

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUPRAMOLEKÜLER AĞ YAPILI HİBRİT POLİMERLERİN  
FARKLI NANOPARÇACIKLAR KULLANILARAK SENTEZİ VE  
UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

İMREN ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA  
2015

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Supramoleküler Ağ Yapılı Hibrit Polimerlerin Farklı Nanoparçacıklar Kullanılarak Sentezi ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

İmren ÖZCAN

**Tezin Başlığı:** Supramoleküler Ağ Yapılı Hibrit Polimerlerin Farklı Nanoparçacıklar Kullanılarak Sentezi ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi

**Tezi Hazırlayan:** İmren Özcan

**Sınav Tarihi:** 17.06.2015

Yukarıda adı geçen tez jürimize değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri** (ilk isim jüri başkanı, üçüncü isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

.....

Doç. Dr. Gamze BARIM

.....

Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### SUPRAMOLEKÜLER AĞ YAPILI HİBRİT POLİMERLERİN FARKLI NANOPARÇACIKLAR KULLANILARAK SENTEZİ VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

İMREN ÖZCAN

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

138 + xiii sayfa

2015

Danışman: Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Bu çalışmanın amacı, farklı yapılarda nanoparçacıklar kullanarak, terpiridin ve metal iyonları ile uyarı-cevap özelliklerine sahip metalo-supramoleküler polimerlerin sentezidir. Bu çalışmada, öncelikle, yaklaşık 20 nm boyutlarında SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları, birlikte çökeltme ve sol-jel teknikleri ile sağlandı. Bu nanoparçacıkların faz yapısı, saflığı ve homojenliği X-ray ışınları kırınımları ile araştırıldı. Nanoparçacıkların morfolojisinin belirlenmesi ve görüntülenmesinde taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Yapıların kararlılığının sağlanması ve terpiridin ligandlarının bağlanabilmesi için, 3-(aminopropil)trietoksisilan ile fonksiyonel hale getirildi. Daha sonra amino-fonksiyonel nanoparçacıklar ve 4-kloro terpiridinden, terpiridin temelli multişevsel nanoparçacıklar hazırlandı. Çeşitli metal iyonları (Ni(II), Co(II) ve Cu(II)) ve terpiridin temelli nanoparçacıkların koordinasyonu kullanılarak bir seri uyarı-cevap özellikli metalo-supramoleküler malzeme hazırlandı. Bu supramoleküllerin karakterizasyonu FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile gerçekleştirildi. Nanoparçacık ara üniteler içeren terpiridin temelli ağ yapılara metal iyonlarının girişi uyarı-cevap özellikli metalo-supramoleküler hibrit polimerlerin yeni bir sınıfı olarak rapor edildi. Kompleksleşme UV-vis spektroskopisi ve elektrokimyasal teknikler ile kolayca görüntülendi. Bu ölçümler terpiridin metal bileşikleri için hazırlanan metalo-supramoleküler polimerlerin tamamen geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Supramoleküler polimerler, hibrit malzemeler, terpiridin, Silika, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS AND DETERMINATION OF APPLICATION AREAS OF SUPRAMOLECULAR HYBRID POLYMERIC NETWORKS BY USING DIFFERENT NANOPARTICLES

İMREN ÖZCAN

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

138 + xiii pages

2015

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

The aim of this thesis is to synthesis of the metallo-supramolecular polymers with stimuli-responsive properties by terpyridine and metal ions, by using nanoparticles of different structures. In this study, firstly, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles of about 20 nm size, were obtained by the co-precipitation and sol-gel methods. Powder X-ray diffraction was used to investigate the phase, purity, and homogeneity of these nanoparticles. Scanning electron microscopy was used to imaging and determination of nanoparticle morphologies. In order to improve their stability at first reactive amino groups was used to comment terpyridine ligand, then they were treated with 3-(aminopropyl)trimethoxysilane (APS). Then, multi-functionalized nanoparticles based on terpyridine have been prepared from amino-funcionel nanoparticles and 4-chloro terpyridine. A series of stimuli-responsive metallo-supramolecular material has been developed using the coordination of these ligand monomers to various metal ions (Ni (II), Co (II) and Cu (II)). Characterization of these supramolecular molecules was achieved by using FTIR, XRD and SEM techniques. We report also here a novel class of stimuli-responsive metallo-supramolecular hybrid polymers that incorporate metal ions of the nanoparticle spacer units-containing terpyridine-based network. The complexation with metals can be easily monitored by UV-vis spectroscopy and electrochemical thecniques. These measurements showed that prepared metallo-supramoleculer polymers completely reversible for terpyridine metal ion complexs.

**KEYWORDS:** Supramolecular polymers, hybrid materials, terpyridine, Silica, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## TEŞEKKÜR

Eğitimim süresince hem kimya mesleğine hem de hayata yaklaşımıyla bizlere örnek olan, bilgisini ve deneyimlerini her zaman çok cömertçe bizlerle paylaşan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Akademik hayata atılmamda ve çalışmalarımda büyük emeği olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Turgay SEÇKİN ve değerli hocam Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK'e,

Desteğiyle ve anlamlı sözleriyle hayatıma renk katan Doç. Dr. Aziz PAŞAHAN'a ve desteğini hiç esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Sema VURAL'a,

Tanıdığım andan itibaren güzel dostluğuyla her anlamda destek olan çalışma arkadaşım Büşra AKSOY, deli dolu haliyle hep yanımda olan Selda SEZER ve sevgili arkadaşım E. Sürâ MENDEŞ'e,

Biyokimya ekibinden sevgili arkadaşlarım Merve G. KARAASLAN ve Selam GÜLGEN'e,

Renkli ve neşeli kişiliğiyle hep yanımda olan İdil KARACA AÇARI'ya, manevi desteklerini hiç esirgemeyen sayın hocam Arş.Gör. Ünzile KELEŞTEMUR ve sevgili arkadaşım Ahmet ULU'ya,

Ve; bu süreçte hem sevincimi hem üzüntümü paylaştığım, keyifle vakit geçirdiğim sevgili arkadaşım Sevgi BALCIOĞLU'na,

Teşekkür ederim.

Beni ben yapan, bugünler için kendilerini adayan, sevgilerini koşulsuz olarak gösteren ve her ne olursa olsun yanımda olacaklarını bildiğim CANIM AİLEM'e

Çok teşekkür ederim.

*Çalışmayı 2014/09 nolu ve "Supramoleküler Ağ Yapılı Hibrit Polimerlerin Farklı Nanopartiller Kullanılarak Sentezi ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi" başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.*

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Supramoleküler Kimya	6
2.1.1. Supramoleküler etkileşimler	8
2.1.1.1. İyonik ve dipolar etkileşimler	9
2.1.1.2. Hidrojen Bağı	10
2.1.1.3. $\pi$ - $\pi$ etkileşimleri	14
2.1.1.4. Van der Waals etkileşimleri	16
2.1.1.5. Hidrofobik etkiler	17
2.1.2. Supramoleküler polimerler ve çeşitleri	18
2.1.2.1. H-bağlı supramoleküler polimerler	18
2.1.2.2. Supramoleküler polimerlerde $\pi$ - $\pi$ etkileşimleri	20
2.1.2.3. Koordinasyon polimerleri (metalo-supramoleküler polimerler)	22
2.1.3. Supramoleküler polimerlerin uygulama alanları	32
2.2. Terpiridin yapısı ve terpiridin ünitesi içeren supramoleküler polimerler	36
2.2.1. Terpiridin koordinasyon polimerleri	39
2.3. Organik-İnorganik Hibrit Malzemeler	41
2.3.1. Hibrit malzemelerin sınıflandırılması	43
2.4. Supramoleküler Kimyada ve Hibrit Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemleri	46
2.4.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)	47
2.4.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	51
2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi (NMR)	53
2.4.4. Ultraviyole/ Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)	57
2.4.5. Termal analiz yöntemleri	57
2.4.5.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	59
2.4.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri(DSC)	59
2.4.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	60
2.5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	61
2.7. Amaç	63
3. MALZEME VE METOD	65
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal	65

	Maddeler	
3.1.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	65
3.1.2.	Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler	67
3.2.	Reaktiflerin Saflaştırılması	69
3.3.	Nanoparçacıkların Sentezi	69
3.3.1.	Nano SiO <sub>2</sub> Sentezi	69
3.3.2.	Nano TiO <sub>2</sub> parçacıklarının sentezi	69
3.3.3.	Nano Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> parçacıklarının sentezi	70
3.3.4.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> parçacıklarının sentezi	70
3.3.5.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> parçacıklarının sentezi	71
3.4.	Nanoparçacıklarda Yüzey Modifikasyonu	71
3.4.1.	SiO <sub>2</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu	71
3.4.2.	TiO <sub>2</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu	71
3.4.3.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu	72
3.4.4.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu	72
3.4.5.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu	73
3.5.	Nanoparçacıkların Terpiridin İşlevsel Hale Getirilmesi	73
3.6.	Supramoleküler Polimerlerin Eldesi	74
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	75
4.1.	SiO <sub>2</sub> Temelli Metallo-supramoleküler Polimerler	75
4.1.1.	SiO <sub>2</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu	75
4.1.2.	SiO <sub>2</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin yapısal karakterizasyonu	79
4.1.3.	SiO <sub>2</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi	83
4.2.	TiO <sub>2</sub> Temelli Metallo-Supramoleküler Polimerler	86
4.2.1.	TiO <sub>2</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu	86
4.2.2.	TiO <sub>2</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin yapısal karakterizasyonu	89
4.2.3.	TiO <sub>2</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi	93
4.3.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Temelli Metallo-Supramoleküler Polimerler	96
4.3.1.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu	96
4.3.2.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin yapısal karakterizasyonu	99
4.3.3.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi	103
4.4.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Temelli Metallo-Supramoleküler Polimerler	106
4.4.1.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu	106
4.4.2.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin yapısal karakterizasyonu	109
4.4.3.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metallo-supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi	112
4.5.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Temelli Metallo-Supramoleküler Polimerler	115

4.5.1.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu	115
4.5.2.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin yapısal karakterizasyonu	118
4.5.3.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin uyarı- cevap özelliklerinin incelenmesi	122
5.	SONUÇLAR	125
	KAYNAKLAR	128
	ÖZGEÇMİŞ	136

## ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Supramoleküler yapıların oluşumunda görülen ikincil etkileşimler [8].	2
Şekil 1.2.	Doğal sistemlerdeki supramoleküler yapılar ve bu yapılardaki H-bağları a) DNA molekül yapısı b) selüloz yapıları.	3
Şekil 1.3.	Metal-ligand etkileşimli supramoleküler yapı.	4
Şekil 1.4.	Bir kovalent polimer (a) ve bir supramoleküler polimerin (b) şematik gösterimi.	4
Şekil 2.1.	Moleküller arası ikincil etkileşimler.	8
Şekil 2.2.	Elektrostatik etkileşimlerin örnekleri: (a) tetrabutilamonyum klorürde ki iyon-iyon etkileşimleri; (b) [15]crown-5 sodyum bileşiğinin iyon-dipol etkileşimi; (c) asetondaki dipol-dipol etkileşimler.	9
Şekil 2.3.	(a) Bir karbonil alıcısının bir amino verici grup arasındaki H-bağı; (b) donör ve akseptör atomlarının standart gösterimi.	10
Şekil 2.4.	Hidrojen bağı geometrilerinin çeşitli tipleri: (a) doğrusal; (b) eğri; (c) çatallı donör; (d) çatallı akseptör; (e) üç kollu; (f) üç merkezi çatallı.	11
Şekil 2.5.	(a) DDA ve AAA dizilimlerinde komşu gruplar arasındaki ikincil etkileşimleri sağlayan çekim kuvvetleri; (b) kalın çizgilerle gösterilen başlıca etkileşimlerle donör/akseptör dizilimlerindeki (ADA ve DAD) itmeler.	12
Şekil 2.6.	(a) DNA yapısındaki guanin ve sitozin baz çifti arasındaki birincil ve ikincil hidrojen bağı etkileşimleri ve (b) bir şematik gösterim.	12
Şekil 2.7.	(a) Altı veya daha fazla sayıdaki su molekülü $K^+$ etrafına sığabilirken (b) sadece iki benzen molekülü için boşluk vardır.	14
Şekil 2.8.	$\pi$ - $\pi$ etkileşim çeşitleri.	15
Şekil 2.9.	Yüz-yüze $\pi$ -etkileşimleri tarafından bir arada tutulan grafit tabakalı yapısının (a) üst ve (b) kenardan görünüşleri.	15
Şekil 2.10.	İki argon atomları arasında bir London etkileşimi. Çekirdeğin etrafında elektron bulutunun kayması birbirini çeken anlık dipolleri üretir.	16
Şekil 2.11.	H-bağı ile kurulmuş supramoleküler polimer örnekleri.	19
Şekil 2.12.	Üreidopirimidon üniteleri taşıyan supramoleküler yapılar.	20
Şekil 2.13.	Derişimin bir fonksiyonu olarak farklı kümelenme oluşumları.	21
Şekil 2.14.	Disk şeklinde sıvı kristalin polimerlerin ilk örnekleri.	21
Şekil 2.15.	Sarmal ve sert-çubuk yapılı diskotik polimer.	22
Şekil 2.16.	Metalo-supramoleküler polimerlerde polimer yapısı ve oluşumu.	23
Şekil 2.17.	Metalo-supramoleküler polimerlerde monomerik ünitelerin bağlanması.	24
Şekil 2.18.	Terpiridin uç gruplu monomerlerin polimerleşmesi.	26

Şekil 2.19.	Penta işlevsel çinko-porfirin temelli metalo-supramoleküler polimerlerin koordinasyonu.	26
Şekil 2.20.	İlk supramoleküler polimer.	27
Şekil 2.21.	Rutenyum (II) nin tersinir yönlenimleri ve/veya kiral polimerler.	28
Şekil 2.22.	Ditopik terpiridin birimleri taşıyan oligomerik ve polimerik molekül yapılarının ilk örnekleri.	28
Şekil 2.23.	Terpiridin temelli supramoleküler polimerler foto aktif ve mekano duyarlı jel karakteristiği gösterir.	29
Şekil 2.24.	Terpiridin temelli kısımlardan türetilen elektrolüminesans polimerler.	30
Şekil 2.25.	Terpiridin birimine dayalı floresans supramoleküler polimerler.	31
Şekil 2.26.	Ditopik terpiridin birimleri ile karbazol boyalar taşıyan floresans koordinasyon polimerleri.	32
Şekil 2.27.	Supramoleküler polimerlerin yapı özellik ilişkisi.	33
Şekil 2.28.	Ligand üzerindeki bağlanmaya bağlı olarak supramoleküler polimerin renginin değişmesi.	34
Şekil 2.29.	Ditopik ligand monomer ile iki ve üç koordinasyon yapabilen iki farklı metal türünün aynı anda kullanılması ile mekanik, termal ve kimyasal uyarımlara cevap verebilen metalosupramoleküler yapılar elde edilmesi.	35
Şekil 2.30.	Nd (III) iyonu kullanılarak hazırlanmış olan üç boyutlu metalo-supramoleküler jel yapısı.	35
Şekil 2.31.	Terpiridin ligant yapısı.	37
Şekil 2.32.	Terpiridin sentezi.	38
Şekil 2.33.	Kröhnke kondenzasyon metodu ile terpiridin sentezi.	39
Şekil 2.34.	Ditopik terpiridin ligantları ile metalo-supramoleküler polimer yapısı.	40
Şekil 3.35.	Ditopik terpiridin yapılarının sentezi.	40
Şekil 2.36.	Genel sol-jel tepkimeleri.	41
Şekil 2.37.	Sol-jel prosesi işlem basamakları[61,62].	42
Şekil 2.38.	Silika-metal alkoksit bileşiği ile ön hibrit malzemenin hazırlanması.	43
Şekil 2.39.	Organik-inorganik nanokompozitlerin sınıflandırılması.	44
Şekil 2.40.	Monomerik ligand ve supramoleküler polimer yapılarına ait FTIR spektrumları.	50
Şekil 2.41.	Metalo-supramoleküler polimer P2 nin oluşumu ve P1, P2 nin GPC kromatogramları.	52
Şekil 2.42.	Ditopik ligand ve bu yapının supramoleküler polimer sentezi ve SEC kromatogramı.	53
Şekil 2.43.	POSS-terpiridin ve 4'-kloro-2,2',6',2"-terpiridinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve metalo-supramoleküler POSS-terpiridin yapılarının oluşum şeması.	56
Şekil 2.44.	POSS-terpiridin, POSS- terpiridin-Cu ve POSS- terpiridin - Co bölgesindeki terpiridin biriminin tipik sinyalleri gösteren <sup>1</sup> H-NMR spektrumunun (DMSO-d <sup>6</sup> ) aromatik bölgesi.	56
Şekil 2.45.	Supramoleküler polimerlerde ligand-metal iyonu etkileşimine bağlı olarak UV spektrumundaki değişim.	57

Şekil 2.46.	Termal analiz eğrileri (termogramlar).	58
Şekil 2.47.	DSC cihazı ölçüm ünitesi bileşenleri.	60
Şekil 2.48.	SEM cihazı temel bileşenleri.	62
Şekil 3.1.	Nanoparçacık yüzey modifikasyonu ve supramoleküler polimer sentezi.	74
Şekil 4.1.	Silika nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.	76
Şekil 4.2.	Silika nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.	76
Şekil 4.3.	Silika nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.	77
Şekil 4.4.	Silika nanoparçacığının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	78
Şekil 4.5.	Silika nanoparçacığına ait EDX spektrumları.	78
Şekil 4.6.	Silika, APS-silika, terpiridin ve terpiridin modifiye silika yapılarına ait FTIR spektrumları.	79
Şekil 4.7.	Silika, APS-silika, terpiridin ve terpiridin modifiye silika yapılarına ait TGA termogramları.	80
Şekil 4.8.	Silika, APS-silika, terpiridin ve terpiridin modifiye silika yapılarına ait DTA termogramları.	81
Şekil 4.9.	Terpiridin modifiye silika yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.	82
Şekil 4.10.	Terpiridin modifiye silika yapılarına ait SEM görüntüleri. a) 2µm, b) 10µm, c) 20µm, d) 100µm.	82
Şekil 4.11.	Terpiridin modifiye silika yapılarına ait XRD spektrumu	83
Şekil 4.12.	Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.	84
Şekil 4.13.	Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.	84
Şekil 4.14.	Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı-cevap özelliği	85
Şekil 4.15.	Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin siklik voltamogramları.	86
Şekil 4.16.	TiO <sub>2</sub> nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.	86
Şekil 4.17.	TiO <sub>2</sub> nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.	87
Şekil 4.18.	TiO <sub>2</sub> nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.	87
Şekil 4.19.	TiO <sub>2</sub> nanoparçacığının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	88
Şekil 4.20.	TiO <sub>2</sub> nanoparçacığına ait EDX spektrumları.	88
Şekil 4.21.	TiO <sub>2</sub> , APS-TiO <sub>2</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye TiO <sub>2</sub> yapılarına ait FTIR spektrumları.	90
Şekil 4.22.	TiO <sub>2</sub> , APS-TiO <sub>2</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye TiO <sub>2</sub> yapılarına ait TGA termogramları.	91
Şekil 4.23.	TiO <sub>2</sub> , APS-TiO <sub>2</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye TiO <sub>2</sub> yapılarına ait DTA termogramları.	91
Şekil 4.24.	Terpiridin modifiye TiO <sub>2</sub> yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.	92
Şekil 4.25.	Terpiridin modifiye TiO <sub>2</sub> yapılarına ait SEM görüntüleri.	92
Şekil 4.26.	Terpiridin modifiye TiO <sub>2</sub> yapılarına ait XRD spektrumu.	93
Şekil 4.27.	TiO <sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.	94
Şekil 4.28.	TiO <sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.	94

Şekil 4.29.	TiO <sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı-cevap özelliği.	95
Şekil 4.30.	TiO <sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin siklik voltamogramları.	94
Şekil 4.31.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.	96
Şekil 4.32.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.	97
Şekil 4.33.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.	98
Şekil 4.34.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.	98
Şekil 4.35.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait EDX spektrumları.	99
Şekil 4.36.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , APS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait FTIR spektrumları.	100
Şekil 4.37.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , APS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait TGA termogramları.	101
Şekil 4.38.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , APS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait DTA termogramları.	101
Şekil 4.39.	Terpiridin modifiye Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.	102
Şekil 4.40.	Terpiridin modifiye Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait SEM görüntüleri.	103
Şekil 4.41.	Terpiridin modifiye Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait XRD spektrumu.	103
Şekil 4.42.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.	104
Şekil 4.43.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.	104
Şekil 4.44.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı-cevap özelliği.	105
Şekil 4.45.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin siklik voltamogramları.	105
Şekil 4.46.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.	106
Şekil 4.47.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.	106
Şekil 4.48.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.	107
Şekil 4.49.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.	108
Şekil 4.50.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait EDX spektrumları.	108
Şekil 4.51.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , APS-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait FTIR spektrumları.	109
Şekil 4.52.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , APS-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait TGA termogramları.	110
Şekil 4.53.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , APS-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait DTA termogramları.	111
Şekil 4.54.	Terpiridin modifiye CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.	111
Şekil 4.55.	Terpiridin modifiye CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait SEM görüntüleri.	112
Şekil 4.56.	Terpiridin modifiye CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait XRD spektrumu.	112
Şekil 4.57.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.	113
Şekil 4.58.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.	113

Şekil 4.59.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı-cevap özelliği.	114
Şekil 4.60.	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin dönüşümlü voltamogramları.	115
Şekil 4.61.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.	116
Şekil 4.62.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait X-ray spektrumu	116
Şekil 4.63.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.	117
Şekil 4.64.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	117
Şekil 4.65.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığına ait EDX spektrumları.	118
Şekil 4.66.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , APS-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait FTIR spektrumları.	118
Şekil 4.67.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , APS-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait TGA termogramları.	119
Şekil 4.68.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , APS-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , terpiridin ve terpiridin modifiye NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait DTA termogramları.	120
Şekil 4.69.	Terpiridin modifiye NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.	120
Şekil 4.70.	Terpiridin modifiye NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait SEM görüntüleri.	121
Şekil 4.71.	Terpiridin modifiye NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapılarına ait XRD spektrumu.	121
Şekil 4.72.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.	122
Şekil 4.73.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.	123
Şekil 4.74.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı-cevap özelliği.	123
Şekil 4.75.	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin siklik voltamogramları.	124
Şekil 5.1.	Nanoparçacık temelli metalo-supramoleküler yapıların genel sentez şeması.	126

## ÇİZELGELER DİZİNİ

		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1.	Hidrojen bağı etkileşimleri ve onların özellikleri (A, akseptör; D, donör).	13
Çizelge 2.2.	Supramoleküler kimya alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.	47
Çizelge 3.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR

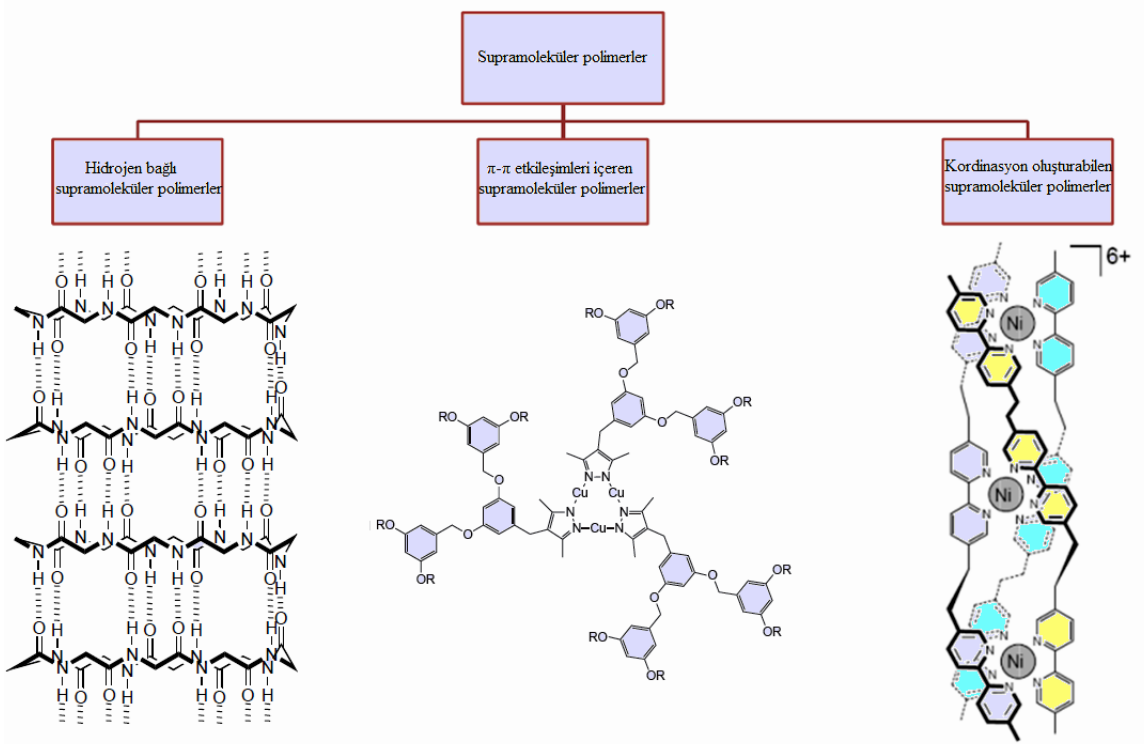
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ATR-FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Difraktometresi Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
MS	Kütle spektroskopisi
SLS	Statik Işın Saçınımı
DLS	Dinamik Işın Saçınımı
SDS	Sodyum dodesil sülfat
APS	3-(aminopropil)trioksisilan
TEOS	Tetraetoksi ortosilikat
TEOT	Tetraetoksi ortotitanat
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit

## 1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisi modern insanın yaşam temposuna ayak uyduracak şekilde sürekli olarak gelişmekte ve hızlanmaktadır. Teknolojideki bu değişim malzeme ve kimya bilimlerinin her ikisini de doğrudan etkilemekte ve değişmeye zorlamaktadır. Özellikle daha hızlı ve daha çok işlevi bir arada yapabilen malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi önemli bir beklenti haline gelmiştir. Elektronik, tıp, savunma ve otomotiv endüstrisinde çok fonksiyonlu ve akıllı teknolojilerin kullanılması günümüzde vazgeçilemez bir gerekliliktir. Çok farklı uygulama alanlarda kullanılsalar da akıllı malzemeler; temelde, sıcaklık, nem, pH, ışık yoğunluğu, elektriksel veya manyetik alan gibi ortam değişikliklerine, renk veya saydamlığını değiştirerek, iletken hale gelerek ya da şekil değiştirerek yanıt verebilen malzemelerdir [1-4] . Bu etki-tepki ya da uyarı-cevap özelliği malzemenin kimyasal yapısı ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; akıllı malzeme kullanılarak üretilen bir uçak kanadının herhangi bir çatlak veya hasar anında, renk değiştirerek bunun fark edilmesini sağlaması ve hatta bunu kendi kendine onarması supramoleküler akıllı sistemlere bir örnektir. Diğer bir örnek ise, elektronik özellikli bir otomobil camının çok güneşli bir günde karararak sizi güneşten koruması ve bulutlu havalarda berraklaşması, akıllı malzemelerin kullanım alanlarına önemli birer örnektir [4-5]. Farklı uyarılar karşısında şekil değiştiren malzemeler ya da önemli biyolojik türlerin tespitine yönelik algı sistemleri akıllı malzemelerin modern insanın yaşamında ne kadar önemli olduğunu bizlere gösterir. Akıllı malzemelerin doğrudan kullanıma yönelik örnekler akıllı malzemelerin ne derece hayati ve hayatı kolaylaştırır olduğunun ve bu alanda daha pek çok çalışmanın yapılması gerektiğinin kanıtıdır.

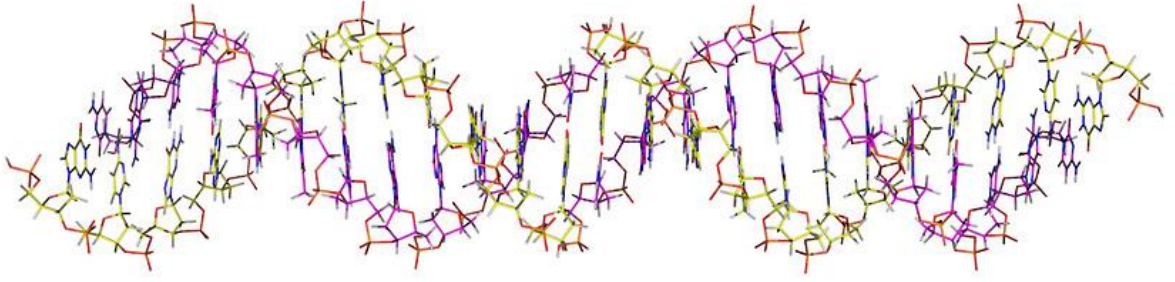
Akıllı malzemeler, sahip oldukları uyarı-cevap özellikleri sayesinde, sensörler, akıllı devreler, uyarı sistemleri ve kontrollü taşıyıcılar gibi pek çok önemli alanda kullanılmaktadırlar. Örneğin, sağlık sektöründe, özellikle ilaç taşıma [6] (istenilen etkin maddenin vücuttaki hedefe ulaşması sırasındaki taşınım) sistemlerinde akıllı malzemelerin büyük bir kullanım alanı mevcut. Bu tarz akıllı polimerler, yazının başında bahsettiğimiz gibi pH veya sıcaklığa karşı duyarlı olan polimerlerdir. Bu sayede hassas değişikliklerde bile, vücudun istenilen bölgelerinde, taşıdığı aktif maddenin salınımını gerçekleştirmek üzere, değişen pH ve sıcaklık gibi

değerlere göre görevlerini yerine getirmektedirler [7]. Akıllı malzemelerin bu tür uygulamaları yerine getirmesindeki en önemli yapısal özelliği moleküllerin ikincil etkileşimleri sağlamasıdır. Moleküller arası H bağları, Van der Waals etkileşimleri, aren-aren etkileşimleri ve diğer hidrofobik etkileşimler belirli yapı ve moleküllere dış uyarıcılar karşısında tepki vermesini sağlar [8].

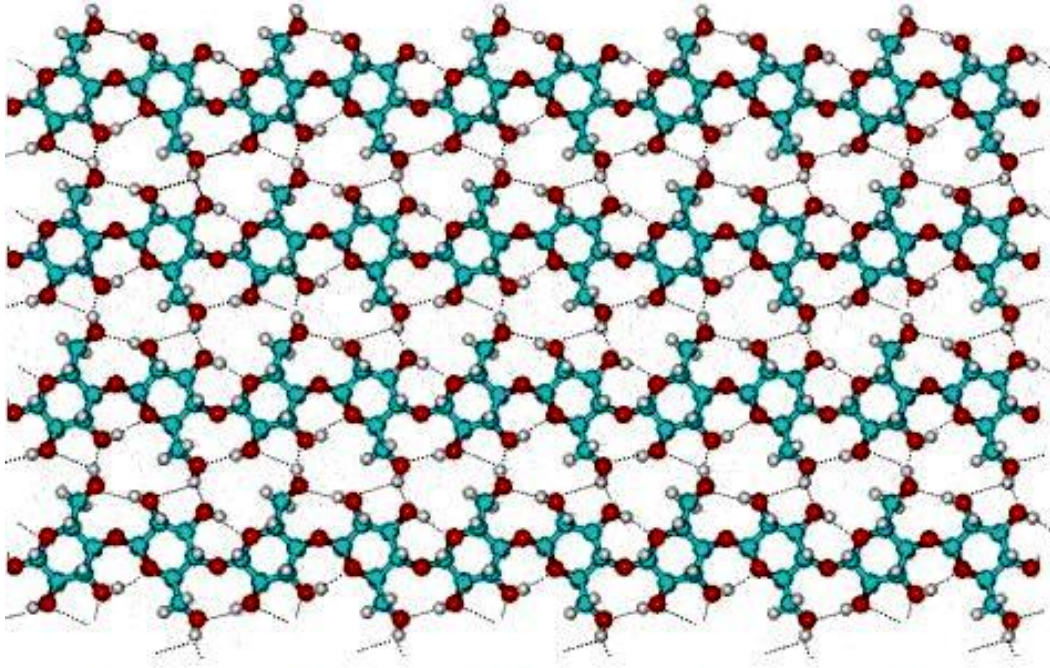


Şekil 1.1. Supramoleküler yapıların oluşumunda görülen ikincil etkileşimler [8].

Bu tür ikincil etkileşimler ile kurulmuş karmaşık moleküller kimyada supramoleküler kimya olarak adlandırılan yeni bir alanın ortaya çıkmasını sağlamıştır. Aslında moleküller arasında kovalent olmayan etkileşimler ile oluşan supramoleküler yapılara doğal ve biyolojik sistemlerde oldukça fazla rastlanmaktadır [9]. Örneğin yaşamın kaynağı olarak gösterilen DNA molekülü, hücre zarının genel yapısı, hücrelerde iyon dengesini sağlayan Na-K pompası, miyogloblin molekülü ve hücrelerde enerji üretimi yapan F4 ATPaz molekülü sadece birkaç örnektir.



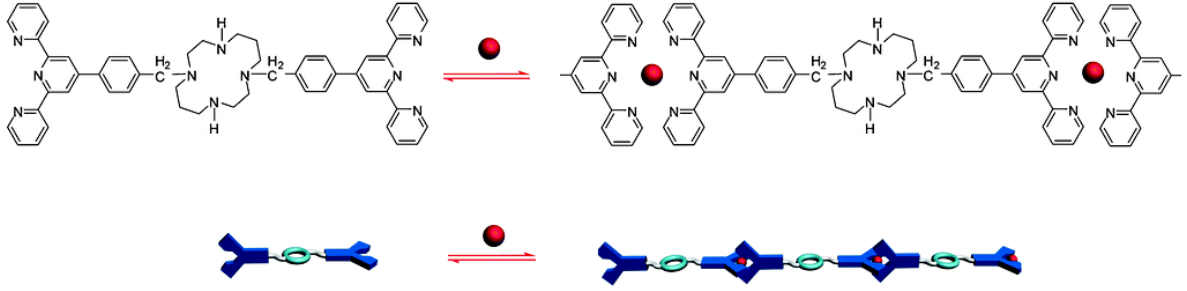
a



b

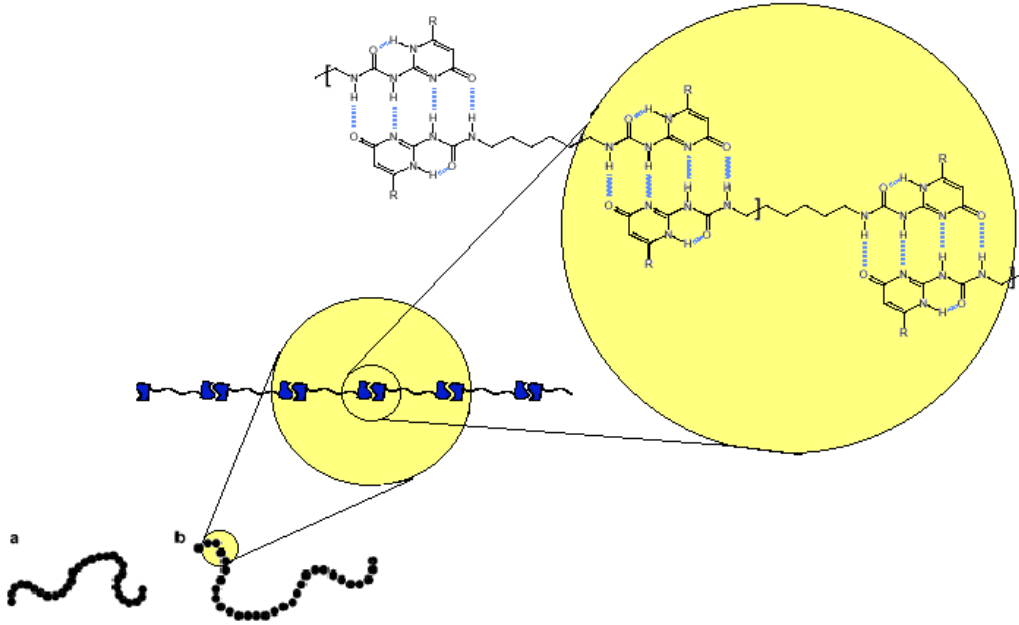
Şekil 1.2. Doğal sistemlerdeki supramoleküler yapılar ve bu yapılardaki H-bağları a) DNA molekül yapısı b) selüloz yapıları.

Supramoleküler yapıların oluşmasında rol oynayan en önemli etkileşimlerden bir tanesi de metal-ligand etkileşimleridir. Bu kovalent olmayan etkileşim, metal atomunun yüküne bağlıdır [10]. Bu yükün değiştirilmesi ile supramoleküler yapıda bir uyarı-cevap özelliği oluşur. Özellikle renk, viskozite ve elektriksel özelliklerin değişmesi pek çok uygulamada bu tür supramoleküler yapıların uygulanabilir olmasını sağlamıştır.



Şekil 1.3. Metal-ligand etkileşimli supramoleküler yapı.

Supramoleküler yapılar arasında ikincil ve kovalent etkileşimler kullanılmadan elde edilen polimerik yapılarda oldukça önemli bir yer tutar. Supramoleküler polimer; yönlendirilmiş ve tersinir ikincil etkileşimlerin bir arada tuttuğu, monomerik birimlere dayanan polimer olarak tanımlanabilir [4]. Şekil 1.4’de bir geleneksel polimer ile bir supramoleküler polimer şematize edilmiştir.



Şekil 1.4. Bir kovalent polimer (a) ve bir supramoleküler polimerin (b) şematik gösterimi.

Normal polimerlerde mer birimleri kovalent bağlarla bağlanmıştır [11]. Ancak supramoleküler polimerlerde mer birimleri kuvvetli ikincil etkileşimlerle

birbirlerine tutulurlar. Bu nedenle geleneksel polimerlerde mer birimleri birbirlerine daha yakındırlar ancak supramoleküler polimerlerde mer birimleri birbirlerinden daha uzakta bulunurlar [12-13]. Supramoleküler yapıyı oluşturan ikincil etkileşimler genellikle hidrojen bağları, metal-ligant etkileşimleri, donör-akseptör etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimlerdir. Supramoleküler polimerlerde polimerik yapıyı oluşturan ikincil etkileşimler uygun dış etkilerle kontrol edilebilirler. Bu dış etkiler fotokimyasal, termal ya da kimyasal etkiler olabilir [14].

Supramoleküler polimerlerin gündeme gelmesiyle, polimer bilimcilerinin çalışma alanı genişlemiş ve polimerler yalnızca kovalent bağlarla sağlanan tekrarlanan birimler içeren makromoleküller ile sınırlı olmaktan çıkmıştır. Günümüze kadar pek çok supramoleküler yapı ve supramoleküler polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu yapıların neredeyse tamamı organik moleküler yapılardır ve termal dayanımları oldukça düşüktür. Bu nedenle teknolojik uygulanabilirlikleride kısıtlanmaktadır. Bu çalışmada ise, özellikle metalo-supramoleküler polimerlerin termal kararlılıklarını arttırmak ve temel uygulama alanlarını genişletmek için yapısında termal kararlı nanoparçacıklar bulunduran hibrit polimerik yapılar sentezlenmiştir. Bu çalışmanın amacı özellikle terpiridin gibi ligantların, metal bileşiklerinin bağlayıcı olarak kullanıldığı organik-inorganik hibrit polimerik yapıda supramoleküler polimerlerin hazırlanmasıdır. Bu amaç dâhilinde, supramoleküler polimerlerde iki temel yapıyı birleştirerek yeni yapılar oluşturulması hedeflenmiştir. Bunlar: inorganik yapıyı oluşturan nanoparçacıklar ve organik yapıyı oluşturan farklı ligant bağlayıcı üniteleridir. Böylece iki önemli malzeme türünü yapısında bulunduracak olan supramoleküler polimerler yapılarında bulunduracakları metal (Co, Cu, Ni veya Zn) merkez atomlarına göre farklı özellikler göstermiştir. Bu çok fonksiyonlu özellikler sayesinde hazırlanan supramoleküler polimerler eş zamanlı olarak foto, elektro, mekanik ve kimyasal etkiler karşısında oldukça hızlı uyarı-cevap özellikleri göstermiştir. Bu sayede belirlenmiş bir uyarı-cevap özelliği ile hazırlanan bu tür supramoleküler polimerler öncelikle elektronik ve fotokronik alanlarında olmak üzere pek çok uygulama alanında alternatif malzeme olarak kullanılabilir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Supramoleküler Kimya

Supramoleküler kimya, moleküller arasındaki ve molekül içindeki etkileşimleri inceleyen bilim dalıdır. Özellikle moleküller arası etkileşimler ile kurulan yeni yapı ve sistemleri konu alır. Supramoleküler kimyayı oluşturan bu tür ikincil etkileşimler 1987’de Pederson ve D. J. Cram tarafından yoğun olarak çalışılmış ve bu çalışmalarından dolayı Nobel ödülü almalarına yol açmıştır. İlk önemli örnekleri 1960’ların sonlarında görülen, supramoleküler kimya, molekül içi bağlarla bir arada tutulan iki veya daha fazla kimyasal türün bir araya gelmesiyle sonuçlanan daha yüksek karmaşıklıkta düzenlenen oluşumlar içeren “molekül ötesi kimya” olarak tanımlanmaktadır [15]. Başka bir ifadeyle kovalent olmayan bağlanmaların ve molekül olmayan maddelerin kimyasıdır. Çoğunlukla atomların kovalent bağlanmasına dayanan moleküler kimyanın aksine, supramoleküler kimya molekül içi bağlarla bir arada tutulan iki veya daha fazla kimyasal yapının bir araya gelmesine dayanır, yan molekül içi etkileşimlerin kimyasıdır. Ayrıca “lego kimyası” olarak da tanımlanır. Supra kelimesi latince olarak “yukarısında, ötesinde” anlamına gelmektedir [16]. “Supramoleküller” ve “Supramoleküler kimya” kavramlarını anlamak için çoğunlukla günlük hayattan bir benzetme kullanarak yapılır. Bir futbol takımı, oyunculardan oluşur. Takımın gücü, her bir takım üyesinin performansları toplamından daha büyüktür. Bu örnek supramoleküller için de böyledir ve moleküller kovalent olmayan etkileşimlerle bir araya gelerek her bir molekülün özelliğinden daha büyük ve daha güçlü yeni bir molekül oluştururlar.

Doğa, yapay supramoleküller için bir modeldir; çünkü kendisi tamamen supramoleküler sistemlerden meydana gelmiştir. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler çoğu biyolojik sistem için büyük önem arz etmekte; çünkü bu bağlar bu yapılara yüksek seçici katalitik reaksiyonlar, bilgi depolama gibi özellikler sağlamanın yanı sıra proteinlere de özel yapılar oluşturma imkânı sağlar [17]. DNA; bilinen çift sarmallı yapıyı oluşturmak için moleküler istifleme ve H bağları yardımıyla kendiliğinden düzenlenen iki sarmal oluşur. Biyolojik sistemlerden esinlenilerek kimyacılar tarafından tasarlanan ve geliştirilen birçok supramoleküler türler üretilmiştir.

Supramoleküler kimya, kapsamı pek çok disiplini içerecek şekilde genişlemekte olmasına rağmen, hala yeni bir alandır. İlgili birçok alanın katkısından dolayı uygulanabilirliği oldukça yüksektir. Supramoleküler kimya, bir supramolekül için öncülerin sentezlenmesinde ihtiyaç duyulan, karmaşık supramoleküler davranışları ve supramoleküler sistemlerin özelliklerini anlamak ve bilgisayarlı/hesaplamalı modellemeleri yapmak için organik, inorganik ve fizikokimya gibi diğer disiplinlerden etkilenen multi-disipliner bir alandır. Biyokimya da supramoleküler kavramlar içerir ve supramoleküler kimya nanoteknolojik cihazların gelişmesi gibi supramoleküler sistemler sunar.

Supramoleküler kimya 2 kategoriye ayrılır.

- i) Ev sahibi-konuk kimyası
- ii) Kendiliğinden düzenlenme kimyası

Bu iki alan arasındaki fark şekil ve boyuttan kaynaklanmaktadır. Eğer bir molekül herhangi bir diğer molekülden önemli oranda daha büyükse diğerini sarmalar ki buna “ev sahibi” terimi verilir ve daha küçük moleküle ise “misafir/konuk” terimi verilir ki bu da ev sahibi molekül tarafından sarılmış olur [18-20].

Ev sahibi ve konuk moleküllerle ilgili tanımlamalardan biri 1986 yılında Donald Cram tarafından verilmiş olup ev sahibi bileşenin bir organik molekül veya iyon olarak yakınsak bağların belirlerken konuk molekül ıraksak olan yeni ayrılmış olup bağların yerini belirleyen herhangi bir molekül veya iyon olarak tanımlanır.

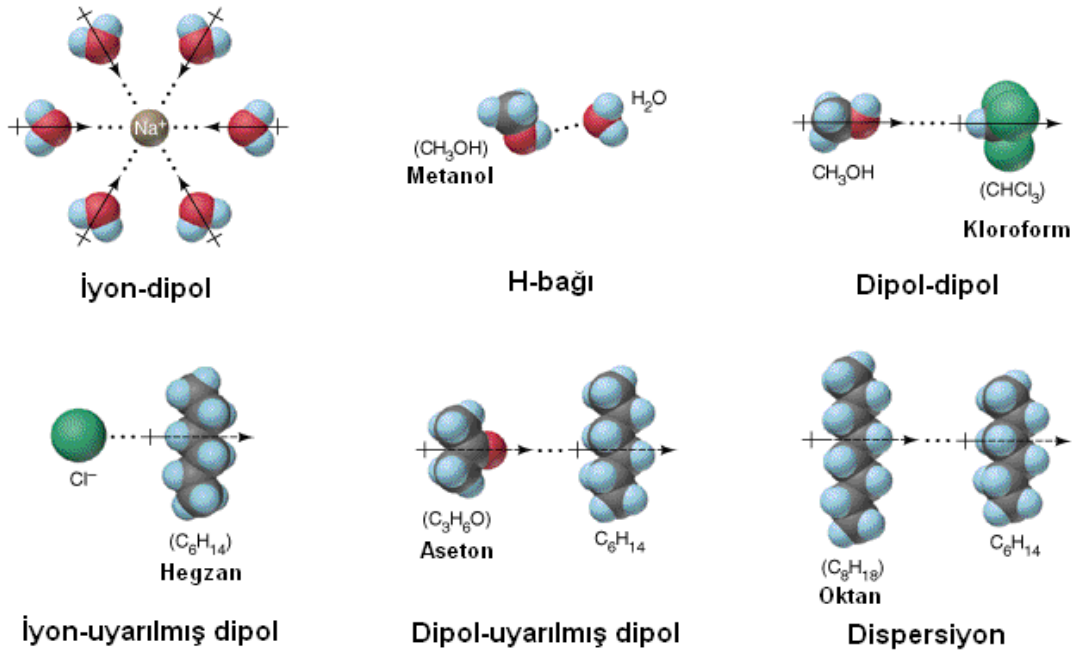
Bağlayıcı bölge diğer türlerle etkileşmek için geometrik ve kimyasal yapısı bakımından doğru boyuttaki ev sahibi veya konuk molekülün bölgesidir. Ev sahibi-konuk bileşikler enzim ve onların substratları (enzimler ev sahibi, substratlar konuk molekül) gibi biyolojik sistemler içerirler. Koordinasyon kimyası bakımından, metal-ligant bileşikleri ev sahibi-konuk türler olarak düşünülebilirler. Çoğunlukla makrosiklik ligantlar ev sahibi olarak hareket ederken metal katyonları konuk molekül olarak hareket ederler [21].

Boyutlarda önemli bir farklılığın olmadığı iki veya daha fazla tür kovalent olmayan etkileşimlerle “kendiliğinden düzenlenme” terimi oluştururlar.

Kendiliğinden düzenlenme, yalnızca kimyasal yapı blokları içinde yer alan bilgilere bağlı olan bir yapı ile birliktelik kurmak için iki veya daha fazla bileşen arasında oluşan dengedir. Bu işlem genellikle kendiliğinden olur.

### 2.1.1. Supramoleküler etkileşimler

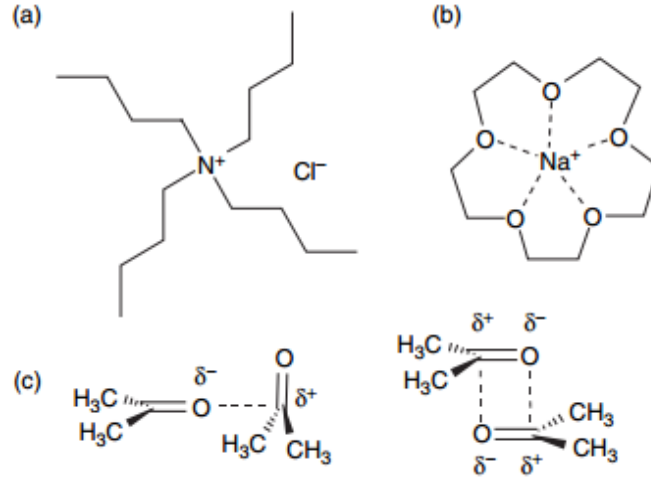
Supramoleküler yapılar, elektrostatik etkileşimlerle kusursuz bir şekilde bağlı olan iki veya daha fazla molekülün veya iyonların bir arada tutulmasıyla oluşur [22]. Moleküler kompleksler genelde birbirlerine hidrojen bağlarıyla, iyon etkileşimleriyle,  $\pi$ -asit  $\pi$ -baz etkileşimleriyle, metal-ligant etkileşimleriyle Van der Walls çekim güçleriyle, çözücünün kendi içinde düzenlenmesi ve oluşup bozulan kovalent bağlarla (geçiş halleri) tutunurlar. Yüksek yapısal organizasyon genelde sadece çoklu bağlar aracılığıyla oluşturulur. Supramoleküler yapılarda yapının oluşmasını sağlayan etkileşim türleri Şekil 2.1'de verilmiştir. Bu etkileşimler H-bağları, iyon-dipol, dipol-dipol, iyon-indüklenmiş dipol, dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri ile birlikte dispersiyon etkileşimleridir.



Şekil 2.1. Moleküller arası ikincil etkileşimler.

### 2.1.1.1. İyonik ve dipolar etkileşimler

Zıt yükler arasındaki Coulomb çekimine dayanan iyonik ve dipolar etkileşimler 3 kategoriye ayrılabilir: (i) iyon-iyon etkileşimleri, (ii) iyon-dipol etkileşimleri ve (iii) dipol-dipol etkileşimleri. Bu etkileşimlerin en güçlüsü kovalent etkileşimlerle karşılaştırılabilen iyon-iyon etkileşimleridir (Şekil 2.2(a)). İyon-iyon etkileşimleri uzayda yönsüzdür (doğrusal değildir) yani etkileşim her hangi bir yönde olmaz. Ancak iyon-dipol (Şekil 2.2(b)) ve dipol-dipol etkileşimler (Şekil 2.2(c)) aynı düzlemde iki madde gerektiren yön-bağımlı açılara sahiptir. Yöne bağlı etkileşimlerin bağlı sertliği yüzünden, sadece birbirini tamamlayıcı türlerden kümeleşmeler oluşabilir, hâlbuki yönsüz etkileşimler çok sayıdaki moleküler eşleşmeleri sağlamlaştırabilir. Bu yöne bağlı etkileşimlerin kuvveti ilgili türlere bağlıdır. İyonların dipollerden daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olması gibi, iyon-dipol etkileşimleri dipol-dipol etkileşimlerinden daha kuvvetlidir (sırasıyla 50-200 ve 5-50 kJ mol<sup>-1</sup>). Dipol-dipol etkileşimleri en zayıf yönsel etkileşim olmasına rağmen, etkileşim her iki maddenin belirli bir şekilde yönelmesini gerektirdiği gibi türleri aynı düzleme getirmek için gereklidir.

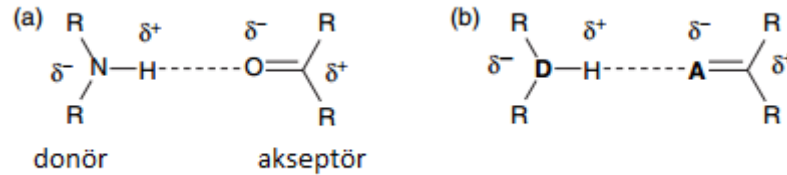


Şekil 2.2. Elektrostatik etkileşimlerin örnekleri: (a) tetrabutülamonyum klorür de ki iyon-iyon etkileşimleri; (b) [15]crown-5 sodyum bileşiğinin iyon-dipol etkileşimi; (c) asetondaki dipol-dipol etkileşimler.

