

**SUPRAMOLEKÜLER ELEKTRONİK VE YAPAY
FOTESENTEZE YÖNELİK MOLEKÜLER
KABLOLARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ERSAN HARPUTLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2013**

**SUPRAMOLEKÜLER ELEKTRONİK VE YAPAY
FOTESENTEZE YÖNELİK MOLEKÜLER
KABLOLARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ERSAN HARPUTLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU**

**MERSİN
Haziran – 2013**

Ersan HARPUTLU tarafından Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU danışmanlığında hazırlanan "Supramoleküler Elektronik ve Yapay Fotosenteze Yönelik Moleküler Kabloların Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU



Doç. Dr. M. Emin GÜNAY



Yrd. Doç. Dr. Ali YILDIZ



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.10.2013 tarih ve 22B.15/...../460 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Melimet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

SUPRAMOLEKÜLER ELEKTRONİK VE YAPAY FOTESENTEZE YÖNELİK MOLEKÜLER KABLolarIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ersan HARPOTLU

ÖZ

Bu çalışma, temel olarak doğada milyonlarca yıldır var olan temel kavram ve prensiplerin taklit edilerek yeni malzemeler, cihazlar ve sistemler tasarlama amacını taşımaktadır. Bu çalışmada yeşil kükürt bakterilerinde fotosentez tepkimelerinin gerçekleştirildiği klorozom olarak adlandırılan birimlerde bulunan klorofil molekülerinin kendiliğinden-organizasyon özelliğinden yararlanılarak moleküler kabloların elde edilmesi hedeflenmiştir. İlk basamakta Klorofil molekülünün merkez atomu olan Mg (magnezyum) atomu yerine Zn (çinko) atomu getirilerek sentezlenen çinko klorofil yapıları hazırlanmıştır. İkinci basamak olarak, hazırlanan çinko klorofil yapılarının uygun yüzeylerdeki kablo formundaki yapıları mikroskobik mertebede gözlenmiş ve kablo yapıları karakterize edilmiştir. Son olarak moleküler kablo-çubuk yapılarının iletkenlikleri üzerine çalışmalar yapılmış olup nano metre boyutunda iletkenlikleri saptanmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular ışığı altında moleküler kabloların özellikle yenilenebilir enerji alanında büyük bir rol oynayabileceği düşünülmüştür. Moleküler kabloların tasarlanıp güneş ışığı altındaki verimi, doğada bulunan mekanizmaların taklit edilmesi, supramoleküler elektronik, nano malzemeler ve anahtarlar gibi yeni malzemelerin keşfi için bize büyük fırsatlar vermektedir.

Anahtar Kelimeler: Moleküler kablo, Fotosentez, Klorofil

Danışman: Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Mersin Üniversitesi,

PREPARATION OF MOLECULAR CABLE AND INVESTIGATING ITS PHYSICAL PROPERTIES FOR SUPRAMOLECULAR ELECTRONICS AND ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

Ersan HARPUTLU

ABSTRACT

This study is intended to design a new materials, devices and systems by imitating fundamental concepts and principles in nature over millions of years. In this study aimed to achieve molecular cables or wires from green sulfur bacteria which has special units is called klorozom. The reactions of photosynthesis become in chlorophly molecule which properties is the chlorophly molecules could get self-assembly easily at klorozom. The first step was to change the central atom chlorophly molecule which is Mg instead of Zn by using the synthesis of zinc chlorophly derivatives. The second step was to get some cable forms on the some surface which are oxide silikon, mica and HOPG surfece. The cables was prepared from the synthesis of zinc chlorophly and the cable forms has characterized. Lastly, there were same searching on whather the molecular cables conductivity or not. In the light of the findings of this study, the molecular thought to play a major role in the field of renewable energy. Desining the molecular cables for its efficiency under sunlight imitation mechanisms found in nature, supramolecular electronics, nano materials and for the discovery of new materials such as keys gives us great opportunities.

Keywords: Molecular cable, Photosynthesis, Chlorophyl

Advisor: Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Advanced Technology Research & Application Center, Mersin University

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (Proje No:BAP-FBE EBB (EH) 2013-1 YL) ve TÜBİTAK destekli European Science Foundation (ESF)-EUROCORES-Euro Solar Fuels Projesi (Proje No: 110M803 ESF) desteklenen bir araştırma projesi olup, Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Öğrenim ve tez çalışmam boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarımda bilgisi ve tecrübesiyle beni her konuda yönlendiren, tez danışmanım sayın Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na,

Yardımlarını esirgemeyen ODTÜ fizik bölümünden değerli hocam Prof.Dr. Raşit TURAN'a, yine ODTÜ'nde bulunan değerli dostum Mehmet KARAMAN'a,

Karakterizasyon çalışmalarımın daha hızlı ilerleyebilmesinde bana yardımcı olan MEİTAM (Mersin İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi) çalışanlarından Bilim Uzmanı Fadile YALDIZ'a, Bilim Uzmanı Aynur GÜRBÜZ'e,

En çok manevi, çoğu zamanda maddi ama daha çok ta dostluklarını benden esirgemeyen sevgili dostlarım Dr. Mehmet Ali Kurt'a, Bilim Uzmanı Esmâ YORULMAZ'a, Bilim Uzmanı Tuncay İNCE, Bilim Uzmanı Cihan GEÇGEL'e ve Bilim Uzmanı Engin KAPLAN'a,

Laboratuvar çalışmalarında ve AFM görüntülerini almamda yardımcı olan S. Gökhan ÇOLAK'a, A. Celil YÜZER'e, Aslıhan ŞENZEYBEK'e,

teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim. Aynı zamanda bu tez çalışmamı benden hiçbir zaman umudunu kesmeyen ve beni ben yapan, sevgili Anneannem **Sati KOÇER**'e atıf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X

1. GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMALARI.....	3
2.1. SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALAR.....	5
2.2. YARI SENTETİK ÇİNKO KLOOROFİL TÜREVLERİNİN YÜZEY DAVRANIŞLARININ AFM İLE İNCELENMESİ.....	9
2.2.1. Moleküler Kabloların İletkenlik Ölçümler.....	10
2.3 TEZİN AMACI.....	11
2.4. TEZİN ÖNEMİ.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1. MATERYAL.....	12
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	12
3.1.2. Kullanılan Substratlar.....	13
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	13
3.1.3.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	13
3.1.3.2. C-AFM.....	14
3.1.3.3 Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM).....	15
3.1.3.4 UV-Visible spektrofotometresi.....	16
3.1.3.5. Termal Buharlaştırma Sistemi.....	20
3.2 YÖNTEM.....	21
3.2.1. Yarı-Sentetik Klorofil Türevlerinin Sentezi.....	21
3.2.1.1. Metil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil Pheophorbide <i>a</i> (5) Sentezi.....	28
3.2.1.2. Etil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil Pheophorbide- <i>a</i> Çinko Kompleksi (ZnChl-NH ₂) Sentezi.....	31

3.2.2. Yarı-Sentetik Klorofil Türevlerinin Spektroskopik Davranışlarının İncelenmesi.....	33
3.2.3. Yarı-Sentetik Klorofil Türevlerinin Yüzey Davranışlarının İncelenmesi.....	34
3.2.3.1. Moleküler Kabloların İletkenlik Ölçümleri (C-AFM).....	34
3.2.3.2.Moleküler Kablo Yapılarının Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) İle İncelenmesi.....	35
4. TARTIŞMA VE BULGULAR.....	36
4.1. MOLEKÜLER KABLOLARIN HAZIRLANMASI.....	36
4.1.1. Yarı-sentetik Klorofil Türevlerinin Agregasyon Özelliklerinin UV-Vis Spektroskopisi İle Tespiti.....	36
4.1.2.. Moleküler kabloların AFM görüntüleri.....	42
4.1.3.Moleküler Kablolarda iletkenlik ölçümleri (C-AFM).....	45
4.1.4. Taramalı tünelleme mikroskobu çalışmaları.....	46
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	53
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. THF içerisinde hazırlanmış yarı-sentetik klorofil türevlerine ait UV-Vis absorpsiyon özellikleri.....	39
--	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Chlorobiumtepiduma ait bir klorozom modelinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2.	Bakterioklorofil- <i>a, b, c, d, e</i> ve <i>g</i> 'nin kimyasal yapıları.....	4
Şekil 2.3.	Doğal klorofil yapıları için organizasyon modeli.....	4
Şekil 2.4.	Doğal klorofil türevi için muhtemel Dimer ve Oligomer agregat Oluşumları.....	5
Şekil 2.5.	Tipik bir çinko klorofil molekülüne ait THF (%100) ve n-Hekzan/THF (%99:1) içerisindeki monomer ve agregat formlarına ait UV-Vis adsorbsiyon spektrumları. Q_y bandlarındaki belirgin değişim agregat oluşumunun en önemli göstergesidir.....	7
Şekil 2.6.	(a) Yarı-sentetik 3^1 -hidroksi ve 3^1 -metoksi çinko klorofil yapılarının moleküler boyutları. (b) Bu molekülün sıcaklığa bağımlı olarak alınan UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi. Sıcaklık artışıyla monomer oluşumu (646 nm) artarken agregat oluşumunda azalma gözlenmektedir (727 nm). Bu durum sıcaklığa bağlı olarak tersinir bir şekilde değişmektedir.....	8
Şekil 2.7.	Çinko klorofil agregatlarının HOPG (Highly Ordered Pyrolytic graphite) yüzey üzerindeki Tapping Mode-AFM görüntüleri. A, C ve D aynı örneğe ait farklı büyütme oranlarındaki görüntüler. B ise A'da verilen görüntüde kırmızı çizgi ile belirtilen doğrultudaki yükseklik profilini göstermektedir (Çizgi tarama).....	9
Şekil 2.8.	Zn-Pc-C60'in moleküler yapısı (a), HOPG yüzey üzerindeki AFM topografik görüntüsü (b).....	10
Şekil 2.9.	a) Çalışmada kullanılan çinko klorofil türevinin moleküler yapısı. b) silikon oksit yüzeyde ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) gözlenen klorofil nano-kablonun pembe renkle gösterilen PEDOT:PSS ile kontak yaptığını gösteren morfolojik görüntüsü. c) İletken atomik kuvvet mikroskopunun (C-AFM) şematik görünümü ve düzeneğin çalışma prensibinin gösterimi. Siyah olarak gösterilmiş manivelanın ucu, yeşil olarak gösterilen ise nano-kablonun üstüne getirilir. d) elektriksel iletkenliği ölçülen bir nano-kablonun morfolojik görüntüsü ve iletkenlik skalası.....	11
Şekil 3.1.	AFM'nin çalışma mekanizması.....	14
Şekil 3.2.	İletken atomik kuvvet mikroskopunun (C-AFM) kullanıldığı çalışma düzenine ait genel gösterim	15
Şekil 3.3.	Taramalı Tünnelleme Mikroskopunun Şematik Gösterimi.....	16
Şekil 3.4.	Elektromanyetik spektrum ve görünür bölge spektrumu	17
Şekil 3.5.	UV-Vis Spektrofotometre cihazı.....	18
Şekil 3.6.	Çift yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.7.	Tez çalışmasında kullanılan yarı-sentetik klorofil türevlerinin moleküler yapıları. ZnChl-C6, ZnChl-C18, ZnChl-C12 ve ZnChl-OH Varşova Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Daniel T. Gryko	

grubunca sentezlenmiş ve uygulama çalışmaları için tarafımıza gönderilmiştir. ZnChl-NH ₂ molekülü ise tarafımızca sentezlenmiştir.....	22
Şekil 3.8. (a) Klorofil <i>a</i> 'nın kimyasal yapısı, (b) Sprey yöntemiyle kurutulmuş siyanobakteri, SpirulinaMaximayosun, (c) Deney esnasında soxhlet ekstraksiyon cihazıyla yapılan özütleme işlemi.....	22
Şekil 3.9. Yarı sentetik çinko amino klorofil türevinin(ZnChl-NH ₂) sentezi: (a) 2, 4, 6-trimetilpidin, riflaks, 6 saat; (b) %20 H ₂ SO ₄ , MeOH, oda sıcaklığı, 12 saat; (c) OsO ₄ , NaIO ₄ , AcOH, THF/H ₂ O, oda sıcaklığı, 1 gece; (d) NH ₄ Cl, trietilamin, MeOH/CH ₂ Cl ₂ , NaBH ₃ CN, moleküler elek 4 Å (e) Zn(OAc) ₂ , MeOH, THF, oda sıcaklığı, 1 gece.....	22
Şekil 3.10. Kolon kromatografisi ile ortamdan uzaklaştırılan karotenoid türevleri.....	24
Şekil 3.11. Pheoa (3)'e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 3.12. Pheoa (3)'e ait kütle spektrumu.....	25
Şekil 3.13. Metil piropheophorbided (4)'e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 3.14. Metil piropheophorbided (4)'e ait kütle spektrumu.....	27
Şekil 3.15. Metil piropheophorbided (4)'e ait absorpsiyon spektrumu.....	27
Şekil 3.16. 3-vinil grubunun oksidatif parçalanması için genel reaksiyon şeması. OsO ₄ oldukça pahalı ve toksik bir malzemedir. NaIO ₄ ise OsO ₄ 'ün rejenerasyonu için kullanılmıştır.....	28
Şekil 3.17. Metil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil pheophorbidea (5)'ya ait ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 3.18. Metil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil pheophorbidea (5)'ya ait kütle spektrumu.....	30
Şekil 3.19. Metil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil pheophorbidea (5)'ya ait diklorometan içindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	30
Şekil 3.20. Metil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil pheophorbide-a çinko kompleksi (ZnChl-NH ₂)'ye ait ¹ H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.21. Metil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil pheophorbide-a çinko kompleksi (ZnChl-NH ₂)'ye ait kütle spektrumu.....	32
Şekil 3.22. Metil 3-devinil-3-aminometil-13 ² -dimetoksikarbonil pheophorbide-a çinko kompleksi (ZnChl-NH ₂)'ye ait diklorometan içindeki.....	33
Şekil 3.23. İletken atomik kuvvet mikroskobunun (I-AFM) kullanıldığı çalışma düzenine ait genel gösterim.....	35
Şekil 4.1. Yarı-sentetik klorofil türevlerini THF içerisinde hazırlanmış çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumla.....	37
Şekil 4.2. THF:n-Hekzan (%1:99) içerisindeki agregat formlarına ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları. Q bantlarında ki belirgin değişim agregat oluşumunun en önemli gösterge.....	37

- Şekil 4.3. Yarı-sentetik klorofil türevlerinin %100 THF’de (monomer) ve THF/n-Hekzan (%1/99) (agregat) karışımı içerisinde hazırlanmış çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları. Hemen hemen tüm moleküllerde monomere ait 646 nm’de Q_y bandı agregat oluşumu esnasında azalmakta veya tamamen ortadan kalkmaktadır.....38
- Şekil 4.4. Yarı-sentetik klorofil türevlerinin 100 mM konsantrasyonunda THF/n-Hekzan (%1/99) içerisinde hazırlanmış (agregat yapısı) çözeltilerine ait görüntü.....39
- Şekil 4.5. HOPG yüzeyi üzerinde non-contact modda alınmış yarı-sentetik klorofil türevlerine ait AFM görüntüleri. Örnekler THF/n-Hekzan (%1:99) çözügen sistemi içerisinde hazırlanmış, 100 mM konsantrasyonundaki stok çözeltiden HOPG yüzeyine 20 μ L damlatılıp açık havada kurutulmasıyla elde edilmiştir. Görüntüler WSxM programı kullanılarak analiz edilmiştir.....42
- Şekil 4.6. HOPG üzerinde non-contact modda alınmış yarı-sentetik klorofil türevlerine ait AFM ve çizgi tarama (line scan) görüntüleri.....43
- Şekil 4.7. HOPG (a) ve SiO_2 (b) yüzeyler üzerinde non-contact modda alınmış ZnChl- NH_2 molekülüne ait AFM ve çizgi tarama (line scan) görüntüleri.....44
- Şekil 4.8. ZnChl-C12 moleküler kablo yapılarının a) HOPG yüzeyde b) mika yüzeyde ki AFM görüntüleri.....44
- Şekil 4.9. ZnChl-C18 moleküler kablosunun morfolojik ve iletkenlik AFM görüntüsü.....46
- Şekil 4.10. ZnChl-C18 moleküler kablosunun morfolojik ve iletkenlik AFM görüntüsü.....46
- Şekil 4.11. ZnChl-C18 moleküler kablo yapısının STM görüntüleri.....47
- Şekil 4.12. a) ZnChl-C18 moleküler kablo yapısının STM görüntüsü b) moleküler uyumu.....48
- Şekil 4.13. ZnChl- NH_2 molekülüne ait Taramalı Tünelleme Mikroskop (STM) görüntüleri. a) Yüksek çözünürlükteki STM görüntüsü (set point: 0,038 nA, örneğe uygulanan voltaj: -1100 V, tip’e uygulanan voltaj: 0.05 V). b, c ve d) sırasıyla bir önceki görüntülerin büyütülmüş halleridir.....48

SİMGELER VE KISALTMALAR

THF: Tetrahidrofüran

NMR: Nükleer manyetik rezonans

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

I-AFM: iletken atomik kuvvet mikroskobu

STM: Taramalı tünelleme mikroskobu

UV-Vis: Görünür bölge dalga spektroskopisi

HOPG: Highly Ordered Pyrolytic Graphite

PEDOT:PSS: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

TÜBİTAK: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

A: Absorbans

ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı

PVD: Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition)

Ppm: (Parts per million) milyonda bir birim

1. GİRİŞ

Yapay fotosentez doğal yollarla gerçekleşen fotosentezin kimyasal bir sürecidir. Bu süreç güneş ışının, suyun ve karbondioksitin karbonhidratlara ve oksijene dönüştüğü bir süreçtir. Fotokatalitik olarak suyun oksijen ve hidrojene ayrıştırılması yapay fotosentezin başlıca alanlarından birisidir. Bu alanda geliştirilmiş araştırmalar güneş yakıtlarının doğrudan üretimi için cihaz tasarımı ve bunların bileşenlerini kapsar.

Yapay fotosentezin temel taşı yeşil fotosentetik bakterilerdir. Yeşil fotosentetik bakteriler çok düşük ışık altında dahi ışık absorplayabilen özel organizmalardır ve bu nedenle “klorozom” olarak adlandırılırlar. Klorozom yapılarını oluşturan ve kendiliğinden bir araya gelen yapılara klorofil denir. Klorofil yapıları aynı zamanda güneş ışığının absorblandığı birimlerdir. Bakteri-klorofil (BChl)-*c*, *d*, *e* moleküllerini içeren klorozom yapılarında kendiliğinden bir araya gelen yapıları çevreleyen hidrofobik bir lipit tabakası ile kaplanmıştır. Kendiliğinden bir araya gelen bu yapılar üç değişik bağ çeşidi ile bir araya gelirler; bunlar hidrojen bağı, kovalent bağ (koordinasyon bağı) ve π - π etkileşimleridir.

