı AR-GE yapan, üreten, satan ve kullanan şirketlerin alanlara göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.6. 2004 Yılı içerisinde nanoteknoloji tabanlı AR-GE yapan, üreten, satan ve kullanan şirketlerin alanlara göre dağılımı (Bayındır 2007)

Dağılımdan da görüldüğü gibi, nanoteknoloji araştırmaları iki alanda, malzeme ve tıp, hızlı bir gelişme göstermiştir. Kısa vadede, insanlığın hizmetine sunulacak ürünlerin bu alanlarda olması beklenmektedir (Bayındır 2007).

1.2. Nanoparçacıklar

1.2.1. Nanoparçacık Üretim Yöntemleri

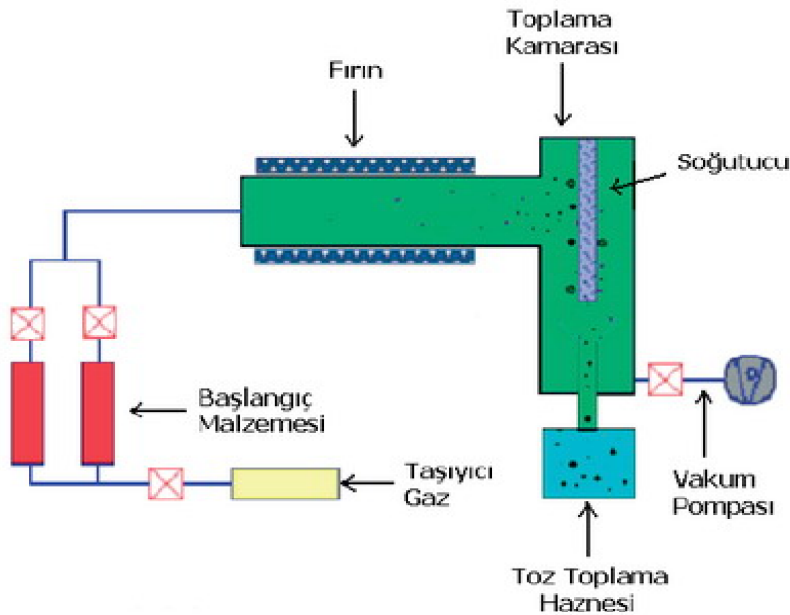
Nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdan yukarı “Bottom Up” ve yukarıdan aşağı “TopDown” olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde, hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nanoboyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütme olarak tanımlanmaktadır. Nanokristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz

yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve spreysel piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir (Wolfgang 2007, Sergeev 2006, Stephen ve ark. 2003, Zaki 2007). Mekanik enerjinin kullanılması gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel temelli, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir (Wolfgang 2007).

1.2.1.1. Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC) ilk olarak 1994'de Almanya'da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir (Zaki 2007, Wang ve ark. 2003a-b). Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metalorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır (Markus 2007). CVC yönteminin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır (Wang ve ark. 2003 a-b). Aglomere olmamış nanoparçacıkların hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş parçacıkların üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir (Wang ve ark. 2003b, Markus 2007, Lee ve ark. 2004).

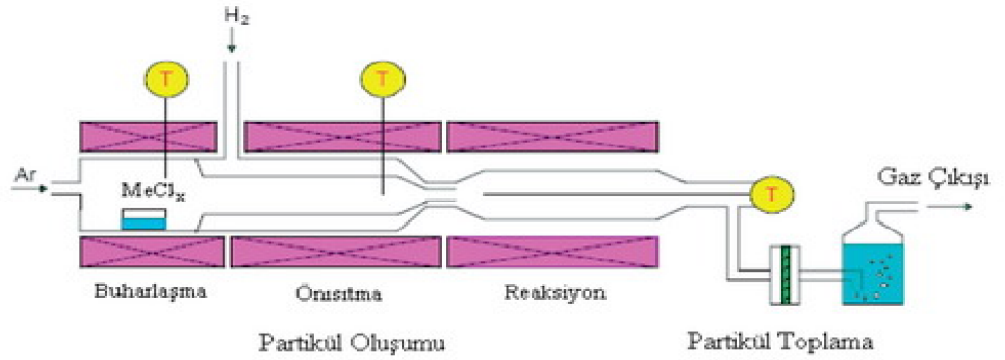


Şekil 1.7. CVC yönteminin şematik gösterimi (Kevin 2007)

Bu yöntemde üretilen parçacıkların boyutu, yapısı ve kristalinetisi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi gibi faktörler etki etmektedir.

1.2.1.2. Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi

Gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nanoparçacıklarının laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntem; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır.



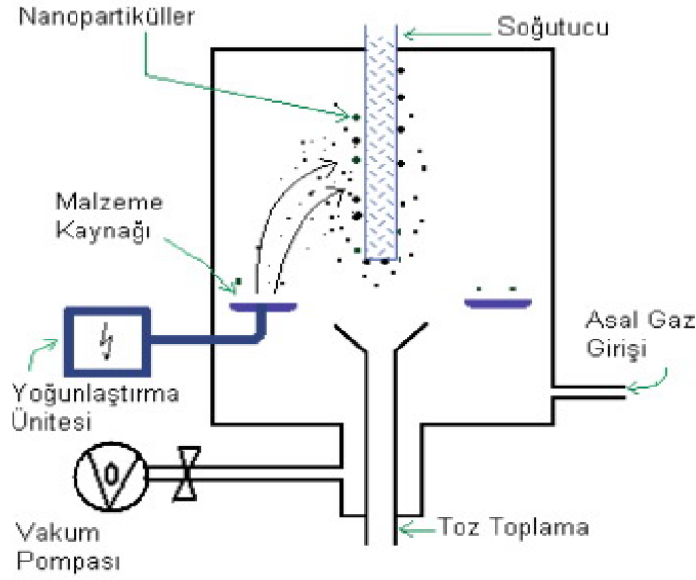
Şekil 1.8. Hidrojen redüksiyon yöntemi (Jang ve ark. 2004)

Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve indirgeyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye ve daha sonra indirgenmenin gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak parçacık oluşumu gerçekleştirilmektedir. İşlem sırasında hidrojen gazı tek başına hem indirgeyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabilir gibi azot veya argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Reaktantların reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/ partikülün fırın içerisinde kalış süresi parçacık boyutu, boyut dağılımı ve kristalinetisini kontrol eden başlıca faktörlerdir (Jang ve ark. 2004, Suh ve ark. 2006).

1.2.1.3. Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi

Birringer ve arkadaşları (Sergeev 2006) tarafından ilk defa 1984 yılında nanoparçacık üretimi için kullanılan AGY yöntemi, nanokristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doymuş buhar fazından üretiminde kullanılan en eski tekniktir. AGY yöntemi çok yönlü oluşundan dolayı günümüzde laboratuvar ölçekli nano-yapılı tozların

sentezinde kullanılmaktadır (Bernard ve Ganesh 2007). Yöntemde metalik, seramik ve kompozit nanoparçacıklar üretilebildiği gibi oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılarak oksitler veya diğer bileşiklerde üretilebilir (Bernard ve Ganesh 2007, Swihart 2003). Yöntem, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir (Kevin 2007). Şematik görünümü aşağıda verilen asal gaz yoğunlaştırma tekniği şu işlemlerden oluşmaktadır.



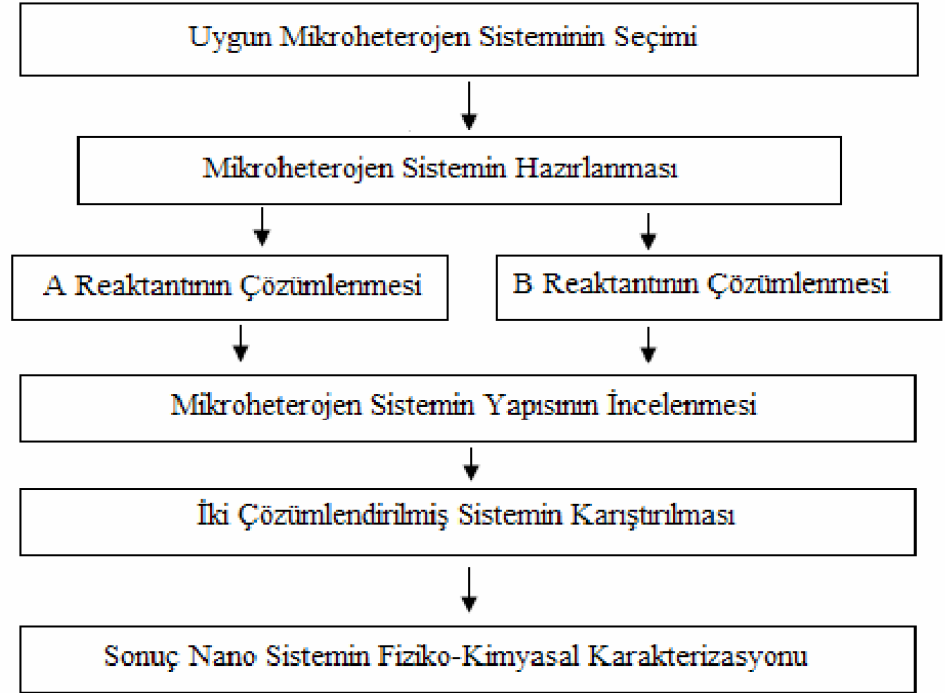
Şekil 1.9. AGY yönteminin şematik görünümü (Kevin 2007)

Buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp 1-50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşma wolfram, tantal veya molibden potalarda gerçekleştirilmektedir. Buharlaşan atomlar veya moleküller homojen bir şekilde toplanarak ısı kaynağının hemen yakınlığında atom kümelerini oluştururlar. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doygunluğa ulaşılır ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve parçacık oluşumu sıvı metale yakın bölgede gerçekleşir. Bu sebepten yüksek gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını arttıracığından daha hızlı soğuma ile çok ince parçacıkların oluşmasını sağlamaktadır (Zaki 2007, Kevin 2007, Lee ve ark. 2005, Türker 2002).

1.2.1.4. Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi

Nanopartiküllerin mikroheterojen sistemler içerisinde sentezlenmesi birbirini takip eden işlemler sonucu gerçekleşmektedir (Çizelge 1.1.). Yöntemin en önemli adımları (i) istenen nanomalzemeye göre uygun mikroheterojen sistemin seçilmesi, (ii) reaktanların çözülmesinden sonra yapılarının incelenmesi ve (iii) karıştırma işlemi ve zaman bağımlılığında ortaya çıkan sistemin fiziko-kimyasal özelliklerinin karakterizasyonudur.

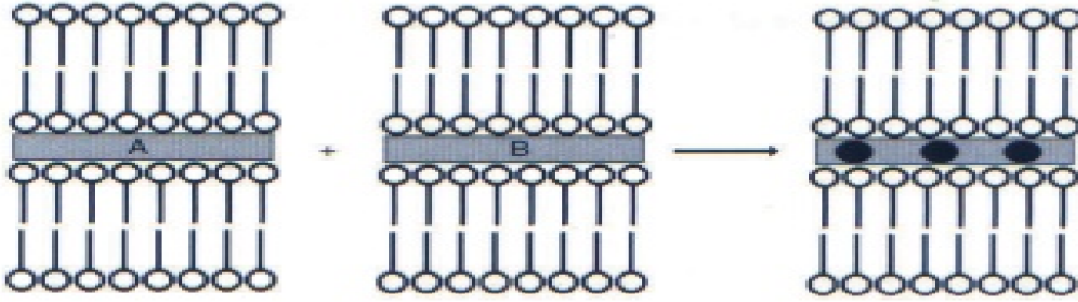
Çizelge 1.1. Mikroheterojen sisteme ait akış diyagramı (Liveri



2006)

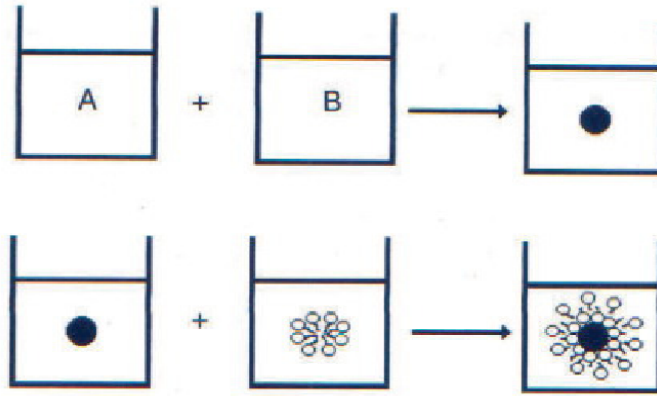
Bu yöntem, metalik nanopartiküllerin ve demir içeren manyetik nanopartiküllerin sentezlenmesi için elverişlidir. Buna en genel örnek olarak manyetik γ - Fe_2O_3 nanopartiküllerinin mikroheterojen sistem ailesinde bulunan sıvı kristaller içerisinde üretimi verilebilir. Bu işlemde, demir oksit Fe (III) ve Fe (II) tuzlarının sulu çözeltilerine alkali ilavesini takiben ferrik nitrat ile asitleştirme ve oksitlenme sonucu sentezlenmektedirler. Sıvı kristaller içerisinde nanopartikül sentezinin şematik görünümü Şekil 1.10'da verilmiştir. Ayrıca aynı parçacıkların FeCl_3 ve NaOH içeren

sulu çözeltilerden farklı bir mikroheterojen sistemi olan tek ve çok katlı katmanlardan sentezlemeleri de mümkündür.



Şekil 1.10. Sıvı kristaller içinden nanopartikül sentezinin şematik görünümü (Liveri 2006)

Manyetik özellikte ve 10 nm boyutlarına sahip $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanopartikülleri sodyum dodesilsülfat çözeltilerinin içerisine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ eklenmesini takiben NaOH ilavesi ile sulu misel çözeltilerinden sentezlenmektedirler. Aşağıdaki çözeltilerde A ve B, sırasıyla Fe^{+3} ve Co^{+2} çözeltileridir.

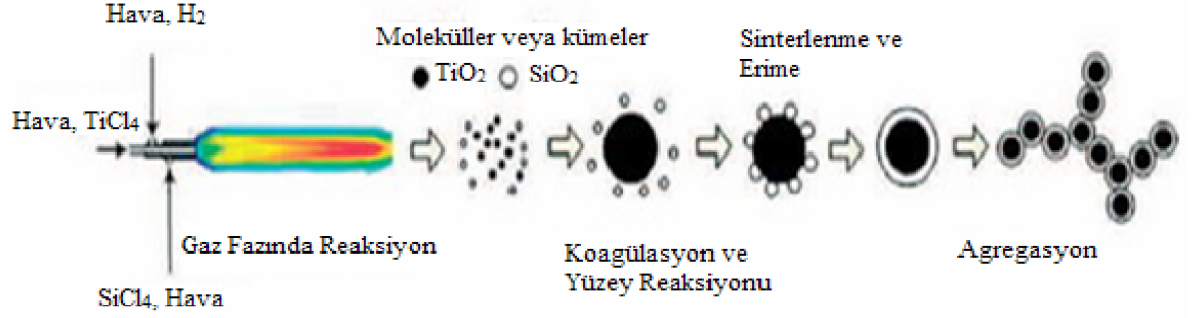


Şekil 1.11. Misel çözeltileri içerisinde nanopartikül sentezi içeren mikroskopik proses (Liveri 2006).

1.2.1.5. Alev Sentezi Yöntemi

Nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar; kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisinin kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için de uygundur. Buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunan alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç

malzemesi olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir. Kabuk/çekirdek nanopartiküllerinin üretiminde de kullanılan alev sentezi yönteminin şematik görünümü aşağıdaki gibidir (Swihart 2003, Roth 2007, Hu ve ark. 2007).



Şekil 1.12. Kabuk/çekirdek nanopartikül üretiminin şematik görünümü (Hu ve ark. 2007)

Alev sentezi diğer yöntemlere yardımcı olarak da kullanılan bir tekniktir. Özellikle spreyl pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana getirilmiş aerosolun alev ortamına taşıma reaksiyonuyla nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir (Swihart 2003, Chang ve ark. 2007).

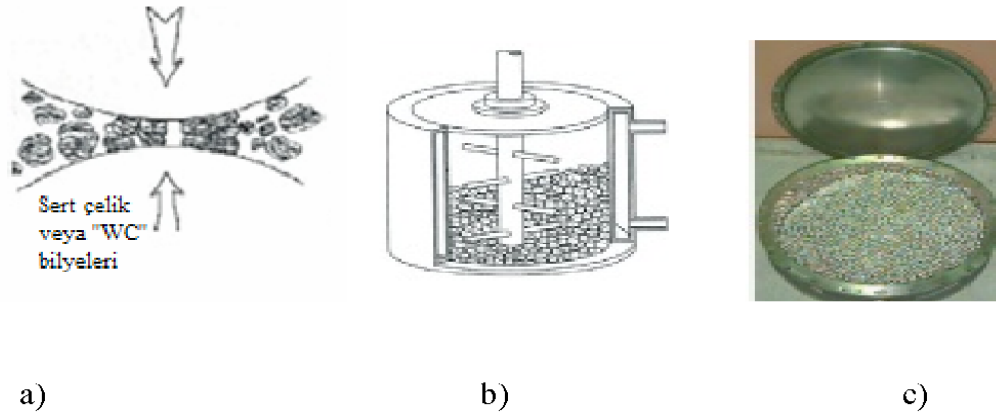
1.2.1.6. Mekanik Aşındırma Yöntemi

Toz parçacıkların mekanik aşındırma yöntemi ile üretimi 1970'li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde, nano yapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur. Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Tekniğin endüstriyel kullanımı işlem sırasında kolaylıkla kırılabilen sert ve gevrek özellikli malzemeler ile sınırlıdır. Bu amaç için kullanılan birçok farklı bilyalı öğütücüler aşağıda listelenmiştir;

- Aşındırma Öğütücüler

- Gezegegen Öğütücüler
- Titreşimli Öğütücüler
- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler

Tozların ince parçacık boyutuna inebilmesi için gerekli enerji kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilir. Aşağıda mekanik aşındırma işleminin şematik görünümü ve bilyalı öğütücü görünümü verilmiştir.



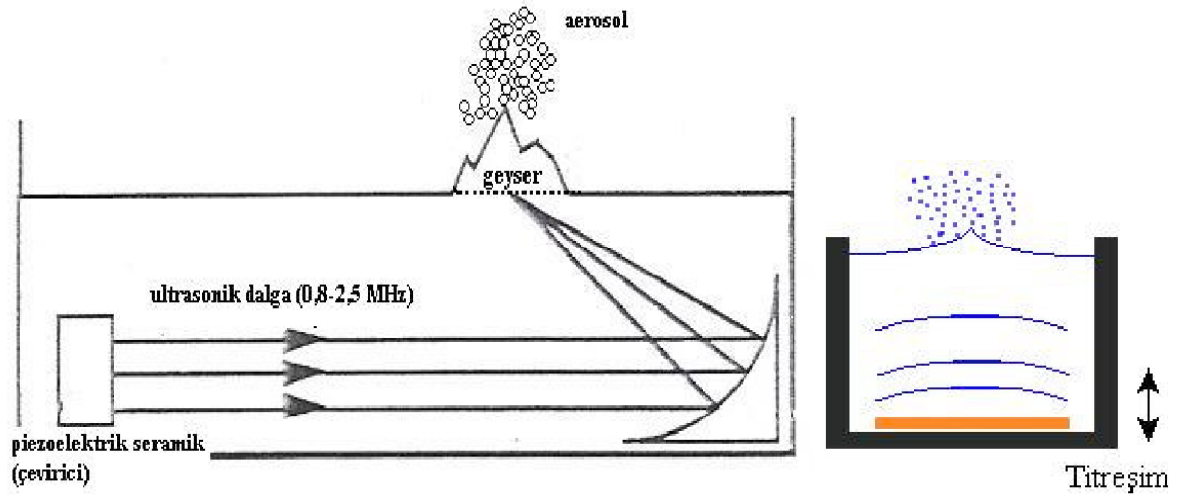
Şekil 1.13. Mekanik aşındırma işlemleri (a),(b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü (Edelstein ve Cammarata 2001)

İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküller oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zor da olsa ortadan kaldırılabilmektedir (Hai ve ark. 2005, Tsai ve ark. 1998).

1.2.1.7. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi

Ultrasonik atomizasyon ile sprey elde etme tekniği uzun zamandır özellikle medikal alanda uygulamalarından ve ince film üretiminden bilinmektedir. Bu yöntem Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş olup 1971 yılında Pirosoz tekniği ismiyle patenti alınmıştır. Özellikle ultrasonik atomizasyon tekniği üstün kaliteli yarı iletken ince oksit filmlerinin üretiminde ön plana çıkmıştır (Kim ve Kim 2004). Toz üretim teknolojisi açısından USP küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu

partiküllerin üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek saflıkta metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş lic çözeltileri kullanılmaktadır (Messing ve ark 1993). Proses birbirinden ayırık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltilisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, aşağıda görüldüğü gibi kullanılan yüksek frekans (100 kHz-10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı ara yüzeyine yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir (RBI Instrumentation 2007).