Elektrostatik etkileşimler, özellikle yük-yük etkileşimlerini içeren tanıma süreçlerinin çok sayıda var olduğu biyolojik sistemlerde, yüksek bağlanma ilgisine sahip faktörlerin anlaşılmasında önemli bir rol oynar. Bunlara örnek genellikle bir substrat ve bir enzim arasındaki birincil etkileşimlerdir.

### 2.1.1.2. Hidrojen bağı

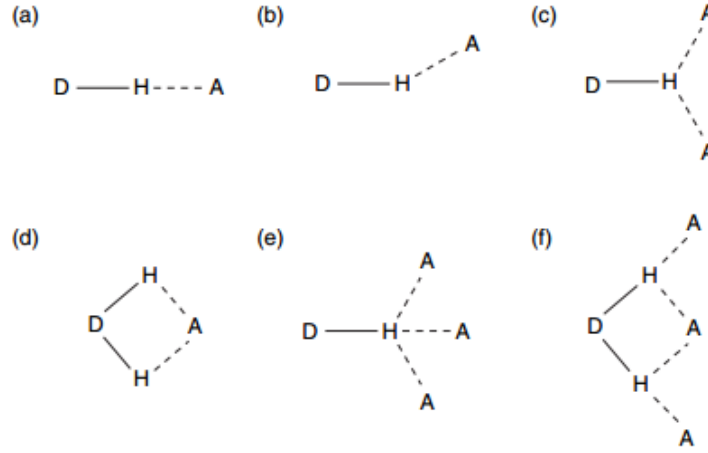
Hidrojen bağı, kuvveti ve yüksek derecedeki yönlülüğü sayesinde supramoleküler yapıların tasarımının da muhtemelen en önemli kovalent olmayan bir etkileşim türüdür. Hidrojen bağı bir proton donörü (D) ve bir proton akseptörü (A) arasındaki dipol-dipol etkileşimlerin özel bir türünü temsil eder. Hidrojen bağında donör ve akseptörlerinin zengin bir kaynağı olan 'yapı taşları'ndan oluşan bir dizi vardır (örneğin amino asitler, karbohidratlar ve nükleobazlar). Ayrıca zayıf bir artı yük taşıyan hidrojen atomu ile bir dipolden oluşan hidrojen bağı donörleri, hidrojen atomu ile bir elektronegatif atoma (azot veya oksijen gibi) bağlı gruplardır. Hidrojen bağı akseptörleri örneğin karbonil fonksiyonel grubu gibi pozitif yüklü hidrojen atomu ile etkileşebilen elektron çeken atomlar ile dipoller bunlara örneklerdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. (a) Bir karbonil alıcısının bir amino verici grup arasındaki H-bağı; (b) donör ve akseptör atomlarının standart gösterimi.

Hidrojen bağının kuvveti çeşitli sistemler arasında çok farklı olabilir ve proton vericisi Brønsted asiti ile ilişkili değildir. Hidrojen bağının kuvveti hidrojen atomuna bağlanan elektronegatif atomun tipine bağlıdır ve hidrojen bağının geometrisi yapı ile uygundur. Genellikle, büyük çoğunluğu 60 kJ mol<sup>-1</sup>'ün altında olan 4 ile 120 kJ mol<sup>-1</sup> arasında değişen kuvvet aralığı ve hidrojen bağı asitlik ve

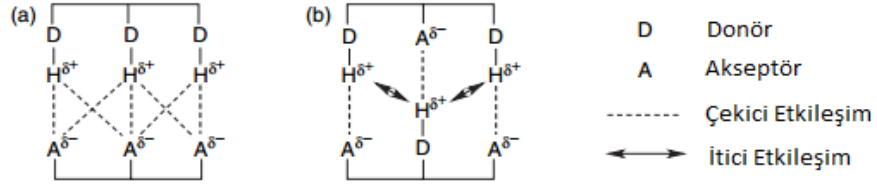
bazlık ölçekleri gelişmiştir. Şekil 2.3'te özetlenen hidrojen bağı komplekslerinde geometri tipleri kabul edilebilirdir.



Şekil 2.4. Hidrojen bağı geometrilerinin çeşitli tipleri: (a) doğrusal; (b) eğri; (c) çatallı donör; (d) çatallı akseptör; (e) üç kollu; (f) üç merkezi çatallı.

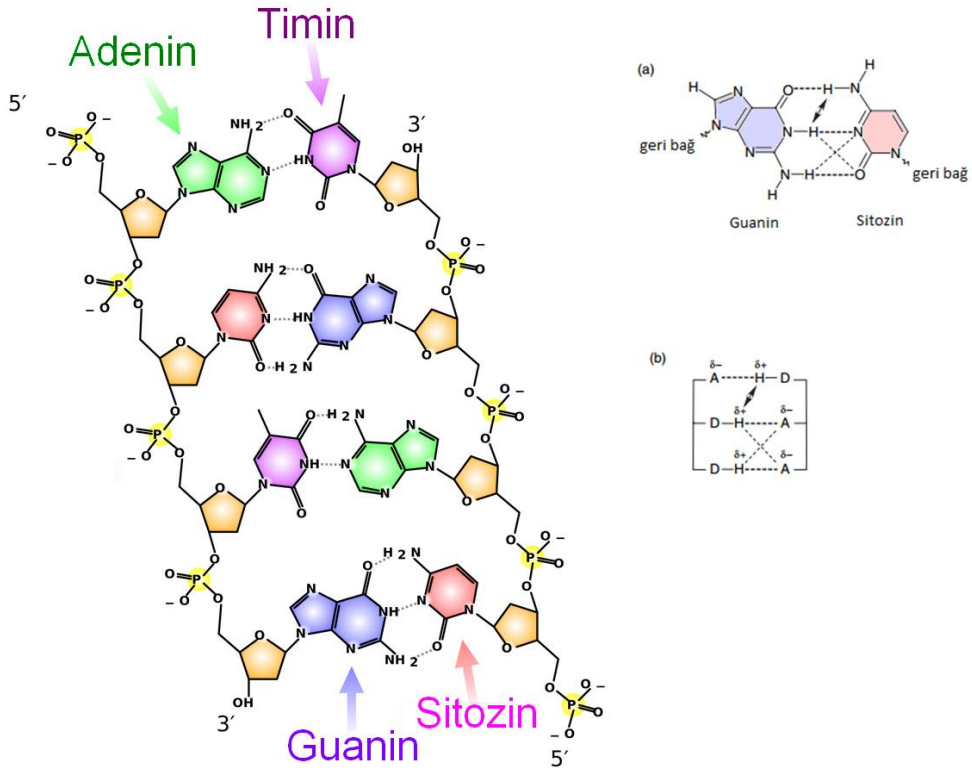
Şekil 2.4'te gösterilen geometriler *birincil hidrojen bağı etkileşimi* olarak adlandırılır. Bu da donör ve akseptör grup arasında direk etkileşimin var olduğu anlamına gelmektedir. Komşu gruplar arasında da *ikincil etkileşimlerin* olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Komşu atomlar üzerindeki kısmi yükler zıt yükler arasındaki çekim sayesinde ya bağ kuvvetini artırabilir ya da yükler arasındaki itme nedeniyle moleküler ilgi azalabilir.

H-bağları ikincil etkileşimlerin en kuvvetlisi olmasına rağmen tek bir hidrojen bağı polimerik yapıları ve molekülleri bir arada tutmak için yeterli güce sahip değildir [23]. Ancak çoklu hidrojen bağları molekülleri kovalent bağlar gibi bir birine bağlayabilir. Bir molekülün H-bağı ile diğer moleküllere termal kararlı olarak bağlanması için, iki molekül arasında en az üç adet H-bağı kurulmalıdır. Şekil 2.5'de çok yakın olan hidrojen bağı donör ve akseptörlerinin sıralandığı iki durum gösterilmiştir. Üç akseptörle (AAA) karşı karşıya olan (bakan) üç donör (DDD) dizisi (Şekil 2.4(a)) arasında ki komşu gruplarda sadece çekim etkileşimleri bulunmaktadır ve bu nedenle bağlanma kuvvetlenmiştir. Birincil etkileşimler ile çok yakına getirilen çeşitli donör/akseptör diziler (ADA, DAD) aynı yüklü işaretlerin kısmi yükler tarafından itilmesiyle sonuçlanır (Şekil 2.5(b)).



Şekil 2.5. (a) DDA ve AAA dizilimlerinde komşu gruplar arasındaki ikincil etkileşimleri sağlayan çekim kuvvetleri; (b) kalın çizgilerle gösterilen başlıca etkileşimlerle donör/akseptör dizilimindeki (ADA ve DAD) itmeler.

Hidrojen bağının gerçek hayattaki örneği DNA'nın çift sarmal bir yapıda olduğudur. Baz çiftleri tarafından bir arada tutulan sitozin (C) ve guanin (G) nükleobazları arasında Şekil 2.6'da gösterildiği gibi çok sayıda hidrojen bağı donör ve akseptörleri vardır. CG baz çifti üç temel birincil etkileşime (örneğin, hidrojen bağları) sahiptir ve aynı zamanda da hem çekici hem itici ikincil etkileşimlere sahiptir.



Şekil 2.6. (a) DNA yapısındaki guanin ve sitozin baz çifti arasındaki birincil ve ikincil hidrojen bağı etkileşimleri ve (b) bir şematik gösterim.

Hidrojen bağıнын geometrisi ve donör ve akseptör gruplarının türü, etkileşimin kuvveti, uzunluğu ve niteliğini belirler. Hidrojen bağı etkileşimleri özellikleri Çizelge 2.1’de listelenen üç ana kategoriye ayrılabilir. Kuvvetli bir etkileşim, kovalent bağ karakterine biraz benzediğinden, hidrojen atomu, donör ve akseptör atomlarının merkez noktasına yakındır. Güçlü hidrojen bağları iki güçlü baz arasında oluşmuştur, örneğin iki flor atomu arasındaki hidrojen atomu ile doğrusal olan HF<sub>2</sub> iyonu [F<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...F<sup>-</sup>]. Orta kuvvetteki hidrojen bağları tek elektron çiftleri ile nötr donör ve nötr akseptör gruplar arasında oluşturulmuştur, örneğin, karboksilik asitler. Orta hidrojen bağı etkileşimleri doğrusal bir geometriye sahip değildir fakat biraz bükülmüştür (açısaldır). Hidrojen bağları genellikle doğrusallıktan sapar ve açısal dağılımları istatistiksel faktörlerden etkilenir. İstatistiksel etkiler için bir 'konik düzeltme' özellikle Cambridge Yapısal Veritabanı aramalarından, çoğunlukla, hidrojen bağı açı dağılımlarının analizleri gösterilir. Doğrusal bir hidrojen bağı akseptöre göre hidrojen atomunun sabit bir pozisyonunu gerektirir, oysa doğrusal olmayan hidrojen bağları doğrusal pozisyon etrafında konik bir şekil oluşturan birçok olası pozisyona sahiptir [24]. Daha geniş bağ açıları daha geniş bir koni ile sonuçlanabilir ve bu nedenle bağ oluşması için daha fazla olası pozisyonlar vardır. Zayıf hidrojen bağları daha az doğrusaldır ve bazı durumlarda dik etkileşimleri oluşturabilir, örneğin konjüge sisteme doğru doğrudan C-H bağlarını gösteren benzen halkaları arasındaki C-H...π etkileşimi.

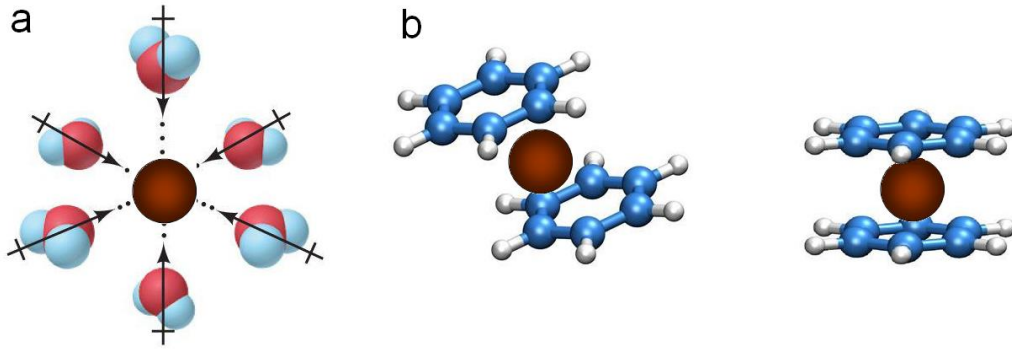
Çizelge 2.1 Hidrojen bağı etkileşimleri ve onların özellikleri (A, akseptör; D, donör).

Etkileşim/Özellik	Güçlü	Orta	Zayıf
D-H...A	Çoğu kovalent	Çoğu elektrostatik	Elektrostatik
Bağ enerjisi (kJ. mol <sup>-1</sup> )	60-120	16-60	<12
Bağ Uzunluğu (Å)			
H...A	1,2-2,5	1,5-2,2	2,2-3,2
D...A	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Bağ açısı (°)	175-180	130-180	90-150
Örnek	HF kompleksler H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> iyon oluşumu	Asitler Alkoller	C-H...A D-H...π
	-	DNA/RNA	-

Hidrojen bağı donörleri ve akseptörlerinin belirli bir şekilde sıralanması ile birlikte hidrojen bağı etkileşimlerinin çok yönlü doğası, supramoleküler sistemlerin tasarımı için bir başarı olduğu kanıtlanmıştır.

### 2.1.1.3. $\pi$ - $\pi$ etkileşimleri

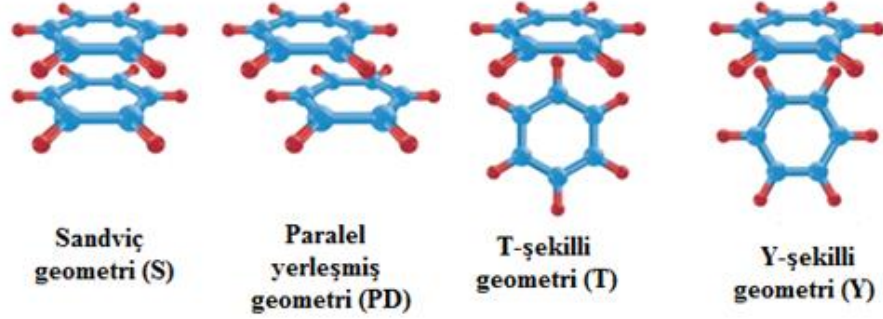
Supramoleküler sistemlerde bulunan iki temel  $\pi$ -etkileşimi vardır, başlıca (i) kation- $\pi$  etkileşimleri ve (ii)  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri [5]. Kation- $\pi$  etkileşimleri organometalik kimya alanında iyi bilinmektedir, onun vasıtasıyla olefinik gruplar geçiş metali merkezine bağlanmıştır, örneğin, ferrosen ve Zeise's tuzu, fakat bunlar kovalent olmayan etkileşimler olarak kabul edilmezler. Bununla birlikte, alkali ve toprak-alkali metalleri genellikle 5 ve 80 kJ mol<sup>-1</sup> arasında çift-bağ sistemlerinin etkileşimlerinden oluşmuştur. Örneğin, benzen ile potasyum iyonlarının etkileşimi, K<sup>+</sup>-OH<sub>2</sub> etkileşimine benzer bir enerjiye sahiptir. Potasyum katyonu benzen içinde çözünmesine göre su içinde daha fazla çözünür, bununla birlikte, metal iyonu etrafındaki su molekülleri kadar çok sayıda benzen molekülünü sterik olarak sığdırmak mümkün değildir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. (a) Altı veya daha fazla sayıda su molekülü K<sup>+</sup> etrafına sığabilirken (b) sadece iki benzen molekülü için boşluk vardır.

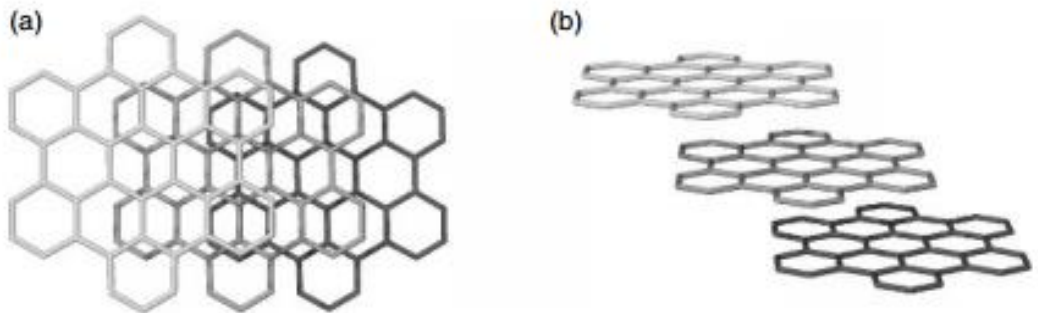
$\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin iki türünden bir tanesinde, yaklaşık 3.5 Å değerinde bir mesafeye sahip, paralel iki halka sisteminin yüz-yüze etkileşimi ile birinci üyenin halka merkezi ve diğer üyenin köşesi arasındadır, kenar-yüz etkileşimi olarak adlandırılan bu etkileşimde, birinin halkasındaki bir hidrojen atomu, diğer halkanın

merkezine göre dik bir doğrultuda yerleşir. Bu  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri bir konjuge sistemdeki negatif yüklü  $\pi$ -elektron bulutu ve komşu molekülün pozitif yüklü  $\sigma$ -yapısı arasındaki çekimden kaynaklanır.



Şekil 2.8.  $\pi$ - $\pi$  etkileşim çeşitleri.

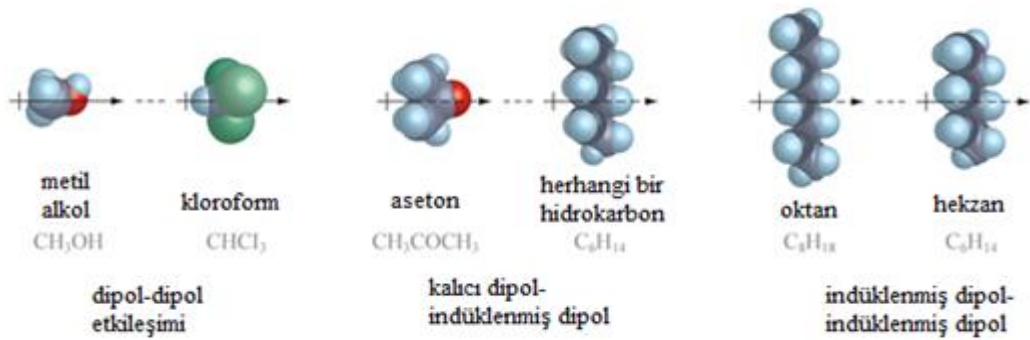
$\pi$ - $\pi$  etkileşim türlerinin ikincisinde ise  $\pi$  sistemi üst üste istiflenmiştir. Yüz yüze etkileşim olarak adlandırılan bu etkileşim türünde her iki üyenin  $\pi$  elektronları arasına delokalizasyondan kaynaklı olarak kurulan manyetik alan önemlidir. Grafitin tabakaları, zayıf yüz-yüze  $\pi$ -etkileşimleri tarafından bir arada tutulur ve bu nedenle bu tabakalar birbirlerine oldukça zayıf olarak bağlıdırlar. Bu nedenle kolayca bu tabaka yapısı bozulabilir (Şekil 2.8 – Şekil 2.9). Tabakaları arasında kayma göstermesi yüzünden grafit (oksijenin varlığına rağmen) yağlayıcı bir madde olarak kullanılabilir.  $\pi$ - $\pi$  sistemlerini içeren etkileşimler doğada bulunabilirler, örneğin, DNA yapısından sorumlu olan çift sarmalın uzunluğu boyunca yer alan baz-çiftleri arasındaki zayıf yüz-yüze etkileşimler bunlar arasındadır [26].



Şekil 2.9. Yüz-yüze  $\pi$ -etkileşimleri tarafından bir arada tutulan grafit tabakalı yapısının (a) üst ve (b) kenardan görünümü.

#### 2.1.1.4. Van der Waals etkileşimleri

Van der Waals etkileşimlerin iki bileşeni içeren dispersiyon etkisi vardır. Yani London etkileşim ve değişim-itme etkileşimi. Van der Waals etkileşimleri, birbirine yakın olan türler arasındaki elektron dağılımı hareketlerinden kaynaklanır [27]. Bir molekülün anlık konumunda elektron bulutu hareket ettikçe, molekül içinde bir dipol oluşur. Elektron dağılımlarının (veya dipol) bu “titreşimi” iki komşu tür arasındaki molekülleri hizalayacaktır. Öyleki kısmi pozitif yüklü bir tür, bir kısmı negatif yüklü başka bir molekülü çekecektir (Şekil 2.10). Bu nedenle, anlık iki dipol bir diğeri çeker ve London etkileşimlerini üretir. Bu etkileşimlerin gücü molekülünün polarize edilebilirliğine bağlıdır; türlerin artan polarize edilebilirliği ile etkileşim gücünde o kadar büyük olur. London etkileşimlerinin potansiyel enerjisi moleküller arasındaki mesafe arttığında hızla azalır (bu  $r - r^{-6}$  bağlarındaki mesafenin karşılıklı altıncı etkileşimlerine bağlıdır). Bu etkileşimler yönsüzdür ve supramoleküler tasarımda çok özelliği bulunmamaktadır. Bununla birlikte, Van der Waals etkileşimleri dâhil edilmesi, inklüzyon bileşiklerinin oluşumunda burada küçük organik moleküller bir kristal şebekesi içine dâhil edilir ya da küçük organik moleküller kalıcı moleküler boşluklara kapsüllenmiştir [28].



Şekil 2.10. İki argon atomları arasında bir London etkileşimi. Çekirdeğin etrafında elektron bulutunun kayması birbirini çeken anlık dipolleri üretir.

Van der Waals etkileşimleri nedeni ile pek çok organik molekül, katı halde, sıralanma eğilimindedir. Böylece, katı hal yapısının kafes enerjisini en aza indirir. Bu kapalı ambalaj düzenlemesi bazı çalışmalarda teorik bir modelle açıklanmıştır. Bu modelde, kuvvetli, Van der Waals etkileşimlerine sahip moleküller bir kristal içinde

simetrik olarak büyürler ve boşluk alanın tümünü doldurarak kendilerini yeniden düzenlerler. Komşu moleküller ile maksimum etkileşim sağlamak ve dolayısıyla en kararlı örgü enerjisi elde etmek için, sık istiflenme ve kristal paket düzenlemesi yalnızca kuvvetli etkileşime sahip moleküller arasında kurulur ve katı hal yapıları ile elde edilir. Ancak, boşluk alanı tespit edilmiş bir kaç örnek vardır. Bu örneklerde bile, büyük boşluklar olmasına rağmen, sert ve kuvvetli bir yapı söz konusudur. Örneğin, zeolitler ve kanal koordinasyon polimerlerin sert yapıları, dış kuvvetlere dayanacak kadar güçlüdür.

#### **2.1.1.5. Hidrofobik etkiler**

Hidrofobik etkiler sulu çözeltilerden gelen moleküller ya da polar olmayan gruplardan kaynaklanır. Bu durum oldukça enerjiktir su molekülleri, kendileri ile veya tercihen diğer polar grupları veya molekülleri ile etkileşir. Bu olgu, karışmayan diklorometan ve su arasında gözlenebilir. Organik çözücü, su moleküllerinin kendileri arasındaki daha elverişli etkileşimleri diklorometan tarafından oluşturulan 'boşluklardan' intersolvent olarak zorlanır. Hidrofobik etkileşimler, supramoleküler kimyada önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, su içinde siklofanlar ve siklodekstrinler organik moleküllerin bağlanmasında önemli yapılardır. Hidrofobik etkiler iki enerjik bileşenlerine ayrılabilir, entalpik hidrofobik etki ve entropik hidrofobik etki. Entalpik hidrofobik etkileşimler bir boşluk içinde su değiştirdiğinde meydana gelmektedir. Bu tür sistemlerde, su bir konuk ile değiştirildikten sonra, konuk molekülün hidrofobik boşluğu ile etkileşimde bulunmaz ve sistemin enerjisi yüksektir. Su, misafir molekül ile yer değiştirdiğinde, entropik etkiler nedeni ile moleküller etkileşim enerjisi düşer. Su ayrıldığında ise, daha önce boşluğun içinde bulunan su molekülleri dağılarak daha düzensiz bir hale gelir ve sistemin entropisinde önemli bir artış söz konusu olur.

Hidrofobik etkileşimler, sulu çözelti içinde iki veya daha fazla organik molekül söz konusu olduğunda ortaya çıkar, bu etkileşimlerden kaynaklı olarak, supramoleküler kompleksin su içerisindeki yapısı genel bir düzen teşkil eder. Daha az bozulma vardır (çoklu oyuklar yerine sulu fazda bir oyuk) ve dolayısıyla bir entropik kazanç, sistemin toplam serbest enerjisi gibi düşer. Hidrofobik etki biyolojik

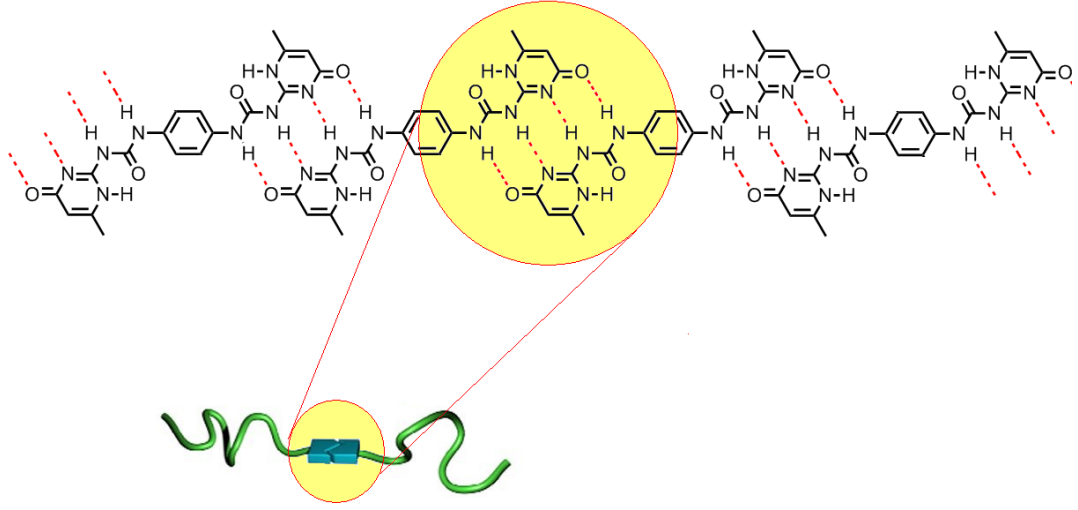
sistemlerin oluşumunda ve supramoleküler oluşumu ve makromoleküler yapının korunmasında çok önemlidir. Canlı hücre ya da amfifilik yapıların oluşumu, hücre zarı teşkili, biyolojik sıvılardaki miseller gibi pek çok ortamda hidrofobik etkileşimler söz konusudur.

## **2.1.2. Supramoleküler polimerler ve çeşitleri**

### **2.1.2.1. H-bağlı supramoleküler polimerler**

H-bağlı supramoleküler polimerik sistemler için birçok literatür örneği bulunmaktadır. Lehn ve arkadaşları 1990 yılında ilk kez bu konunun yayınlanmasından itibaren sunmaktadırlar. H-bağı en kuvvetli kovalent olmayan etkileşimlerdir [29-31]. Bağın kuvveti akseptör ve donör gruplarının yapısıyla yakından ilişkili olmasına karşın aynı zamanda sıcaklık, basınç, bağ açısı ve harici parametrelerde, bağın kuvvetini etkileyebilmektedir. Ancak çoklu H-bağları için uygun işlevsel grup taşıyan monomerleri tasarlayarak supramoleküler polimerler oluşturulabilir ki bu polimerler; moleküller, polimerin monomerleriyle H-bağı için yarışan polar çözügenlerde bile yapısal bütünlüğü koruyabilir. Bu durum supramoleküler polimerler oluşturmak için H-bağının uygunluğunu anlamak için güzel bir kanıttır. H-bağının bu yüksek kararlılığına rağmen tersinir karakterleri de mevcuttur. Dahası H-bağları istenmeyen yönlerde olan etkileşimleri minimize eden tekli yönelmeler oluşturur. Yüksek H-bağı kuvveti direkt ve tersinir olarak H-bağlarını supramoleküler polimerler oluşturmak için uygun hale getirir. Çoklu H-bağı temelli çalışılan supramoleküler polimerler de vardır.

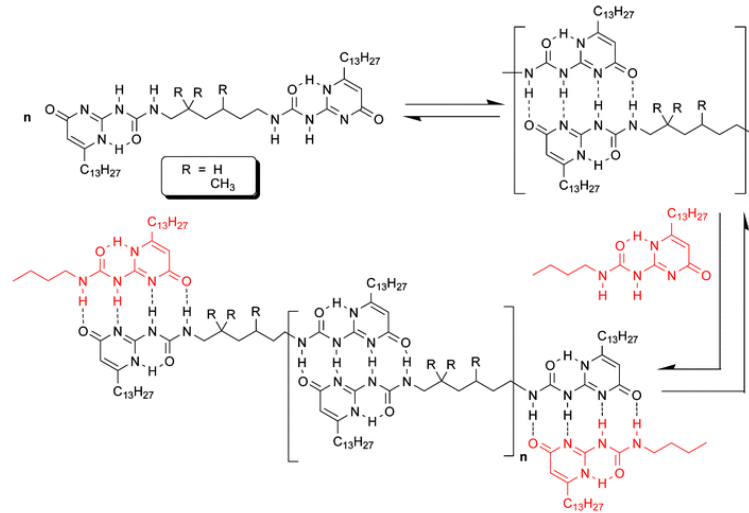
1. nesil supramoleküler polimerler Lehn ve arkadaşları tarafından 1990 yılında 2,6-diaminopiridin ve urasil ünitesi tartarik asit türevleri kullanılarak sentezlenmiştir. Dahası Kato ve Frechet poliakrilikasit türevleri uç trans-stilbazol ester içeren supramoleküler polimerler sunmuşlardır. Bu ilk polimer örnekleri aynı zamanda sıvı kristalinite de göstermektedir. Lehn ve arkadaşları sert çubuk polimerler sentezleyerek çalışmalarını bir adım ileri taşımışlardır. H-bağlı gruplar imid grupları tarafından merkezi 9,10-dialkoksiantrasen gruplarıyla bağlanmıştır. Gerçekte 9,10-dialkoksiantrasen grupları uygun bir yolla sertlik sağlamaktadır.



Şekil 2.11. H-bağı ile kurulmuş supramoleküler polimer örnekleri.

Graffin ve arkadaşları aynı zamanda H-bağı temelli supramoleküler polimerlerin sıvı kristalin özelliklerindeki de göstermişler (Şekil 2.11). H-bağı vasıtasıyla tetra-fonksiyonel bipiridin ünitelerinin benzoik asit ile olan bağı merdiven tipi polimerler veya ağ yapılar ile sonuçlanmaktadır. Bireysel üniteler herhangi bir sıvı kristalinitesi göstermezken H-bağlarının oluşumuyla sert mezogen bölgeler oluşmaktadır.

Şu bir gerçektir ki 4 H-bağı taşıyan kendi kendini tanımlayan üniteler taşıyan üreidopirimidonların gelişmesinde Meijer ve Sijbesma öncülük etmişler ve supramoleküler kimya için önemli bir adım atmışlardır (Şekil 2.12). Bu tip üreidopirimidon grupları taşıyan supramoleküler polimerler mükemmel bir polimerizasyon derecesine sahiptirler ve birçok kovalent bağlı polimerler gibi benzer makroskopik özelliklere sahiptirler. Bu üreidopirimidon temelli ligandların özellikleri lineer ya da ağ yapılı supramoleküler polimerler oluşturmaya mümkün kılmaktadır.

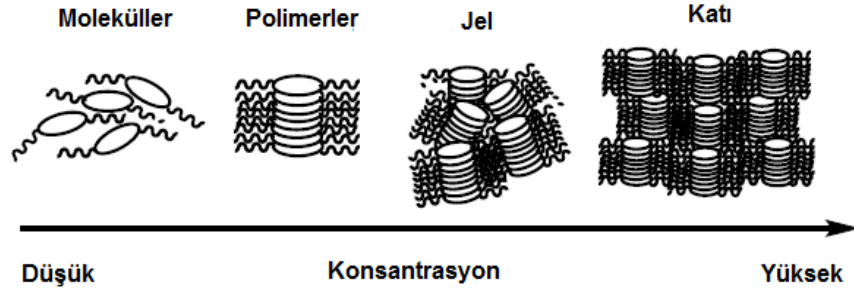


Şekil 2.12. Üreidopiromidon üniteleri taşıyan supramoleküler yapılar.

### 2.1.2.2. Supramoleküler polimerlerde $\pi$ - $\pi$ etkileşimleri

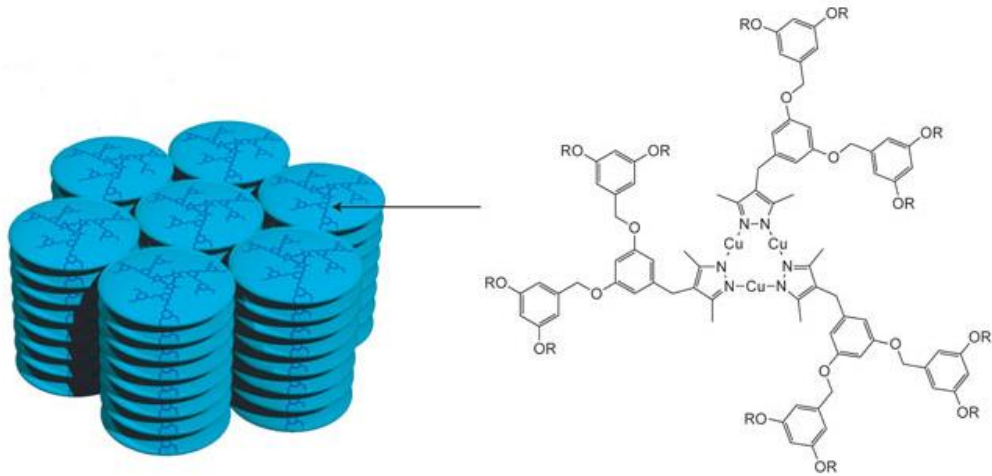
Supramoleküler polimerlerin diğer bir türü istiflenen polimerlerdir. Bu tür polimerlerde polimerizasyon, istiflenme veya aren-aren etkileşimi ile oluşturulur [32]. Bunlar son derece sıralı polimerlerdir ve polimerizasyon işlemi genellikle çözelti içinde meydana gelir. Diskotik (disk-şeklinde), sıvı kristal polimerler, iyi bilinen ve tipik örnekleridir. Diskotik sıvı kristal polimerler disk-şeklinde bir merkez ve kenarda bir dizi esnek yan zincirden oluşan ikili bir yapıya sahiptir. Merkez üniteleri, genellikle düzlemsel bir aromatik sistem içerir. Öte yandan yan zincirler esnek, uzun alkil zincirlerinden oluşur. Disk şeklindeki malzemelerin bu yapısal özellikleri supramoleküler polimerlerin çözeltide elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Ancak, diskotik sıvı kristaller doğrusal yapıya sahip olan sıvı kristallerin eşsiz örnekleridir. Sıvı kristallerin diğer türü en azından iki boyutta aynı büyüklükte sıralanan etkileşimlere sahiptir. Çoğu sıvı kristaller için bu etkileşim türü düşük konsantasyonlarda polimerik yapıların oluşması için oldukça zayıf olmasının aksine, yüksek derişimlerde kümelenmelerin kontrolsüz büyümesinden dolayı jel elde edilmesine neden olur [33]. Ancak, iç disk istiflenme etkileşimi Van der Waals etkileşimine sahip olan yan alkil zincirleri tarafından sağlanan sütunlar arası etkileşimlerden daha güçlüdür. Aromatik merkezin güçlü etkileşimi, aren-aren etkileşimi veya düşük derişimde istiflenme yoluyla monomerlerin kümelenmesini

sağlar. Sütunlar arası etkileşimler monomer derişimi arttıkça belirgin hale gelir ve bu yan etkileşim jel gibi bir malzeme ve sıvı kristalin bir faz oluşumuna neden olur.(Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Derişimin bir fonksiyonu olarak farklı kümelenme oluşumları.

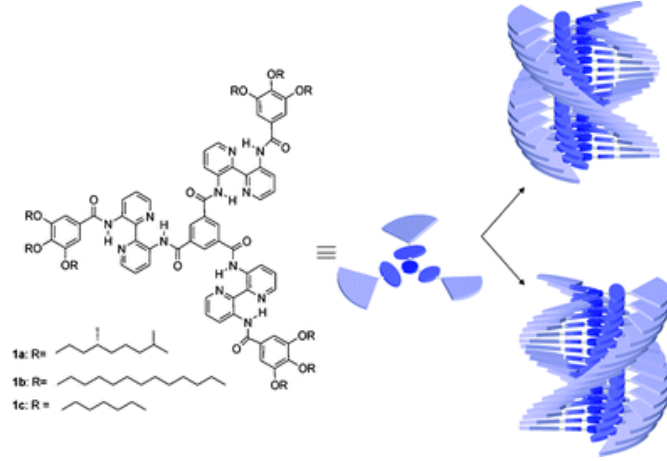
Literatürde belirtilen disk şeklinde sıvı kristal malzemelerin birçok örneği vardır. İlk belirtilen disk şeklinde sıvı kristal örnekleri Şekil.2.14’de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Disk şeklinde sıvı kristalin polimerlerin ilk örnekleri.

Trifenilenlerin çekirdekleri küçük olmasına rağmen, polimerler dötero-hekzadekanda elde edilir. Bundan başka, ftalosiyanın temelli disk şeklinde sıvı kristaller Şekil 2.14.’de gösterilmiştir. Ftalosiyanın merkezine taç eterlerin bağlanması Şekil 2.15.’de gösterilen sarmal yapıli disk şeklinde malzemelerin elde

edilmesini sağlar. Şekil 15.'te ile gösterilen malzeme sert çubuk yapısı ile uzun polimerler oluşturan mükemmel disk şeklinde bir moleküle sahiptir ve büyük ayrışma sabiti son derece seyreltik çözeltilerde büyük polimerizasyon derecesine neden olur [34].

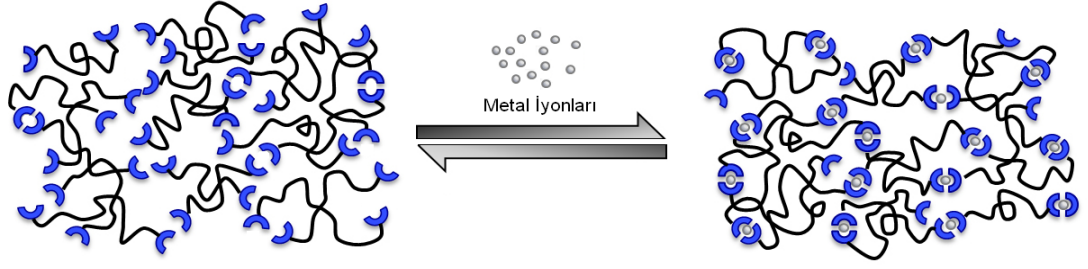


Şekil 2.15. Sarmal ve sert-çubuk yapıları diskotik polimer.

Aslında, disk şeklinde sıvı kristal maddelerden elde edilen supramoleküler polimerler zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, diskotik sıvı kristal moleküller diskler arasında güçlü ve seçici etkileşimlerinden dolayı çözeltide sert-çubuk ve sarmal yapılar elde etmek için mükemmel bir seçimdir. Ayrıca, bunların yüksek elektronik hareketliliği plastik transistör ve fotovoltaik olarak kullanılabilmesine olanak sağlar.

### 2.1.2.3. Koordinasyon polimerleri (metalo-supramoleküler polimerler)

Geleneksel polimerler, kovalent bağlar ile bağlı monomerik ünitelerin tekrarı ile oluşan yüksek molekül ağırlıklı moleküller olarak kolayca tanımlanabilir [35]. Öte yandan koordinasyon polimerleri, koordinasyon bağları aracılığıyla başlıca temel birimleri organik ligandlar ve metal iyonlarının eklenmesi ile genişletilmiş sonsuz sistemler olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.16).

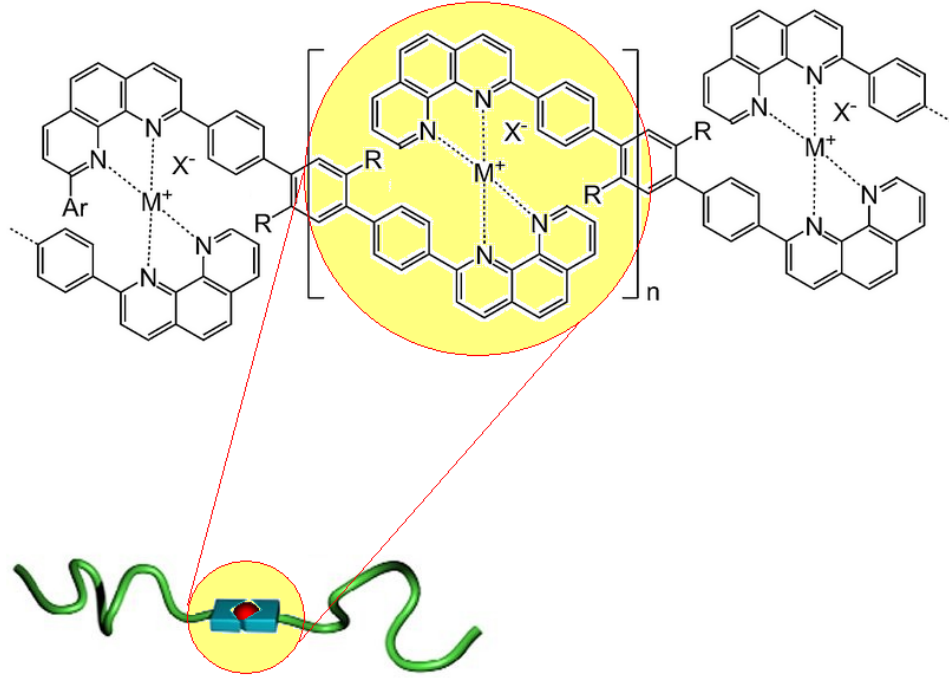


Şekil 2.16. Metalo-supramoleküler polimerlerde polimer yapısı ve oluşumu.

Ancak koordinasyon polimer kavramı inorganik ve supramoleküler kimyadan farklı anlaşılır. Tek boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) koordinasyon ağları inorganik kimyada koordinasyon polimeri olarak adlandırılır. Bu tür koordinasyon polimerlerinin ayrıca bazen literatürde organik koordinasyon ağları ya da metal-organik çerçeveler olarak adlandırılır [36].

Koordinasyon polimerler supramoleküler kimya için daha sınırlı bir kavram oluşturmasına rağmen, supramoleküler bileşiklerin geniş bir kısmı metal koordinasyon kullanılarak hazırlandığı bildirilmiştir. Diğer bir deyişle, koordinatif bağ tarafından metal-ligand ekleri kullanılarak basit dimerlerden karmaşık mimariler için örneğin liner polimerler ve dendrimerler gibi malzemelerin kapsamlı sentezini mümkün kılar.

Koordinasyon polimerler supramoleküler yaklaşımı içine alarak kendiliğinden-düzenlenme ile organik ligand molekülleri ve metal iyonlarının alternatif birleşmesinden polimerik dizilerin basitçe yapılması olarak tanımlanabilirler (Şekil 2.17)[37].



Şekil 2.17. Metalo-supramoleküler polimerlerde monomerik ünitelerin bağlanması.

Kendliğinden-düzenlenmeden kaynaklanan tersinir oluşum ve bozunum süreci, metalo-supramoleküler koordinasyon polimerleri ve geleneksel kovalent polimerler arasında başlıca ayırım parametresidir. Aslında metal-ligand koordinasyonunun tersine çevrilebilmesi, yüksek yönlenebilmesi ve karakteristik gücü metalo-suramoleküler polimerleri oluşturmak için mükemmel bir yöntem sağlamaktadır (Şekil 2.17).

Polimerlerin zincir uzunluğu temelde metal iyonu için ligandın kararlı bağlanmasına bağlıdır. Sıcaklık ve çözücü kararlı bağlanmayı değiştirerek dolaylı olarak zincir uzunluğunu etkileyen diğer parametredir. Polimerizasyon derecesi (DP), kararlı bağlama (K) ve monomer (ligand) derişimi (M) arasında ki ilişki:

$$DP \sim (K[M])^{1/2}$$

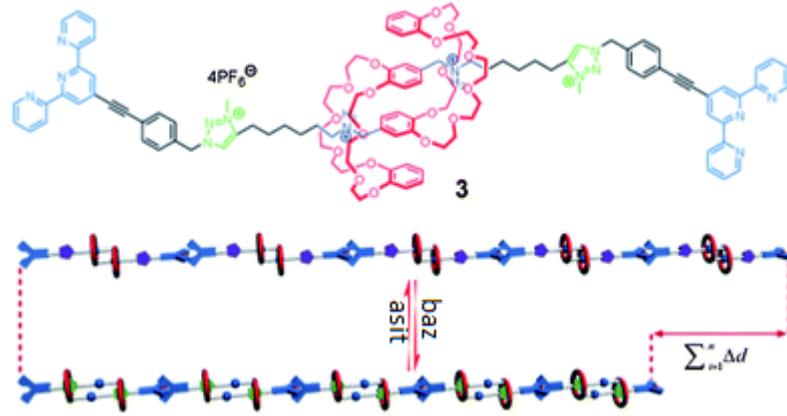
Bağlanma kararlılığı ve monomer derişimini artırmak polimerizasyonun yüksek derecede başarısı için mümkündür. Bu ilişkide kritik nokta sadece tersinirlik için geçerlidir. Ancak, burada düşük tersinirlik için genellikle yüksek bağlanma

kararlılığı neden olduğundan tersinirlik ve kararlı bağlanma arasında bir çelişki vardır. Fakat literatürde yüksek bağlanma kararlılığı ile yüksek tersinirlik sağlayan bazı örnekler vardır.

Bilindiği üzere kararlı bağlanma ve tersinirlik arasında meydana gelen değişim uygun metal ligand sistemi seçerek aşılabılır. Metal bileşiklerinin termodinamik ve kinetik özellikleri uygun sistem için ayrıntılı olarak analiz edilebilir. Termodinamik özellikler bileşiklerinin kararlı olup olmadığını belirler. Öte yandan, kimyasal kararlılık metal bileşiklerinin kinetik özelliklerine bağlıdır ki ligand değişim deneyleri ve metal bileşiklerinin yarı ömrü olarak gösterimi ile analiz edilir. Kinetik labilite ve termodinamik kararlılık polimerizasyonun yüksek derecesi ile tersinir metalo-supramoleküler polimerleri sentezlemek için gereklidir.

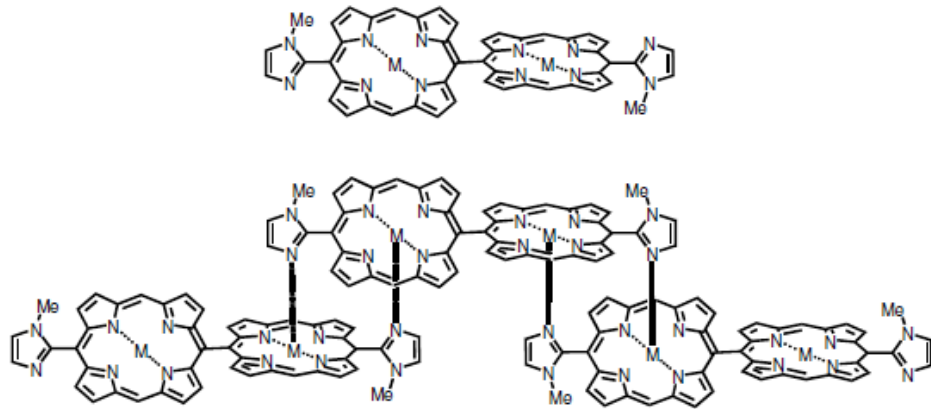
Polimerizasyonun yüksek derecede gerçekleşmesi inkar edilemez ve bu; monomer derişim artışı ile sağlanamaz çünkü genellikle monomer derişimini artırmak çözünürlük gibi birçok faktör tarafından sınırlandırılır. Bu yüzden kararlı bağlanma polimerizasyonun, yüksek derecesini karşılamak için önemli bir rol oynamaktadır. Kararlı bağlar hidrojen bağlı supramoleküler polimerler için çoklu hidrojen bağlı kendini tamamlayan birimler kullanılarak artırılabilir. Aynı paralellikte, yüksek kararlı bağlar kenetleme ligandları gibi çoklu bağlanma bölgesi etkileşimi taşıyan ligandlar kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir.

Ditopik ligant taşıyan monomerlerin birleştirilmesi Gibson ve arkadaşaları tarafından tanıtıldı (Şekil 2.18). Şekil 2.18'de ditopik bir yapının oluşması için amonyum ve taçeter yapıları arası bir etkileşim kullanılır ve elde edilen yapının metal koordinasyonu nedeniyle de viskozitede ciddi bir artış gözlemlenir. Daha sonra bu etkileşim sonrasında terpiridin uç gruplu yeni bir monomer oluşur. Bu monomerlerin farklı metal iyonları ile etkileşmesi sonucunda esnek film özelliği alabilen lineer supramoleküler polimer yapısı elde edilir.



Şekil 2.18. Terpiridin uç gruplu monomerlerin polimerleşmesi.

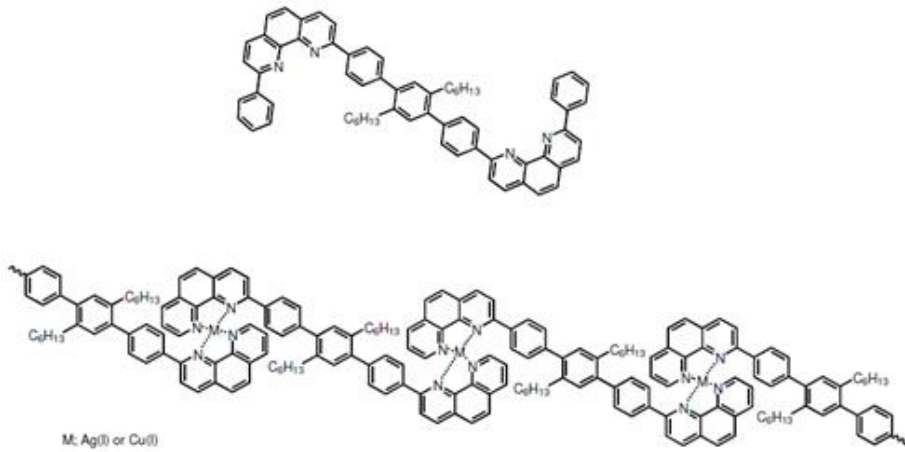
**Kobuke ve arkadaşları** tarafından kendi kendine koordinasyon oluşturabilen büyük supramoleküler porfirin dizisi rapor edildi. Penta koordinasyon çinko-porfirin koordinasyon polimerlerinin iskelet sisteminden birimlerdir. Çinko-porfirin birimleri floresans özellik göstermeye elverişlidir. Şekil 2.19’de imidazol ligand taşıyan porfirin temelli supramoleküler yapılar gösterilmektedir. Bu yapılarda supramoleküler etkileşimlerin kurulması için ditopik imidazol üniteleri kullanılmaktadır.



Şekil 2.19. Penta işlevsel çinko-porfirin temelli metalo-supramoleküler polimerlerin koordinasyonu.

