



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLAY VE TEK SEFERDE SULU ORTAMDA ÇEVRECİ ALTIN, GÜMÜŞ VE PALADYUM NANO-PARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ

Zeynep KATIRCIOĞLU

YÜKSEK LİSANS

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KOLAY VE TEK SEFERDE SULU ORTAMDA ÇEVRECİ ALTIN, GÜMÜŞ VE PALADYUM NANO-PARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ

Zeynep KATIRCIOĞLU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ

2012, 69 Sayfa

Jüri
Danışman : Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ
Prof. Dr. Remzi ÇETİN
Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN

Nanometre ölçeğindeki materyallerin, şekil ve boyutlarına bağlı olarak son derece farklı optik, elektronik, biyo-uyumluluk gibi birçok özellik sergilediği bulunmuştur. Bu malzemeler arasında özellikle soy metal nanoparçacıklar oldukça ilgi çekmektedir. Altın nanoparçacıklar, eşsiz optik ve elektronik özelliklere sahip olmaları, gümüş nanoparçacıklar antibakteriyel özellik taşıması, paladyum nanoparçacıklar ise katalitik özellikte olduğu için birçok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Normal metal nanoparçacık sentezlerinde kullanılan indirgeyen ve stabilizatör gibi iki ayrı madde kullanmak yerine bu çalışmada her iki görevi de görebilecek tek bir doğal madde kullanılmıştır. Buna ek olarak nanoparçacık üretiminde kullanılan organik çözücüler yerine çözücü olarak su kullanılmıştır. Nanoparçacık sentezinde kullanılan maddelerin sayısının azalması ve çözücü olarak suyun kullanılması hem ucuz maliyette üretimin olması hem de çevreci nanomalzemelerin sentezlenmesi bu çalışmanın önemini ciddi şekilde arttırmıştır.

Bu çalışmada bitkilerden değişik yöntemlerle elde edilen ekstreleri veya yaygın kullanılan molekülleri hem indirgeyen hem de stabilizatör olarak kullanarak 100 nm'den daha küçük boyutta, suda çözülebilen, çevreci, biyo-uyumlu, toksik olmayan ve şekilleri kontrol edilebilen altın, gümüş ve paladyum nano-parçacıkları sentezlenmiştir. Bu çalışmada daha önce çalışılmamış olan cynarin kullanılarak altın nanoparçacık sentezi yapılmış ve literatürde bir ilk gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Altın Nanoparçacıklar, Cynarin, Doğal maddeler, Gümüş nanoparçacıklar, Nanoteknoloji, , Paladyum Nanoparçacıklar, PEGEEM, Tek seferde ve kolay.

ABSTRACT

MS THESIS

ONE- POT FACILE SYNTHESIS OF "GREEN" GOLD, SILVER AND PALLADIUM NANOPARTICLES IN AN AQUEOUS SOLUTION

Zeynep KATIRCIOĞLU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Mustafa Selman YAVUZ

2012, 69 Pages

Jury
Advisor Assoc. Prof. Mustafa Selman YAVUZ
Prof. Dr. Remzi ÇETİN
Assoc. Prof. Ahmet Ceyhan GÖREN

It has been proved that nanometer-scaled materials, such as Au-nanoparticles, exhibit unique optical and electrical properties. These properties are often size and shape dependent. Among these materials, especially noble metal nanoparticles are of great attention to scientists. Gold nanoparticles are being employed to nano-sensing and nano-device manufacturing owing to their unique optical and electronic properties, silver nanoparticles have antibacterial properties, palladium nanoparticles are being employed fuel cells and many catalitic properties.

Instead of using two different agent, in typical reaction, such as reductant and stabilizer, served as in both a novel materials. In addition, water was used as a solvent instead of organic solvents in nanoparticle synthesis. The number of materials are reduced, both green nanomaterials and low costly synthesis are increased the importance of this study.

Water-soluble, green, biocompatible and non-toxic and shape controlled gold, silver and palladium nanoparticles sizes less than 100 nm are synthesized by using extracts derived from plants with various methods and commonly used molecules as both reductant and stabilizer.