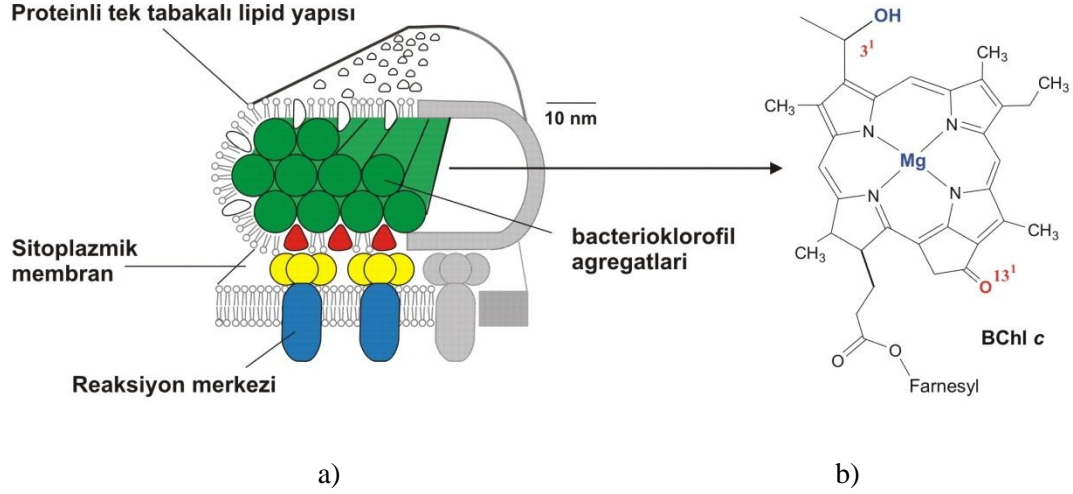
Supramoleküler yapı, daha küçük moleküllerin belli bir düzende bir araya gelerek oluşturdukları karmaşık yapılara verilen genel bir addır. Bir çok farklı alanda uygulama alanı bulabilen bu moleküllerin geliştirilmesi, nanobilim alanındaki farklı yöntemlerin kullanılmasıyla mümkün kılınabilmektedir. Supramoleküler kimya; bir araya gelen alt bileşenlerin birleşmesi sonucu oluşan bir kimyasal moleküller sistematiğidir. Supramoleküler yapılar, bulunduğu ortama göre (moleküller arası kuvvetler, elektrostatik veya hidrojen bağı, kovalent bağ) zayıf bağlanmadan kuvvetli bağlanmaya doğru bir değişim göstermektedir. Genel kimya, kovalent bağ üzerinde yoğunlaşırken supramoleküler kimya moleküller arası zayıf ve geri dönüşümlü kovalent olmayan etkileşimleri incelemektedir. Bu kuvvetler arasında hidrojen bağı, metal koordinasyon, hidrofobik kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri, π - π etkileşimleri ve elektrostatik etkenler bulunmaktadır. Bu etkilerin incelenmesi,

supramoleküler kimyanın daha iyi anlaşılması için moleküllerin tanınması, kendini yenilemesi, moleküler mimari vb. konularda büyük katkılar sağlamaktadır.

Fotosentezin bir nevi tetik mekanizması gibi davranan klorozom yapısındaki klorofil moleküllerinin oluşturduğu çubuksu birimler (Şekil 2.1) taklit edilerek, yapay fotosenteze yönelik moleküler kabloların (supramoleküler yapılar) hazırlanacak olması bu çalışmanın en belirgin amacı olarak göze çarpmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen ürünler nanoelektronik gibi yeni bir uygulama alanının yanı sıra yapay fotosentez için alternatif sistemlerinin geliştirilmesinde ara devre elemanı olarak kullanılması da planlanmaktadır. Enerji ihtiyacının her geçen gün dramatik bir şekilde arttığı günümüzde temiz ve ekonomik enerji arzının oluşturulabilmesi için güneş ışığı kullanılarak hidrojen üretimi gibi sürdürülebilir yöntemlerin geliştirilmesi artık bir zorunluluk haline gelmiştir.

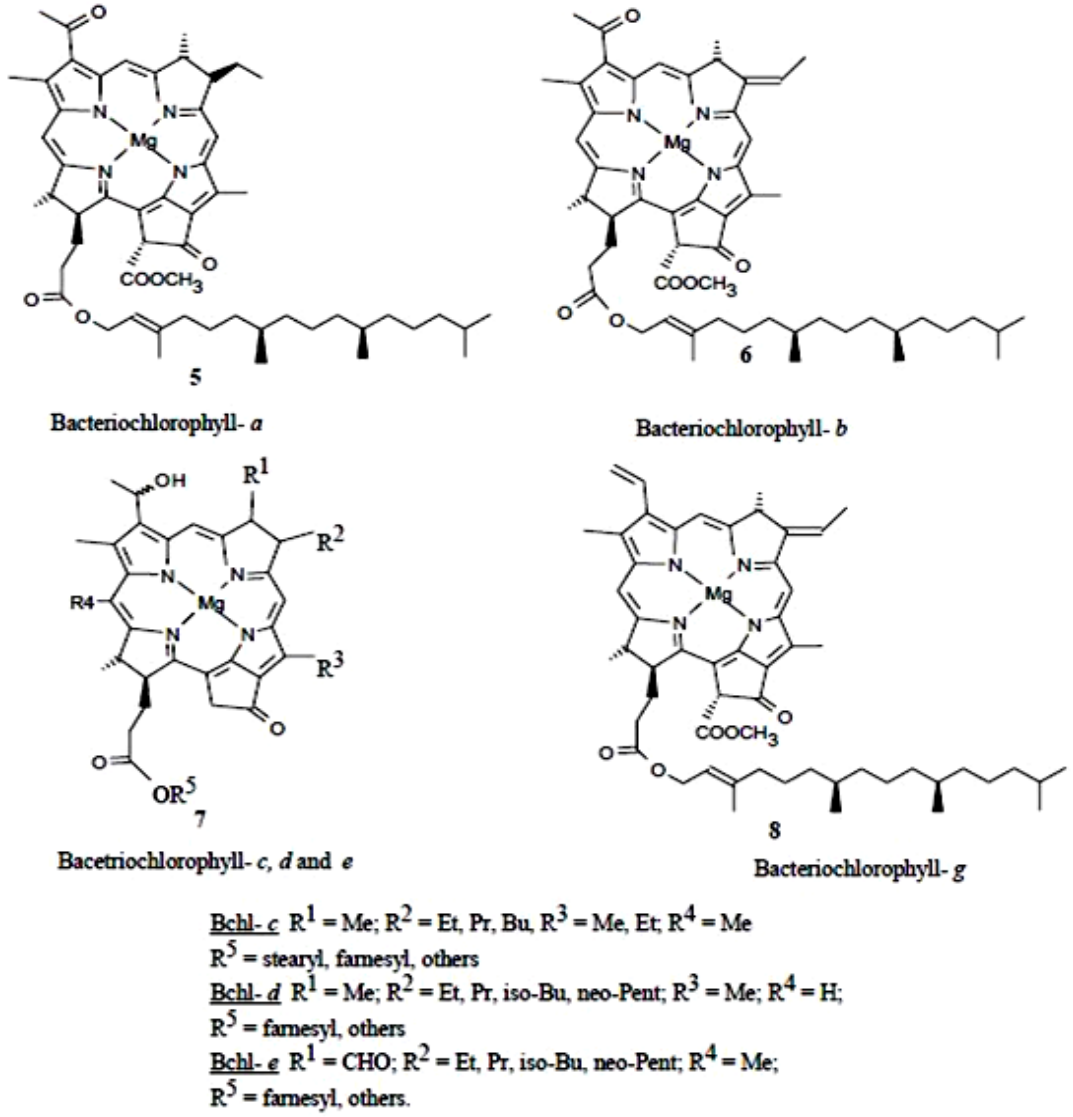
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Yeşil fotosentetik bakterilerdeki klorozom olarak adlandırılan birimler çok düşük ışık altında dahi ışık absorplayabilen özel organizmalardır (Şekil 2.1.a). Bu oldukça verimli ışık absorplayan birimler, su yüzeyinden 50 m derinlikte dahi ışık absorplayarak hidrojen üretimi için gerekli olan bir mekanizmayı tetikler ve buradaki organizmaların yaşamasını mümkün kılar. Şekil 2.1a’da gösterilen yeşil renkli çubuk yapılar, yaklaşık 10 nm çapında ve 400-600 nm uzunluğunda bakterioklorofil-*c* moleküllerinden oluşmuş kendiliğinden organize olmuş yapılardır. Bunlar fotosentezin başlangıç noktası olarak kabul edilen, ışığın absorblandığı birimlerdir. Bunların ana görevi ışığı soğurmak ve soğrulan enerjiyi bir tepkime merkezine aktarmaktır. Klorozom sisteminde bu çubuk yapılar lipidlerden oluşan hidrofobik bir tabaka ile çevrelenmiştir. Bu lipid tabakası bakterioklorofil-*c* moleküllerinin agregatlar oluşmasında en büyük sebeptir.

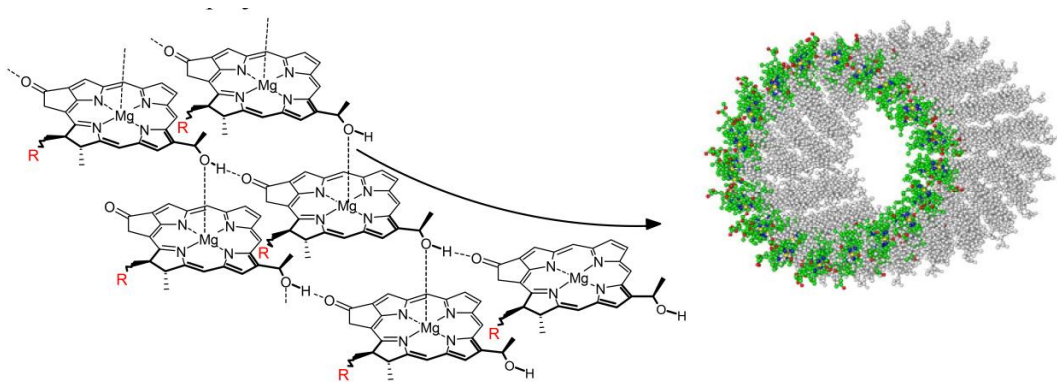


Şekil 2.1. Chlorobiumtepiduma ait bir klorozom modelinin şematik gösterimi [1].

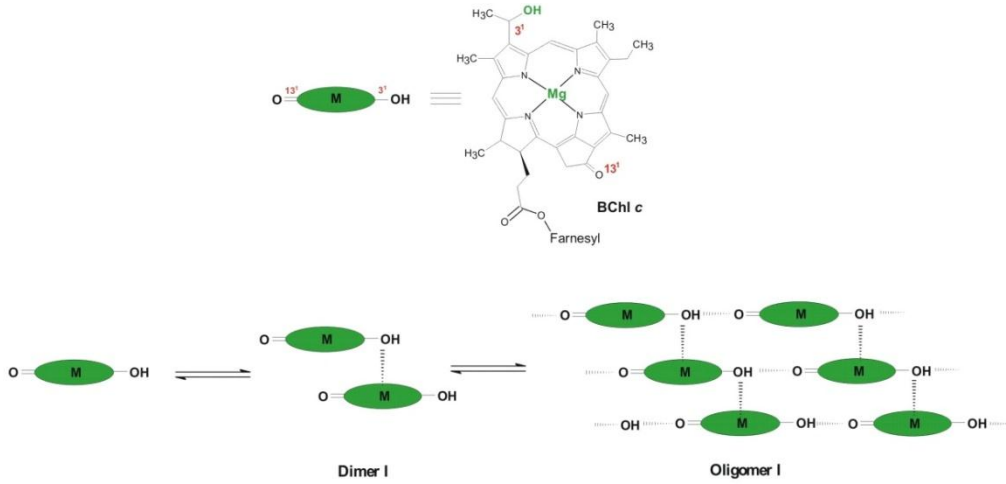
Bakterioklorofil-*c* agregatlarından oluşan kümelenmeler yaklaşık 10 nm çapında ve ortalama 400-600 nm uzunluğundaki çubuk yapılardır. Yeşil kükürt bakterilerinde bulunan bakterioklorofiller, *a*, *c*, *d* veya *etür*bakterioklorofil’ler olup (Şekil 2.2) bunların ana görevi ışığı soğurmak ve soğrulan enerjiyi bir tepkime merkezine aktarmaktır.



Şekil 2.2. Bakterioklorofil-*a, b, c, d, e* ve *g*'nin kimyasal yapıları [2].



Şekil 2.3’de doğal bakterioklorofil yapıları için Holzwarth ve Schaffner tarafından önerilen, çubuk şeklindeki yapılanma için gerekli non-kovalent etkileşim modeli (sol taraf) gösterilmektedir [1-4]. Bunlar 5-10 nm çaplı nano yapılanmalardır (sağ taraf). Holzwarth ve Schaffner’e göre, merkez atomu magnezyumun beşinci koordinasyonunun boş olması, 3¹ ve 13¹pozisyonlarında oksijen gruplarının varlığı böylesi bir yapılanmanın ana sebepleri arasında gösterilmektedir (Şekil 2.4). Çözelti ortamında yapılan spektroskopik çalışmalarda ise ortam şartlarına bağlı olarak (çözgen, sıcaklık vb.) ve/veya farklı fonksiyonel gruplar varlığında değişik türde yapılanmaların gözlenmesi de mümkündür (Şekil 2.5).



Şekil 2.4. Doğal klorofil türevi için muhtemel Dimer ve Oligomer agregat oluşumları [4].

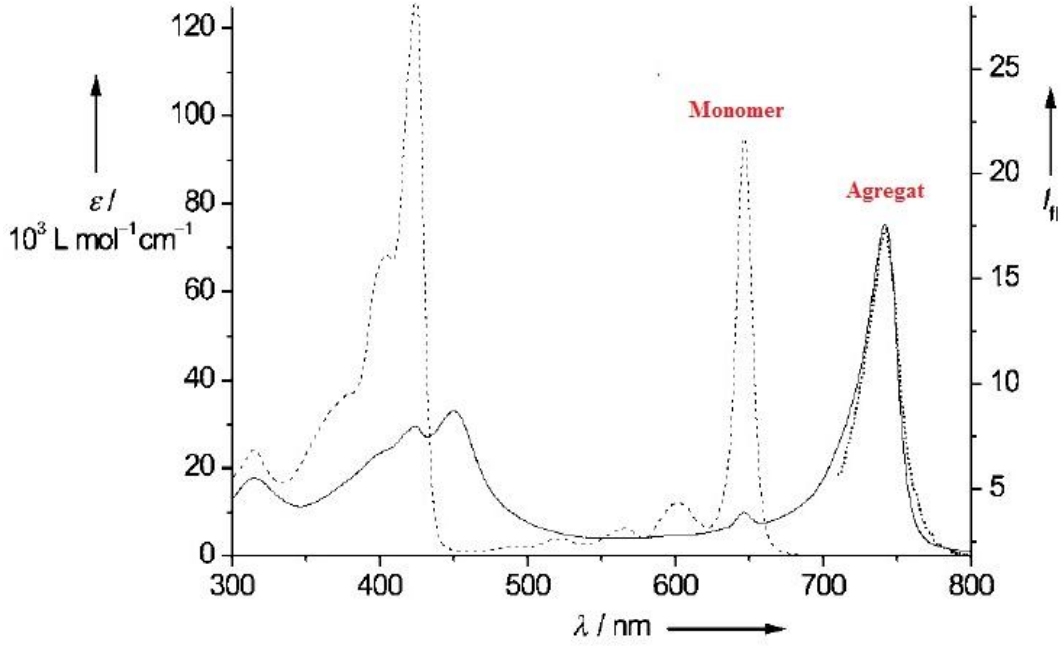
2.1. SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALAR

Spektroskopik çalışmalar, klorofil türevi malzemelerin agregasyon (self-assembly) özellikleri hakkında oldukça yararlı bilgiler vermektedir. Özellikle UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi farklı ortam şartlarında elde edilen farklı formasyonlarda ki agregat yapılarının tespitinde tercih edilen ve sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu tür çalışmalarda molekülün hidrojen bağı yapabilme kabiliyeti, konsantrasyonu, kullanılan çözgenin türü (polar/apolar), sıcaklık ve pH gibi parametreler çok büyük önem arz etmektedir.

En basit ifadeyle agregasyon terimi (bir diğer adıyla self-assembly), düzensiz bir sistemin parçalarının bir araya gelerek organize ve düzenli bir yapıyı oluşturma eğilimi şeklinde tanımlanabilir. Yarı sentetik klorofil türevlerinin tetrahidrofur (THF) gibi polar bir çözügen içerisinde hazırlanan çözeltilerinde büyük oranda monomer özellik göstermesi beklenir. Molekülün aksiyal pozisyonuna yerleşerek agregasyonu tamamiyle engellemesinden dolayı bazı durumlarda ortama çok küçük miktarda piridin ilavesi de yapılabilir. Çözügen ortamının polar'dan apolara doğru değiştirilmesi durumunda ise gözle görülür bir şekilde agregasyon artmaktadır.

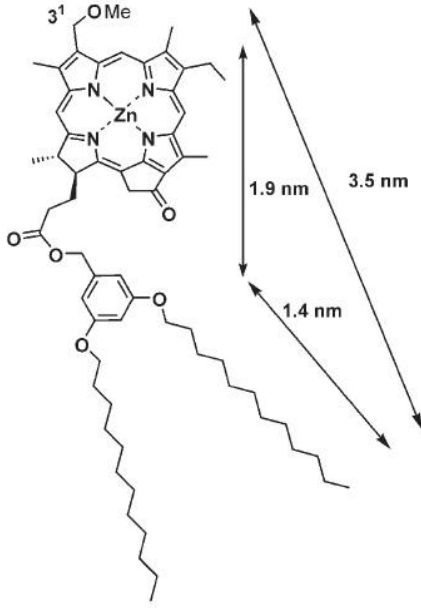
Genel olarak bu tür moleküller çözelti içerisinde *J*-tipi ve *H*-tipi olmak üzere iki tip agregasyon davranışı gösterirler. UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki spektral kaymalardan yararlanarak elde edilen agregasyon türü tespit edilebilir. *J*-tipi agregasyon absorpsiyon bandlarının (monomer absorpsiyonuna göre) daha uzun dalga boyuna kaymasıyla (batokromik veya kırmızıya kayma) anlaşılırken *H*-tipi agregasyonda bandlar daha kısa dalga boyuna kaymaktadır (hipsokromik veya maviye kayma). Çalışmamızda absorpsiyon dalga pikinin daha uzun dalga boylarına kayması birkaç farklı sebepten dolayı özellikle arzu edilmektedir.

Çinko klorofil türevleri polar çözügenler içerisinde monomer özellik gösterirken apolar çözügenler içerisinde yüksek agregasyon eğilimleri göstermektedir. Bir çinko klorofil kompleksine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu Şekil 2.5.'de görülmektedir. %100 THF içerisindeki kompleksin absorpsiyon spektrumunda Q_y bandı yaklaşık 650 nm'de (monomer) gözlenirken *n*-Heptan/THF(%1:99) çözügen sisteminde absorpsiyon maksimumu 750 nm'ye (agregat) kaymıştır (Şekil 2.5) [5].

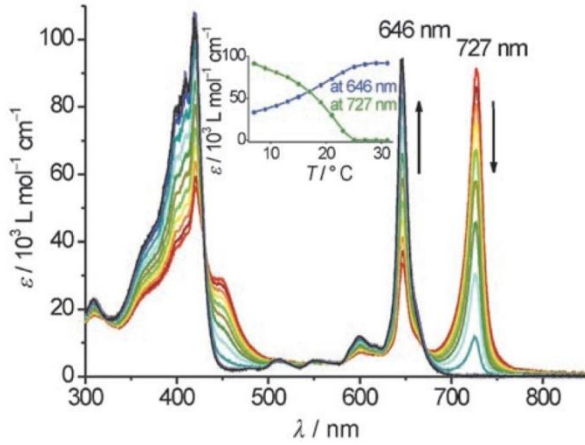


Şekil 2.5 Tipik bir çinko klorofil molekülüne ait THF (%100) ve n-Hekzan/THF (%99:1) içerisindeki monomer ve agregat formlarına ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları. Q_y bandlarındaki belirgin değişim agregat oluşumunun en önemli göstergesidir [5].