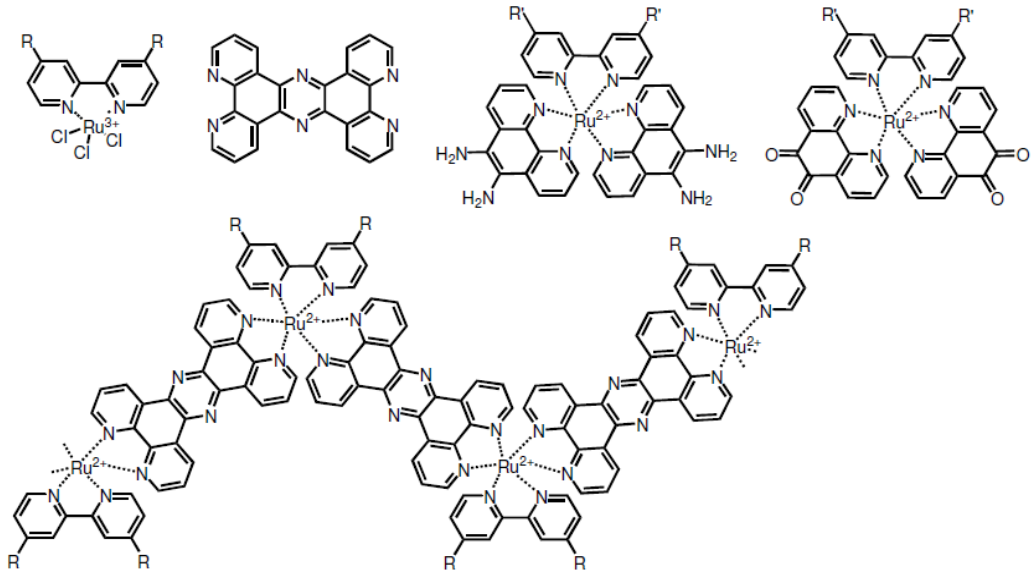
Şelat ligandların bir dizisi monomer olarak kullanılabilmesine rağmen, aromatik nitrojen ligandları içeren monomerik birimlerin temelinde metalo-supramoleküllerin zengin çeşitliliği olduğu bildirilmiştir [38]. Hetero halkalı aromatik ligandların koordinasyon kararlılık değerleri; piridin, bipiridin, fenantrolin ve terpiridin olarak artmaktadır. Metalo-supramoleküler yapılar hazırlanırken, bağların kararlılık eğilimleri dikkate alınarak sentezler gerçekleştirilir.

**Rehahn ve arkadaşları** tarafından ditopik blok bağlı iki fenantrolin ligand ünitesi taşıyan ilk metalo-supramoleküler polimer tanıtıldı. (Şekil 2.20). Bu fenantrolin üniteleri hem termodinamik olarak kararlı hem de kinetik kararsız koordinasyon bileşikleri ile etkileşir. Polimerizasyon süreci yarışmalı çözücü molekülleri etkili bir şekilde koordinasyon polimer uzunluğu azalmasından koordine olmayan çözücünün ortam içinde gümüş (I) ve bakır (I) metal iyonlarının etkisi ile başlar.



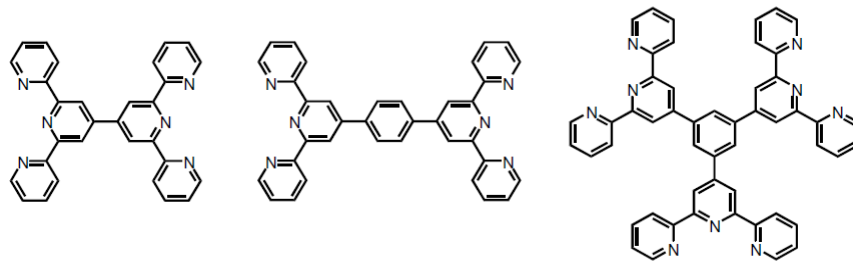
Şekil 2.20. İlk supramoleküler polimer.

Rehahn ve arkadaşları tarafından elde edilen yapılarda bakır (I) ve gümüş (I) tersinir koordinasyon polimerler vermesine rağmen, rutenyum metal iyonları tersinir olmayan ama kararlı bileşikler sağlar. Şekil 2.20'de polimer yapısının sentezinde ditopik yapılar ile metal koordinasyonu sayesinde supramoleküler yapılar elde edilebilir. Bu polimer yapıları ayrıca, 2,2'-bipyridine uç gruplu tetrapiridofenazin ve Ru(bpy)Cl<sub>3</sub> birimden yapılmıştır. Tetrapiridofenazin birimleri polimerik köprüden kuruldu.



Şekil 2.21 Rutenyum (II) nin tersinir yönlendirmeleri ve/veya kiral polimerler.

Öte yandan bipyridin birim etkisinde R süstitüyentleri tarafından çeşitli sterik engeller kiral polimerlerin zincir konformasyonunu ve sentezini sağlayacak şekilde Şekil 2.21'deki komplekslerin rasemik karışımlarını verir. Öte yandan MacDonnell'in grubu enantiyomerik saf bileşikleri farklı rutenyum komplekslerinden başlayarak üretmiş ve polimerlerde kiraliteyi sağlamışlardır (Şekil 2.21).

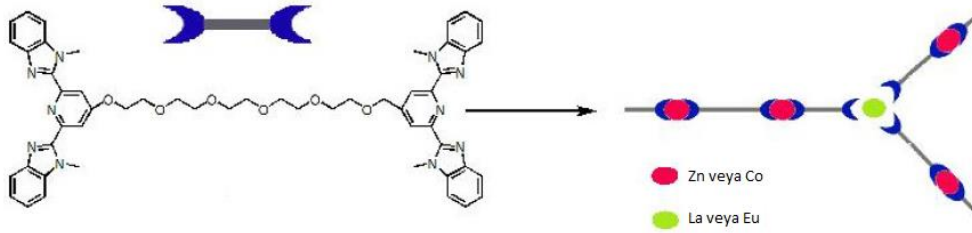


Şekil 2.22. Ditopik terpiridin birimleri taşıyan oligomerik ve polimerik molekül yapılarının ilk örnekleri.

Yukarıdaki durumda olduğu gibi ligand en uygun bağlanma kararlılığını sağlamak için önemlidir ve 2,2';6',6'-terpyridin üniteleri metalo-supramoleküler

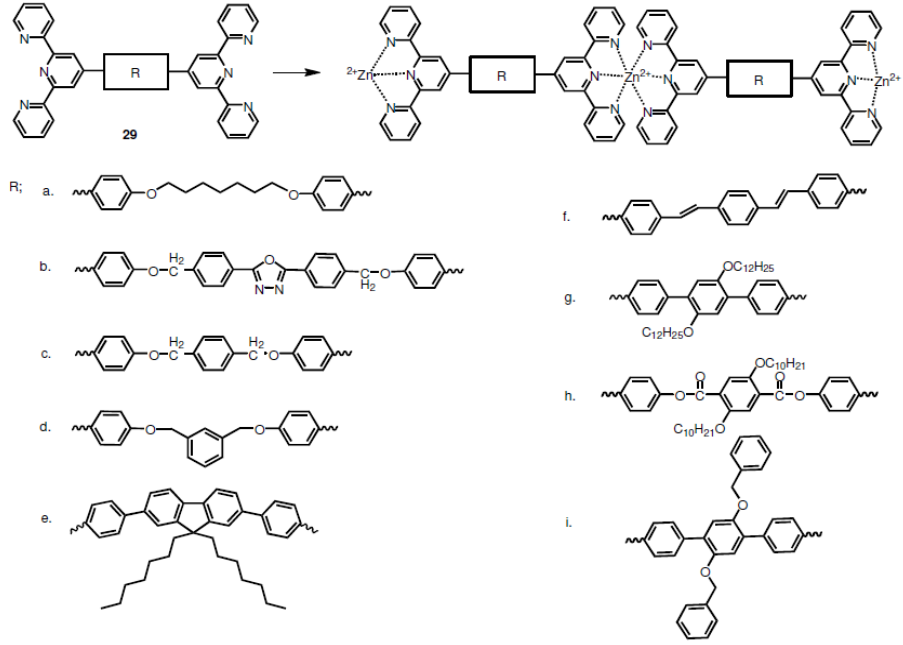
yapıların ihtiyaçlarını karşılamak için uygun özelliklere sahiptir [39]. Constable and Cargill Thompson oligomerik ve polimerik supramoleküler yapılarda, ditopik ve tritopik terpiridin ünitelerinin kullanımı kavramını geliştirdi (Şekil 2.22). Terpiridin taşıyan koordinasyon polimerlerinin çok sayıda literatür örneklerinde şu ana kadar rapor edilmiştir.

Öte yandan yapılarında floresans birimleri taşıyan metalo-supramoleküler polimerler yeni koordinasyon polimerlerinin genelinde vardır ve sadece güncel olarak birkaç örnek bildirilmiştir. Son yıllarda Beck and Rowan terpiridin üniteleri taşıyan koordinasyon polimerlerini raporlamıştır. Ayrıca bu polimerler foto aktif ve mekano duyarlı jel karakteristiği göstermiştir. (Şekil 2.23) Ditopik benzimidazol ligant yapılı monomer ünitesi ile lantanitler ve geçiş metal iyonlarının kombinasyonu jel oluşumunu sağlar [40].



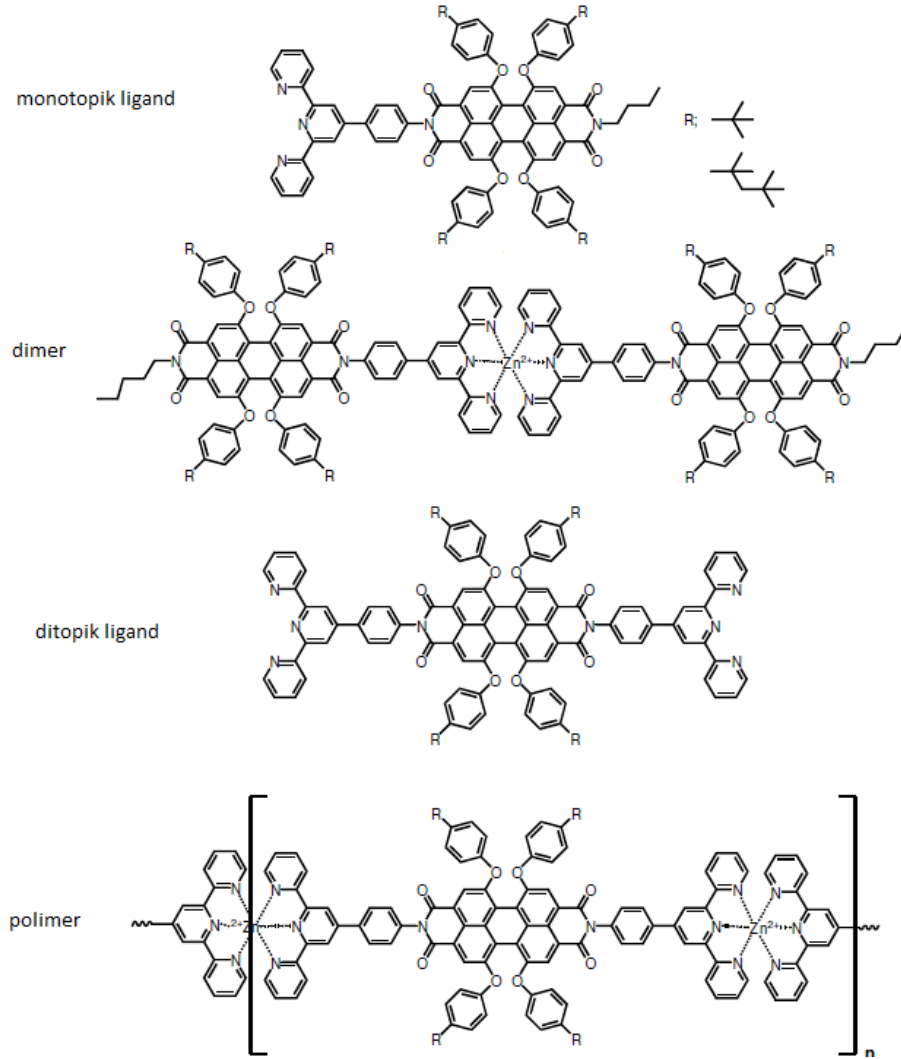
Şekil 2.23. Terpiridin temelli supramoleküler polimerler foto aktif ve mekano duyarlı jel karakteristiği gösterir.

2003 yılında **Chi-Ming Che** ve arkadaşları kendiliğinden-düzenlenme ile terpiridin temel parçalarından türetilen elektro lüminesans polimerler bildirildi. (Şekil 2.24) Bu yapılarda, temel zincir yapılarının farklılığı için terpiridin çinko(II) parçalarının yerine farklı metal iyonları kullanılmıştır. Bu sayede, yüksek fotolüminesans kuantum ürünleri ile mor renginden sarı renge kadar farklı dalga boylarında emisyonunu gösteren supramoleküler yapılar elde etmişlerdir. Bu polimerler yüksek verimli polimerik ışık yayan diod (POLED) cihazları için uygulanabilir.



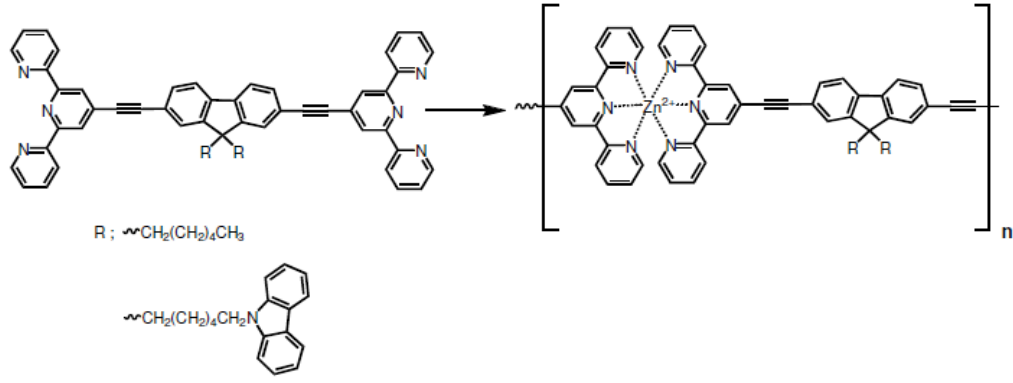
Şekil 2.24. Terpiridin temelli kısımlardan türetilen elektrolüminesans polimerler.

Würthner ve arkadaşları tarafından terpiridin üniteleri temelli floresans özellikli supramolekül yapıları birdirildi [41]. Terpiridin üniteleri için perilen bisimid boyalarının ortaklığı floresans supramoleküler polimer metal yönlendirilmesine yol açar ki bu olağan üstü özellikler gösterir. Polimerizasyon çinko iyonlarının işlevsel birimlerinin koordinasyonu ile işlenir. Würthner ve arkadaşları hem mono terpiridin yapıları bileşiklerin dimerizasyonu ve farklı gruplar ile yapılaşması sayesinde bir dizi supramoleküler polimer yapısı rapor etmişlerdir. (Şekil 2.25) Bu malzemelerin karakteristiği ve özellikleri ayrıntılı olarak analiz edilmiş ve kuvvetli floresans etki gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 2.25. Terpiridin birimine dayalı floresans supramoleküler polimerler.

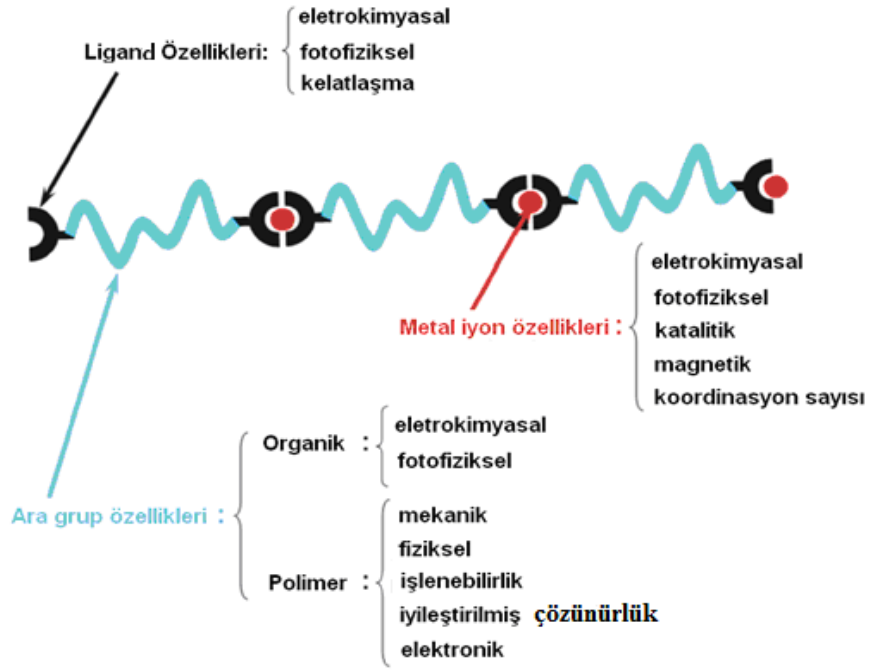
**Hong-cheu Lin** ve arkadaşları metalo-homopolimerler ve terpiridin çinko(II) iyonları taşıyan metalo-supramoleküler polimerler rapor etmişlerdir. Şekil 2,25'deki yapılarda metal iyonları ile karbizol ünitelerinin 2,2';6',6''-terpiridin ünitelerine bağlanmasıyla kararlı supramoleküler yapılar sentezlenmiştir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Ditopik terpiridin birimleri ile karbazol boyalar taşıyan floresans koordinasyon polimerleri.

### 2.1.3. Supramoleküler Polimerlerin Uygulama Alanları

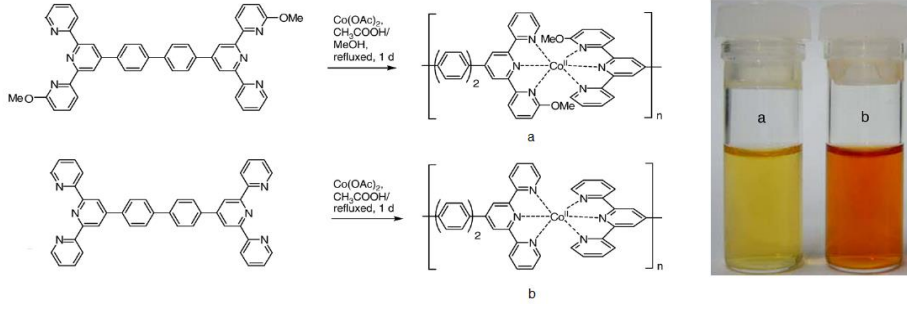
Literatürde çok çeşitli supramoleküler polimerler bulunmaktadır. Temel olarak supramoleküler polimerlerin uygulama alanları onların yapısal bağlanmasında rol oynayan ikincil etkileşim türüne bağlıdır [41]. Özellikle hidrojen bağı temelli supramoleküler polimerler kendi kendini iyileştirebilen kaplamaların ve filmlerin yapılmasında kullanılırken, metal koordinasyonu temelli supramoleküler polimerler elektrokromik ve fotokromik materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [42]. Bir metalo-supramoleküler polimerin temel özelliği ve bu özelliğin sağladığı uygulama alanı polimerin bileşenlerine ve metal iyonu ile ligandın bağlanma gücüne bağlıdır. Zira bu bağlanma kuvveti direkt olarak polimerin termal kararlılığını ve mekanik dayanımını da belirler. Şekil 2.27’de bir metalo-supramoleküler polimerin hangi özelliklerini hangi yapısal birimlerden sağladığı gösterilmektedir.



Şekil 2.27. Supramoleküler polimerlerin yapı özellik ilişkisi.

Metal iyon-ligand etkileşimleri çeşitli yapılar, uygulamalar ve özellikler için metalo-supramoleküler materyallerin oluşmasında sıkça kullanılmaktadır [43]. Son zamanlarda çözeltide makromoleküler düzenlenmelerden, bu tarz polimerlerin eldesine yönelik yeni yöntemler ortaya konmuştur. Bu yöntemlerde zayıf etkileşimlerle sıra dışı özelliklerde makro yapılar elde edilebilir. Etkileşimler entropik kuvvetlerle kıyaslandığı için böyle materyaller adapte edilebilir ve yer değiştirebilir niteliktedir. Dahası H-bağları, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağları gibi farklı etkileşimler, karmaşık moleküler mimarileri oluşturabilirler [44]. Böyle materyaller kendi kendini tamir edebilen, kendi kendine düzenlenebilen ve küçük fiziksel etkiler ile kontrol edilebilen ileri teknolojik malzemelerdir [45]. Bu türden malzemelerin uygulamaları arasında;

- Işık ile renk değiştiren malzemeler (fotokromik)
- Sıcaklık ile renk değiştiren malzemeler (termokromik)
- pH ve iyon değişimi ile şekil değiştiren malzemeler
- Çok uyarıcı (multi responsive) sistemler gelmektedir.

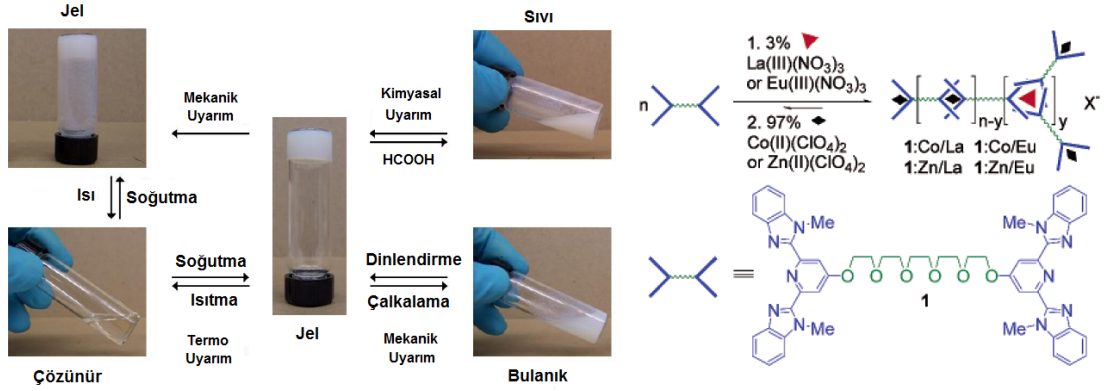


Şekil 2.28. Ligand üzerindeki bağlanmaya bağlı olarak supramoleküler polimerin renginin değişmesi.

Metalo-supramoleküler polimerlerde görülen en temel uygulama uyarı-cevap özelliğine bağlı olarak dış fiziksel uyarılar ile renk değiştiren malzemelerdir [46]. Şekil 2.28'de bağlı bulunan liganda göre renk değiştiren terpiridin temelli metalo-supramoleküler polimer görülmektedir. Bu polimerde metal iyonu ve derişiminin kontrollü değiştirilmesi ile istenilen renk elde edilebilir. Ayrıca monomerik ünite üzerindeki ligand sayısını değiştirilerek pek çok uyarıcıya aynı anda cevap verebilen supramoleküler polimerler de hazırlanabilir [47]. Buna benzer olarak supramoleküler koordinasyonu oluşturan metal atomunun bağlayacağı ligand sayısı arttıkça oluşacak yapının jel görünümü alması olasıdır. Bu tür yapılarda Şekil 2.28'de görülmektedir. Bir adet iki işlevsel ligant monomer ile iki ve üç koordinasyon yapabilen iki farklı metal türünün aynı anda kullanılması ile mekanik, termo ve kimyasal uyarılara cevap verebilen metalo-supramoleküler yapılar elde edilebilir [48].

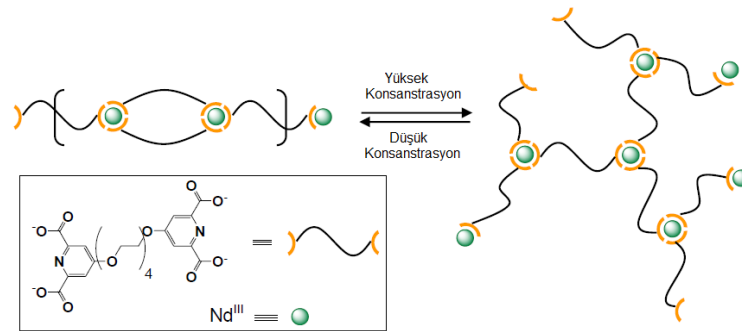
Mikro faz ayrımı, kristalizasyon, supramoleküler etkileşimler ( $\text{H}$  bağları,  $\pi$ - $\pi$  bağları, metal-ligand koordinasyonu ve kolombik kuvvetler) gibi kovalent olmayan bağlanmalar ile meydana gelmiş jellere supramoleküler jel adı verilmektedir [49]. Özellikle metal-ligand etkileşimleri ile kurulmuş jeller ise metalo-supramoleküler jel adını almaktadır [50]. Geniş bir miktarda sıvı ile şişmiş katı bir ağ yapısı olarak jeller uyarı-cevap materyalleri veya akıllı malzemeler olarak pek çok uygulama için idealdirler. Özellikle yapılarında taşıdıkları sıvı miktarına bağlı olarak kolayca boyut ve gözenek değiştirebilirler. Bu sayede renk ve geçirgenlik gibi özellikleri de değişeceği için rahatlıkla akıllı malzeme olarak kullanılabilirler. Işık, ısı, elektriksel alan gibi uygulamalara bağlı olarak fiziksel özellikleri ayarlanabilir. Böylelikle pek

çok jel kontrollü ilaç salınım sistemleri, sensörler, yapay kaslar, enjekte edilebilir materyaller, elektronik algı sistemleri gibi sayısız uygulamada akıllı malzeme olarak kullanılabilir [51].



Şekil 2. 29. Ditopik ligand monomer ile iki ve üç koordinasyon yapabilen iki farklı metal türünün aynı anda kullanılması ile mekanik, termal ve kimyasal uyarımlara cevap verebilen metalo-supramoleküler yapılar elde edilmesi.

Polimerik jellerin aksine supramoleküler jellerde, yapılar ve çapraz bağlanma bölgeleri, küçük moleküllerden kovalent olmayan etkileşimlerle kurulurlar [52]. Bu nedenle supramoleküler jeller uyarı-cevap özelliği açısından polimerik jellere göre daha avantajlıdır. Örneğin, pek çok uygulamada uygulama sonrasında jelin degradasyonu istenebilir. Bu supramoleküler polimerlerde kolayca çözümlenebilecek bir problemdir.



Şekil 2.30. Nd (III) iyonu kullanılarak hazırlanmış olan üç boyutlu metalo-supramoleküler jel yapısı.

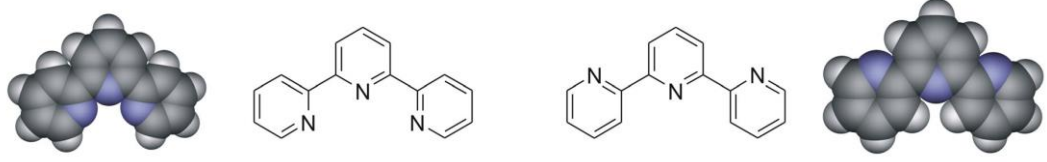
Sonuç olarak hem polimerik zincirde hem de çapraz bağlarda bağlanmanın kovlent olmayan doğası jelin yanıtlarını daha hassas ve tersinir kılabilir [53]. Buna bağlı olarak jelin uygulanabilirlik alanı genişlemektedir. Literatürde metal-ligand etkileşimi kullanılarak metalo-supramoleküler jeller ditopik ligandlar sayesinde hazırlanmıştır. Örneğin, Vermonden ve arkadaşları Nd (III) iyonu kullanılarak üç boyutlu jeller hazırlanmıştır [54]. Jel düşük iyon derişiminde iki boyutlu, yüksek iyon derişiminde üç boyutlu bir hal almaktadır. Schubert ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise ditopik ve tritopik ligandlar bir arada kullanılarak Rh ve Ir iyonları ile supramoleküler jeller hazırlanmıştır [55]. Bu jeller elektro-aktif ve sonik etkileşimlerle (ses dalgaları) yanıt verebilecek şekilde çalışmaktadır.

## **2.2. Terpiridin yapısı ve terpiridin ünitesi içeren supramoleküler polimerler**

Supramoleküler kimya modern kimyada en dikkat çeken alanlardan biri olmuştur. 1987 de J.M. Lehn, C.J. Pederson ve D.J. Crom öncülük ettikleri çalışmalarından dolayı Nobel Ödülü aldılar. Kendiliğinden tanıma ve kendiliğinden düzenleme işlemleri supramoleküler kimyanın temel kavramını temsil eder ve etkileşimler özellikle kovalent olmayan etkileşim (H-bağı, Van der Waals etkileşimleri, elektrostatik çekimler vb.) yapısını içerirler. Kovalent bağlarla kıyaslandığında bu etkileşimler daha zayıf ve genellikle geri dönüşümlüdürler. Doğa yapay supramoleküler işlemler için bir modeldir. Molekül içi ve moleküler arası kovalent olmayan etkileşimler, yüksek seçici katalitik reaksiyonlar ve bilgi depolama gibi çoğu biyolojik işlemler için temel bir öneme sahiptir ve onlara özel yapılarını kazandırır. Proteinlere özel yapılarını veren bu kovalent olmayan etkileşimlerdir. En bilindik örneklerinden birisi DNA'dır ve DNA yapısının kendiliğinden düzenlenmesi, yapısındaki baz çiftlerinin, hidrojen bağlarıyla birbiriyle etkileşmesinden kaynaklanır. Bugün birçok sentetik supramoleküler sistemler bilinmektedir. Elde edilen bileşiklerin biyolojik özelliklerin yanı sıra yeni fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesi beklenir. Biyomimetik sistemlerden başlayarak kavram, moleküler makinalar ve supramoleküllere kadar genişletilmiştir.

Supramoleküler polimerler ile ilgili yaklaşımlar arasında tek H-bağlarıyla kıyaslandığında artan kararlılıklarıyla kendiliğinden tamamlanan çoklu H-bağı birimleri kullanılır [56]. Supramoleküler kimyada kullanılan en önemli

etkileşimlerden biri metal-ligand koordinasyonudur. Bu alanda çoğunlukla 2,2'-bipiridin ve 2,2':6',2''-terpiridin temelli *N*-heterosiklik aromatik ligantlardan meydana gelen metal kompleksleri sürekli genişleyen sentetik ve yapısal bir sınır olmuştur [57].



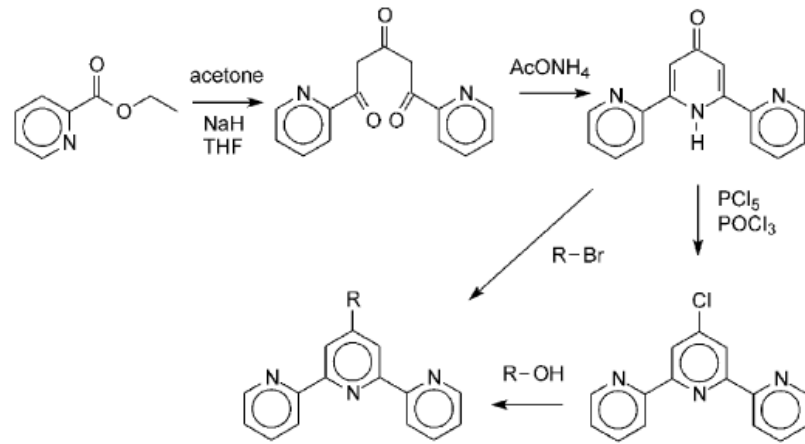
Şekil 2.31. Terpiridin ligant yapısı.

1930 ların başlarında terpirin ilk olarak Mogan ve Burstall tarafından izole edilmiştir. 2,2':6',2''-terpiridin 36 saat bir otoklavda (50 atm) 340 °C de susuz FeCl<sub>3</sub> ün ısıtılmasıyla oluşur (bipiridinler ve diğer ürünlerin yanı sıra) [58]. Daha sonra ise terpiridin bileşiklerinin olduğu bir çözeltiye Fe(II) iyonlarının eklenmesi sonucu mor renk veren ilk metal bileşiğinin oluştuğu görülmüştür. Bu öncü çalışmanın gerçekleşmesinden sonra terpiridin kimyası neredeyse 60 yıldır sadece bir merak olarak kaldı ve bu noktada terpiridin eşsiz özellikleri moleküler yapıların oluşmasına dönüştürüldü.

Terpiridin molekülü üç azot atomu içerir ve bu yüzden üç dişli bir ligant olarak hareket eder. Geçiş metallerinin büyük bir çoğunluğu ile şelatlaşarak kararlı bir bileşik oluşturur. Bu eşsiz özelliğinden dolayı 2,2':6',2''- terpiridinler ve yapısal benzerleri metaryal biliminin yanı sıra koordinasyon kimyası ve supramoleküler alanda şablon olarak kullanılır. Sürekli genişleyen potansiyel uygulamalar uygun terpiridin türevlerinin tasarlanması ve sentezlenmesinde ilerlemelerin sonucudur. Terpiridin bileşiklerinin iyi bilinen özellikleri, büyük oranda substitüentlerin elektronik ilgisine bağlı olarak özel redoks ve fotokimyasal özelliklerdir. Bu yüzden terpiridin bileşikleri ışık-elektronik dönüşümü için duyarlaştırıcılar olarak veya lüminesans cihazların tasarlanması için fotokimyada kullanılabilir [59]. Ditopik terpiridin birimleri lüminesans ve elektrokimyasal sensörleri hazırlamak için kullanılacak polimetallik türler oluşturabilirler. Klinik kimya ve biyokimyada

işlevsel terpiridinler kalorimetrik metal tayininden DNA bağlayıcı ajanlara ve anti tümör araştırmalarına kadar birçok alanda potansiyel uygulamalara sahiptirler.

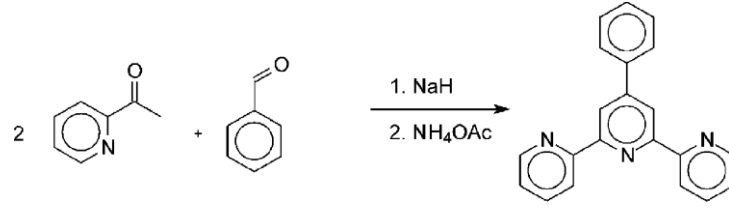
Terpiridinler ayrıca katalitik amaçlar için asimetrik katalizde kullanılmıştır. Yeni supramoleküler yapılar ile ilgili bir başka ilgi çekici uygulamada iki farklı işlevsel terpiridin ligandına tek bir geçiş metal iyonu ile koordine olduğu “karma bileşikler” in oluşmasıdır. Yeni terpiridin bileşikleri için en umut verici alanlardan biri supramoleküler kimyada ki benzersiz uygulamalarıdır. Bu bağlamda supramoleküler terpiridin içeren dendrimerlerin oluşumu gösterilebilir. Grafit yüzeylerinde uzanan terpiridin bileşiklerinin tabaka-tabaka kendiliğinden düzenlenmesiyle kafes görünümlü supramoleküler yapılar oluşur. Makromoleküllere dâhil olan terpiridinler malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde “geçiş” olanağını sunarak iyi tasarlanmış supramoleküler polimerlerin oluşmasını sağlarlar [60]. 2,2':6',2''- terpiridin ligantlarının önemi ve şu anda mevcut araştırmalarda ki metal bileşikleri göz önüne alındığında burada metal bileşiklerine karşılık gelen ve bu ligandları içeren yapılara odaklanıyoruz.



Şekil 2.32. Terpiridin sentezi.

Terpiridin ligandının sentezinde pek çok yöntem denenmiştir. Ancak bu yöntemlerden iki tanesi gerek ürünlerin saflığı gerekse de sentez şartları açısından oldukça yüksek bir oranda kabul görmüştür. Birinci yöntemde 2-asetilpiridinden çıkılarak Şekil 2.32’de gösterildiği gibi işlevsel terpiridinler hazırlanabilir. İkinci sentez stratejisinde ise 4-fenil süstitüye terpiridinler elde edilmekte olup, başlangıç

reaktifi olarak pridinon kullanılmaktadır. Bu metod Kröhnke kondenzasyon metodu olarak bilinmektedir (Şekil 2.33).



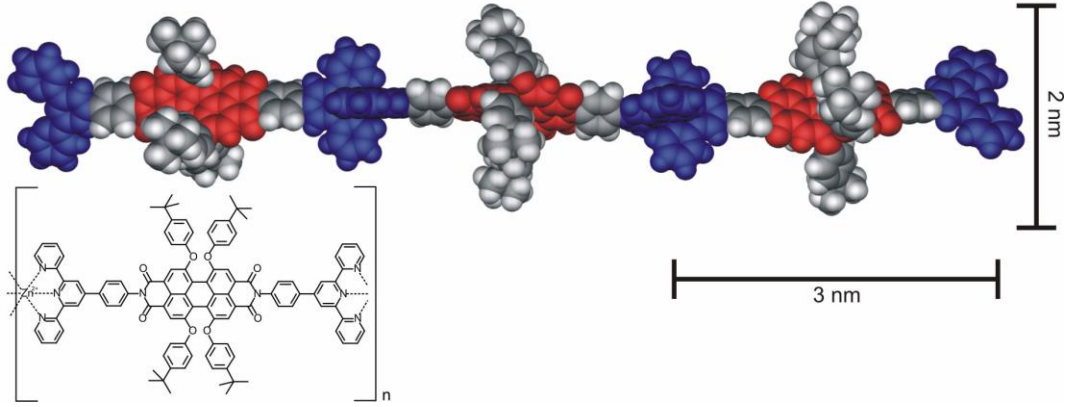
Şekil 2.33. Kröhnke kondenzasyon metodu ile terpiridin sentezi.

Terpiridinin birçoğu son yılda farklı konumlarda işlevselleştirildi. Bu bağlamda en sık görülen işlevselleştirme yöntemi 4' konumu işlevsel terpiridinlerin kullanılmasıdır. İşlevsel terpiridinler supramoleküler düzenlemeler ve polimerler için çok yönlü temel yapılarıdır. Asimetrik olan işlevselleşmiş bipiridinler metal iyonları ile bileşik yapan işlevsel grupların yönüne bağlı olarak izomerlere neden olabilirler.

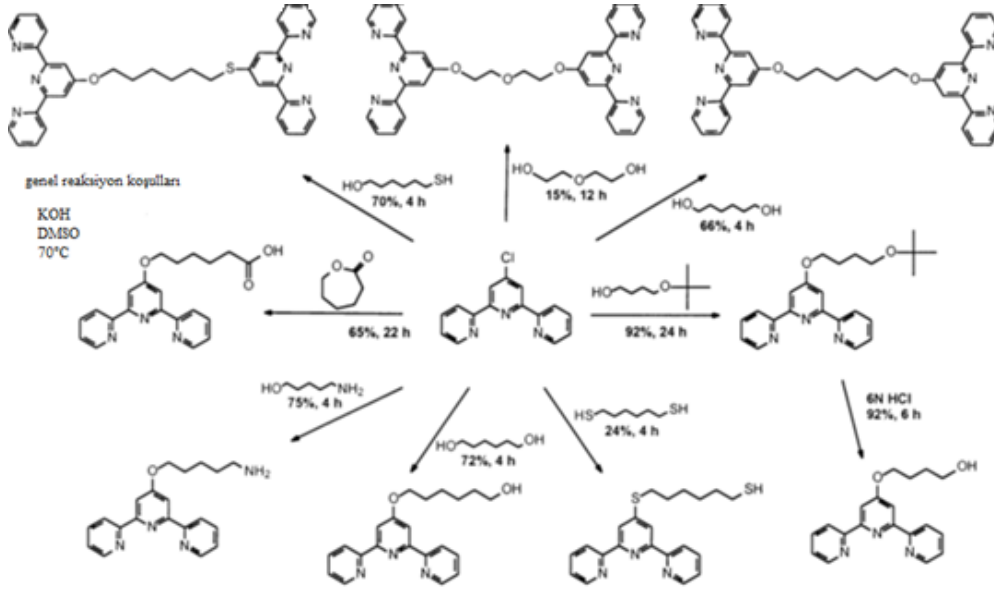
Terpiridin yapılarının kompleksleşmesi 4' konumu sayesinde bir dönme eksenini ile C<sub>2v</sub> simetrisine sahip 4' konumu işlevsel terpiridinden dolayı belirli kompleksler oluştururlar. 4'-kloro terpiridin ve DMSO daki alkoller arasında reaksiyonlarla ilgili sayısız örnekler var ve KOH baz katalizörlüğünde gerçekleşir. Dahası piridon (4'-kloro terpiridinin öncüsü) işlevselleştirilmesi için kullanılabilir. Bu tip reaksiyonlar için bromidler ve tosilatlar piridon ile reaksiyon oluşturmak için başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar. Başka bir örnek ise bir olefinik grup içeren diğer kısımlar ve bir nitril bir epoksit tek adımda reaksiyona sokulabilir.

### 2.2.1. Terpiridin koordinasyon polimerleri

2,2':6',2''-terpiridin ligandı koordinasyon polimeri için ideal bir ligant yapısındadır. 3 şelatlayıcı piridin ünitesi yüksek bağlanma sabiti sağlar ve oktahedral 2:1 ligand metal komplekslerinin oluşumu enantiyomer oluşumuna neden olmaz. Ayrıca 4'-süstitüye terpiridin türevlerinin kolay sentetik erişimi mükemmel doğrusal koordinasyon motifi oluşması için imkân sunar. Ditopik terpiridin ligantları ile metalo-supramoleküler polimer yapısı Şekil 2.34'de verilmiştir. Supramoleküler setezlerde kullanılan bu ditopik ligantların sentezi ise Şekil 2.35'de özetlenmiştir.



Şekil 2.34. Ditopik terpiridin ligandları ile metalo-supramoleküler polimer yapısı.

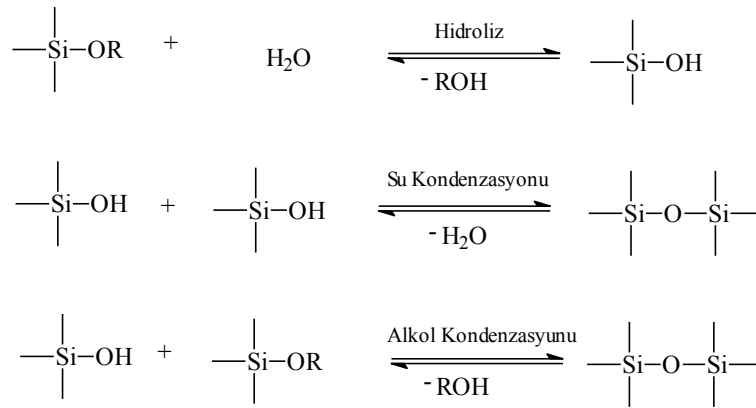


Şekil 3.35. Ditopik terpiridin yapılarının sentezi.

4'-p-amino fenil terpiridinlerin bağlı olduğu amit ve imit temelli ditopik terpiridin ligandlarının 2 serisi Chan ve Coldran (Şekil 3.35) çalışma grupları tarafından sentezlenmiştir. Coldran ve arkadaşları ditopik terpiridin liganttan ayrı ayrı Fe(II) koordinasyon polimeri sentezlediler. Kompleks tabaka yapılarının hiyerarşik olarak kendiliğinden düzenlenmesi için basit terpiridin temelli koordinasyon polimerleri ile ilgili uygulamaları Kurth ve arkadaşları tarafından sunulmuştur.

### 2.3. Organik-İnorganik Hibrit Malzemeler

Hibrit malzemeler organik veya anorganik bileşenlerden en azından birinin nanometrenin onda biri büyüklüğünde olduğu organik-anorganik bir sistem olarak tanımlayabiliriz. Yani bu tür malzemeler içerisinde organik türevli malzemeler ile anorganik moleküller kovalent ya da birbirlerini tutacak kadar kuvvetli hidrojen bağları ile bir arada tutulmaktadır. Çoğunlukla bu etkileşim ile her iki malzemenin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip yeni bir malzeme elde edilir. Bu nedenle bu yeni malzemeye hibrit adı verilmiştir.

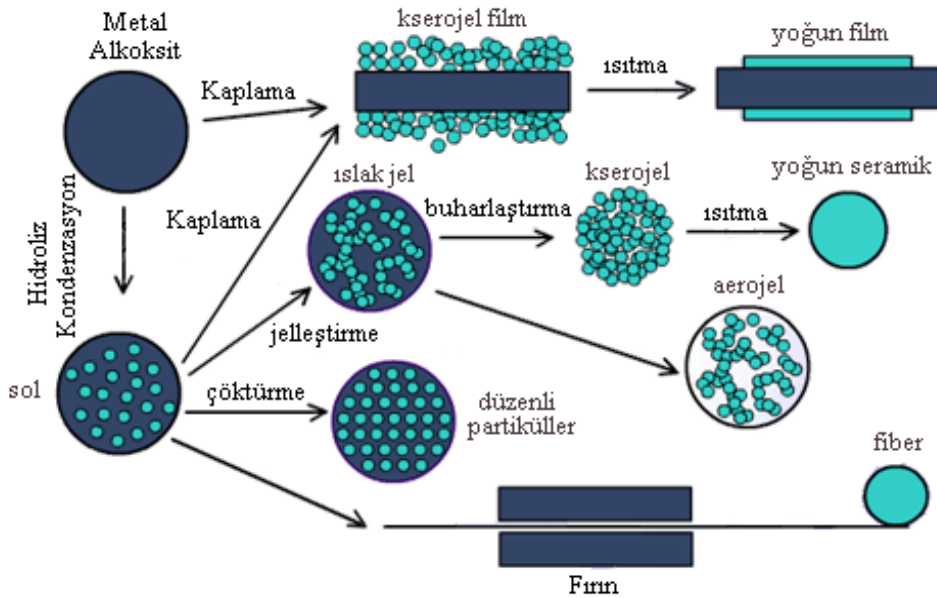


Şekil 2.36. Genel sol-jel tepkimeleri.

Hibrit malzemelerin sentezinde sol-jel işlemi olarak adlandırılan yöntem kullanılır. Sol-jel işlemi, sıvı fazdan (çözelti veya koloidal çözelti) katı faza (iki veya daha fazla jel) dönüşüm işlemi olarak adlandırılır. Tepkime ortamı su veya organik çözümlerdir. Sol-jel yöntemi, koloidal süspansiyonlar (sol) aracılığı ile anorganik ağ yapılı sistemlerin oluşumunu ve sürekli olarak yapısında sıvı faz bulunduran (jel) ağ yapının jelleşmesi ile elde edilmesinden oluşur [40]. Koloidal sistemin oluşmasında kullanılan bileşikler genellikle reaktif (işlevsel) gruplara sahip metal alkoksit olarak adlandırılan bileşiklerdir. Bu metal alkoksit bileşikleri su ile kolayca tepkime verdiklerinden dolayı sol-jel prosesinde oldukça önemlidir. En çok kullanılan metal alkoksit bileşikleri tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS)' dir. Fakat aluminatlar, titanatlar, boratlar da bu amaç için kullanılırlar. Sol-jel prosesini

tanımlamak için genellikle üç tepkime kullanılır. Bunlar; hidroliz, alkol kondenzasyonu ve su kondenzasyonudur.

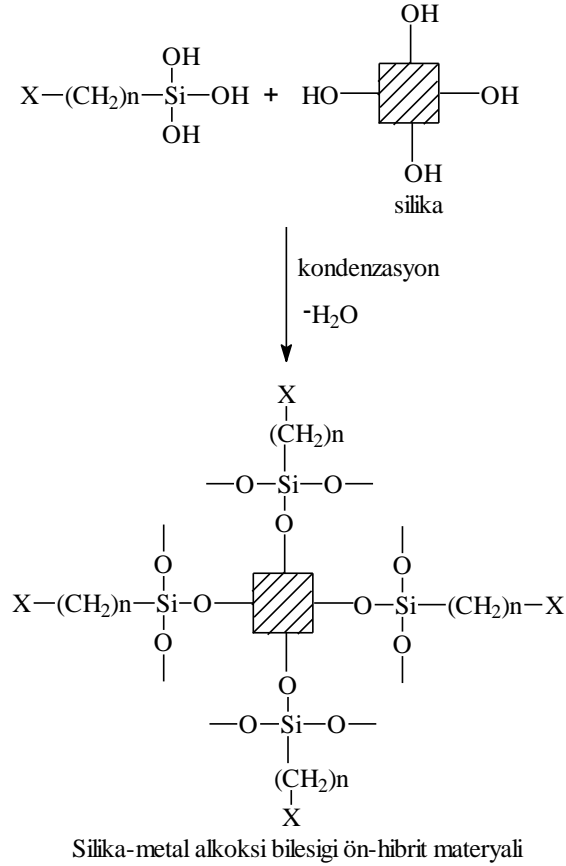
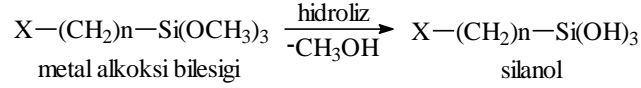
Genel olarak hidroliz tepkimesi ve alkoliz tepkimesi sonucunda silanol bağları oluşur (Si-O-Si) (Şekil 2.36). Bu tepkime sırasında istenilen malzemeye göre pH, su miktarı ve katalizör olarak asit yada baz değiştirilebilir [61]. Bu faktörler sonuç malzemenin özelliklerini etkilediği gibi jelleşme süresini de değiştirir. Sol-jel tepkimesi esnasında siloksan bağlarının sayısı arttıkça moleküller sol içinde bir biri içine geçmiş bir ağ oluşturur. Bu jel eğer ısıtılırsa çözgen moleküllerinin uzaklaşması ile sıkı yapılı bir ürün ele geçer (Şekil 2.37). Bu yapıya kserojel adı verilir [62].



Şekil 2.37. Sol-jel prosesi işlem basamakları[61,62].

Sol-jel prosesi bu gün hem laboratuvar düzeyinde hem de endüstriyel olarak büyük ölçekli üretimlerde kullanılmaktadır ve bu proses esnasında farklı küçük uygulamalar ile fiber, film, toz ya da yoğun tek parça ürün elde edilebilir. Elde edilen yeni hibrit malzemelerin özellikleri onu oluşturan bileşenlere bağlı olarak yüksek ışık geçirgenliği (cam gibi), düşük işleme sıcaklığı (polimer gibi) ve yeterli ısıl dayanıklılık (silika gibi) özelliklerini bir arada bulundurmaktadır. Sol-jel prosesi organik-anorganik malzemelerin hazırlanmasında büyük kolaylıklar sağlar; çünkü

sol-jel sonuç ürün yapısında başlangıç metal alkoksit yapısına bağlı olarak Si-C bağları mevcuttur. Burada C atomu organik kısmın anorganik gruba bağlantı noktasını göstermektedir. Bu noktada organik yapıda değişiklikleri mümkün kılar.  $\text{RSi(OR')}_3$  genel gösterimine sahip bir metal alkoksit bileşiği hidroliz polikondenzasyon tepkimesine uğratıldığında organik grupların yüzeyde yer aldığı organik-anorganik hibrit malzemeler hazırlanabilir (Şekil 2.38) [63].

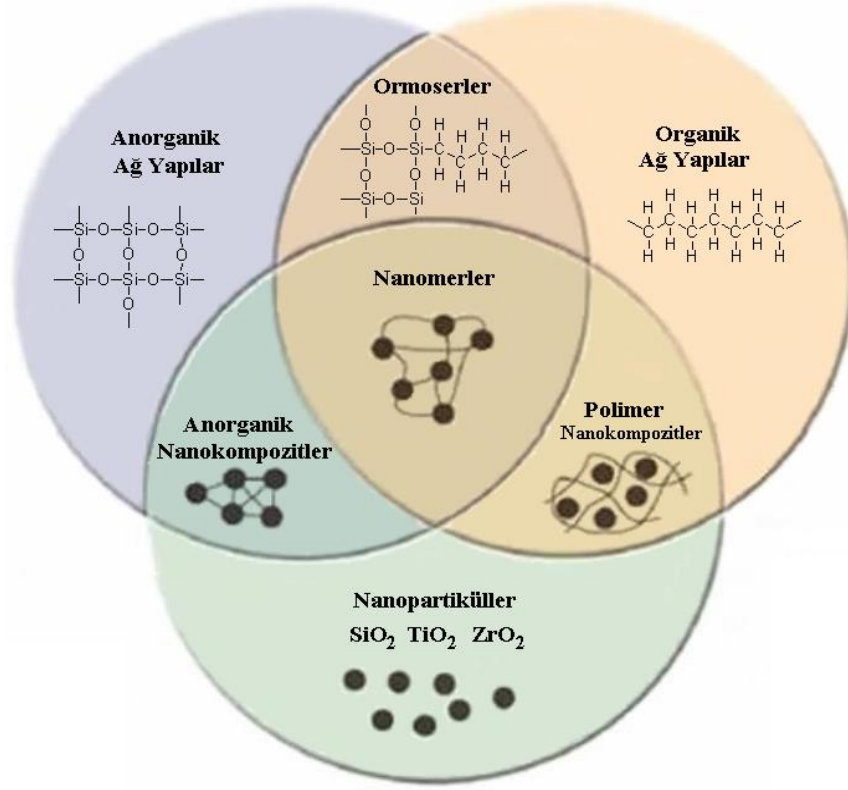


Şekil 2.38. Silika-metal alkoksit bileşiği ile ön hibrit malzemenin hazırlanması.

### 1.2.1. Hibrit malzemelerin sınıflandırılması

Hibrit bileşenleri moleküller, oligomerler veya polimerler olabilmektedir. Bu hibrit malzemelerde bağlanma şekli ve bağlanan türlerden birisi 1-100 nonometre

boyutunda olduğu için, bu malzemeler nanokompozit olarak da adlandırılabilir. Bu nanokompozitler ormoserler, nanomerler, anorganik nanokompozitler ve polimerik nanokompozitler olarak sınıflandırılır.