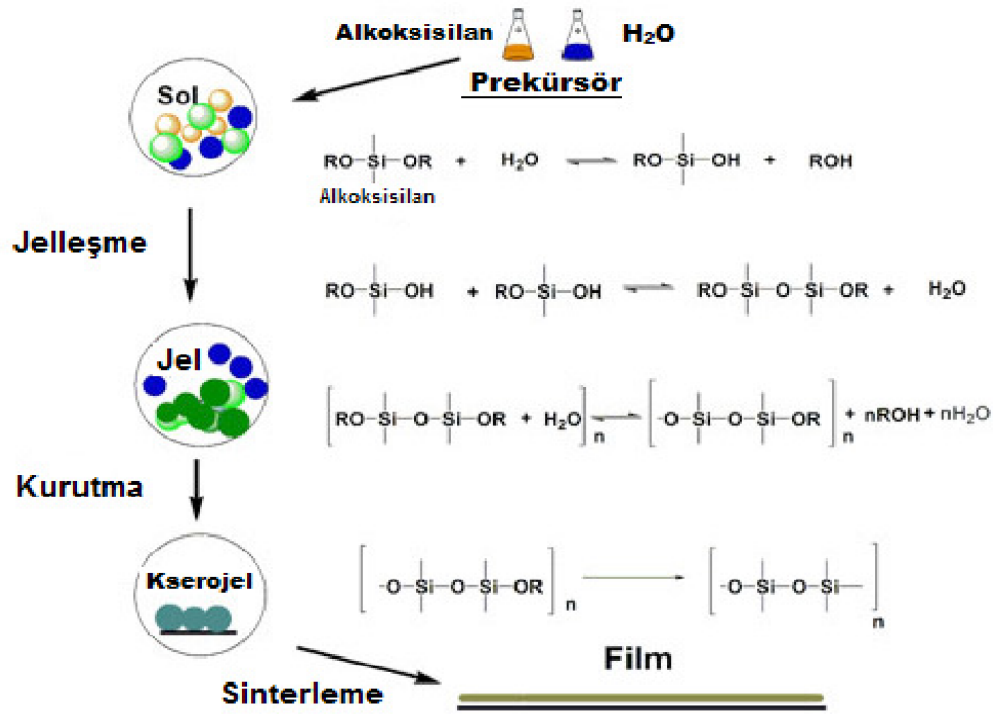
Şekil 1.14. Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu (www.sonozap.com/nebulizer.htm2007)

Aerosol senteziyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı, yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde muhtemelen partikül morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve prosesin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökmesiyle katı veya poroz partiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltilisinin özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık–zaman profili sprey piroliz yönteminin

diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir (Peskin ve Raco 1963).

1.2.1.8. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, teknolojik öneme sahip olmasından dolayı birçok alanda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel uygulamalarında kullanılan terimlerin tanımları şöyle yapılabilir. Sol, sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Jel ise koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır (Brinker ve Scherer 1990). Sol-jel prosesinde metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Sol-jel sentezlenmesi, zamana bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur. İlk adım çözelti oluşturma adımıdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddelerinin, uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen çözeltiler hazırlanır. Tipik olarak çözelti hazırlama kademesinden sonra nihai yoğun ürüne kadar sol-jel yönteminin basamakları aşağıda görüldüğü gibi alkoksit hidrolizi, peptidleşme veya polimerizasyon, jel eldesi ve sinterleme şeklindedir (Yuan ve ark. 2007).



Şkil 1.15. Sol-jel yöntemi

1.2.2. Nanoparçacıkların Kaplanması

Alkanetioller, polimerler ve proteinler de olmak üzere, birçok kimyasal bileşik, nanoparçacıkların kaplanmasında kullanılabilecek malzemeler olarak belirlenmiştir. Burada, etkisizleştirici gruplar ve parçacıklar kullanılarak tepkimelerin kontrol edilmesi temel meseledir, çünkü atomik yapıların kesin ve hassas kimyasal kontrolünü oluşturmak zordur. Metalik parçacıkların oksitlenme potansiyeli oldukça yüksektir ve bu nedenle de normalde bunların, uygun pasif yüzey katmanlarıyla istikrarlaştırılması gereklidir. Gelecek vaat eden bir teknik de, çekirdek/kabuk nanoparçacıklarının, ark-deşarjı vb. çeşitli gaz fazı sentezi metotlarıyla hazırlanması olabilir. Etkisizleştirme işlemi, nanoparçacıkları ortam havasına maruz bırakmadan önce gerçekleştirilmelidir. Nanoparçacıkların çeşitli hidrofilik/fobik maddelerle kaplanması bir diğer önemli konudur. Nanoparçacıkların kaplanması için nispeten standart olan kimyasal işlemler uygulanabilir. Silika ile nanoparçacıkların kaplanması için, üzerinde düşünülmesi gereken temel konu, silikatları çeşitli polimerlerle uyumlu hale getirmek için uygun olan kimyasalın bulunmasıdır (Willems ve Van der Willenberg 2005).

1.3. Manyetik Nanoparçacıklar

1.3.1. Demiroksit Nanoparçacıkları

Demiroksitler, farklı kimyasal bileşenlere ve manyetik özelliklere sahiptirler. Bulk halde ferrimanyetizma gösteren Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, $MO.Fe_2O_3$ (M= Co, Ni, Mn vb.) gibi oksitler nanoboyutta süperparamanyetizma gösterirler. Uygun yüzey kimyasına sahip süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları biyouyumlu oldukları için, kontrast artırıcı, doku tamiri, biyokimyasal testler, biyolojik sıvıların detoksifikasyonu, hipertermia, ilaç salınımı, ve hücre ayırma gibi çeşitli in vivo uygulamalarda kullanılabilirler. Bu biyomedikal uygulamaların tamamında nanoparçacıkların yüksek manyetizasyon değerlerine, 100 nm'den küçük bir boyuta ve dar bir parçacık boyut dağılımına sahip olması gerekir.

Çizelge 1.2. Farklı özellik gösteren manyetik tanecikler

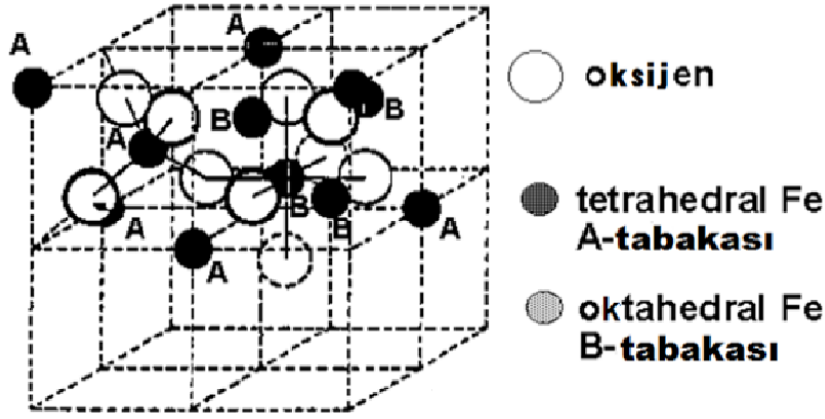
FM: Ferrimanyetik, AFM: Antiferrimanyetik, Tc: Küri sıcaklığı, S:

Doyum manyetizasyon

Mineral	Bileşim	Manyetik Düzen	Tc($^{\circ}$ C)	S(Am ² /kg)
Magnetit	Fe_3O_4	FM	575-585	90-92
Ulvospinel	Fe_2TiO_2	AFM	-153	
Hematit	$\alpha-Fe_2O_3$	Canted AFM	675	0.4
Ilmenit	$FeTiO_2$	AFM	-233	
Maghemit	$\gamma-Fe_2O_3$	FM	600	80
Jacobsit	$MnFe_2O_4$	FM	300	77
Thevorit	$NiFe_2O_4$	FM	585	51

Magnesioferrit	$MgFe_2O_4$	FM	440	21
Gothit	α -FeOOH	AFM,	120	<1
Zayıf FM				
Lepidokrokit	γ -FeOOH	AFM	-196	
Feroksihit	δ' -FeOOH	FM	180	<10

Ferrimanyetik demiroksitler, ferromanyetik maddelere göre daha az manyetizasyon göstermelerine rağmen oksidasyona karşı dayanıklı olduklarından daha çok uygulama alanı bulurlar. Fe_3O_4 (magnetit) ve γ - Fe_2O_3 (maghemit) en genel ve en çok araştırılan demiroksitlerdir. $MO.Fe_2O_3$ tipi metal karışımı ferritler de partikül şekli ve tek domain yapısı nedeniyle elektronik uygulamalar için geliştirilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi magnetit ve maghemit benzer fiziksel özelliklere ve kristal yapısına sahiptir. Her ikisi de ferrimanyetik özellik göstermesine rağmen maghemit daha düşük doyum manyetizasyonuna sahiptir. Bunların manyetizasyonları alt örgü etkileşimleri nedeniyle değişmektedir. Maghemit sadece Fe^{+3} iyonlarından oluşur ve kristal yapısında Fe^{+3} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral düzenlenmiştir. Magnetit ise 1:2 molar oranında Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarından oluşmaktadır. Fe^{+3} iyonlarının bir yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral ve Fe^{+2} iyonlarının hepsi oktahedral düzenlenmiştir.



Şekil 1.16. Magnetitin kristal yapısı

Şekil 1.16'da görüldüğü gibi magnetit, oksijen iyonlarının her üç eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içerisinde düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezi şekil ile ters bir spinel kristal yapısına sahiptir. Birim hücre, 32 O^{2-} anyonu, 16 Fe^{+3} katyonu ve 8 Fe^{+2} katyonları olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır. Manyetik yapı oksijenlerle ayrılmış iki manyetik alt tabakadan oluşur (A ve B tabakaları). Etkileşimler oksijen anyonları ile sağlanır. Bu etkileşimlere “dolaylı” veya “süper değiş-tokuş etkileşimler” denir. Çok güçlü “süper değiş-tokuş etkileşimler” A ve B tabakaları arasında spinlerin antiparalel düzenlenmesine neden olur. Böylece A ve B manyetik momentleri eşit değildir ve net manyetik moment vardır. Magnetit, açık havada maghemite, $\gamma-Fe_2O_3$, ve daha yüksek sıcaklıklarda (300 °C) hematite, $\alpha-Fe_2O_3$, okside olabilir. Maghemit daha az manyetizasyona sahipken hematit antiferromanyetiktir. Bu nedenle magnetitin oksidasyonu pek çok uygulamada göz önünde bulundurulur. Yalnızca havadan kaynaklanan oksidasyon magnetit’i maghemit’e dönüştürmez. Aynı zamanda süspansiyonun pH’ına bağlı olarak çeşitli elektron veya iyon transferleri de bu dönüşüme neden olur. Asidik ve anaerobik şartlar altında yüzeydeki Fe^{+2} iyonları çözüldüde hekza-aqua kompleksleri şeklinde desorbe olurken bazik şartlarda magnetit oksidasyonu magnetitin yüzeyinde yükseltgenme-indirgenme şeklinde gerçekleşir. Fe^{+2} ’nin yükseltgenmesi, her zaman yük dengesini sağlayan katyonik boşlukların oluşturulması, kristal örgüsü boyunca katyonların göçü ve maghemitin yapısıyla ilişkilidir. Maghemitte demir iyonları oktahedral ve tetrahedral konumlara dağılır, fakat maghemitin magnetitden farkı oktahedral konumlarda katyonik boşlukların (B1/3) olmasıdır. Örgüde düzenlenen boşluklar numune hazırlama yoluyla yakından

ilişkilidir ve simetrisinin azalması ve süper yapıların oluşumuyla sonuçlanır. Boşluklar tamamen rastlantısal veya kısmen ya da toplamda düzenli olabilir. Nanoparçacıkların yüzey alanı geniş olduğu için,



redoks reaksiyonlarının büyük çoğunluğu maddenin %30–50'sini içeren yüzeyde gerçekleşir ve bu nedenle hızlıdır (www.balikesir.edu.tr/sedacan/demiroksitnanoparçacik.htm).

1.3.2. Manyetik Özellikler

1.3.2.1. Paramanyetizma

Paramanyetik durumda, bireysel manyetik momentler gelişigüzel rasgele yönelirler ve kristalin net manyetik momenti sıfırdır. Şayet manyetik alan uygulanırsa bu manyetik momentlerin bazıları yönelirler ve kristal küçük manyetik moment kazanır (Teja ve Koh 2009).

1.3.2.2. Ferrimanyetizma

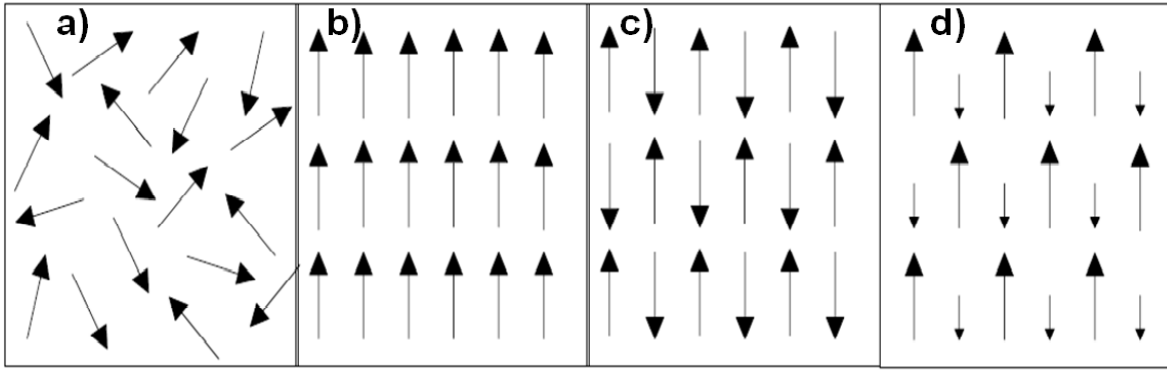
Ferrimanyetik maddelerde spinler antiparalel yönelmişlerdir. Fakat bu tip manyetik materyallerde spinler eşit momentlere sahip değildir. Net manyetik momentleri vardır (Cornell ve Schwertmann 2003).

1.3.2.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik kristalde bireysel manyetik momentlerin tümü dış manyetik alan olmadan bile yönelirler. Demir, nikel, kobalt ve alaşımlarını içeren maddeler bu gruba girer. Uygulanan manyetik alan altında yüksek manyetizasyon ve histeresiz özelliği gösterirler (Teja ve Koh 2009).

1.3.2.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik olarak adlandırılan materyalin net manyetik momenti yoktur. Antiparalel manyetik momentler aynı büyüklüktedir (Teja ve Koh 2009).

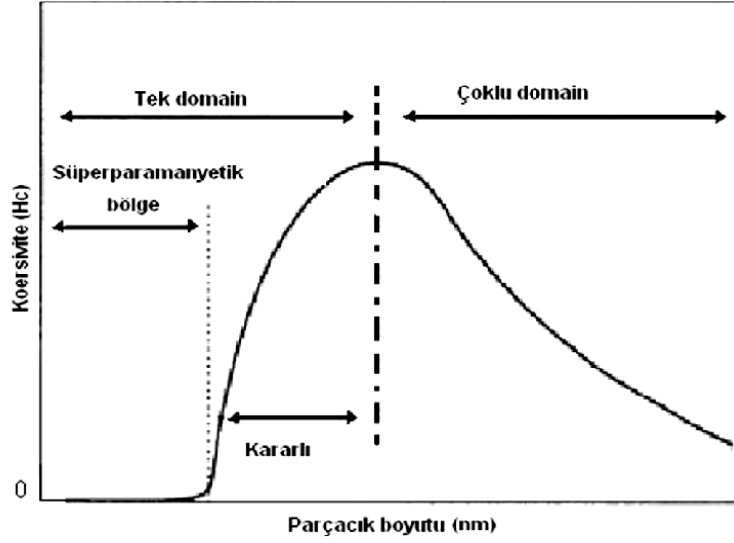


Şekil 1.17. Manyetik dipollerin farklı yönelimleri: (a) paramanyetik (b) ferromanyetik (c) antiferromanyetik ve (d) ferrimanyetik

1.3.2.5. Süperparamanyetizma

Manyetik malzemenin fiziksel ölçüleri her üç boyutta da küçültüldüğünde nanoparçacık denilen yapılara ulaşılır. Bu yapılarda manyetik özelliklerdeki değişim çok daha çarpıcı hale gelir. Örneğin makroskopik boyutlarda ferromanyetik olan bir malzeme belli bir kritik değer altına kadar küçültüldüğünde paramanyetik gibi davranmaya başlar. Aslında atomların spinleri arasındaki etkileşimler hala ferromanyetik olmasına ve bir parçacık içindeki tüm spinler birbirlerine paralel olmalarına rağmen, yani parçacıklar tek başlarına ferromanyetik olmalarına rağmen bu parçacıklardan oluşan tozun makroskopik mıknatıslanması paramanyetik bir malzemenin davranışına çok benzer. Çünkü makroskopik madde parçalanarak küçük parçacık haline getirildiğinde tozlar arasındaki etkileşme kırılır. Böylece komşu spinlerin desteğini kaybeden belli bir parçacığın toplam spini sıcaklığın bozucu etkisine karşı kendini koruyup manyetik alan yönünde yönelimini sürdüremez. Parçacıkların her birisinin toplam mıknatıslanmasını temsil eden bu dev (etkin) spinlerin ortak davranışı süperparamanyetizma olarak adlandırılır (Teja ve Koh 2009, Cornell ve Schwertmann 2003) (Şekil 1.17.). Yani makroskopik olarak ferromanyetik olan bir malzeme nanotoz haline getirilip preslense bile paramanyetik gibi davranır. Süperparamanyetik malzemelerin kendine göre önemli daha birçok kullanım alanları vardır. Çünkü bu parçacıklar ile bilgi depolama kapasitesi mevcut duruma göre birkaç merteye daha artabilecektir. Bu tozlar ferromanyetik bir düzene giremediğinden bir araya getirilseler bile manyetik kuvvetlerinin kaçınılmaz bir sonucu gibi gözükken bir araya gelip topaklanma olgusundan kurtulurlar. Yani bu manyetik tozlar uygun şartlarda sıvılar

içinde homojen olarak dağılıbilirler. Ferromanyetik maddelere, bir manyetik alan uygulandığında spinler yönlendirilir ve sonraki manyetik doygunluk benzer yığın materyallerine göre daha düşük manyetik alanlarda elde edilir. Manyetik alan azaldığında mıknatıslığı giderme spinlerin düzenli dönmelerine bağlıdır ve büyük bir koersivite (H_c) gerekir.



Şekil 1.18. Koersivite(Kalıcı Mıknatıslık öz.) (H_c) ile parçacık boyutu arasındaki ilişki

1.4. Nanoteknolojinin Araçları, Alet ve Yardımcıları

Nano-ölçekte gözlemek, ölçmek ve üretmek için uygun aletler olmadan nanoteknoloji kullanılamaz. Nanocihazları ve etkileri inceleme, ölçme ve karakterizasyon yeteneğine ve üretim sırasında kalite kontrolünü izlemeye ihtiyaç vardır (Başaran, 2002).

Teknolojideki yeni gelişmeler sonucu elektron-iyon spektroskopisi gibi yüzey analiz teknikleri, optik mikroskop yerine elektron mikroskopisi, tünel elektron mikroskopisi, atomik kuvvet ve iş fonksiyon spektroskopisi gibi moleküler büyüklüklerin görüntülenmesine imkan veren görüntüleme teknikleri, optik sensörler, laser ve fiber optik, nano ve hatta femto saniyede ölçüm yapan yarı iletken dedektörleri

ölçü sistemleri ileri teknoloji laboratuvarlarının vazgeçilmez araçları olmuştur. Çok değişik tür ve sayıda analitik mikroskop ortaya çıkmıştır. Bunlar (Doğan 2005):

1- Geçirgen ve yansımali optik mikroskop, faz kontrast ve UV mikroskop,

2-Geçirgen, yansımali, taramali, elektron emisyon, alan elektron emisyon mikroskopları (TEM, REM, SEM, EEM, FEM);

3-İyon mikroskopları: geçirgen iyon, taramali iyon, alan iyon mikroskopları (TIM, SIM, FIM) ;

4-Diğer mikroskoplar: Tünelleme, taramali tünelleme, atomik kuvvet, iş fonksiyon, manyetik kuvvet, yakın alan optik taramali, balistik elektron emisyon mikroskopları (TUEM-TM, STM, AFM, WFM, MFM, NSOM, BEEM) gibi onlarca mikroskopik teknik değişik amaçlarla nanoteknolojide kullanılmaktadır.

1.5. Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri

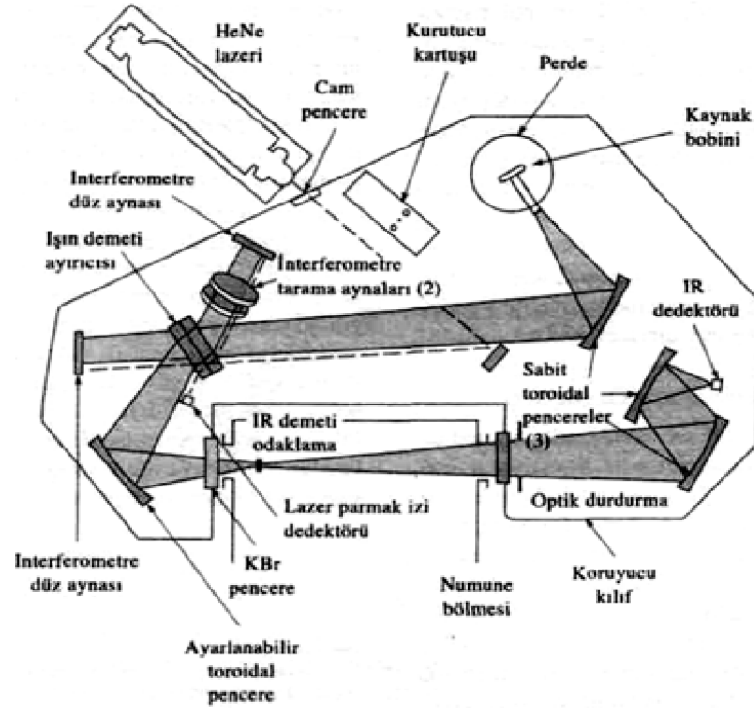
1.5.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared(Kızılötesi) Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel fourier dönüşümü spektroskopisinde ışınma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir.

1.5.1.1. FT-IR Spektroskopisinin Avantajları

FT-IR, her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir.

1.5.1.2. FT-IR Spektroskopisi Çalışma Prensipleri



Şekil 1.19. FT-IR Cihazı

Şekilden de anlaşılacağı üzere ışık kaynağından ayrıldıktan sonra bir Işın Ayırıcı'ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansıyarak Işın Ayırıcıya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın, örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür (www.biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilötesi-spektroskopisi-ftir/5696).

1.5.2. X-Işın Difraktometresi

X-Işın Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-Işınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işın Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işın Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir.