Bu tür malzemelerin farklı yüzeyler üzerindeki agregasyon özelliklerinin sağlıklı bir şekilde anlaşılabilmesi için kullanılan çözgen sistemlerinin yanında diğer çevre şartlarına bağlı olarak da agregasyon özelliklerinin nasıl değiştiğinin tespit edilmesi de gerekmektedir. Şekil 2.6'da yine aynı malzemenin sıcaklığa bağlı olarak monomer-agregat dengesinde nasıl değişiklikler gösterdiği açıkça görülebilir. Sıcaklık artışıyla monomer oluşumu (646 nm) artarken agregat oluşumunda azalma gözlenmektedir (727 nm). Bu durum sıcaklığa bağlı olarak tersinir bir şekilde değişmektedir.



(a)

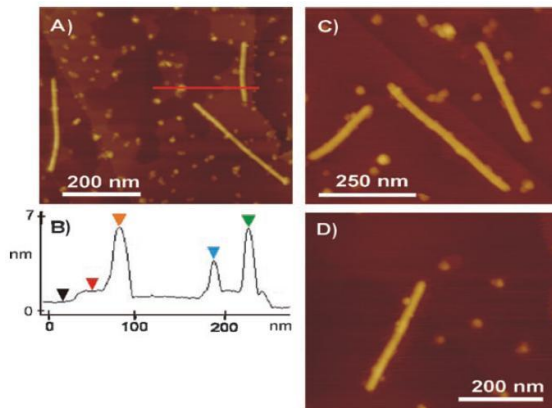


(b)

Şekil 2.6.(a) Yarı-sentetik 3¹-hidroksi ve 3¹-metoksi çinko klorofil yapılarının moleküler boyutları. (b) Bu molekülün sıcaklığa bağımlı olarak alınan UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi. Sıcaklık artışıyla monomer oluşumu (646 nm) artarken agregat oluşumunda azalma gözlenmektedir (727 nm). Bu durum sıcaklığa bağılı olarak tersinir bir şekilde değişmektedir [5].

2.2. YARI SENTETİK ÇİNKO KLOROFİL TÜREVLERİNİN YÜZEY DAVRANIŞLARININ AFM İLE İNCELENMESİ

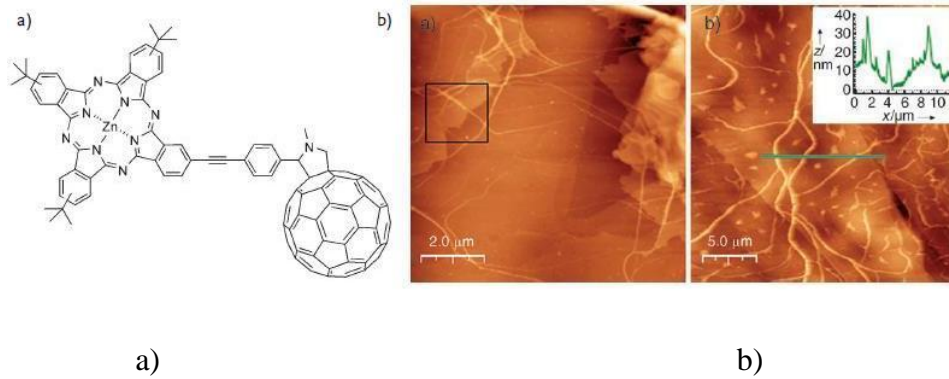
Malzemelerin agregasyon davranışlarının spektroskopik yöntemlerle kesin olarak tespit edilmesiyle, moleküler kabloların hazırlanması daha bilinçli bir şekilde yapılabilir. Malzemelerin uygun şartlardaki çözeltileri hazırlandıktan sonra yine uygun yüzeyler üzerine damlatma (drop-casting) veya döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemleriyle kaplanarak Atomik Kuvvet (Atomic Force Microscopy) veya Taramalı Tünelleme Mikroskoplarıyla (Scanning Tunnelling Microscopy) yüzey davranışları incelenebilir. Şekil 7’de çinko klorofil agregatlarının HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) yüzey üzerindeki AFM görüntüleri görülmektedir [8]. Çubuk formunda elde edilen bu agregatlar için örnekler n-Heptan/THF çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve yüzey üzerine döndürerek kaplama (spin coating) yöntemiyle kaplanmıştır. Ortam şartlarının değiştirilmesi, agregatların yüzeyler üzerindeki organizasyonunda çok etkili olmaktadır. Aynı maddeyle farklı şartlarda yapılan bir çalışmada yüzey organizasyonundaki değişiklikler Şekil 2.7’de açık bir şekilde görülebilir. Bir tek çubuk yapısı yerine yüzeyde çok sayıda ve aynı formdaki çubukların bulunduğu mükemmel organizasyonlar da göze çarpmaktadır.



Şekil 2.7. Çinko klorofil agregatlarının HOPG (Highly Ordered Pyrolytic graphite) yüzey üzerindeki Tapping Mode-AFM görüntüleri. A, C ve D aynı örneğe ait farklı

büyütme oranlarındaki görüntüler. B ise A'da verilen görüntüde kırmızı çizgi ile belirtilen doğrultudaki yükseklik profilini göstermektedir (Çizgi tarama) [6].

Benzer agregasyon özellikleri gösterebilen çinko ftalosiyanın molekülleri ile yapılan çalışmalarda ise HOPG yüzey üzerinde kablo formundan çok fiber özellikler gösteren bir organizasyona rastlanmıştır (Şekil 2.8) [7]. Bu fiber yapıların iletkenliklerinin ölçümü için yapılan çalışmalar bu konuda umut verici sonuçlar doğurmuştur.

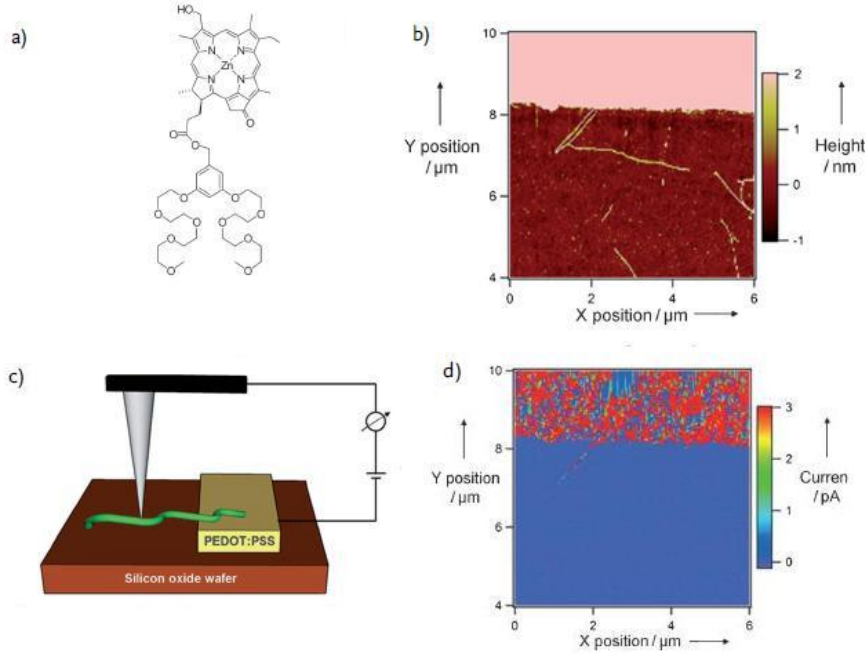


Şekil 2.8. Zn-Pc-C60'ın moleküler yapısı (a), HOPG yüzey üzerindeki AFM topografik görüntüsü (b) [7].

2.2.1. Moleküler Kabloların İletkenlik Ölçümler

Biyo-supramoleküler temelli moleküler kabloların iletkenliği hakkında literatürde çok sayıda çalışma bulunmamakla birlikte mevcut yalnızca bir çalışma büyük dikkat çekmektedir [8]. Bu çalışmada, yalıtkan yüzey olarak seçilen silikon oksit bir yüzeye iletken bir polimer olan poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulphonate) (PEDOT:PSS) yaklaşık 15-20 nm aralığında döndürme ile kaplama yöntemiyle kaplanır ve kaplanan yüzeyde yaklaşık $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ lik bir alan AFM cihazı kullanılarak yüzeyden kazıma yöntemiyle kazınır. Daha sonra moleküler kabloların bulunduğu çözeltiden yaklaşık 100 μl bu yüzey üzerine döndürme yöntemi ile kaplanır[9]. Yapılan ölçümlerde moleküler kabloların iletkenliklerinin

pA mertebesinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.9). 2012 yılında Sengupta ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışma bir ilk özelliğini taşımaktadır.



Şekil 2.9 a) Çalışmada kullanılan çinko klorofil türevinin moleküler yapısı. b) silikon oksit yüzeyde ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) gözlenen klorofil nano-kablonun pembe renkle gösterilen PEDOT:PSS ile kontak yaptığını gösteren morfolojik görüntüsü. c) İletken atomik kuvvet mikroskopunun(C-AFM) şematik görünümü ve düzeneğin çalışma prensibinin gösterimi. Siyah olarak gösterilmiş manivelanın ucu, yeşil olarak gösterilen ise nano-kablonun üstüne getirilir. d) elektriksel iletkenliği ölçülen bir nano-kablonun morfolojik görüntüsü ve iletkenlik skalası [8].

2.3. TEZİN AMACI

Bu tez çalışmasında, kendiliğinden organize olabilecek supramoleküler yapıların farklı yüzeyler üzerindeki organizasyon davranışlarının ve fiziksel özelliklerinin uygun spektroskopik ve mikroskopik metotlarla (AFM, STM vb.) incelenmesi hedeflenmiştir. Oldukça yeni olan bu çalışma konusunun ve bu sayede elde edilecek yeni ürünlerin başta nano-elektronik olmak üzere yaygın bir kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.

2.4. TEZİN ÖNEMİ

Organik moleküllerin farklı yüzeyler üzerinde organize olduğu yüksek düzene sahip supramoleküler yapıların hazırlanması, gün geçtikçe büyüyen supramoleküler elektronğin anahtar konularından bir tanesidir. Işık absorblayabilen π -konjüge sistemlerin self-agregasyonuna dayalı bu tür yapılanmalar, moleküler sistemlere dayalı yeni cihazların/sistemlerin hazırlanmasında çok büyük umutlar vaat etmektedir. Çubuk veya kablo formunda elde edilebilecek agregatların iletken/yarı-iletken özellikler göstermesi durumunda ise bu tip malzemelerin gelecekteki nano-elektronik sistemlerde ne derecede büyük bir önem arz edeceği ve yaygın bir kullanım alanı bulacağı açıktır. Bu davranışları gösterebilecek yapıların sentezi ve farklı yüzeyler üzerindeki organizasyon davranışlarının incelenmesi bu bağlamda çok büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışma, TÜBİTAK ve Bilim Teknoloji Yüksek Kurulunun belirlediği Vizyon 2023 belgesinde ülke öncelikleri arasında belirtilen, nano-biyoteknoloji ve nano-elektronik alanında gereksinim duyulan malzemelerin daha kontrollü ve maliyeti düşük yöntemlerle sentezlenmesi bakımından bilimsel kaynak oluşturabileceği düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Sentez ve spektroskopik çalışmalar için uygun saflıktaki çözenler tercih edilmiş olup malzemeler Fluka, Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Ticari firmalardan satın alınan tüm kimyasallar alındığı şekliyle kullanılmış, havaya hassas olan malzemeler ise azot atmosferinde muhafaza edilmiştir. 2,4,6-trimetilpridin (collidine) Fluka firmasından, aktive edilmiş toz formundaki moleküler elekler (4 Å), trietilamin (% 99) ve OsO₄ Sigma-Aldrich

firmasından, NaIO₄ (% 99), NH₄Cl (% 99), NaBH₃CN (% 95) ve çinko asetat dihidrat (% 98) Acros firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Substratlar

Mika, HOPG ve oksit silikon (p-tipi) türündeki yüzeyler moleküler kablo formlarının yüzey davranışlarının incelenmesi için seçilmiştir. Bu yüzeylerin en belirgin farklılıkları yüzeylerin hidrofobik veya hidrofilik özelliklerde olmasıdır. Bu durum kablo yapılarının davranışlarını da büyük ölçüde etkilemektedir.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

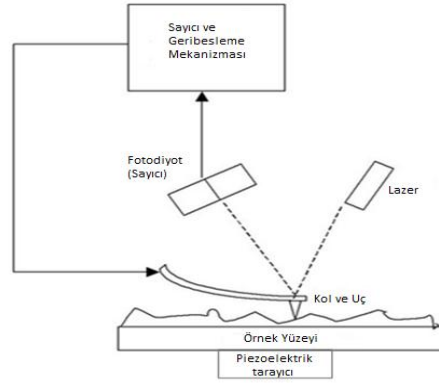
3.1.3.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Moleküler kabloların uzunluklarını ve çaplarını belirlemek amacıyla Park Systems marka, XE-100E model AFM cihazı kullanılmış ve non-contact moda ölçümler alınarak moleküler kabloların görüntüsü elde edilmiştir. Kabloların iletkenliği yine aynı cihazda iletken bir uç (Tip) kullanılarak ölçülmüştür. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile moleküller arasındaki organizasyonlar detaylı bir şekilde görüntülenmeye çalışılmıştır.

AFM, çözünürlüğü çok yüksek bir kuvvet mikroskobudur. Esnek bir kol ve buna bağlı sivri bir uçtan oluşur. Manivelaya bağlı uç, film yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile film yüzeyi arasında oluşan etkileşim kuvvetleri Hooke kanunu uyarınca kol ve ona bağlı ucun hareketine yol açar. Genellikle koldaki hareketlilik, kolun bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür. Yüzey taraması non-contact, contact ve Tapping modlarından birisiyle yürütülerek taranan yüzeyin topografik görüntüsü çıkarılır (Şekil 3.1)

Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve

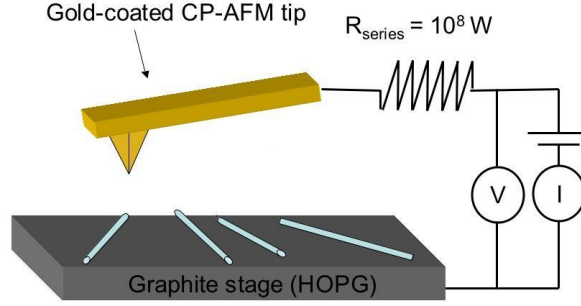
mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üç-ayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grubu kullanarak x,y doğrultusunda taranır. Açığa çıkan $z = f(x,y)$ haritası yüzeyin topoğrafyasını temsil eder [12-13].



Şekil 3.1. AFM'nin çalışma mekanizması [12].

3.1.3.2. C-AFM

Morfolojik olarak görüntüsü normal atomik kuvvet mikroskobu ile aynı olan bu modda, genellikle altın ile kaplanmış bir tip kullanılır. Tip tarama yaptığı yüzeye bir akım uygular ve yüzeyden geçen akım taranan bölgenin iletken kısmının iletkenliği ile ilgili yeni bir morfolojik görüntü verir. Bu yöntem yüzey üzerinde oluşan bir birinden bağımsız moleküler iletken AFM tip arasındaki elektriksel geçişi hakkında bilgi verir (Şekil 3.2).

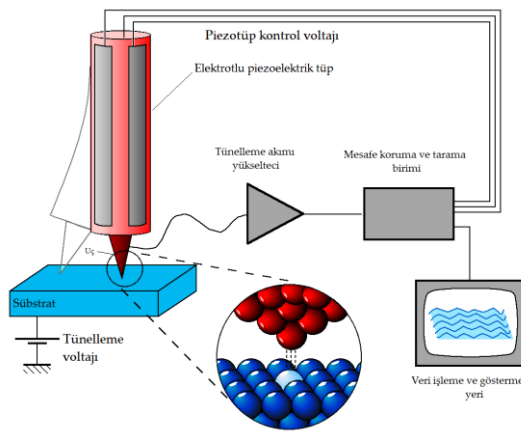


Şekil 3.2. İletken atomik kuvvet mikroskobunun(C-AFM) kullanıldığı çalışma düzenine ait genel gösterim [13].

3.1.3.3. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

Kuantum mekaniğinde sıklıkla kullanılan tünelleme kavramı en basit haliyle şu şekilde açıklanabilir; normalde bir parçacık potansiyeli yüksek bir engeli aşamaz (mesela top duvarın içinden geçemez), ancak kuantum fiziğinde bu durum mümkündür. İşte bu geçebilme özelliği tünelleme olarak adlandırılıyor. İki iletken birbirine çok yakın bir şekilde konumlandırılırsa aralarında bir akım geçişi olur. Yani sivri uç ve yüzey arasında bir akım geçişini bu özellik sayesinde gözlemlenebilir. Sivri uç platin-iridyum alaşımı olan bir malzemedir. Sivri bir tünelleme etkisinin gözlemlendiği mesafeye kadar indirilir ve tünelleme sağlanınca sivri uçla yüzey taranır (Şekil 3.3). Uçun yüzeye olan uzaklığının, konuma göre fonksiyonu çizilirse topografik (morfolojik) bir görüntü elde edilir. Uç ile yüzey arası mesafe, aralarına voltaj uygulandığı zaman oluşan elektrik tünelleme akımı sayesinde ölçülür. Sabit akımda uç ile yüzey arası mesafe sabittir. Bu ise geribildirim sistemi sayesinde sağlanır. Sabit yükseklikte ise geribildirim mekanizması yoktur. Sivri uç ilk başta belirlenen yükseklikte bütün yüzeyi tarar ve tünelleme akımını ölçer. Akımdaki değişime göre yüzeyin topografik görüntüsü çıkarılır. Akımın azalması durumunda uç ile yüzey arasındaki mesafe artmıştır ve bu durumda yüzeyin bu kısmının çukur olduğu anlaşılır. Benzer şekilde, akımın arttığı yerde de yükseltmeler olduğu kolaylıkla anlaşılabilir. Sabit yükseklikte ise sivri uç'un yüksek bir bölgeye gelmesi durumunda

yüzeyin zedelenmesi gibi bir risk doğabilir. Fakat sabit yükseklikte elde edilen görüntülerin çözünürlüğü yüksektir ve daha hızlıdır. Bu nedenle yüzey öncelikle sabit akım modunda tarandıktan sonra bir de sabit mesafe modunda taranırsa daha güzel görüntüler elde edilebilir. Öncelikle sabit akımla taranmasının nedeni sivri ucun yüzeye zarar vermesini engellemektir. Sabit akımla tarandıktan sonra uç ile yüzey arasındaki mesafe yüzeye zarar vermeyecek şekilde ayarlanabilir.

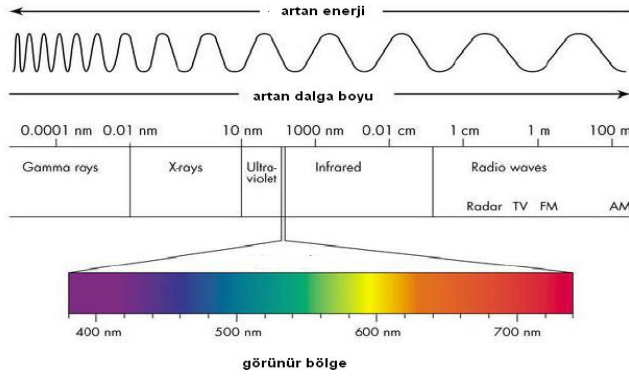


Şekil 3.3. Taramalı Tünelleme Mikroskopunun Şematik Gösterimi.

3.1.3.4. UV-Visible spektrofotometresi

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Elektromanyetik ışım, uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımın en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infrared ışınlarıdır. Elektromanyetik ışım, hem dalga hem tanecik özelliğine sahiptir. Bir metal yüzeyinden ışım ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışım enerjisinin bir madde tarafından absorpsiyonu (soğurulması) ve emisyonu (yayılması) olayları ışımın tanecik özelliği (foton) ile açıklanır. Işımanın absorpsiyonu ve emisyonu (yayılması): Kuantum kuramına göre atomlar, ancak

elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgili atomik spektrumlar belirlenmiştir. Atomlar, elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzeye) uyarılmış düzeye geçerler. Bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun absorpsiyon spektrumları da belirlenmiştir. Elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeye geçmiş olan atomlar, temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge (Şekil 3.4) sınırları içinde ışıma enerjisi yayırlar (emisyon).