Keywords: Cynarin, Gold nanoparticles, Nanotechnology, Novel materials, One-pot and facile, Palladium nanoparticles, PEGEEM, Silver nanoparticles.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi-birikimini esirgemeden ve sonsuz olan sabrıyla sürekli öğretmeye çabalayan danışmanım Sayın Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımın bir bölümünde laboratuar ve kimyasal imkânlarından yararlandığım TÜBİTAK, UME Kimya Birimi sorumlusu Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın özellikle son dönemlerinde bana manevi destek olan Sayın Çağrı İLKAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a ve Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi müdür yardımcısı Sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a laboratuarlarındaki cihazları kullanmama olanak sağladığı için teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi her zaman destekleriyle yanımda olan KATIRCIOĞLU ve SİVASLIOĞLU ailesi üyelerine sonsuz teşekkür ederim.

Met. ve Malz. Müh. Zeynep KATIRCIOĞLU
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **vii**

ABSTRACT ..... **viii**

ÖNSÖZ ..... **ix**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiv**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**

2.1. Nanoteknoloji 4
2.1.1. Türkiye'de nanoteknoloji 6
2.1.2. Dünya'da nanoteknoloji 7
2.1.3. Nanoteknolojinin kullanım ve uygulama alanları 8
2.1.4. Temsili bir nano-imalat üretimi 13
2.1.5. Malzeme bilimi, teknolojileri ve gelecek 15
2.2. Nano-Düzeydeki Sentezler 17
2.2.1. Nanoparçacıklar 17
2.2.2. Nano-karbon yapılar 18
2.2.3. Nano-kapsüller 22
2.2.4. Kuantum noktalar 22
2.2.5. Nano-kristalin malzemeler 23
2.2.6. Nano-gözenekli malzemeler 23
2.2.7. Nano-yapılı sol jel kaplamalar 24
2.2.8. Dendrimerler 24
2.2.9. Nanokompozitler 24
2.3. Altın (Au) Nanoparçacıklar 25
2.3.1. Tarihçe 25
2.3.2. Altın (Au) nanoparçacıkların özellikleri 26
2.3.3. Altın (Au) nanoparçacıkların hazırlama yöntemleri 28
2.3.4. Altın (Au) nanoparçacıkların yüzey modifikasyon teknikleri 29
2.3.5. Altın (Au) nanoparçacıkların uygulamaları 31
2.4. Gümüş (Ag) Nanoparçacıklar 34
2.4.1.Tarihçe 34
2.4.2. Gümüş (Ag) nanoparçacıkların özellikleri 35
2.4.3. Gümüş (Ag) nanoparçacıkların hazırlama yöntemleri 36
2.4.4. Gümüş (Ag) nanoparçacıkların uygulamaları 38
2.5. Paladyum (Pd) Nanoparçacıklar 40
2.5.1. Tarihçe 40
2.5.2. Paladyum (Pd) nanoparçacıkların özellikleri 40
2.5.3. Paladyum (Pd) nanoparçacıkların hazırlama yöntemleri 41
2.5.4. Paladyum (Pd) nanoparçacıkların uygulamaları 43

3. MATERYAL VE YÖNTEM 44

3.1. Deneysel Çalışmanın Amacı 44
3.2. Au-Cynarin Sentezi 45
3.2.1. Au-Cynarin sentezinde kullanılan kimyasal ve cihazlar 46
3.2.2. Au-Cynarin nanoparçacık sentezi 47
3.2.3. Au-Cynarin nanoparçacıklarının karakterizasyonu 48
3.3. Au-PEGEEM Nanoparçacık Sentezi 49
3.3.1. Au-PEGEEM sentezinde kullanılacak kimyasallar 49
3.3.2. Au-PEGEEM sentezi 51
3.3.3. Au-PEGEEM nanoparçacıklarının karakterizasyonu 51
3.4. Ag-PEGEEM Sentezi 51
3.4.1. Ag-PEGEEM sentezinde kullanılacak kimyasallar 51
3.4.2. Ag-PEGEEM sentezinin yapılışı 52
3.3.3. Ag-PEGEEM sentezinin karakterizasyonu 52
3.5. Pd-PEGEEM Sentezi 53
3.5.1. Pd-PEGEEM sentezinde kullanılacak kimyasallar 53
3.5.2. Pd- PEGEEM sentezinin yapılışı 54
3.5.3. Pd-PEGEEM sentezinin karakterizasyonu 54

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 55

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 60

5.1 Sonuçlar 60
5.2 Öneriler 60

KAYNAKLAR 61

ÖZGEÇMİŞ 69

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μL	:Mikrolitre
mM	:Milimolar
nm	:Nanometre
XIII	:13
m^2	:Metrekare
TL	:Türk Lirası