Şekil 1.20. Rigaku Ultima IV X-Işını Kırınım Cihazı

1.5.2.1. X-Işını Difraktometresi Uygulamaları

Rigaku Ultima IV X-Işını Kırınım cihazı oldukça geniş bir uygulam alanına sahiptir:

- Jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında
- Metal ve alaşım analizlerinde
- Seramik ve çimento sanayiinde
- İnce film kompozisyonu tayininde
- Polimerlerin analizinde
- İlaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki polimorfların ve safsızlıkların tespitinde
- Arkeolojide, tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayininde

1.5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

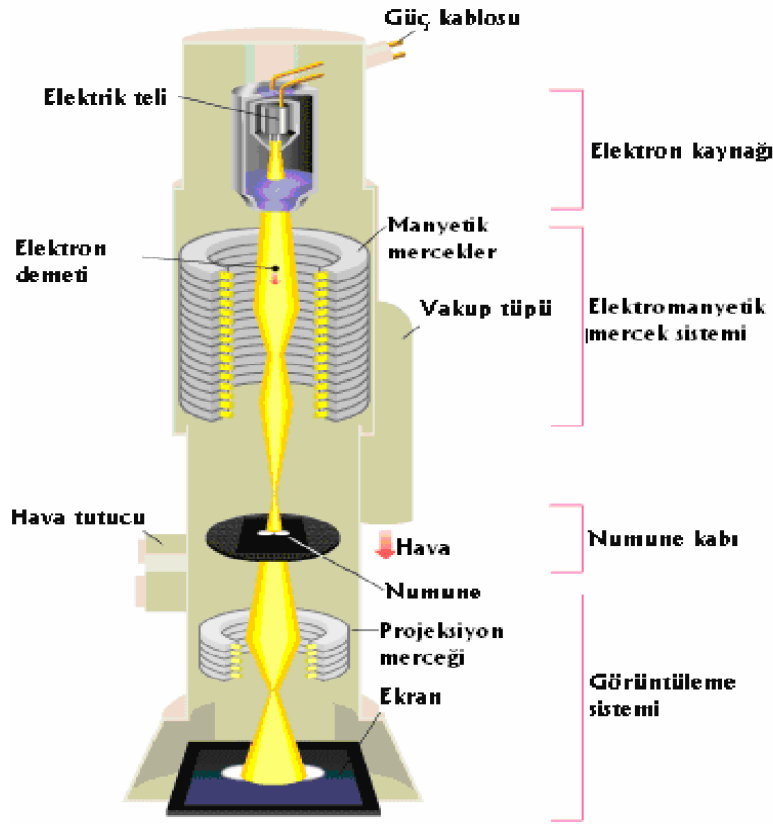
Geçirimli elektron mikroskobu diye de isimlendirilen TEM 1982’de ilk defa ticari olarak Siemens tarafından üretildi. Geçirimli elektron mikroskobu, atom seviyesinde görüntü elde edebilen hassas bir yöntem ve cihazdır. Bu yöntemin “taramalı elektron mikroskobu(SEM)” yönteminden farkı, TEM’de elektron demetinin numune malzemenin içinden geçerek yol almasıdır. Elektron demeti kaynaktan yayıldıktan sonra mercekle aracılığı ile numuneye odaklanır. Numuneye gelen elektron demeti malzemenin içinden geçerek malzemenin yapısı ile ilgili görüntü oluştururlar

(Coşkun 2010). Bu mikroskopta elektron demeti incelenmek istenen numunenin içinden geçirildiğinden, numunenin çok ince olması gerekmektedir. İncelenen malzeme çok ince olduğu zaman da malzemenin temel özelliklerini yansıtmayabilmektedir. Bununla birlikte bir başka sorun da numuneden geçen elektron demetinin çok kısa bir sürede soğuruluyor olmasıdır. Bu sorunların çözümü için yüksek voltajlı elektron mikroskopları yapılmıştır. 1959'da G. Duppoy ve arkadaşları ilk yüksek voltajlı elektron mikroskopunu tasarlamışlardır. Bu mikroskoplarda istenilen kalitede görüntü elde edilebilmesi için çok yüksek gerilimler(1-3 milyon volt gibi) kullanılmaktaydı (Coşkun 2010).

Bu yöntemde kullanılan elektron demetindeki elektronların enerjisi 100~500 kilovolt civarlarında değişir. Yüksek enerjili elektron demeti, birtakım manyetik mercekle sistemlerinden geçtikten sonra numune üzerine odaklanır, malzemenin üzerinden geçtikten sonra yine manyetik mercekle sistemlerinden geçer ve ekrana yansıtılır. TEM'in yapısı şematik olarak aşağıda gösterilmiştir (Coşkun 2010).

Geçirimli elektron mikroskopunda elektronların, numunenin içinden geçip gidebilmesi için malzeme kalınlığı birkaç yüz nanometreyi geçmemelidir. Dolayısıyla TEM görüntüsü alınacak numuneler özenle hazırlanmalıdır.

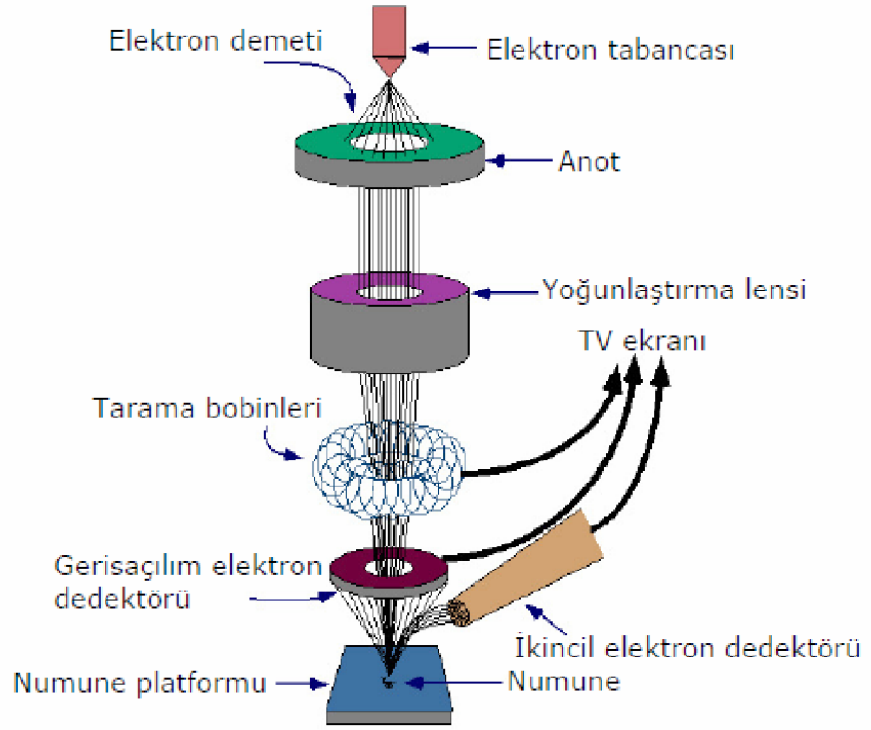
TEM mikroskobu günümüzde kullanılan en güçlü elektron mikroskopudur. Kolay bir kullanımının yanında görüntüleme kararlılığı ve 100 ~ 500 kilovolt faz aralığı ile birçok araştırma laboratuvarının birinci tercihidir. Cihaz 0.14 nanometreye kadar gösterim gücüne sahiptir. Bu yöntemde elektronların dağılımına bakılarak malzemenin manyetik yapısı hakkında bilgi edinilir (Yıldız 2003).



Şekil 1.21. TEM'in çalışma prensibi

1.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 1.22. SEM' in şematik yapısı

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm, 2007).

1.5.5. Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi

oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışı doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler. Parçacık boyutu analizinde, Zeta potansiyel aralığı 5 nm–10 nm arasında olmalıdır.

1.5.5.1. Zeta Potansiyeli ve Mobilite Ölçüm Cihazının Uygulamaları

- Polimer ve proteinler (küme ölçümleri)
- Nanoparçacıklar
- Emülsiyon kararlılığı (Tane boyutu büyüklüğü ve Zeta potansiyel)
- Pigmentler (Pigment rengi ve tonu tane boyutu büyüklüğüne bağlıdır)
- Atık su arıtımı (Atık suyun içindeki tanelerin topaklandırılma koşulları)
- Seramik prosesleri (Seramik süspansiyonlarının dağılma kalitesi)
- Sıvı mürekkep ve tonerler



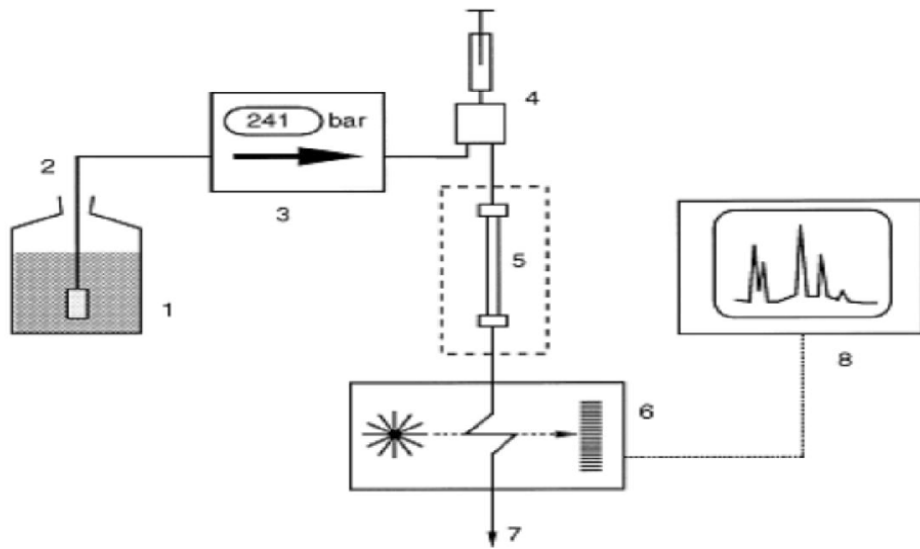
Şekil 1.23. Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı

1.5.6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Sistemi

Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacık

boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği arttırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için bir basınç uygulanması gerekir. Bu yöntem element türlendirilmesinde en yaygın biçimde uygulanan kromatografik ayırma türüdür.

HPLC günümüzde kimya, biyokimya, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp kimyası, bitki kimyası, tarım ve kimya mühendisliğini içeren alanlarda ayırma ve analiz için vazgeçilmez bir araç olarak kabul edilmektedir. Bilhassa diğer kromatografik tekniklere uygun olmayan bileşiklerin ayrılması ve analizi için uygundur. Çevre sıcaklığında termal olarak kararsız bileşikleri ve yüksek polarlıktaki bileşikleri herhangi bir türevlendirme olmaksızın ayırabilir ve analiz edebilir.



Şekil 1.24. HPLC ünitesi temel diyagramı (1-Solvent şişesi 2-Fritli transfer hattı 3-Pompa 4-Enjektör 5-Kolon (termostatlı) 6-Dedektör 7-Atık 8-Veri değerlendirme (Sert 2007)

Bir HPLC sistemi şekilde gösterildiği gibi en azından Mobil faz ünitesi, transfer hattı, pompa, kolon, dedektör ve verileri kaydedip değerlendirme birimlerine sahip olmalıdır (Skoog ve ark. 1994). En önemli parça kolon olmasına rağmen genellikle en küçük parçadır. Isı kontrolü için termostata yakın yerleştirilir. Birden fazla solvent ile çalışma yaygın olduğu için pompa biriminde kontrollü bir karıştırıcı gerekmektedir. Değerlendirme bir bilgisayar ile yapılıyorsa aynı zamanda tüm sistemin kontrolü de bu bilgisayar ile yapılabilmektedir (Sert 2007).

1.6. Kiralite

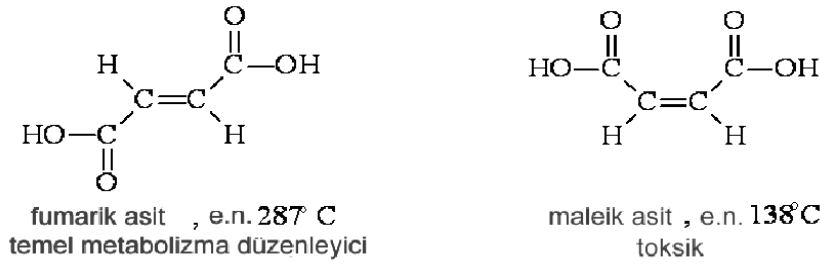
1.6.1. İzomeri

Aynı molekül formülüne sahip farklı bileşiklere izomer denilmektedir. İzomerler yapı izomeri ve stereoizomer olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Atomların birbirine farklı bir sıra ile bağlanmaları sonucu birbirinden farklı özellikler gösteren izomere yapı izomerleri denilmektedir. Aşağıdaki örnekte C_5H_{12} formülüne sahip farklı yapı izomerleri gösterilmiştir.

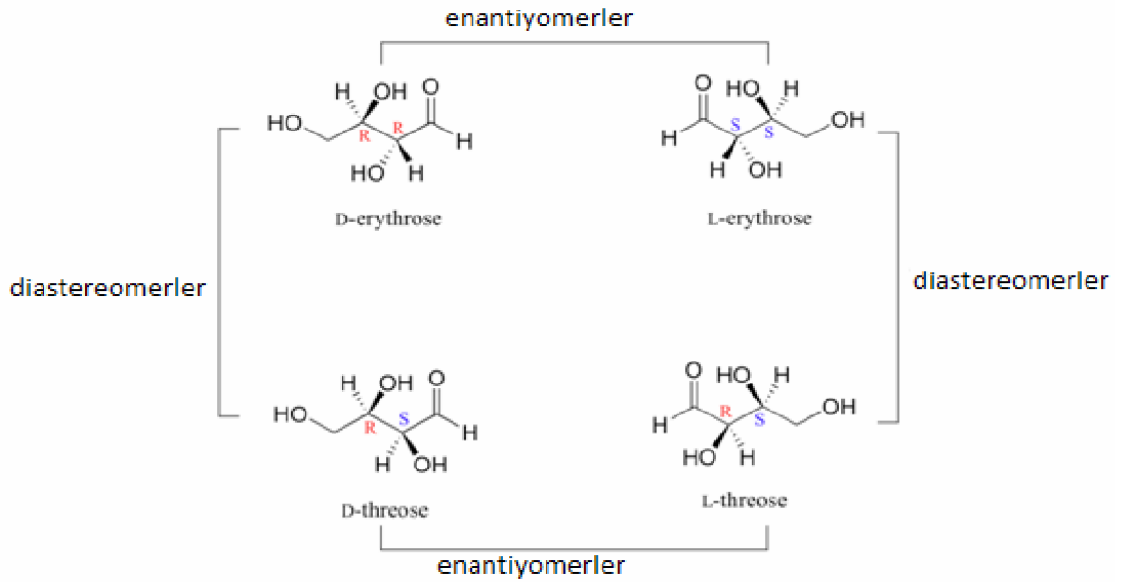


Yapı izomerlerinde bağlanma yerleri ve sırası farklıdır. Oysa stereoizomerlerde bağlanma yeri ve sırası aynıdır. Stereoizomerler, atomlarının uzaydaki yönelmeleri bakımından birbirinden farklıdır. Aşağıdaki bileşikler birbirinin yapı izomeri olmayıp stereo izomeridir.



Şekil 1.25. Stereoizomer bileşikler

Stereoizomerler, enantiyomer ve diastereomerler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Enantiyomerler, molekülleri birbirinin ayna görüntüsü olan fakat birbiriyle üst üste çakışmayan stereo izomerlerdir. Diastereomerler ise molekülleri birbirinin ayna görüntüsü olmayan stereoizomerlerdir. Aşağıdaki şekilde enantiyomer ve diastereomer arasındaki fark gösterilmiştir.



Şekil 1.26. Enantiyomer ve diastereomerler

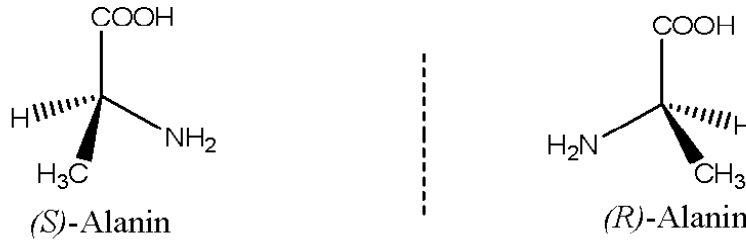
1.6.2. Kiral Moleküller

Enantiyomerler, yalnızca molekülleri kirale olan bileşiklerle meydana gelir. Kiral bir molekül, ayna görüntüsü ile aynı olmayan moleküldür. Kiral molekül ile onun ayna görüntüsü birbirinin enantiyomeridir. Kiral sözcüğü Yunanca'da el anlamında cheiros kelimesinden gelmektedir. Sağ ve sol el üst üste çakışmadığından kirale özellik taşımaktadır. Birçok molekül de ayna görüntüsüyle üst üste çakışmamakta ve kirale özellik göstermektedir. Ayna görüntüsüyle üst üste çakışan moleküller ise akiraldir. Prokirallik ise kendisi kirale olmamasına rağmen molekülde herhangi bir grubun başka bir gruba yer değiştirmesi sonucu oluşan yeni molekülün kirale olabilmesi durumudur.



Şekil 1.27. Kiral(a) ve akiral(b) maddeler

Aşağıda verilen şekillerde ise moleküller birbirinin ayna görüntüsü olup üst üste çakışmadığı için kiral özellik göstermektedirler.



Şekil 1.28. Kiral özellik gösteren bileşikler

1.6.3. Stereoizomerlerin Özellikleri

1.6.3.1. Enantiyomerler

Genellikle fiziksel ve kimyasal özellikler aynıdır. Ancak biyolojik aktiflikleri ve polarize ışığı çevirme açılarının yönü farklıdır. Aşağıda buna örnek olarak 2- bütanolün bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. (R)- ve (S)-2-Bütanolün Fiziksel Özellikleri

Fiziksel özellik	(R)-2-Bütanol	(S)-2-Bütanol
Kaynama Noktası (1 atm.)	99.5 °C	99.5 °C
Yoğunluk (g.mL ⁻¹ , 20 °C'da)	0.808	0.808
Kırma indisi (20 °C)	1.397	1.397

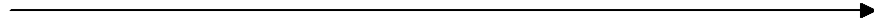
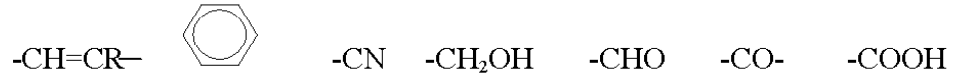
1.6.3.2. Diastereomerler

Benzer kimyasal tepkime verebilmelerine rağmen fiziksel özellikleri farklıdır. Optikçe aktif bileşiklerle tepkime hızları farklıdır. Fiziksel yolla birbirlerinden ayrılabilirler. Biyolojik aktiflikleri farklıdır (Solomons ve Fryhle 2000).

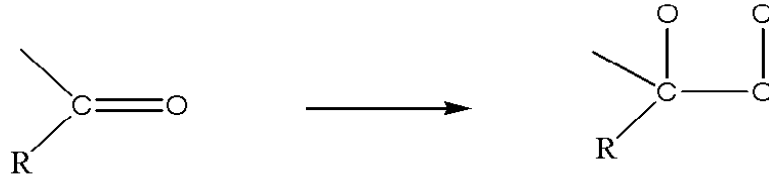
1.6.4. Enantiyomerlerin Adlandırılması: R-S Sistemi (Chan-Ingold-Prelog Sistemi)

Asimetrik bir karbon atomunun etrafında gruplanan dört farklı grubun konfigürasyonuna mutlak konfigürasyon denilmektedir. Mutlak konfigürasyonda kiral bileşiğin R veya S yapısı belirlenmeye çalışılmaktadır. Bunun için de Chan, Ingold ve Prelog tarafından geliştirilen öncelik sistemi kullanılmaktadır. Bu kurallar şöyledir:

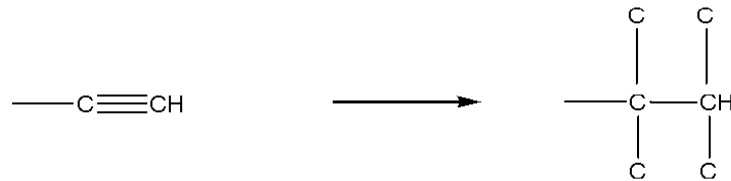
1. Stereojenik karbon atomuna bağlı gruplar belirlenir. Bağlı gruplardaki atomlar farklı ise öncelik atom numarası büyük olana verilerek sıralanırlar. Örneğin: $F > O > C > B$
2. Kiral bileşikte aynı elementin iki izotopu bulunuyorsa, önceliği kütlesi büyük olan izotop alır. Örneğin: $D > H$ veya $^{37}\text{Cl} > ^{35}\text{Cl}$
3. Kiral karbon atomuna bağlı grupların ilk atomlarının aynı olması durumunda önceliğin belirlenmesi için sonra gelen atomlara bakılır. Eğer bunlar da aynı ise sonraki atoma bakılır. Gelen ilk farklı atoma bakılıp atom numarası büyük olana öncelik verilir. Örneğin: $-\text{CH}_2\text{Br} > -\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{OH}$
4. Bağlı gruplar incelendiğinde ikili yada üçlü bağ içeren atomların önceliği, bunların tek bağlı eşdeğerlerine göre tespit edilir. Çift bağlı olanlar iki tek atom gibi, üç bağlı atomlar ise üç tek bağlı atom gibi düşünülür.