Şekil 3.4. Elektromanyetik spektrum ve görünür bölge spektrumu.

Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinde, çözelti içindeki madde miktarını çözülden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılırlar (Şekil 3.5).

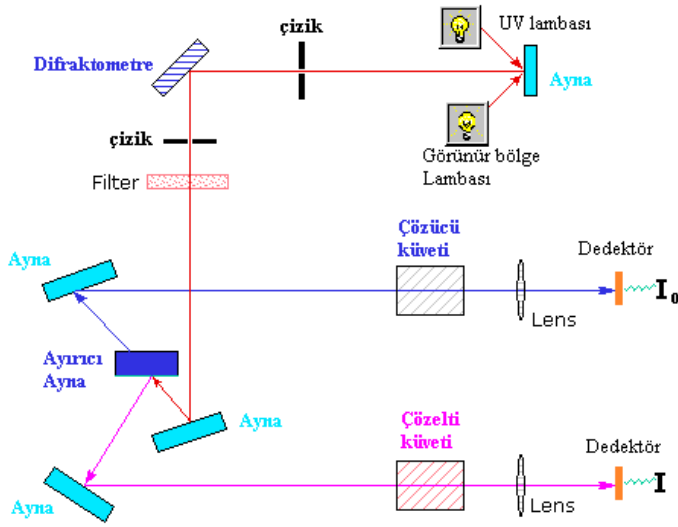


Şekil 3.5 UV-Vis Spektrofotometre cihazı.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör) ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür. Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrede ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir. UV-görünür bölgede D₂, W, H₂, Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Dalga boyu seçicileri (monokromatörler), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır. Spektrofotometrelerde dedektör, maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan

düzenektir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır; fotovoltaik dedektörler, fototüp ve fotoçoğaltıcı tüp. UV-Vis Spektrofotometreler tek veya çift ışık yoluna sahip olabilirler. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde (Şekil 3.6), tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve çözücünden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz. Örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır. Spektrofotometre ile bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyunu kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Bunun için, maddenin 1 molar çözeltisinin çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür. Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, Lambert-Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) değerinin bilindiği durumlarda, Lambert-Beer eşitliğinin analizde doğrudan kullanılması da mümkündür.

$$\text{Absorbans (A)} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (3.1)$$



Şekil 3.6 Çift yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi.

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi çalışmaları Analytik Jena marka, Specord 210 Plus model UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. Kullanılan cihazımız çift ışık yollu ve 190-1100 nm dalga boyu aralığında çalışan bir cihazdır. Klasik spektrofotometre cihazlarında olduğu gibi sadece sıvı çözeltilerde değil aynı zamanda katı örneklerin (cam, folyo vb.) geçirgenlik özellikleri ve film kalınlıkları tespit edilebilir. Sıvı çözeltilerde küvetler kullanılırken katı örneklerde reflektans ve geçirgenliği ölçmek için 11-60° değişen açı aralığına sahip reflektans aparatı ile katı örnekleri tutucu ayrı bir aparat kullanılmaktadır.

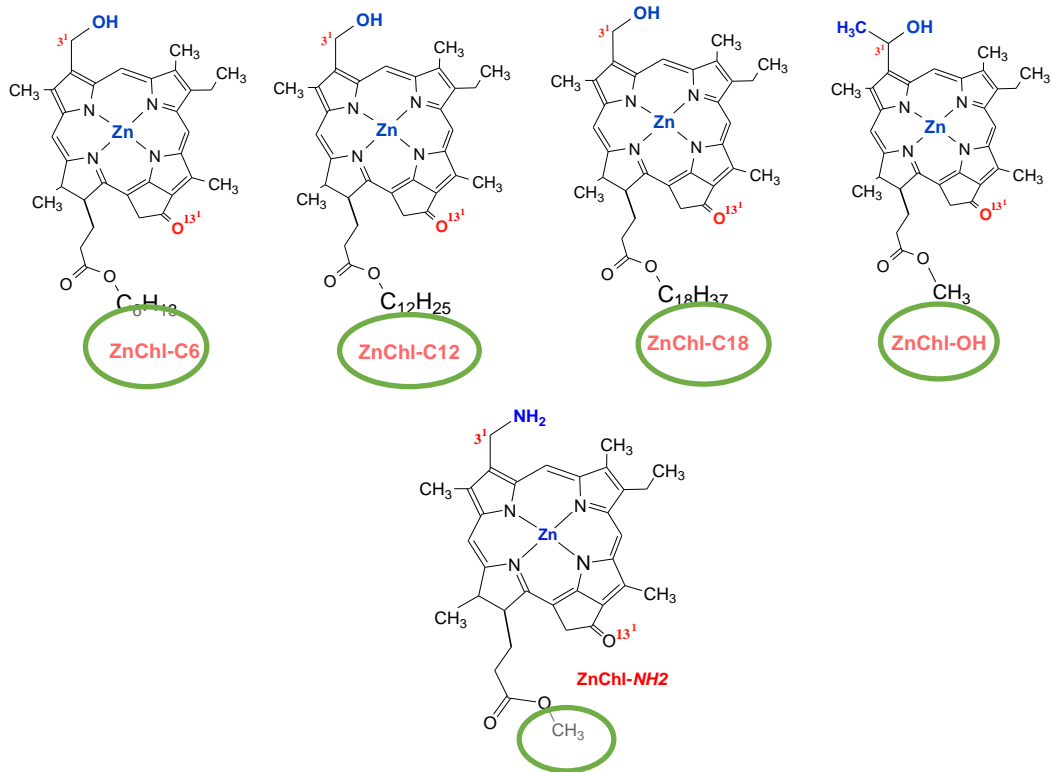
3.1.3.5. Termal Buharlaştırma Sistemi

Moleküler kabloların iletkenliğinin ölçülmesi çalışmalarında oksit silikon tabakasının bir kenarına gerekli kalınlıkta altının (Au) kaplanması için Termal Evaporator Buharlaştırma Sistemi'nden yararlanılmıştır. Bu amaçla, MiDAS Thermal Evaporator PVD/3T cihazı kullanılarak oksit silikon yüzeyin bir köşesine yaklaşık 20-30 nm kalınlığında altın kaplanmıştır.

3.2. YÖNTEM

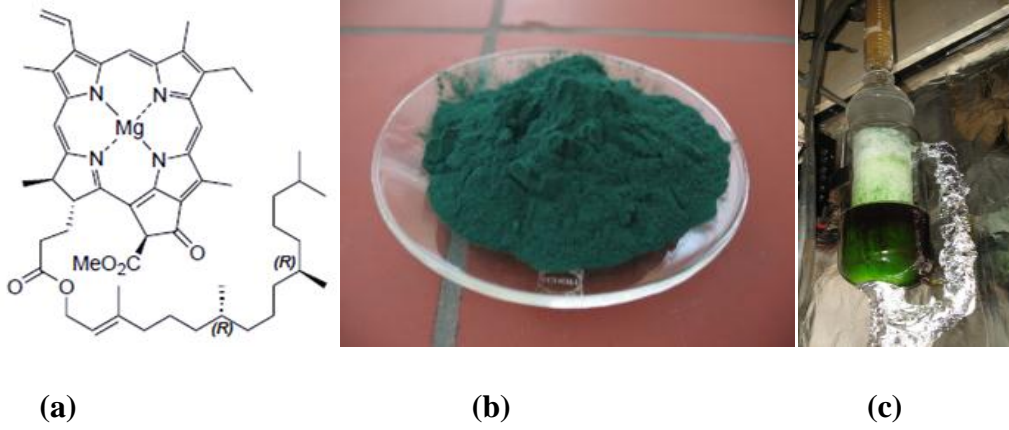
3.2.1. Yarı-Sentetik Klorofil Türevlerinin Sentezi

Bu çalışmada kullanılan klorofil türevlerinin bir kısmı işbirliği projesi kapsamında Varşova Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Daniel T. Gryko grubunca sentezlenmiş ve uygulama çalışmaları için tarafımıza gönderilmiştir (Şekil 3.7) Bu moleküllerden farklı olarak yine bu tez çalışması kapsamında 3¹-pozisyonunda amino grubu içeren klorofil türevleri de tarafımızca sentezlenmiş ve yüzey davranışları incelenmiştir (Şekil 3.7).

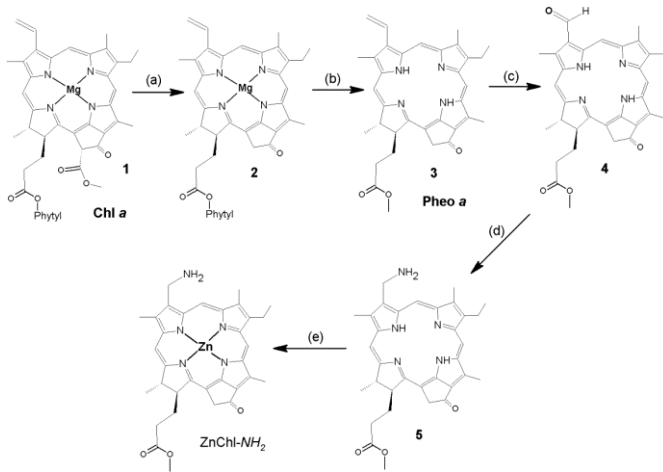


Şekil 3.7. Tez çalışmasında kullanılan yarı-sentetik klorofil türevlerinin moleküler yapıları. ZnChl-C6, ZnChl-C18, ZnChl-C12 ve ZnChl-OH Varşova Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Daniel T. Gryko grubunca sentezlenmiş ve uygulama çalışmaları için tarafımıza gönderilmiştir. ZnChl-NH₂ molekülü ise tarafımızca sentezlenmiştir.

Yarı sentetik klorofil yapılarının sentezine bir siyanobakteri türü olan *Spirulina Maxima* yosunlardan klorofil *a*'nın ekstraksiyonu ile başlanır. Klorofil *a*'nın 1 mg'ı 120 euro'ya satılırken kurutulmuş *Spirulina Maximayosunlar* kilogram miktarlarda ve uygun fiyatlarla satın alınabilmektedir (Şekil 3.9).



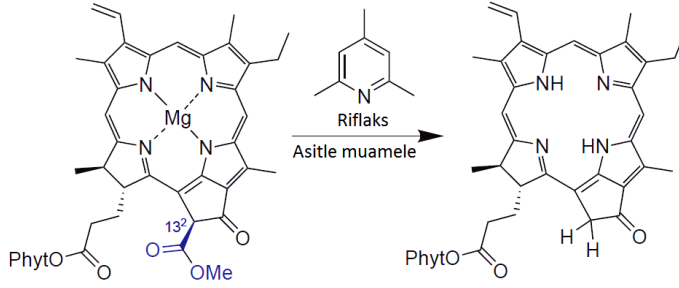
Şekil 3.8. (a) Klorofil *a*'nın kimyasal yapısı, (b) Sprey yöntemiyle kurutulmuş siyanobakteri, *SpirulinaMaximayosun*, (c) Deney esnasında soxhlet ekstraksiyon cihazıyla yapılan özütleme işlemi.



Şekil 3.9. Yarı sentetik çinko amino klorofil türevinin(ZnChl-NH₂) sentezi: (a) 2, 4, 6-trimetil piridin, reflaks, 6 saat; (b) %20 H₂SO₄, MeOH, oda sıcaklığı, 12 saat; (c) OsO₄, NaIO₄, AcOH, THF/H₂O, oda sıcaklığı, 1 gece; (d) NH₄Cl, trietilamin,

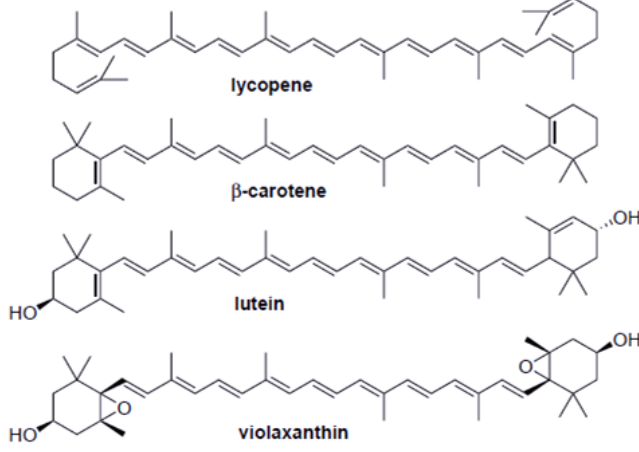
MeOH/CH₂Cl₂, NaBH₃CN, moleküler elek 4 Å (e) Zn(OAc)₂, MeOH, THF, oda sıcaklığı, 1 gece. [5]

Metil 13²-dimetoksikarbonil pheophorbidea (Pheoa) (3):

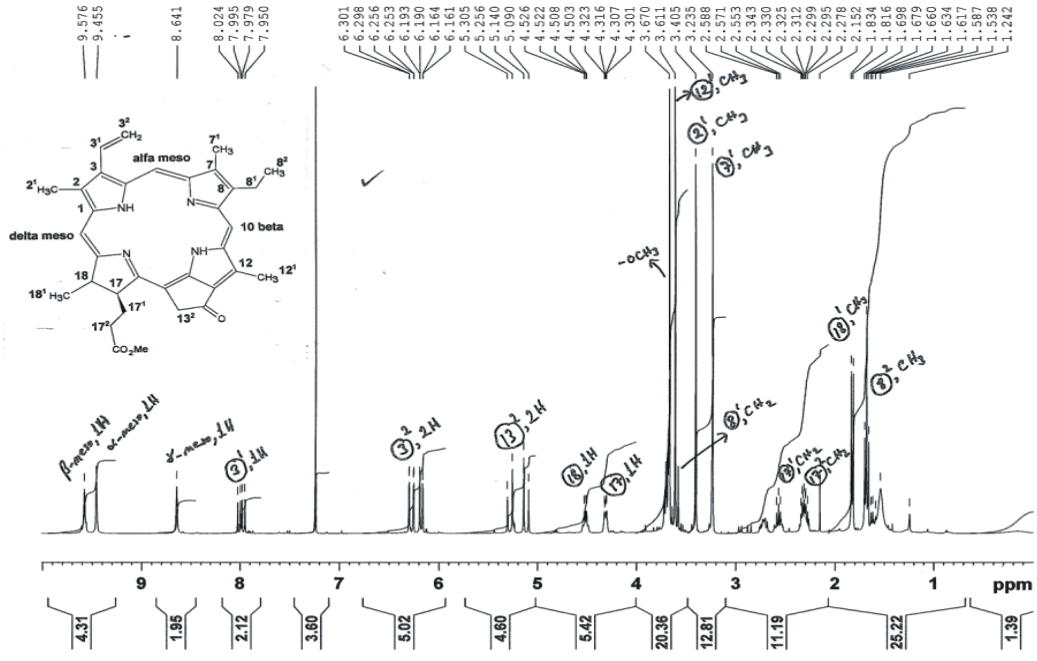


Pheoa, literatürde belirtilen yöntemlere göre *Spirulina Maximayosun*lardan izole edilen Klorofil a (Chla)'nın modifiye edilmesiyle elde edilmiştir [6, 9, 10]. Yaklaşık 500 g kuru yosun, inert atmosferde 1.5–2 L aseton içerisinde mekanik karıştırıcı kullanılarak üç gün boyunca reflaks edilmiştir. Yeşil reklı filtratevapore edilmiş ve geriye kalan koyu yeşil renklı yağımısı kalıntı 150 ml 2, 4, 6-trimetilpridin (collidine) ile 5-6 saat boyunca reflaks edilmiştir. 2, 4, 6-trimetil piridin'in yüksek vakum altında uzaklaştırılmasından sonra kalıntı yaklaşık 150 ml metanol içerisinde çözülmüş ve 100 ml %20'lik sülfürik asit ile etkileşime sokulmuştur. Çözeltinin oda sıcaklığında bir gece karıştırılmasından sonra dikkatli bir şekilde doygun NaHCO₃ ilave edilerek sulu fazın pH'ı 6-7'ye ayarlanır. Ürün birkaç defa dietil eter ile ekstrakte edilir, organik fazlar birleştirilir, su ile yıkanır ve Na₂SO₄ ile kurutularak filtre edilir. Çözgenin tamamı rotary evaporatör ile uzaklaştırılır. Bu sayede magnezyum ile verimli bir agregat oluşumunu engelleyen 13²-pozisyonundaki ester giderilmiş olur. Ham ürün, silika jel kolon ve n-hekzan'ın kullanıldığı kolon kromatografisi ile öncelikle karotenoidlerden ve bitki yağlarından arındırılır. Daha sonra çözgen olarak dietil eter kullanılarak istenen Pheoa elde edilir [5]. 500 g yosundan çıkılarak yaklaşık olarak 2 g Pheoa elde edilmiştir. Son ürün, NMR,

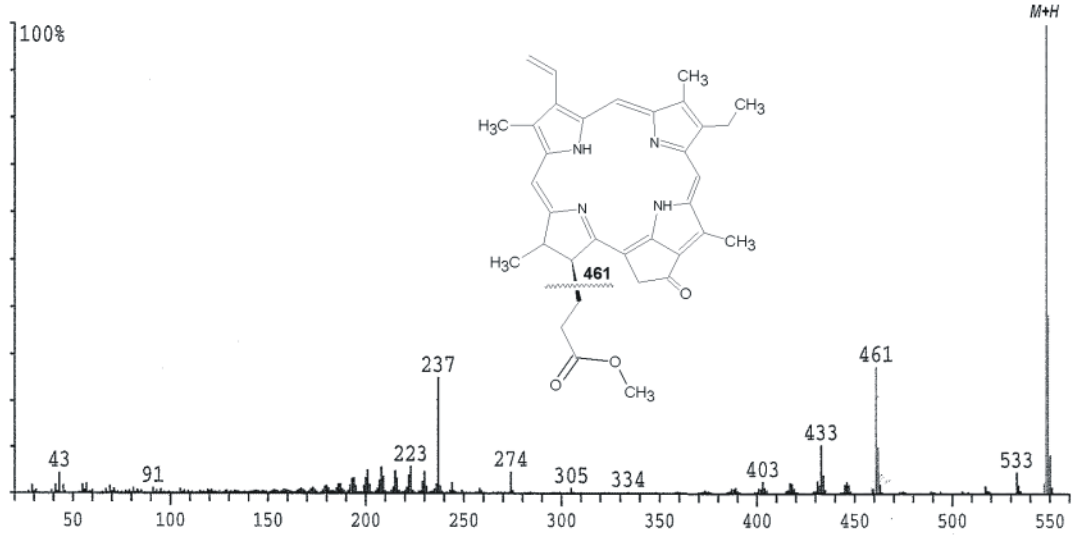
UV/Vis ve kütle spektroskopileri ile karakterize edilmiştir [6, 10]. MS (ESI): m/z $C_{34}H_{36}N_4O_3$ için hesaplanan $[M+H]^+$: 548.



Şekil 3.10. Kolon kromatografisi ile ortamdan uzaklaştırılan karotenoid türevleri.



Şekil 3.11. Pheoa (3)'e ait 1H -NMR spektrumu.