Şekil 2.39. Organik-inorganik nanokompozitlerin sınıflandırılması.

Sol-jel kimyasındaki gelişmeye bağlı olarak hibrit malzeme sentezleri de gelişmiştir. Bunun sonucunda oldukça fazla sayıda hibrit malzeme sentezlenmiştir. Bu çeşitlilik hibrit malzeme sınıflandırılmasında farklı adlandırmalara neden olmuştur. Bunlardan bazıları SERAMER (seramik polimerler), ORMOSİL (organik modifiye silikatlar) ve ORMOSER (organik modifiye seramikler)dir [64]. Bu üç grupta temelde aynı yapıları göstermelerine rağmen aralarında çok küçük farklılıklar bulunmaktadır. Bu gün hibrit malzeme sınıflandırmaları kovalent bağ ile bağlı olmayan kompozitleride içerecek şekilde genişlemiştir. Şekil 2.39'dan anlaşılacağı gibi ormoserler organik yapılar ile tetraetoksi ortosilikat (TEOS) gibi işlevsel silisyum alkoksitlerden hazırlanırlar. Diğer üç tür olan nanomerler, inorganik

nanokompozitler ve polimerik nanokompozitlerde ise belirgin olarak dağılmış  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{ZrO}_2$  gibi nanoparçacıklar söz konusudur.

Hibrit malzemeleri, bağlı bileşenlerine bağlı kalarak, kimyasal etkileşim ve kimyasal bağ açısından sınıflandırılabiliriz. Bu açıdan düşünüldüğünde iki tür hibrit malzeme vardır;

1. Organik veya inorganik madde dope edilmiş sistem
2. Organik-inorganik sistem

Organik veya inorganik maddenin dope edildiği sistemlerde iki faz söz konusudur ve bu fazlardan birine ana faz diğerine ise katkı ya da güçlendirici faz adı verilir. Ana faz organik veya inorganik olabilmekte, dope edilecek madde ise %1 den az olmaktadır. Hibrit sistemlerde ise, tek bir faz söz konusudur. Malzeme temelde homojen görünümlüdür. Sistemi oluşturan bileşenlerin hepsi ana madde olarak düşünülmektedir. Bu fazlar özellikle SEM ya da TEM teknikleri ile rahatlıkla görülebilmektedir. Qiu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada aynı poliimid ana faz içerisinde farklı anorganik katkıları denenmiş ve hibrit morfolojisindeki değişim belirlenmiştir [65]. SEM fotoğraflarında aynı ana faz içerisinde farklı inorganik katkıların dağılması ile farklı morfolojide hibrit malzemeler elde edilebileceği görülmektedir (Şekil 1.20).

Kimyasal bileşim, hibrit malzemelerin tanımlanmasında yan kriter olarak kullanılmaktadır. Kimyasal etkileşim veya bağ kavramı açısından kabul edilen tanım ise, iki başlıkta verilmektedir.

1. Organik, biyolojik veya inorganik bileşenlerden en az birinin ana yapı olarak kullanıldığı ve moleküllerin, oligomerlerin veya polimerlerin ağ yapısı içerisinde tutuklandığı sistemler 1. sınıf hibritler olarak verilmektedir. Bu tür sistemlerde etkileşim, daha çok ikincil bağlarla zayıf olarak sağlanabilmektedir (hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri veya elektrostatik etkileşimler)
2. İnorganik veya organik bileşenler hibrit içerisinde kovalent veya iyonik-kovalent bağla bağlanmış şekildedir (2. sınıf hibritler).

Organik kromofor grupların Van der Waals ve hidrojen bağları ile yapıya kazandırıldığı hibritler de 1. sınıf hibritler olarak verilmektedir. Bu tür hibritlerde katkı olan anorganik malzeme, yapıya üstün özellik kazandırmakta ve yapının özelliğini doğrudan etkilemektedir [66].

#### **2.4. Supramoleküler Kimyada ve Hibrit malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemleri**

Supramoleküler kimya alanında konu edilen moleküler yapılar karmaşık ve bileşik yapıya sahip olduğu için karakterizasyon aşaması oldukça zordur. Pek çok tekniğin eş zamanlı ve bir arada yorumlanması ile gerçek ve net yapılar hakkında bilgi edinilebilir (Çizelge 2.2). Özellikle NMR, tek kristal X-ray ve XPS gibi güçlü tekniklerin IR, Raman ve MS gibi rutin teknikler yanında kullanılması ile net yapılar elde edilebilir. Ancak söz konusu yapılar supramoleküler polimer kavramına genişletilecek olursa yapıların analizlenmesi ve karakterizasyonu daha da güçlenmektedir. Bu tip yapılar çoğunlukla çözünmez özellikli olduklarından dolayı katı-faz analiz yöntemleri kullanmak zorunda kalınır. Supramoleküler kimyada tüm bu dezavantajlara rağmen basit ünitelerin kontrollü ve dinamik bir şekilde bir araya gelmesi gibi bir ön aşama söz konusu olduğundan dolayı bu ön aşamanın tespiti kısmi bir kolaylık sağlayabilir. Özellikle temel üniteler yapısal olarak tanımlanırsa ana ünite hakkında oldukça net bilgi elde edilebilir. Örneğin; en karmaşık ve bileşik yapıları supramoleküller arasında gösterilen diskotik sistemler ve aren-aren kümeleşmelerinin bulunduğu disk yapıları bileşiklerdir. Bu bileşikler bir araya geldiklerinde oldukça sert ve çok bileşik bir yapı oluştururlar. Bu nedenle bilinen tekniklerle analizi kısmen zorlaşır. Ancak ünitelerin başlangıç hali yapısal olarak tanımlanmaya oldukça müsaittir ve NMR, IR gibi sade tekniklerle bile karakterize edilebilir.

Supramoleküler kimya alanında diğer önemli karakterizasyon yöntemi ise uyarı-cevap özelliğinin tespitine yöneliktir. Bu alanda özelleşmiş teknikler kullanmak gerekir. Özellikle fiziksel bir uyarı karşısında gösterilen davranış hızlı ve net şekilde görüntülenebilir ve çoğunlukla etki karşısında tepkinin gösterilmesi şeklindedir. Bu nedenle UV, NMR ve elektrokimyasal ölçümler gibi hızlı teknikler kullanılır.

Supramoleküler kimya alanında kullanılan teknikler ve bunların amaçları Çizelge 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Çizelge 2.2'ye göre supramoleküler yapıda bulunan temel özelliklerin saptanmasında pek çok teknik önerilmesine rağmen ana ünite üzerinde bulunan bağlayıcı grupların tespiti oldukça önemlidir. Bu

tespitte ise NMR tekniklerinin oldukça önemli olduğu görülür. Ancak çözünmez karakterli termal bileşiklerde ise daha çok yapısal analiz yerine uyarı-cevap özelliğinin tespitine yönelik analiz metotları anlamlandırılarak kullanılır. Bu metotlarda uyarı özelliği eğer ki bir ışımaya ya da soğurum sonucu gerçekleşiyorsa spektrofotometrik yöntemler, eğer ki bir kütle değerine yol açıyorsa GPC ya da parçacık boyut analizi, eğer ki bir viskozite değişimine yol açıyorsa reolojik özelliklerin incelenmesi ve elektrokimyasal özelliklerde bir değişim söz konusu ise potansiyometrik ölçümlerin uygulanması ile belirlenebilir. Hatta bu alanda AFM bile oldukça net çözümleyici bir teknik olarak gösterilir.

Çizelge 2.2. Supramoleküler kimya alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.

Analitik Amaç	Cihaz ve Teknik
Moleküler etkileşim ve termodinamik	DSC, XPS ve NMR
Yapısal analiz	FTIR, elementel analiz, X-ray, MS, ATR-FTIR, Raman ve X-ray tek kristal
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, TEM, AFM, STM, BET, XPS, DLS ve SLS
Fiziksel özelliğinin belirlenmesi	UV, termal analiz teknikleri, viskozimetre, parçacık büyüklük analizi, BET, ZETA ve BAS
Saflaştırma ve ayırma kapasitesi	GPC, UV, FTIR, BAS ve NMR

#### 2.4.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen silika ve modifiye silika yapılarının kontrolünde fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) kullanılmıştır [67]. Temel olarak FTIR spektrofotometresi, moleküler düzeyde kimyasal yapı tayininde kullanılan bir tekniktir. Molekülleri oluşturan atomlar sürekli hareket içinde olduklarından, molekülün ötelenme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalışı veya çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan

titreşim hareketi doğar. Molekülde periyodik olarak oluşan her bir tür titreşim hareketinin kendine özgü bir frekansı vardır ve bu frekans,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{k}{\mu} \right]^{1/2}$$

eşitliği ile verilir. Buradaki k titreşimin din/cm cinsinden kuvvet sabiti,  $\mu$  ise bağın iki ucundaki atom veya atom gruplarının kütleleri  $m_1$  ve  $m_2$  iken  $(1/\mu)=(1/m_1)+(1/m_2)$  ilişkisi içinde bulunan indirgenmiş kütle adı verilen bir niceliktir. Titreşim hareketinin periyodikliği frekans yerine çoğu kez birimi  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga sayısı ile verilir. FTIR spektroskopisinde, ölçümü yapılan molekül üzerlerine belirli dalga boyunda (dalga sayısında) bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde bahsedilen titreşim, dönme hareketleri meydana gelir [68].

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisi çok düşüktür. Bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. Elektromagnetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı 12800-10  $\text{cm}^{-1}$  veya dalga boyu 0.77-1000  $\mu\text{m}$  aralığındaki ışını kapsar. Uygulama ve cihaz yönünden IR spektrum üç gruba bölünür:

Analitik uygulamalarda en çok kullanılan bölge, orta IR ışının bir bölümü olan 4000- 670  $\text{cm}^{-1}$  veya 2.5-15  $\mu\text{m}$  aralığındaki kısımdır.

Madde IR ışınını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir: gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu anlaşılır. Simetrik ve asimetric gerilme olarak iki tipi mevcuttur. Eğilme titreşimlerinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır.

FTIR, 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.

FTIR spektrofotometresi günümüzde oldukça fazla kullanılan bir analiz tekniği olup, yapı tayini, kalitatif analiz, atomlar arası bağ uzunluklarının tayini, açıların bulunması ve saflık tayini gibi oldukça önemli analizlerde rutin olarak tercih edilir. Genel olarak en çok kullanıldığı ölçümler;

a) Moleküllerin yapı tayini

IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik grupların olduğunu anlamamız, dolayısıyla maddenin yapısını anlamamız kolay olur. Ayrıca molekül yapısının değişmesi ile karakteristik grup piklerinin yerlerinin kayması da bizim için önemlidir.

b) Kalitatif analiz

Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir. Binlerce maddenin IR spektrumları alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Bunlarla elde edilen spektrum karşılaştırılarak maddenin tanımı yapılabilir.

c) Hidrojen bağının bulunması

Karakteristik grup pikleri eğer molekülde hidrojen bağı varsa daha yüksek dalga boylarına kayar. Örneğin O-H grubu normalde  $3600/3650\text{ cm}^{-1}$  de absorpsiyon yaptığı halde hidrojen bağı olduğunda bu absorpsiyon  $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ 'e kayar. Bu da molekülde hidrojen bağının belirtilmesi için önemli bir özelliktir.

d) Atomlar arası bağ uzunluklarının ve açıların bulunması

IR spektroskopisinde titreşim hareketlerinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinde de bağ uzunluklarını ve bağlar arasındaki açıları hesaplamak mümkündür.

e) Saflık kontrolü ve endüstride kullanılması

Maddede safsızlık bulunması halinde elde edeceğimiz spektrum saf madde spektrumundan farklı olacaktır. Bazı piklerin sivriliği kaybolacak veya bazı yeni pikler gözlenecektir. Endüstride görülen safsızlıklar genelde reaksiyona girmemiş maddeler ile istenmeyen yan ürünlerdir.

f) Kantitatif analiz

Başlıca iki şekilde yapılabilir:

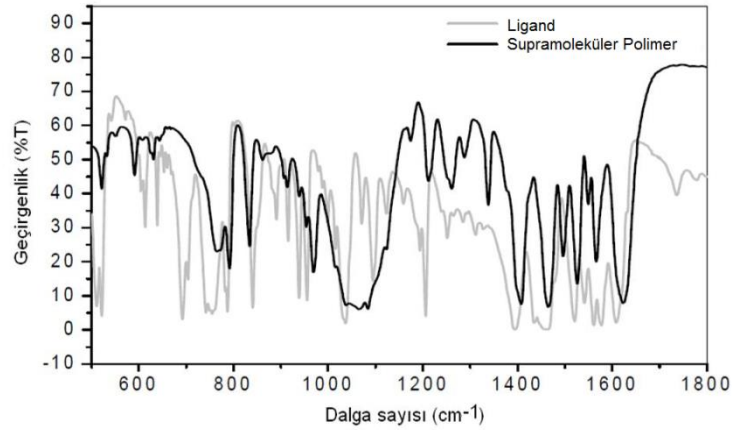
Lambert – Beer kanununa göre: Burada hücre kalınlığını bilmemiz gereklidir, bunun ölçülmesi ise hem çok zor hem de çok duyarlı değildir. Kalibrasyon eğrisi ile: Bu yöntem diğerine göre daha duyarlı olsa da vakit alıcıdır. Önce derişimi alınacak

maddenin birçok farklı derişimde çözeltileri hazırlanır ve bu maddenin karakteristik bir frekansta her bir derişim için gözlenen absorpsiyon derişime karşı grafiğe geçirilir. Derişimi bilinmeyen bir çözeltilinin aynı koşullarda gösterdiği absorpsiyonun grafikteki karşılığı bize bu maddenin derişimini verir.

#### g) Kimyasal Reaksiyonların İzlenmesi

Bir sentez sırasında moleküller birbirlerine işlevsel gruplarından bağlanıyorsa işlevsel gruplarının verdiği piklerle sentezimizin ilerleyip ilerlemediğini anlayabiliriz. Başlangıçta çok güçlü olan işlevsel grup pikleri sentez ilerledikçe bu işlevsel grupların kaybolması ile başlangıçta görülen pikler de kaybolacaktır.

Günümüzde FTIR spektrumlarının alınması sırasında örnek hazırlanması işlemlerini ortadan kaldıran ATR tekniği geliştirilmiştir[68-69]. FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniğinde absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. ATR tekniğinin temelinde ışının numune tarafında soğrulup yansıtılması (geçirgenlik metodu) yerine ışının örnekten saçılımı ölçülür. Teknik, polimer, köpük, tekstil, boya, sır gibi kaplama maddelerin analizlerinde oldukça etkindir.



Şekil 2.40. Monomerik ligand ve supramoleküler polimer yapılarına ait FTIR spektrumları.

Supramoleküler yapıların analizinde FTIR özellikle önemli bir yer tutar. Supramoleküler polimerlerde genellikle diğer polimerizasyon yöntemlerinden farklı olarak herhangi bir grup ayrılması olmaz. Daha çok moleküller bir araya gelerek yeni ve büyük yapılar oluştururlar. Oluşan polimerik yapılar FTIR spektrumunun

monomerik ünitelere göre sadeleşmesine yol açar ayrıca monomerik yapıların birleşmesi ile her iki monomerinde titreşim pikleri spektrumda yer alır. Metalosupramoleküler polimerlerde metal koordinasyonu ligantların piklerinin yerini koordine gurupların piklerine bırakır. Tüm FTIR spektrumu oldukça fazla bir değişime uğrar.

#### **2.4.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), temelde, polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyon) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Jel geçirgenlik kromatografisinin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır.

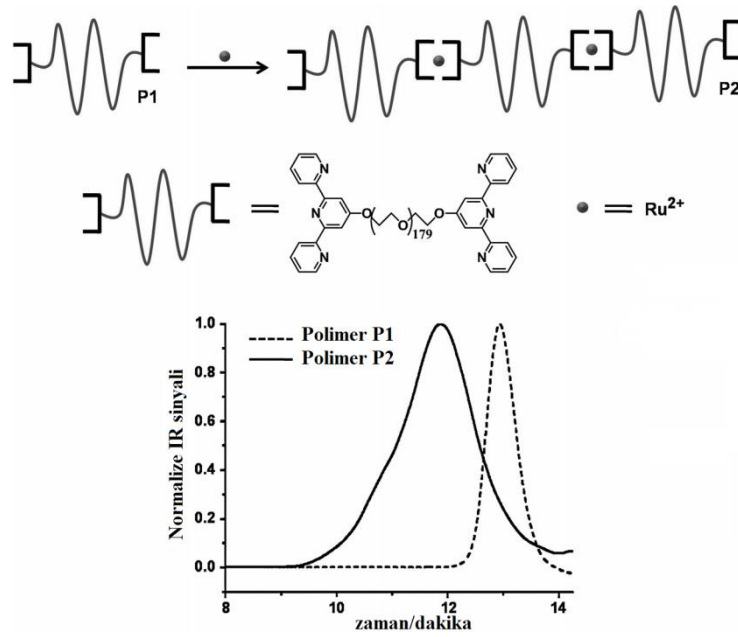
Jel geçirgenlik kromatografisi, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolon, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri, gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar.

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde 2 tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre ki bununla çözücü ile çözeltinin kırma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle polimerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV-spektrometre kullanıldığında uygun bir dalga boyunda absorbans değerleri zamana karşı grafiğe geçirilir ve mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir.

Supramoleküler kimya özellikle basit ve düşük molekül kütleli yapılarda yüksek molekül kütleli etkileşimlerin kovalent olmayan etkileşimlerle kurulmasından kaynaklı olarak gerçekleştiği için molekül kütesinin takibi ve yapısal oluşumun ispatlanması için oldukça kesin bir çözümlene getirir. Bu alanda boyut ayırım kromatografisi (SEC) ve özellikle GPC supramolekülerin karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılır. Bununla birlikte kolon dolgu maddesi içerisindeki ikincil etkileşimler ile supramoleküler yapının etkileşmesi ana yapının dağılmasına yol

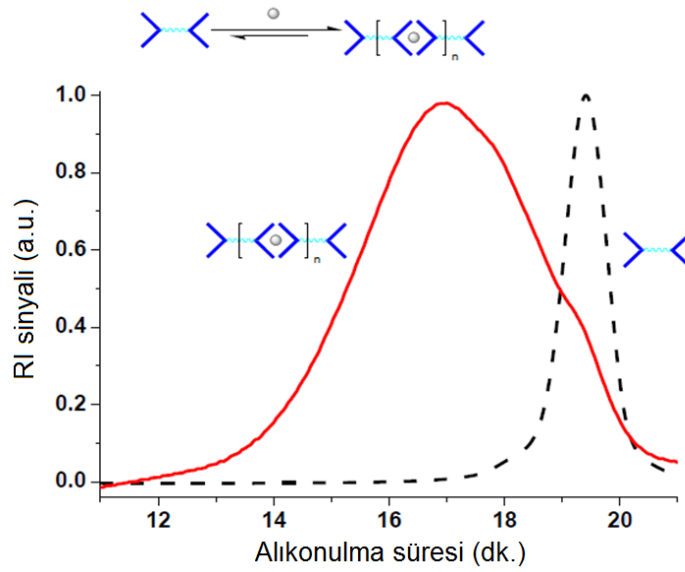
açabilir. Bu da pek çok supramoleküler yapının analizinde yanlış sonuçların alınmasına neden olabilir. Bu yüzden bu tarz analizlerde kolon dolgu maddesi daha inert ve yüzey yükü açısından nötr tercih edilmesi gerektiğini göstermiştir.

Schubert ve arkadaşları farklı metal iyonları ile oluşturulmuş supramoleküler yapıların GPC de analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu analizler sonucunda basit ünitelere kıyasla polimerik yapılarda çok daha geniş artan molekül kütlesi tespit etmişler. Bu hem uyarı cevap özelliği tespitinde hem de yapının supramolekül olduğunun ispatı açısından oldukça olumlu ve net bir tekniktir.



Şekil 2.41 Metallo-supramoleküler polimer P2 nin oluşumu ve P1, P2 nin GPC kromatogramları.

Ancak Ni-terpiridin bileşikleri Fe-terpiridin ve Co-terpiridin örneklerine kıyasla daha yüksek bağlanma sabitine sahip olduğu için kolon dolgu maddesini bu tarz bileşikleri degrede etmediği için Fe-terpiridin ve Co-terpiridin bileşiklerinin sonuçlarının kısmen hatalı olduğu söylenmiştir. Bu tip supramoleküller özellikle H-bağı ve hidrofobik etkileşimlerle kurulan bağlardan daha belirgindir.



Şekil 2.42. Ditolik ligand kullanarak supramoleküler polimer sentezi ve SEC kromatogramı.

Örneğin; şekil 2.42’de gösterilen GPC kromatogramında polimere ait pikler ve monomere ait piklerde görülmektedir. Bu da supramoleküler yapının kısmen kolonda degrede olduğu ve daha inert kolonların kullanılması gerektiğini bize ispatlar.

### 2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi (NMR)

NMR spektrometreler uzun yıllardan beri laboratuvarlarda başlıca analitik metod olarak kullanılmaktadır. Yüksek ayırım gücündeki on-line NMR cihazları 1995 yılından beri eşzamanlı algı sistemi uygulamalarında kullanılmaktadır. NMR spektrometreleri, günümüzdeki teknolojik gelişmeler sayesinde akademik araştırma, sağlık gibi temel alanların yanısıra bilhassa, petrol, petro-kimya, gıda-içecek, ilaç, eczacılık ve diğer birçok endüstriyel alanda çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır.

NMR kısaltması Nükleer Manyetik Rezonans kelimelerinden oluşan ve bu spektroskopi tekniğine verilen isimdir. En basit anlatımı ile NMR; analiz edilen numunenin içindeki hidrojen atomunun çekirdeğindeki protonlar bir radyo frekans kaynağından gelen bir belirli frekanstaki bir elektromanyetik bir enerjiye maruz kaldıklarında manyetik alanın gücüne bağlı olarak bu enerjiyi absorplaması olayıdır.

Analiz edilen maddeye ait moleküllerin bu maddenin üzerine radyo frekans formunda gelen manyetik alandan etkilenmesi; bu moleküllerin içindeki atomların çekirdeklerinin pozisyonlarına göre olmakta ve dolayısı ile gelen enerjiyi absorplama frekansı da bu durumdan etkilenmektedir.

Frekans farklılaşmasına bağlı olarak ortaya çıkan sinyal maddenin yapısına ait NMR spektrumunu vermektedir. Moleküler yapıdaki ve/veya numunenin bileşimindeki değişimler üzerinden elde edilen spektroskopik sinyal profili olan NMR spektrumu üzerindeki değişiklikler görüntülenmekte ve böylece proses özelliklerinin ayarlanabilmesindeki ilişki sağlanabilmektedir. Analiz edilen maddenin moleküler yapısının bu özgünlükte gözlenebilmesi NMR spektroskopisini proses kontrol üzerinde eşsiz bir teknik haline getirmektedir

Çalışma ilkesi: Çekirdeklerin 4-900 MHz (75m-0,33m) aralığındaki Radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  vb. NMR ları vardır. Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir. Elektronlar kendi eksenleri etrafında dönerler yani bir "spin" hareketi yaparlar.

Elektronun ve en basit çekirdek yapıtaşları olan proton ve nötronun spin kuantum sayısı, I veya spin değerleri 1/2 dir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (4He, 12C, 16O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur(I=0). Eğer çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise, yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise, çekirdeğin net spini tam sayılıdır. Örneğin,  $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$  ve  $^{14}\text{N}$  gibi çekirdeklerin net spini I =1 e,  $^{10}\text{B}$  çekirdeğinin net spini 3 e eşittir. Atom çekirdeğinin proton sayısı veya nötron sayısı tek sayılı ise, spini yarımlı değer alır. Buna örnek olarak, spini 1/2 olan  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$   $^{57}\text{Fe}$ , spini 3/2 olan  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ , spini 5/2 olan  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{127}\text{I}$  ve spini 7/2 olan  $^{59}\text{Co}$  çekirdekleri verilebilir.

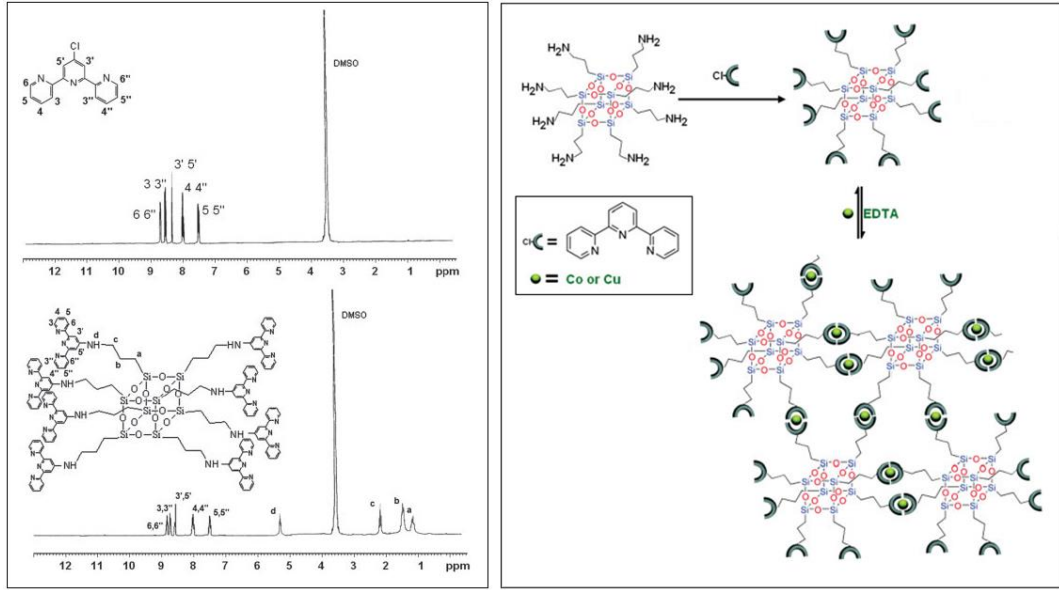
Manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi olan) bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır. Ya manyetik alan değeri sabit tutulur, radyo dalgası fotonunun frekansı değiştirilir ya da fotonun frekansı sabit tutulur, manyetik alanın değeri değiştirilerek rezonans gerçekleştirilir. Absorpsiyon nedeniyle foton şiddetinde oluşan fark çok küçük

olduğundan ölçülmesi çok zordur. Üst spin enerji düzeyindeki çekirdek temel düzeye dönerken yaydığı enerjinin ölçülmesiyle daha kolay NMR sinyali elde edilir. Dıştan manyetik alan uygulandığında çekirdeği saran elektron bulutunda dış manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşur. Elektronların bu etkisine perdeleme etkisi denir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma denir. Organik maddelerin büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan, yöntem önce protonlar için uygulanmıştır. Böylece NMR yöntemiyle örnekte hidrojen olup olmadığı, varsa ne kadar bulunduğu ölçülebilir. Uygulanan dış manyetik alana protonun etrafını saran elektronlar ters yönde manyetik alan oluşturduklarından rezonansın gerçekleşmesi için daha fazla dış manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece C-H bağındaki hidrojen çekirdeği O-H bağındaki hidrojen çekirdeğine göre daha fazla elektron yoğunluğu etkisindedir (Oksijenin daha fazla elektronegatif olmasından dolayı). Elektronların çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği elektron yoğunluğuna bağlı olup,  $\sigma$  ile gösterilir ve perdeleme sabiti olarak adlandırılır.  $\sigma_{C-H} > \sigma_{O-H}$ 'dir. Böylece CH<sub>3</sub>OH NMR spektrumunda O-H ve C-H türü protonlar farklı manyetik alan değerlerinde pik verirler. Ayrıca CH<sub>3</sub>OH'da 3 tane C-H ve 1 tane O-H protonu bulunduğundan C-H NMR piki O-H pikinden 3 kat daha şiddetlidir. Ayrıca  $\pi$  elektronları da perdeleme etkisini artırmaktadır. NMR spektrumunda x ekseninde kimyasal kayma bulunur.

Supramoleküler yapılarda NMR analizi tasarlanan yapının olup olmadığının tespiti için oldukça önemli bir tekniktir. Supramoleküler yapılar çoğunlukla 3 temel ünitelerden meydana gelir. Bunlar:

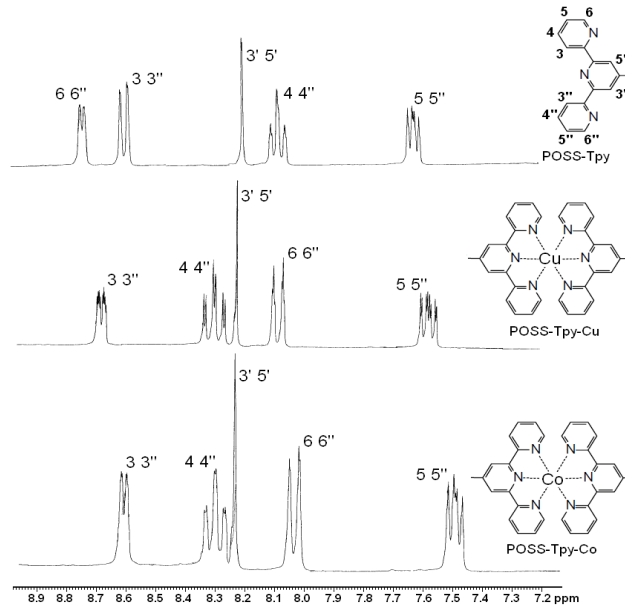
- ✓ Ana (spacer) ünite
- ✓ Bağlayıcı ünite
- ✓ Bağlanmış ünite

Bu ünitelerin ayrı ayrı ve bir arada değerlendirilmesi ile oldukça net olarak görüntülenebilir.



Şekil 2.43. POSS-terpiridin ve 4'-kloro-2,2',6,2''-terpiridin'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ve metalo-supramoleküler POSS-terpiridin yapılarının oluşum şeması.

Şekil 2.44'deki NMR görüntüleri incelendiği zaman terpiridin gruplarının koordine ve serbest ligant konumları NMR da açıkça görülmekte. Burada supramoleküler yapıların konumu net bir şekilde ispatlanabilmektedir.

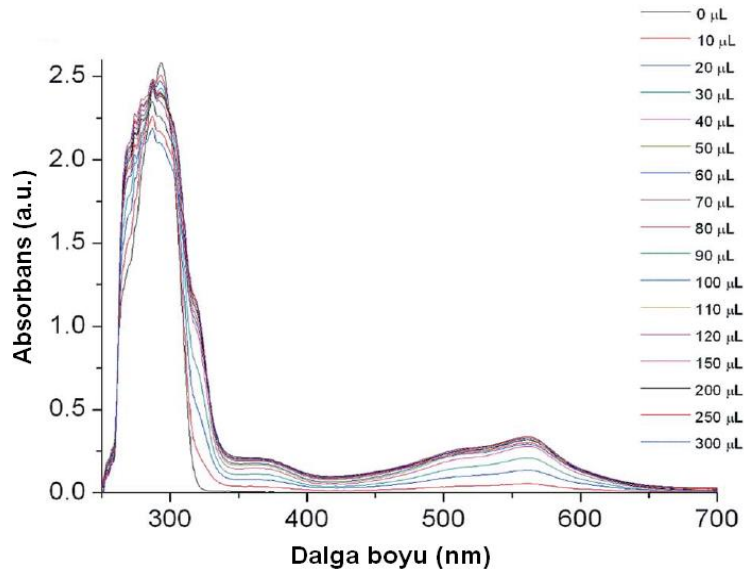


Şekil 2.44. POSS-terpiridin, POSS-terpiridin-Cu ve POSS-terpiridin-Co bölgesindeki terpiridin biriminin tipik sinyalleri gösteren  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunun ( $\text{DMSO-d}_6$ ) aromatik bölgesi.

#### 2.4.4. Ultraviyole/ Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)

Ultraviyole (UV veya Mor ötesi) ve görünür bölgeye (Vis) karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma, temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine olacak şekilde de gerçekleşir. UV bölgesi, 10 - 200 nm aralığında uzak Ultraviyole (vakum bölgesi) ve 200 - 400 nm aralığında ise Ultraviyole (yakın Ultraviyole) olarak adlandırılır. Görünür bölge de 400 - 800 nm aralığında yer almaktadır.

UV ve görünür bölgelerinin her ikisinde de elektromanyetik ışın, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğundan dolayı bu iki bölge ayrı ayrı kullanılabilirdiği gibi her iki bölge birlikte de kullanılmaktadır. En yaygın olarak 190 - 900 nm arasındaki UV ve görünür bölge kullanılır



Şekil 2.45. Supramoleküler polimerlerde ligand-metal iyonu etkileşimine bağlı olarak UV spektrumundaki değişim.

#### 2.4.5. Termal analiz yöntemleri

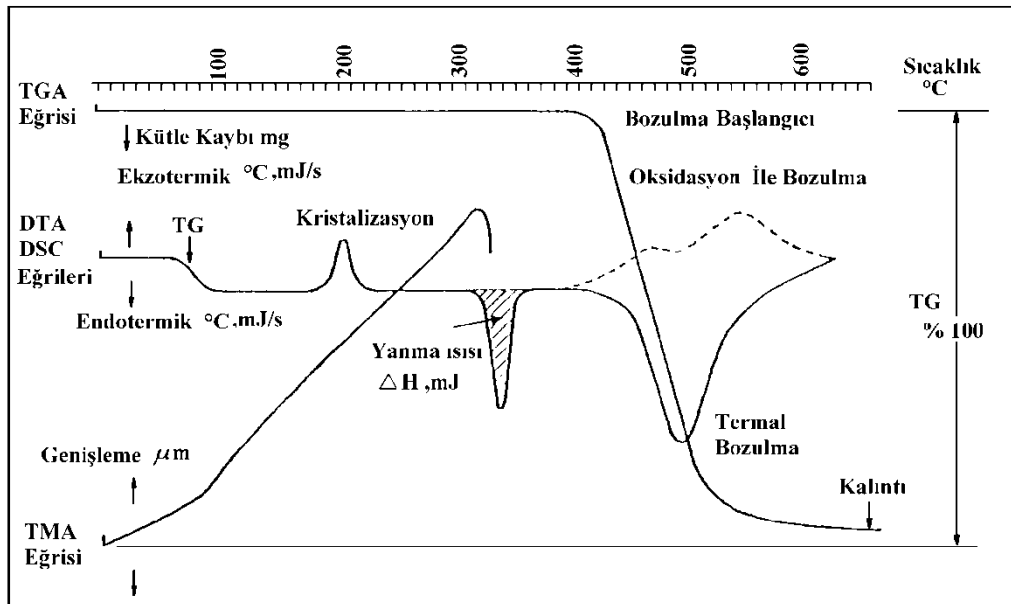
Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine

termal analiz metotları denir[70]. Termal analiz cihazlarının ölçüm prensibi, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişmelerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir[71].

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında çeşitli değişmelere maruz kalırlar. Bu değişimler;

- maddenin hal değişimi
- maddenin entalpisindeki değişiklikler
- yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıkta sistemden uzaklaşmasından dolayı maddenin ağırlığındaki azalmalar
- maddenin ortam gazları ile reaksiyonu sonucu oluşan ağırlık değişimleri
- maddelerin boyutundaki değişmeler
- maddelerin elektriksel direncindeki değişmeler

Termal analiz yöntemi olarak termogravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termomekanik analiz en çok tercih edilen tekniklerdir. Bu tekniklerde elde edilen ölçüm grafikleri termogram olarak adlandırılır ve genel olarak Şekil 2.46'da gösterilmiştir.



Şekil 2.46. Termal analiz eğrileri (termogramlar).

#### **2.4.5.1. Termogravimetrik analiz (TGA)**

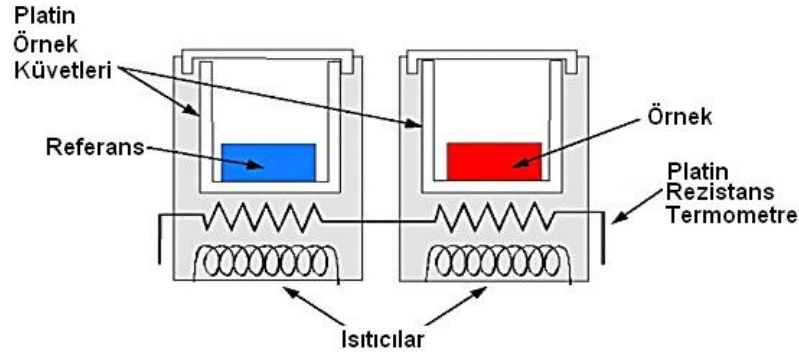
Termogravimetri yönteminde sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık kütle eğrisi veya sıcaklık-%kütle kaybı eğrisi elde edilir [72]. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişiminin nedeni; su, etanol gibi uçucu bileşenlerin maddenin yapısından uzaklaşması, maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması, maddenin belirli bir sıcaklıkta ortam gazları ile reaksiyonu, ortamda kalan çözücülerin uzaklaşmasıdır. Ancak erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez. Termogravimetrik analiz cihazları beş ana kısımdan oluşur[73]. Bunlar; terazi, ısıtma cihazı, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini kaydeden sistem ve atmosfer kontrol düzeneğidir. Termogravimetrik analizde madde ısıtılırken örneğin kütlesi de bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Bu işlem herhangi bir özel atmosfer (azot, argon, vb) koşulunda yapılabilir.

Termogravimetrik analiz özellikle nanoparçacık türevli malzemelerin yüzey modifikasyonlarının kontrol edilmesinde oldukça etkili ve pratik bir yöntemdir[74]. Yüzeyde organik yapılardan oluşan bir modifikasyonun varlığı TGA tekniği ile hızlıca belirlenebilir. Ayrıca yüzeye bağlanan grubun miktarıda bu yöntemle tespit edilebilir. Saf nanoparçacıklar ve nanoparçacık yapısına sahip metaloksitler genellikle 1000°C'ye kadar TGA termogramlarında herhangi bir kütle kaybı vermez. Ancak yüzeyde organik bir grubun varlığında düşük sıcaklıklarda (150-450°C arasında) net ve belirgin kütle kayıpları söz konusudur.

#### **2.4.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>)'dir. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi yaygın bir kullanıma sahiptir[73]. DSC, ısıtılan bir maddede referans maddeye göre oluşan fiziksel değişimler nedeniyle ortaya çıkan ısı akış hızını başka bir deyişle ısı kapasitesini zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir

[71]. Bu yöntemde, örnek ile referans maddesinde (Şekil 2.47) aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.47. DSC cihazı ölçüm ünitesi bileşenleri.

Nanoparçacık ve modifiye modifiye nanoparçacık yapılarının analizinde genellikle DSC kullanımı sadece yüzeyde bağlı bir polimerik yapının varlığının tespiti için kullanılır. Özellikle saf bir polimerin, nanoparçacık yüzeyine bağlanması ile Tg değerinin değişmesi DSC termogramları ile belirlenir.

### 2.4.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür[89-90]. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur.

- Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa
- Bir faz değişimi söz konusu ise
- Madde bozuluyorsa

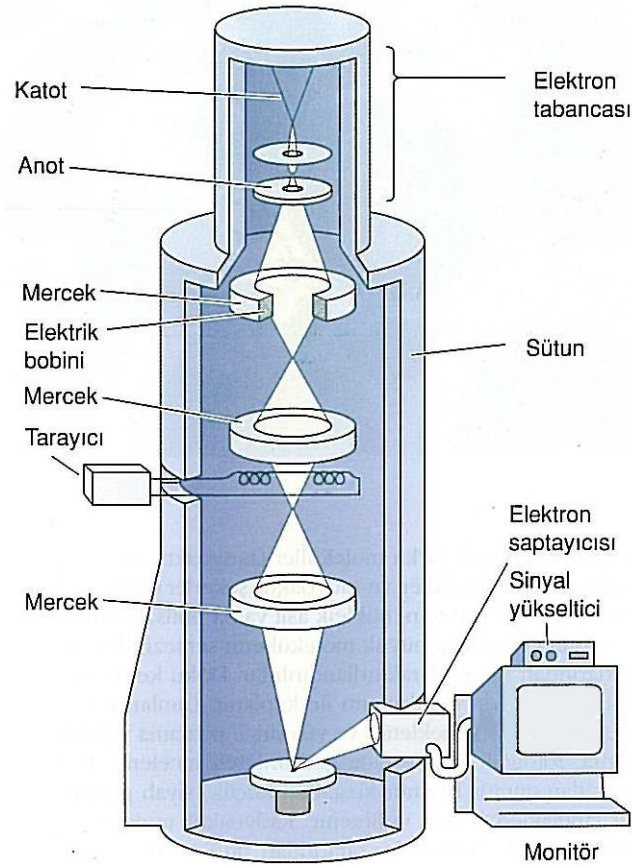
d) Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa

Bu gibi olaylarda  $\Delta H$  pozitif ise endotermik tepkime, eğer  $\Delta H$  negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur. Polimer analizlerinde özellikle termal bozulma sıcaklığı geniş bir ekzoterm olarak kaydedilir. Ayrıca DTA ile polimerlerin bozulma piki ve bozulması için polimere verilmesi gereken enerji miktarı da belirlenebilir.

### **2.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskobudur[75]. Ancak optik mikroskobunun ayırıcılığı ışık dalga boyuna kırınım etkisiyle sınırlıdır. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dir[76].

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle yada uygun bir prob ile Raster düzeninde taranır [68]. Raster düzeni bir katot ışınları tüpü yada bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup bu sistemde bir elektron demetiyle yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x-yönünde) tarama yapılır, demet başlangıç pozisyonuna döner ve aşağı doğru (y-yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z-yönünde) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır.



Şekil 2.48. SEM cihazı temel bileşenleri.

SEM, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır (Şekil 2.48). Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroskop analizde kullanılan X-ışını emisyonudur[75].

SEM ile tarama objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromagnetik sarım ile sağlanır. Genel olarak taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlar. Bu genellikle yüzeylerin davranışlarının anlaşılması için gereklidir. Böylece bir katının yüzey özellikleriyle ilgili çalışmalarda elektron mikroskopik incelemenin ilk adımını oluşturur[76-77].

## 2.7. Amaç

Bu çalışmanın amacı özellikle terpiridin liganının bağlayıcı olarak kullanıldığı organik-inorganik hibrit polimerik yapıda metalo-supramoleküler polimerlerin hazırlanmasıdır. Hazırlanacak supramoleküler polimerlerde iki temel yapı amaçlanmaktadır. Bunlar: inorganik yapıyı oluşturan nanoparçacıklar ve organik yapıyı oluşturan terpiridin bağlayıcı üniteleridir. Böylece iki önemli malzeme türünü yapısında bulunduracak olan supramoleküler polimerler, yapılarında bulunduracakları metal (Co, Cu, veya Ni) merkez atomlarına göre farklı özellikler içereceklerdir. Ayrıca çalışmanın bir diğer amacında hazırlanan bu supramoleküler polimerlerin farklı foto, elektro, mekanik ve kimyasal etkiler karşısındaki davranışlarını incelemek ve uyarı-cevap özelliklerini araştırmaktır. Bu sayede belirlenmiş bir uyarı-cevap özelliği ile hazırlanan supramoleküler polimerlerin öncelikle elektronik ve fotokronik alanlarında olmak üzere pek çok uygulama alanlarının önerilmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada öncül olarak hazırlanan nanoparçacık temelli üniteler multiışlevsel yapıya sahiptirler ve bu yapıların kullanılması ile ağ yapılı metalo-supramoleküler polimerler elde edilebilir. Bu sayede jel yapılarının kullanıldığı her uygulamada bu yapılarda rahatla kullanılacaktır. Ayrıca elde edilen tüm yapılar bünyesinde oldukça önemli olan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  gibi nanoparçacıkları bulundurmaktadır. Bu nedenle elde edilen metalo-supramoleküler polimerler tüm nanoparçacık uygulamalarında kontrollü olarak nanoparçacığın taşındığı birer akıllı sistem özelliği gösterecektir. Çok özellikli sistemler olarak amaçlanan çalışma dört temel basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar;

- Monomerik yapıların multiışlevsel olarak sentezi ve karakterizasyonu,
- Farklı metal iyonların kullanılması ile supramoleküler yapıların eldesi,
- Çalışma kapsamında sentezlenen metalo-supramoleküler yapıların, FTIR, elementel analiz, SEM, XRD gibi teknikler ile karakterize edilecektir.
- Elde edilen tüm metalo-supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özellikleri farklı teknikler kullanılarak incelenmesi.

Burada kullanılacak olan teknikler:

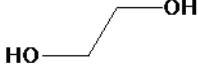
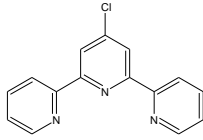
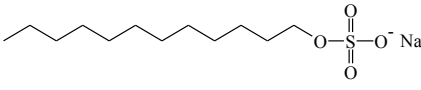
- a) Supramoleküler polimer dönüşüm öncesi ve dönüşüm sonrası UV geçişlerinin belirlenmesi ve supramoleküler kordinasyonun bağlı olan metal ve liganta göre UV geçişlerinin belirlenmesi
- b) SEM görüntüleme tekniğiyle supramoleküler polimer yapısında metal kordinasyonunun varlığının ispatlanması
- c) Elektrokimyasal ve amperometrik ölçüm teknikleriyle supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özelliğinin belirlenmesi
- d) Hazırlanan tüm supramoleküler polimerlerin EDTA ile kimyasal uyarımlara karşı tersinir dönüşümlerinin belirlenmesi gerçekleştirilecektir.

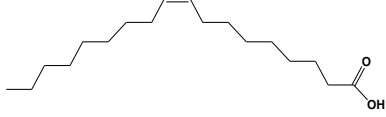

### 3.MALZEME VE METOD

#### 3.1.Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

##### 3.1.1.Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1.Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Etilen glikol % 99.8, MA: 62.07 g/mol d: 1.113 g/ cm <sup>3</sup> K.N.: 197,3°C		Monomer sentez reaktifi
Silisyum dioksit MA: 28.025 g/mol d: 2.3290 g/cm <sup>3</sup> K.N.: 3265°C	SiO <sub>2</sub>	Monomer sentez reaktifi
Demir oksit % 99.5, MA: 231.533g/mol d: 5 g/cm <sup>3</sup> E.N.: 1538°C	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Monomer sentez reaktifi
Kobalt demir oksit % 99.8, MA: 62.07 g/mol 30 nm	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Monomer sentez reaktifi
Nikel demir oksit % 98, MA: 234.38 g/mol 20 nm	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Monomer sentez reaktifi
Asetik asit % 99.7, MA: 60.05 g/mol d: 1.05 g/cm <sup>3</sup> K.N.: 118°C	CH <sub>3</sub> COOH	Monomer sentez reaktifi
4'-Kloro-2,2':6'2''- terpiridin % 99, MA: 267.71 g/mol E.N.: 149°C		Monomer sentez reaktifi
Sodyum dodesil sülfat % 98.5, MA: 288.38 g/mol d: 1.01 g/cm <sup>3</sup> E.N.: 206°C		Monomer sentez reaktifi
Demir(III) klorid hegzahidrat % 99.9, MA: 270.30 g/mol	FeCl <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	Sentez reaktifi

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Demir(II) klorid hegzahidrat % 99., MA: 198.812 g/mol K.N.: 360°C	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Sentez reaktifi
Oleik asit % 99., MA: 282.46 g/mol d: 0.898 g/cm <sup>3</sup>		Sentez reaktifi
Potasyum karbonat % 99, MA: 138.21 g/mol E.N.: 891°C	$K_2CO_3$	Katalizör
Mutlak etanol % 99.8, MA: 46.07 g/mol d: 0.789 g/ml K.N.: 78°C	$CH_3CH_2OH$	Çözücü
Dimetil sülfoksit % 99.7, MA: 78.13 g/mol d: 1.1 g/ml K.N.: 189°C	$CH_3SOCH_3$	Çözücü
Tetrahidrofuran % 99, MA: 72.11 g/mol d: 0.889 g/ml K.N.: 66°C		Çözücü
Metanol % 99.9, MA: 32.04 g/mol d: 0.791 g/ml K.N.: 64.7°C	$CH_3OH$	Çözücü
Sodyum hidroksit % 98, MA: 39.997 g/mol d: 2.13 g/ml E.N.: 318°C	$NaOH$	Sentez reaktifi
Bakır asetat % 99,9, MA: 181.63 g/mol d: 1.882 g/ml	$Cu(CH_3COO)_2$	Sentez reaktifi
Kobalt asetat tetra hidrat % 98, MA: 242,08 g/mol d: 1.70 g/ml	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Sentez reaktifi

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Tetraetoksi silan (TEOS) MA: 208.33 g/mol, % 99,9, d: 0,934 g/cm <sup>3</sup> ,	$\begin{array}{c} \text{EtO} \\   \\ \text{EtO}-\text{Si}-\text{OEt} \\   \\ \text{EtO} \end{array}$	Sentez reaktifi
3-aminopropiltrioksosilan (APS), MA: 221.37 g/mol, % 98, d : 0.949 g/cm <sup>3</sup> ,	$\begin{array}{c} \text{EtO} \\   \\ \text{EtO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\   \\ \text{EtO} \end{array}$	Yüzey modifikasyon ajanı
3-kloropropiltrimetoksosilan d: 1,09 g/cm <sup>3</sup> , % 99, MA:198.72 g/mol K.N.:195 °C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\   \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	Yüzey modifikasyon ajanı
Potasyum hidroksit MA:56.11 g/mol %90, E.N.:361°C	KOH	Reaktif
Mutlak etanol MA:46.07 g/mol %99.8, d:0.789 g/ml	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Çözücü
Dimetil sülfoksit MA:78.13 g/mol %99.7, d: 1.10 g/ml K.N.:189°C	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	Çözücü
Metanol MA:32.04 g/mol %99.9, d: 0.791 g/ml K.N.:64.7°C	CH <sub>3</sub> OH	Çözücü
<i>N,N</i> -Dimetilformamit (DMF) MA: 73.12 gr/mol % 98, K.N.: 153°C	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Çözücü

### 3.1.2. Deneyel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Çalışma kapsamında enstrümental teknikler kullanılmıştır. 1. Grup özellikle yapısal karakterizasyon ve sentezlenen moleküllerin tanımlanması için kullanılırken 2. grup teknikler uyarı-cevap özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Sentezlenen nanoparçacık ve supramoleküler yapıların karakterizasyonunda Perkin Elmer 283 model IR spektrofotometresi ve Matson 1100 FTIR cihazları kullanılmıştır. IR analizleri için 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında 4  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralık ve 30 tekrarlı yaptırılmıştır. Ölçüm numunelerinin KBr peletler ile analizlenmiştir. Yine malzemelerin elementel analizlerinin gerçekleşmesinde LEKO 60 CNHS marka elementel analizör kullanılmıştır. NMR analizlerinde ise Bruker 300 NMR analiz cihazı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında termal analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi. Bu analizlerde polimerlerin termal kararlılıkları, bozunma sıcaklıkları ve bozunma enerjileri DTA ve TGA teknikleri ile belirlenirken yumuşama sıcaklıkları ve faz geçişleri DSC teknikleri ile belirlenmiştir. DTA ve TGA analizleri 10°C/dk ısıtma hızları ve sabit hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Tüm termogramlar oda sıcaklığı ile 800°C arasında alınmış DSC analizinde 5°C/dk ısıtma hızında 25 ml/dk dinamik azot atmosferi altında gerçekleştirilmiş olup analizler oda sıcaklığı ile 300 °C arasında gerçekleşmiştir.

DSC analizlerinde cihaz kalibrasyonları indiyum ve çinko standartları ile yapılmıştır. Tüm termal analizlerde referans örnek olarak  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kullanılmıştır. Örnek miktarları ise DTA ve TGA için 10 mg, DSC analizlerinde 5 mg olarak tercih edilmiştir.

Sentezlenen supramoleküler yapıların uyarı-cevap özelliklerinin tespitinde UV Spektrofotometre kullanılmış olup ölçümler kuartz küvetler kullanılarak 280-400 nm dalga boyu aralığında Shimadzu-1600 marka geniş bant aralıklı UV Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Analiz numuneleri 10<sup>-3</sup> M DMSO (dimetil sülfoksit) çözeltisi hazırlanarak ölçülmüştür. Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre BAS-100WC2 hücre kafesi içerisine yerleştirilmiş ve Faraday kafesi görevi gören bu düzenek sayesinde dış elektrik ve manyetik etkilerden yalıtılmıştır. Deneylerde referans elektrot olarak susuz ortam referans elektrotu, Pt çalışma elektrotu ve spiral disk Pt yardımcı elektrodu kullanılmıştır.