önceliğin artışı



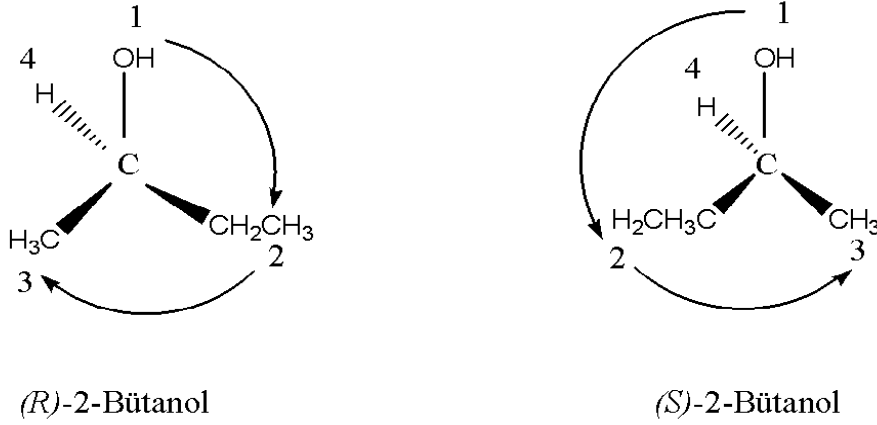
(İkili bağ durumu)



(Üçlü bağ durumu)

Şekil 1.29. Öncelik sıralaması

5. En az öncelikli atom ya da grup sayfa düzleminin arkasında kalacak şekilde molekül yönlendirilir. En öncelikli olan gruptan önceliğin azalış sırasına göre (1 > 2 > 3) gidildiğinde saat ibresinin yönünde gidilmişse mutlak konfigürasyon R (rectus “sağ”) olarak, saat ibresinin tersi yönünde gidilmişse S (sinister “sol”) olarak tanımlanır. Aşağıdaki şekilde buna örnek verilmiştir.



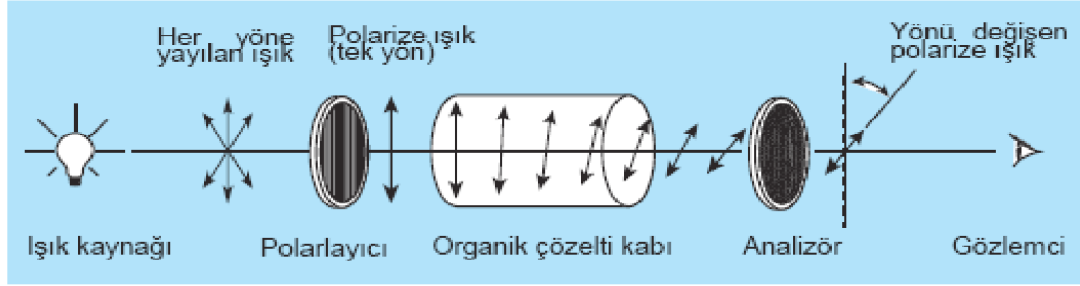
Şekil 1.30. Kiral moleküllerin *R* ve *S* adlandırması

1.6.5. Optikçe Aktiflik

Enantiyomerleri ayırtedebilmenin bir yolu onların düzlem polarize ışığa karşı davranışlarıdır. Enantiyomerler polarize olmuş ışığı aynı açıyla farklı yönlere çevirirler. Bu yüzden enantiyomerler optikçe aktif bileşiklerdir.

1.6.6. Düzlem Polarize Işık

Adi ışık bir polarlayıcıdan geçirildiğinde polarlayıcı ile elektriksel alanın etkileşmesinden dolayı polarlayıcıdan çıkan ışığın elektriksel alanı yalnızca bir düzlemde titreşir. Bu tür ışığa düzlem polarize ışık denir. Düzlem polarize ışığın optikçe aktif (stereojenik merkez içeren) bileşikler tarafından ne kadar sağa veya sola çevirdiğini ölçmeye yarayan araçlara polarimetre denir.



Şekil 1.31. Polarimetre çalışma şekli

1.6.7. Özgül Çevirme

Kiral bir bileşiğin polarimetrede oluşturduğu çevirme derecesine özgül çevirme denir.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

Burada $[\alpha]$ = özgül çevirme

α = gözlenen çevirme

c = g/ml cinsinden derişim

l = desimetre cinsinden tüpün uzunluğu

1.6.8. Rasemik Yapı ve Enantiyomerik Fazlalık

Kiral bir bileşiğin yalnızca bir enantiyomerini içeren madde enantiyomerik olarak saf veya % 100 enantiyomerik fazlalığa sahip olarak adlandırılmaktadır. Enantiyomerik fazlalık (ef) veya ingilizce enantiomeric excess (ee) aşağıdaki gibi hesaplanır.

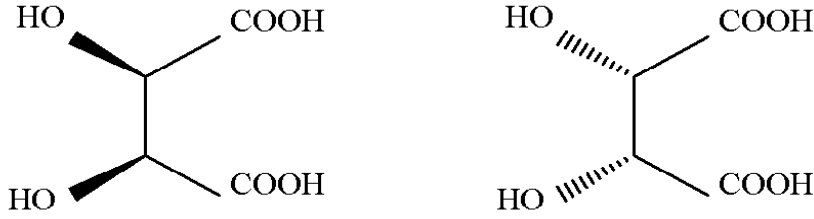
$$\% \text{ Enantiyomerik fazlalık} = \frac{\text{ilk enantiyomerin mol sayısı} - \text{diğer enantiyomerin mol sayısı}}{\text{iki enantiyomerin toplam mol sayısı}} \times 100$$

veya

$$\% \text{ Enantiyomerik fazlalık} = \frac{\text{gözlenen özgül çevirme}}{\text{saf enantiyomerin özgül çevirmesi}} \times 100$$

1.6.9. Mezo Bileşikler

Bazı kiral bileşikler birden fazla stereojenik merkez içermektedirler. Birden fazla stereojenik merkeze sahip bir bileşiğin stereoizomer sayısı en fazla 2^n formülü ile hesaplanır. Bu formüle göre n , stereojenik merkez sayısıdır. Ancak birden fazla stereojenik merkeze sahip bazı bileşiklerin stereo izomer sayısı her zaman 2^n formülüne uymayabilmektedir. Bunun nedeni molekülde bir tane simetri düzlemi bulunmasıdır. Dört farklı gruba sahip düzgün dörtyüzlü atomlar içermesine rağmen kiral olmayan bu tür bileşiklere mezo bileşikler denilmektedir. Örneğin tartarik asitin mezo şekli aşağıdaki gibidir:

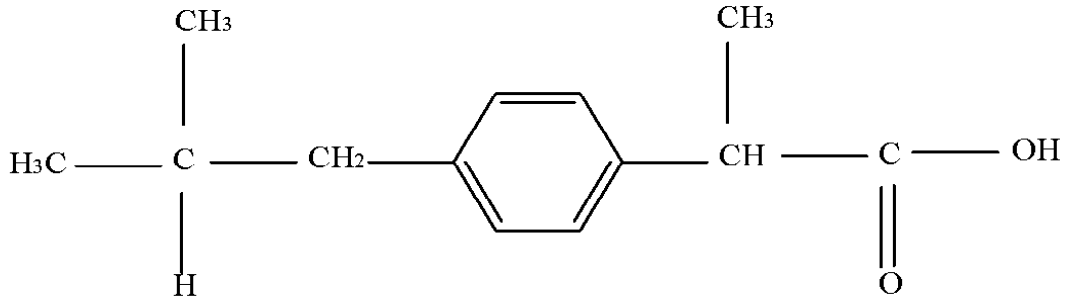


Şekil 1.32. Tartarik asitin mezo şekli

1.6.10. Kiral Ayrımının Önemi ve Bazı Kiral İlaçlar

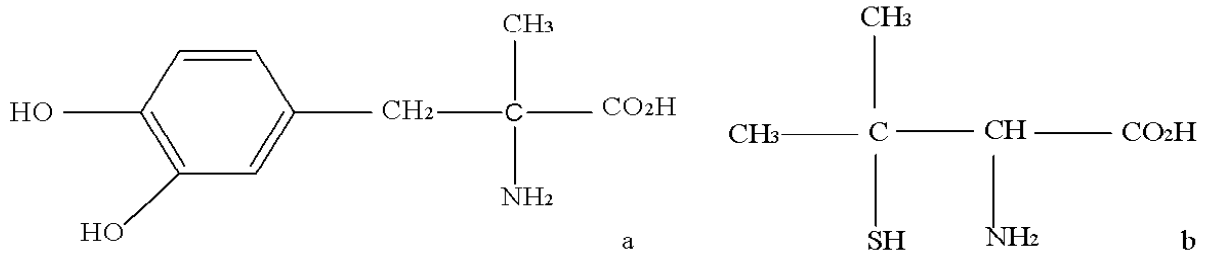
Kiralite çevremizdeki hemen hemen her şeyi kaplayan bir olgudur. İnsan vücudu, sarmal deniz kabukları, aminoasitlerin çoğu, birçok bitki, şekerler, DNA molekülü ve daha birçok nesne kiral yapıdadır. Kiralitenin önemi de varolan diğer kiral nesne ve moleküllerden kaynaklanmaktadır. Öyle ki bir kiral molekül başka bir kiral moleküle bağlanırken ancak bir şekilde bağlanmaktadır. Bunun anlamı moleküllerin kirallığının kimyasal tepkimeleri de etkileyebilmesidir. Örneğin, kiral bir bileşik olan Limonen in bir enantiyomeri portakalların kokusundan sorumluyken diğer enantiyomeri limon kokusundan sorumludur. Karvon bileşiğinin enantiyomerlerinden biri keraviye esansı(karaman kimyonu) iken diğeri nane esansı olarak bilinmektedir. Enantiyomerik yapıdan kaynaklanan bu farklılaşmalar insan sağlığı için çok önemli olan ilaçlarda da kendini göstermektedir. Günümüzde var olan birçok ilaç kiral olup rasemik karışım olarak satılmaktadır. Bu yüzden birçok ilaç prospektüsünde ‘Beklenmeyen bir etki görüldüğünde doktorunuza başvurunuz.’ ibaresi halen vardır. Bu kiral ilaçlara örnek olarak verilebilecek talidomid adlı ilaç 1963’ten önce uzun yıllar, hamile kadınlarda

sabah bulantısı belirtilerini yatıştırmak için kullanılmıştır. Bunu takiben talidomidin pek çok çocukta doğum kusurlarına neden olduğu keşfedilmiştir. Bunun nedeni olarak talidomidin bir enantiyomerinin bulantıyı giderirken diğer enantiyomerinin ise doğum kusuruna neden olduğu anlaşılmıştır. Bunun gibi yan etkili bir diğer madde de rasemik karışım şeklinde kullanılan İbuprofen'dir. İbuprofen iltihap giderici bir madde olup yalnızca S izomeri etkindir. R izomeri ise vücutta yavaş bir şekilde S izomerine dönüşmesine rağmen aynı tedavi etkisine sahip değildir. Tek izomerden oluşan bir ilaç rasemik karışıma göre daha iyi ve hızlı etki gösterir. İlaçta rasemik karışım kullanılmasının bir diğer olumsuz yönü ise alınan ilacın yarısının vücutta birikerek vücuda zarar vermesidir.



Şekil 1.33. İbuprofen

Yine metildopa adıyla bilinen ve yüksek tansiyon hastalığının tedavisinde kullanılan maddenin de bu etkisini yalnız S izomerinin gösterdiği R izomerinin ise aynı etkiyi göstermediği bilinmektedir. Aynı durumdaki diğer bir ilaçta penisilamindir. Bu ilacın S izomeri eklem iltihapları için tedavi ediciyken R izomerinin vücut için zehirli olduğu keşfedilmiştir.



Şekil 1.34. Metildopa(a) ve penisilamin(b)

Bir diğer önemli kiral ilaç da Propanololdur. Bu ilaç hipertansiyon tedavisinde kullanılmaktadır. Bu ilacın S izomeri R izomerinden 130 kez daha etkindir. (-)-Nikotin, (+)-nikotinden daha çok zehirlidir, (+)-adrenalin kan damarlarını sıkıştırmada

(-)-adrenalinden daha aktiftir. (-)-Tiroksin troid bezleri tarafından üretilen ve metabolizmayı hızlandırarak heyecanlanmaya ve kilo kaybına neden olan bir hormondur. Onun enantiyomeri olan (+)-tiroksinde bu özelliklerin hiç biri yoktur (Faber 1999). Piyasada şu anda satılan birçok ilaç rasemik karışım şeklindedir. Bu yüzden rasemik karışımların enantiyomerlerine ayrılması çok önem kazanmaktadır.

1.6.11. Kiral Ayırma Teknikleri

1.6.11.1. Tercihli Kristalizasyon

Bu yöntem endüstriyel ölçekli çalışmalarda yaygın olarak kullanılır. Bu proses teknik olarak konglomerat formundaki rasematlarla gerçekleştirilebilir. Konglomerat eşit miktarlarda iki enantiyomerin kristallerinin mekanik olarak karışımından elde edilir. Tüm rasematların % 20'den daha azı konglomerat olduğundan avantajlı bir yöntem değildir.

1.6.11.2. Diastereomer Kristalizasyonu

Rasem bileşiğin optikçe aktif bir bazın enantiyomeri ile tuzu oluşturulduğunda artık bu oluşan tuzlar enantiyomer olmayıp diastereomer tuzlardır, dolayısıyla fiziksel özellikler ve çözünürlük özellikleri birbirinden çok farklıdır. Uygun bir çözücüde kristallendirilerek birbirinden ayrılabilir ve ayrılan tuzlar bir mineral asitle etkileştirilerek asidin anyonu proton alarak serbest hale dönüştürülebilir. Genel olarak diastereomer tuzlar oluşturmak için kullanılan optikçe organik asitler ve bazlar doğal bileşiklerdir ve türleri oldukça fazladır.

1.6.11.3. Kromatografi

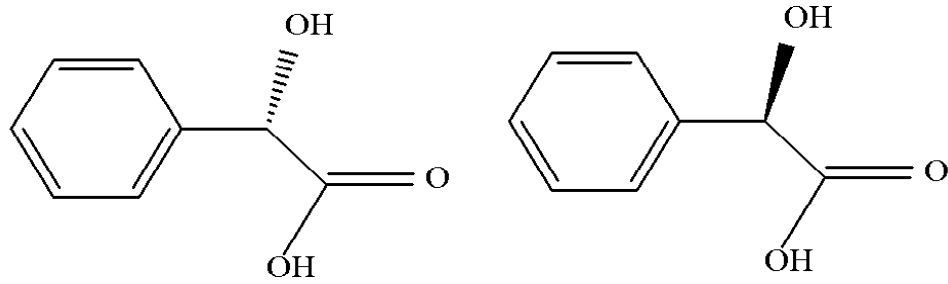
Kolon kromatografisinde kolon dolgu maddesi olarak optikçe aktif katı maddeler (glikoz, sakkaroz, laktoz gibi şekerler) kullanıldığında ve kolondan rasemik bir bileşiğin çözeltisi geçirildiğinde enantiyomerlerden biri diğerinden daha güçlü tutulur ve rezolüsyon gerçekleşir. Kolon uzunluğu yeterli ise toplanan çözeltide sadece bir enantiyomer bulunur. Kolonda tutulmuş olan diğer enantiyomer ise başka bir çözücü ile alınabilir.

1.6.11.4. Enzimatik Kinetik Rezolüsyon

Rasematların rezolüsyonunda kullanılan üçüncü yöntem ise kinetik rezolüsyondur. Bu yöntemin iyi sonuç vermesi kiral girdi ile iki enantiyomerin tepkime hızlarının farklı olmasına bağlıdır. Kiral girdi, biyokatalizör olarak enzim veya mikroorganizma, kimyasal katalizör olarak kiral metal kompleksi, kiral asit ya da baz olabilir ve ortamda katalitik miktarda bulunmalıdır. Rasemik bileşiklerin kinetik rezolüsyonu lipazların katalizlediği dönüşüm tepkimelerinden en yaygın olanıdır ve lipaz enzimi rasemik karışımdaki iki enantiyomer arasında ayırım yapabilir. Dolayısıyla bir enantiyomer diğerinden daha hızlı ürüne dönüştürülür. Bu yöntem tek bir enzim kullanılarak iki enantiyomerin kolay şekilde ayrılmasında avantaj sağlar. Yaygın olarak kullanılan bir rezolüsyon türüdür ve enantiyomerik saflıkta ya da bir enantiyomere zenginleştirilmiş bileşiklerin elde edilmesinde etkin bir yoldur. Ancak, bu proseste iki enantiyomerin ayrılmasında maksimum % 50 verimle enantiyomerik saflıkta bileşik elde edilebilir. Bu kısıtlama mezobileşikler ve ya da prokiral substratlar kullanılarak, istenmeyen enantiyomerin stereodönüşümü, rasemizasyon ve istenmeyen enantiyomerin geri döndürülmesi ve dinamik kinetik rezolüsyon gibi farklı yöntemler kullanılabilir.

1.7. Mandelik Asit

Mandelik asit, $C_6H_5CH(OH)CO_2H$ formülüne sahip, bir aromatik alfa hidroksi asitidir. Aşağıda şekli verilen mandelik asitte OH- bağlı karbon stereojenik merkezdir. Molekül kiral olup R ve S yapıları mevcuttur.



Şekil 1.35. Mandelik asit'in R ve S enantiyomerleri

Mandelik asit, su ve organik çözücüler içinde çözünebilen, beyaz kristal yapılı, oda koşullarında katı bir maddedir. Seyreltilmiş hidroklorik asit ile acı badem özü (Amygdalin) ısıtılırken mandelik asit keşfedilmiştir. Adı, acı badem anlamına gelen almanca 'Mandel' kelimesinden türetilmiştir.

1.7.1. Mandelik Asitin Kullanım Alanları

Mandelik asit özellikle üriner enfeksiyonların tedavisinde, bir antibakteriyel gibi tıp alanında kullanımı ile uzun bir geçmişe sahiptir. Bir oral antibiyotik gibi kullanılmıştır. Ayrıca cilt bakım ürünlerinde glikolik asidin bir alternatifidir. Bir cilt bakım yöntemi olarak kullanılması, 1969 yılında A vitamini asidini geliştiren Dr. James E. Fulton tarafından öncülük edilerek başlanmıştır. Mandelik asit ürünleri, rosacea hastaları için alternatif tedavi olarak kullanılırken, kızarıklık ve iltihaplanmaları azaltmaktadır. Mandelik asit lazerle cilt yenilemenin neden olduğu kızarıklık ve tahriş miktarını azaltarak, öncesi ve sonrasında lazer tedavisi için tavsiye edilmektedir.

1.7.2. Mandelik Asitin Faydaları

Mandelik asit, kistik akne dahil aknenin tüm türleri için mükemmel bir seçim yapar ve antimikrobiyal/antibakteriyel özelliklere sahiptir. Kolay çıkarılması için siyah noktaları gevşetir. Mandelik asit melanin büyüme, kahverengi lekeler, çiller, düzensiz cilt tonu ve diğer güneşe bağlı cilt bakımı gibi sorunları yok eder. Mandelik asit, güneşten zarar görmüş cildin onarımına yardımcı olabilmektedir. Mandelik asit, aynı zamanda cildi tahriş etmeden çizgileri ve kırışıklıkları azaltır.

Yapılan çalışmada mandelik asit kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri hem R hem de S formunun piyasada bulunuyor olmasıdır. Bunların yanında mandelik asitin başka birçok kullanım alanı da vardır.

Mandelik Asit üzerine çalışmamızın nedeni bu asidin özellikle tıpta birçok hastalığın tedavisinde ve veterinerlikte ilaç hammaddesi olarak kullanılmasıdır. Mandelik asitin D ve L olmak üzere iki enantiyomeri bulunmaktadır. D Mandelik asit terapötik özelliğinden dolayı antibiyotiklerin aktivitesini artırıcı özellik gösterir. Bu özelliğinden dolayı D-Mandelik asit tıpta yaygın olarak kullanılır. L-Mandelik asit ise daha çok veterinerlikte ilaç hammaddesi olarak kullanılır. Bunun dışında Mandelik asit uzun yıllardır tıpta antibakteriyel olarak özellikle idrar yolu enfeksiyonları tedavisinde kullanılıyor. Ayrıca cilt hastalıkları tedavisinde ve cilt bakım ürünlerinde ve özellikle akne sorununa karşı iyi bir ilaç olarak kullanılmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

90'lı yılların sonlarından itibaren magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklarının üretimiyle ilgili çeşitli çalışmalar bildirilmiştir. Zhu ve Wu (1999) tarafından yayımlanan bir makalede; magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları, zorla karıştırma işlemiyle çöktürülerek hazırlanmıştır. Bu yöntemle reaksiyon sisteminin sabit pH değerinde yüksek ürün verimi elde edilmesinin kolay olduğu görülmüştür. TEM ve XRD analizleriyle elde edilen taneciklerin boyutunun 6 nm'den az olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların manyetik özelliklerinin iyi olduğu gözlenmiştir.

Yüzey aktivasyonu çalışılmış nanoparçacıkların kullanıldığı prosesler; sıvı kromatografisi (Leonard ve Chromatogr 1997) , manyetik ayrılma (Saiyed ve ark.2003) ve biyoçiplerdeki biosensörlere dayalı olan çoklu tarama (multidetecion) sistemleri (Phelan ve Nock 2003) şeklindedir. Manyetik özellikleri nedeni ile maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve magnetit (Fe_3O_4) nanokompozitlerin hazırlanması ve manyetik ayrılma prosesinde kullanılması teknolojik açıdan büyük önem taşımaktadır.

Khollam ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada magnetit (Fe_3O_4) tozlarını kullanarak (0.15-0.20 mikron) mikron altı ölçekte küresel aglomeratları 90-200 °C sıcaklık aralığında demir sülfat ve sodyum hidroksit'in mikrodalga hidrotermal (MH) reaksiyonu ile başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Magnetit tozların X-ışını kırınım modelleri, ürünün kübik spinel yapıya sahip, kafes parametresi, $a_0 = 8.392$ Angstrom olan tek fazlı magnetit olduğunu göstermiştir. Mösbauer spektrumları bu tozların sadece çözelti içinde Fe_3O_4 parçacıklarının Fe / NaOH molar oranı ≥ 0.133 olduğunda elde edildiğini göstermiştir. Fe_3O_4 parçacıklarının üretiminde MH reaksiyonunda alkali ortamda demir tuzlarının oksidasyonunun kontrolünde Fe/NaOH oranının önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir. Fe_3O_4 'ün doyma mıknatıslanma değeri $M = 70$ emu/g olarak ifade edilmiştir (emu:yüzeysel yük yoğunluğu). Bununla birlikte, ferrik tuzu alkali ortamda tek fazlı $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile tepkimeye sokulduğunda 200 °C (194 psi) MH koşullar altında elde edilmiştir.