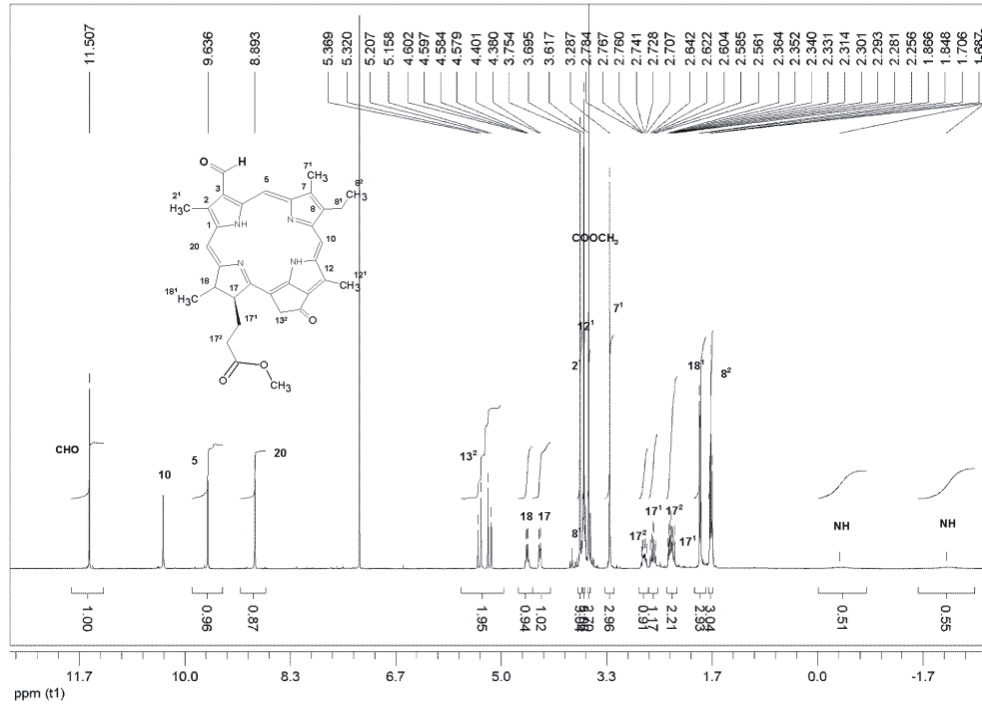


Şekil 3.12. Pheoa (3)'e ait kütle spektrumu.

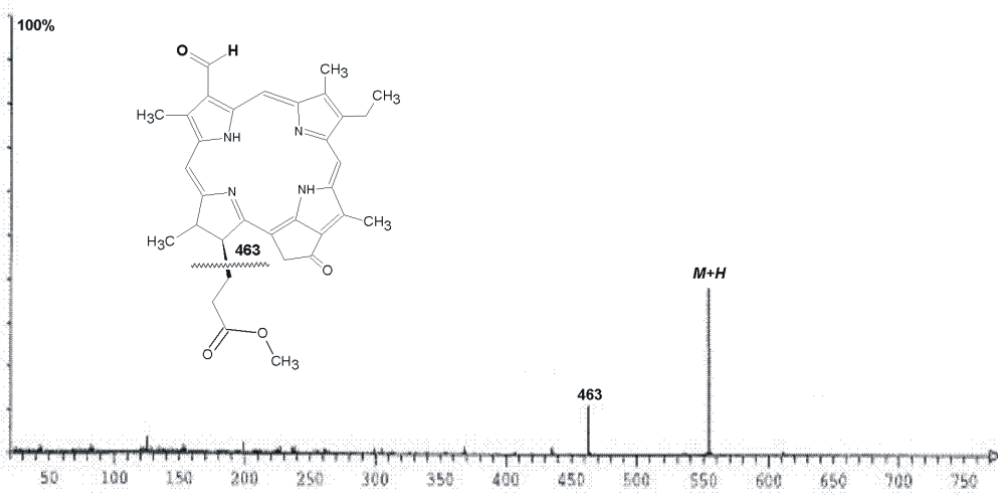
Metil 3-devinil-3-formil-13²-dimetoksikarbonilpheophorbide a (Metil piropheophorbided) (4):

Metil piropheophorbided literatürde verilen prosedüre göre hazırlanmıştır [15, 16]. 1.0 g Pheoa ve 20 mg OsO₄ 200 ml kuru THF içerisinde çözülür. 2.4 g NaIO₄, 15 ml H₂O ve 1 ml asetik asit karışımı bir şırınga pompası yardımıyla dakikada 1 ml olacak şekilde ortama ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Reaksiyon boyunca ara ürünler ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı su içerisine dökülür, kloroform ile ekstrakte edilip Na₂SO₄ ile kurutulur, süzülür ve organik çözügen rotary evaporatörde vakum altında uzaklaştırılır. Kalıntının %15 aseton-CCl₄ çözücü ortamında silika jel ile kolon kromatografisi yapılmasıyla metil pyropheophorbided elde edilir. 0.68 g (% 68 verim), m.p. 174-176 °C. UV (CH₂Cl₂) λ_{max}: 695 (0.52), 634 (0.052), 551 (0.092), 519 (0.077), 425 (0.638), 386 (0.567). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δppm: 11.51 (s, 1H, CHO), 10.30 (s, 1H, CH-5), 9.63 (s, 1H, CH-10), 8.89 (s, 1H, CH-20), 5.36, 5.16 (d, 1H + 1H, J= 20 Hz, 13²-CH₂), 4.59 (dq, 1H, J= 2 Hz, CH-18), 4.40 (dt, 1H, J= 8.4 Hz, CH-17), 3.72 (q, 2H, J= 8 Hz, CH₂-8¹), 3.75 (s, 3H, CH₃-2¹), 3.69 (s, 3H,

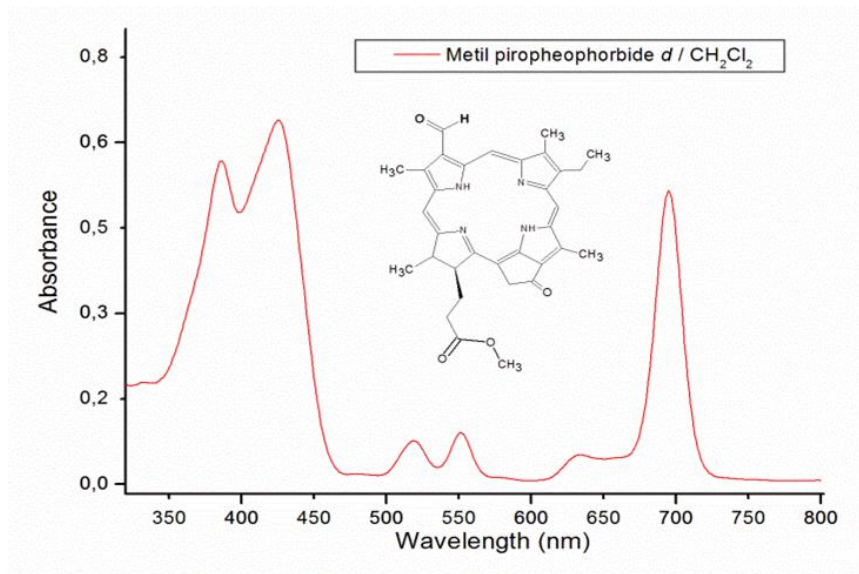
CH₃-12¹), 3.62 (s, 3H, COOCH₃), 3.29 (s, 3H, CH₃-7¹), 2.78-6.70, 2.62-2.56, 2.36-2.26 (m, 1H + 1H + 2H, 17-CH₂CH₂), 1.86 (d, *J*= 7.2 Hz, CH₃-18¹), 1.69 (t, *J*= 7.6 Hz, CH₃-8²), -0.37, -2.07 (br, 1H + 1H, NH). MS (ED): *m/z* C₃₃H₃₄N₄O₄ için hesaplanan [M+H]⁺: 551.



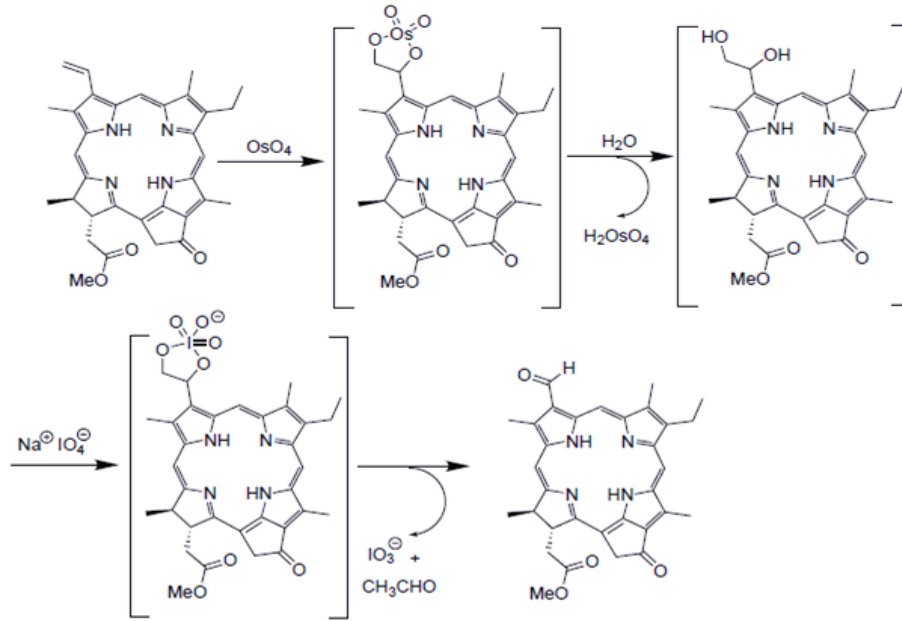
Şekil 3.13. Metil piropheophorbided (4)'e ait ¹H-NMR spektrumu [15].



Şekil 3.14. Metil pirophorbided (4)'e ait kütle spektrumu [15].



Şekil 3.15. Metil pirophorbided (4)'e ait absorpsiyon spektrumu [15].

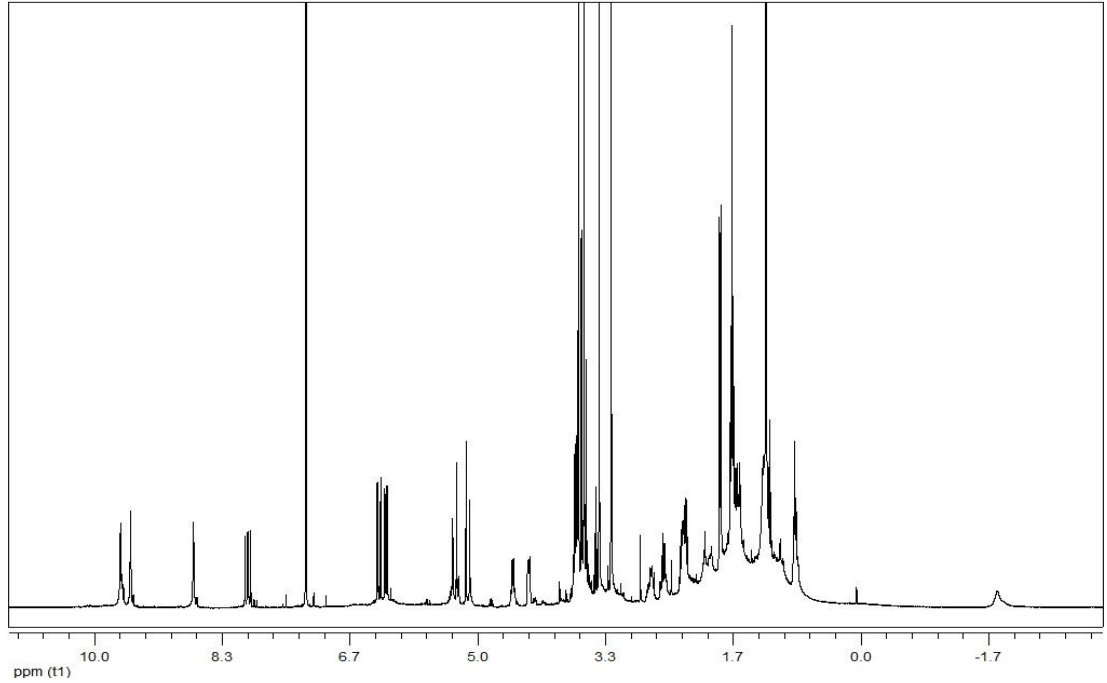


Şekil 3.16. 3-vinil grubunun oksidatif parçalanması için genel reaksiyon şeması. OsO_4 oldukça pahalı ve toksik bir malzemedir. NaIO_4 ise OsO_4 'ün rejenerasyonu için kullanılmıştır [16].

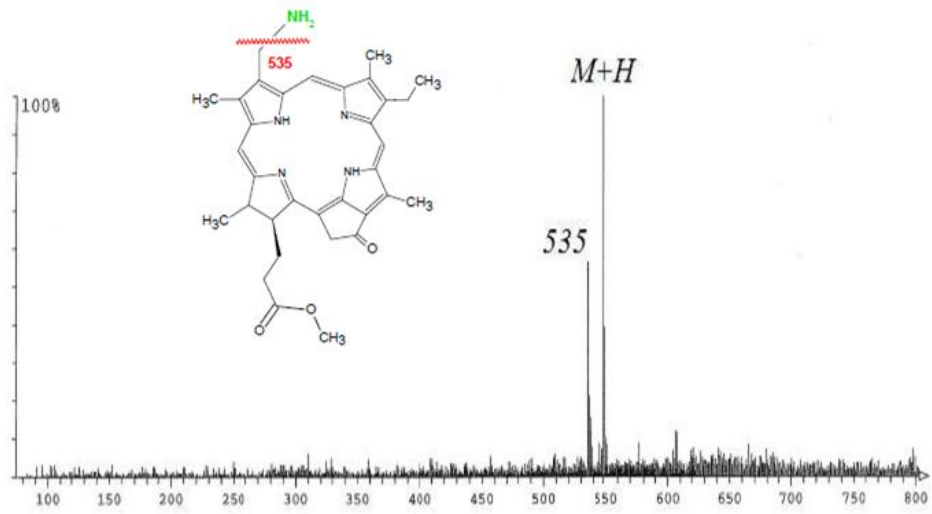
3.2.1.1. Metil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil Pheophorbidea (5) Sentezi

Metalsiz amino klorofiller literatürde verilen yöntemle hazırlanmıştır [9]. NH_4Cl (0.6781 g, 12.68 mmol) ve trietilamin (1.1837 ml, 8.49 mmol) 20 ml MeOH içerisinde karıştırılır. Daha sonra inert atmosfer ve indirgenmiş ışık altında sırasıyla yaklaşık 50 mg moleküler elek (4 \AA) ile metil pyropheophorbided (69.8 mg, 0.1267 mmol) ve NaBH_3CN (0.1677 mg, 2.54 mmol)'ın 10 ml CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edilir. Oda sıcaklığında üç gün boyunca karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına buzlu su ve CH_2Cl_2 ilave edilir. Organik faz ortamdaki ayrılıp süzülür ve doymuş NaHCO_3 ve tuzlu su ile birkaç defa yıkandıktan sonra Na_2SO_4 kullanılarak ortamdaki su tamamen uzaklaştırılır ve organik çözünenin büyük kısmı vakumda uzaklaştırılarak çözelti yoğunlaştırılmış hale getirilir. Ham ürün, silika jel kolon ve CH_2Cl_2 -MeOH (1:2.5)'in çözünen olarak kullanıldığı kolon kromatografisi saflandırılır. Hedeflenen ürün CH_2Cl_2 -hekzan çözünen sisteminde

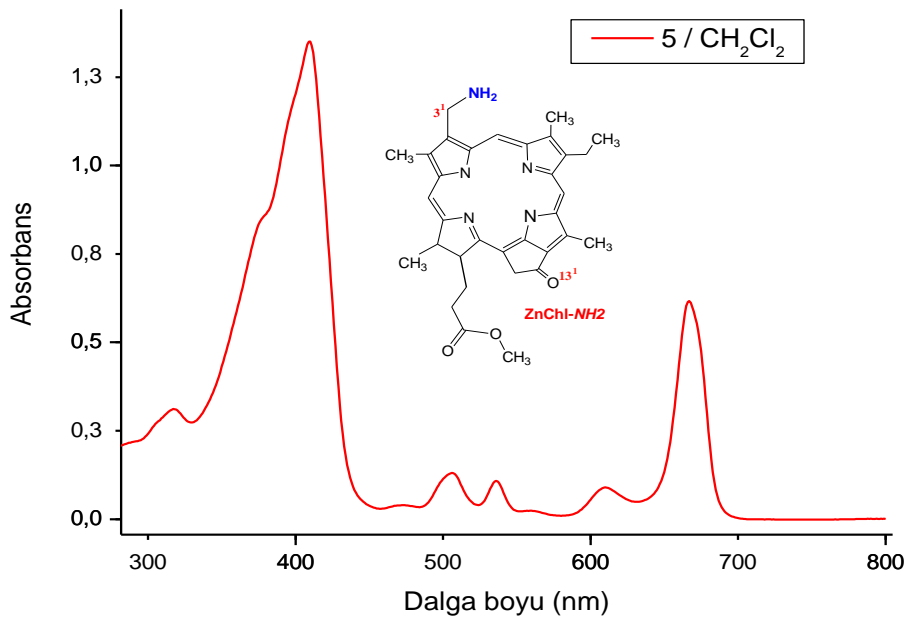
kristallendirilir (30 mg, %43 verim). UV (CH₂Cl₂) λ_{\max} : 663 (0.46), 605 (0.09), 537 (0.11), 507 (0.13), 408 (1.02). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 9.38 (s, 1H, 10-H), 9.22 (s, 1H, 5-H), 8.52 (s, 1H, 20-H), 5.29 (s, 2H, 3-CH₂), 5.21, 5.10 (d, 2H, *J*= 20 Hz, 13²-CH₂), 4.49 (q, 1H, *J*= 2,7 Hz, 18-H), 4.30 (dt, 1H, *J*= 8,2 Hz, 17-H), 3.64 (s, 3H, 12-CH₃), 3.56 (s, 3H, COOCH₃), 3.42 (q, 2H, *J*= 7 Hz, 8-CH₂), 3.41 (s, 3H, 2-CH₃), 2.47 (s, 3H, 7-CH₃), 2.51-2.82, 2.24-2.39 (m, 4H, 17-CH₂CH₂), 1.82 (d, 3H, *J*= 7 Hz, 18-CH₃), 1.50 (t, 3H, *J*= 7.5 Hz, 8-CH₂CH₃), 0.03, -1.76 (s, 2H, NH); MS (ESI): *m/z* C₃₃H₃₇N₅O₃ için hesaplanan [*M*+H]⁺: 552.



Şekil 3.17. Metil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil pheophorbide*a* (5)'ya ait ¹H-NMR spektrumu [9].



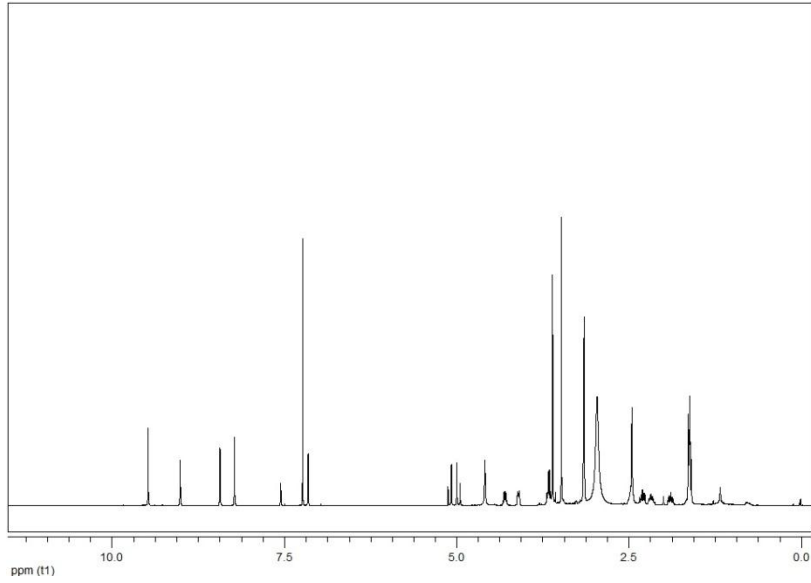
Şekil 3.18. Metil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil pheophorbidea (5)'ya ait kütle spektrumu [9].