Kısaltmalar

ABD	:Amerika Birleşik Devletleri
AFM	:Atomik Güç Mikroskopisi
CG	:Kolloidal Altın
CTAB	:Cetyltrimethylammonium Bromide
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spektrometre
DNA	:Deoksiribonükleik Asit
DMSO-D6	:Döteryumlanmış Dimetil Sülfoksit
DPT	:Devlet Planlama Teşkilatı
HRP	:Horseodish Peroksit
M.Ö.	:Milattan Önce
M.S.	:Milattan Sonra
NANODAM	:Nanoteknoloji Çok Disiplinli Araştırma Merkezi
SELÇUK-İLTEK	:İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
NANOTAM	:Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
PEG	:Poly Ethylene Glycol
PEGEEM	:Poly Ethylene Glycol Ethyl Ether Methacrylate
PVP	:Polyvinyl Pyrrolidone
Rpm	:Revolution per minute
SAM	:Kendiliğinden Düzenlenebilen Katmanlar
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopu
SERS	:Yüzeyi Zenginleştirilmiş Raman Saçılması
TEM	:Geçirimli Elektron Mikroskopu
TÜBİTAK	:Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UNAM	:Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
QCM	:Kuartz Kristal Mikrobalans
SPR	:Yüzey Plazmon Rezonans
SH	:Tiyol grupları
UNAM	:Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
UME	:Ulusal Metroloji Enstitüsü
UV	:Ultra Viyole
0B	:Sıfır Boyut
1B	:Bir Boyut

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1: Lycurgus kupası 5
Şekil 2. 2: Dünyada yıllara göre çeşitli teknolojilerin yeri..... 6
Şekil 2. 3: Yıllara göre nanoteknolojiye yapılan yatırımlar 8
Şekil 2. 4: Malzeme bilim ve teknolojisindeki gelişimleri ve bekelenen uygulama ve kullanımlarına bağlı olarak inceleme..... 16
Şekil 2.5: Karbon tüp içinde karbon top..... 19
Şekil 2.6 : Elmas, grafit ve C_{60} karbon yapıları……19
Şekil 2.7 : Fullerene adı verilen futbol topu biçimindeki karbon molekülleri, nanotüp bilgisayarlar……21
Şekil 2. 8: Kuantum noktalarının farklı nanometrelerdeki büyüklükleri 22
Şekil 2. 9: Elementlerin yüzde oranlarına göre elde edilen altın, gümüş ve bakır renklerinin skalası 26
Şekil 2. 10: Altın nanoparçacıkların saçtığı ışığın rengi büyüklükleri ile değişmektedi 27
Şekil 2. 11 : Tanecik boyutu ile değişen kolloidal altın çözeltisi renkleri……..28
Şekil 2. 12: Tiyol ile fonksiyonel hale getirilmiş Au nanoparçacık……...30
Şekil 2.13: Tek katman korumalı kümeler hazırlamak için kullanılan tiyol molekülleri31
Şekil 2.14: AgNP'lerin SEM görüntüsü..... 36
Şekil 2. 15: Gümüş nanopartiküllerin TEM görüntüsü; (a) gümüş küp, (b) gümüş üçgen, (c) gümüş nanotel, (d) düzenli gümüş teller. 38
Şekil 2.16: (a-b) Farklı büyütmelerde nanoküre olarak sentezlenmiş paladyum nanoparçacıklarının TEM görüntüsü, (c) tek bir nanokürenin SAED (selected area electron diffraction) ile ilişkisi, (d) kırmızı işaretli alandan seçilmiş pürüzlü alanın HRTEM i, (e) monodispers nanokürelerin EDS görüntüsü..... 42
Şekil 2. 17: Farklı zamanlardaki nanokürelerin formasyonunun TEM görüntüsü, (a) 5dak., (b) 8dak., (c)11dak., (d) 14dak..... 42
Şekil 2. 18: Farklı oranlarla kullanılan DMSO ve ethanolün paladyum nanoparçacıklarına etkisinin SEM görüntüsü, (a) 5:25, (b) 13:17, (c) 18:12, (d) 29:1 .. 43
Şekil 3. 1: Cynarin……...…46
Şekil 3. 2: Au-Cynarin sentezi…… ……48
Şekil 3. 3: PEGEEM'in yapısı…… 50
Şekil 4.1: Saf Cynarin ve Au-Cynarinin aynı grafikte FTIR analiz sonuçlarının gösterimi ……..……..56
Şekil 4. 2: Au-Cynarin sentezinin SEM analiz görüntüleri …….…… .56
Şekil 4. 3: Au-Cynarin sentezinin TEM analiz görüntüleri …...……..…….57
Şekil 4.4 : Au-Cynarin sentezinin UV-spektrumu…….57
Şekil 4. 5 : Au-PEGEEM nanoparçacıklarının TEM görüntüsü ……..…58
Şekil 4. 6: Pd-PEGEEM nanoparçacıklarının TEM görüntüsü ……...……59
Şekil 4. 7: Ag-PEGEEM nanoparçacıklarının TEM ve SEM analiz görüntüleri …….59