Grabis ve ark. (2008), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sıvı ve gaz fazındaki sentezinin yanı sıra bunların silika ile kaplanmış hallerinin özelliklerini incelemiştir. Sıvı faz sentezine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltilisinin üre ve NaOH varlığında FeO(OH)/Fe(OH)_2 çökeleğinin ultrasonik muamelesiyle hidrolizi de

dahildir. Gaz fazı sentezi radyo frekans azot plazmasında iri taneli FeO/Fe₂O₃ ve Fe₂O₃'ün evapore edilmesine dayanmaktadır. Sıvı faz sentezi Fe₃O₄ ve γ -Fe₂O₃'ün ortalama 16-26 nm boyut aralığında hazırlanabilmesini sağlamıştır. Silika kaplı nanoparçacıklar NH₄OH ve yüzey aktif bileşikler varlığında hegzanda TEOS çözeltisiyle muamele edilerek hazırlanmıştır. Bu çalışma göstermiştir ki kullanılan kimyasal yolla tek adım plazma sentezi yüksek üretim oranına sahip olmasına rağmen parçacık boyutu 30-80 nm aralığında ve parçacık dağılımı da daha geniş aralıkta olmuştur.

Dong ve ark. (2009), çeşitli şekillerdeki Fe₃O₄ parçacıklarının hidrotermal sentezi adlı çalışmayı yapmışlardır. Bu çalışmada reaksiyon koşullarının ayarlanmasıyla manyetik parçacıkların boyutu ve morfolojisinin kontrolünün gerçekleştirilebileceği deneysel sonuçlarla ortaya konulmuştur. Fe₃O(OCOCH₃)₆.NO₃ ve FeCl₂.4H₂O gibi demir kaynakları kullanılarak mikro boyutta elmas ve prizma benzeri magnetit parçacıkları elde edilmiştir. Fe₃O(OCOCH₃)₆.NO₃ ve FeSO₄.7H₂O maddeleri kullanılarak nanoboyutta çubuk benzeri küresel magnetit parçacıkları elde edilmiştir. Organik madde olarak etilendiamin ve hidrazin kullanılmıştır. Başlangıç maddesi olarak FeCl₂.4H₂O yerine FeSO₄.7H₂O maddesi kullanıldığında parçacık boyutunun mikro boyuttan nano boyuta dönüştüğü gözlenmiştir. 5 K de ölçülen manyetik histerezis eğrilerine göre bütün magnetit (Fe₃O₄) parçacıklarının manyetik özelliklerinin ferromanyetik olduğu tespit edilmiştir.

Ahmad ve ark. (2009), Fe₃O₄ nanoparçacık üretiminde yeni bir teknik kullanmışlardır. Bu çalışmada yumuşak bir şablon olarak dietil amin kullanılarak Fe₃O₄ nanoparçacıkları basit bir şekilde üretilmiştir. Çalışmada Fe₃O₄ nanoparçacıkların spektral özelliklerini karakterize etmek için UV-visible ve (FT-IR) ile kristal yapı ve partikül boyutu X-Ray difraksiyonu (XRD) yanı sıra transmisyon elektron mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılmıştır. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının süper paramanyetik davranışları 300 K de az titreşimli numune magnetometresi (VSM) kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, süper paramanyetik Fe₃O₄ nanoparçacıklarının biosensör ve korozyondan koruyucu kaplama olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Yukarda verilen bu ve benzeri çalışmalardan görülebileceği gibi bir baz varlığında demir tuzlarının çöktürülmesi, süperparamanyetik nanoparçacıkların sentezi için en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Ghanaprakash ve ark. 2006, Lin ve ark.2003, Xu ve ark.2004). Magnetit (Fe_3O_4) oksijenli ortamda maghemit ve hematite dönüşür. Ayrıca oluşan parçacıklar arasında kısa mesafeli çekim güçleri olduğundan hazırlanan manyetik nanoparçacıklar kaçınılmaz olarak agregasyon eğilimi gösterirler. Bu yüzden, hem maghemitin oksitlenmesini engellemek hem de agregasyonu önlemek için manyetik parçacıklar silika, dekstran, polietilen glikol (PEG), polimetakrilik asit (PMAA) ve nişasta gibi materyallerle kaplanır veya bu materyallerin içinde oluşturulurlar. Kaplama, nanoparçacıkların sterik ve elektrostatik açıdan kararlı olmasını sağlamaktadır (Shen ve ark.2000, Wan ve ark.2006, Wormuth 2001, Guo ve ark.2006) .

He ve ark. (2005), biyolojik uygulamalar için fonksiyonelleştirilmiş silika kaplı Fe_3O_4 süper paramanyetik nanokristallerin sentezi ve karakterizasyonu başlıklı çalışmalarında, Fe_3O_4 parçacıklarını çöktürme yöntemini kullanarak TEOS'un hidroliziyle silika ile kaplamışlardır. Elektron mikroskopuyla yaptıkları gözlemlerde 6-7 nm çapındaki nanokristallerin 2 nm kalınlığındaki silikayla kaplandığını gözlemişlerdir. FT-IR de amin gruplarının silikaya kovalent bağlandığını ortaya koymuşlardır. X-ışınları, elektron difraksiyonu ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile nanokristallerin kübik yapıları da gözlenmiştir. SQUID manyetometre ile manyetik özellikleri de incelenmiştir. Bu incelemeleri sonucunda; silika kaplı süper paramanyetik Fe_3O_4 nanokristallerin biyomanyetik uygulamalarında büyük bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

Sun ve ark. (2006), biyoyumlu Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentez ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada yine çöktürme metodu kullanılarak 8-20 nm boyutlarında Fe_3O_4 parçacıkları hazırlanıp karakterizasyonu yapılmıştır. Sodyum oleat ve polietilen glikol kullanılarak elde edilen Fe_3O_4 nanoparçacıkların neredeyse küresel ve çok iyi manyetik özellikte olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre biyoyumlu nanoparçacıklar iyi manyetik özelliklerin yanında kolay yıkama, düşük maliyet ve daha iyi dağılım özelliği göstermiştir.

Ma ve ark. (2006), protein adsorpsiyonu için immobilize edilmiş metal afinite ligandlarla bağlı süperparamanyetik silika nanoparçacıklarıyla çalışmışlardır. Çalışmada ilk olarak bir amonyak çözeltisinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} ün birlikte çöktürülmesiyle Fe_3O_4 nanoparçacıkları hazırlanmıştır. Ardından manyetik silika kaplı nanoparçacıkları elde etmek için sol-jel yöntemi kullanılarak Fe_3O_4 nanoparçacıkları silikayla kaplanmıştır. 3-Gisidoksi propildimetoksimetilsilan (GLYMO) ve iminodiasetik asit'in (IDA) kondenzasyon ürünü Cu^{+2} ile tutturulduktan sonra silika kaplı nanoparçacıkların üzerine immobilize edilip bovin serum albüminin (BSA) adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu göstermiştir ki 190 nm ortalama büyüklükteki manyetik silis nanoparçacıklar agregasyon olmadan dağılmışlardır. X-ışını kırınımı silika ile kaplanmış manyetik nanoparçacıklar için spinel yapı göstermiştir. Manyetik ölçüm silika kaplı nanoparçacıkların süperparamanyetik olduğunu ve manyetik doygunluğun 15.0 emu/g olduğunu ortaya koymuştur. Protein adsorpsiyon sonuçları nanoparçacıkların BSA için (73 mg/g) en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Liu ve ark. (2003), tarafından silika jel yüzeyinde sığır serum albümini tek tabakalı hazırlamak için montaj stratejisi destek-taşınır nanoparçacıkları tarif edilmiştir. Bu malzemenin stereo-spesifik tanıma yeteneği değerlendirilmiştir. Bu çalışmada kiral seçici olarak altın nanoparçacıklar sığır serum albüminin tek tabakalı adsorpsiyonunda Dansyl türevi aminoasit için umut verici olmuştur.

Epoksi silanlar, polimer/inorganik ara yüzeylerinin integrasyonu ve kararlılığını artırmak için yaygın bir şekilde kullanılırlar (Plueddeman 1991, Shi 2006). Aynı zamanda epoksi silan yüzeyler, kovalent olarak biyomolekül immobilizasyonu için çok çekici sistemlerdir. Epoksi grup, ılımlı deneysel koşullarda tiyol, hidroksil ve amin gibi nükleofil içeren proteinlere kovalent olarak bağlanır. Oluşan kimyasal bağ çok kararlıdır. Ayrıca epoksi ile aktive edilen yüzey normal saklama koşullarında kararlılığını korur. Bundan dolayı epoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik nanoparçacıklar ilave aktivasyon basamakları gerektirmediğinden kovalent bağlı protein immobilizasyonu için kimyasal olarak reaktif bir yüzey sağlamaktadır.

Xu ve ark. (2009), boronik asitin fonksiyonel mezo gözenekli silikasını kullanarak glikopeptitlerin son derece spesifik zenginleştirilmesi konusunda

çalışmışlardır. Bu çalışmada, yüksek yüzey alanının çekici özelliklerine ve büyük erişilebilir poroziteye sahip olan mezogözenekli silikayla fonksiyonelleştirilmiş boronik asit glikopeptitlerin zenginleştirilmesi için geliştirilmiştir. İlk kez bu çalışmada mezo gözenekli materyal glycoproteome girmiş durumdadır. Bu gelişim glikopeptit tepkimeleri için önemlidir. Sonuç olarak bu çalışmada geliştirilmiş olan bu yeni yöntemle N-glikopeptitlerin farklı çeşitlerinin ileri analizler için zenginleştirilmiş ve spesifik seçici olarak karmaşık biyolojik örneklerle ve glikoproteomiklere uygulanabilmesi beklenmektedir.

Li ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada üç silis temelli benzen boronik asit afinite maddesi malzeme olarak bir m-aminobenzenboronik asit kullanarak sentezlemişlerdir. Yüksek basınçta, kolonlar bu maddelerle doldurulmuş ve her afinite kolonu 11 üriner nükleosidle çalışılmıştır. Boronik asit ile tutturulmuş silika malzemeler, komşu alkollere absorpsiyonu ve asidik koşullardaki stabiliteleri büyük farklılıklar göstermiştir. Üriner nükleosidlerin doğrudan analizi için çift kolon sıvı kromatografik yöntemleri sırasıyla kurulmuştur. Üç kolondan ikisi üriner nükleosidlerin analizi için iyi kromatografik özellik göstermiştir. Ön kolon da dahil olmak üzere çift kolon sistemiyle iyi verim elde edilmiştir.

Kiral ilaçlar dahil rasemik kiral bileşiklerin, her bir enantiyomeri canlı sistemlerde farmakolojik, toksikolojik veya metabolik faaliyetler açısından genellikle farklılıklar göstermektedir. Kiral bileşiklerin her bir enantiyomerinin özellikle yeni kiral ilaçların geliştirilmesinde ve ticari pazarlama süreci için biyolojik yönden denemesi gerekmektedir (Francotte ve Lindner 2006). Kiral bileşiklerin enantiyomerlerine ayrılmasında ve enantiyomerik kompozisyonunun belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Örneğin, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi (GC), süperkritik sıvı kromatografisi (SFC), taklit hareketli yatak (SMB), çeşitli elektromigrasyon kılcal yöntemleri, enzimatik ya da enzimatik olmayandinamik kinetik rezolüsyon ve klasik kimyasal rezolüsyonlar başarıyla kullanılmıştır.

Magnetit (Fe_3O_4) içeren nanoparçacıklar süperparamanyetik, düşük sitotoksikite ve kimyasal değiştirilebilir yüzey özellikleri nedeniyle manyetik silika kaplı nanoparçacıkların kullanımı ile kiral bileşiklerin enantiyomerlerine ayrılması fikri çok ilgi çekmiştir. Sonrasında silika kaplı manyetik nanoparçacıkların biyolojik ayırmada

indüklenen manyetik alan içinde faydalı olduğu kanıtlanmıştır (Yang ve ark. 2004, Zhao ve ark. 2005, Kim ve ark.2006). Manyetik nanoparçacıklar uygun bir immobilize kiral katalizör veya enzimde başarılı bir şekilde asimetric reaksiyonlar veya enzimatik kinetik rezolüsyonlar için kullanılmaya başlanmıştır (Hu ve ark. 2005).

Nanoparçacıklarla enantiyomerik ayırma fikri ortaya çıktıktan sonra Choi ve Hyun (2009), enantiyomerik ayırma için kiral bir seçici tarafından modifiye edilmiş silika ile kaplı manyetik nanoparçacıklar üzerine çalışmışlardır. Yeni bir yöntemle enantiyomerleri ayıran bu çalışmada, oluşturulan manyetik alan, manyetik nanoparçacıkların süperparamanyetik özelliği, düşük sitotoksisite ve kimyasal modifiye yüzey yine dikkatleri silika kaplı nanoparçacıklara yöneltmiştir. Magnetit nanoparçacıkları (MSNPs) uygun bir kiral katalizör veya enzim ile başarılı bir şekilde asimetric reaksiyonlar için kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmadan önce MSNPs enantiyomerlerin ayrılmasında daha önceden direkt olarak kullanılmamıştır. Bu çalışma da göstermektedir ki MSNPs enantiyomerlerin doğrudan ayrılmasında kullanılabilir.

Mayani ve ark. (2011), organik bileşiklerin enantiyomerik kendiliğinden ayrılma ve kiral durağan faz tabanlı seçici kiral ayırma üzerine çalışmışlardır. Modern kromatografide, kiral durağan faz (CSP) ve enantiyomerik kendiliğinden ayrılma (ESD), enantiyomerik ayırma için bir garanti sunmaktadır. Bütün CSP'ler çeşitli rasemik karışımların ayrılması için gözenekli silika materyal üzerine ilgili organik kalıntıların kimyasal olarak bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Oysa kendiliğinden ayrışmada rasemik olmayan karışımların ayrılması için akiral silikalı parçacıklar kullanılmıştır. Bu çalışmayla enantiyomerik ayırma için yeni bir anlayış geliştirilmeye çalışılmıştır.

Shukla ve ark. (2010), Carnegie Mellon Üniversitesinde metal nanoparçacıklarla kiral ayırmalar üzerine büyük bir çaba olduğunu bildirmiştir. Kiral altın nanoparçacıkları hazırlamış ve bu kiral maddelerin enantiyoselektif olduklarını göstermek için polarimetre kullanmışlardır. Bu kiral nanoparçacıklarla kiral adsorplayıcıların enantiyospesifik etkileşiminin gerçekleşmesi, enantiyospesifik kataliz, ayırımları ve algılama sağlanmasına yönelik önemli bir adım olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasallar ve Reaktifler

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Çalışma boyunca deiyonize saf su kullanılmıştır.

- a) Tetraetil ortosilikat (TEOS): $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$,% 98'lik, $M_A=208.33$ g/mol, $d=0.934$ g/mL, Aldrich.
- b) 3-Glisidoksi propildimetoksimetilsilan (GLYMO): $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, % 97'lik, $M_A=220.34$ g/mol, $d=1.02$ g/mL, Aldrich.
- c) *R*(+) α -metilbenzilamin (RMBA): $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, $\geq\% 98$, $M_A=121.18$ g/mol, $d=0.952$ g/mL, Fluka.
- d) Diğer bütün kimyasallar: Demir III klorür hegzahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Demir II klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Amonyak (NH_3), Etanol, 2-Propanol analitik saflıkta olup ticari olarak satın alınmıştır.
- e) *R*(-)Mandelik asit % 98 Aldrich.
- f) *S*(+)Mandelik asit % 99 Aldrich.

3.1.2. Aletler ve Cihazlar

Magnetik karıştırıcı (Heidolph 1011), Kontak termometre (İka – 9015900) blok mıknatıs (50-50-25).

3.1.2.1. pH-metre

Çözeltilerin pH ayarlamaları WTW pH 526 model pH metre ile yapılmıştır.

3.1.2.2. Çalkalamalı İnkübatör

Mandelik asitin rezolüsyon çalışmalarında BS101133 marka ES-20/60 model Biosan çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır.

3.1.2.3. Sonikatör

Parçacıkların sentez aşamasında aglomerasyonu önlemek için Sonics Vibracell, Vc 505 Model sonikatör kullanılmıştır.

3.1.2.4. Freeze-Dryer (Soğutmalı Kurutucu)

Sentezlenen nanoparçacıklar TELSTAR marka CRYODOS-80 Model Freez-Dryer'da kurutulmuştur.

3.1.2.5. Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi

Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektrumu, Thermo Scientific Nicolet IS10 FT-IR spektrometre (USA) ile ölçülmüştür (çözünürlük 4 cm^{-1} 'de, 16 tarama).

3.1.2.6. Toz X-Işım Kırınım Cihazı

Parçacıkların kristal yapısı Hanawalt metodu kullanılarak X-Işım Difraksiyonu (XRD) ile tespit edilmiştir. Difraktometre olarak, Cu-K α radyasyonlu, Rigaku Ultima X-Ray diffractometer/PW 3710 kullanılmıştır.

3.1.2.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Silika kaplı nanoparçacıklar 10 sn sonikatör (Sonikatör Vc 505 Model) kullanılarak saf su içinde dağıtılmıştır. Bu süspansiyondan bir damla SPI Double Copper Grids 100/200 üzerine damlatılmıştır. Parçacık boyutu ve morfolojisi Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) (JEOL 2100 F, Japan) kullanılarak aydınlatılmıştır.

3.1.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM görüntüleri için CARL ZEISS EP 40 model cihaz kullanılmıştır.

3.1.2.9. Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı

Fe₃O₄@SiO₂ manyetik parçacıkların aglomerasyon boyutu Malvern Nano-ZS Model analiz Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı ile tespit edilmiştir. Ölçümler 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

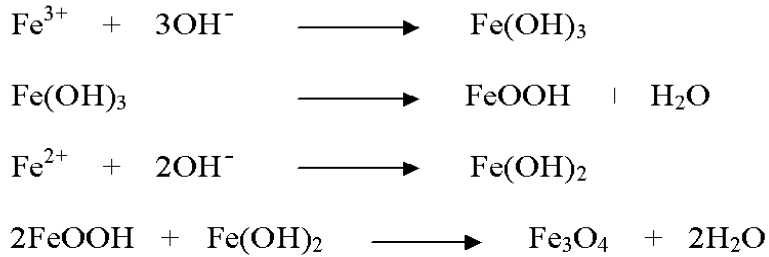
3.1.2.10. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Thermo marka Finnigan™ Surveyor™ PDA Plus Detector HPLC cihazında enantiyomerik fazlalık tayinleri yapılmıştır. Kiral ayırma için Kiralpak® AD-H Coloumn kullanılmıştır.

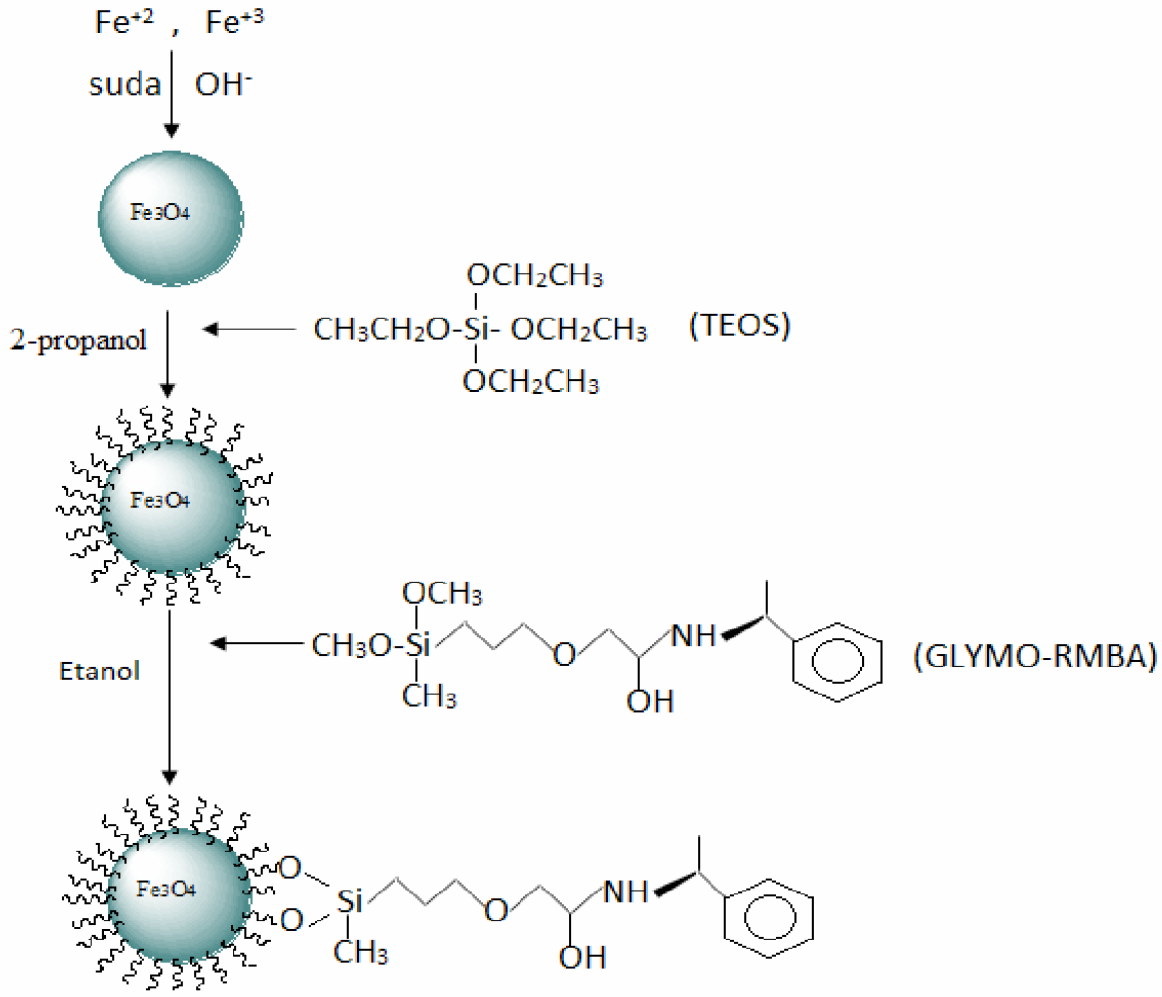
3.2. Metot

3.2.1. Manyetik Fe₃O₄ (Magnetit) Nanoparçacıkların Hazırlanması

Manyetik nanoparçacıklar birlikte çökme metoduna göre hazırlanmıştır (Ma ve ark. 2006). Oksidasyonu önlemek için Fe₃O₄'ün çöktürülmesi argon gazı atmosferinde, tuzların molar oranları Fe²⁺/Fe³⁺ = 1/2 olacak şekilde ayarlanarak bazik koşullar altında yapılmıştır. 1 g Fe₃O₄ elde etmek için argon gazı atmosferinde 250 mL'lik üç boyunlu balonda 0.86 g FeCl₂.4H₂O ve 2.36 g FeCl₃.6H₂O 40 mL oksijensiz deiyonize suda 1000 rpm de karıştırılmıştır. Çözelti 80 °C'ye ısıtıldıktan sonra, 5mL NH₃ damla damla ilave edilmiştir. 30 dakika boyunca karıştırılmış ve 30 dakika sonunda sistem kapatılıp oluşan parçacıklar mıknatıs kullanılarak çözülden ayrılmıştır. Parçacıkları, reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırmak için beş kez deiyonize saf suyla yıkanmış ve manyetik nanoparçacıklar elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Fe₃O₄ oluşum mekanizması (Sun ve ark. 2006)