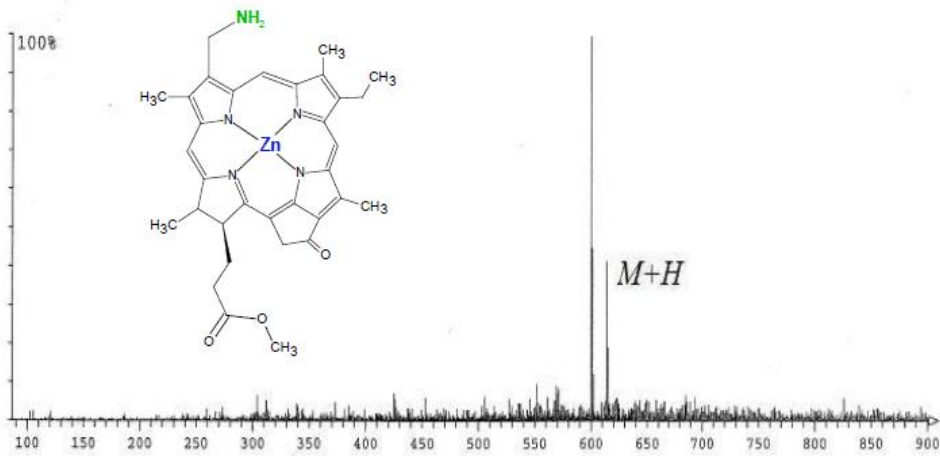
Şekil 3.19. Metil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil pheophorbidea (5)'ya ait diklorometan içindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumu [9].

3.2.1.2. Etil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil Pheophorbide-*a* Çinko Kompleksi (ZnChl-NH₂) Sentezi

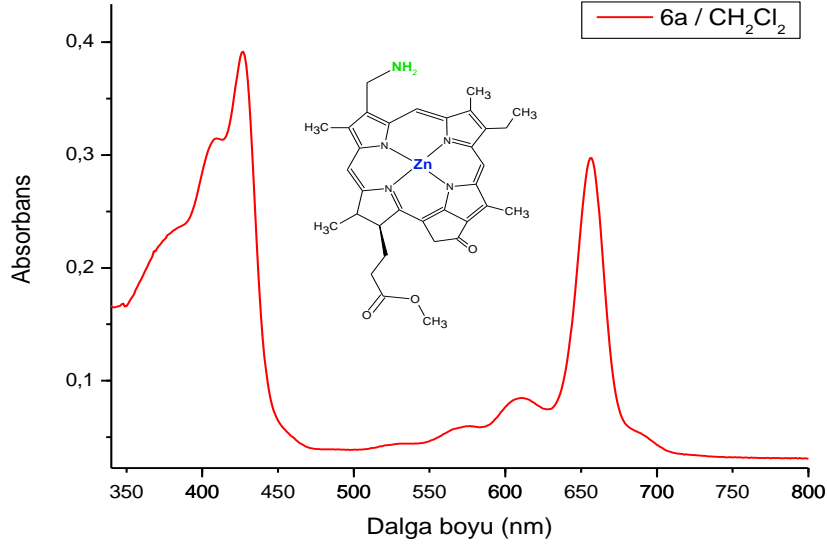
Klorofillerden çinko komplekslerinin hazırlanması işlemi literatürde verilen prosedürlere göre yapılmıştır [15, 16]. Metal içermeyen klorofil yapısı (5) inert atmosfer ve indirgenmiş ışık altında, THF içerisinde çözülmüş ve metanol'de hazırlanmış doymuş çinko asetat çözeltisiyle birlikte oda sıcaklığında 1 gece karıştırılmıştır. Çinko metalinin klorofil merkezine bağlanması çözeltinin renginin yeşilden turkuaz mavisine dönmesiyle kolaylıkla anlaşılabilir. Reaksiyonu sonlandırmak için ortama 100 ml su ve 100 ml dietil eter ilave edilir. 100 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ortama ilave edilerek asetat gruplarının nötralizasyonu sağlanır ve daha sonra aşırı çinko asetat'ın ortamdaki uzaklaştırılması için karışım bol miktarda su ile yıkanır. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup süzülür ve çözgen rotay evaporatörde uzaklaştırılır. Hedeflenen çinko kompleksi ChroprepRP-18 (25-40 µm) kolon (metanol/su/pridin, 80:15:5) kullanılarak elde edilir (%63 verim). UV (CH₂Cl₂) λ_{max}: 656 (0.3), 611 (0.09), 575 (0.06), 531 (0.04), 427 (0.39), 408 (0.31). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃+1% C₅D₅N) δppm: 9.45 (s, 1H, 10-H), 8.48 (s, 1H, 5-H), 8.32 (s, 1H, 20-H), 5.14, 5.01 (d, 2H, J= 20 Hz, 13²-CH₂), 4.81 (br, 2H, 3¹-CH₂), 4.34 (dq, 1H, J= 2,7 Hz, 18-H), 4.15 (dt, 1H, J= 8 Hz, 17-H), 3.71 (q, 2H, J= 8 Hz, 8-CH₂), 3.61 (s, 3H, 12-CH₃), 3.51 (s, 3H, COOCH₃), 3.20 (s, 3H, 7-CH₃), 3.16 (s, 3H, 2-CH₃), 2.54-2.49, 2.37-2.28, 2.23-2.14, 1.94-1.89 (m, 4H, 17-CH₂CH₂), 1.66 (d, 3H, J= 7 Hz, 18-CH₃), 1.62 (t, 3H, J= 7.6 Hz, 8-CH₂CH₃). MS (ESI): *m/z*calcdfor C₃₃H₃₅N₅O₃Zn [M+H]⁺: 616.



Şekil 3.20. Metil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil pheophorbide-*a* çinko kompleksi (ZnChl-NH₂)'ye ait ¹H-NMR spektrumu [16].



Şekil 3.21. Metil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil pheophorbide-*a* çinko kompleksi (ZnChl-NH₂)'ye ait kütle spektrumu [16].



Şekil 3.22. Metil 3-devinil-3-aminometil-13²-dimetoksikarbonil pheophorbide-*a* çinko kompleksi (ZnChl-NH₂)’ye ait diklorometan içindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumu [16].

Sentez çalışmalarında karşılaşılan en büyük problemler ürünlerin saflaştırma basamağında olmaktadır. Bu işlemlerin çok zahmetli olması dolayısıyla elde edilen ürünlerin verimler de oldukça düşüktür.

3.2.2. Yarı-Sentetik Klorofil Türevlerinin Spektroskopik Davranışlarının İncelenmesi

Çalışmada kullanılan tüm yarı-sentetik klorofil türevlerinin spektroskopik davranışları UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla farklı çözügen ortamı ve şartlarında hazırlanan solüsyonların spektrumları alınmış ve yüzey davranışlarında kullanılacak optimum şartların tespit edilmesine çalışılmıştır. Genel olarak THF gibi polar bir çözügen içerisinde her bir molekülün monomer formu gözlenirken çözügen sisteminin apolarla doğru değiştirilmesi durumunda (%1:99, THF:n-Hekzan gibi) agregat formlarına ait pikler tespit edilebilir. Bu durum, UV-Vis spektrumunda monomere ait Q_y bandının kırmızı bölgeye kaymasıyla kolaylıkla anlaşılabilir. Örneğin, yarı-sentetik bir klorofil türevinin THF içerisindeki monomer yapısı 647 nm civarında pik verirken THF:n-Hekzan (%1:99)

karişımında bu pik 740 nm'ye kaymış ve 647 nm'deki pik hemen hemen yok olmuştur.

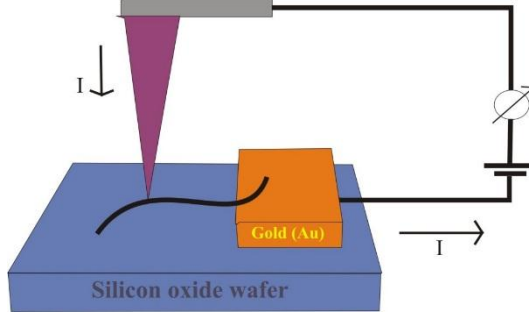
3.2.3. Yarı-Sentetik Klorofil Türevlerinin Yüzey Davranışlarının İncelenmesi

Malzemelerin uygun şartlardaki çözeltileri hazırlandıktan sonra yine uygun yüzeyler üzerine damlatma (drop-casting) veya döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemleriyle kaplanarak AFM veya STM ile yüzey davranışları incelenmiştir. Bu amaçla örneklerin THF:n-Hekzan (%1:99) içerisinde 100 µM'lık çözeltileri hazırlanmış ve solüsyonlar yüzey üzerine spin-coating yöntemiyle kaplanmıştır. Ortam şartlarının değiştirilmesi, agregatların yüzeyler üzerindeki organizasyon özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Aynı maddeyle farklı ortam şartlarında yapılan çalışmalarda bir tek çubuk yapısı yerine yüzeyin bir film halinde kaplandığı mükemmel organizasyonlar da elde edilebilir. Malzemenin kaplanacağı veya damlatılacağı yüzeyin özellikleri bu noktada çok büyük önem arz etmektedir. Moleküler kabloların oluşmasında seçilecek yüzeylerdeki en önemli ayırt edici özellik yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik oluşudur. Moleküler kablo ve yüzey arasındaki farklı etkileşim türleri kullanılan yarı-sentetik klorofil türevinin molekül yapısıyla açıklanabilir. Moleküler yapıda bulunan hidrofilik ve hidrofobik grupların sayısı ve türü agregat organizasyonuna yön veren en önemli etmenlerden bir tanesidir.

3.2.3.1. Moleküler Kabloların İletkenlik Ölçümleri (I-AFM)

Merkezinde çinko atomu içeren yarı-sentetik klorofil türevlerinden oluşan moleküler kabloların elektriksel iletkenliğine dayalı bu çalışmada amaç, moleküler kabloların mikroskobik boyuttaki elektriksel yük taşıyıcı özelliklerinin hakkında bilgi edinmektir. Moleküler kabloların iletkenliği hakkında yapılan çalışmalarda elektriksel kontak alınabilmesi amacıyla öncelikle yalıtkan yüzey olarak seçilen silikon oksit tabakanın bir kenarı termal buharlaştırma yöntemi ile genişliği yaklaşık 4 mm, yüksekliği ise 30-40 nm olan altın şeritlerle kaplanmıştır (Şekil 3.23). Daha

sonra moleküler kabloların bulunduğu çözeltiden yaklaşık 100 µl altın şeritlerin bulunduğu silikon oksit yüzeyine döndürme yöntemi ile kaplanmıştır.



Şekil 3.23. İletken atomik kuvvet mikroskobunun (I-AFM) kullanıldığı çalışma düzenine ait genel gösterim.

3.2.3.2. Moleküler Kablo Yapılarının Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) İle İncelenmesi

Yarı sentetik klorofil türevlerinin STM görüntülerinin alınmasının amacı, yapıyı oluşturan moleküllerin bağlanma özelliklerinin nano-metre boyutunda incelenerek uygun bir yapısal organizasyon modelinin belirlenebilmesidir.

Moleküler kabloların STM görüntüleri için, THF:n-Hekzan (%1:99) içerisinde $1 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonunda hazırlanan yarı sentetik klorofil türevlerinden 100 µl damlatma yöntemiyle HOPG yüzeyine kaplanmıştır. Elde edilen görüntülerdeki yapısal oluşumlar AFM ve STM görüntülerinin analizi için kullanılan bilgisayar programları kullanılarak incelenmiştir.

4. TARTIŞMA VE BULGULAR

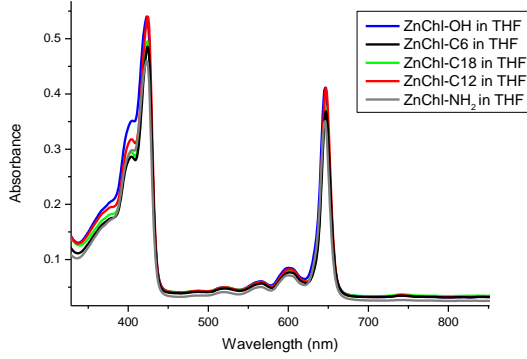
4.1. MOLEKÜLER KABLolarIN HAZIRLANMASI

Bu çalışmalar için beş farklı yarı-sentetik klorofil türeviyle çalışılmış olup (Şekil 3.7 sayfa 22'deki Şekil) öncelikle spektroskopik yöntemler kullanılarak moleküler kabloların elde edilebilmesi için uygun şartlar tespit edilmeye çalışılmış ve daha sonra mikroskopik çalışmalara geçilmiştir. Bu amaçla farklı yüzeyler üzerindeki kablo yapıları AFM ile tespit edilmeye çalışılmış ve bunlar arasında uygun olan türevlerden STM ve I-AFM ölçümleri alınarak moleküler organizasyon ve iletkenlik hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

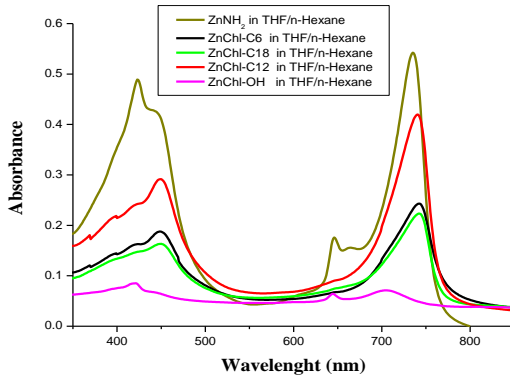
4.1.1. Yarı-sentetik Klorofil Türevlerinin Agregasyon Özelliklerinin UV-Vis Spektroskopisi İle Tespiti

Şekil 3.7.sayfa 22'de gösterilen moleküler yapılardan da anlaşılacağı üzere, yapılardaki en belirgin özellikler 3¹-pozisyonunda hidroksil gruplarının bulunması ve OV-1 ile ZnChl-NH₂ hariç diğer moleküllerin tamamında uzun zincirli ester gruplarının varlığıdır (daire ile işaretlenmiş). Moleküllerin agregasyon özellikleri UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile tespit edilmeye çalışılmıştır.

Moleküllerin tamamı öncelikle polar bir çözügen olan THF içerisinde hazırlanmış ve UV-Vis absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Bunlara ait spektrumları Şekil 4.1'de görülmektedir. THF gibi polar bir çözügen içerisinde moleküller çok büyük oranda monomer özellik göstermektedir. Molekülün yapısal özelliklerine bağlı olmakla birlikte bazı durumlarda THF içerisinde dahi malzemeler az da olsa agregasyon özelliği gösterebilir. Bu durumda THF çözeltisine birkaç damla pridin damlatılması veya 2-metil-THF'in çözügen olarak kullanılması tercih edilebilir. Monomer formdaki her bir moleküle ilişkin absorpsiyon spektroskopisinde gözlenen maksimum dalga boyları ve bunlara ait molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 1'de özetlenmiştir.

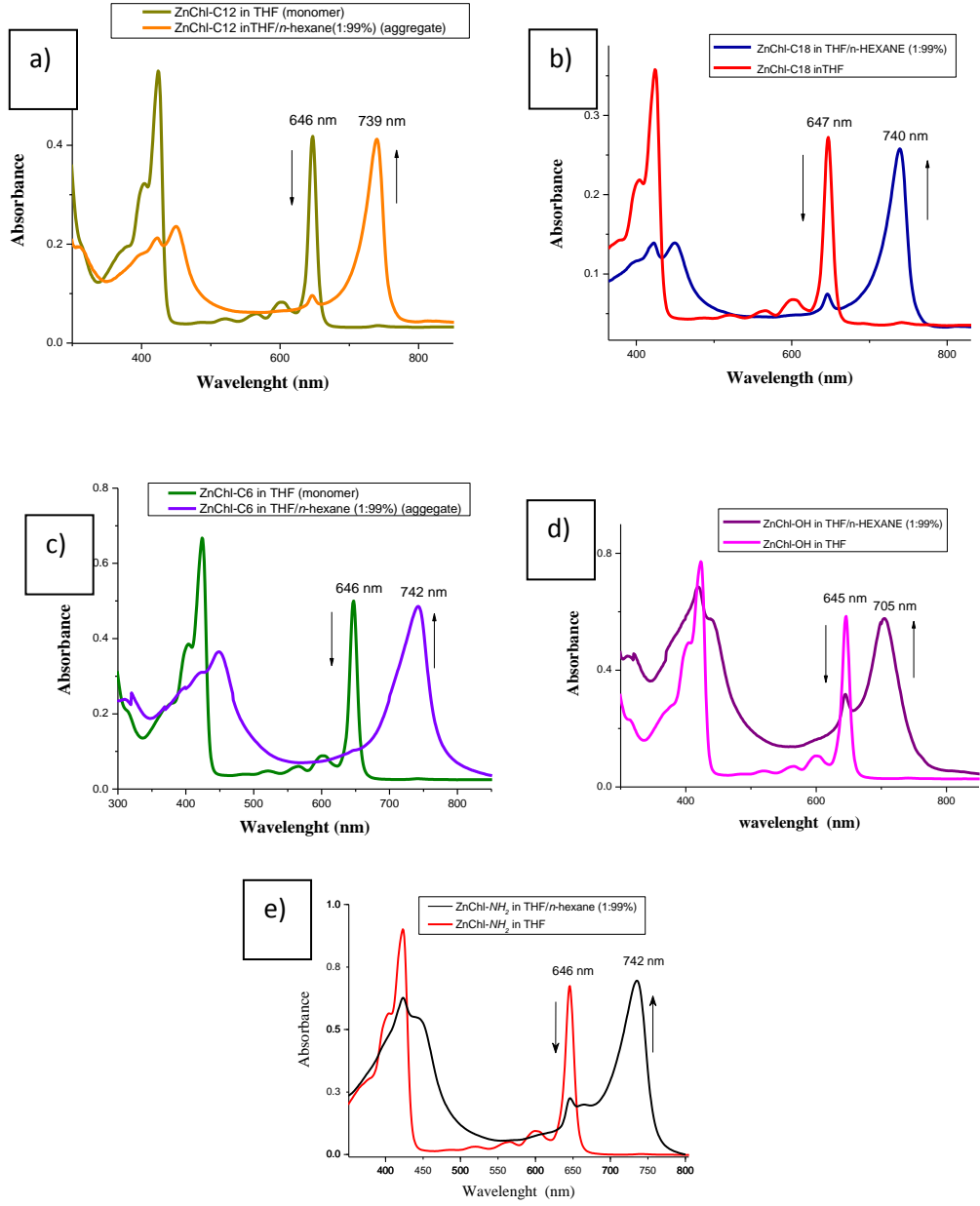


Şekil 4.1. Yarı-sentetik klorofil türevlerini THF içerisinde hazırlanmış çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.2. THF:n-Hekzan (%1:99) içerisindeki agregat formlarına ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları. Q bantlarında ki belirgin değişim agregat oluşumunun en önemli göstergesidir

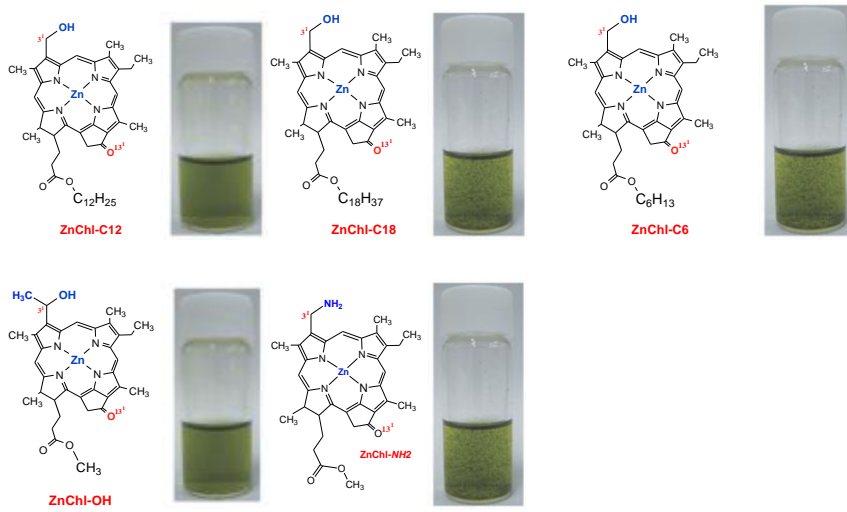
Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi moleküllerin agregat yapıları THF/n-hekzan (%1:99) içerisinde hazırlanmıştır ve bunlarla ilgili UV-Vis absorpsiyon spektrumları ile agregat çözeltilerinin görüntüleri Şekil 4.3-4.4’de gösterilmektedir. Elde edilen bu spektroskopik bilgiler (Şekil 4.2) mevcut olan modellerin eksenini boyunca moleküler dipol momentlerin iyi bir şekilde düzenlenmiş olduğunu göstermekte ve hangi chlorosomal *J*-agregat oluşmuş olduğunu göstermektedir. Böylelikle doğada bulunan klorozom yapısının bu türde yarı-sentetik klorofil türevleri kullanılarak taklit edilebilmesi mümkün olabilir.