Örneklerin SEM ve EDX analizleri Leo EV40 SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.2. Reaktiflerin Saflaştırılması**

Tez kapsamında kullanılan reaktifler girişim etkisi yapabilecek ve bozucu türlerden uzaklaştırılmak amacıyla öncelikle nemden arındırılmıştır. Bu işlem için çözümler özellikle moleküler elek ile muhafaza edilmiştir. Katı kimyasallar ise 3 saat 110°C de vakum etüvünde kurutulmuştur. Ayrıca tüm reaktifler çalışma süresinde sürekli desikatör içerisinde veya nemden uzak tutulmuştur. Tüm başlangıç malzemeleri özellikle % 98'in üzerinde yüksek saflıkta tercih edilmiştir.

### **3.3. Nanoparçacıkların Sentezi**

Çalışma kapsamında 5 farklı nanoparçacık yapısı çalışılmış olup özellikle nanoparçacık boyutu 20-30 nm arasında tercih edilmiştir. Çalışmada nanoparçacık olarak SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve manyetik özellikli olmak üzere Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çalışılmıştır. Nanoparçacıkların sentezinde SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> için sol-jel yöntemi kullanılırken manyetik nanoparçacıklar birlikte çökeltme tekniği ile sentezlenmiştir.

#### **3.3.1. Nano SiO<sub>2</sub> Parçacıklarının Sentezi**

Reaksiyon şileng tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiş olup 13.86 g TEOS (tetraetoksiortosilikat), 8 g mutlak etanol içerisinde yarım saat karıştırıldı. Daha sonra 8.26 g etilen glikol ve yaklaşık 1 g SDS (sodyum dodesil sülfat) eklenerek 80°C'de 1 saat manyetik karıştırma işlemi yapıldı. Karışma 0,6 g su ve 1 mL asetik asit eklenerek aynı sıcaklıkta 3 saat karıştırma işlemine devam edildi. Elde edilen beyaz çökelek filtrelenerek ayrıldı. Öncelikle vakum etüvünde 100°C'de 1 gün kurutuldu. Organik kalıntılardan arındırabilmek amacıyla 550°C'de 3 saat kalsine edildi. Elde edilen ürünün yapısal olarak karakterizasyonu yapıldı.

#### **3.3.2. Nano TiO<sub>2</sub> Parçacıklarının Sentezi**

Monodispers ve küresel Ti parçacıkları azot atmosferi altında TEOT (tetraetoksiortotitanat)'ın kontrollü hidrolizi ile gerçekleştirildi. Deney oda

sıcaklığında ve Shlenck tekniği kullanılarak sağlandı. Öncelikle 50 mL mutlak etanol içerisinde 1,7 mL TEOT oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Karıştırma dinamik azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Daha sonra ilgili karışıma 50 mL etanol içerisinde çözülmüş 1,3 g SDS (sodyum dodesil sülfat) eklendi ve 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sıcaklık 50°C'ye artırıldı ve 3 saat bu sıcaklıkta reflaks uygulandı. Oda sıcaklığında soğutma ile beraber beyaz renkli bir çökelek oluştu. Çökelek santrifüjlenerek sıvı kısımdan ayrıldı. 120°C'de vakum etüvünde 3 saat kurutuldu ve daha sonra 350°C de kül fırında kalsine edildi.

### **3.3.3. Nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Parçacıklarının Sentezi**

Nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarının sentezi 2 ayrı kısımda gerçekleştirildi. İlk kısımda 1.99 g FeCl<sub>2</sub> .4H<sub>2</sub>O tartıldı ve üzerine 50 mL saf su eklenerek 1 gece karışmaya bırakıldı. İkinci kısımda ise başka bir kaptaki 5.41 g FeCl<sub>3</sub> .4H<sub>2</sub>O tartıldı ve 50 mL su eklenerek 1 gece karışmaya bırakıldı. Karışım sonunda her iki kısımdaki çözeltilere ayrı ayrı sürfaktan olarak 50'şer mL oleik asit eklendi ve yarım saat tekrar karışmaya bırakıldılar. Yarım saat sonunda 1. ve 2. kısım çözeltiler 200 mL'lik bir balon içerisine alınıp karışmaya devam edildi ve 15 dakika sonra 1.5M NH<sub>3</sub> çözeltisinden 17 mL damla damla karışıma eklendi. Bu karışım oda sıcaklığında 1 gün boyunca mekanik karıştırıcı ile karışmaya bırakıldı ve tepkime sonunda açık kahverengi bir malzeme elde edildi.

### **3.3.4. Nano CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Parçacıklarının Sentezi**

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sentezi teflon kap ve yüksek basınçlı reaktörde hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirildi. Birlikte çökeltme tekniği için Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O tuzları kullanıldı. Teflon kap içerisine 1/3 oranında 0.07 M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O ve 0.05 M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltileri karıştırılarak 0.05 M NaOH ile pH 10 a ayarlandı. Tepkime kabı 110°C'de 14 saat ısıtılmaya bırakıldı. Tepkime sonunda çöken parçacıkla santrifüjde ayrıldıktan sonra su ve etanolde yıkandı, 60°C de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu.

### **3.3.5. Nano NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Parçacıklarının Sentezi**

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sentezi için birlikte çökeltme tekniği kullanıldı ve teflon kap içerisinde yüksek basınçlı reaktörde hidrotermal sentez yöntemi ile çalışıldı. 0.007 M FeCl<sub>3</sub> ve NiCl<sub>2</sub> çözeltilerinden 50'şer mL teflon kap içerisinde 60°C de 2 gün karıştırıldı. Karıştırma sonrasında 1M NaOH kullanılarak pH ayarlandı. Tepkimenin tamamlanması için 140°C'de 18 saat reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon sonunda elde edilen kahverengi çökelek 100 mL su ve etanol ile yıkandı ve 100°C' de kurutulduktan sonra öğütüldü. Reaksiyon sonunda kümelenmeleri engellemek ve parçacık boyutunun büyümesini engellemek için metalik malzemeler ve manyetik karıştırma işlemi uygulandı.

## **3.4. Nanoparçacıklarda Yüzey Modifikasyonu**

### **3.4.1. SiO<sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Yüzey Modifikasyonu**

SiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu shlenck tekniği ile sentezlenmiştir. Öncelikle 0,5g SiO<sub>2</sub> tartılıp 20 mL mutlak etanol ile homojen bir karışım oluşturmak ve kümelenmeyi engellemek için yaklaşık 1 saat kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Karışma işlemi sonunda 0,5 mL 3-aminopropil trietoksisilan (APS) eklendi ve yarım saat kadar karıştırılarak homojenizasyon sağlandıktan sonra tepkime kabı 70°C'de 5 saat reflüje edildi. 5 saatin sonunda tepkime kabı yarım saat soğutmaya bırakıldı ve alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen beyaz toz malzeme 100 er mL su ve alkolde yıkandı. Daha sonra 70°C' de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürün daha sonra FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.

### **3.4.2. TiO<sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Yüzey Modifikasyonu**

TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu için 0.5 g TiO<sub>2</sub> tartılıp 20 mL mutlak etanol ile homojen bir karışım oluşturmak ve kümelenmeyi engellemek için yaklaşık 1 saat kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Karışma işlemi sonunda

0,5 mL 3-(aminopropil)trioksisilan (APS) eklendi ve yarım saat kadar karıştırılarak homojenizasyon sağlandıktan sonra tepkime kabı 70°C'de 5 saat reflüje edildi. 5 saatin sonunda tepkime kabı yarım saat soğutmaya bırakıldı ve alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen açık pembe rengindeki toz malzeme 100'er mL su ve alkolde yıkandı. Daha sonra 70°C'de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürün daha sonra FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.

### **3.4.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacıklarının Yüzey Modifikasyonu**

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu 0,5 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tartılıp 20 mL mutlak etanol ile homojen bir karışım oluşturmak için 1 saat kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Karışma işlemi sonunda 0,5 mL 3-(aminopropil)trioksisilan (APS) eklendi ve yarım saat kadar karıştırılarak homojenizasyon sağlandıktan sonra tepkime kabı 70°C'de 5 saat reflüje edildi. Ancak reaksiyon sırasında kümelenmeleri engellemek için metalik malzemeler ve manyetik karıştırma işlemi uygulanmadı. 5 saatin sonunda tepkime kabı yarım saat soğutmaya bırakıldı ve alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen kahverengi malzeme 100'er mL su ve alkol ile yıkandı. Sonra 70°C'de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürün FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.

### **3.4.4. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacıklarının Yüzey Modifikasyonu**

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonunda 0,5 g CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tartılıp 20 mL mutlak etanol ile homojen bir karışım oluşturmak için 1 saat kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Karışma işlemi sonunda 0,5 mL 3-(aminopropil)trioksisilan (APS) eklendi ve yarım saat kadar karıştırılarak homojenizasyon sağlandıktan sonra tepkime kabı 70°C'de 5 saat reflüje edildi. Ancak reaksiyon sırasında kümelenmeleri engellemek için metalik malzemeler ve manyetik karıştırma işlemi uygulanmadı. 5 saatin sonunda tepkime kabı yarım saat soğutmaya bırakıldı ve alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen siyah toz malzeme 100'er mL su ve alkol ile yıkandı. Sonra 70°C'de 3 saat vakum etüvünde

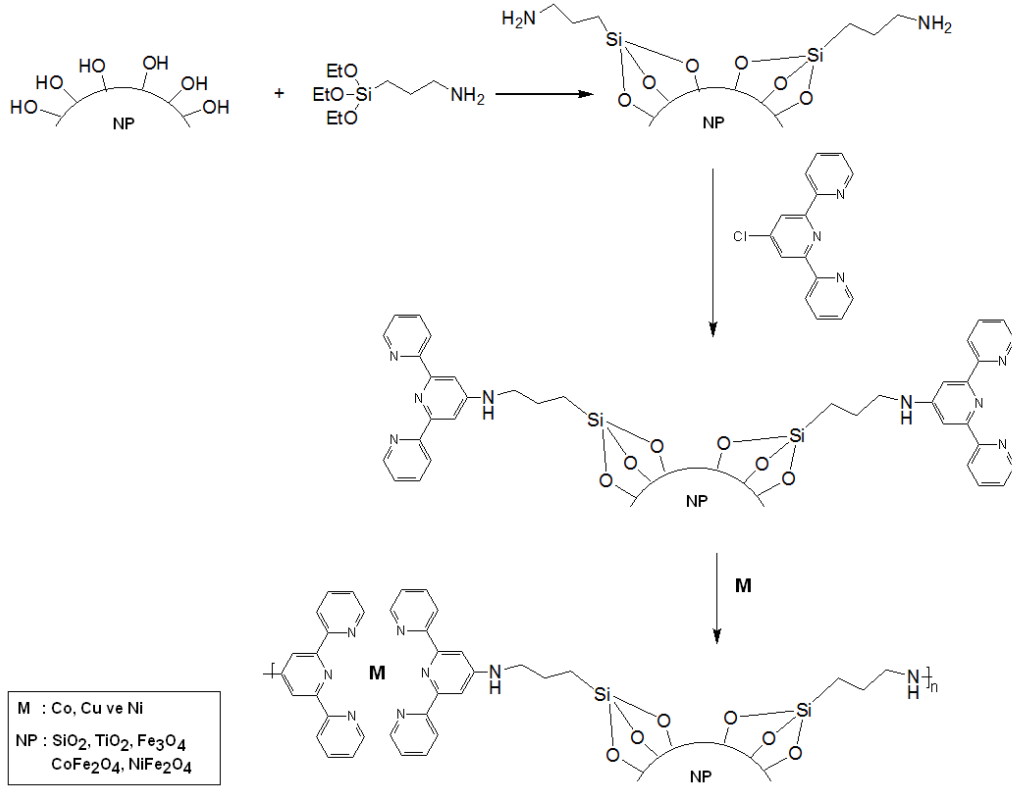
kurutuldu. Elde edilen ürün daha sonra FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.

#### **3.4.5. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacıklarının Yüzey Modifikasyonu**

Öncelikle 0,5 g NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tartılıp 20 mL mutlak etanol ile homojen bir karışım oluşturmak için 1 saat kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Karışma işlemi sonunda 0,5 mL 3-(aminopropil)trioksisilan (APS) eklendi ve yarım saat kadar karıştırılarak homojenizasyon sağlandıktan sonra tepkime kabı 70°C'de 5 saat reflüje edildi. Ancak reaksiyon sırasında kümelenmeleri engellemek için metalik malzemeler ve manyetik karıştırma işlemi uygulanmadı. 5 saatin sonunda tepkime kabı yarım saat soğutmaya bırakıldı ve alkol oda sıcaklığında uçuruldu. Elde edilen gri/siyah rengindeki toz malzeme 100'er mL su ve alkol ile yıkandı. Sonrasında 70°C'de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürün FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.

#### **3.5. Nanoparçacıkların Terpiridin İşlevsel Hale Getirilmesi**

SiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının terpiridin işlevsel hale getirilmesi için 50 mL lik bir shlenekte önceki aşamada elde ettiğimiz yüzey modifiyeli SiO<sub>2</sub>-APS malzemesinden 0,5 g tartıp üzerine 10 mL THF (tetrahidrofur) ve katalizör görevi gören 0.01 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenerek homojenizasyonu sağlamak adına yaklaşık 15 dk kadar karıştırıldı. Karıştırma sonunda 0,1 g terpiridin eklenip iyice karıştırıldıktan sonra tepkime kabı 90°C'de 6 saat reflakse edildi. 5 saatin sonunda bulanık beyaz renkli bir çözelti elde edildi ve evaporatörden THF in uzaklaştırılmasıyla beyaz/krem renkli toz bir malzeme elde edildi. Toz malzeme 100'er mL su ve alkol ile yıkandı. Daha sonra 70°C'de 3 saat vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürün FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Diğer nanoparçacıkların terpiridin grupları ile işlevsel hale getirilmesinde benzer yöntem uygulandı. Nanoparçacıklar üzerine uygulanan fonksiyonlendirme ve supramoleküler polimerik sentez reaksiyonları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Nanoparçacık yüzey modifikasyonu ve supramoleküler polimer sentezi.

### 3.6. Supramoleküler Polimerlerin Eldesi

Terpiridin işlevsel nanoparçacıkların supramoleküler yapılara dönüştürülmesi için 3 farklı metal iyonu kullanılmıştır. Metal iyonu olarak kobalt asetat, bakır asetat ve nikel klorür tuzları kullanıldı. Oda sıcaklığında THF içerisinde terpiridin işlevsel nanoparçacık yapısı dağıtıldı. Dağıtma işleminin homojen olabilmesi ve kümelenmenin engellenmesi için ultrasonik olarak ses dalgaları ile 3 saat karıştırıldı. Daha sonra karıştırma işlemi devam ederken eş molar tuz çözeltisi eklendi. Renk değişimi izlenerek supramolekül yapısı elde edildi. Elde edilen supramolekül yapıları FTIR, UV-vis ve SEM tekniklerle karakterize edilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

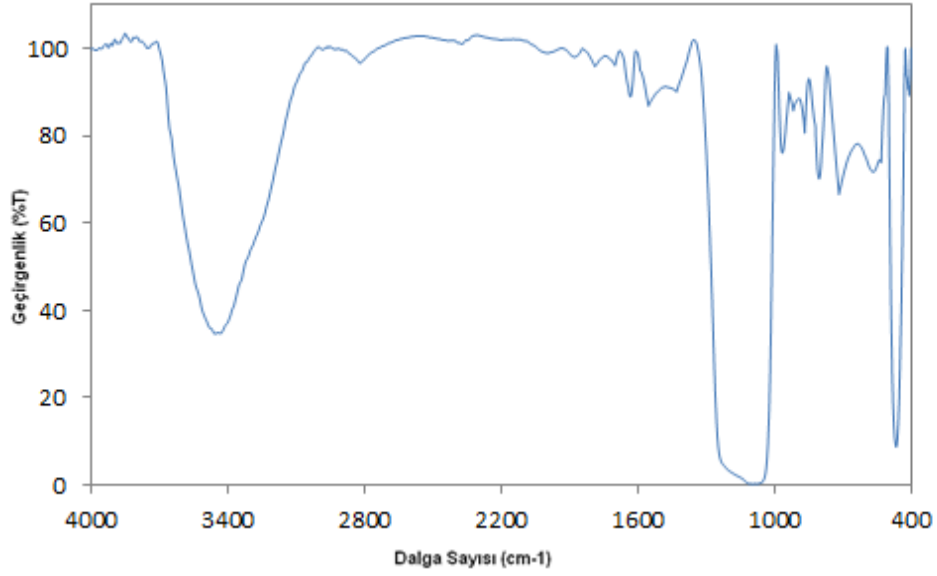
İlgili çalışma kapsamında farklı nanoparçacık yapıları kullanılarak terpiridin metal koordinasyonu ile uyarı-cevap özellikli metalo-supramoleküler polimerler sentezlenmiştir. Bu sentezlerde nanoparçacık yapısı olarak küresel yapıya sahip ve nanometrik boyutta  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  grupları çalışılmıştır. Tez kapsamında öncelikle bu yapıların sentezleri uygun nanometrik boyutta sentezlenmiş ve daha sonra ligant gruplarının bağlanacağı uygun yüzeyleri elde etmek için 3-(aminopropil)trietoksisilan ile modifiye edilmişlerdir. Daha sonra yüzeydeki amino grup sayısı belirlenerek bu amino grupları üzerine terpiridin ligantları bağlanmıştır. Multiişlevsel bir yapıya sahip olan terpiridin grupları taşıyan nanoparçacıklar Co, Cu ve Ni iyonları ile kontrollü olarak etkileştirilerek metalo-supramoleküler polimerler sağlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen yapıların tanımlanması, FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile gerçekleştirilirken, uyarı-cevap özellikleri voltametrik ölçümler, kimyasal EDTA etkileşimi ve UV spektrofotometresi ile belirlendi.

### 4.1 $\text{SiO}_2$ Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerler

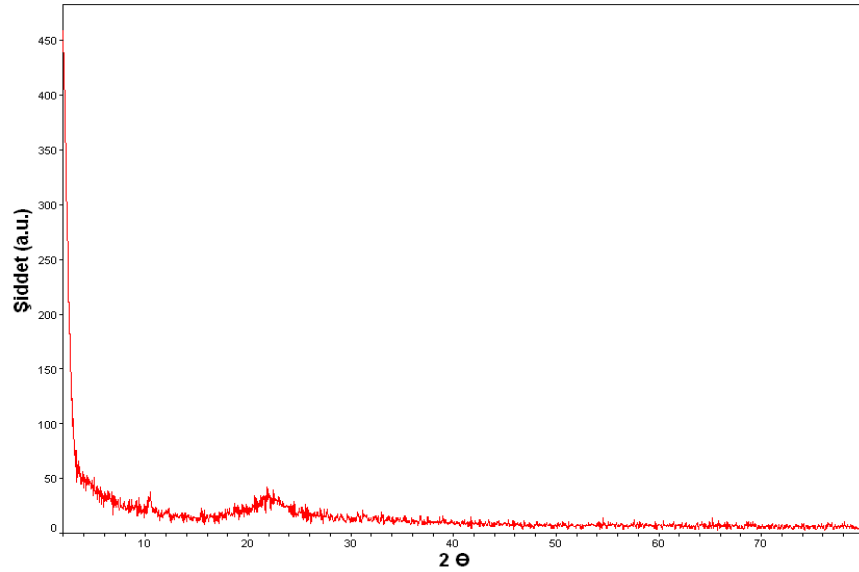
#### 4.1.1. $\text{SiO}_2$ nanoparçacık yapısının karakterizasyonu

Çalışma kapsamında kontrollü bir sol-jel reaksiyonu kullanılarak tetraetoksi ortosilikat kullanılarak, saf nanoparçacık yapısında  $\text{SiO}_2$  sentezlenmiştir. Parçacık boyutu olarak yaklaşık 30 nm çapında olan silika küreleri elde edilmiş olup yapıları IR ve X-ray spektrumlarıyla incelenmiştir. Saf mezo-gözenekli silika yapısına ait IR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, standart silika yapılarına ait yüzey  $-\text{OH}$  grupları  $3600-3900 \text{ cm}^{-1}$  de geniş bir bant olarak görülmektedir. Ayrıca silika yapılarının karakteristik pikleri  $1160-1190 \text{ Si-O}$ ,  $1000-1200$  ve  $700-400 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Si-O-Si}$  bağlarının gerilme titreşimleri net bir şekilde görülmektedir. Özellikle  $460 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Si-O-Si}$  simetrik gerilme titreşimi yapının standart silika yapısına sahip olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. Elde edilen silika yapısı amorf silika yapısında olup bu yapı Şekil 4.2'de görülen X-ray spektrumu ile saptanmıştır. Bu spektrum üzerinde  $7.06 \theta$  açısında gelen karakteristik

ve net pik literatürdeki mezo gözenekli silika yapılarına benzer olarak gözlemlenmiştir [39].



Şekil 4.1. Silika nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.

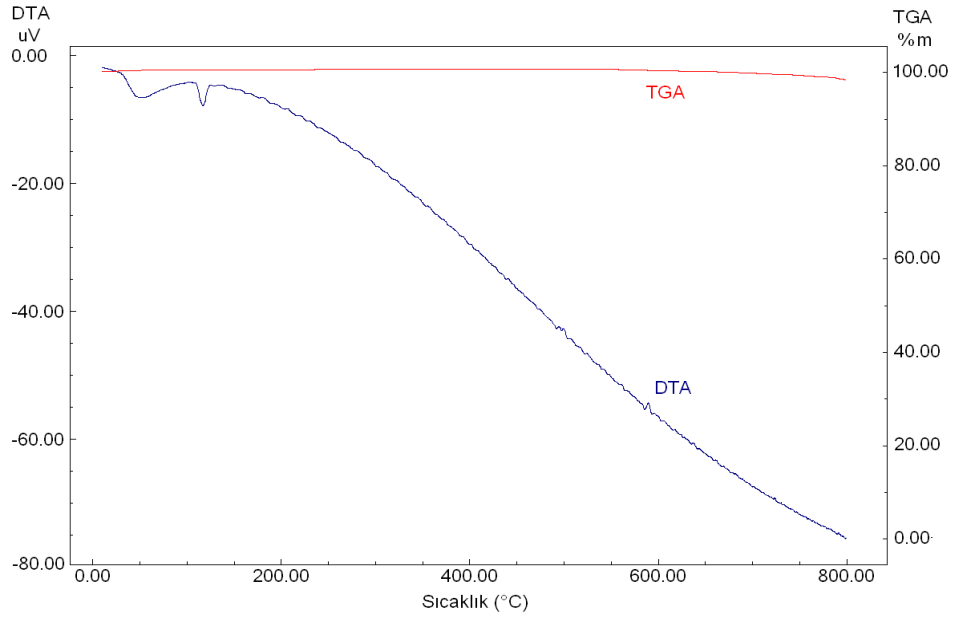


Şekil 4.2. Silika nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.

Şekil 4.3’de elde edilen TGA ve DTA termogramları verilmiştir. Bu termogramlarda silika yapısının saf olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle 800°C’ye kadar gerçekleştirilmiş olan TGA ölçümünde bariz ve belirgin bir kütle azalması

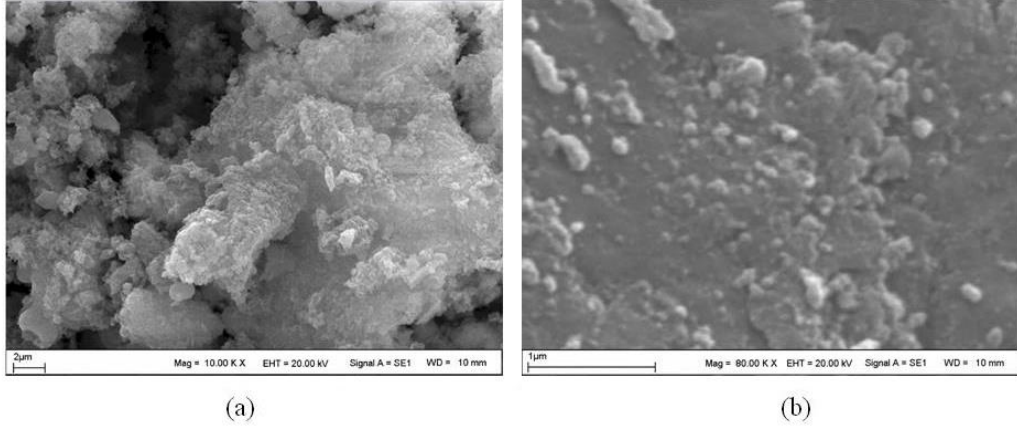
görülmemiştir. Bu da yapıda herhangi bir organik grubun kalmadığını silika üretimi sırasında yapılan kalsinasyon işleminin oldukça etkin olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Elde edilen saf parçacık yapılı mezo gözenekli silika kolon dolgu maddesinin DTA termogramı Şekil 4.2’de verilmiştir. Silika kolon dolgu maddesinin, DTA termogramında ise belirgin bir pikin bulunması saf silika yapısını doğrulamaktadır.

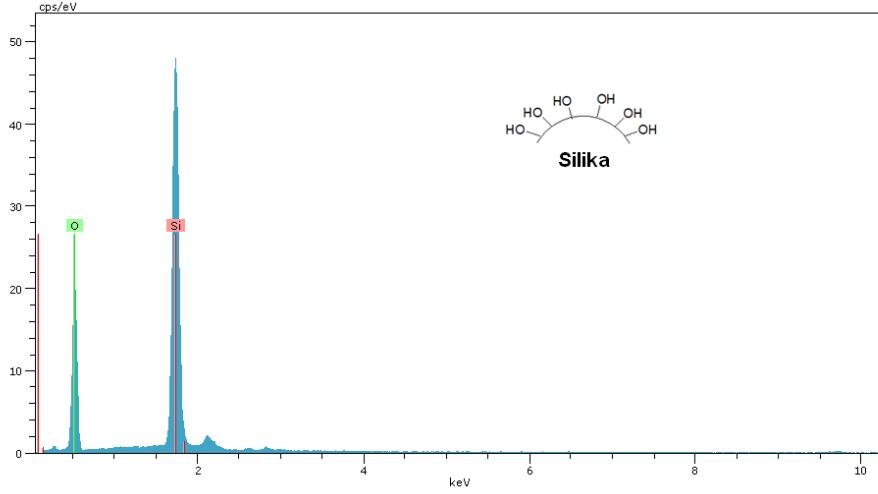


Şekil 4.3. Silika nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.

Sentezlenen silika yapısının kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için parçacık boyutunda uygun olarak hazırlanması gerekmektedir. Bu amaç için sürfaktanlar ile misel oluşturarak küresel şablon içinde büyütülen silika yapısı SEM tekniği ile araştırılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 4.4’de 4 farklı büyütme yapısında verilmiştir. Bu SEM görüntülerinde görüldüğü gibi elde edilen silika yapılarının %90’lık bir bölümün küresel olduğu açıkça tespit edilmiştir. Ayrıca silika parçacık boyut dağılımı ise 300-500 nm arasında dar bir aralığa sahiptir. Parçacıkların yüksek büyütme çikıldığında yüzeylerinin belirgin boşluğa sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. Tüm bu özellikler sentezi gerçekleştirilen monolitik silika yapılarının küresel morfolojisini ispatlamaktadır.



Şekil 4.4. Silika nanoparçacığının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

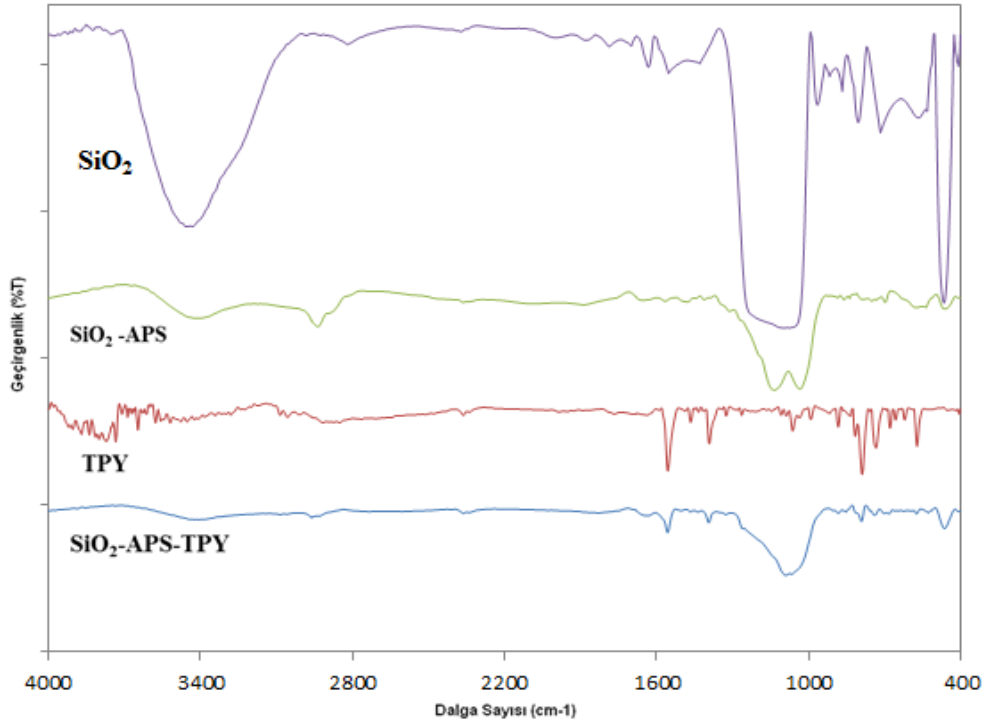


Şekil 4.5. Silika nanoparçacığına ait EDX spektrumları.

İlgili SEM yüzeylerinden yapılan EDX analizleri Şekil 4.5’de spektrum olarak verilmiştir. Bu EDX spektrumunda silika yapısında bulunan silisyum ve oksijen gruplarına ait pikleri net ve belirgin olarak görmekteyiz. Silisyum 1.813 keV ile gelirken, oksijen 0.512 keV’da pik vermiştir. Belirgin başka bir pikin bulunmaması silika yapısının saflığını göstermektedir.

#### 4.1.2. SiO<sub>2</sub> Temelli Metallo-Supramoleküler Polimerlerin Yapısal Karakterizasyonu

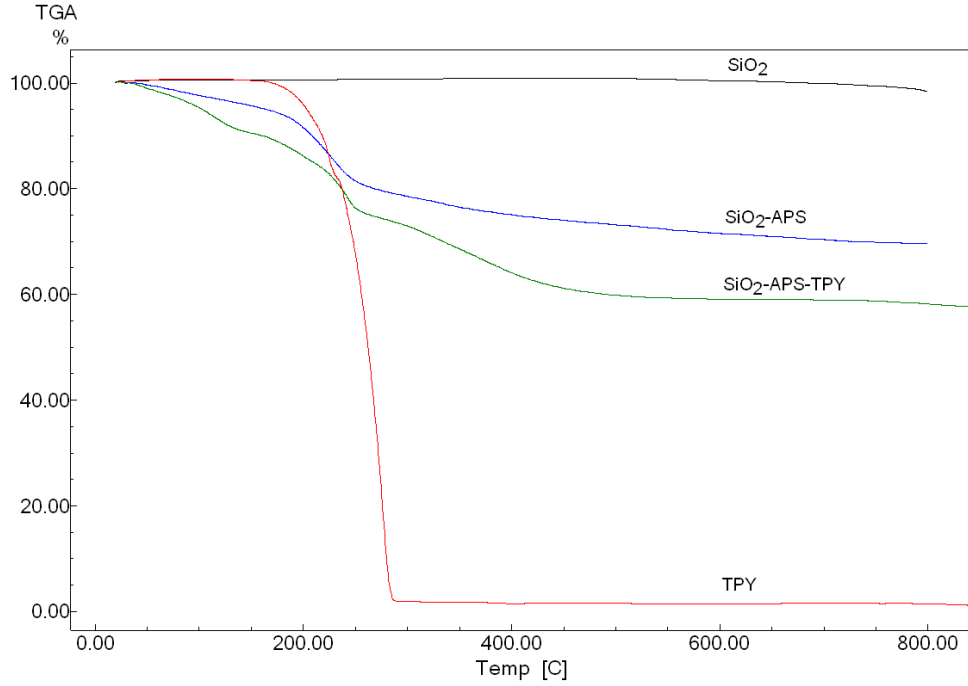
Çalışma kapsamında hazırlanan yaklaşık 30 nm boyutundaki silika nanoparçacıkları 3-aminopropil trietoksi silan ile etkileştirildi ve daha sonra bu yapıdaki amino grupları kullanılarak terpiridin ünüteleri parçacık yüzeyine bağlanmıştır. Yapısal olarak terpiridin yüzeyindeki varlığı öncelikle IR-spektrumları ile incelenmiş olup Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Silika, APS-silika, terpiridin ve terpiridin modifiye silika yapılarına ait FTIR spektrumları.

Bu spektrum üzerinde silika, APS-silika, terpiridin ve terpiridin modifiye silika yapıları açıkça görülmektedir. APS-silika yapısı üzerinde 2850-2950 cm<sup>-1</sup> de alifatik C-H gerilme titreşimleri APS yapısından kaynaklı olarak açıkça görülmekte. Ayrıca saf silika yapıları 3300-3600 cm<sup>-1</sup> de görülen O-H gerilme titreşimleri şiddeti APS-silika yapısında azalmış. Yerini amino gruplarından kaynaklı daha yatay bir titreşime bırakmıştır. Pikler ayrı bölgede gelmesine rağmen, amino-işlevselite yaklaşık 2900 cm<sup>-1</sup> den başlayıp 3500 cm<sup>-1</sup> e kadar genişlemektedir. Yine yapıda bulunan C-C gerilme titreşimide alifatik karakterli olup 1465 cm<sup>-1</sup> de C-H düzlem içi

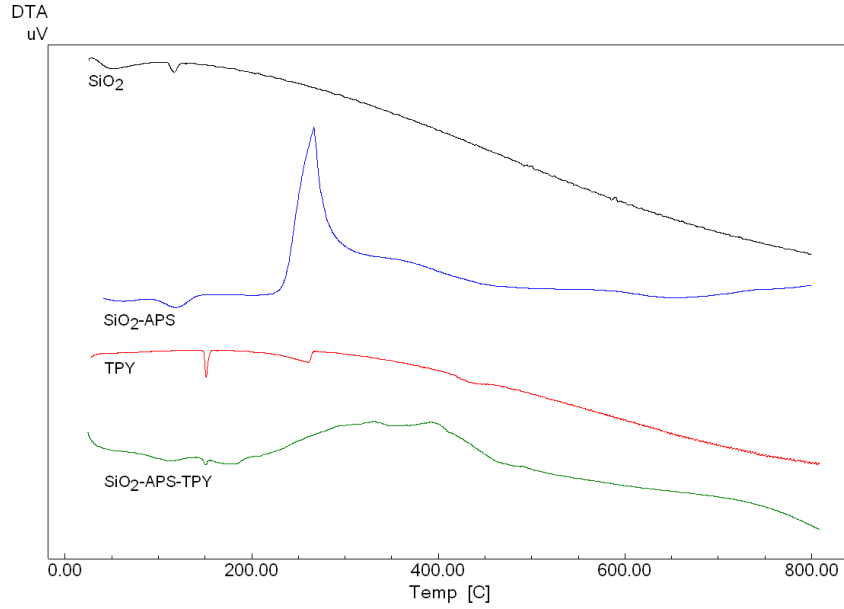
eğilmesi ve yaklaşık  $700\text{ cm}^{-1}$  de C-H düzlem dışı eğilmesi olarak görülmektedir. Tüm bu bulgular yapıya amino propil gruplarının bağlandığını bize ispatlamaktadır. Terpiridin işlevselleştirme sırasında ise yapıdaki terpiridin varlığı terpiridinden kaynaklanmakta olan  $1601\text{ cm}^{-1}$ ,  $1583\text{ cm}^{-1}$  ve  $1564\text{ cm}^{-1}$  deki standart terpiridin halkasının piklerini göstermektedir. Ayrıca  $1409\text{ cm}^{-1}$  de ise C-N gerilme titreşimleri yine terpiridin halkasından kaynaklı olarak net bir şekilde görmekteyiz.



Şekil 4.7. Silika, APS-silika, terpiridin ve terpiridin modifiye silika yapılarına ait TGA termogramları.

Silika yüzeyine bağlanmış olan amino işlevsel grupların miktarı 2 farklı şekilde hesaplandı. Öncelikle geri titrasyon yapılarak amino işlevsel gruplar hesaplanmış ve bunun sonucunda silika yüzeyine yaklaşık %12 lik bir organik grup artışı tespit edilmiştir. Daha detaylı bir ölçüm için ise termal analiz yöntemleri uygulanmış olup organik grupların kalitatif belirlenmesinde DSC, kantitatif hesabında ise TGA teknikleri uygulanmıştır. Saf silika, amino-silika ve terpiridin-silikaya ait TGA termogramı Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu termogram da saf silika da  $800^{\circ}\text{C}$  de etkin ve belirgin yapısında yaklaşık %11.4 lük kütle kaybı değeri görülmektedir.  $200\text{-}280^{\circ}\text{C}$  arasında yaklaşık %11.4 lük kütle kaybı değeri

görülmektedir. Terpiridin gruplarının bağlanmasıyla saf terpiridine ait termogramda görüldüğü gibi termostatif kütle kaybından kaynaklı olarak 170-300°C arasında keskin bir kütle kaybı değeri görülmüştür. Yaklaşık %30 oranında kütle kaybı değeri değiştiği için yüzeydeki terpiridin gruplarının oranı %18 olarak görülmektedir.

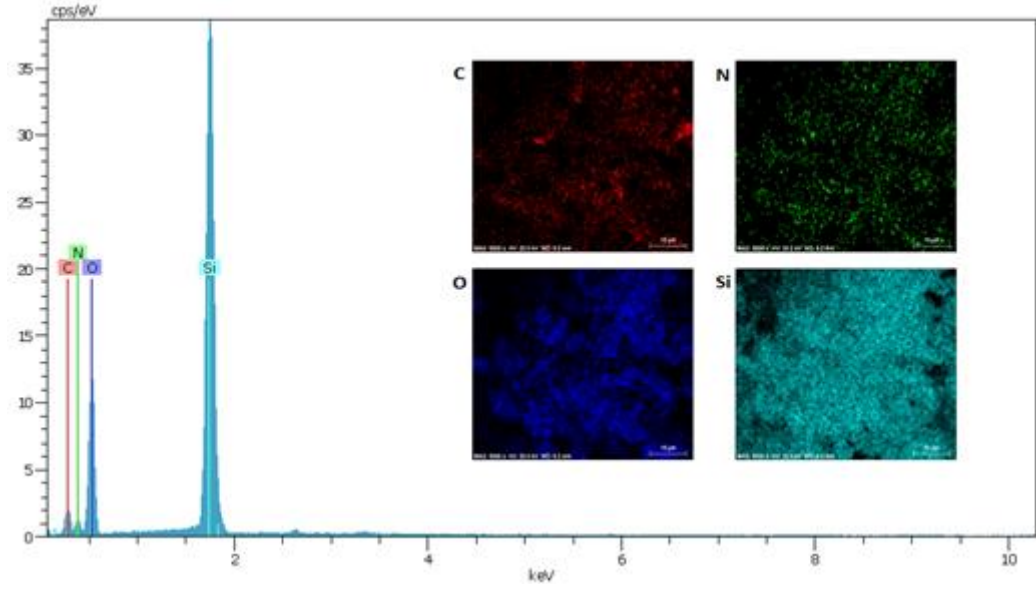


Şekil 4.8. Silika, APS-silika, terpiridin ve terpiridin modifiye silika yapılarına ait DTA termogramları.

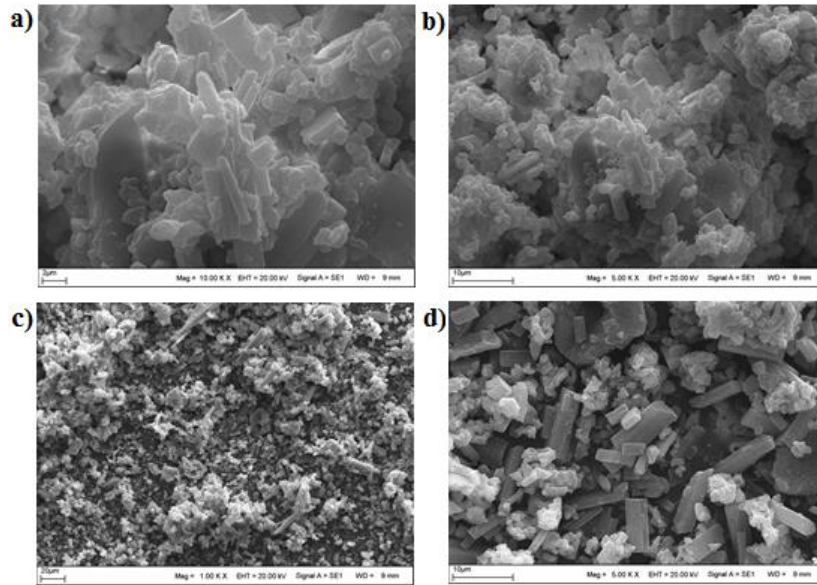
Şekil 4.8’de verilen DTA termogramında ise benzer kütle kayıpları ekzotermik birer bant olarak oldukça net görülmektedir. Tüm termogram TGA termogramlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 4.8). Sonuç olarak elde edilen terpiridin işlevsel silika yapılarında metal gruplarının koordine olabilmesi için yeterli miktarda terpiridin grubu bağlanmıştır.

Bağlanan terpiridin yapısı Şekil 4.9’da verilen SEM ve EDX spektrumları görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde terpiridin işlevselli silika yapılarının homojen ve lineer karakterli olduğu net bir şekilde görülmektedir. Tüm yapılar EDX-haritalama görüntüleri incelendiğinde yapıda silisyumun  $\text{SiO}_2$  kaynaklı olarak bulunduğu ve homojen olduğu görülmekte ve ayrıca yapıdaki azot ve karbon grupları yapıdaki işlevsel yüzeyden kaynaklanmaktadır. Bu organik grupların ise yüzeyde oldukça homojen dağıldığı görülmektedir. Yine EDX-haritalama görüntüsünde

yapıdaki karbon ve azot gruplarının silisyuma oranla oldukça düşük bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

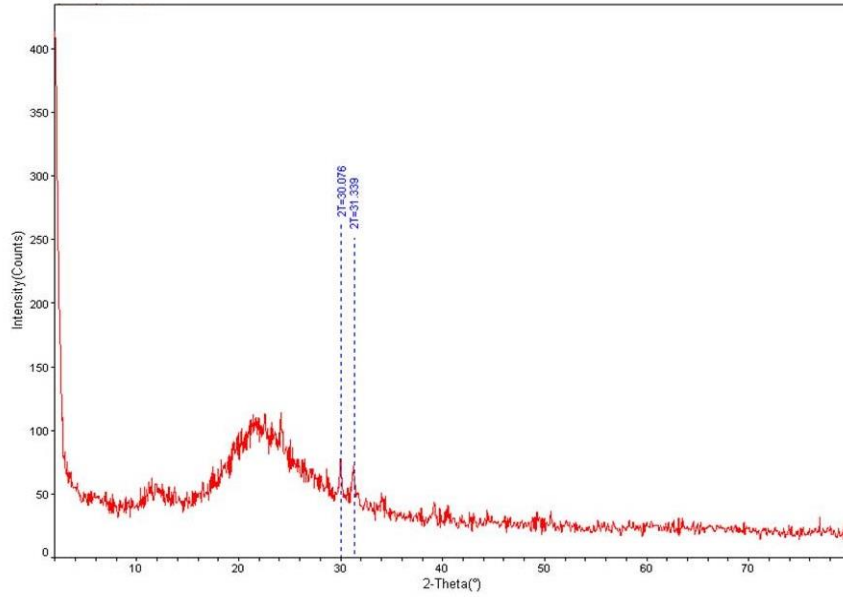


Şekil 4.9 Terpiridin modifiye silika yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.



Şekil 4.10. Terpiridin modifiye silika yapılarına ait SEM görüntüleri. a) 2µm, b) 10µm, c) 20µm, d) 100µm.

Yapının karakterizasyonunu yapmak amacıyla toz X-ray analizi gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu sonuçlarda özellikle yapıda amorf bir yapılanma görülmesine rağmen kristalinite görülmekte. Bu kristalin bölgeler yüzeydeki organik 10,16  $\theta$ ; 17,64  $\theta$  ve 19,56 $\theta$  açılarında bu gruplardan kaynaklı keskin pikler spektrum üzerinde açıkça görülmektedir. Yüzeydeki kümelenmiş olan organik grupların yansımalarını EDX spektrumunda yaklaşık 0.32 keV, 0,42 keV değerinde C pikleri değerlerini görerek belirtebiliriz.



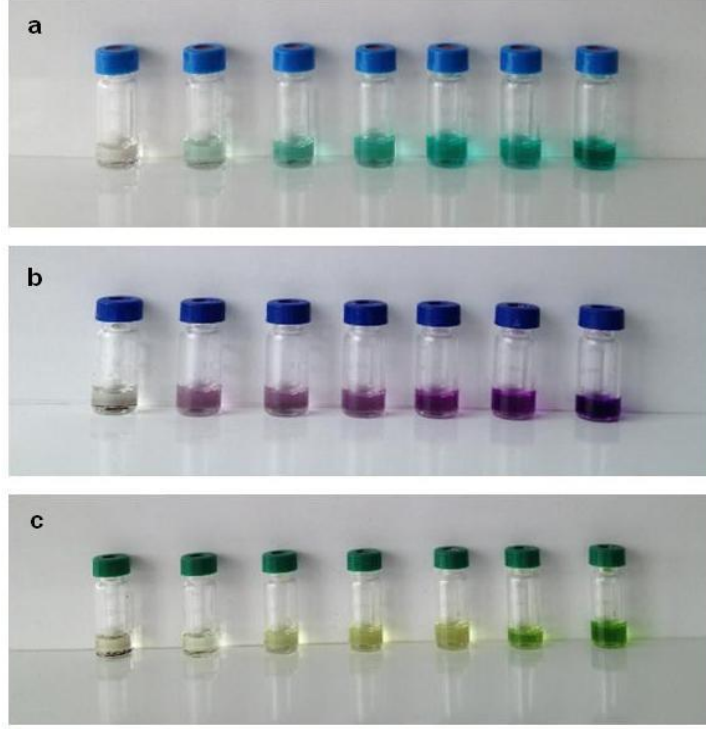
Şekil 4.11. Terpiridin modifiye silika yapılarına ait XRD spektrumu.

#### 4.1.3. SiO<sub>2</sub> Temelli Metal-Supramoleküler Polimerlerin Uyarı-Cevap Özelliklerinin incelenmesi

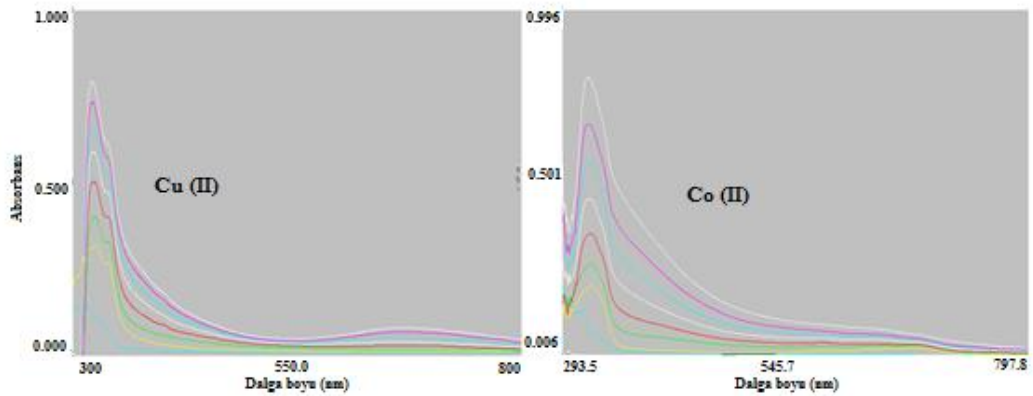
SiO<sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin uyarı-cevap özelliklerinin incelenmesi işlemi sırasında UV spektroskopik teknikler ve potansiyometrik teknikler kullanılmıştır. Her bir metal türü için ayrı ayrı olacak şekilde artan metal koordinasyonuna bağlı olarak renk değişimleri Şekil 4.12'de verilmiştir.

Bu şekilde yapıdaki metal iyonları derişimi arttıkça oluşan metal-ligand derişiminin derişimine bağlı olarak kobalt için şeffaftan mora, bakır için açık sarıdan parlak maviye, nikel için ise çok açık sarı renkten çimen yeşiline doğru artan bir eğilim elde edilmiştir. Bu derişim şekil 4.13'de her 3 tür için ayrı ayrı verilmiştir.

UV analizleri 0.01 g/ml olacak şekilde THF içinde çözülerek gerçekleştirilmiştir. Artan Co değeri için ise 0.01 M  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  kullanılmış olup her bir enjeksiyon için 20  $\mu\text{l}$  olacak şekilde Co iyonu eklenmiştir. Her bir ölçüm 7 tekrarlı yapılacak şekilde sağlanmıştır.

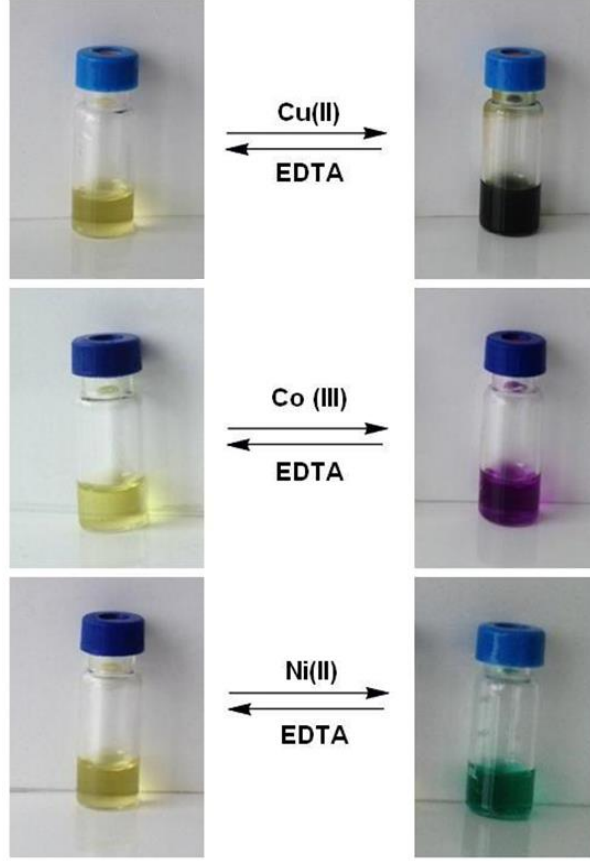


Şekil 4.12. Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.

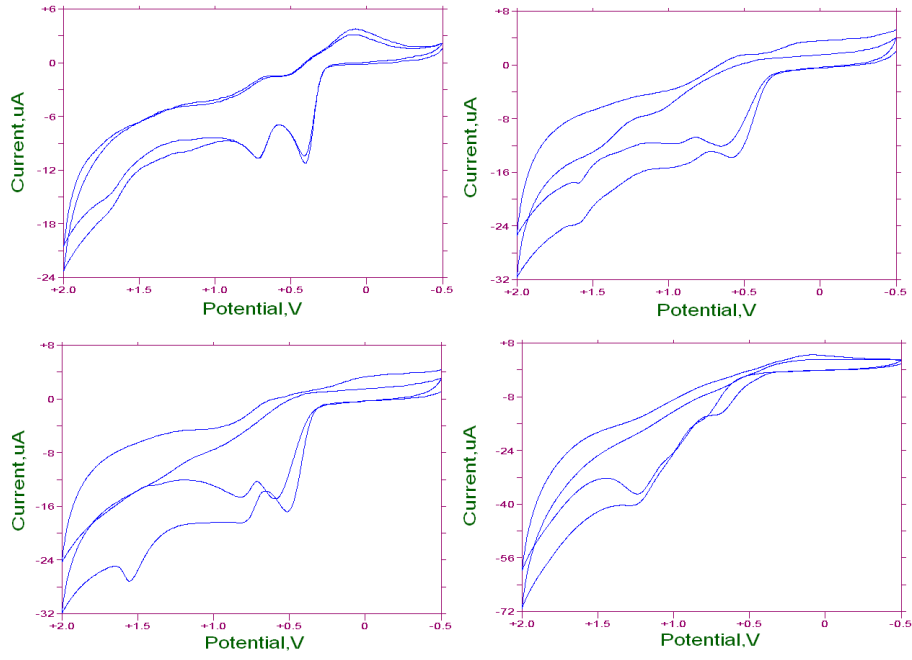


Şekil 4.13. Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.