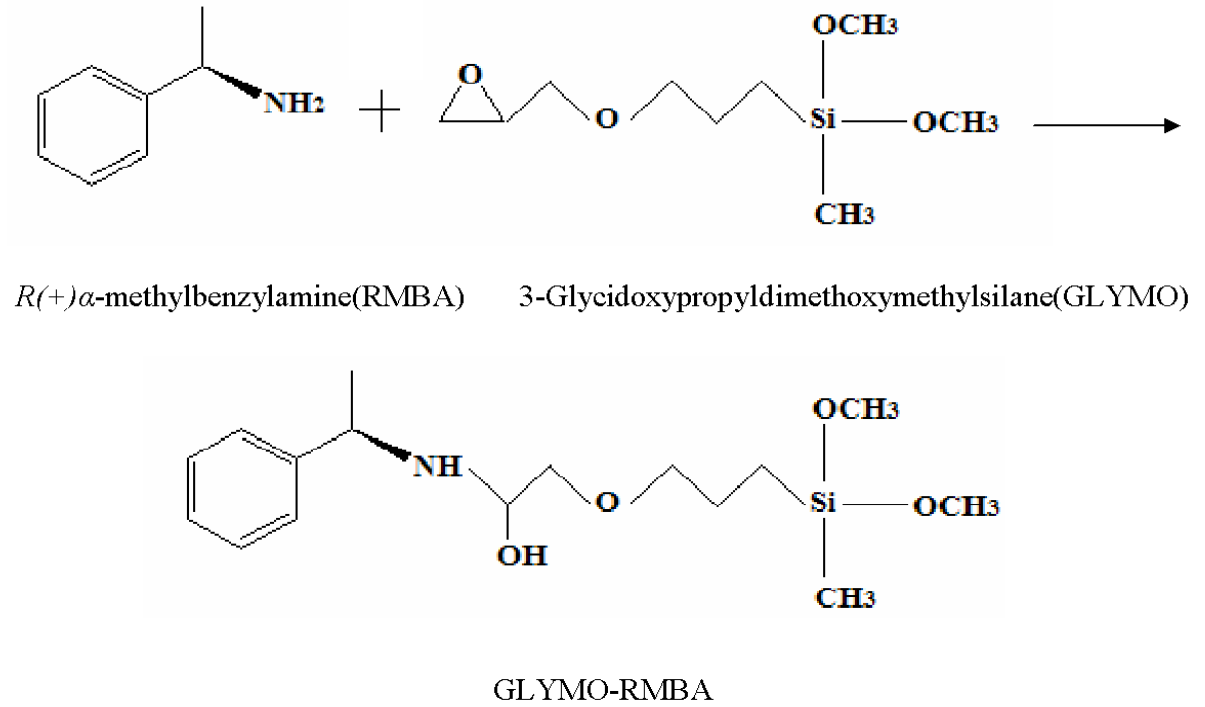
Şekil 3.2. 3-Glisidoksipropildimetoksimetilsilan ve R(+) α -metilbenzilamin'den oluşan GLYMO-RMBA ile etkileştirilmiş silika kaplı manyetik nanoparçacıklar oluşum şeması

3.2.2. Silika Kaplı Manyetik Fe_3O_4 (Magnetit) Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi

Süperparamanyetik nanoparçacıklar sol-jel metodu kullanılarak silika ile kaplanmıştır (Ma 2006, Lu ve ark. 2002). Elde edilmiş 1 gram Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık 160 mL 2-propanol üzerine 12 mL deiyonize (iyonlarından arındırılmış) su eklenip sonikatörde 20 dk boyunca (1sn on 1 sn off) modunda dağıtılmıştır. Daha sonra karıştırıcıda karıştırılarak üzerine 14 mL NH_3 ve 5 mL TEOS damla damla ilave edilmiş ve gece boyunca oda koşullarında karıştırılmıştır. Elde edilen ürün mıknatıs yardımıyla çöktürüldükten sonra üzerindeki süpernatant atılmış ve ardından deiyonize saf suyla 4 defa yıkanmıştır. Oluşan ürün $Fe_3O_4@SiO_2$ olarak adlandırılmıştır. Silika kaplı süperparamanyetik nanoparçacıkların sudan tamamen arındırılması için Freeze-Dryer' da (TELSTAR) 2 gün boyunca kurutulmuştur.

3.2.3. Epoksi Silan (GLYMO) ile *R(+)* α -metilbenzilamin (RMBA) Etkileşmesi

$n_{\text{RMBA}}/n_{\text{GLYMO}}^{-1/1}$ mol ($3.592.10^{-4}/3.592.10^{-4}$) oranında etkileştirmek için gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Öncelikle 100 mL'lik bir balona 20 mL etanol ve üzerine 46.7 μL RMBA eklenmiştir. pH metre yardımıyla RMBA çözeltisinin pH'ının 10.5 olduğu belirlenmiştir. Çözelti buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra üzerine 40 μL GLYMO eklenmiştir. Bir süre daha karıştırıldıktan sonra karışım yağ banyosuna konulmuştur. Sistem 40 °C de 6 saat boyunca reflaks edildikten sonra karışım tekrar buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda üzerine 40 μL GLYMO daha mikropipet yardımıyla eklenmiş ve bir süre daha karıştırıldıktan sonra tekrar yağ banyosuna konulup ve 65 °C de 6 saat boyunca reflaks edilmiştir. Bu sürenin sonunda sistem kapatılıp soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra pH 10.3'ten 6.9'a düşürülmüştür. Elde edilen çözelti GLYMO-RMBA olarak adlandırılmıştır.

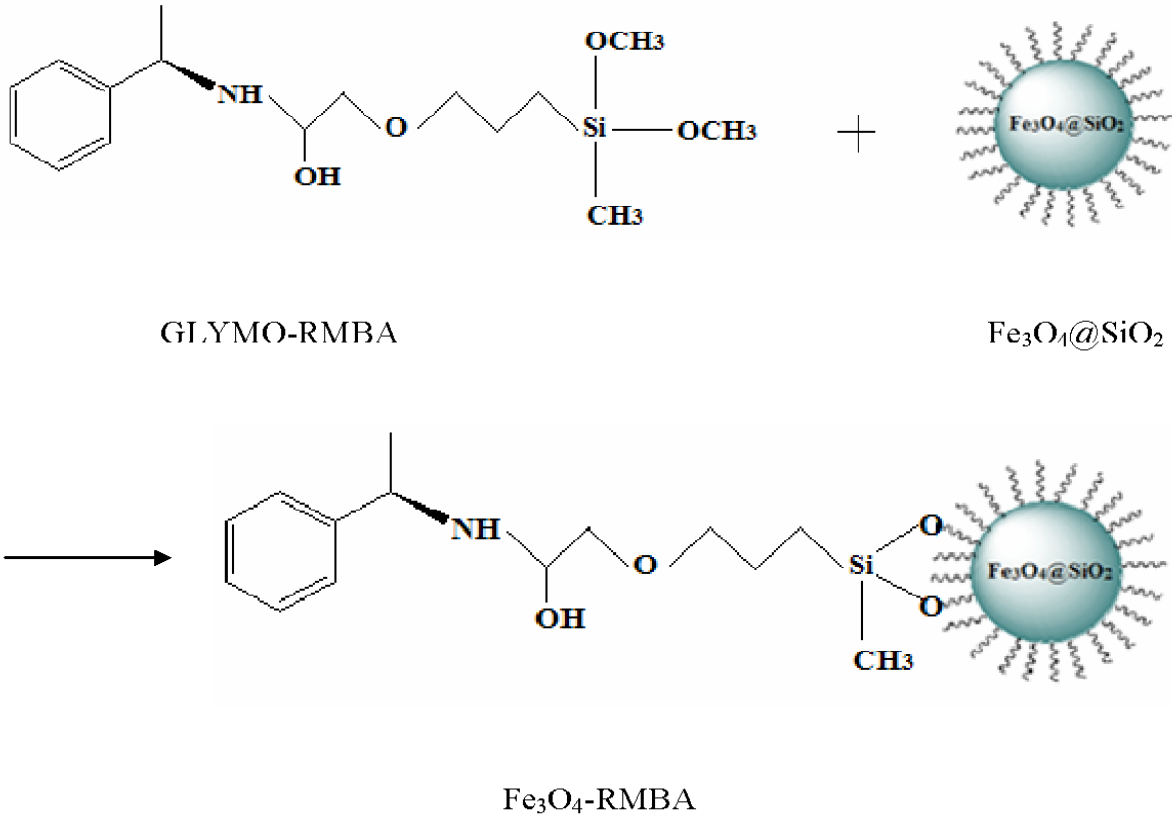


Şekil 3.3. GLYMO ile RMBA etkileşim mekanizması

3.2.4. Kiral Nanoparçacıkların Hazırlanması

Silika kaplı manyetik nanoparçacıklara GLYMO-RMBA'yı kovalent olarak bağlamak için öncelikle 100mL'lik bir balona 10 mL GLYMO-RMBA çözeltisi ve

üzerine 30 mg $Fe_3O_4@SiO_2$ eklenmiştir. Karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 75 °C de 2 saat boyunca karıştırılarak reflaks edilmiştir. Bu süre sonunda sistem kapatılmış ve elde edilen karışım mıknatısla çöktürölüp süpernatant atılmıştır. Elde edilen çökelek üzerine 10 mL daha GLYMO-RMBA eklenip 2 saat daha reflaks yapılmıştır. İşlemin sonunda elde edilen madde mıknatısla çöktürölüp süpernatant atılmış ve elde edilen çökelek deiyonize saf suyla 4 defa yıkandıktan sonra bir tüpe alınmıştır. GLYMO-RMBA ile etkileştirilmiş silika kaplı nanoparçacıklardan elde edilen maddenin sudan tamamen arındırılması için Freeze-Dryer’ da (TELSTAR) 2 gün boyunca kurutulmuştur. Parçacıklar Fe_3O_4 -RMBA (Kiral Nanoparçacıklar) olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.4. Kiral Nanoparçacıkların Hazırlanması Mekanizması

3.2.4.1. GLYMO/RMBA Mol Oranları Çalışması

- $n_{RMBA}/n_{GLYMO}=1/1$ mol

$n_{\text{RMBA}}/n_{\text{GLYMO}}=1/1$ mol ($3.592 \times 10^{-4}/3.592 \times 10^{-4}$) oranında etkileştirmek için gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Öncelikle 100 mL'lik bir balona 20 mL etanol ve üzerine 46.7 μL RMBA eklenmiştir. pH metre yardımıyla RMBA çözeltisinin pH'ının 10.5 olduğu belirlenmiştir. Çözelti buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra üzerine 40 μL GLYMO eklenmiştir. Bir süre daha karıştırıldıktan sonra karışım yağ banyosuna konulmuştur. Sistem 40°C de 6 saat boyunca reflaks edildikten sonra karışım tekrar buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda üzerine 40 μL GLYMO daha mikropipet yardımıyla eklenmiş ve bir süre daha karıştırıldıktan sonra tekrar yağ banyosuna konulup ve 65°C de 6 saat boyunca reflaks edilmiştir. Bu sürenin sonunda sistem kapatılıp soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra pH 10.3'ten 6.9'a düşürülmüştür.

- $n_{\text{RMBA}}/n_{\text{GLYMO}}=1/2$ mol

$n_{\text{RMBA}}/n_{\text{GLYMO}}=1/2$ mol ($3.592 \times 10^{-4}/7.184 \times 10^{-4}$) oranında etkileştirmek için gerekli hesaplamalar yapılmıştır. 100 mL'lik bir balona 20 mL etanol ve üzerine 46.7 μL RMBA eklenmiştir. pH metre yardımıyla RMBA çözeltisinin pH'ının 10.5 olduğu belirlenmiştir. Çözelti buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra üzerine 80 μL GLYMO eklenmiştir. Bir süre daha karıştırıldıktan sonra karışım yağ banyosuna konulmuştur. Sistem 40°C de 6 saat boyunca reflaks edildikten sonra karışım tekrar buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda üzerine 80 μL GLYMO daha mikropipet yardımıyla eklenmiş ve bir süre daha karıştırıldıktan sonra tekrar yağ banyosuna konulup ve 65°C de 6 saat boyunca reflaks edilmiştir. Bu sürenin sonunda sistem kapatılıp soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra pH 10.3'ten 6.9'a düşürülmüştür.

- $n_{\text{RMBA}}/n_{\text{GLYMO}}=1/3$ mol

$n_{\text{RMBA}}/n_{\text{GLYMO}}=1/3$ mol ($3.592 \times 10^{-4}/1.776 \times 10^{-3}$) oranında etkileştirmek için gerekli hesaplamalar yapılmıştır. 100 mL'lik bir balona 20 mL etanol ve üzerine 46.7 μL RMBA eklenmiştir. pH metre yardımıyla RMBA çözeltisinin pH'ının 10.5 olduğu belirlenmiştir. Çözelti buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra üzerine 120 μL GLYMO eklenmiştir. Bir süre daha karıştırıldıktan sonra karışım

yağ banyosuna konulmuştur. Sistem 40 °C de 6 saat boyunca riflaks edildikten sonra karışım tekrar buz banyosuna konulup 0°C ta 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda üzerine 120 µL GLYMO daha mikropipet yardımıyla eklenmiş ve bir süre daha karıştırıldıktan sonra tekrar yağ banyosuna konulup ve 65 °C de 6 saat boyunca riflaks edilmiştir. Bu sürenin sonunda sistem kapatılıp soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra pH 10.3'ten 6.9'a düşürülmüştür.

3.2.4.2. $Fe_3O_4@SiO_2$ / GLYMO-RMBA Oran Çalışması

Yapılan çalışmada silika kaplı manyetik nanoparçacıkların 30 mg sabit kütle değerine karşılık GLYMO-RMBA'nın 10, 15, 20 ve 30 mL'lik farklı hacimleri alınarak hacim oranı çalışılmıştır.

- $Fe_3O_4@SiO_2$ /GLYMO-RMBA:30mg/10mL

Silika kaplı manyetik nanoparçacıklara GLYMO-RMBA'yı kovalent olarak bağlamak için öncelikle 100mL'lik bir balona 5 mL GLYMO-RMBA çözeltisi ve üzerine 30 mg $Fe_3O_4@SiO_2$ eklenmiştir. Karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 75 °C de 2 saat boyunca karıştırılarak riflaks edilmiştir. Bu süre sonunda sistem kapatılmış ve elde edilen karışım miktarıyla çöktürülüp süpernatant atılmıştır. Elde edilen çökelek üzerine 5 mL daha GLYMO-RMBA eklenip 2 saat daha riflaks yapılmıştır. İşlemin sonunda elde edilen madde miktarıyla çöktürülüp süpernatant atılmış ve elde edilen çökelek deiyonize saf suyla 4 defa yıkandıktan sonra bir tüpe alınmıştır. GLYMO-RMBA ile etkileştirilmiş silika kaplı nanoparçacıklardan elde edilen maddenin sudan tamamen arındırılması için Freeze-Dryer'da (TELSTAR) 2 gün boyunca kurutulmuştur. Parçacıklar Fe_3O_4 -RMBA (Kiral Nanoparçacıklar) olarak adlandırılmıştır.

- $Fe_3O_4@SiO_2$ /GLYMO-RMBA:30mg/15mL

100mL'lik bir balona 7.5 mL GLYMO-RMBA çözeltisi ve üzerine 30 mg $Fe_3O_4@SiO_2$ eklenmiştir. Karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 75 °C de 2 saat boyunca karıştırılarak riflaks edilmiştir. Bu süre sonunda sistem kapatılmış ve elde edilen karışım miktarıyla çöktürülüp süpernatant atılmıştır. Elde edilen çökelek üzerine 7.5 mL daha GLYMO-RMBA eklenip 2 saat daha riflaks yapılmıştır. İşlemin sonunda

elde edilen madde mıknatısla çöktürülüp süpernatant atılmış ve elde edilen çökelek deiyonize saf suyla 4 defa yıkandıktan sonra bir tüpe alınmıştır. GLYMO-RMBA ile etkileştirilmiş silika kaplı nanoparçacıklardan elde edilen maddenin sudan tamamen arındırılması için Freeze-Dryer' da (TELSTAR) 2 gün boyunca kurutulmuştur.

- **Fe₃O₄@SiO₂/GLYMO-RMBA:30mg/20mL**

100mL'lik bir balona 10 mL GLYMO-RMBA çözeltisi ve üzerine 30 mg Fe₃O₄@SiO₂ eklenmiştir. Karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 75 °C de 2 saat boyunca karıştırılarak reflaks edilmiştir. Bu süre sonunda sistem kapatılmış ve elde edilen karışım mıknatısla çöktürülüp süpernatant atılmıştır. Elde edilen çökelek üzerine 10 mL daha GLYMO-RMBA eklenip 2 saat daha reflaks yapılmıştır. İşlemin sonunda elde edilen madde mıknatısla çöktürülüp süpernatant atılmış ve elde edilen çökelek deiyonize saf suyla 4 defa yıkandıktan sonra bir tüpe alınmıştır. GLYMO-RMBA ile etkileştirilmiş silika kaplı nanoparçacıklardan elde edilen maddenin sudan tamamen arındırılması için Freeze-Dryer' da (TELSTAR) 2 gün boyunca kurutulmuştur.

- **Fe₃O₄@SiO₂/GLYMO-RMBA:30mg/30mL**

100mL'lik bir balona 15 mL GLYMO-RMBA çözeltisi ve üzerine 30 mg Fe₃O₄@SiO₂ eklenmiştir. Karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 75 °C de 2 saat boyunca karıştırılarak reflaks edilmiştir. Bu süre sonunda sistem kapatılmış ve elde edilen karışım mıknatısla çöktürülüp süpernatant atılmıştır. Elde edilen çökelek üzerine 15 mL daha GLYMO-RMBA eklenip 2 saat daha reflaks yapılmıştır. İşlemin sonunda elde edilen madde mıknatısla çöktürülüp süpernatant atılmış ve elde edilen çökelek deiyonize saf suyla 4 defa yıkandıktan sonra bir tüpe alınmıştır. GLYMO-RMBA ile etkileştirilmiş silika kaplı nanoparçacıklardan elde edilen maddenin sudan tamamen arındırılması için Freeze Dryer' da (TELSTAR) 2 gün boyunca kurutulmuştur.

3.2.5. Kiral Nanoparçacıklarla Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu

Fe₃O₄-RMBA (Kiral Nanoparçacıklar) nanoparçacıkları mandelik asitin rezolüsyonunda kullanılmıştır. Aşağıdaki kiral nanoparçacıkların mandelik asitin rezolüsyonunda kullanılmasına da değinilmiştir (Tarhan 2012).

3.2.5.1. Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu İçin Hazırlanan Çözeltiler

- Mandelik Asit Çözeltisi

Rasemik mandelik asit karışımından 300 mM'lık stok bir karışım hazırlanmıştır. Bunun için 150mM (*R*)-mandelik asit ve 150mM (*S*)-mandelik asit için hesaplamalar yapılmıştır. (*R*) ve (*S*)-mandelik asitten eşit miktarlarda (115 mg) alınıp 10mL'lik balon jodede çözülmüş ve deiyonize su ile hacim 10mL'ye tamamlanmıştır. Böylece 300mM'lık stok bir rasemik mandelik asit çözeltisi hazırlanmıştır.