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1: Türkiye' de üniversite ve araştırma kuruluşlarının nanoteknolojiler alanındaki durum ve değerlendirmeleri 7
Çizelge 2. 2: Dünyada markalaşmış nanoteknoloji ürünlerinin sektörel dağılımı 12
Çizelge 2. 3: Nanoteknoloji alanındaki teknolojilerle ilgili uygulama beklentileri ve pazar öngörüleri 13
Çizelge 2. 4: Nanoteknolojinin pozitif/negatif etkileri…….. 15
Çizelge 3. 1: Au-Cynarin sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları…… . 47
Çizelge 3. 2: Au-PEGEEM sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları…….. .50
Çizelge 3. 3: Ag-PEGEEM sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları…….. .52
Çizelge 3. 4: Pd-PEGEEM sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları…….54

1. GİRİŞ

Bilinen uygulama ve kullanımlarına uygun olarak modern malzeme bilim ve teknolojileri, başta metal, metalurji (demir esaslı: demir, dökme demir, çelikler, paslanmaz çelikler; demir dışı esaslı: hafif metal ve alaşımları, alüminyum, titanyum, magnezyum, nikel gibi) seramik, polimer, kompozit gibi temel konular kapsamında tanımlanmaktaydı. Ancak, gelişen bilimsel ve teknolojik araştırma ve geliştirme etkinlikleri, 'nanobilim ve nanoteknoloji' alanlarına yapılan önemli yatırım ve destekler ve geleceğe dönük olarak endüstriyel sektörlerin beklentileri, bu ayrımların artık geçmişte kalmasını sağlamıştır.

Nanoparçacıklarda mikro düzeyden nano düzeye geçişte fiziksel özelliklerde önemli değişimler söz konusu olmaktadır. Bunun en başta geleni yüzey alanının hacme oranındaki olağanüstü artıştır. Nanoparçacıkların fiziksel özelliklerindeki değişimi büyük ölçüde kuantum etkenleri ile açıklanmakta, bu düzeyde kuantum etkenlerinin özellikleri belirgin olarak değişmektedir.

İnsanoğlunun bakteriler, küfler, mayalar ve virüsler gibi mikroorganizmalar tarafından yaşadıkları çevrede sık sık enfekte olması çeşitli doğal ve inorganik maddeleri içeren anti-bakteriyel malzemelerin araştırılmasını yoğunlaştırmıştır. Katalitik aktivite, optik özellikler, elektronik özellikler, antimikrobiyal aktivite ve manyetik özellikler gibi fizikokimyasal karakteristiklerinden dolayı metal nanoparçacıklar, kapsamlı olarak çalışılmaktadır.

Son yıllarda metal nanoparçacıklar, eşsiz optiksel, kimyasal ve elektronik özelliklere sahip olmaları sebebiyle katalizör, sensör, nano-elektronik ve tıp gibi çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılan nanomalzemelerin bu eşsiz özellikleri, malzemenin boyutuna, şekline ve kompozitlerine bağlı olarak değişmektedir.

Bu çalışmada, eşsiz özellikleri bulunan nanoparçacıklardan; Altın, gümüş ve paladyum nanoparçacıkları bitki ekstrelerinden elde edilmiş malzemeler ile sentezleri yapılmıştır ve sırasıyla anlatılmıştır.

Altın (Au) nanoparçacıklar en kararlı metal nanoparçacıkları arasında kararlı olanlardandır. Kolloidal altın veya Au nanoparçacıklar, altının sudaki çözeltisinde mikrometreden daha küçük boyutlu parçacıkların askıda kalmasıyla meydana gelmektedir. Au nanoparçacıklar farklı renk, boyut ve şekillerde bulunabilirler.