Silika temelli supramoleküler yapıların elektrokimyasal ölçümlerinde ise amperometrik teknikler kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar alınarak 4 çevrim uygulandığında sistemin geri dönüşümlü olarak sağlandığı görülmektedir. Bu da bize supramoleküler sistemlerin tersinir bir sistem olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.14. Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı- cevap özelliği.

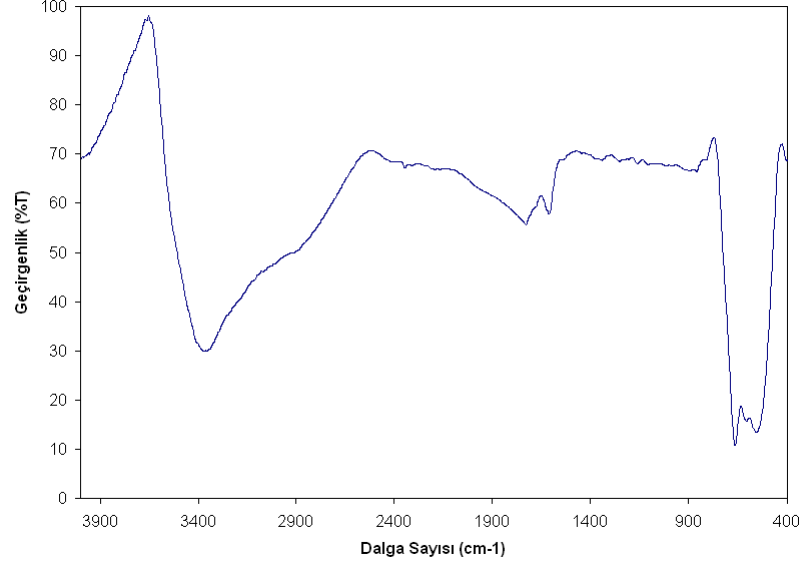


Şekil 4.15. Silika temelli metalo-supramoleküler polimerlerin dönüşümlü voltamogramları.

## 4.2. TiO<sub>2</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerler

### 4.2.1. TiO<sub>2</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu

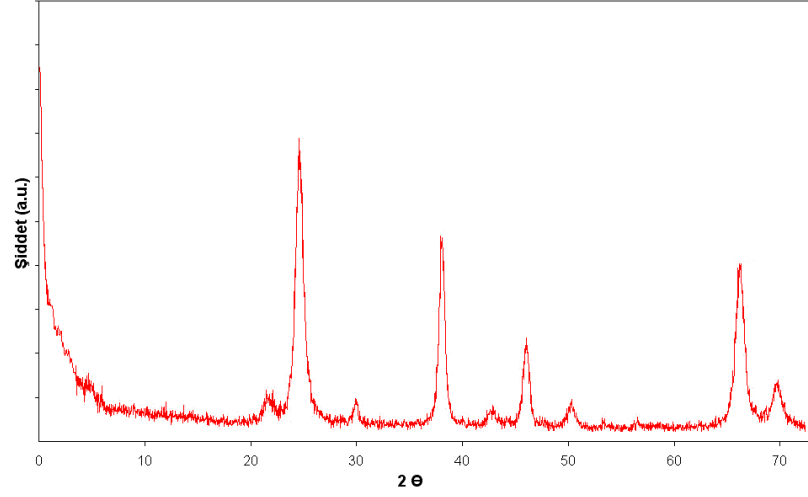
TiO<sub>2</sub> nanoparçacık olarak TEOT (tetraetilortosilikat)'dan yola çıkarak sol-jel mekanizması sonucunda yaklaşık 30-40 nm aralığında TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonu öncelikle IR spektrumu tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'da verilen IR spektrumu incelendiğinde parçacıkların yüzeyinde bulunan serbest hidroksil gruplarından kaynaklı 2900-3600 cm<sup>-1</sup>'de çok geniş bir -OH grubu görülmektedir.



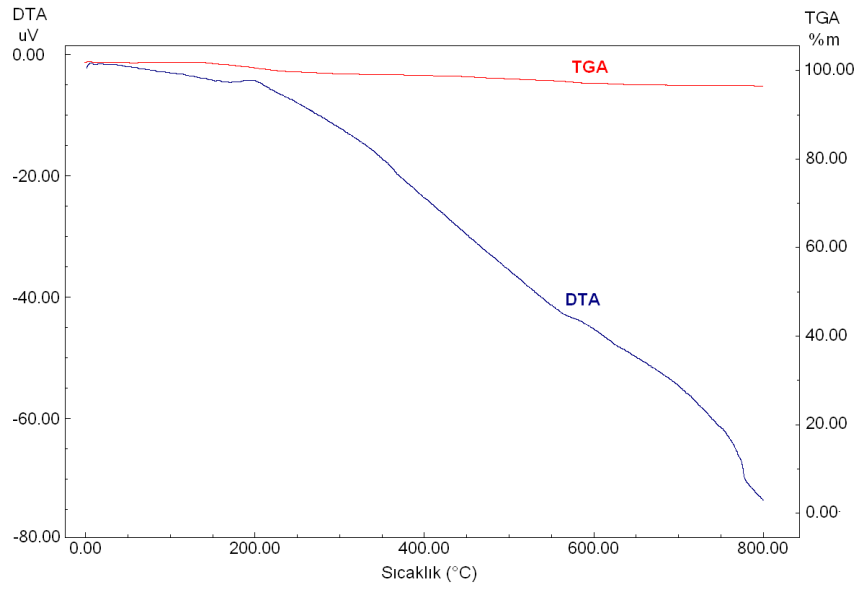
Şekil 4.16. TiO<sub>2</sub> nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.

Ayrıca 800 ve 450 cm<sup>-1</sup> de sırasıyla Ti-O-Ti ve Ti-O piklerine ait gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Elde edilen TiO<sub>2</sub> yapısının belirlenmesi için X-ray difraksiyon spektrumu incelendiğinde ise TiO<sub>2</sub>'nin anataz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Özellikle 25,4 ve 27 derecelerde 1.01 ve 11.0 pikleri görülmektedir. Bu da istenilen anataz yapısının oldukça saf olduğunu gösteriyor. Yine 48,7 ve 53,8' de anataz yapıya ait tabakalar istenen yapının elde edilebildiğini bize ispatlamaktadır. Tüm bu çalışmalar Şekil 4.17'de gösterilmiş olan SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Özellikle EDX spektrumunda sadece titanyum ve oksijene ait pikler görülmektedir. Özellikle Ti pikleri 0,4; 4,4 ve 4,9 keV'larda görülmüştür. Bu titreşimler literatüre uygun olarak gözlemlendiğinden ve herhangi bir farklı metalin yapıda olmamasından dolayı TiO<sub>2</sub>'nin saf olduğunu bize ispatlamaktadır.

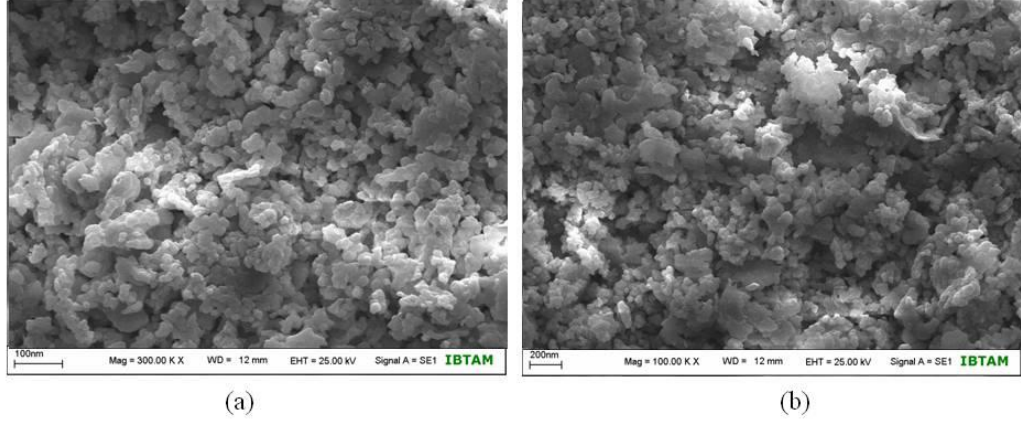
Yapısal olarak sentezi gerçekleştirilen TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının termal özellikleri araştırıldığında TiO<sub>2</sub>'ye ait 0 ve 800°C arasında herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Şekil 4.19'da verilmiş olan TGA termogramına göre kalsine edilmiş TiO<sub>2</sub> yapısında herhangi bir organik grup bulunmamakta ve işlemler için oldukça uygun TiO<sub>2</sub> sentezi gerçekleştiği görülmektedir.



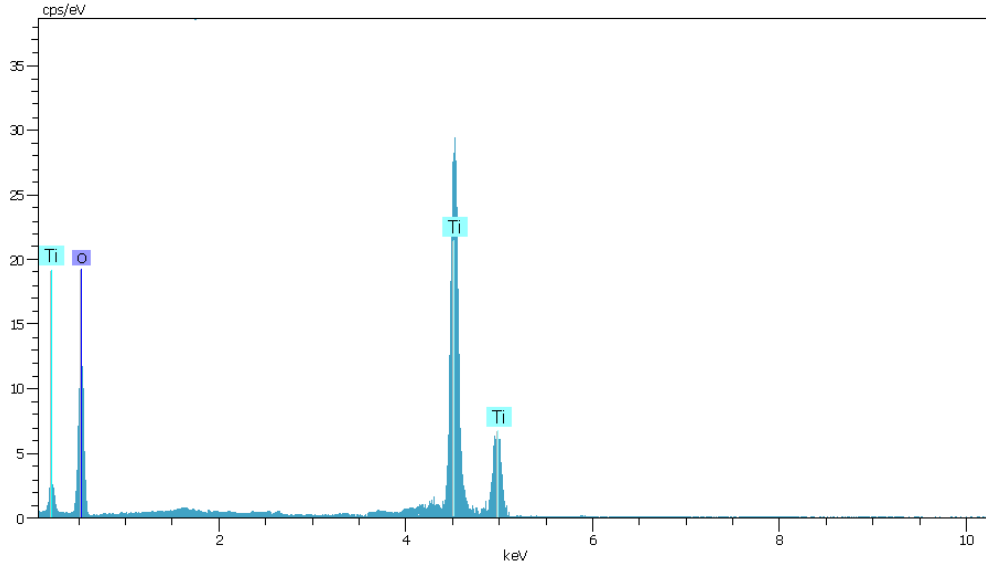
Şekil 4.17. TiO<sub>2</sub> nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.



Şekil 4.18. TiO<sub>2</sub> nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.



Şekil 4.19. TiO<sub>2</sub> nanoparçacığının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

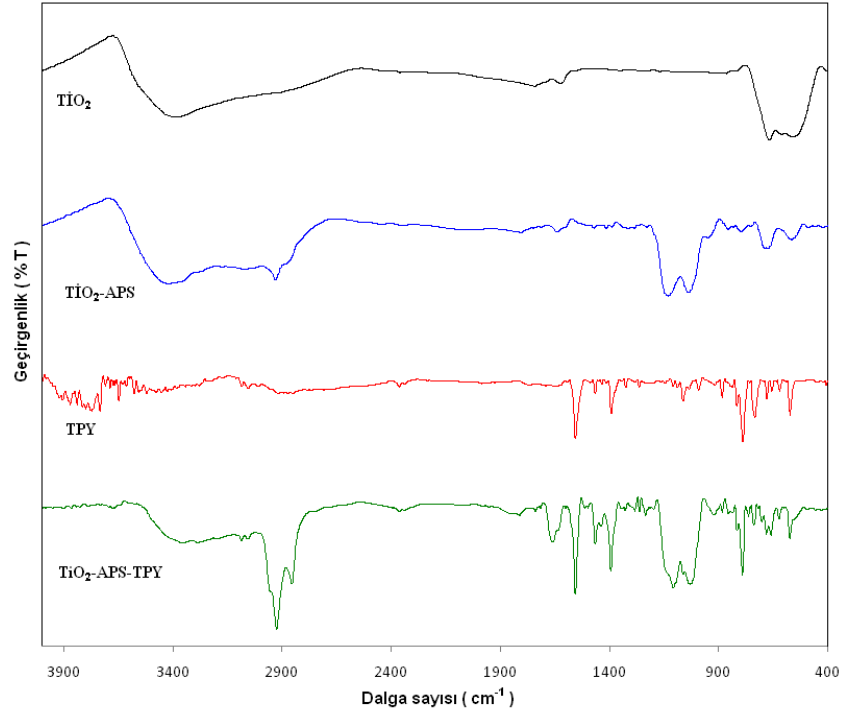


Şekil 4.20. TiO<sub>2</sub> nanoparçacığına ait EDX spektrumları.

#### 4.2.2. TiO<sub>2</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Yapısal Karakterizasyonu

30-40 nm'lik nano TiO<sub>2</sub> parçacıklarının yüzey modifikasyonu Şekil 4.20'de verilmiş olan IR spektrumu ve Şekil 4.21'de verilmiş olan termal analizlerle doğrulandı. FTIR spektrumuna göre TiO<sub>2</sub> yüzeyine bağlanan APS den kaynaklı 2850-2923 cm<sup>-1</sup> değerlerinde ikili bir pik olarak alifatik C-H gerilme piklerini net bir şekilde görmekteyiz. Ayrıca yapıda yine C-C ve C-H gruplarından kaynaklı gerilme

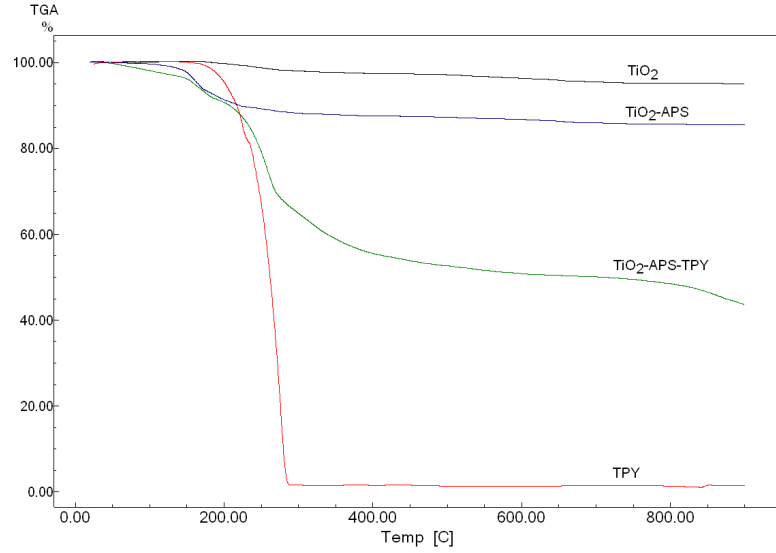
titreşimleri yüzeydeki bir organik grubun varlığını ispatlamaktadır. Terpiridin bağlı  $TiO_2$  yapısı incelendiğinde ise terpiridin grubundan kaynaklı olan gerilme titreşimlerinin  $TiO_2$  pikleri arasında çok bariz ve net olarak görüldüğünü söyleyebiliriz. Özellikle terpiridin ünitesi boyunca bulunan aromatik terpiridin piklerinin  $1603\text{ cm}^{-1}$  de,  $1583\text{ cm}^{-1}$  de ve  $1560\text{ cm}^{-1}$  de görüldüğünü söyleyebiliriz. Ayrıca C-O gerilme titreşimleri  $1209$ ,  $1279$  ve  $1146\text{ cm}^{-1}$  ler de görülmektedir. Terpiridin işlevsel  $TiO_2$  yapısında ayrıca  $TiO_2$  den ve bağlayıcı gruplardan kaynaklı piklerde bulunmaktadır. Bu piklerin en önemlisi  $845\text{ cm}^{-1}$  de bulunan Ti-O-O pikleri net bir şekilde yapıyı ispatlamaktadır. Bağlantı ajanından kaynaklı net pikler ise  $2853\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.



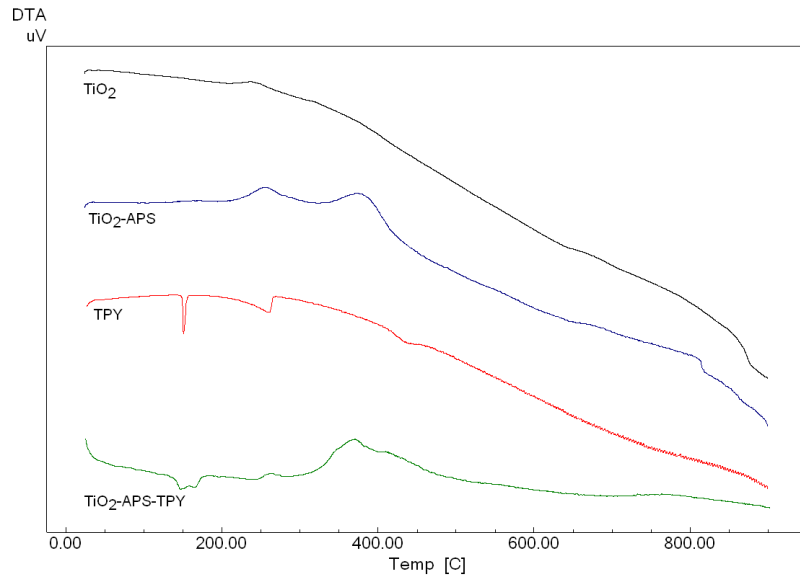
Şekil 4.21.  $TiO_2$ , APS- $TiO_2$ , terpiridin ve terpiridin modifiye  $TiO_2$  yapılarına ait FTIR spektrumları.

Yapıdaki bağlanmış olan organik grupların oranı şekil 4.21’de verilmiş olan TGA termogramları ile belirlendi. Bu termogramlarda silikaya oranla daha yüksek bir bağlanma görüldü. Özellikle yüzeydeki APS miktarı silikaya oranla oldukça yüksektir. % 18.12 organik grup katkısı  $200\text{-}320^\circ\text{C}$  arasında temel bir kütle kaybıyla görülmektedir. Bu oran yüzeye bağlanan terpiridin oranıyla artmaktadır ve %21.2’lik

bir değere ulaşmaktadır. Terpiridin gruplarından kaynaklı olarak temel kütle kaybı değerindeki artış bize nanoparçacık yüzey işlevsel bir terpiridin varlığını ispatlamaktadır. Ayrıca Şekil 4.22’de görülen EDX spektrumunda yapıda belirgin bir şekilde C ve N pikleri görünmezken terpiridin bağlı yapıda C ve N pikleri çok bariz ve net olarak görülmektedir. Sonuç olarak yapıda terpiridin bağlı olduğu ispatlanmaktadır.

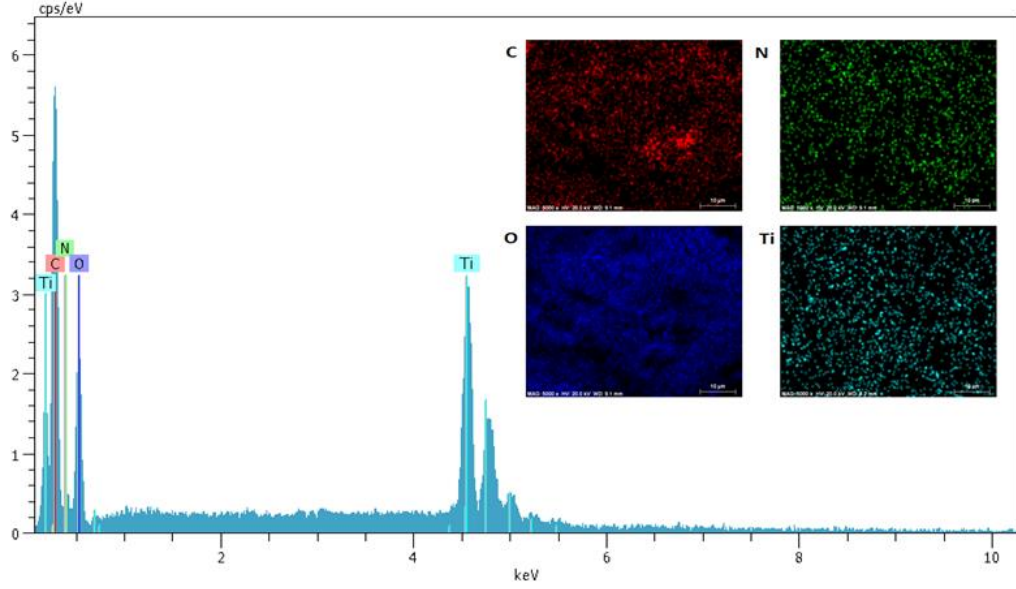


Şekil 4.22. TiO<sub>2</sub>, APS-TiO<sub>2</sub>, terpiridin ve terpiridin modifiye TiO<sub>2</sub> yapılarına ait TGA termogramları.

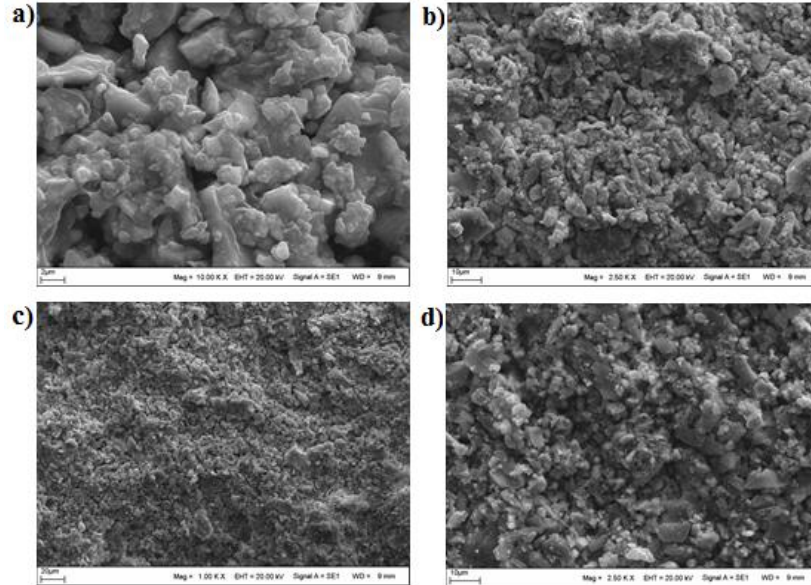


Şekil 4.23. TiO<sub>2</sub>, APS-TiO<sub>2</sub>, terpiridin ve terpiridin modifiye TiO<sub>2</sub> yapılarına ait DTA termogramları.

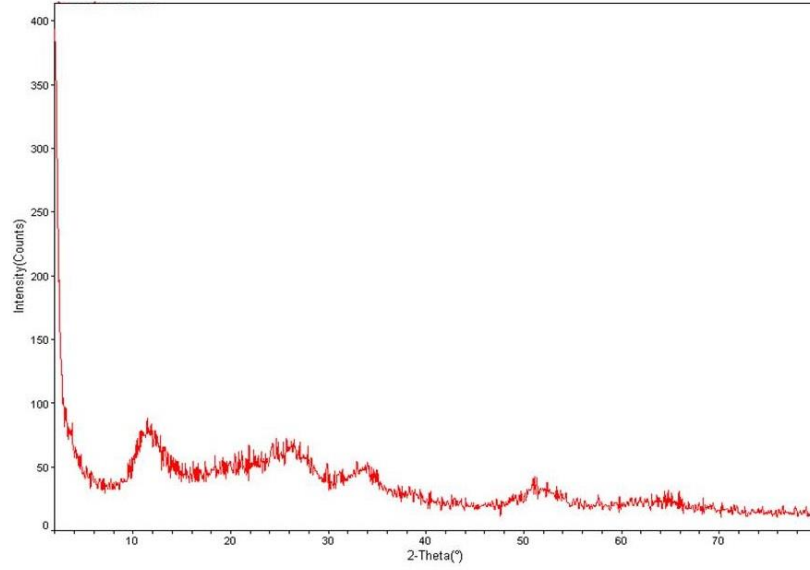
Terpiridin bağlanmasına bağlı olarak parçacık boyutunda büyümüştür ve bu büyüme parçacığın temel kristalinitesindeki değişim Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiş olan SEM ve XRD spektrumu ile ispatlanmıştır. SEM görüntülerinde parçacık boyutlarında bariz bir değişim olduğu görülmektedir. XRD spektrumu ise saf  $TiO_2$  yapısındaki kristalin yapıdan uzaklaşıp daha amorf bir yapı almaktadır.



Şekil 4.24. Terpiridin modifiye  $TiO_2$  yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.



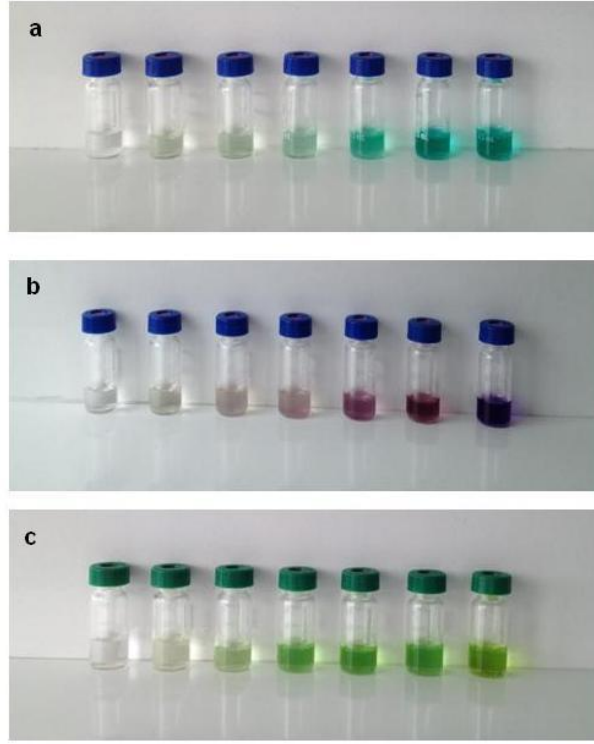
Şekil 4.25. Terpiridin modifiye  $TiO_2$  yapılarına ait SEM görüntüleri.



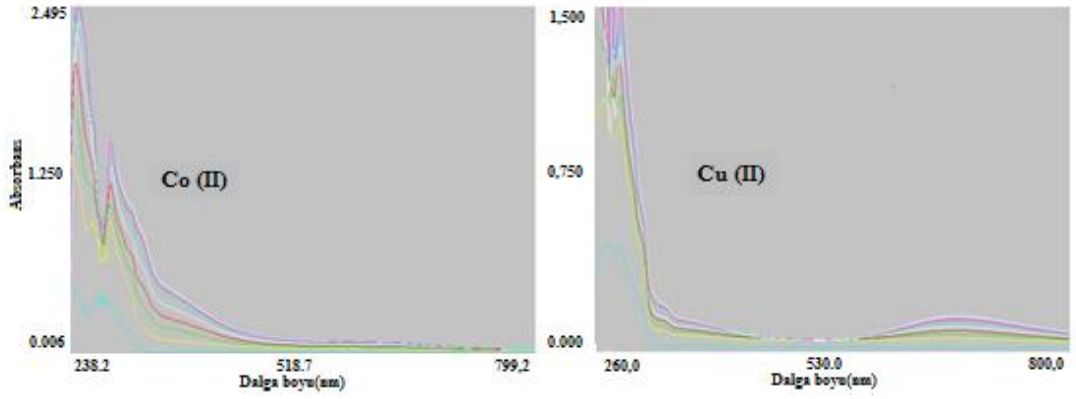
Şekil 4.26. Terpiridin modifiye TiO<sub>2</sub> yapılarına ait XRD spektrumu.

#### 4.2.3. TiO<sub>2</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Uyarı-Cevap Özelliklerinin incelenmesi

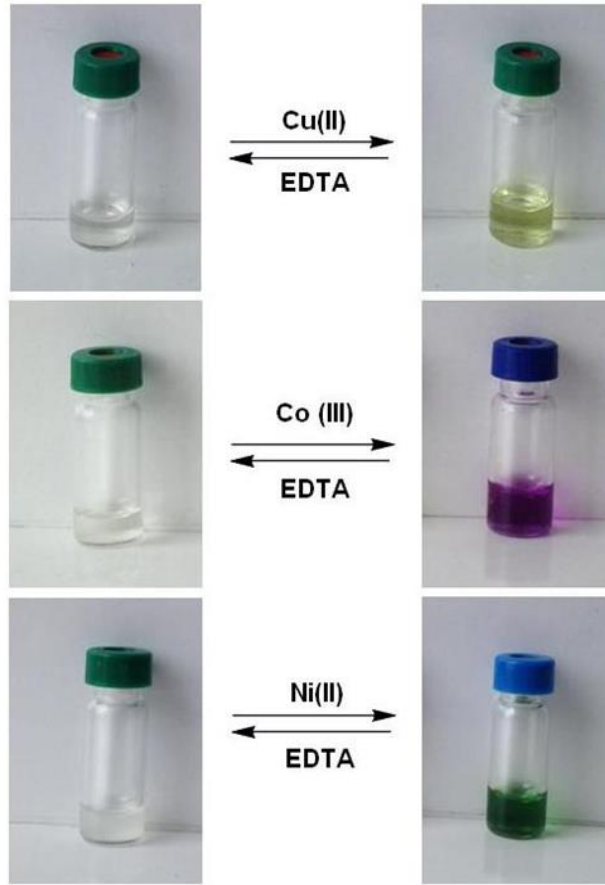
TiO<sub>2</sub> bağlı nanoparçacıkların uyarı-cevap özellikleri için kimyasal ve elektrokimyasal uyarımlar kullanılmıştır. Kimyasal uyarım süreci içerisinde yapıdaki metal iyonunun daha kuvvetli bir ligant olan EDTA (etilendiamin tetraasetik asit) ile alınması sonucunda metal bileşiğindeki geri dönüşüm belirlenmiştir. İlgili görüntüler Şekil 4.25 ve Şekil 4.25'deki fotoğraf görüntüleri ile artan metal derişimine bağlı olarak renk değişimi oluşan bileşiğin varlığını bize ispatlamaktadır. Ayrıca Şekil 4.26'daki geri dönüşüm özelliğinde metalin geri dönüşümsel olarak bileşikten alınabileceğini ve tekrar kompleksleşebileceğini ispatlamaktadır. Artan metal koordinasyonuna bağlı olarak Co, Cu ve Ni iyonları kullanılarak koordinasyon gerçekleşti. Bu gerçekleşen koordinasyonlardaki UV geçişleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Özellikle düşük dalga boyundaki  $\pi$ - $\pi$  geçişleri yüksek dalga boyunda 427 nm civarında d-p geçişleri koordinasyonu gösterilmektedir. Şekil 4.28'de ise bu koordinasyonu amperometrik olarak geri dönüşümlü olduğu gösterilmiştir. Elde edilen voltanogramlarda 4'lü bir dönüşüm sağlanmış. Döngülerin % 100 geri dönüşümlü olduğu görülmüştür.



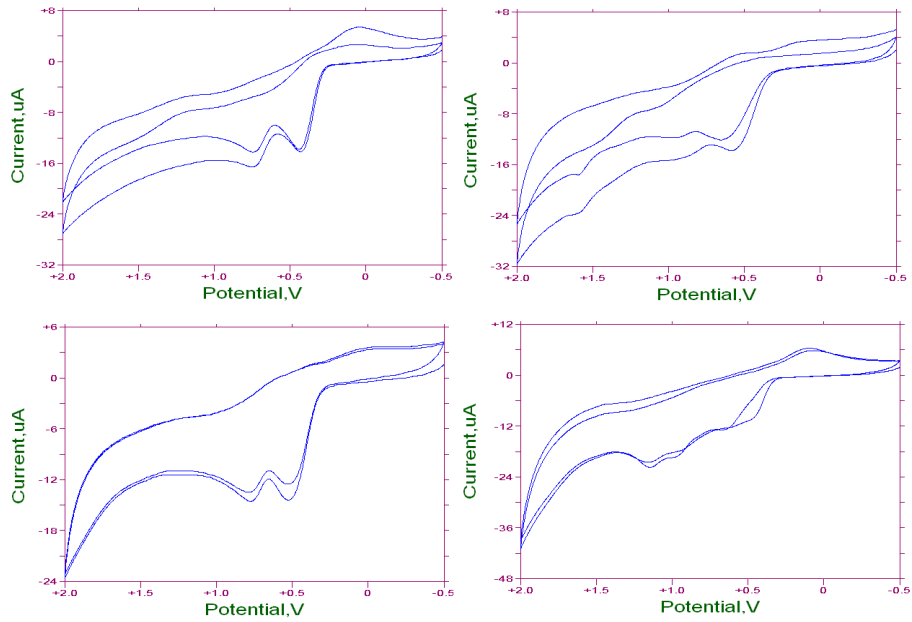
Şekil 4.27. TiO<sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.



Şekil 4.28. TiO<sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.



Şekil 4.29. TiO<sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı-  
cevap özelliği.

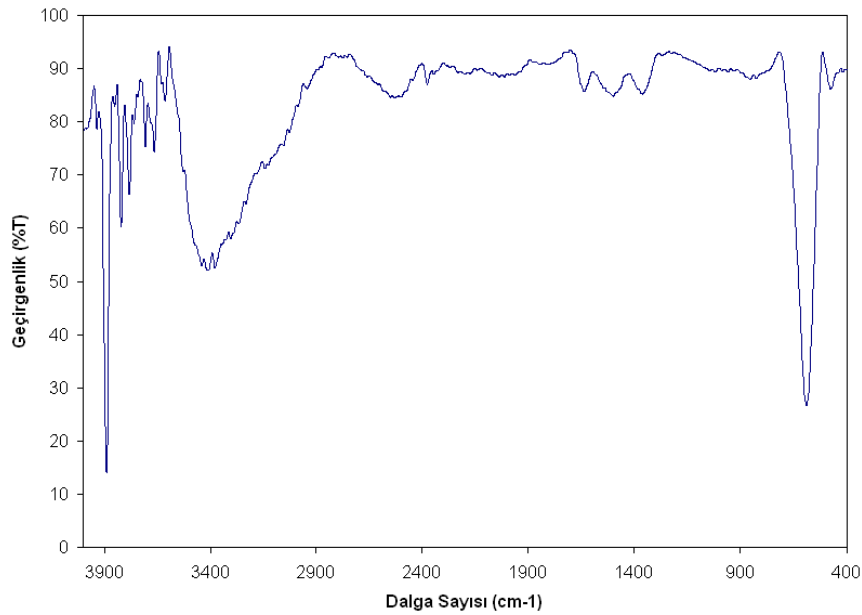


Şekil 4.30. TiO<sub>2</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin dönüşümlü  
voltamogramları.

### 4.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerler

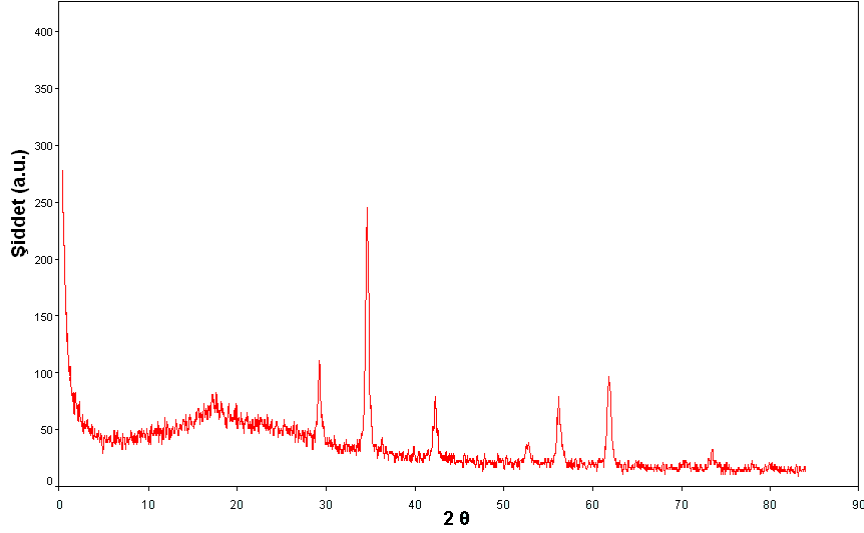
#### 4.3.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu

Spinal ferrit yapısına sahip olan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> birlikte çökeltme tekniği kullanılarak Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> tuzlarından hazırlanmıştır. Sentezler sonunda özellikle 20-30 nm aralığında ve manyetik özellik gösteren Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano parçacıkları elde edilmiştir. Bu yapıların karakterizasyonu IR spektroskopisi, X-Ray, EDX ve SEM teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.31. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarına ait FTIR spektrumu.

IR absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısı Fe-O-Fe bağı ispatlanmıştır. IR spektrumunda öncelikle 2900-3500 cm<sup>-1</sup> de yüzey hidroksillerine ait OH gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca 3850 cm<sup>-1</sup> de yüzeydeki OH gruplarına ait keskin bir OH piki bulunmaktadır. Bu OH gruplarına bağlı su moleküllerinden kaynaklı H-O-H bağlanma titreşimi 590 cm<sup>-1</sup> de gelmiştir. Düzlem için OH gerilme titreşimi ise 1481 cm<sup>-1</sup> ve 935 cm<sup>-1</sup> değerlerinde görülmektedir. Fe gruplarından kaynaklı olarak iki temel pik spektrumda oldukça nettir öncelikle 640 cm<sup>-1</sup> de Fe-O-Fe ve 581cm<sup>-1</sup> de Fe-O pikleri yapının standart spinal ferrit yapısını ispatlamaktadır ( Şekil 4.28’de görülmektedir).

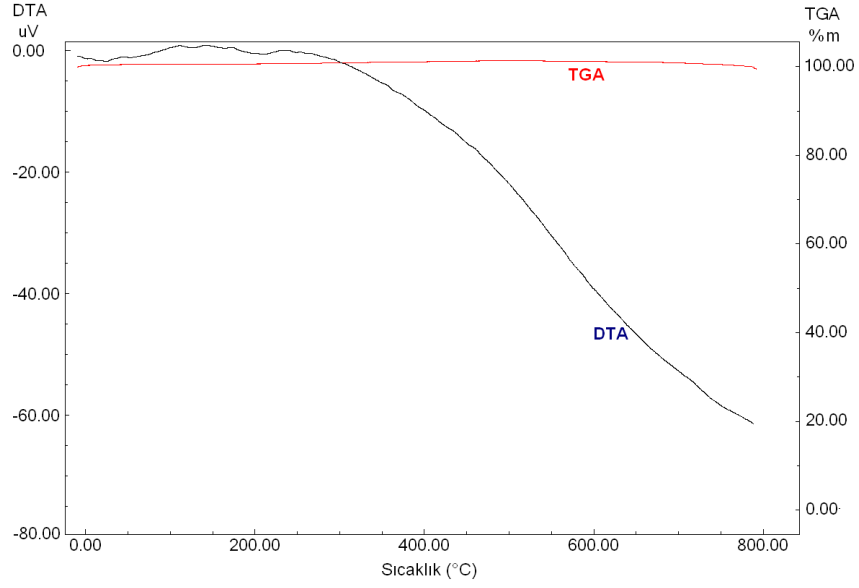


Şekil 4.32. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarına ait X-ray spektrumu.

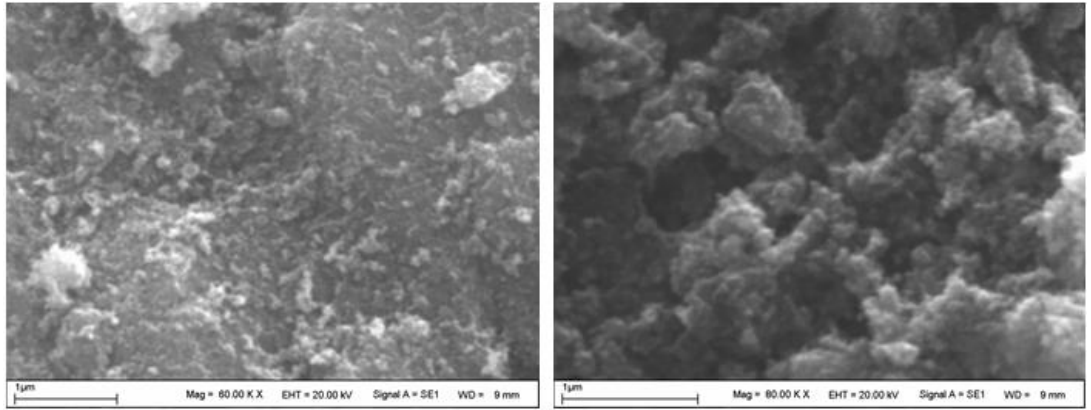
Şekil 4.29’da Fe yapısına ait X-ray spektrumu görülmektedir. X-ray spektrumu 2.80θ aralığında alınmış olup spinal Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısına ait temel titreşimler spektrumunda net olarak görülmektedir. Bu titreşimlerde (2 2 0) düzlemi 30θ, (3 1 1) düzlemi 36,2θ (4 0) düzlemi 43,1θ (4 4 0) düzlemi ise 63,4θ açılarında görülmektedir. Bu tabakalar incelendiğinde manyetik yapısına ait kristalin yapıyı bize ispatlamaktadır. Elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısı X-ray spektrumunda görüldüğü gibi oldukça saf ve temiz olarak elde edilmiştir. Bu nedenle TG termogramına bakıldığında bariz ve belirgin bir kütle kaybı görülmemektedir. 800°C’ye kadar yapılan ısıtma sonucunda kütle değişiminin olmadığına atfedilebilir. Benzer yorumlama Şekil 4.30’daki DTA termogramlarında da görülmektedir. Tüm termogramlar klasik ve rutin bir eğim azalışı göstermiştir. Ancak belirgin bir pik ve bant bulunmamaktadır.

Şekil 4.31’de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> temelli elde edilen nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri görülmektedir. Bu görüntülerde sonuç ürünün oldukça homojen ve yaklaşık 30 nm civarında olduğu görülmektedir. Yapısal olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısının elde edildiği Elektron difraksiyon spektroskopisi ile de belirlendi. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapılarına ait EDX görüntüleri Şekil 4,32’de verilmiştir. Bu yapıda O ve Fe’ye ait temel değerler oldukça net olarak görülmektedir. O için ve Fe için ise 0,705-6,398 keV’larda net bir

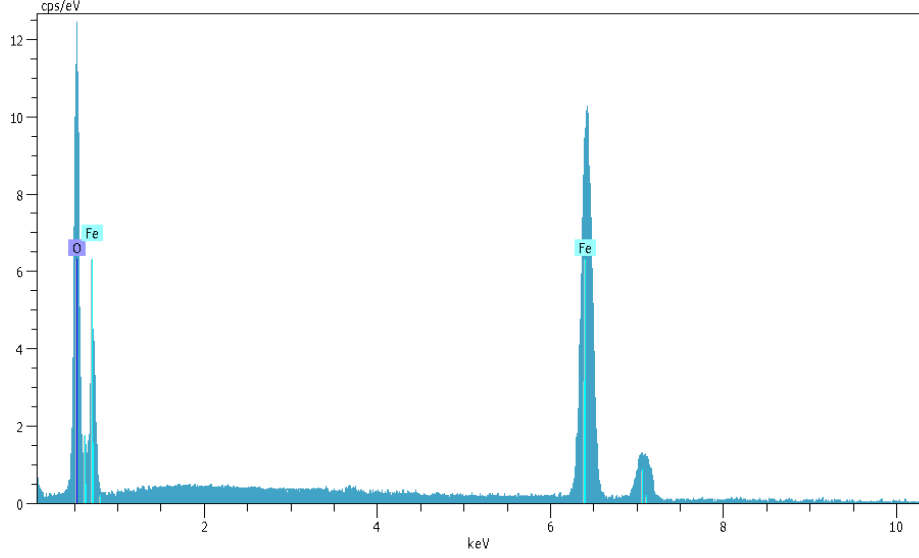
şekilde difraksiyon pikleri görülmektedir. Bu da yapının bize ferrit yapı olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.33. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarına ait DTA ve TGA termogramları.



Şekil 4.34. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.



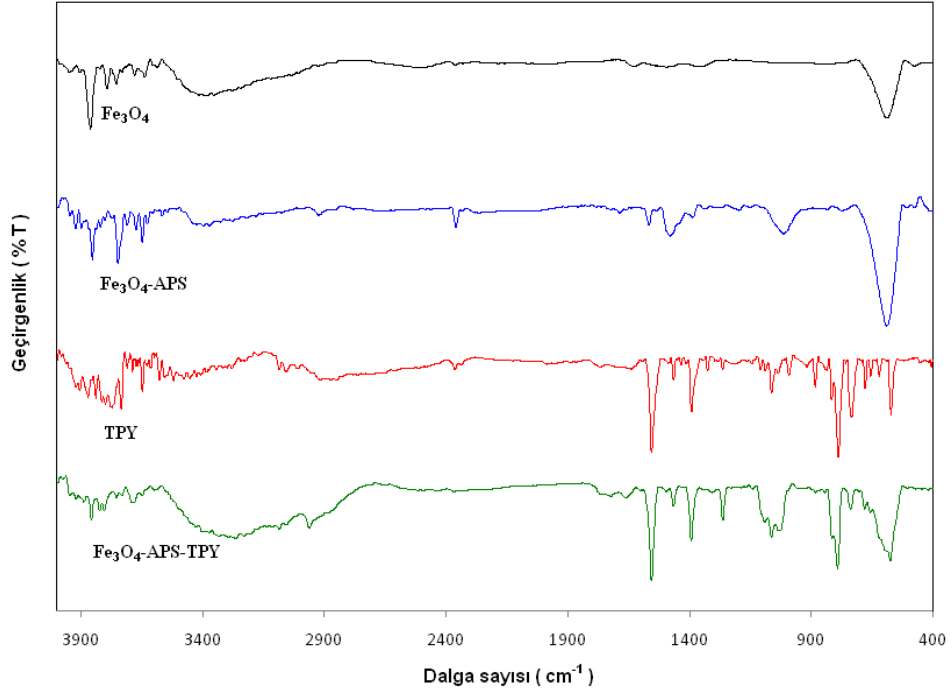
Şekil 4.35. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarına ait EDX spektrumları.

#### 4.3.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Yapısal Karakterizasyonu

Gerçekleştirilen tez kapsamında hazırlanan yaklaşık yaklaşık 30 nm boyutundaki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları 3-(aminopropil)trietoksisilan ile etkileştirildi ve daha sonra bu yapıdaki amino grupları kullanılarak terpiridin üniteleri parçacık yüzeyine bağlanmıştır. Bu sayede farklı metal iyonları kullanılarak metalo-supramoleküler polimerler elde edilebilir. Yapısal olarak terpiridin modifiye Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüzeyindeki varlığı öncelikle IR-spektrumları ile incelenmiş olup Şekil 4.36'da verilmiştir.

Bu spektrum üzerinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, APS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, terpiridin ve terpiridin modifiye Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapıları açıkça görülmektedir. APS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısı üzerinde 2850-2950 cm<sup>-1</sup> de -CH<sub>2</sub>- alifatik C-H gerilme titreşimleri APS yapısından kaynaklı olarak açıkça görülmekte. Ayrıca saf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapıları 3300-3600 cm<sup>-1</sup> de -OH gerilme titreşimleri görülmüştür. Amino-işlevselite yaklaşık 2900 cm<sup>-1</sup> den başlayıp 3500 cm<sup>-1</sup> e kadar genişlemektedir. Yine yapıda bulunan C-C gerilme titreşimide alifatik karakterli olup 1465 cm<sup>-1</sup> de C-H düzlem içi eğilmesi ve yaklaşık 700 cm<sup>-1</sup> de C-H düzlem dışı eğilmesi olarak görülmektedir. Tüm bu bulgular yapıya amino propil gruplarının bağlandığını bize ispatlamaktadır. Terpiridin işlevselleştirme sırasında ise yapıdaki

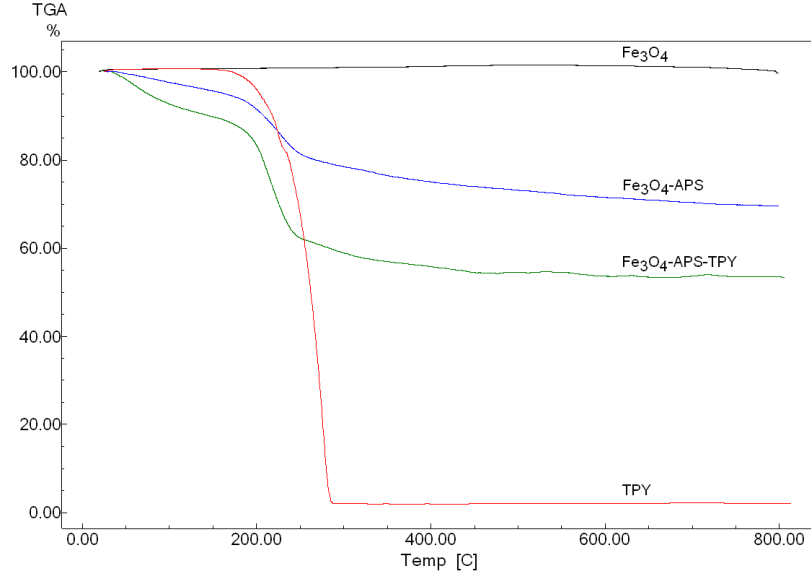
terpiridin varlığı terpiridinden kaynaklanmakta olan  $1601\text{ cm}^{-1}$ ,  $1583\text{ cm}^{-1}$  ve  $1564\text{ cm}^{-1}$  deki standart terpiridin halkasının piklerini göstermektedir. Ayrıca  $1409\text{ cm}^{-1}$  de ise C-N gerilme titreşimleri yine terpiridin halkasından kaynaklı olarak net bir şekilde görmekteyiz.



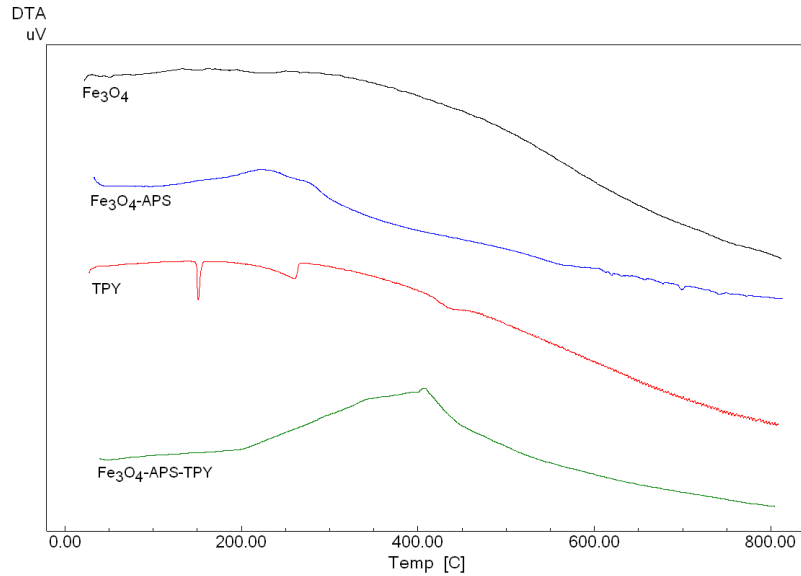
Şekil 4.36.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , APS- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , terpiridin ve terpiridin modifiye  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yapılarına ait FTIR spektrumları.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  yüzeyine bağlanmış olan amino işlevsel grupların miktarı hesaplandı. Öncelikle geri titrasyon yapılarak amino işlevsel gruplar hesaplanmış ve bunun sonucunda  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yüzeyine yaklaşık  $\%14.2$ 'lik bir organik grup artışı tespit edilmiştir. Daha detaylı bir ölçüm için ise termal analiz yöntemleri uygulanmış olup organik grupların kalitatif belirlenmesinde TGA tekniği uygulanmıştır. Saf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , amino- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve terpiridin- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ya ait TGA termogramı şekil 4,37'de verilmiştir. Bu termogram da saf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  da  $800^\circ\text{C}$ 'de etkin ve belirgin yapısında yaklaşık  $\%18.2$ 'lük kütle kaybı değeri görülmektedir.  $200\text{-}280^\circ\text{C}$  arasında yaklaşık  $\%11.4$ 'lük kütle kaybı değeri görülmektedir. Terpiridin gruplarının bağlanmasıyla saf terpiridine ait termogramda görüldüğü gibi  $170\text{-}300^\circ\text{C}$  arasında keskin bir kütle kaybı değeri görülmüştür. Yaklaşık  $\%24$  oranında kütle kaybı değeri değiştiği için yüzeydeki

terpiridin gruplarının oranı %18 olarak görülmektedir. Şekil 4.38’de verilen DTA termogramında ise benzer kütle kayıpları ekzotermik birer bant olarak oldukça net görülmektedir. Tüm termogram TGA termogramlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak elde edilen terpiridin işlevsel  $Fe_3O_4$  yapılarında metal gruplarının koordine olabilmesi için yeterli miktarda terpiridin grubu bağlanmıştır.