- n-hegzan izopropanol Çözeltisi

Kullanılan organik çözücülerin rezolüsyona olan etkisinin anlaşılabilmesi için deneyler bir kez de fosfat çözeltisi kullanılmadan organik çözücüler ile yapılmıştır. Çalışma, HPLC analizleri için kullanılan 1/1 oranındaki n-hegzan/izopropanol karışımı ile yapılmıştır. Daha önce hazırlanmış stok rasemik mandelik asit karışımından 1mL alınıp 1/1 oranındaki n-hegzan/izopropanol karışımı ile toplam hacim 10mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.5.2. Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu

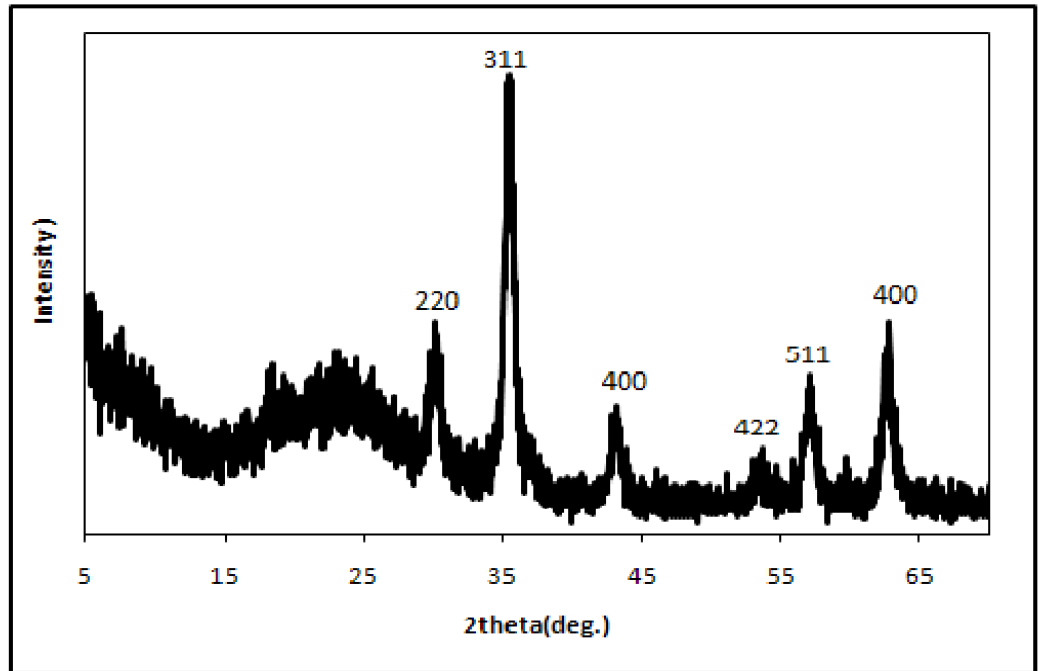
90 mg kiral parçacıklar alınıp pH'ı 4.4 olan fosfat çözeltisi ile 2-3 kez yıkayıp aktive edilmiştir. 50mM pH 4.4 fosfat çözeltisinden 10mL aktive edilmiş parçacıklara ilave edilmiştir. Deiyonize suda 300 mM'lık rasemik mandelik asit stok çözeltisi hazırlanmış ve çözeltiden 0.5mL alınarak pH4.4 olan fosfat çözeltisi ile hacim 5mL'ye tamamlanmıştır. Aktif hale getirilmiş reçine üzerine ilave edilerek çalkalanmaya bırakılmıştır. Kronometre ile süre tutularak 1dk, 5dk, 20dk, 45dk ve 60dk'da çalkalayıcı kapatılıp 0.5 mL'lik örnekler alınmıştır. Örneklerin her biri her defasında 1mL'lik dietil eter ile beş defa ekstrakte edilmiştir (toplamda her bir örnek için 5 mL'lik eter harcanmıştır). Ekstraksiyondan sonra eter fazı su banyosunda uçurularak geriye kalan beyaz katı 1/1 oranında hazırlanmış olan n-hegzan/izopropanol karışımına alınmış ve HPLC de analiz edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon

4.1.1. X-Işını Kırınım Deseni

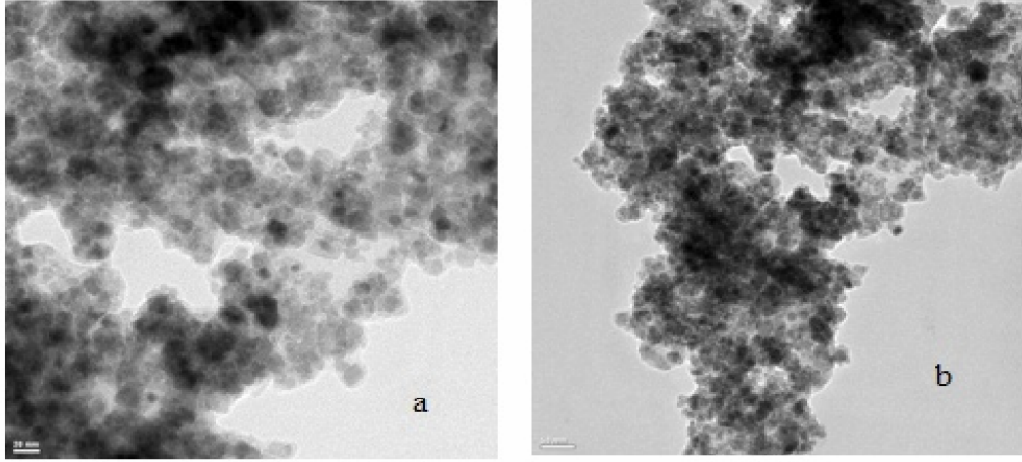
Silika kaplı magnetit (Fe_3O_4) için beklenen X-ışınları desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Ana pikler $2\theta = 30.16^\circ, 35.48^\circ, 42.99^\circ, 52.90^\circ, 56.95^\circ,$ ve 62.70° ((220), (311), (400), (422), (511), ve (440) tekabül eden sırasıyla meydana gelmiştir. Magnetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)'in X-ışınları desenleri birbirine yakındır (Santra ve ark. 2001). X-ışınları desenleriyle bu iki yapıyı birbirinden ayırt etmek zordur. İki yapının manyetik özellikleri benzerdir. Magnetit'in (Fe_3O_4) bir kısmı atmosferdeki oksijenle oksidasyona uğrayarak maghemit'e ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dönüşmüş olabilir. Bundan dolayı manyetik nanoparçacıkların bu iki fazın karışımı olduğu düşünülmektedir. Silika-kaplı manyetik nanoparçacıkların boyutları Scherrer denkleminde ($d = 0.9\lambda / \Delta(2\theta)\cos\theta$) d , kristal alan boyutu, $\Delta(2\theta)$ en güçlü pikin (311) maksimumunun orta genişliği ve λ , X ışınları dalga boyu) 11.8 nm olarak hesaplanmıştır (Wan ve Li 1998).



Şekil 4.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ parçacıkları için X-Işını deseni

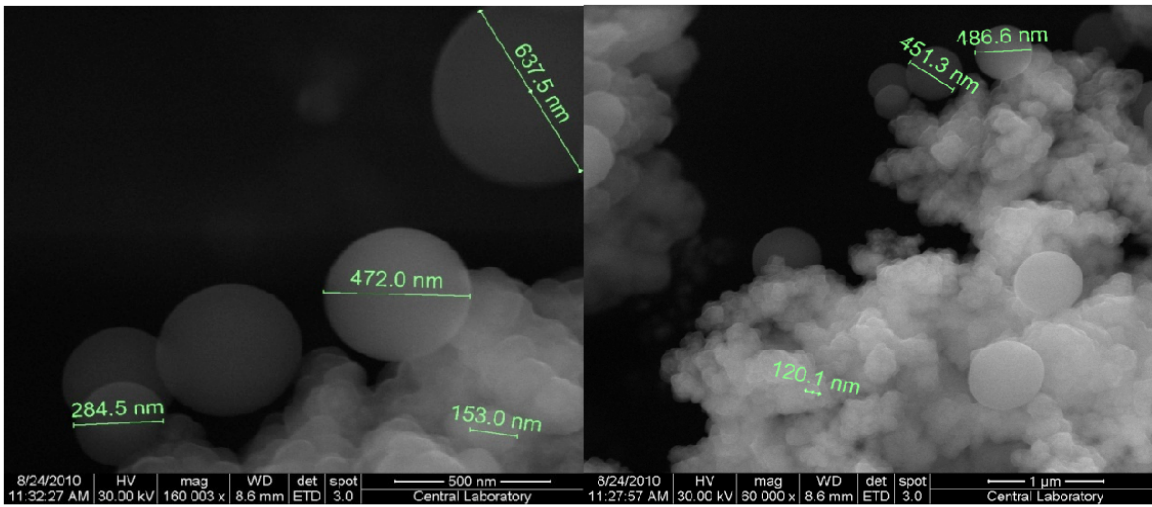
4.1.2. TEM Görüntüleri

Aşağıdaki TEM görüntüsünden de görüldüğü gibi, parçacıklar ortalama 10 nm boyutunda homojen bir dağılımda elde edilmiştir. Parçacık boyutu, Scherrer denkleminde elde edilen sonuçla uyum içindedir.



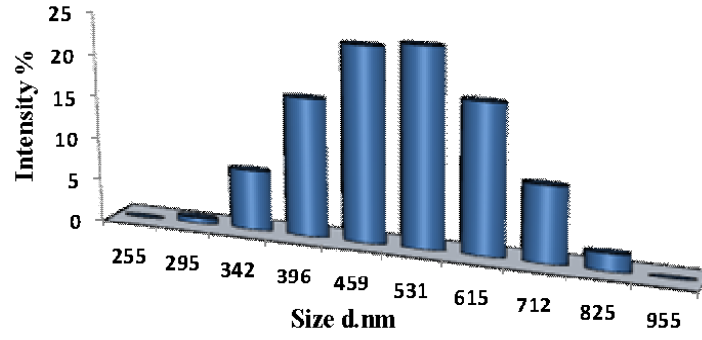
Şekil 4.2. $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparçacıklarının TEM görüntüleri. 20 nm(a) ve 50 nm(b)

4.1.3. SEM Görüntüleri



Şekil 4.3. $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparçacıklarının SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden elde edilen bilgilere göre $Fe_3O_4@SiO_2$ manyetik nanoparçacıklarının tanecik boyutu dağılımı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Bu grafiğe göre $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparçacıklarının aglomerasyon parçacık boyutunun yaklaşık 500 nm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nanoparçacıkları için boyut dağılımı

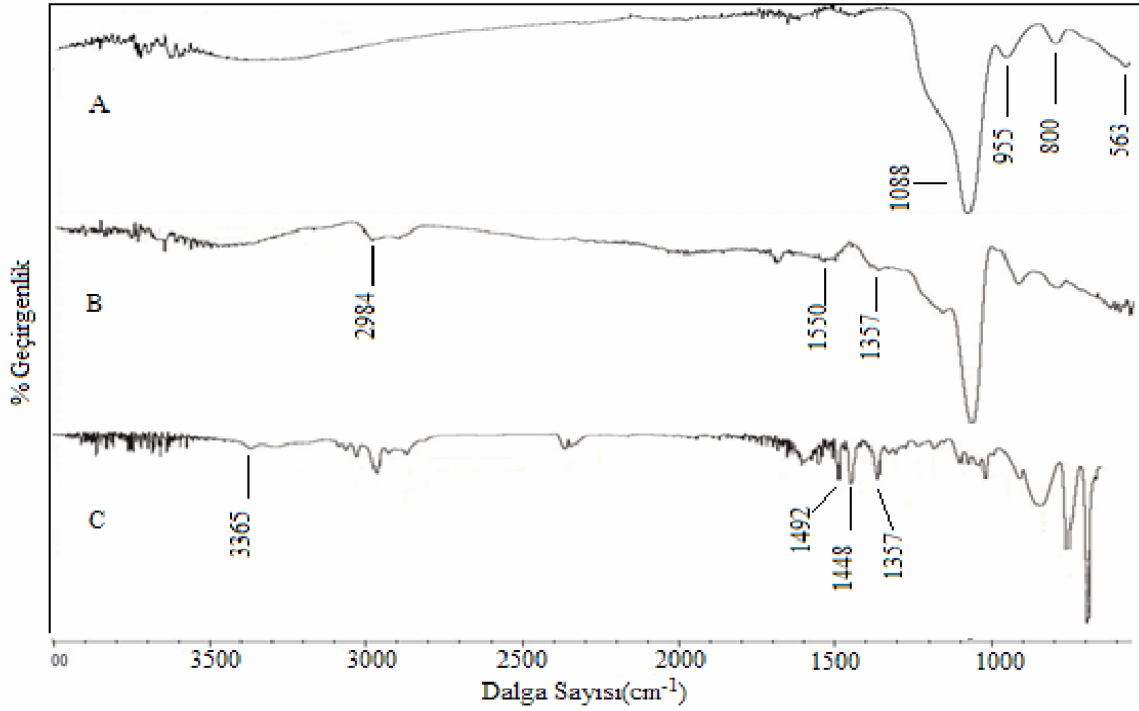
Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nanoparçacıkların boyut dağılımı Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi parçacıkların aglomerasyon boyutu yaklaşık olarak 500 nm'dir. Bu da SEM görünülerinden elde edilen sonuç ile uyum içindedir.

4.1.4. FT-IR ile Yüzey Aydınlatılması

Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FT-IR) ile yüzey karakteristiği aydınlatılmıştır. Şekilde silika kaplı manyetik nanoparçacıklar (A), Fe₃O₄-RMBA (B) ve saf RMBA (C) için FT-IR spektrumu görülmektedir. Silika kaplı nanoparçacıkların 1088 cm⁻¹ de Si-O-Si asimetrik esneme, 800 cm⁻¹ de Si-O-Si simetrik esneme ve 955 cm⁻¹ de Si-OH esneme titreşimleri görülmektedir. 563 cm⁻¹ de ise Fe₃O₄ ün esneme ve burulma titreşim pikleri görülmektedir (Liu ve ark. 2011).

Şekilde C ile gösterilen (*R*)- α -Metilbenzilamin (RMBA) spektrumunda 1357 cm⁻¹ de C-N, 3365 cm⁻¹ de N-H esnemesi ve 1448 cm⁻¹ de N-H eğilmesi ve 1492 cm⁻¹ de fenilden kaynaklanan C=C titreşimleri görülmektedir (Palaprat ve ark. 2006).

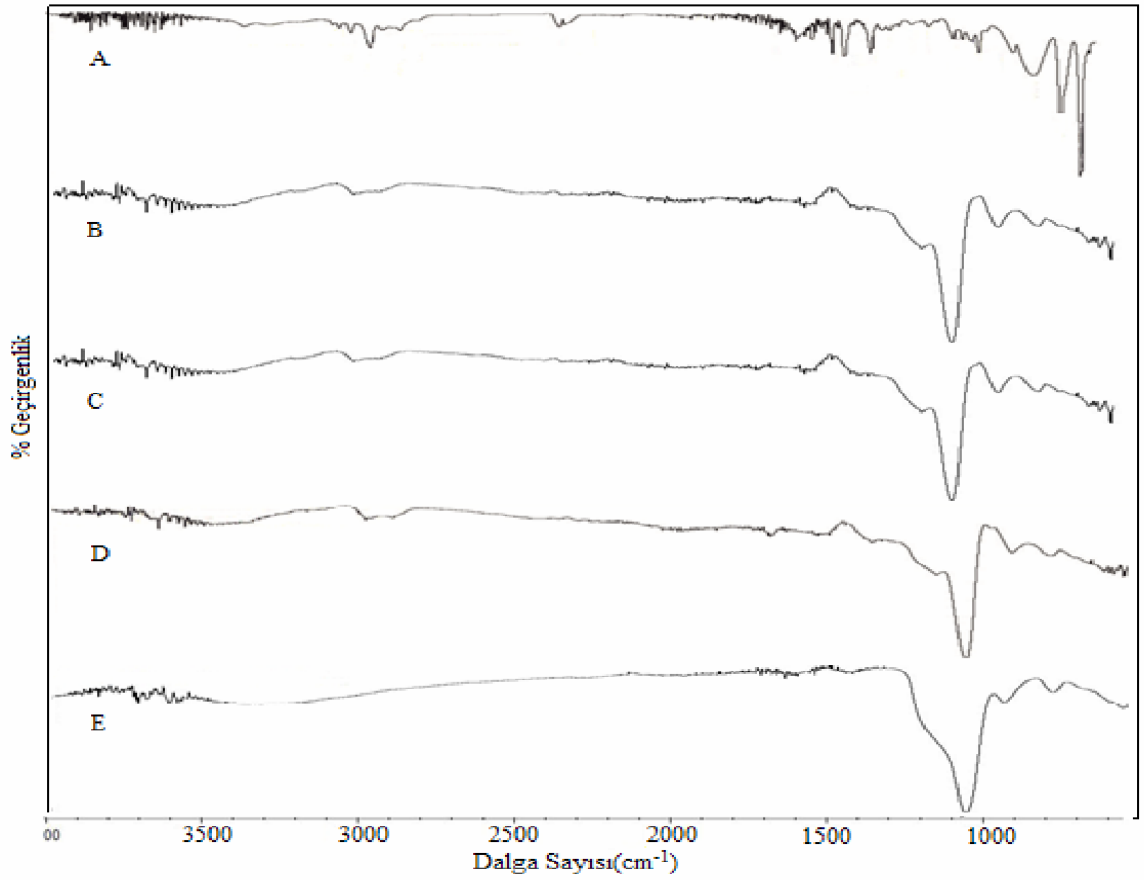
2984 cm⁻¹'deki alkil C-H esneme piki ve 1357 cm⁻¹ ve 1550 cm⁻¹ deki C-N titreşim bantları (Palaprat ve ark. 2006) saf RMBA (C) ve modifiye edilmiş nanoparçacıkların (B) spektrumlarında açık bir şekilde görülmesine rağmen silika kaplı manyetik nanoparçacıklarda görülmemektedir. GLYMO-RMBA grupları tutturulmuş manyetik parçacıklar (B) spektrumunda silika kaplama materyalinin yüzeyinde bulunan -OH gruplarının O-H esneme titreşim piki RMBA(C) ya ait 3365 cm⁻¹ deki N-H esneme pikini kapatmaktadır. Bundan dolayı görülmesi beklenen N-H esneme piki görülmemektedir. FT-IR ölçümleri RMBA'nın yüzeye başarılı bir şekilde tutturulduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.5. Fe₃O₄@SiO₂ (A), Fe₃O₄-RMBA (B), Saf RMBA(C)

4.1.4.1. GLYMO/RMBA mol oranları çalışması

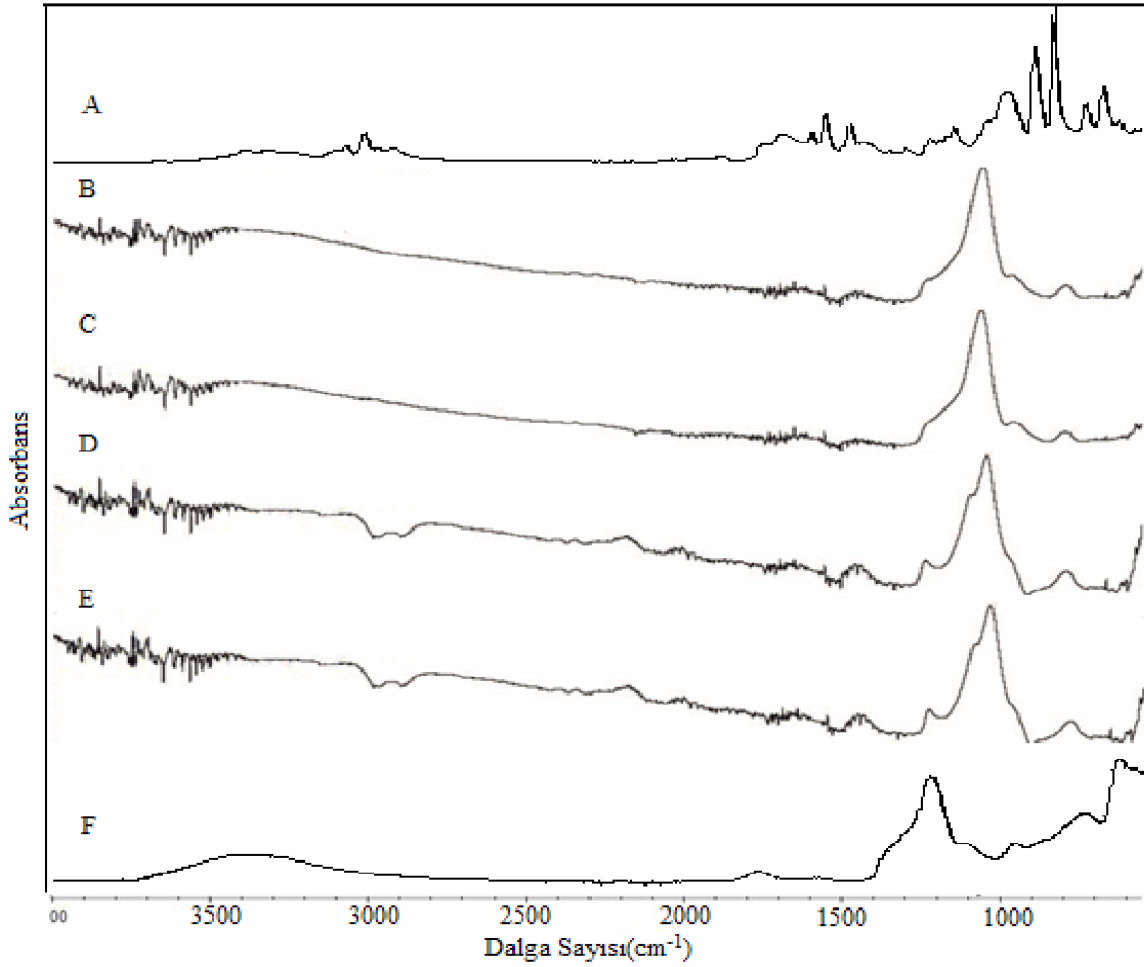
Şekil 4.6.'dan da görüldüğü gibi GLYMO ile RMBA, eşit mol oranında tepkimeye girmektedir. Epoksilerin tümünün açılmama ihtimali düşünülerek ortamdaki epoksi mol sayısı sabit tutularak RMBA mol sayısı artırılmıştır. Aşağıdaki şekilde farklı GLYMO/RMBA mol oranlarında hazırlanmış örneklerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Her bir örneğin spektrumu üç kez farklı günlerde alınmıştır. Farklı mol oranlarında hazırlanmış örneklerin pik şiddetlerindeki farklılıklardan faydalanarak en iyi mol oranı belirlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi GYMO/RMBA=1/1 mol oranının en iyi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Saf RMBA (A), Fe₃O₄-RMBA (GLYMO/RMBA : 1/3 mol oranı için) (B), Fe₃O₄-RMBA (GLYMO/RMBA : 1/2 mol oranı için) (C), Fe₃O₄-RMBA (GLYMO/RMBA: 1/1 mol oranı için) (D), Fe₃O₄@SiO₂ (E)

4.1.4.2. Fe₃O₄@SiO₂/ GLYMO-RMBA Oran Çalışması

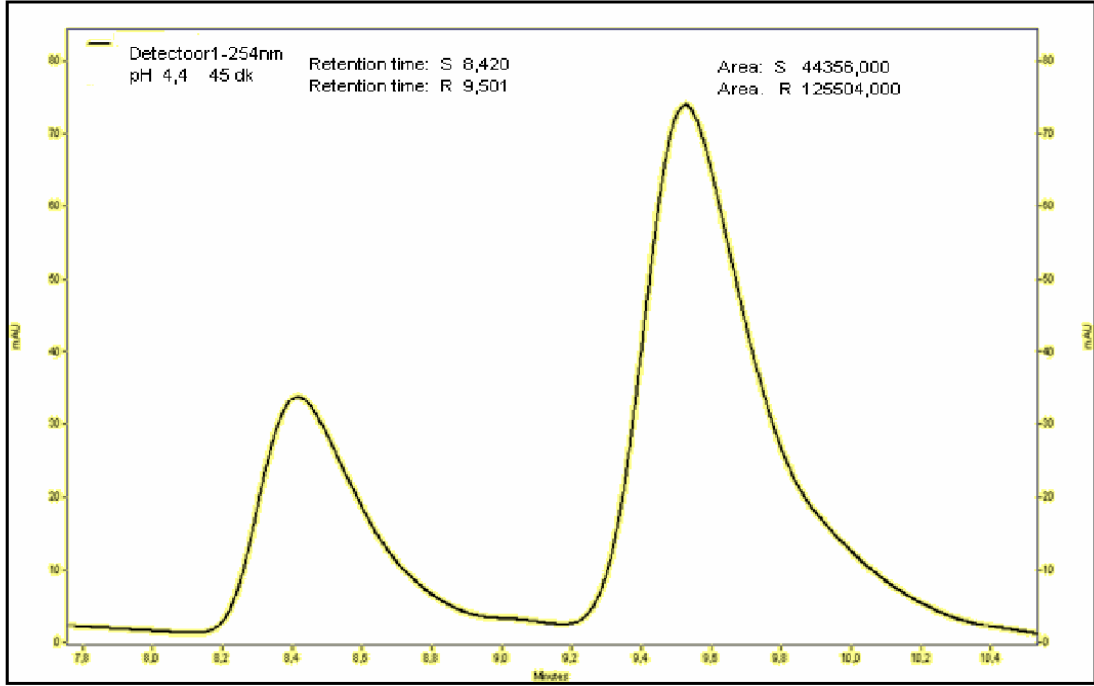
Silika kaplı nano parçacıklara maksimum düzeyde RMBA tutturabilmek için Fe₃O₄@SiO₂ parçacık miktarı (30 mg) sabit alınarak, 10, 15, 20, 30 mL GLYMO-RMBA çözeltisi ile sırasıyla etkileştirilmiştir. Şekil 4.7.'de Fe₃O₄@SiO₂ parçacıklarının sabit miktarına (30 mg) karşılık GLYMO-RMBA'nın değişen hacimlerinde (ml) hazırlanan örneklerin FT-IR spektrumları görülmektedir. Her bir örneğin spektrumu üç kez farklı günlerde alınmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi 10 mL'den 20 mL'ye kadar pik şiddetlerinde paralel bir artış olmuştur. Fakat 20 ve 30 mL spektrumları aynı görülmektedir. Bundan da en iyi oranının 30 mg/20 mL Fe₃O₄@SiO₂/GLYMO-RMBA olduğu sonucu çıkmaktadır.