Şekil 4.3. Yarı-sentetik klorofil türevlerinin %100 THF’de (monomer) ve THF/n-Hekzan (%1/99) (agregat) karışımı içerisinde hazırlanmış çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları. Hemen hemen tüm moleküllerde monomere ait 646 nm’de Q_y bandı agregat oluşumu esnasında azalmakta veya tamamen ortadan kalkmaktadır.

Tablo 4.1. THF içerisinde hazırlanmış yarı-sentetik klorofil türevlerine ait UV-Vis absorpsiyon özellikleri.

Molekül	λ_{\max} (nm) ($\epsilon, 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)				
ZnChl-OH	423(7,7)	519(0,5)	565(0,7)	600(0,1)	645(5,8)
ZnChl-C6	424(6.6)	519(0,4)	566(0.6)	601(0,8)	646(5,1)
ZnChl-C12	424(5.4)	520(0.4)	566(0.6)	601(0.8)	646(4.1)
ZnChl-C18	424(3.5)	520(0.4)	566(0.5)	601(0.6)	646(2.7)
ZnChl-NH ₂	422 (9,0)	520 (0,3)	565 (0,5)	600 (0,9)	645(6,7)



Şekil 4.4. Yarı-sentetik klorofil türevlerinin 100 mM konsantrasyonunda THF/n-Hekzan (%1/99) içerisinde hazırlanmış (agregat yapısı) çözeltilerine ait görüntüler.

ZnChl-C18

Yarı-sentetik çinko klorofil yapılarından ilk olarak ZnChl-C18 kodlu malzemenin spektroskopik çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.3b'de polar bir çözügen olan THF içerisinde 647 nm dalga boyunda monomer formdaki absorpsiyon piki görülmektedir (Q_y bandı). THF:n-Hekzan (%1:99) içerisinde hazırlanan $1 \times 10^{-5} M$ 'lık çözeltisinde ise 647 nm'de gözlenen monomer piki büyük oranda kaybolmuş ve bunun yerine agregasyonun göstergesi olan 740 nm'de yeni bir absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 4.3b). Bu şekilde Q_y bandında gözlenen kırmızıya kayma beklenen bir agregasyonun göstergesidir ve bu solüsyon mikroskopik çalışmalar için kullanılabilir.

ZnChl-C12

ZnChl-C12 ile yapılan spektroskopik çalışmalarda THF içerisinde monomer forma ait absorpsiyon piki 646 nm'de gözlenirken, THF:n-Hekzan (%1:99) içerisinde hazırlanan çözeltide 739 nm'de agregasyon piki gözlenmiştir (Şekil 4.3a).

ZnChl-C6

Yapısal olarak büyük ölçüde ZnChl-C18 ve ZnChl-C12'a benzeyen ZnChl-C6 ile yapılan spektroskopik çalışmalarda ise THF içerisinde monomer forma ait absorpsiyon piki diğer iki örnek de olduğu gibi 646 nm'de gözlenirken, THF:n-Hekzan (%1:99) içerisinde hazırlanan çözeltide 742nm'de agregasyon piki gözlenmiştir (Şekil 4.3c).

ZnChl-OH

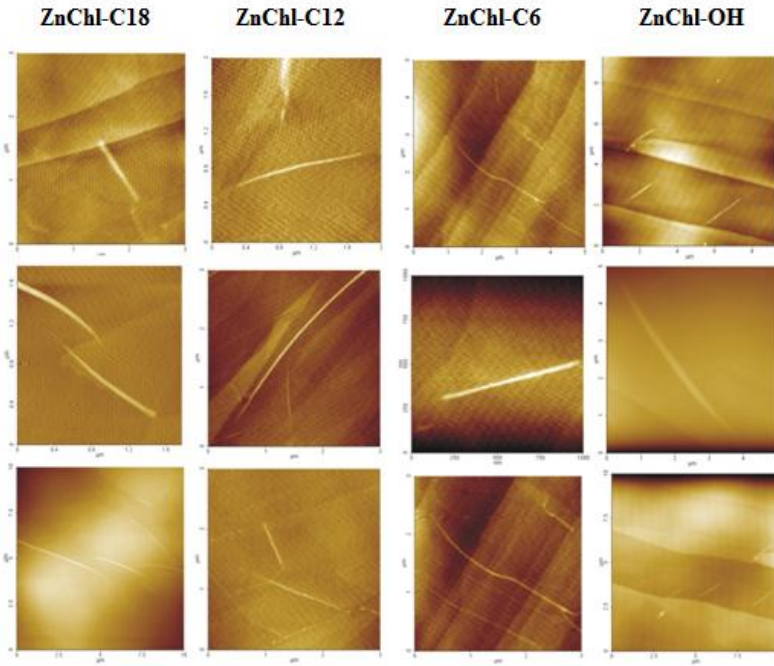
ZnChl-OH ile yapılan spektroskopik çalışmalarda THF içerisinde monomer forma ait absorpsiyon piki 645 nm'de gözlenirken, diğer örneklerden farklı olarak THF:n-Hekzan (%1:99) içerisinde hazırlanan çözeltide 705 nm'de agregasyon piki gözlenmiştir (Şekil 4.3d). Görüldüğü gibi bu malzemede Q_y bandında beklenen kırmızıya kayma oranı diğer üç ZnChl serisi yapılarına göre daha az olduğu belirlenmiştir.

ZnChl-NH₂

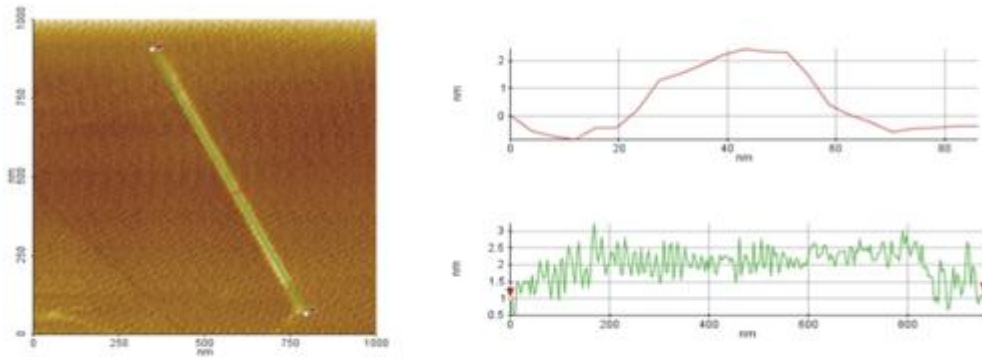
3¹ pozisyonunda amino grubu içeren ve bu anlamda diğer moleküllerden ayrılan ZnChl-NH₂ molekülünün THF içerisinde monomer forma ait absorpsiyon piki 645 nm'de gözlenirken, diğer örneklerden farklı olarak THF:n-Hekzan (%1:99) içerisinde hazırlanan çözeltide 742 nm'de agregasyon piki gözlenmiştir (Şekil 4.3e). Q_y bandına ait dalga boyundaki kayma üzerinde kırmızıya kayma miktarının ZnChl serisinde yer alan ZnChl-C6, ZnChl-C18, ve ZnChl-C12 ile hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir.

4.1.2. Yarı-Sentetik Klorofil Türevlerinin Yüzey Davranışları ve Agregasyon Özelliklerinin İncelenmesi

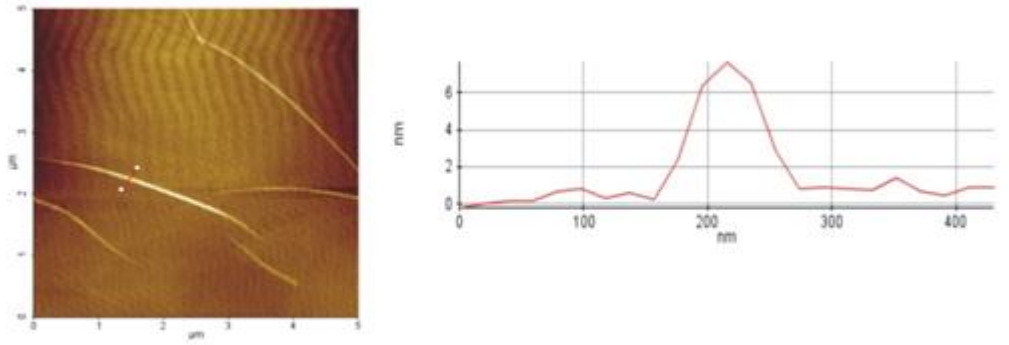
Yarı sentetik klorofil türevleriyle elde edilen agregatların yapısal özellikleri mika, silikon oksit ve HOPG gibi yüzeyler kullanılarak AFM cihazıyla incelenmiştir. Çözeltiden alınan 20 µL'lik örnek HOPG yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında açık hava koşullarında yarım saat süreyle kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen AFM görüntüleri (Şekil 4.5) WSxM veya XEI programları kullanılarak analiz edilmiştir.



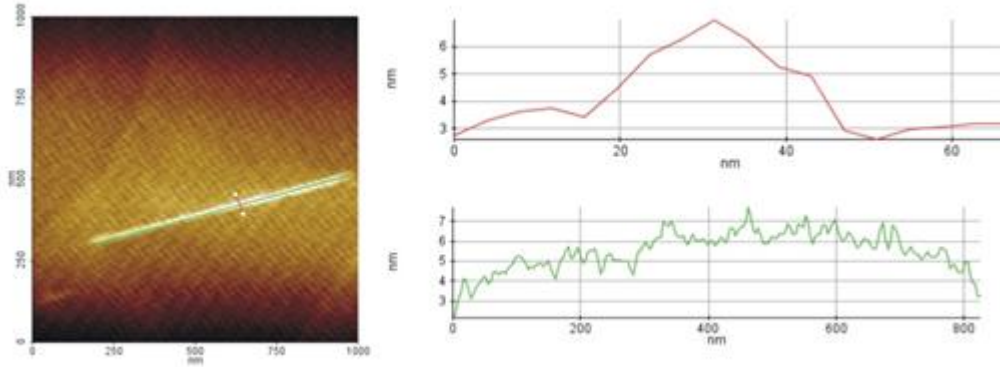
Şekil 4.5. HOPG yüzeyi üzerinde non-contact moda alınmış yarı-sentetik klorofil türevlerine ait AFM görüntüleri. Örnekler THF/n-Hekzan (%1:99) çözgen sistemi içerisinde hazırlanmış, 100 mM konsantrasyonundaki stok çözeltilerden HOPG yüzeyine 20 μ L damlatılıp açık havada kurutulmasıyla elde edilmiştir. Görüntüler WSxM programı kullanılarak analiz edilmiştir.



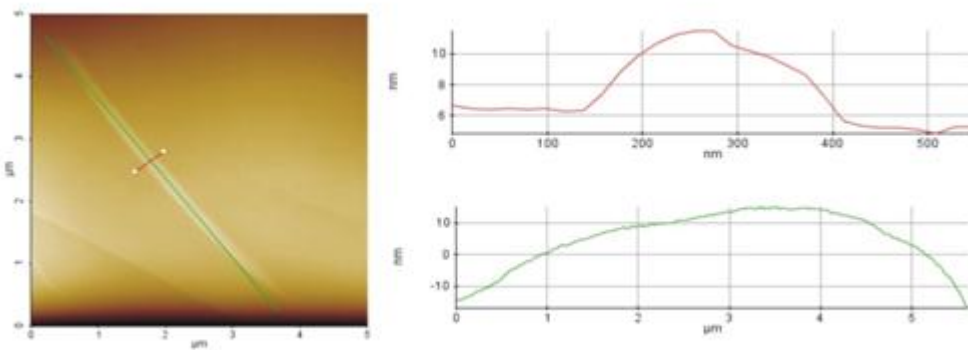
a)



b)

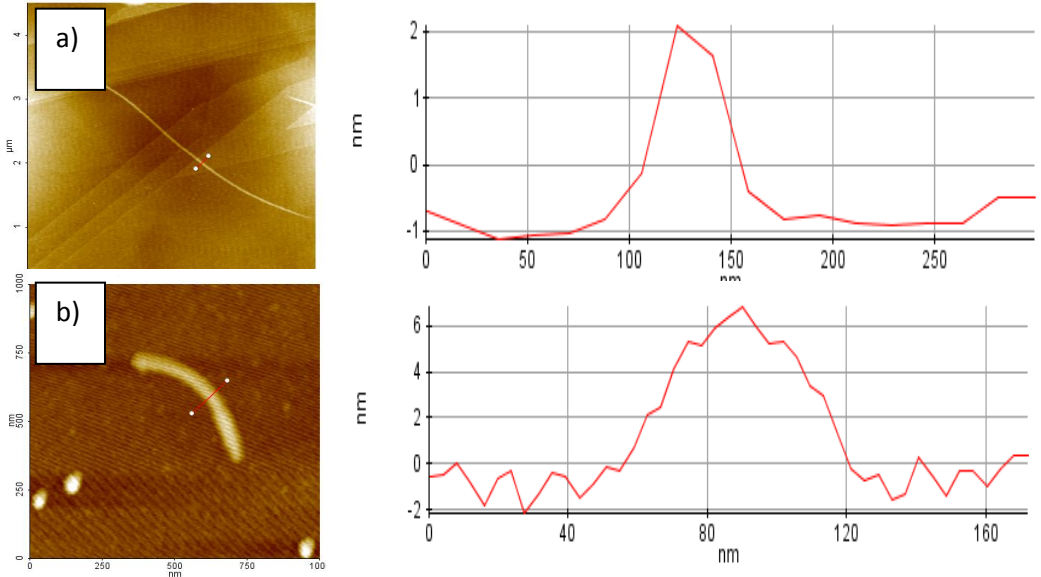


c)

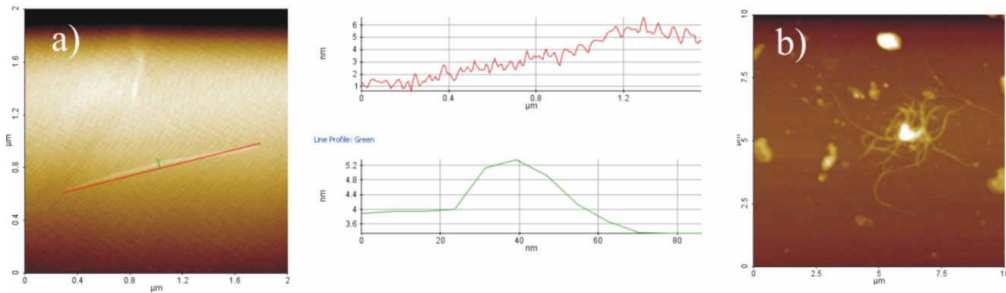


d)

Şekil 4.6. HOPG üzerinde non-contact moda alınmış yarı-sentetik a) ZnChl-C12, b) ZnChl-C18, c) ZnChl-C18, d) ZnChl-OH klorofil türevlerine ait AFM ve çizgi tarama (line scan) görüntüleri.



Şekil 4.7. HOPG (a) ve SiO₂ (b) yüzeyler üzerinde non-contact moda alınmış ZnChl-NH₂ molekülüne ait AFM ve çizgi tarama (line scan) görüntüleri.



Şekil 4.8. ZnChl-C12 moleküler kablo yapılarının a) HOPG yüzeyde b) mika yüzeyde ki AFM görüntüleri

Şekil 4.5 ve 4.6’da yarı-sentetik klorofil türevlerine ait çubuk biçimli oluşumlar net bir şekilde gözlenmektedir. HOPG yüzey üzerinde ZnChl-C12 yapısı için gözlenen moleküler kabloların uzunlukları yaklaşık olarak 1 μm civarında iken, yükseklikleri ise yaklaşık 3 nm civarındadır. Şekil 4.8’e bakıldığında ZnChl-C12 yapılarının HOPG ve mika yüzeylerde farklı agregat oluşumları sergilediği gözlenmiştir. Kablo formunun HOPG yüzey üzerinde daha iyi olduğu, mica yüzeyinde ise sıklıkla olmasa bile kablo formuna rastlanmış fakat kablo formu dışında amorf (düzensiz) yapılar tespit edilmiştir.

ZnChl-C18 ile yapılan çalışmalarda elde edilen moleküler kabloların 0.5-10 µm uzunlukta ve yaklaşık 7 nm yüksekliğinde olduğu gözlenmiştir.

ZnChl-C6 yapısında ise gözlenen moleküler kabloların uzunlukları yaklaşık olarak 1 µm civarında iken, yükseklikleri ise yaklaşık 6 nm civarındadır.

ZnChl-OH yapısında ise diğer ZnChl serisi olan çinko klorofil yapılarından daha kalın, uzunluk ve yükseklik olarak daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu moleküler kabloların uzunlukları yaklaşık olarak 5 µm civarında iken, yüksekliklerininse 10 nm üzerinde olduğu belirlenmiştir.

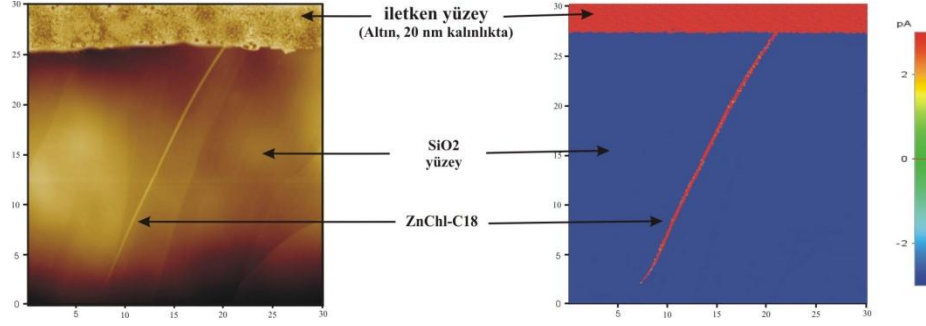
ZnChl-NH₂ molekülü ile yapılan çalışmalarda elde edilen kablo yapılarının (Şekil 4.7) diğer ZnChl-OH ve ZnChl serisi molekülleriyle elde edilenlere göre daha uzun ve yükseklik olarak daha az olduğu gözlenmiştir. Yüksekliklerin az olması STM çalışmaları için bir avantaj olarak görülmektedir.

Birçok parametre göz önüne alındığında mevcut yarı-sentetik klorofil türevlerinin çalışmamız için oldukça uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte iletkenlik ölçümleri için ZnChl-C18 ve ZnChl-C6 seçilirken STM ölçümleri için AT-27 ve ZnChl-NH₂ tercih edilmiştir. Birim yüzeyde gözlenen kablo sayısının fazla olması ve kablo yapılarının yeterince uzun olması I-AFM ve STM çalışmalarında bu malzemelerin seçilmesinin en büyük nedenidir.