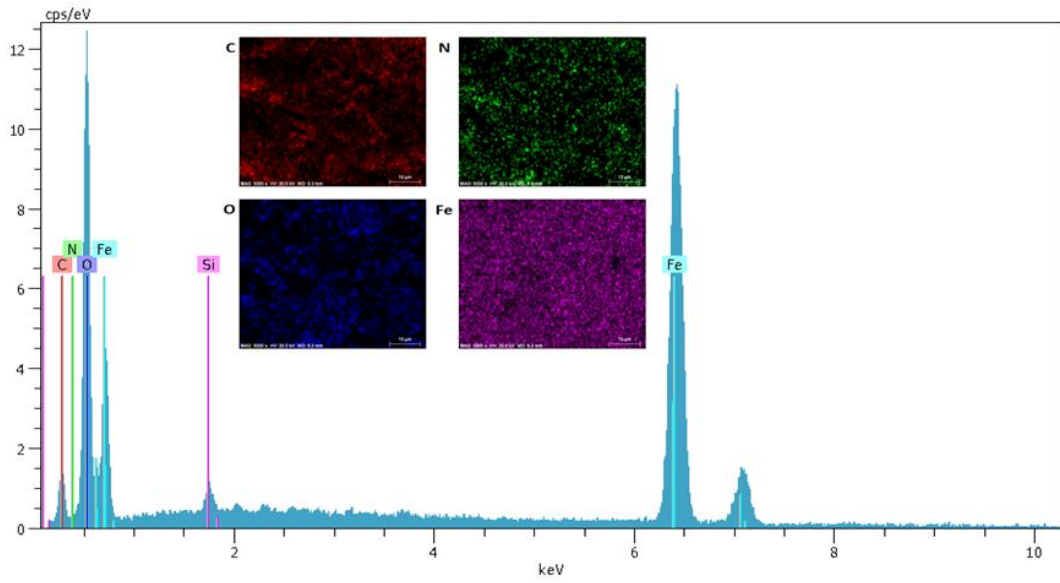


Şekil 4.37.  $Fe_3O_4$ , APS- $Fe_3O_4$ , terpiridin ve terpiridin modifiye  $Fe_3O_4$  yapılarına ait TGA termogramları.



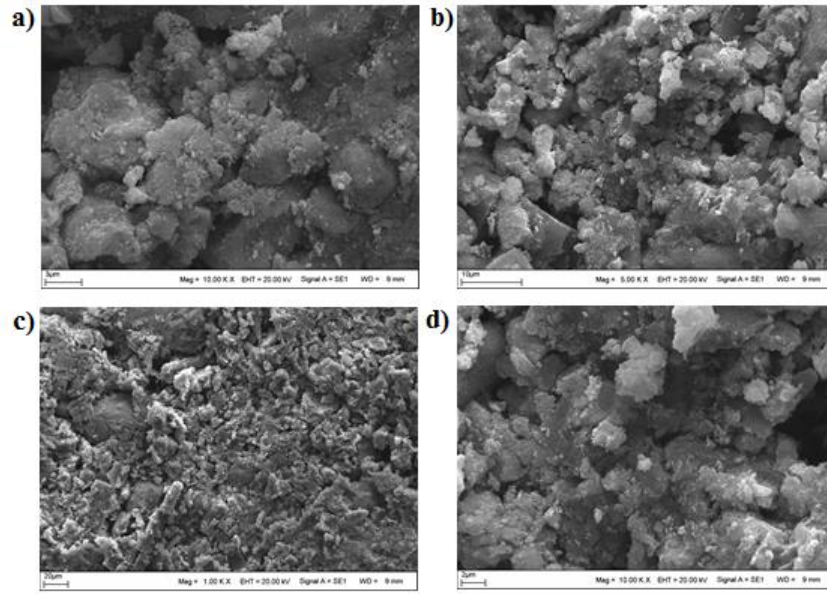
Şekil 4.38.  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$  -APS ve terpiridin modifiye  $Fe_3O_4$  yapılarına ait DTA termogramları.

Bağlanan terpiridin morfolojisi ve yüzey özellikleri, şekil 4.39’de verilen SEM ve EDX spektrumları görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde terpiridin işlevselli  $Fe_3O_4$  yapılarının homojen karakterli olduğu net bir şekilde görülmektedir. Tüm yapılar EDX-haritalama görüntüleri incelendiğinde yapıda silisyumun  $SiO_2$  kaynaklı olarak bulunduğu ve homojen olduğu görülmekte ve ayrıca yapıdaki azot ve karbon grupları yapıdaki işlevsel yüzeyden kaynaklanmaktadır. Bu organik grupların ise yüzeyde oldukça homojen dağıldığı görülmektedir. Yine EDX-haritalama görüntüsünde yapıdaki karbon ve azot gruplarının silisyum elementine oranla oldukça düşük bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

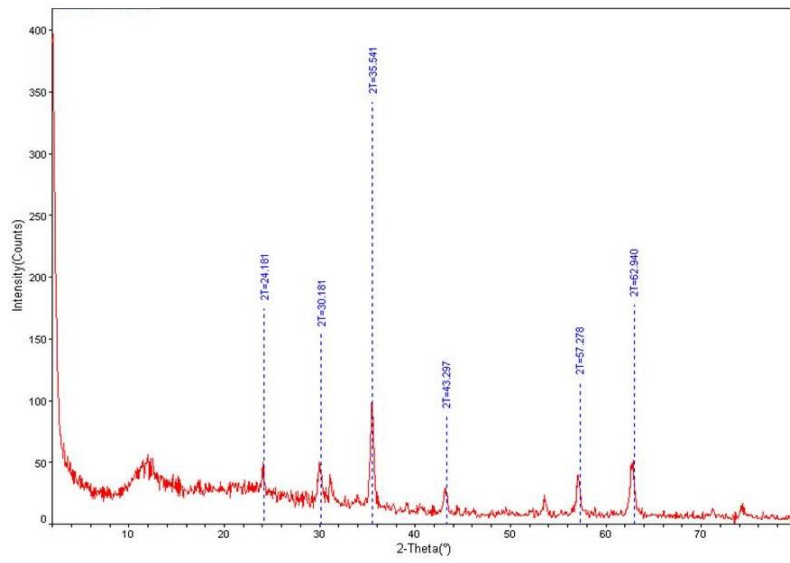


Şekil 4.39. Terpiridin modifiye  $Fe_3O_4$  yapılarına ait EDX spektrumu ve EDX haritalama görüntüleri.

Yapının karakterizasyonunu yapmak amacıyla toz X-ray analizi gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Şekil 4.40’da verilmiştir. Bu sonuçlarda özellikle yapıda amorf bir yapılanma görülmesine rağmen kristalinite görülmekte. Yüzeydeki kümelenmiş olan organik grupların yansımalarını EDX spektrumunda yaklaşık 0.32 keV, 0,392 keV değerinde C ve N pikleri değerlerini görebiliriz.



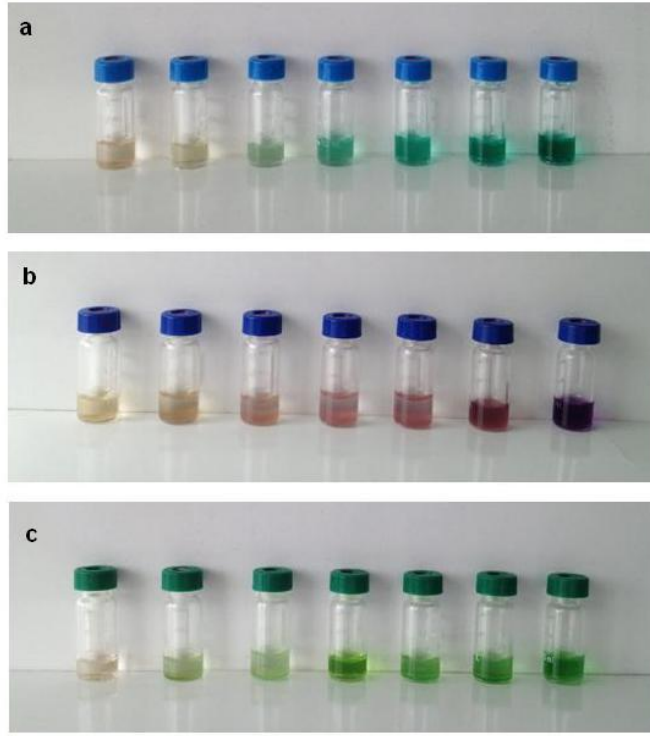
Şekil 4.40. Terpiridin modifiye  $Fe_3O_4$  yapılarına ait SEM görüntüleri.



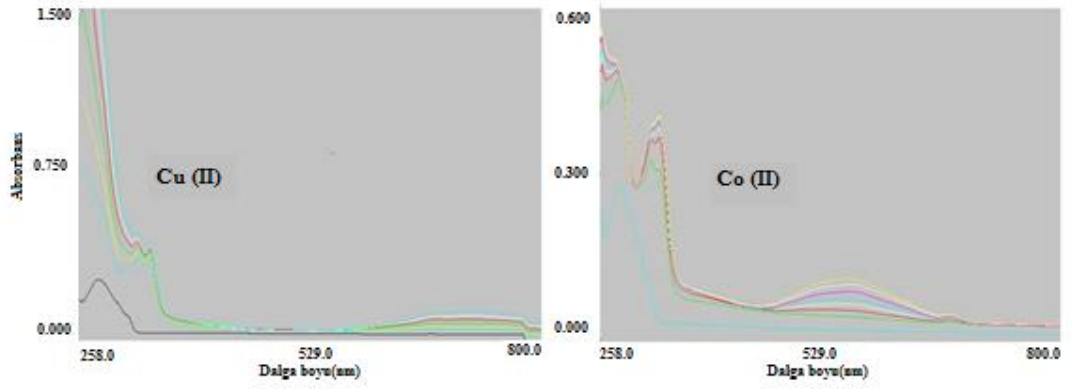
Şekil 4.41. Terpiridin modifiye  $Fe_3O_4$  yapılarına ait XRD spektrumu.

### 4.3.3. $Fe_3O_4$ Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Uyarı-Cevap Özelliklerinin incelenmesi

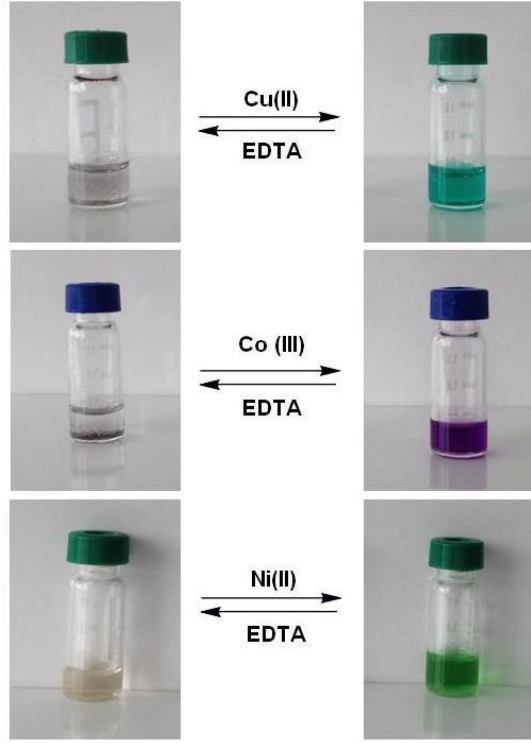
Yapılan  $Fe_3O_4$  temelli yapıların uyarı cevap özellikleri kimyasal ve elektrokimyasal uyarımlara karşı denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.42 ve Şekil 4.46'da verilmiştir.



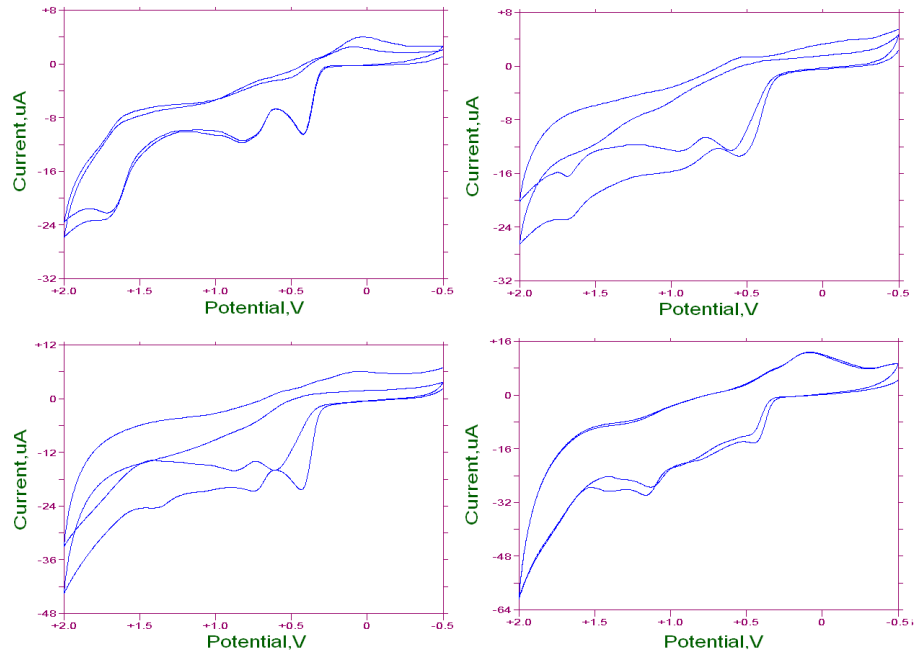
Şekil 4.42.  $Fe_3O_4$  temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.



Şekil 4.43.  $Fe_3O_4$  temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.



Şekil 4.44. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı- cevap özelliği.

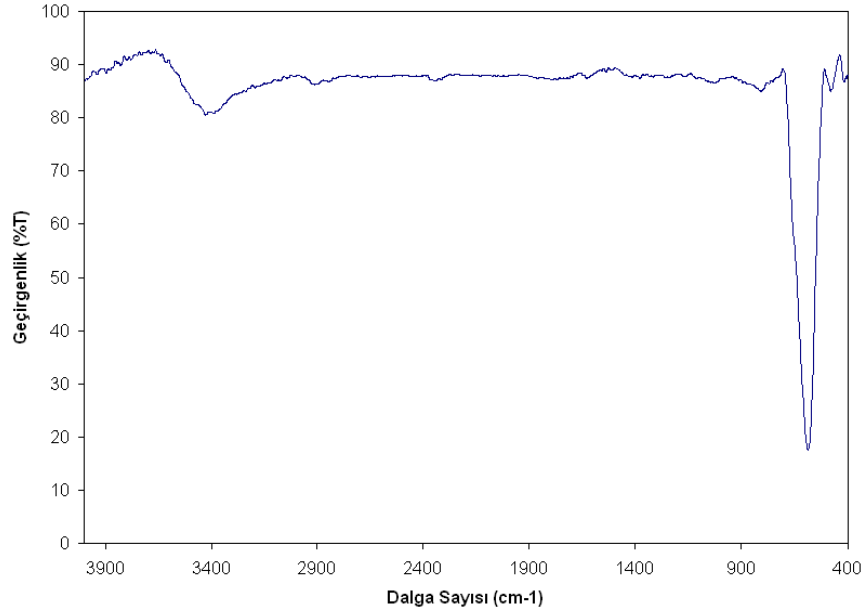


Şekil 4.45. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin dönüşümlü voltamogramları.

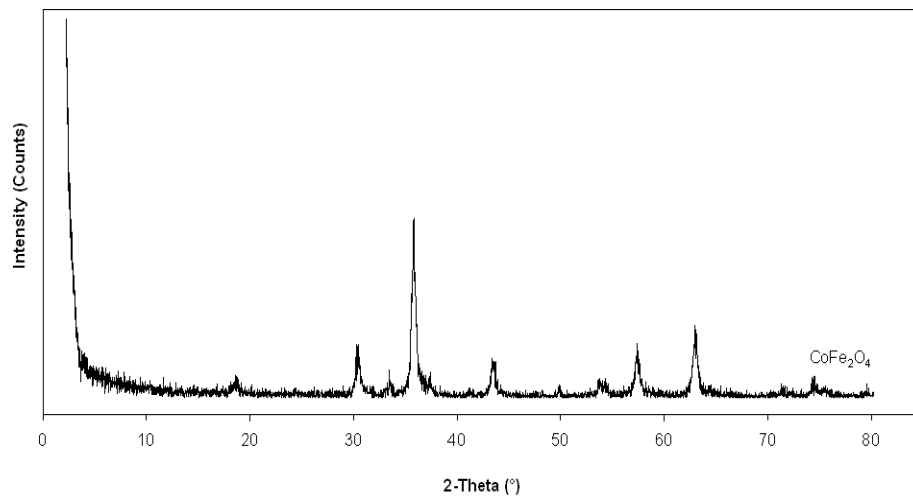
#### 4.4. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerler

##### 4.4.1. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu

Kobalt asetat ve FeCl<sub>3</sub> kullanılarak elde edilmiş olan CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parçacıklar yapısal olarak IR spektroskopisi, X-ray, EDX spektroskopisi ile karakterize edildi. Yüzey morfolojisi ve parçacık büyüklüğü SEM tekniği kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri ise DTA ve TGA termogramları ile saptanmıştır.

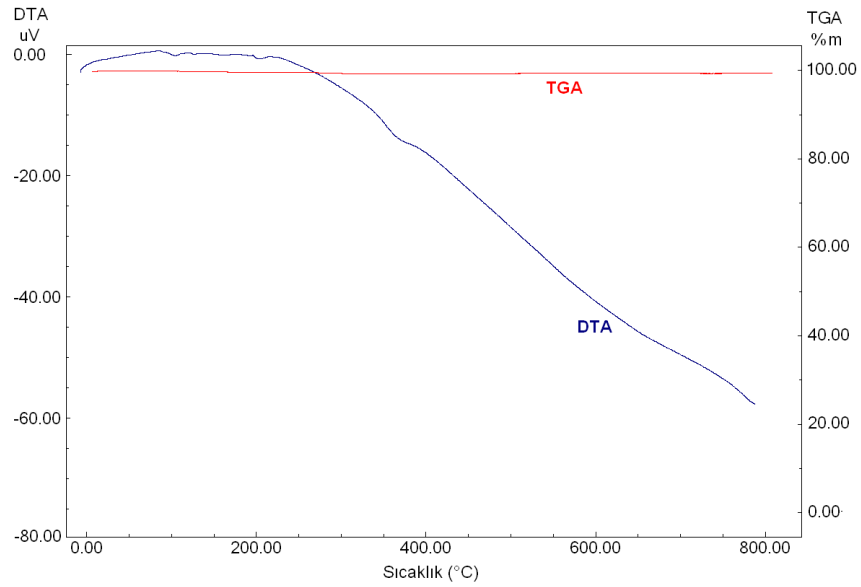


Şekil 4.46. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.



Şekil 4.47. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.

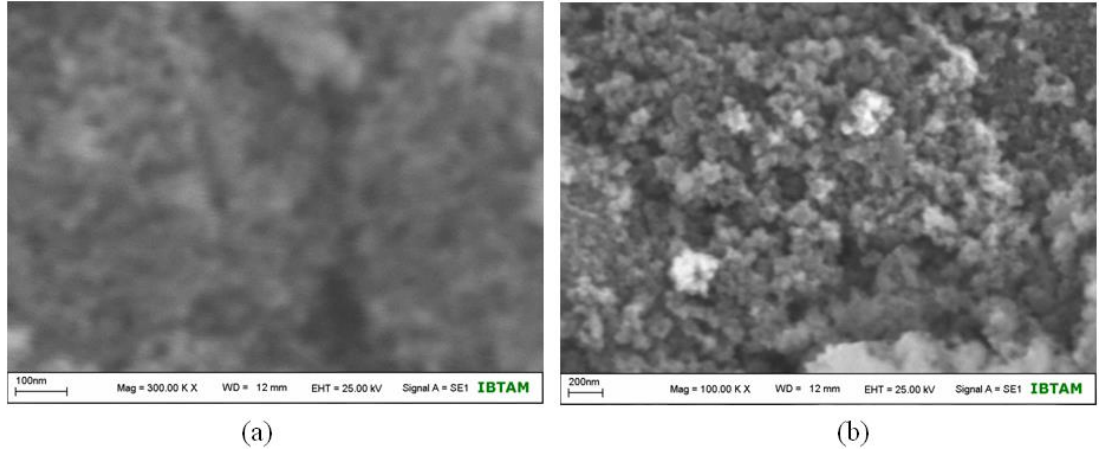
Öncelikle spinal ferrit yapısını IR spektroskopisindeki metal oksijen piklerine bakarak yorumlayabiliriz. Şekil 4.46'da bulunan  $645\text{ cm}^{-1}$  ve  $950\text{ cm}^{-1}$  de iki adet metal-oksijen-metal gerilme piki görülmektedir. Bu piklerden birincisi Co-O-Co, ikincisi ise Co-O-Fe'ye aittir. Ayrıca  $545\text{ cm}^{-1}$  de Fe-O gerilme titreşiminide açıkça görmekteyiz. IR spektrumunda  $3850\text{ cm}^{-1}$  ve  $3300\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir OH piki görülmektedir. Bu OH pikleri nanoparçacık üzerine bağlanan OH gruplarından kaynaklanmaktadır. IR spektrumu klasik bir spinal ferrit yapısını bize ispatlamaktadır. Ayrıca elde edilen nanoparçacığın saflığı ve kristalin yapısı Şekil 4.47'de ki X-Ray spekturumu ile belirlenmiştir. Bu X-ray spekturumunda klasik  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  nano yapısına ait titreşim piklerini açıkça görmekteyiz. Özellikle  $18^\circ$ 'da (1 1 1), (2 2 0) piki  $30,12^\circ$ 'da,  $36,10^\circ$ 'da ise (3 1 1) piki görülmektedir. Pikler oldukça şiddetli ve keskin olarak görülmektedir. Bu da yapının oldukça saf olduğunu ve istenilen ferrit yapısının elde edildiğini göstermektedir.



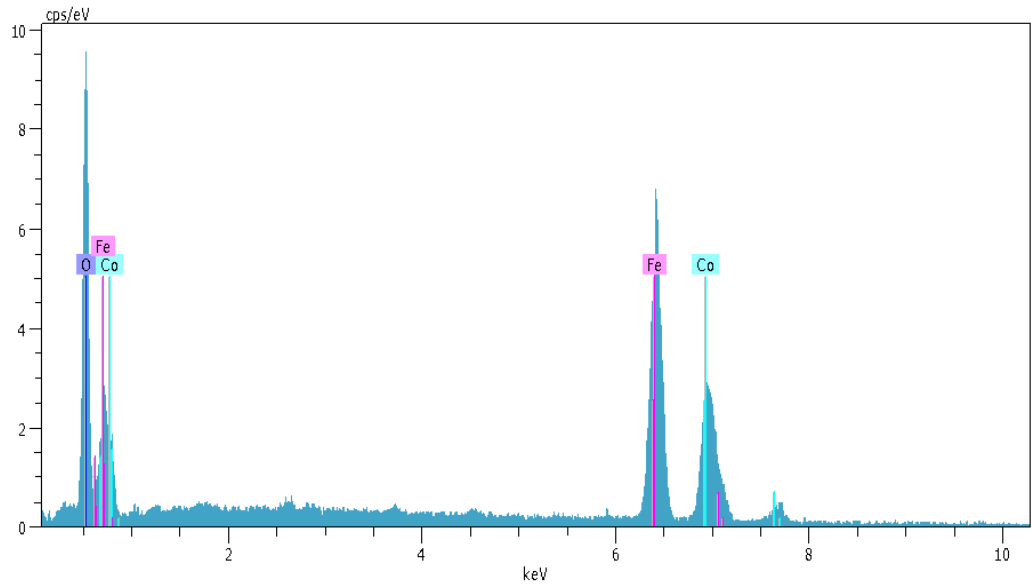
Şekil 4.48.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.

İlgili yapı Şekil 4.48'de verilen TGA ve DTA termogrmları ile termal olarak incelenmiştir. Bu termogramlarda bariz ve belirgin bir kütle kaybı görünmemektedir. Bu da bize yapıda herhangi bir kimyasal kirlilik ve organik yapı bulunmadığını ispatlamaktadır. Özellikle TGA termogramı oldukça düzgün olduğu gözlemlenmiştir.  $800^\circ\text{C}$  de toplam kütle kaybı %1'den daha düşüktür. Bu da sadece yüzey

hidroksillerinin çok yüksek sıcaklıklarda kısmi olarak dehidrasyonuna atfedilebilir. Şekil 4.49'da kimyasal yapının Co, Fe ve O den oluştuğunu ispatlamak amacıyla EDX spektrumları SEM analiz yüzeylerinden analiz edilerek incelenmiştir. Bu spektrumlarda özellikle Co için 0,776 ve 6,924 keV'da iki temel pik görülmektedir. Bu piklerden birincisi Co'nun L- $\alpha$  açısını, ikincisi K- $\alpha$ 'yı oluşturur ve Cu için 0,525 keV'da K- $\alpha$  değerini görmekteyiz. Yine Fe grupları için 6,398 keV'da K- $\alpha$  değerini oldukça net olarak görmekteyiz. Kaplama yapılmamış numune üzerinde bu yapıların oldukça net görünmesi yapının istenilen şekilde yapıldığını bize ispatlamaktadır.



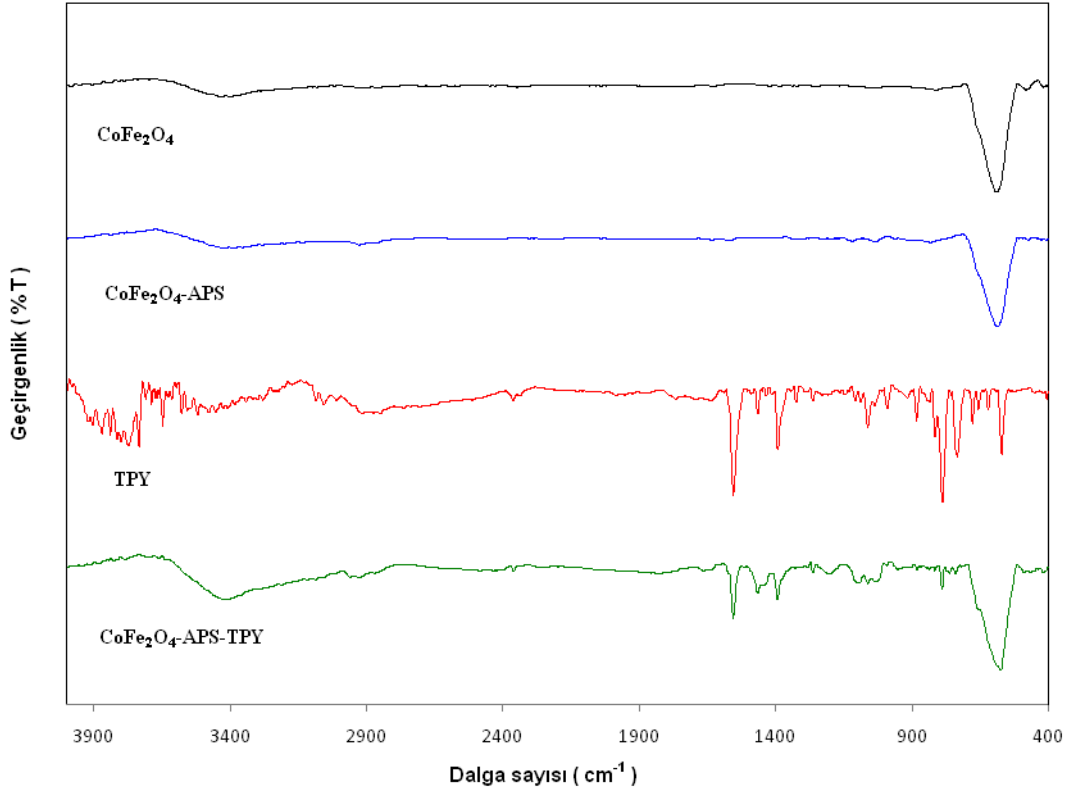
Şekil 4.49. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.50. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığına ait EDX spektrumu.

#### 4.4.2. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Yapısal Karakterizasyonu

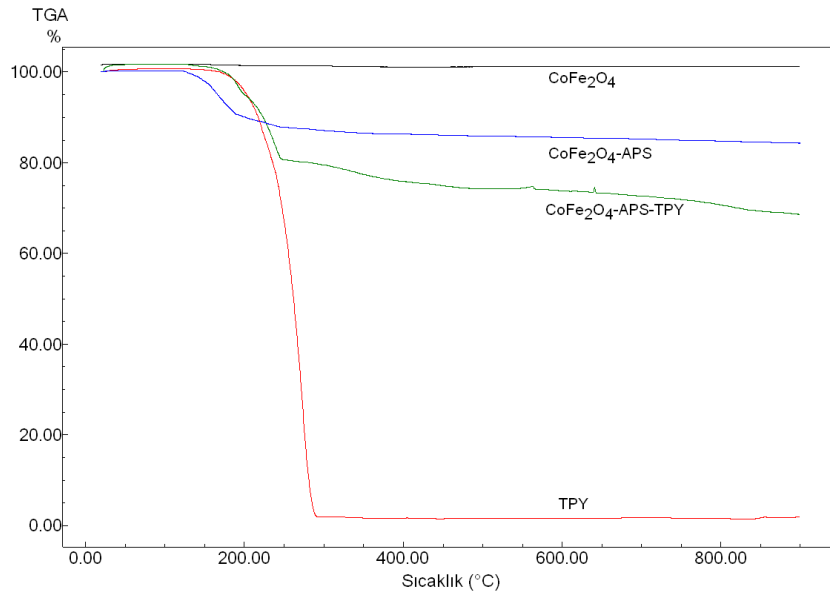
CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile ilgili öncelikle APS modifikasyonunu inceleyecek olursak bu yapının net bir şekilde kurulduğunu IR spektroskopisinden anlayabiliriz.



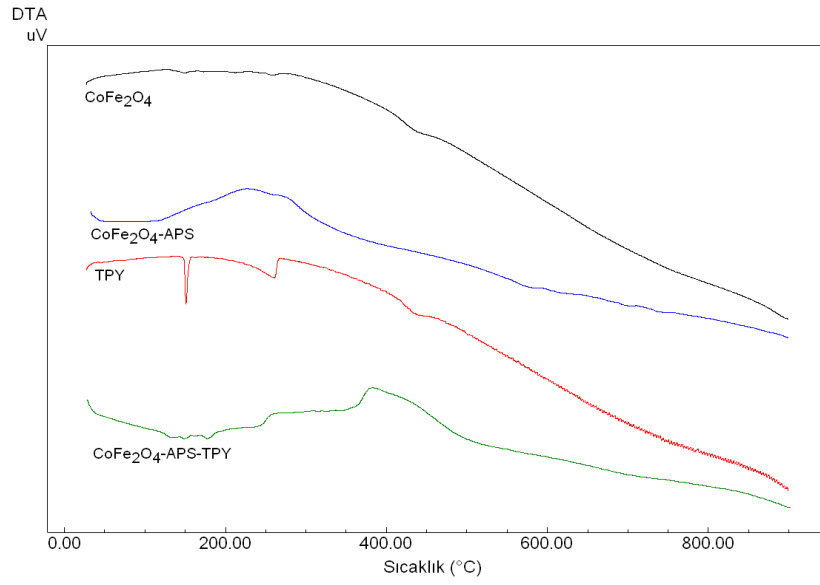
Şekil 4.51. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, APS-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, terpiridin ve terpiridin modifiye CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapılarına ait FTIR spektrumları.

2850-2950 cm<sup>-1</sup> de metil gruplarına ait alifatik C-H gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Ayrıca yüzeydeki OH guruplarındaki azalma APS'nin yüzeyde varlığını ispatlamaktadır. Supramoleküler bir yapı elde edebilmek için yüzeye terpiridin molekülleri bağlandı ve bu moleküllerin varlığı IR spektroskopisi ile belirlendi. Terpiridin işlevsel yapılarıdaki organik gruplar spektrumda ayrı birer pik olarak görülmektedir. Özellikle terpiridin yapısına ait aromatik C-C ve aromatik C-N pikleri 1650 ve 1540 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. Yine C-O gerilme titreşimleri 1208 cm<sup>-1</sup>, 1273 cm<sup>-1</sup> ve 1136 cm<sup>-1</sup> lere görülür. Diğer bir önemli bulgu ise aromatik C-H gerilme piklerini 845 cm<sup>-1</sup> de belirgin bir şekilde görülmesidir. Nanoparçacık

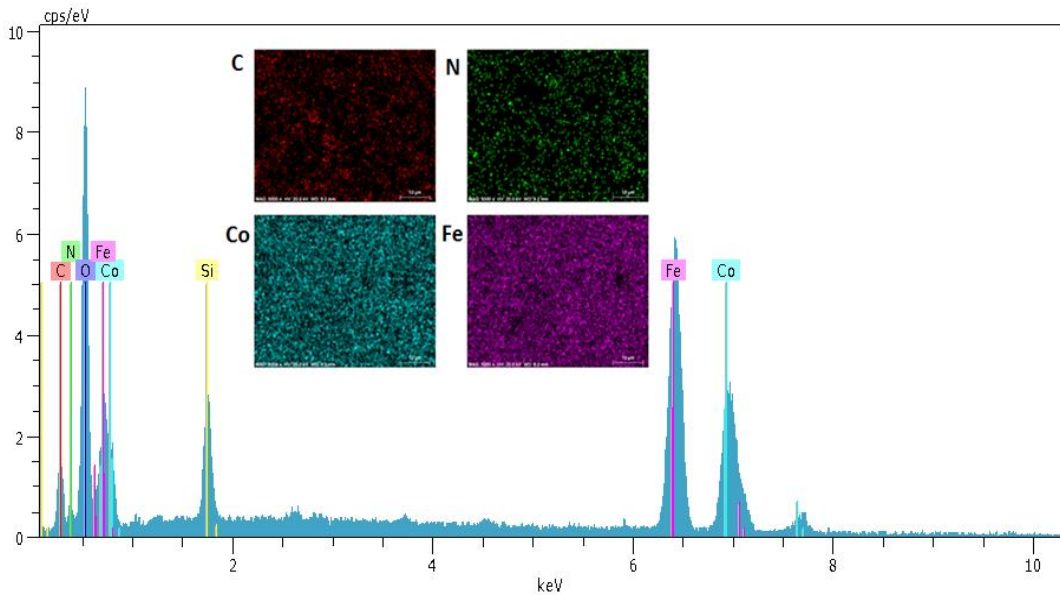
yüzeyine terpiridinin bağlanmasına bağlı olarak organik gruplar yapının termal özelliğini de değiştirmiştir. Bu tür temel özelliklerdeki değişim Şekil 4.51'deki TGA ve Şekil 4.53'deki DTA termogramları ile gösterilmiştir. Bu termogramlarda APS modifiye  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  800°C'de %87'lik bir kalıntı bırakmaktadır. Ancak terpiridin modifiye yapı %69'luk bir kalıntı bırakmaktadır. Bu da yapıda yaklaşık olarak %18'lik bir organik grup varlığını bize göstermektedir.  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$ -APS molekülü 175-250°C arasında yüzeydeki organik grupların değişmesine bağlı olarak bir kütle kaybı vermektedir. Şekil 4.53'deki DTA termogram bu kütle kaybını doğrulamaktadır.  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$ -APS-terpiridin molekülünde ise bu kütle kaybı daha yüksek sıcaklığa kaymaktadır ve kütle kaybının bozulma miktarı artmaktadır. İleri analiz olarak terpiridin modifiye  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$  molekülleri için SEM, EDX ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.54, Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da gösterilmiştir. Şekil 4.54'deki EDX spektrumu incelendiğinde yapıda Co, Fe, O yüzey modifikasyonuna bağlı olarak Si, C, N pikleri net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca haritalama yapısı incelendiğinde de  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$  yapısının da bulunmayan C, N elementleri yüzeyde oldukça belirgin ve homojen olarak görülmüştür.



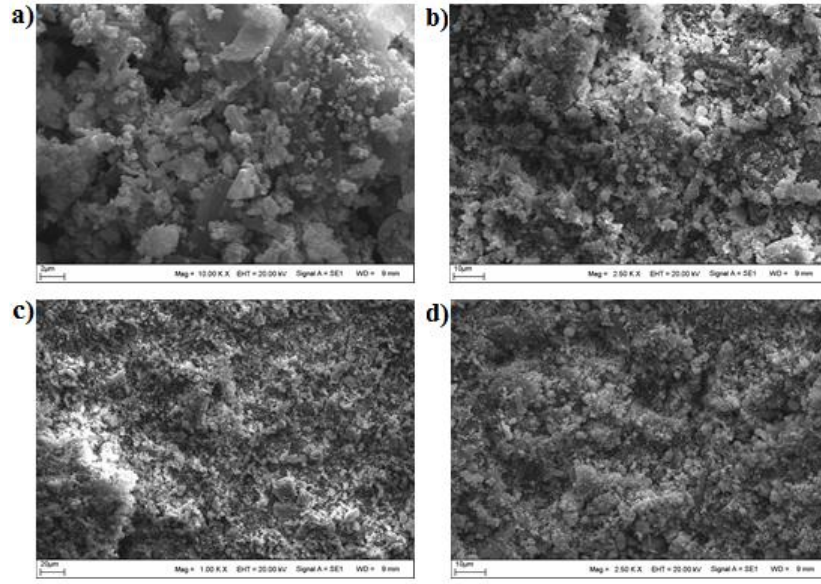
Şekil 4.52.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , APS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , terpiridin ve terpiridin modifiye  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait TGA termogramları.



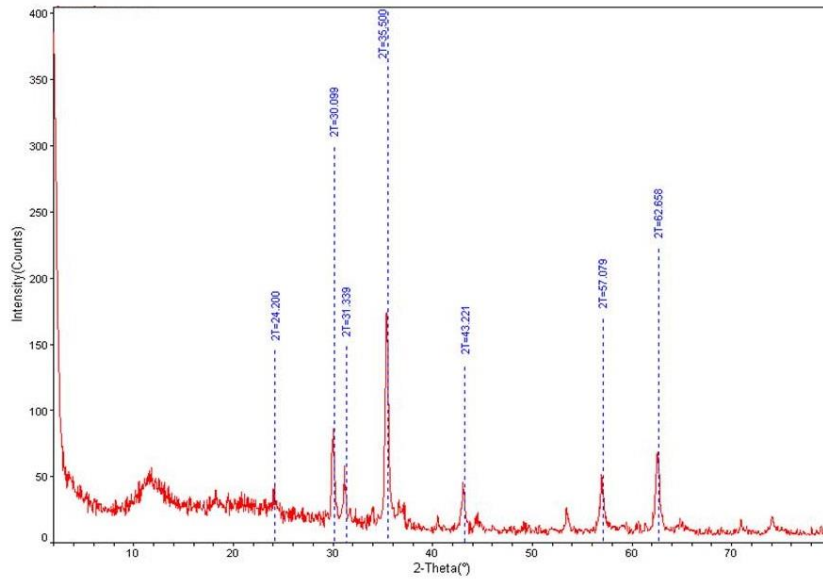
Şekil 4.53.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{APS-CoFe}_2\text{O}_4$ , terpiridin ve terpiridin modifiye  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait DTA termogramları.



Şekil 4.54 Terpiridin modifiye  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.



Şekil 4.55. Terpiridin modifiye  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait SEM görüntüleri.

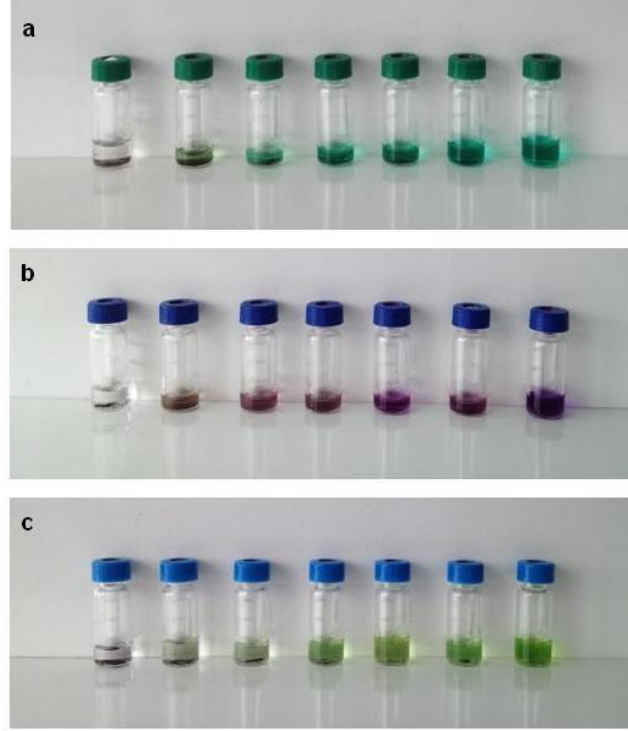


Şekil 4.56. Terpiridin modifiye  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait XRD spektrumu.

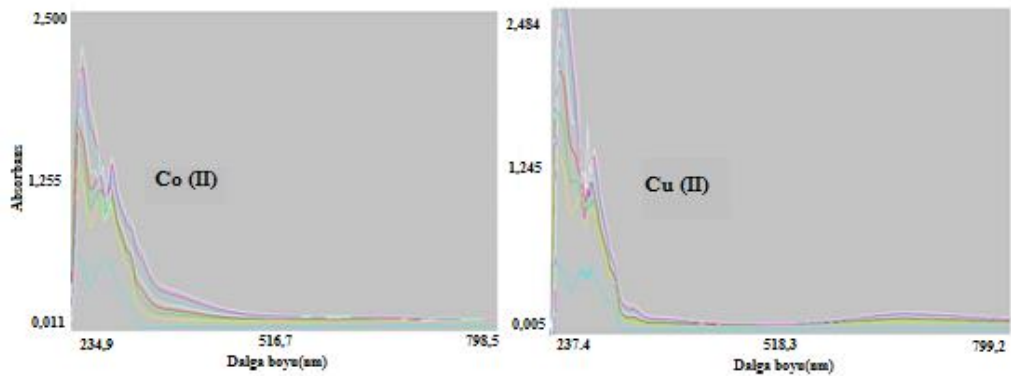
#### 4.4.3. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Uyarı-Cevap Özelliklerinin incelenmesi

Terpiridin modifiye  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$  yapısına ait uyarı-cevap özellikleri kimyasal ve elektrokimyasal uyarılar ile belirlenmiştir. Ayrıca artan bağlayıcı metal derişimine bağlı olarak da çalışılmıştır. Artan metal derişimine bağlı olarak polimerin yapısında

ki değişim Şekil 4.57’de verilmiştir. Bu fotoğraflardaki düzenli renk artışı oluşan ağ yapılı koordinasyon bileşiğine aittir. Yine burda ki koordinasyon değişimi Şekil 4.58’deki UV spektrumu ile kontrol edebiliriz. Bu spektrumlarda iki tür absorban gösterilmektedir. Artan derişim değişimi ile  $\pi$ - $\pi$  geçişlerine ait piklerin daha düşük dalga boylarında metal koordinasyonundan kaynaklı olarak görülen absorban artışını ise d- $\pi$  geçişi şekilde daha yüksek dalga boylarında görmekteyiz.

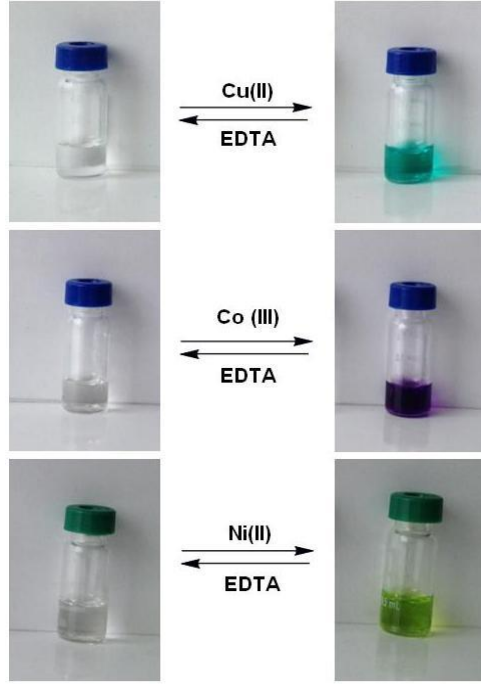


Şekil 4.57.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.

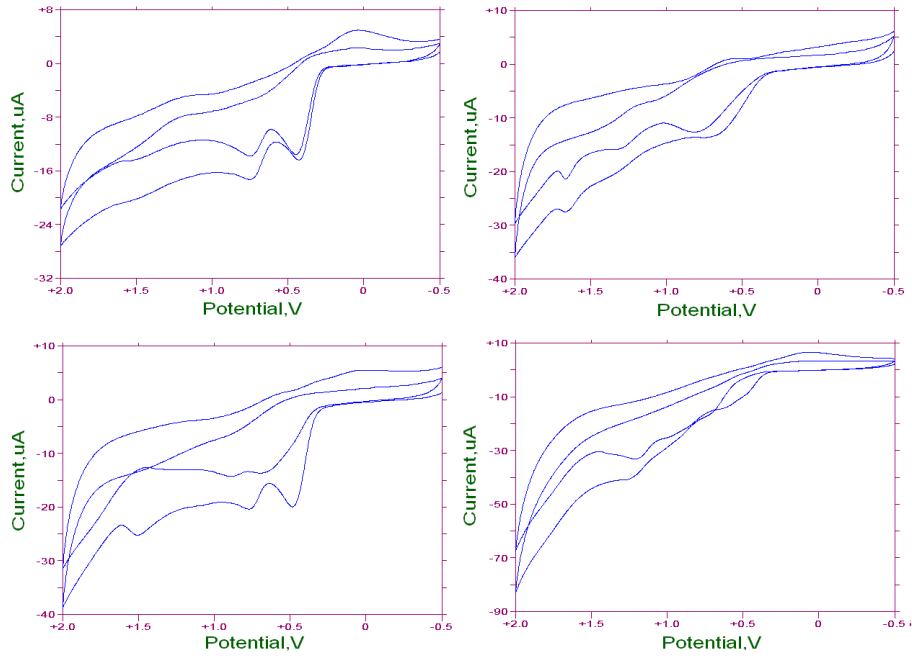


Şekil 4.58.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.

Sentezlenen moleküller kimyasal uyarılara cevap verebilen uyarı-cevap özellikli polimerlerdir. Oluşmuş bir koordinasyon bileşiği EDTA ile muamele edildiğinde geri dönüşümlü bir renk değişimine uğrar. Bu dönüşüm Şekil 4.59’da görülmektedir. Benzer türdeki değişim Şekil 4.60’da verilen dönüşümlü voltamogramlarıyla da ispatlanmaktadır. Bu voltamogramlarda iki dönüşüm art arda gerçekleşmiş olup hem serbest liganda hem de metal koordinasyonunda uyarı- cevap özelliği tespit edilmiştir.



Şekil 4.59.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı-cevap özelliği.

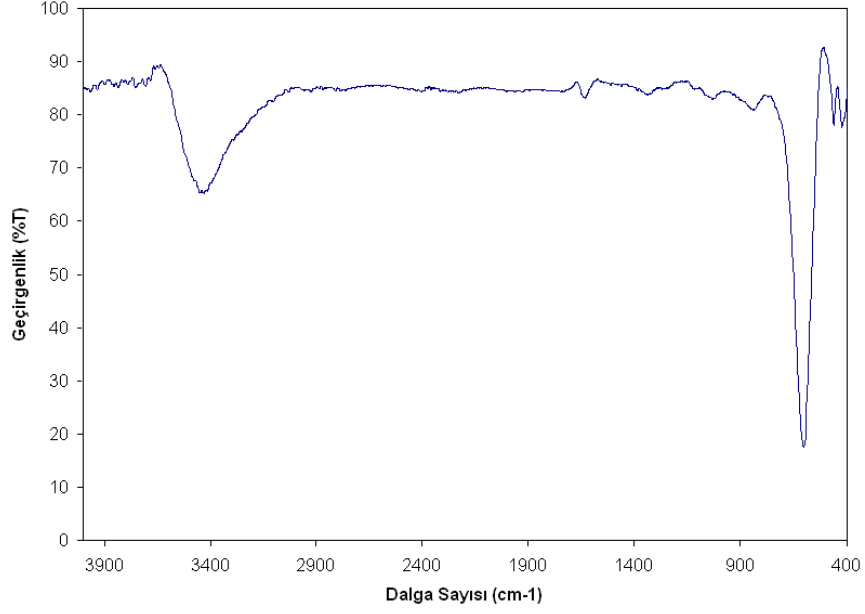


Şekil 4.60. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin dönüşümlü voltamogramları.

## 4.5. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerler

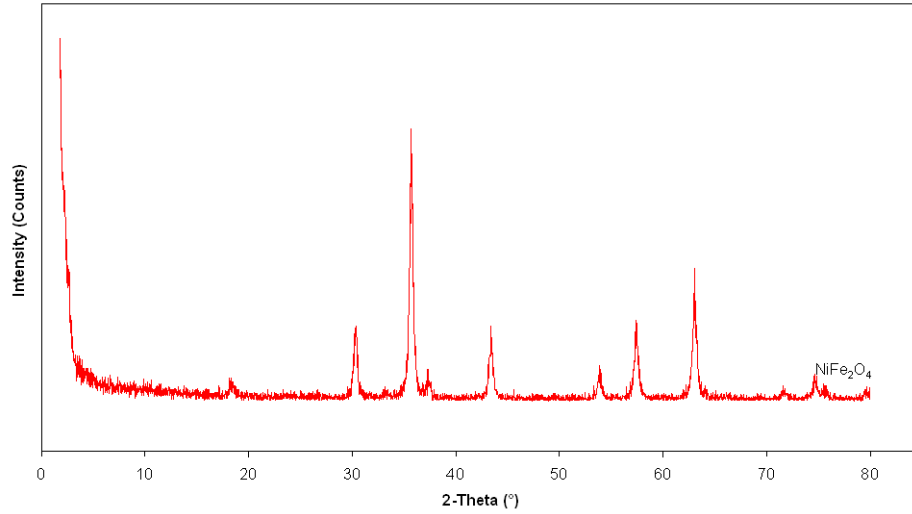
### 4.5.1. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık yapısının karakterizasyonu

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları benzer şekilde öncelikle amino işlevsel daha sonra da terpiridin işlevsel olarak sentezlenmiştir. Öncelikle IR spektrumu ile analizlenmiştir. Bu spektrumda 3000-3450 cm<sup>-1</sup> de geniş bir yüzey OH piki bulunmaktadır. Ayrıca 850 cm<sup>-1</sup> de metal-O-metal gerilim titreşimlerini görmekteyiz. Çok keskin ve şiddetli bir pik olarak 676cm<sup>-1</sup> de Ni-O-Fe pikini görmekteyiz. 576 cm<sup>-1</sup> de Fe-O ve 456 cm<sup>-1</sup> de Ni-O piki yapısında spinal parçacıkları görmekteyiz. Yapıya ait X-ray spektrumunda oldukça saf ve temiz bir spinal ferrit yapısı görülmektedir. Bu yapıda 190°da (1 1 1), 300°da (2 2 0), 35,20°da (3 1 1), 430°da (4 0 0), 550°da (4 2 2), 580°da (5 1 1) ve 630°da (4 4 0) piklerini net bir şekilde görmekteyiz. Bu X-ray spektrumu yapının NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısında olduğunu bize göstermektedir. SEM analizleri örneklerin yapısal ve morfolojik yapılarının aydınlatılmasında kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre yaklaşık olarak 30 nm boyutunda ve dar dağılımlı bir yapı elde edilmiştir.

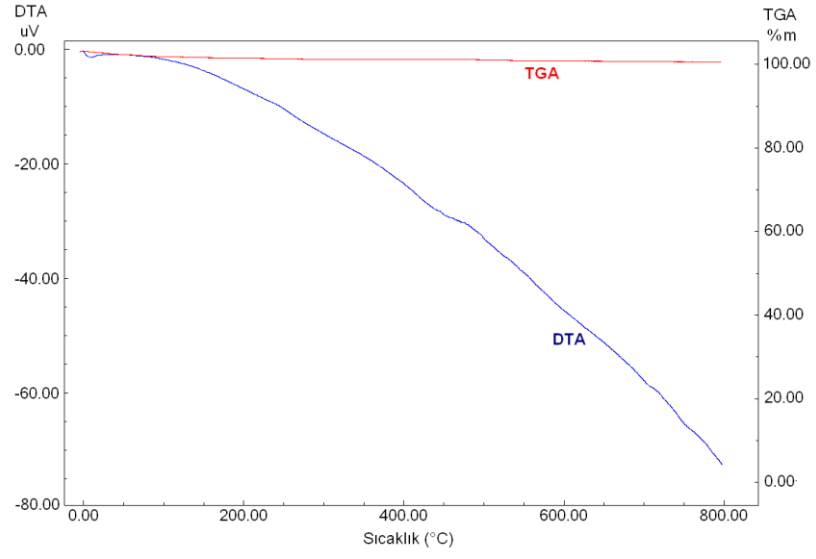


Şekil 4.61. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığına ait FTIR spektrumu.