Şekil 4.7. Saf RMBA (A), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{GLYMO-RMBA}$: 30mg/10ml (B), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{GLYMO-RMBA}$: 30mg/15ml (C), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{GLYMO-RMBA}$: 30mg/20ml (D), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{GLYMO-RMBA}$: 30mg/30ml (E), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (F)

4.2 Kiral Nanoparçacıklarla Rasemik Mandelik Asitin Rezolüsyonu

90 mg kirial nanoparçacıklar pII 4.4 fosfat çözeltisinde 300 mM rasemik mandelik asit çözeltisi ile etkileştirilmiştir. Farklı sürelerde (1dk, 5dk, 20dk, 45dk ve 60dk) alınan 0.5 mL'lik örnekler HPLC ile analiz edilmiştir. Şekil 4.8'de pH 4.4'te 45 dakika karıştırma süresi sonunda 30 mM'lık rasemik mandelik asitin % rezolüsyonunu veren HPLC grafiği görülmektedir. Şekilden %56 rezolüsyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. pH4.4'te 45 dakika karıştırma süresi sonunda 30mM'lık rasemik Mandelik asit karışımının rezolüsyon sonrası (*R*) ve (*S*) Mandelik asitlerinin % miktarlarını veren HPLC grafiği (Tarhan 2012).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Fe_3O_4 (magnetit) nanoparçacıkları 1/2 mol oranında Fe^{+2} ve Fe^{+3} kullanılarak birlikte çökme metoduyla hazırlanmıştır. Aglomerasyonu önlemek için sonikatör kullanılmıştır. Demir oksit nanoparçacıkları, tetraetilortosilikat kullanılarak sol-jel metoduyla silika ile kaplanmıştır. Silika kaplı nanoparçacıkların tane boyutu TEM görüntüleri ve Scherrer denkleminde hesaplanarak yaklaşık olarak 11 nm olduğu belirlenmiştir. Scherrer denklemi ve TEM görüntülerinden elde edilen sonuçların uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Lazer saçılım teknikleri kullanılarak ortalama olarak topaklanma boyutunun 500 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

3-Glisidoksi propildimetoksimetilsilan (GLYMO) ile *R(+)* α -metilbenzilamin (RMBA) etkileştirilmesi çalışmalarında, farklı mol oranları çalışılmıştır. 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 GLYMO/RMBA mol oranları çalışılmış ve en iyi sonuç 1/1 mol oranında bulunmuştur. Elde edilen GLYMO-RMBA çözeltisi kullanılarak $Fe_3O_4@SiO_2/$ GLYMO-RMBA (mg/ml) çözelti oranı çalışılmıştır. 30 mg $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparçacıkları, 10, 15, 20, 30 ml GLYMO-RMBA çözeltisi ile etkileştirilmiştir. Bu örneklerden en iyi sonucun 30 mg $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparçacıklarının 20 ml GLYMO-RMBA çözeltisi ile etkileşiminden elde edildiği belirlenmiştir. *R(+)* α -metilbenzilamin'in manyetik nanoparçacıkların yüzeyine başarılı bir şekilde fonksiyonelleştirildiği FT-IR spektrumları aydınlatılarak belirlenmiştir.

R(+) α -metilbenzilamin ile fonksiyonelleştirilmiş nanoparçacıklar rasemik mandelik asitin enantiyomerlerine ayrılmasında kullanılmıştır. 90 mg *R(+)* α -metilbenzilamin ile fonksiyonelleştirilmiş nanoparçacık, pH'ı 4 olan 30 mM rasemik mandelik asit ile 45 dakika etkileştirilmiş ve enantiyomerik aşırılık % 56 ee olarak tespit edilmiştir.

Kiral maddelerin enantiyomerlerine ayrılması ile ilgili yapılmış çalışmalar, genel olarak kolon dolgu maddesi (CSP) hazırlanmasına dayalı klasik yöntemlerdir. Klasik ayırma yöntemlerinde, öncelikle bir kolon dolgu maddesinin sentezlenmesi, kolona doldurulması, yürütücü bir fazın seçilmesi ve uzun süren işlemler sonucunda rezolüsyonun yapılması zaman almaktadır. Yürütücü faz olarak kullanılan çözücüler maliyeti artırmaktadır.

Manyetik ayırma tekniği bu dezavantajların birçoğunu ortadan kaldırmaktadır. Kolon doldurma ve yürütücü faza ihtiyaç duyulmaması, maliyeti düşürüp zamandan tasarruf sağlamaktadır. Yüzeyi değiştirilmiş manyetik nanoparçacıklar, bir mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından kolayca ayrılabilir. Ayrıca, nanoboyutta yüzey alanının çok büyük olması nedeniyle ayırma kapasitesi de artmaktadır.

Nanoparçacıkların üretilmesi, yüzey modifikasyonları ve karakterize edilmesi çalışmaları buna bağlı teknolojilerin ülkemizde gelişmesine olanak sağlayacak, yeni nanomalzemelerin üretimine ortam hazırlayacak, bu konularda deneyim sahibi olan bilim insanlarının yetişmesini, yeni araştırma gruplarının oluşmasını hızlandıracaktır. Dolayısı ile kendi üretmiş olduğumuz manyetik reçinelerin kullanımı yeni nesil bir saflaştırma yönteminin kullanılmasının yanı sıra ekonomiye de bir katkı sağlayacaktır.

6.KAYNAKLAR

- A Practical Approach to Chiral Separations by Liquid Chromatography, ed. G.
- Ahmad, S., Riaz, U., Kaushik, A., Alam, J. 2009. Soft Template Synthesis of Super Paramagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles a Novel Technique, J Inorg Organomet Polym, 19:355–360.
- Anonymous, 2004. Trend Belirleyici Yeni Bir Yaklaşım Nano Teknoloji. Tekstil Teknoloji, 9(102):186-187.
- Başaran, E., 2002. Nanoteknoloji (A. AYHAN editör). Dünden Bugüne Türkiye’de Bilim-Teknoloji ve Geleceğin Teknolojileri, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., İstanbul, s.379-388.
- Bayındır, M., 2007. Nanoteknoloji Hayatımızda. Bilim ve Ütopya, 12-18, http://www.fen.bilkent.edu.tr/~mb/GuncelYazilar/Nanoteknoloji_Hayatimizda.pdf
- Bernard, K. and Ganesh. S., 1998. Nanostructured Bulk Materials: Synthesis, Processing, Properties and Performance. <http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/05_02.htm>. Erişim 23 Ekim 2007.
- Bozkaya, Y., 2006. Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı, www.itab.anadolu.edu.tr/itab/pdf/nylp.pdf
- Brinker, C. J., Scherer, G. W. 1990. “Sol-Gel Science”, Academic Press, San DiEGO.
- Chang, H., Park, J. H., Jang, H. D., 2007, Flame sythesis of silica nanoparticles by adopting two fluid nozzle spray, Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, doi:10.106/j.colsurfa.2007.04.083.
- Choi, H. J., Hyun, M. H., 2009. Separation of enantiomers with magnetic silica nanoparticles modified by a chiral selector: enantioselective fishing. Cambridge, DOI: 10.1039/b908349a.
- Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G., 2006. Tekstilde İleri Teknolojiler. Tekstil ve Mühendis, 13(61):7-20.
- Cornell, R. M. Schwertmann, U.2003. „The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions
- Coşkun, A., “Nano-Dünyanın Elektronik Gözlüğü Elektron Mikroskobu” Bilim ve Teknik Dergisi, Mayıs, 2010.

Doğan, M., 2005. Kimyada Nanoteknoloji Devri. Kimya Teknolojileri Dergisi, Eylül, 20-24, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/42.html>

Dong, Q., Kumada, N., Yonesaki, Y., Takei, T., Kinomura, N. 2009. Hydrothermal synthesis of Fe₃O₄ particles with various shapes. Journal of the Ceramic Society of Japan, 117[8] 881-886.

Edelstein, A. S., Cammarata, R. C. 2001. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol.

Faber, K. 1999. Biotransformations in Organic Chemistry. Springer, 1–26, New York.

Feynman, R. P. 1959. There is Plenty of Room at the Bottom, An Invitation to Enter a New Field of Physics.

Francotte, E., Lindner, W. 2006. Wiley-VCH, Weinheim, *Chirality in Drug Research*, ed.

Ghanaprakash, G., Ayyappan, S., Jayakumar, T., Philip, J., Raj, B. 2006. Nanotechnology 17: 5851-5857.

Grabis, J., Heidemane, G., Rašmane, D. 2008. Preparation of Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ Nanoparticles by Liquid and Gas Phase Processes. ISSN 1392–1320 MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA). Vol. 14, No. 4.

Guo, Z., Henry, LL., Palshin, V., Podlaha, EJ. 2006. J. Mater. Chem. 16: 1772-1777.

Hai, N. H., Lemonie, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Kraus, R. H., Espy, Jr. M., Leslie-Pelecky, D. L. 2005. Iron and cobalt based magnetic fluids produced by inert gas condensation, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 293, 75-79.

He, Y. P., Wang, S. Q., Li, C. R., Miao, Y. M., Wu Z. Y., Zou, B.S. 2005. J. Phys. D: Appl. Phys. 38 1342–1350.

Hu, A., Yee, G. T., Lin, W. 2005. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12486.

Hu, Y., Li, C., Gu, F. and Zhao, Y., 2007. Facile flame sytnhesis and photoluminescent properties of core/shell TiO₂/SiO₂ nanoparticles, Journal of Alloys and Compunds, 432, L5-L9.

Jang, H. D., Hwang, D. W., Kim, D. P., Kim, H. C., Lee, B. Y. and Jeong, I. B., 2004. Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, Mater. Res. Bull., 39, 63-70.

Kevin, M., 1997. Gas Phase Synthesis. <<http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/moraes/page2.html>>. Erişim 22 Ekim 2007.

- Khollam ,Y. B., Dhage, S. R., Potdar, H. S., Deshpande, S.B., Bakare, P.P., Kulkarni, S.D., Date ,S. K. 2002. Mater. Lett. 56: 571-577.
- Kim, J., Lee, J. E., Lee, J., Yu, J. H., Kim, B.C., An, K., Hwang, Y., Shin, C.-H., Park, J.-G., Kim, J., Hyeon, T. J. Am. Chem. Soc., 2006. 128, 688.
- Kut, D. Güneşoğlu, C. 2005. Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları. Tekstil&Teknik, Şubat, 224-230.
- Lee, J. S., Im, S. S., Lee, C. W., Yu, J. H., Choa, Y. H. and Oh, S.T., 2004. Hollow nanoparticles of β -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation, Journal of Nanoparticle Research , 6, 627-631.
- Leonard, M. J. Chromatogr, B. 1997.699, 3-27.
- Li, F., Zhao, X., Wang, W., Xu, G. 2006. National Chromatographic R&A Center, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China.
- Lin, Y. J., Wang, L., Lin, J. G., Huang, Y. Y., Chiu ,W-Y. 2003. Synthetic Metals 135-136: 769-770.
- Liu, F., Wei, G., Cheng , F., 2003. J. Chin. Chem. Soc., Vol. 50, No 4.
- Liu, G., Wu, H., Zheng, H., Tang, L., Hu, H., Yang, H. 2011. Shiping Yang J Mater Sci 46:5959–5968.
- Lu, Y., Yin, Y., Mayers, B.T., Xia, Y. 2002. Nano Lett. 2 :183.
- Luther, W. 2004. International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology.
- Liveri, V. T., 2006. Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems, Springer Science+Business Media, Inc., New York.
- Ma, Z., Guan, Y., Liu, H. 2006. Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption. J Magn Magn Mater. 301:(2)469-477.
- Markus, W. 2007. Nanoparticles Process Technology. <http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml>. Erişim 22 Ekim 2007.
- Mayani, V. J., Abdi, S. H. R., Mayani, S. J., Kim, H.-C., Park, S.-K. 2011. Chirality, 23:300-306.
- Messing, G., Zhang, S., Jayanthi, G., 1993. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis,

- Journal of American Ceramic Society, 76, 2707 – 2726.
- Naschie, M. S. E. 2006. Nanotechnology for the Developing World. *Chaos Solitons&Fractals*, 30(4):769-773.
- Niyogi, S., Haldon, R. C. 2004. Nanotechnology: Why is this special length scale? In *Nanoscience and Nanotechnology: Opportunities and challenges in California: California Council on Science and Technology, Sacramento, California*.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N. 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon* 16(3):159-163.
- Palaprat, G., Marty, J.-D., Routaboul, C., Lattes, A., Mingotaud, A. F., Mauzac, M. 2006 *J. Phys. Chem. A*, 110, 12887-1289.
- Peskin, R., Raco, R., 1963. Ultrasonic Atomization of Liquids, *Journal of the Acoustical Society of America*, 33, 1378 –1381.
- Phelan, M. L. Nock, S. 2003. *Proteomics* 3, 2123-2134.
- Plueddemann, E P. 1991. *Silane Coupling Agents*. 2nd Edition. New York: Plenum Press, p118.
- Rodgers, P. 2006. "Nanoelectronics: Single file". *Nature Nanotechnology* doi:10.1038/nnano.2006.5
- Roth, P., 2007. Particle synthesis in flames, *Proceedings of Combustion Institute*, 31, 1773-1788.
- Qian, L., Hincstroza, J. P. 2004. Application of Nanotechnology for High Performance Textiles. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 4(1):1-7.
- Saiyed, Z. M. Telang, S. D. Ramchand, C. N. 2003. *Biomagn. Res. Technol.* 1, 2.
- Santra ,S., Tapeç, R., Theodoropoulou, N., Dobson, J., Hebard ,A., Tan ,W. H. 2001. Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of nonionic surfactants. *Langmuir* 17:2900-2906
- Sergeev, B. E. 2006, *Nanochemistry*, Elsevier B. V., Amsterdam, Netherlands.
- Sert, F., 2007. Karideslerde Melanosis İnhibisyonu ve 4-Hexylresorcinol Kalıntılarının Tespiti. E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90 s., İzmir.
- Sharifzadeh, M. 2006. *Nanotechnology Sector Report*, Cronus Capital Markets, 1st Quarter.
- Shen, L., Stachowiak, A., Hatton, T. A ., Laibinis, P. E. 2000. *Langmuir* 16: 9907-9911.

Shi, D. L. 2006. Introduction to Biomaterials. 1st Edition. 13. Polymer Matrix Composite Biomaterials. New Jersey: World Scientific Publishing Co, p198.

Shukla, N., Bartel, M. A., Gellman, A. J. 2010. Enantioselective separation on chiral Au nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(25):8575-80.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1994. *Analitik Kimya Temelleri-II*. 373.

Sonaer Inc. How It Works? <<http://www.sonozap.com/nebulizer.htm>>. Erişim 12 Kasım 2007.

Solomons, G. and Fryhle, C. 2000. *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc, 184-210, New York.

Sun, J., Zhou, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X. Li, M. 2006. *InterScience* (www.interscience.wiley.com).

Stephen, W., Richard, J. and Alison, G., 2003. *Physics at the Nanoscale, and Nanotechnology Production Methods with Special Focus on Biology*. <<http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1207>>. Erisim 22 Ekim 2007.

Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B. and Kim, H. C., 2006. Size-controlled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides, *Powder Tech.*, 161, 196-201.

Swihart, M. T., 2003. Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 127-133.

Tarhan, T. 2012. Manyetik Nanoparçacıklar İçeren Kiral Reçine ile Mandelik Asit'in Rezolüsyonu, Yüksek Lisans Tezi.

Teja, A.S., Koh, P. Y. 2009. *Prog. Crys. Growth Charac. of Mater.* 55, 22.

Tsai, S. C., Song, Y. L. Tsai, C.S., Yang, C.C., Chiu, W. Y. and Lin, H. M., 2004. Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis, *J. of Mater. Science*, 39, 3647-3657.

Türker, M., 2002. Asal gaz yoğunlaştırma metodu ile nanoboyutlu Ag tozlarının üretimi ve özelliklerinin değerlendirilmesi, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 26, 147-154.

Wan, M., Li, J. 1998. Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. *J Polym Sci Polym Chem*.36:2799-2805.

Wan, S., Huang, J., Yan, H., Liu, K. 2006. *J. Mater. Chem.*16: 298-303.

Wang, Z. H., Choi, C. J. Kim, B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D., 2003. Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process, *J. of All. And Comp.*, 351, 319-323.

Wang, Z. H., Choi, C. J. Kim, B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D., 2003. Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Materials Letters*, 57, 3560-3564.

Willems and van der Willenberg (W & W),2005. NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, November.

Wolfgang, L. Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products.
<<http://www.azonano.com/>

Wormuth, K. 2001. *J. Colloid Interfacc Sci.* 241: 366-377.

Xin, J.H. 2006. *Nanotechnology for Textiles and Apparel.* The Hong Kong

Xu, Z. Z., Wang, C. C., Yang ,W. L., Deng , Y. H., Fu, S. K. 2004. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 277: 136-143.

Xu, Y., Wu, Z., Zhang, L., Lu, H., Yang, P., Webley, P. A., Zhao, D. 2009. Highly Specific Enrichment of Glycopeptides Using Boronic Acid-Functionalized Mesoporous Silica *Anal. Chem.*, 81, 503-508

Yang, H.-H., Zhang, S.-Q., Chen, X.-L., Zhuang, Z.-X., Xu, J.-G., Wang, X.-R. 2004. *Anal. Chem.*, 76, 1316.

Yıldız, S., “Günümüz Mikroskopları,” *Bilim ve Teknik Dergisi*, Mart, 2003.

Yuan, Z., Zhang, J., Li, B., Li, J. 2007. Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method, *Thin Solid Films*, 515(18) 7091-7095.

Zaki, A. Processing and Synthesis Techniques for the Preparation of Nanomaterials.
<<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1710>>. Erisim 22 Ekim 2007.

Zhao, W., Gu, J., Zhang, L., Chen, H., Shi, J. 2005. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8916.

Zhu ,Y., Wu, Q. 1999. *Journal of Nanoparticle Research* 1: 393-396

<http://www.unl.edu/CMRAcfem/temoptic.htm>

www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm,

www.balikesir.edu.tr/~sedacan/demiroksitnanaoparcacik.htm

<http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/5696>

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Diyarbakır'ın Kulp ilçesinde doğan M. Sedat ATEŞ, 1998 yılında Diyarbakır Nevzat Ayaz Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 1999'da Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünü kazanıp beş yıl bu bölümde okuduktan sonra 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl bir özel eğitim kurumunda çalışmaya başladı. 2008 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı olarak Mardin Yeşilli ilçesi Cumhuriyet Lisesi'ne kimya öğretmeni olarak atandı. 2009 yılında Yüksek Lisans'a başladı. Aynı yıl yüksek lisansa ara verip mecburi askerlik hizmeti için orduya katıldı. 2011 yılında Diyarbakır Melik Ahmet Lisesine tayini çıktı. Evli ve bir çocuk babası olan M. Sedat ATEŞ halen Melik Ahmet Lisesi'nde kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