Au nanoparçacıklar yüzyıllar boyunca cam, tekstil ve tedavi nitelikli temel uygulama alanlarında kullanılmıştır. Ancak günümüzde Au nanoparçacık uygulamalarında, nanoteknolojinin ilerlemesine bağlı olarak çok hızlı gelişmeler gözlenmektedir. Au nanoparçacıklar başta tıp olmak üzere birçok farklı alanda uygulamaları mevcuttur. Au nanoparçacıklar yüzey modifikasyonlarının geliştirilmesi ile DNA hibridizasyonunun kolorimetrik tanısı (Storhoff ve ark., 1998), nanoparçacık temelli biyo-analiz (Navani ve Li, 2006) ve biyo-algılayıcılar (biyosensörler), (McFadden 2002) gibi birçok alanda kullanımları bulunmaktadır.

Ag nanopartiküllerin düşük konsantrasyonlarda antimikrobiyal etki gösterdikleri, anti-bakteriyel özelliklerin nanopartiküllerin yüzey alanı ile ilişkili olduğu, partikül boyutunun küçülmesinin dolayısıyla yüzey alanının artışının anti-bakteriyel aktivite için daha fazla etki sağladığı belirlenmiştir (Bellonni, 2003).

Günümüzde zehirli olmayan kimyasal maddeler kullanarak çevreye yararlı nanoparçacık üretimi giderek artmaktadır. Bu nanoparçacıklardan bir tanesi paladyumdur. Paladyum gayet ince dağılmış bir hâlde iken periyotlar sisteminde kendisinin üstünde bulunan nikelden daha fazla hidrojen gazını çözmektedir. Paladyumda çözünmüş bulunan hidrojen nikelde olduğu gibi çok aktif bir hâldedir ve doymamış organik bileşikleri hidrojenlendirebilmektedir. Hiçbir gaz geçirmeyen levha hâlindeki paladyum, hidrojen gazını geçirmektedir.

Paladyumun katalizör özellikleri ve hidrojene karşı afiniteye sahip olması sebebiyle Pd nanoparçacık sentezi ciddi ilgi oluşturmaktadır. Özellikle günümüzde yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2011).

Bu çalışmada, bitki ekstrelerinden elde edilen doğal bir madde hem indirgeyen hem de stabilizatör olarak kullanarak 100 nm den daha küçük boyutta ve suda çözülebilen altın-cynarin, altın-PEGEEM, gümüş-PEGEEM ve paladyum-PEGEEM nano-parçacıkları üretilmiştir. Bu nanoboyuttaki parçacıklar doğal maddeler kullanılarak üretildiği için bu çalışmada çevreye zararlı olmamasından dolayı büyük önem arz etmektedir. Nanoparçacık üretiminde kullanılan organik çözücüler yerine çözücü olarak su kullanılmıştır. Kullandığımız doğal madde her üç soy metal için hem indirgemesi hem de stabilazör görevlerini yapabilmekte olup parçacıkları nanometre boyutunda tutabilmektedir.

Bu yararlı bitki kaynaklı alkol gruplarını içeren moleküller firmalardan satın alınmıştır veya bu molekülleri içeren bitki özlerinden elde edilen ekstrelerden izole ederek elde edilmiştir. Bu çalışmada doğal maddelerden Cynarin ve PEGEEM

moleküllerine suda çözülmüş metal tuzlarını ekleyerek nanoparçacık üretilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, eklenme sırası, konsantrasyon, kullanılan malzemeler, reaksiyon süresi, vs. gibi parametreler optimize edilerek istenilen nanometre boyutta ve birbirine yakın büyüklükte nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) ve ultra viyole (UV) spektrometre analizleri ile desteklenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanoteknoloji

Yunancada cüce anlamına gelen ‘nano’ bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biridir. 1 nanometre (nm) metrenin bir milyarda biri olmakla beraber aynı zamanda 6 karbon atomu veya 10 su molekülünün eni kadardır. İnsanın bir saç teli yaklaşık olarak 80,000 nm genişliğinde ve kırmızı kan hücresi ise 7000 nm genişliğindedir (Sahoo ve ark., 2007).

Nanoteknoloji terimi; tam olarak genel kabul görmüş ve onaylanmış standart bir tanımı bulunmamaktadır. Dünya ölçüsünde belirli standartların bir an önce oluşturulma çalışmaları hızla devam ederken, tüm kesimlerce kabul gören bir tanımlama hususunda halen uzlaşma sağlanamamıştır. Bu kapsamda, ABD Ulusal Nanoteknloji İnsiyatifi (National Nanotechnology Initiative) belgesinde ‘nanoteknoloji’ şu şekilde geçmektedir (Anonymous, 2012):

“Nanoteknoloji terimi: Maddenin, belirgin özelliklere bağlı yeni uygulamaların gerçekleştirilebileceği yaklaşık 1-100 nm boyutlarında anlaşılması ve kontrolü” .