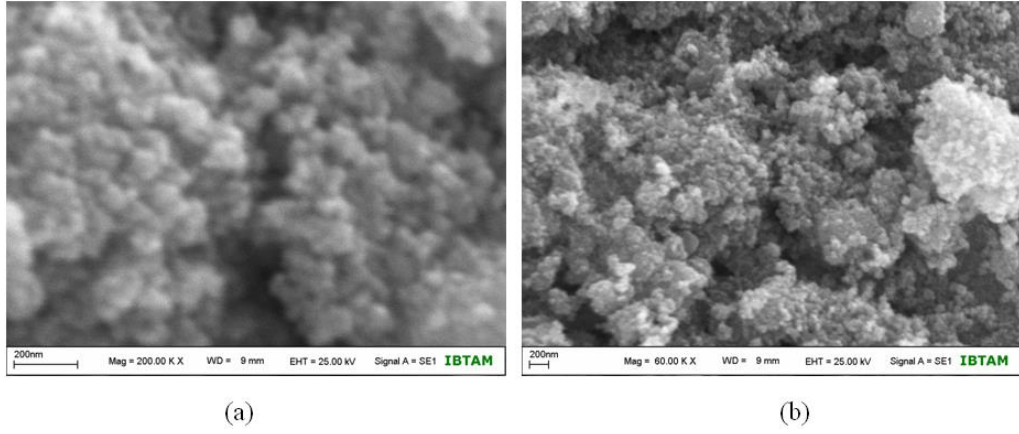
EDX spektrumunda ise Fe, O ve Ni'ye ait değerler net bir şekilde görülmektedir. Fe için 6.398; 0,705, Ni için 0,851; 7,471 ve O için 0,520 keV'da ferrit yapısına ait pikler görülmektedir.



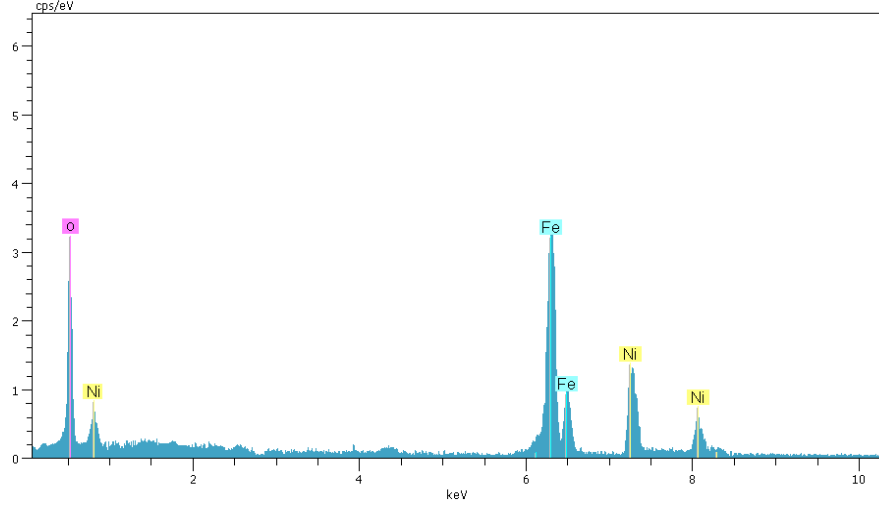
Şekil 4.62. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığına ait X-ray spektrumu.



Şekil 4.63. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığına ait DTA ve TGA termogramları.

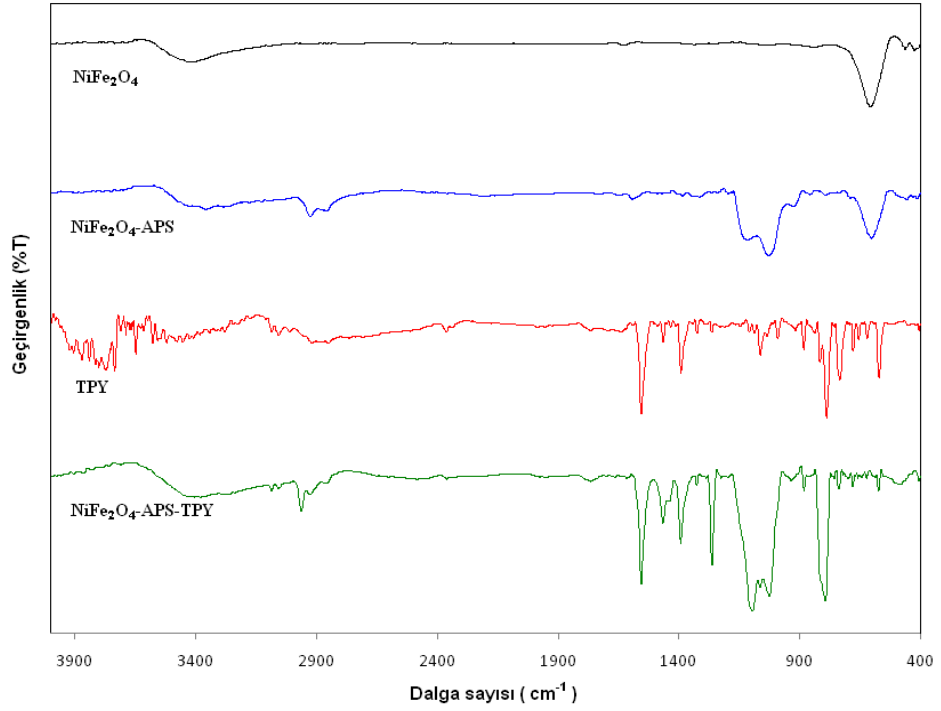


Şekil 4.64. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.65. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığına ait EDX spektrumları.

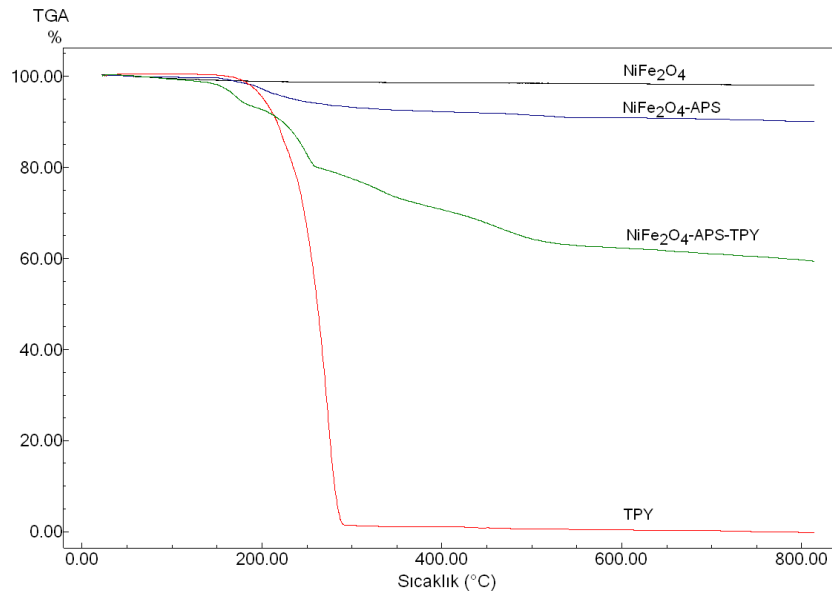
#### 4.5.2. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Yapısal Karakterizasyonu



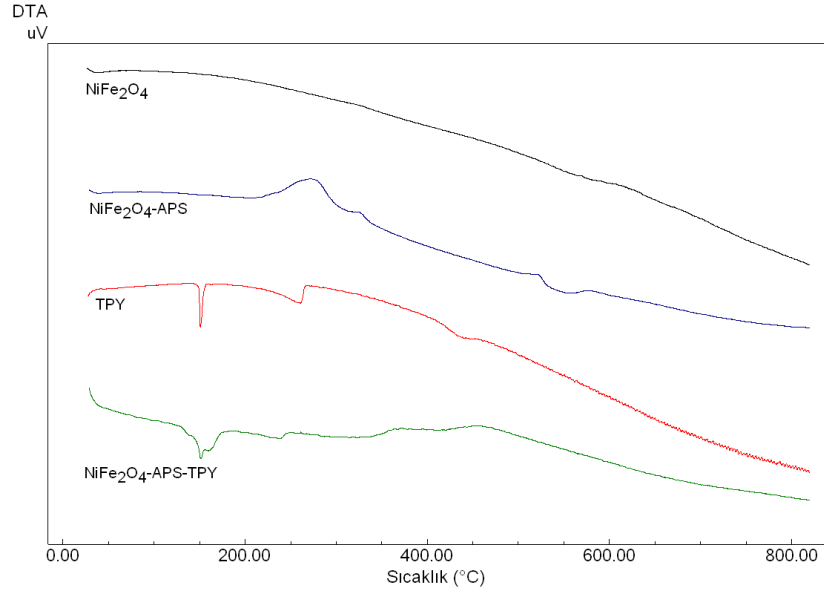
Şekil 4.66. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, APS-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, terpiridin ve terpiridin modifiye NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapılarına ait FTIR spektrumları.

Amino ve terpiridin işlevsel yapılarının ispatında IR spektroskopi tekniği kullanıldı. Bu spektrumlarda amino yapısına ait olarak alifatik C-H gerilme titreşimlerini yaklaşık  $2500\text{ cm}^{-1}$  de üçlü bir pik olarak görüyoruz. Bu pik düşük bir şiddette bir pik olarak görülmektedir. Terpiridin yapısında ise terpiridin halkasından kaynaklı olarak  $1609, 1558, 1520$  ve  $1440\text{ cm}^{-1}$  de pikler görülmektedir. Ayrıca yine bu termogramda Ni-O, Fe-O pikleride  $676, 552$  ve  $450\text{ cm}^{-1}$  de bulunmaktadır. Her iki ünİteye ait grupların bulunması istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir.

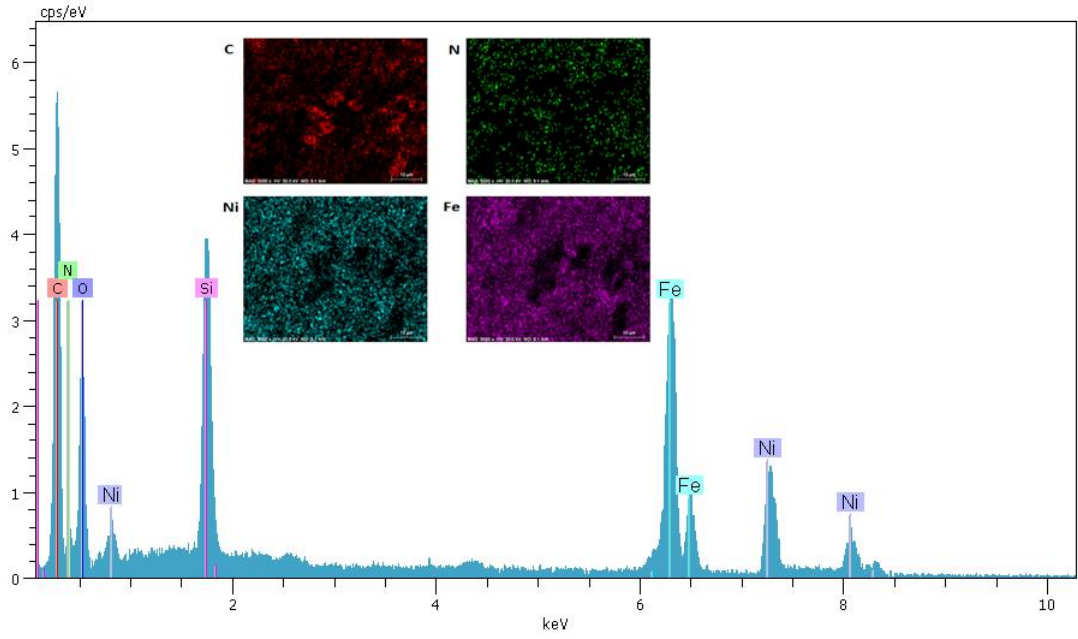
Nanoparçacık yüzeyinde organik grupların varlığından kaynaklı olarak  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -APS yapısının TGA termogramında %8,2'lik bir kütle kaybı görülmüştür.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -APS-terpiridin yapısında ise bu kütle kaybı olduğundan geniş gelmektedir. Bu da işlevsel terpiridin gruplarından gelmektedir. DTA termogramında bu ilgili kütle kaybı sıcaklık aralığında ekzotermik bantlar görülmektedir. Bu kütle kaybı değerlerinin organik grupların oksidatif bozulmadan kaynaklandığını ispatlamaktadır. Çalışma kapsamında elde edilen SEM ve EDX spektrumları incelendiğinde özellikle EDX spektrumlarında organik gruplardan kaynaklı C ve N piklerini görmekteyiz. Karbona ait olarak 0,277 ve azot kaynaklı olarak 0,392'de K- $\alpha$  piklerini görmekteyiz.



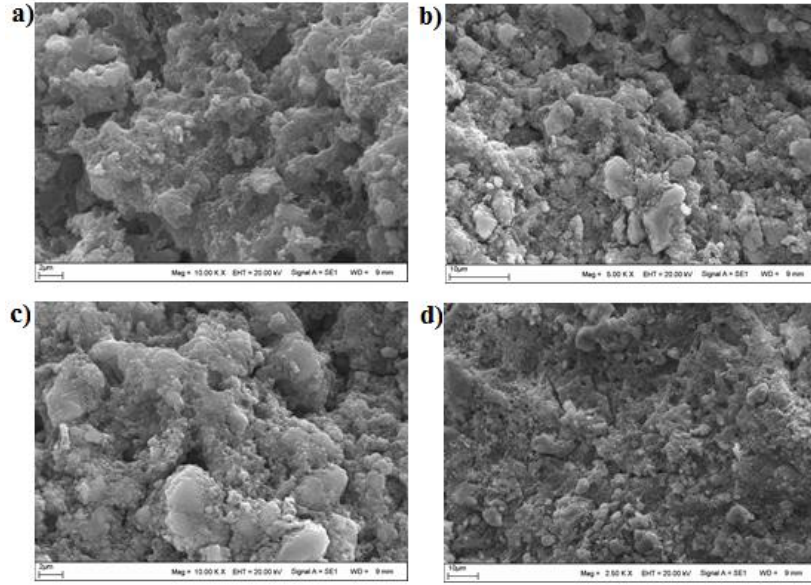
Şekil 4.67.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , APS- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , terpiridin ve terpiridin modifiye  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait TGA termogramları.



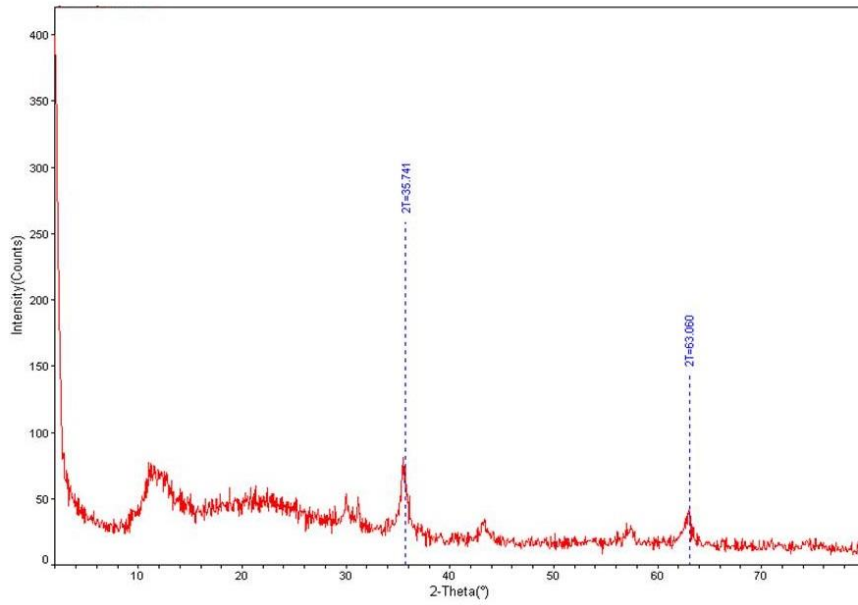
Şekil 4.68. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, APS-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, terpiridin ve terpiridin modifiye NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapılarına ait DTA termogramları.



Şekil 4.69 Terpiridin modifiye NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapılarına ait EDX spektrum ve EDX haritalama görüntüleri.



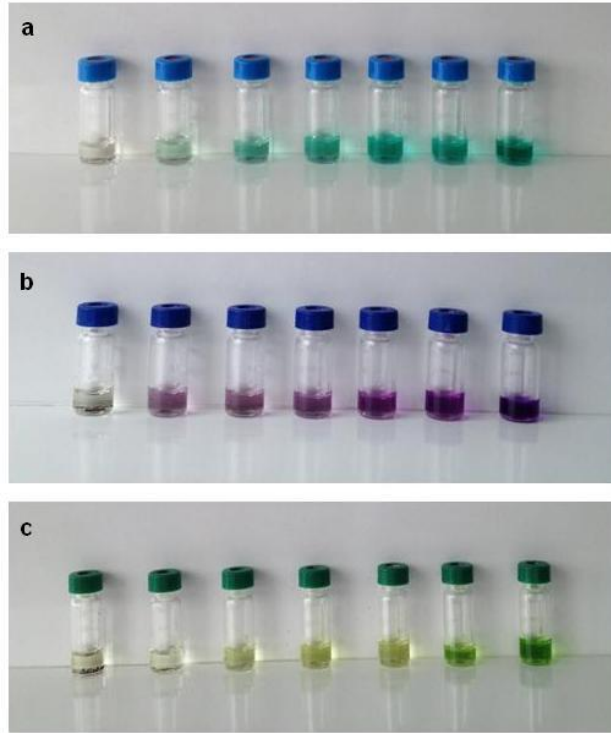
Şekil 4.70. Terpiridin modifiye  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait SEM görüntüleri.



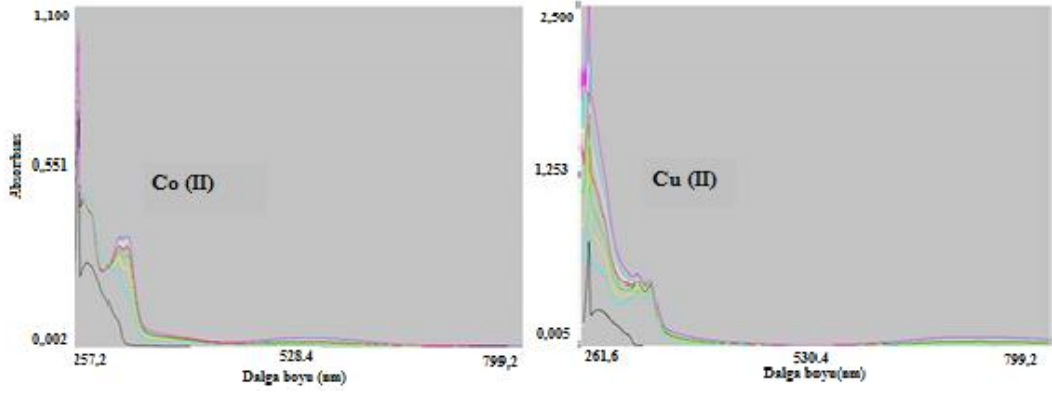
Şekil 4.71. Terpiridin modifiye  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  yapılarına ait XRD spektrumu.

#### 4.5.3. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Temelli Metalo-Supramoleküler Polimerlerin Uyarı-Cevap Özelliklerinin incelenmesi

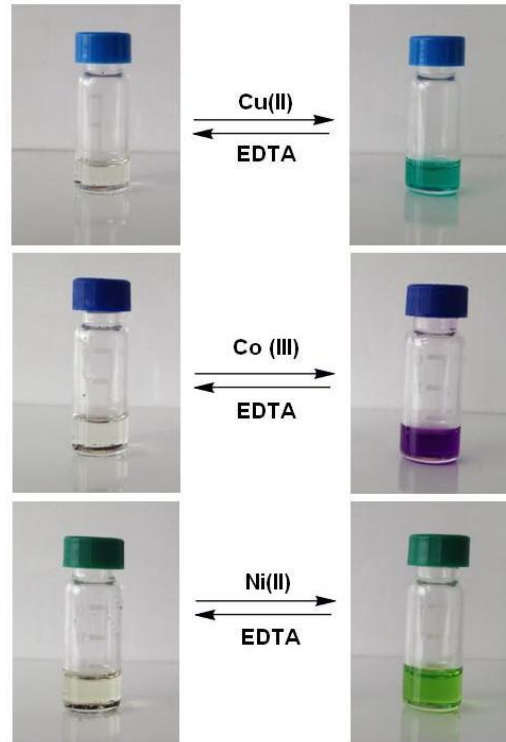
Uyarı-cevap özelliklerinin analizinde NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> temelli yapılara ait olarak artan Cu, Co, Ni derişimlerinde supramoleküler yapıların resimleri Şekil 4.72’de verilmiştir. derişim arttıkça yapının renk kontrastı artmaktadır. Bu durum UV spektrumu ile de incelenmiştir. Metal koordinasyonuna bağlı olarak her 3 yapıda da d-p geçişleri şiddetlenmektedir. Bu şekilde hazırlanmış metal koordinasyon yapısında supramoleküler yapıya eğer EDTA gibi bir ligant eklenirse metal iyonları bu ligant tarafından tutulacağı için koordinasyon dağılacaktır. Bu durum Şekil 4.74’deki fotoğraflarda gösterilmiştir. Ancak söz konusu değişim geri dönüşümlü bir değişimdir ve tekrar serbest iyon eklendiğinde koordinasyon kurulur bu geri dönüşüm özelliği Şekil 4.75’deki dönüşümlü voltamogram sonuçlarıyla da ispatlanmıştır.



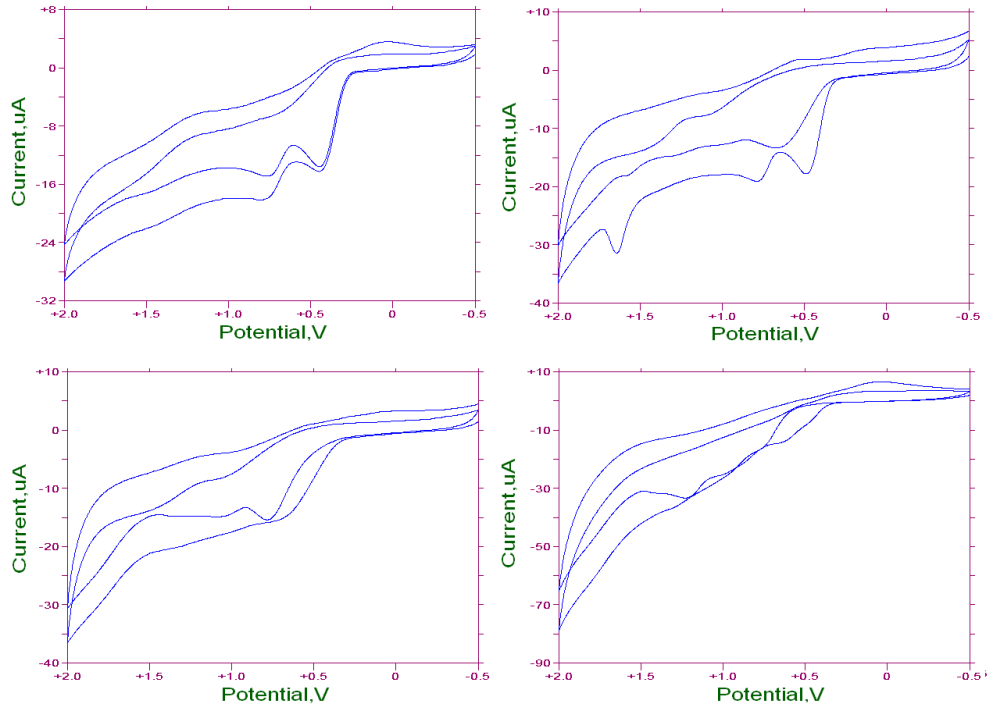
Şekil 4.72. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde kimyasal uyarım görüntüleri.



Şekil 4.73.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  temelli metalo-supramoleküler polimerlerin farklı metal derişimlerinde UV spektrum sonuçları.



Şekil 4.74.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  temelli metalo-supramoleküler polimerlerin kimyasal uyarım uyarı cevap özelliği.



Şekil 4.75. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> temelli metalo-supramoleküler polimerlerin dönüşümlü voltamogramları.

## 5. SONUÇLAR

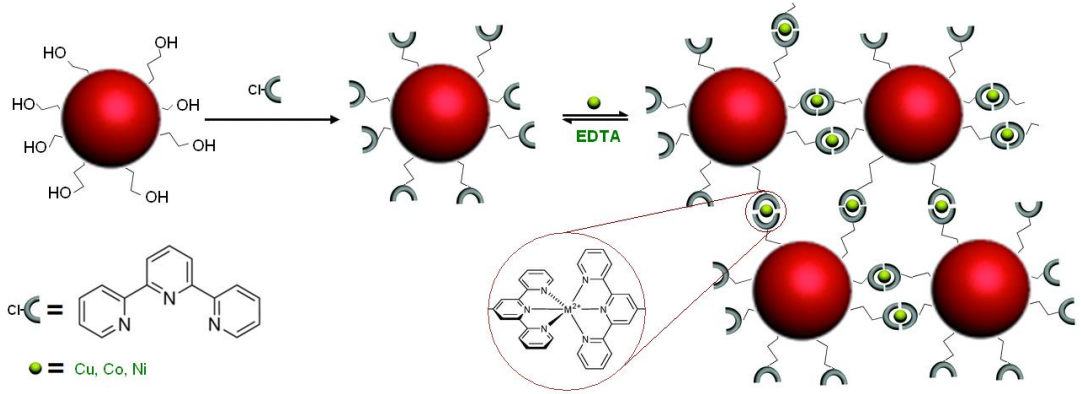
Doğa bize uyarılara duyarlı veya akıllı malzemelerle ilgili birçok örnek sunmaktadır. Örneğin; *Mimosa pudica* bitkisinin yapraklarına dokunulduğunda ya da herhangi bir cismin temasında yapraklarını kapatarak tepki veriyor (Bunu basınç dengesini değiştirerek yapıyor). *Codoriocolyx mororious* bitkisinin yağrakları ve *Ayçiçeği (Günebakan)* bitkisi yönlerini güneşe doğru çevirirler ve bukalemunlar kendi ortamlarına göre renk değiştirebilirler. Bunların en temel düzeylerinde, canlı sistemlerde en önemli maddelerin çoğu çevredeki koşullara göre değişen davranışları ve yapıları ile makromoleküllerdir. Böyle organizmaların işlevlerini taklit ederek bilim adamları gelecek vadeden ve bilim için büyük bir öneme sahip olan uyarı-cevap polimerlerini (akıllı polimerler) sentezlemek için büyük çaba göstermişlerdir.

Bir polimerin ya da genel bir tanımla bir malzemenin akıllı olması demek; sıcaklık, nem, pH, ışık, yoğunluk, elektriksel alan veya manyetik alan gibi ortam değişikliklerine renk veya şeffaflığını değiştirerek, iletken hale gelerek, su geçirgen hale gelerek ya da şekil değiştirerek yanıt vermesi demektir. Bu değişiklikleri küçük ortam farklılıkları ile gerçekleştirebilmekte ve bu sayede oldukça aktif olarak kullanılabilmesine imkân sağlamaktadır. Çok farklı ortam değişikliklerine çok farklı yanıtlar alabildiğimizden akıllı malzemeler (uyarı-cevap polimerleri) çok büyük bir çalışma alanı demek oluyor. Birçok malzeme; inorganikten organiğe, moleküler seviyeden makroskopik seviyeye, doğal malzemedan sentetik malzemeye uyarı-cevap özelliği sergileyebilirler. Polimerlerin sayısız özelliği yaklaşık 50 yılı aşkındır birçok uygulama alanında malzeme üretiminde kullanılırken polimerlerin uyarı-cevap özellikleri sadece son yıllarda tanınmaya başlandı. Bu tip polimerlerin malzeme mühendisliğinden tıpa kadar, akıllı filmler, elektro-optik cihazlar, mikro-akışkan cihazlar, ilaç salınım sistemleri gibi birçok alanda potansiyel uygulamaya sahiptirler.

Bu çalışma kapsamında da özellikle kimyasal dış uyarıcılar ve elektrokimyasal etkilere cevap verebilecek supramoleküler akıllı polimerik yapılar sentezlenmiştir. Bu çalışmanın literatürde bulunan benzerlerinden farklı yanı ise organik-inorganik hibrit moleküler yapıda olmaları ve günümüz teknolojisinde önemli bir yeri bulunan nanoparçacıkları taşımalarıdır. Bu sayede her türden nanoparçacık uygulamalarında bu parçacıklara belirli bir fonksiyonlitate ve işlevsellik kazandırılmıştır. Özellikle kontrollü ilaç taşınımı, teranosik ve hipertermia gibi

kanser tedavileri gibi pek çok medikal uygulamada tercih edilen nanoparçacıklarda en sık görülen problemlerin başında kümelenme ve yüzey aktivitelerinin yüksek olması nedeni ile istenilmeyen hücre ve yüzeylere bağlanma gelmektedir. Diğer bir önemli uygulama sorunu ise bu parçacıkların düşük çözünürlükte olup vücut sıvılarında uygulama sırasında hedefe yönlendirilmeleri oldukça zordur.

Polimer içeren duyarlı sistemlerin altında yatan strateji, dış bir uyarıcının neden olduğu şiddetli bir fizikokimyasal değişikliktir. Makromoleküler seviyede polimer zincirleri hidrofobik-hidrofilik dengedeki değişiklikler, konformasyon, çözünürlük, bozunma ve bağ kırılmasını içeren birçok farklı yolda değiştirebilir ve bunlar kendiliğinden düzenlenen yapılara, belirlenebilir davranış değişikliklerine neden olur. Duyarlı kısımların ya da işlevsel grupların konumu değiştirilebilir olan birçok tasarım mümkündür. Bu konular; polimer bloklarından bir tanesine yan zincir bağlanması, zincir uç grup veya bloklar arası bağlantıyı içerir; ama bunlarla sınırlı değildir. Cevap ya da duyarlılık geri dönüşümlü olsun ya da olmasın kullanılan stratejiye bağlıdır.



Şekil 5.1. Nanoparçacık temelli metalo-supramoleküler yapıların genel sentez şeması.

Nano boyutta malzemelerin sentez yöntemi malzemelerin yapısal ve manyetik özellikleri ile ilgili en etkili parametrelerden bir tanesidir. Özellikle spinal ferritlerin sentezinde hidrotermal, birlikte çökme, sprey piroliz gibi teknikler malzemelerin boyutlarını etkilemektedir. Uygun boyutta parçacıkların hazırlanması bu tez kapsamında oldukça önemli bir aşamadır. Nanoparçacık boyutu büyürse uyarı-cevap özelliği sırasında çökme meydana gelir. Bu da önemli bir problemdir. Nanoparçacık boyutunu küçük tutmak için çalışma kapsamında kontrollü bir birlikte

Çökelme tekniği kullanılmaktadır. Teflon reaktör içerisinde kontrollü bir hidrotermal sentez yöntemiyle nanoparçacık sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlenen parçacıkların dış yüzeyini APS ile amino işlevsel bir yapı oluşturulmuştur. Elde edilen yapıdan faydalanılarak literatürde örnekleri bulunmayan terpiridin işlevsel nanoparçacıklar elde edilmiş ve farklı metal iyonları ile (Co(II), Ni(II), Cu(II)) metalo-supramoleküler polimerler sentezlenmiştir. Bu yapılar sayesinde nanoparçacık yapılarına uyarı-cevap özelliği kazandırılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Kumara, A., Srivastavaa, A., Galaevb I. Y., Mattiassonb, B. (2007). Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. *Progress in Polymer Science*. **32**, 1205–1237.
- [2] Ipsita, R. and Gupta, M. N. (2003). Smart Polymeric Materials: Review Emerging Biochemical Application. *Chemistry & Biology*. **10**, 1161–1171.
- [3] Honey, P. J., Rijo, J., Anju, A., Anoop K.R. (2014). Smart polymers for the controlled delivery of drugs – a concise overview. *Acta Pharmaceutica Sinica*. **4**, 120-127.
- [4] Kumpfer, J. R., Jihzu, J. and Rowan, S. J. (2010). Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers. *J. Mater. Chem.* **20**, 145–151.
- [5] Yerushalmi, R., Scherz, A., Boom, M. E. and Kraatz H. B. (2005). Stimuli responsive materials: new avenues toward smart organic devices. *J. Mater. Chem.* **15**, 4480–4487.
- [6] Beck, J. B. and Rowan, S.J. (2003). Multistimuli, multiresponsive metallo-supramolecular polymers. *Journal of the American Chemical Society*. **125**, 13922–13923.
- [7] Ma, X., Sun, R., Li W. and Tian, H. ( 2011). Novel electrochemical and pH stimulus-responsive supramolecular polymer with disparate pseudorotaxanes as relevant unimers. *Polym. Chem.* **2**, 1068.
- [8] Liu, F. and Urban, M. W. (2010). Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. *Progress in Polymer Science*. **35**, 3–23.
- [9] Steed, J. W., Atwood, J. L. (2001). Supramolecular Chemistry. *Applied Organometallic Chemistry*. **15**, 236.
- [10] Jackson, C., Beyer, F. L., Price, S. C., Rinderspacher, B. C. and Lambeth, R. H. (2013). Role of Metal–Ligand Bond Strength and Phase Separation on the Mechanical Properties of Metallopolymer Films. *Macromolecules*. **46**, 5416–5422.

- [11] Lehn, J-M. (2002). Supramolecular polymer chemistry—scope and perspectives. *Poly. Inter.* **5**, 1825 -839.
- [12] Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Meijer, E. W., Sijbesma, R. P. (2001) . Supramolecular Polymers. *Chem. Rev.* **101**, 4071-4098.
- [13] Fyfe, M. C. T. and Stoddart, J. F. (1997). Synthetic Supramolecular Chemistry. *American Chemical Society.* **30**,393–401.
- [14] Ma, X. and Tian, H. (2014). Stimuli-Responsive Supramolecular Polymers in Aqueous Solution. *American Chemical Society.* **47**, 1971–1981.
- [15] Lehn, J. M. (2007). From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 151-160.
- [16] Roy, D., Cambre, J. N. and Sumerlin, B. S. (2010). Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Progress in Polymer Science.* **35**, 278–301.
- [17] Ito, Y., Casolaro, M. and Imanishi, Y. (1989). An insulin-releasing system that is responsive to glucose. *J Control Release.* **10**, 195–203.
- [18] Chen, Y., Pang, X.H. and Dong, C.M. (2010). Dual Stimuli-Responsive Supramolecular PolypeptideBased Hydrogel and Reverse Micellar Hydrogel Mediated by Host–Guest Chemistry. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 579–586.
- [19] Ding, Y., Wang, P., Tian, Y., Tian, Y. and Wang,F. (2013). Formation of stimuli-responsive supramolecular polymeric assemblies via orthogonal metal–ligand and host–guest interactions. *Chem. Commun.* **49**, 5951.
- [20] Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F. and Lehn, J.M. (1997). Book Review: Comprehensive Supramolecular Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English.* **36**, 530-531.
- [21] Kuad , P., Miyawaki , A., Takashima, Y. and Harada, A. (2007). External Stimulus-Responsive Supramolecular Structures Formed by a Stilbene Cyclodextrin Dimer. *American Chemical Society.* **29**, 12630–12631.
- [22] Van Vegel, Verboom, F. C. J. M. W. and Reinhoudt, D. N. (1994). Metallomacrocycles: Supramolecular Chemistry with Hard and Soft Metal Cations in Action. *Chem. Rev.* **94**, 279–299.

- [23] Hofmeier, H., El-ghayoury, A., Schenning, A.P.H.J., Schubert, U.S. (2004). New supramolecular polymers containing both terpyridine metal complexes and quadruple hydrogen bonding units. *Chem. Commun.* **3**, 318-319.
- [24] Biradha, K., Ramanan, A. and Vittal, J. J. (2009). Coordination Polymers Versus Metal–Organic Frameworks. *American Chemical Society*. **9**, 2969–2970.
- [25] Dalgarno, S. J., Power, N. P. and Atwood, J. L. (2008). Metallo-supramolecular capsules. *Coordination Chemistry Reviews*. **252**, 825–841.
- [26] Glasson, C. R., Lindoy, K. L. F. and Meehan, G. V. (2008). Recent developments in the d-block metallo-supramolecular chemistry of polypyridyls, *Coordination Chemistry Reviews*. **252**, 940–963.
- [27] Schubert, U. S., Eschbaumer, C., Hien, O. and Andres, P. R. (2001). 4'-Functionalized 2,2':6',2''-terpyridines as building blocks for supramolecular chemistry and nanoscience. *Tetrahedron Letters*. **42**, 4705-4707.
- [28] Fabbrizzi, L. and Poggi, A. (1995). Sensors and switches from supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **24**, 197-202.
- [29] Araki, K., Takasawa, R. and Yoshikawa, I. (2001). Design fabrication, and properties of macroscale supramolecular fibers consisted of fully hydrogen bonded pseudo-polymer chains. *Chem. Commun.* **21**, 1826–1827.
- [30] Hofmeier, H., Pahnke, J., Weidl, C. H. and Schubert, U. S. (2004). Combined Biotin-Terpyridine Systems: A New Versatile Bridge between Biology, Polymer Science and Metallo-supramolecular Chemistry. *American Chemical Society*. **5**, 2055-2064.
- [31] Dobraza, R. and Würthner, F. (2005). Metallo-supramolecular Approach toward Functional Coordination Polymers. *Published online in Wiley InterScience*. **43**, 4981-4995.
- [32] Zhang, Z., Luo, Y., Chen, J., Dong, S., Yu, Y., Ma, Z. and Huang, F. (2011). Formation of Linear Supramolecular Polymers That is Driven by C-H $\cdots$  $\pi$  Interactions in Solution and in the Solid State. *Angewandte Chemie*. **123**, 1433-1437.
- [33] Dong, S., Luo, Y., Yan, X., Zheng, B., Ding, X., Yu, Y., Ma, Z., Zhao, Q. and Huang, F. (2011). A Dual-Responsive Supramolecular Polymer Gel Formed

by Crown Ether Based Molecular Recognition. *Angewandte Chemie*. **123**, 1945-1949.

- [34] Suarez, M., Lehn, J. M., Zimmerman, S. C., Skoulios, A. And Heinrich, B. (1998). Supramolecular Liquid Crystals. Self-Assembly of a Trimeric Supramolecular Disk and Its Self-Organization into a Columnar Discotic Mesophase. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9526–9532.
- [35] Beck, J. M., Ineman, J. And Rowan, S. J. (2005). Metal/Ligand-Induced Formation of Metallo-Supramolecular Polymers. *American Chemical Society*. **5**, 5060–5068.
- [36] Robin, A. Y. and Fromm, K. M. (2006). Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews*. **250**, 2127–2157.
- [37] Schmatloch, S. and Schubert, U.S. (2003). Engineering with metallo-supramolecular polymers: Linear coordination polymers and Networks. *Mac. Symp., 4th Int. Symp. on Polyconden.* **199**, 483-497.
- [38] Gohy, J. F., Lohmeijer, B. G. G., Varshney, S. K., Decamps, B., Leroy, E., . Boileau, S. and Schubert, U. S. (2002). Stimuli-Responsive Aqueous Micelles from an ABC Metallo-Supramolecular Triblock Copolymer. *American Chemical Society*. **35**, 9748–9755.
- [39] Hofmeier, H., Schmatloch, S., Wouters, D., Schubert, U. S. (2003). Linear Terpyridine-Ruthenium(II) Poly(ethylene glycol) Coordination Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 2197–2203.
- [40] Qi, Z. and Schalley, C. A. (2014). Exploring Macrocycles in Functional Supramolecular Gels: From Stimuli Responsiveness to Systems Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **47**, 2222–2233.
- [41] Würthner, F., Chen, Z., Hoeben, F. J. M., Osswald, P., You, C. C., Jonkheijm, P., van Herrikhuyzen, J., Meijer, E. W., Beckers, E. H. A., Meskers, S. C. J., Janssen, R. A. J., Supramolecular p-n-Heterojunctions by Co-Self-Organization of Oligo(p-Phenylene Vinylene) and Perylene Bisimide Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10611–10618.
- [42] Schubert, U.S., Schmatloch, S. and Precup, A. A. (2002). Access to supramolecular polymers: Large scale synthesis of 4'-chloro-2,2': 6',2''-terpyridine and an application to poly(propylene oxide) telechelics. *Design. Mon. and Poly.* **5**, 211-221.

- [43] Szczerba, W., Schott, M., Rieseemeier, H., Thünemann, A. F. and Kurth, D. G. (2014). Thermally induced structural rearrangement of the Fe(II) coordination geometry in metallo-supramolecular polyelectrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19694-19701.
- [44] Dobrawa, R. and Würthner, F. (2005). Metallo-supramolecular approach toward functional coordination polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* **43**, 4981–4995.
- [45] Iyer, P. K., Beck, J. B. and Rowan, S. J. (2005). Synthesis and optical properties of metallo-supramolecular polymers. *Chem. Comm.* **21**, 319–321.
- [46] Abd-El-Aziz, A. S., Agatemor, C. And Etkin, N. (2014). Sandwich Complex-Containing Macromolecules: Property Tunability Through Versatile Synthesis. *Macromolecular Rapid Communications.* **35**, 513-559.
- [47] Yan, X., Wang, F., Zheng, B. and Huang, F. (2012). Stimuli-responsive Supramolecular Polymeric Materials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6042-6065
- [48] Gillies, E. R., Jonsson, T. B. and Frechet, J. M. J. (2004). Stimuli-Responsive Supramolecular Assemblies of Linear-Dendritic Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11936–11943.
- [49] Liu, J., Chen, G., Guo, M. And Jiang, M. (2010). Dual Stimuli-Responsive Supramolecular Hydrogel Based on Hybrid Inclusion Complex (HIC). *American Chemical Society.* **43**, 8086–8093.
- [50] Brassinne, J., Fustin, C. A. and Gohy, J. F. (2013). Polymer Gels Constructed Through Metal–Ligand Coordination. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **23**, 24–40.
- [51] Bharatiya, B., Fustinand, C. A. and Gohy, J. F. (2012). Supramolecular Aqueous Gels Based on Terpyridine-Modified Pluronics. *Macromolecular Chemistry and Physics.* **21**, 2253-2260.
- [52] Gil, E.S. and Hudson, S.M. (2004). Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Prog Polym Sci.* **29**, 1173–222.
- [53] Li, Z.Y., Zhang, Y., Zhang, C.W., Chen, L.J., Wang, C., Tan, H., Yu, Y., Li, X. and Yang, H. B. (2014). Cross-Linked Supramolecular Polymer Gels Constructed from Discrete Multi-pillar[5]arene Metallacycles and Their Multiple Stimuli-Responsive Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8577–8589.

- [54] Zeng, F., Han, Y., Yan, Z. C., Liu, C. Y. and Chen, C. F. (2013). Supramolecular polymer gel with multi stimuli responsive, self-healing and erasable properties generated by host–guest interactions. *Polymer*. **54**, 6929–6935.
- [55] Weng, W., Beck, J. B., Jamieson, A. M. and Rowan, S. J. (2006). Understanding the Mechanism of Gelation and Stimuli-Responsive Nature of a Class of Metallo-Supramolecular Gels. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11663–11672.
- [56] Sangeetha, N. M. and Maitra, U. (2005). Supramolecular gels: Functions and uses. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 821–836.
- [57] Shunmugam, R., Gabriel, G. J., Aamer K. A. and Tew, G. N. (2010). Metal-ligand containing polymers: Terpyridine as the supramolecular unit. *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 784–793.
- [58] Schubert, U. S. and Eschbaumer, C. (2002). Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes: Towards Metallosupramolecular Polymers. *Angew. Chem. Int.* **41**, 2892 – 2926.
- [59] Chiper, M., Hoogenboom, R. and Schubert, U. S. (2010). New terpyridine macroligands as potential synthons for supramolecular assemblies. *European Polymer Journal*. **46**, 260–269.
- [60] Wild, A., Winter, A., Schlutterand, F. and Schubert, U. S. (2011). Advances in the field of  $\pi$ -conjugated 2,2':6',2''-terpyridines. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1459–1511.
- [61] Hong, M. (2007). Inorganic–Organic Hybrid Coordination Polymers: A New Frontier for Materials Research. *Crystal Growth & Design*. **1**, 10–14.
- [62] Ana, B. D., Ramon, M.M., Félix, S., Katrin, H. and Knut, R. (2006). The Supramolecular Chemistry of Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chem. Int. Edu.* **45**, 5924–5948.
- [63] Lerouge, F., Cerveau, G. and Corriu, R. J. P. (2006). Supramolecular self-organization in non-crystalline hybrid organic–inorganic nanomaterials induced by van der Waals interactions. *New J. Chem.* **30**, 1364–1376.
- [64] Mura, M., Silly, F., Burlakov, V., Castell, M. R., Briggs, G. A. D. and Kantorovich, L. N. (2012). Formation Mechanism for a Hybrid

Supramolecular Network Involving Cooperative Interactions. *Phys. Rev. Lett.* **108**.

- [65] Hong, M. (2007). Inorganic–Organic Hybrid Coordination Polymers: A New Frontier for Materials Research. *Crystal Growth & Design.* **7**, 10-14.
- [66] Burnworth, M., Knapton, D., Rowan, S. J. and Weder, C. (2007). Metallo-Supramolecular Polymerization: A Route to Easy-to-Process Organic/Inorganic Hybrid Materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Material.* **17**, 1443-1574
- [67] Gündüz, T. (2001). İnrümentanaliz, *Gazi Kitabevi*, Ankara.
- [68] Erdik, E. (1993). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara.
- [69] Kim, D.W., Kang, Y., Jin, M.Y., Seok, S., Won, J.C., Lee, C., Yi, J., Kim, J., Kang, J. and Shin, J.S. (2004). Porous Polyimide Films Prepared by Thermolysis of Porogens with Hyperbranched Structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **1**, 1711–1718
- [70] Pfister, D.P., Xia Y. and Larock, R.C. (2011). Recent Advances in Vegetable Oil–based Polyurethanes. *Chem Sus Chem.* **4**, 703–17.
- [71] Pope, M.I. and Judd, M.D. (1980). Differential Thermal Analysis. *Heyden-Son Ltd.* Great Britain.
- [72] Yıldız, A., Genç, Ö. Ve Bektaş, S. (2007). Enstrümantal Analiz Yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara.
- [73] Dodd, J.W., Tonge, K.H. and Currell, B.R. (1987). Thermal Methods. *John Willey and Sons.* Great Britain. 337-338.
- [74] Keattch, C.J. and Dollimore, D. (1975). An Introduction To Thermogravimetriy 2nd Ed. *Whitefriars Press Ltd. U.K.* 102-103.
- [75] Oatley, C.W., Nixon, W.C. and Pease, R.F.W. (1965). Scanning electron microscopy. *Adv Electronics Electron Phys.* **21**, 181–247.
- [76] Goldstein, G. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C, Fiori, C. and Lifshin, E. (1981). Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. *Plenum*

*Press.* New York.

- [77] Gay, D., Hoa, S.V. and Tsai, S.W. (2003). *Composite Materials, CRC pres.* Florida.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** İmren Özcan

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Doğanşehir/1988

**Adres:** İnönü Üniversitesi, Kimya Bölümü 44280, Malatya

**E-Posta:** imrenozcan@gmail.com

**Lisans:** İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2007-2011)

**Yüksek Lisans (Varsa):** İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü (2012-2015)

### PROJE VE STAJLAR

1. “İşlevsel morfolojik yapılara sahip ZnO yapılarının sentezi ve morfolojik yapılarının belirlenmesi”, Yürütücü, TÜBİTAK 2209, 2011.
2. TÜBİTAK/ATAL da stajyerlik, 2010.
3. Supramoleküler Ağ Yapılı Hibrit Polimerlerin Farklı Nanopartiller Kullanılarak Sentezi ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi, Araştırmacı, **BAB**, 2012-2013

### SEMİNERLER:

1. “Akıllı Polimerler Ve Uygulama Alanları” Başlıklı Yüksek Lians Semineri, 2013, Malatya.

### KATILDIĞI SEMİNERLER, EĞİTİMLER VE ÇALIŞTAYLAR:

1. AFM eğitim Sertifikası, Kasım 2014, Malatya.
2. “Advanced Technologies on Health Sciences” Certificate of Attendance, September 15-16 2014, Ankara.

3. "V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi", Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, 1-4 Eylül 2014, Tokat.
4. International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation (NanoNG), Fırat Üniversitesi, 20-22 Ağustos 2014, Elazığ.
5. "10th Nanoscience and Nanotechnology Conference" Certificate of Attendance, 17-21 June 2014, İstanbul.
6. "DSC-60, TGA-50 ve DTA-50" Kullanıcı Eğitimi, İnönü Üniversitesi, 16 Nisan 2014, Malatya.
7. "SEM-Agilent Kromatografi ve Spektroskopi Çözümleri" Semineri, Fırat Üniversitesi, 9 Nisan 2014, Elazığ.
8. Polymer Rheology and Viscosimetry Techniques, 4-5 Haziran 2013, İstanbul.
9. HPLC Tekniği ve Uygulamaları Kursu, 27-31 Mayıs 2013, Malatya.
10. Spectroscopy Techniques (UV, FTIR, NMR), 9-11 Mayıs 2013, Malatya.
11. Contact Angle System, 10-11 Nisan 2013, Malatya.
12. "Olağanüstü Bir Öğrenme Kapasitesi Ve Biricik Yetenekleri ile Her Çocuk Keşfedilmeyi Beklemektedir" Konulu Yaz Kampı Teşekkür Belgesi, İnönü Çocuk Üniversitesi-TÜBİTAK İşbirliği, 26 Haziran-6 Temmuz 2012, Malatya.
13. "Olağanüstü Bir Öğrenme Kapasitesi Ve Biricik Yetenekleri ile Her Çocuk Keşfedilmeyi Beklemektedir" Konulu Kış Kampı Teşekkür Belgesi, İnönü Çocuk Üniversitesi-TÜBİTAK İşbirliği, 26 Haziran-6 Temmuz 2012, Malatya.
14. "4. AR-GE Proje Pazarı" Katılım Sertifikası, 1 Kasım 2014, İstanbul.
15. "Olağanüstü Bir Öğrenme Kapasitesi Ve Biricik Yetenekleri ile Her Çocuk Keşfedilmeyi Beklemektedir" Konulu Kış Kampı Teşekkür Belgesi, İnönü Çocuk Üniversitesi-TÜBİTAK İşbirliği, 26-30 Ocak 2015, Malatya.

## **BİLDİRİLER**

1. **İmren Özcan**, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Monolitik SiO<sub>2</sub> Nanoparçacıklardan Uyarı Cevap Özellikli Supramoleküler Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu. *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 1-4 Eylül 2014, Tokat.
2. **İmren Özcan**, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Uyarı Cevap Özellikli Polimaleimid Siklodekstrin Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu. *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 1-4 Eylül 2014, Tokat.
3. Erkan Öner, **İmren Özcan**, Erkan Bahçe, Sema Vural, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based magnetic coloring materials. NanoNG 14 International Conference, 20-22 August 2014, Elazığ, Turkey.
4. İmren Özcan, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Akıllı Ambalajlar İçin İndikatör Yapıların Sentezi. *4. AR-GE Proje Pazarı*. 1 Kasım 2014, İstanbul.
5. **İmren Özcan**, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Design and Synthesis of New Supramolecular Materials Based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *NanoTR10*, 17-21 Haziran, İstanbul.
6. Selda Sezer, **İmren Özcan**, Ahmet Gültek, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Specific Heat Capacity of Polymethylmethacrylate-ZnO Composites investigated by DSC. *OEMT'2015*. 25-28 March 2015, Elazığ, Turkey.
7. İmren Özcn, Büşra Aksoy, Maruf H. Demirel, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Synthesis of Cellulose-based Metallo-supramolecular Polymers and Their Use A Smart Material. *OEMT'2015*. 25-28 March 2015, Elazığ, Turkey.
8. Selda Sezer, **İmren Özcan**, Ahmet Gültek, Süleyman Köytepe, Turgay Seçkin. Preparation, Characterization and Optic Properties of Polymethylmethacrylate-SiO<sub>2</sub> Composites. *OEMT'2015*. 25-28 March 2015, Elazığ, Turkey.