4.1.3. Moleküler Kablolarda iletkenlik ölçümleri (I-AFM)

Şekil 3.23'de gösterildiği gibi moleküler kablo yapısının bir ucunun altınla kontak yaptığı diğer ucunun ise oksit yüzeyde olan moleküler kablolar öncelikle yüzeyde tespit edilmiş ve sonrasında I-AFM tip ile iletkenlik ölçümü yapılmıştır. Morfolojik olarak bulunan ilk AFM görüntülerinin ardından, altın ile kontak yapmış moleküler kablolarla iletken I-AFM tipiyle belirli voltajlar uygulanmıştır. Şekil 4.9a'da çalışılan yüzeyin morfolojik görüntüsü Şekil 4.9b'de ise aynı bölgenin I-AFM görüntüsü verilmektedir. Şekil 4.9b'de verilen iletkenlik skalasından da anlaşılacağı üzere kırmızı ile renklendirilmiş bölgelerin iletken mavi ile

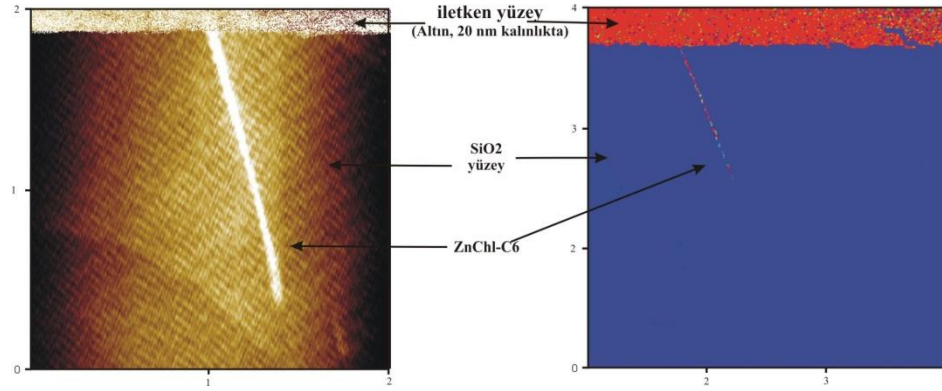
renklendirilmiş bölgelerinse yalıtkan olduğu anlaşılmaktadır. Altın tabaka ile kontak yapan moleküler kablonun pA (piko-amper) mertebesinde elektriksel iletkenlikleri olduğu saptanmıştır (Şekil 4.9-4.10).



a)

b)

Şekil 4.9 a) ZnChl-C18 moleküler kablosunun morfolojik ve b) iletkenlik AFM görüntüsü



a)

b)

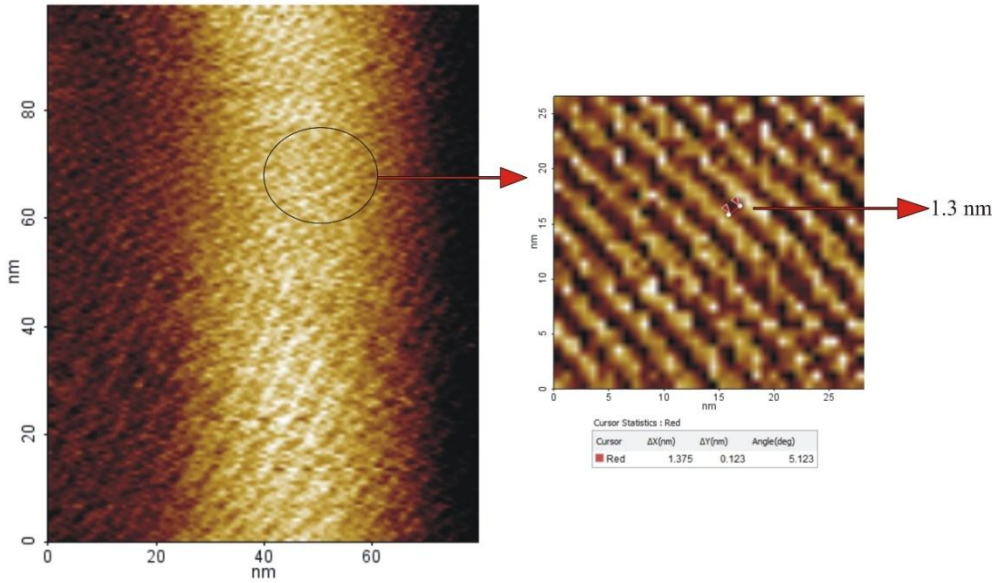
Şekil 4.10. a) ZnChl-C18 moleküler kablosunun morfolojik ve b) iletkenlik AFM görüntüsü

4.1.4. Taramalı tünelleme mikroskobu çalışmaları

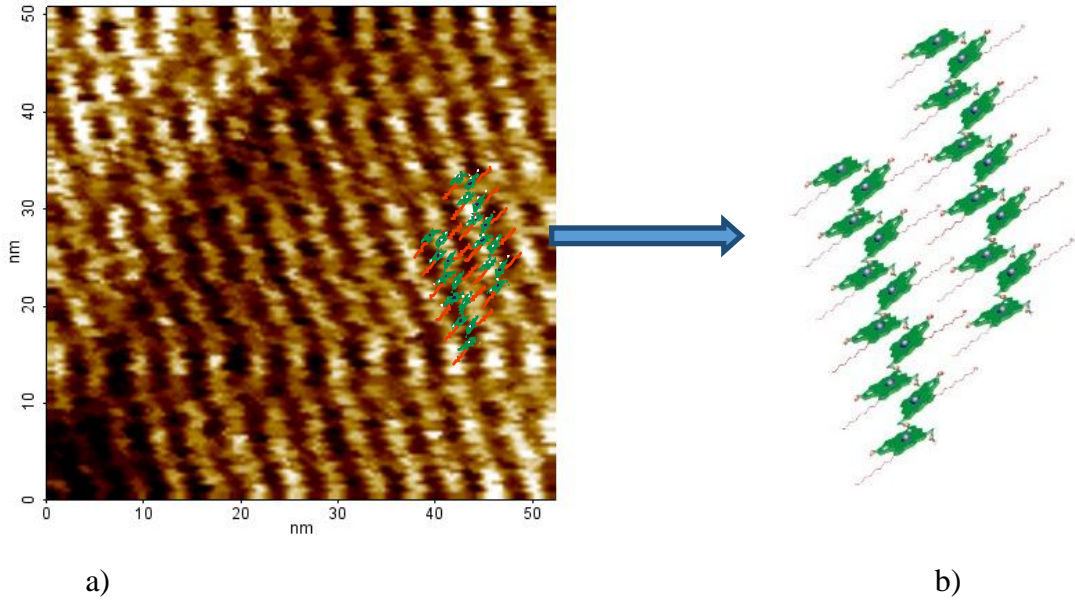
Taramalı tünelleme mikroskobu ile yapılan çalışmalarda kablo formundaki agregatların moleküler boyutta incelenmesi ve moleküler oryantasyonu hakkında

bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. STM çalışmaları için *ZnChl-C18* ve *ZnChl-NH₂* moleküllerinin THF/n-Hekzan (%1:99) içerisinde 100 μ M konsantrasyonunda çözeltileri hazırlanmış ve yoğun bir şekilde HOPG yüzeye damlatılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

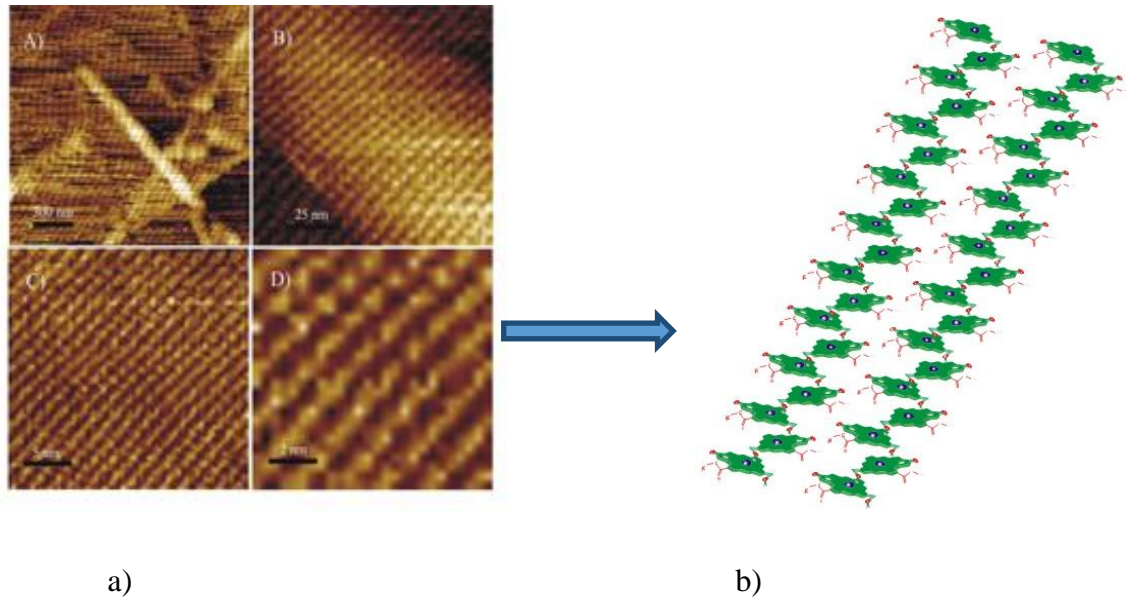
STM görüntüsü incelendiğinde *ZnChl-C18* yapısı için zig-zag yapılar arasındaki uzunluk 1.35 nm olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak Şekil 4.11-4.12 gösterilen moleküler uyum için bu zig-zag yapıların bir birlerine bağlanma (π - π bağlanma) modeli oluşturulmuştur. STM çalışmaları aynı zamanda *ZnChl-NH₂* molekülünün HOPG yüzeyi üzerinde oluşturduğu kablo yapıları üzerinde çalışılmış olup Şekil 4.13’de gösterilen görüntüler elde edilmiştir. *ZnChl-NH₂* ile elde edilen STM görüntülerinde de anlaşılacağı üzere yüzey üzerinde oldukça düzgün bir organizasyon göze çarpmaktadır.



Şekil 4.11. *ZnChl-C18* moleküler kablo yapısının STM görüntüleri



Şekil 4.12 a) *ZnChl-C18* moleküler kablo yapısının STM görüntüsü b) moleküler uyumu



Şekil 4.13. *ZnChl-NH₂* molekülüne ait Taramalı Tünelleme Mikroskop (STM) görüntüleri. a) Yüksek çözünürlükteki STM görüntüsü (set point: 0,038 nA, örneğe uygulanan voltaj: -1100 V, tip'e uygulanan voltaj: 0.05 V). b, c ve d) sırasıyla bir önceki görüntülerin büyütülmüş halleridir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Supramoleküler elektronik ve yapay fotosenteze yönelik kabloların hazırlanması ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi çalışmasında uygulanan yöntemlerden yarı-sentetik klorofil türevlerinden elde edilen kablo formları hedeflenen uygun sonuçları vermiştir. İlk olarak moleküler kabloların hazırlanması aşamasında, spektroskopik çalışmalar, klorofil türevi malzemelerin agregasyon özellikleri hakkında oldukça yararlı bilgiler vermiştir. Özellikle UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi farklı ortam şartlarında elde edilen farklı formasyonlar da ki agregat yapılarının tespitinde tercih edilen ve sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu tür çalışmalarda molekülün hidrojen bağı yapabilme kabiliyeti, konsantrasyonu, kullanılan çözünenin türü (polar/apolar), sıcaklık ve pH gibi parametreler çok büyük önem arz etmektedir. Tüm bu farklılıklar moleküler kabloların oluşabileceği uygun kablo yapılarını ortaya çıkarmıştır. Üzerinde çalışılan beş farklı yarı sentetik klorofil türevinin spektroskopik çalışmaları yapıldıktan sonra kablo formlarının incelenebilmesi için uygun yüzey seçilerek öncelikle AFM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre HOPG üzerinde gözlenen ZnChl-C18 molekülünün kablo uzunluğunun en fazla olduğu tespit edilmiştir. Gözlenen yapısal farklılıkların en büyük nedeni olarak 3^1 pozisyonundaki fonksiyonel gruplarının durumu ve yine yapılarda bulunan uzun zincirli hidrofobik ester gruplarının varlığı gösterilebilir. Bu durumda ZnChl-C18 molekülünün bu davranışı 17-propiyonat pozisyonunda en uzun karbon zinciri içermesiyle açıklanabilir. Kablo yapılarının bir yüzeyde gözlenebilmesi için seçilecek substratın kablo form yapısına uygun bir özelliğinin olması gerektiği de saptanmıştır. Aynı maddenin silikon oksit, mika ve HOPG gibi farklı yüzeyler üzerinde farklı davranışlar göstermesi (uzunluk, çap, yükseklik vb.), kullanılan yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özellikleriyle çok yakından ilişkili olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni, ZnChl seri olan moleküllerde 17- propiyonat grubundaki uzun karbon zincirli yapıları moleküler kabloların oluşumunda hidrofobik özellik göstermesine sebep olurken, 3^1 -OH ve 13^1 -C=O grupları hidrofilik özellik göstermektedir. Bu yüzden çalışmamızda kendiliğinden organize olan moleküler kablolar ve çubuklar hekzan gibi polar olmayan organik çözünenler içerisinde hazırlanmış ve elde edilen supramoleküler yapıların tek katmanlı veya

uzun hidrokarbon zincirlerin çubuk veya kablo formunda silindiler olduğu gözlenmiştir. Bu türden hidrofobik katmanlarla çevrelenmiş nano yapılar uzun karbon zincirlerinin çevredeki hekzan molekülleri ile lipofilik etkileşimi sayesinde polar olmayan organik çözelti içerisinde büyük kararlılık gösterdiği ortaya çıkmıştır. Bu yüzden ki hidrofobik katmanlı bu yapıların hidrofobik yüzeylerde gözlenebilmesi, hidrofilik yüzeylerde gözlenmesinden daha elverişlidir. Yine hidrofilik (mika) yüzeylerde de oluşabilen bu yapılar aynı zamanda amorf ve dağınık bozuk yapılarında olduğu saptanmıştır. Moleküler kablolarla yapılan iletkenlik ölçümlerinde yapıların nano boyutta pA (piko amper) mertebesinde iletkenlik gösterdikleri saptanmıştır. Litaretürde, 2012 yılında Sengupta ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada moleküler kablo iletkenliğinde, molekülün iletken tabaka (PEDOT:PSS) ile yaptığı kontak kısmından diğer uca doğru iletkenliğinin azaldığı vurgulanmıştır. Yapmış olduğumuz çalışmalarda ise iletkenlik ölçümlerinde altın ile kontak yapan moleküler kablonun oksit yüzeyi üzerindeki uzantısının iletkenliklerinde çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. Böyle farklı bir sonucun çıkmasındaki neden, litaretür çalışmasındaki iletkenliği ölçülen kablo formunun düzensiz bir yapıda olması yani moleküler agregat oluşumunun tüm yapı üzerinde aynı olmamasından olabilir. STM ile yapılan çalışmalarda moleküler yapıların 10 nm mertebesinde görüntüleri alınmış ve kablo yapısını oluşturan moleküllerin oryantasyonu hakkında bilgiler edinilmiştir. Gözlenen zig-zag yapıların bir birlerine paralel pozisyonda olduğu ve bu paralel yapılar arasındaki mesafeyi belirleyen ana etmenin çalışılan molekülde bulunan uzun karbon zincirlerinden kaynaklandığı düşünülmüş ve buna göre modelleme yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Balaban T. S., Tamiaki H., Holzwarth A. R., “Chlorins programmed for self-assembly”, *Supramolecular Dye Chemistry*, 1st ed. (Editor: Würthner, F.) Springer-Verlag, Berlin. 1-38. (2005)
- [2]. Holzwarth A. R., Schaffner K., “Self-Assembly of Synthetic Zinc Chlorins in Aqueous Microheterogeneous Media: Structural and Functional Models for Chlorosomes”, *Photosynthesis: Mechanisms and Effects*, 1st ed. (Editor: Garab, G.) Springer- Budapest, pp. 133-139, (1998)
- [3]. Schaffner, K., Holzwarth, A. R., “Self-assembly of biomolecules on the example of bacteriochlorophylls photoactive in natural antenna systems-a way for the development of supramolecular functional systems”, *Leopoldina*. 42:205-220. (1997)
- [4]. Prokhorenko, V.I., Holzwarth, A.R., Miller, M.G., Schaffner, K., Miyatake, T., and Tamiaki, H. Energy transfer in supramolecular artificial antennae units of synthetic zinc chlorins and co-aggregated energy traps. A time-resolved fluorescence study. *J. Phys. Chem. B*. 106: 5761-5768, 2002
- [5]. Tamiaki, H., Holzwarth, A. R., Schaffner, K., “Dimerization of synthetic zinc aminochlorins in non-polar organic solvents *Photosynthesis Research*”, *Journal of Photochemistry & Photobiology*, vol. 41 pp. 245 – 251, (1994)
- [6]. Huber V., Sengupta S., Würthner F., “Structure–Property Relationships for Self-Assembled Zinc Chlorin Light-Harvesting Dye Aggregates”, *Chem. Eur. J.*, 14, 7791 – 7807. (2008)
- [7]. Bottari G., Olea D., Navarro C. G., Zamora F., Herrero J. G., Torres T., “Highly conductive supramolecular nanostructures of a covalently linked phthalocyanine-C60 fullerene conjugate”, *Angew. Chem.*, 120, 2056 –2061. (2008)
- [8]. Sengupta, S., Ebeling, D., Patwardhan, S., Zhang, X., Berlepsch, H. V., Böttcher, H. V., Stepanenko, V., Uemura, S, Hentschel, C., Fuchs, H., F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, A. R. Holzwarth, L. Chi, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*2012, 51, 6378 –6382
- [9]. V. Huber, S. Sengupta, F. Würthner, “Structure-Property Relationships for Self-assembled Zinc Chlorin Light Harvesting Dye Aggregates.” *Chem.–Eur. J.* **2008**, 14, 7791–7807.
- [10]. M. Katterle, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf (Germany), 2001.
- [11]. Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility (AMMRF), <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/background/> (09.2012).

- [12]. Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C., “Atomic force microscope”, *Physical Review Letters*, 56:930–933, (1986).
- [13]. ED informatics, Education fort the information age, http://www.edinformatics.com/nanotechnology/atomic_force_microscope.htm
- [14]. K. M. Smith, D. A. Goff, D. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, *107*, 4946–4954.
- [15]. H. Tamiaki, M. Amakawa, Y. Shimonon, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochemistry and Photobiology* 1996, *63*, 92-99.
- [16]. Johnson, D. G., Svec, W. A., Wasielewski, M. R., *Israel Journal of Chemistry* 1988, *28*, 193-203.

EKLER

Sayfa

3.1. Absorbans formülü.....	19
-----------------------------	----

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Ersan HARPUTLU

Doğum Tarihi: 03/08/1981

Öğrenim Durumu: Yüksek lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Amasya lisesi-Kütahya Kılıçaslan Lisesi	1995-1998
Lisans	Fen Fak./Fizik	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü	2001-2008
Yüksek Lisans	Fen Fak./ Fizik	Mersin Üniversitesi	2011-2013

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
		XXXX-XXXX

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

- [1]. Ocakoglu, K., Harputlu, E., Guloglu, P., Erten, E. S., “The photovoltaic performance of new ruthenium complexes in DSSCs based on nanorod ZnO electrode”, Synthetic Metals, Volume 162, Issue 23, DEC 2012
- [2]. Ocakoglu, K., Harputlu, E., Guloglu, P., Erten, E. S., “Design and synthesis of heteroleptic ruthenium (II) complexes and their applications in nanocrystalline TiO₂ solar cells”, Inorganic Chemistry Communications, Volume 24, October 2012.