British Royal Society ve Royal Academy of Engineering (2004) tarafından hazırlanan ortak bir raporda ise nanoteknoloji şu şekilde tanımlanmaktadır:

“Nanometre ölçeğinde şekil ve büyüklüklerin kontrolü ile yapıların, donanımların ve sistemlerin tasarımlarının, tanımlamalarının, üretim ve uygulamaları” .

Bir başka deyişle nanoteknoloji kullanıldığı alanlara göre değerlendirildiğinde fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik gibi disiplinler arası bir konuma sahip olmakla beraber; endüstri, uzay, ilaç, elektronik, tarım ve sağlık gibi bütün alanlar ve birçok bilim dalı ile ilişkisi bulunmaktadır. Bu nedenle birçok gelişmiş ülke yüzde payı en fazla olan araştırma alanı gördüğü için desteklenmektedir.

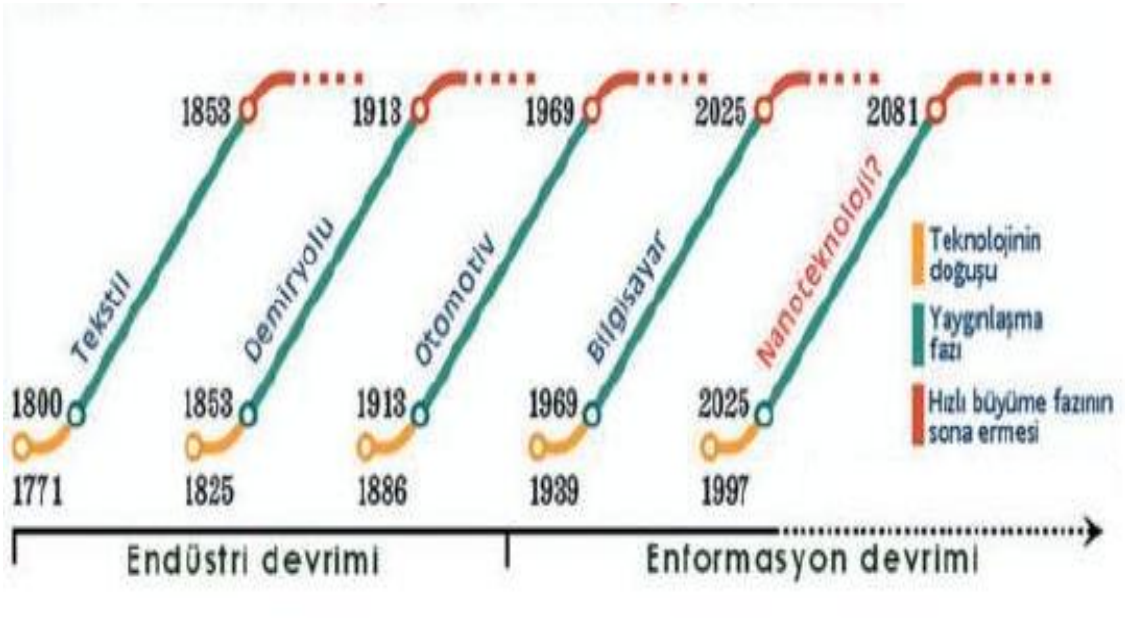
Çoğu bilim insanı tarafından nanoteknoloji 21. yüzyılın teknolojisi olarak kabul edilse de bu alandaki ilk çalışmalar çok eskilere dayanmaktadır. 100 yıl önce sanatçılar tarafından geliştirilen ve kullanılan çok ince ve dayanıklı boyalar ile özel renkli camların üretimi aslında nanoteknolojinin ilk uygulamalarıdır. Buna bir örnek olarak şekil 2.1’de ünlü Lycurgus Kupası gösterilebilir. M.S. 4. yüzyıl, Roma dönemine ait bu cam kupa, üzerine daha sonraki dönemlerde ilave edilmiş Kral Lycurgus’u betimleyen

bronz figürler ile süslenmiştir. Kupanın en önemli özelliği, ışıkla birlikte değişen rengidir. Şekil 2.1'den de görüleceği gibi kupa arklı ışık koşulları altında yeşil ve kırmızı renge dönüşmektedir. Söz konusu özelliğin, Roma dönemi cam ustalarının kullandığı ve 'nano boyutta' ilave ettiği katkılardan ileri geldiği bilinmekedir. Benzer renk değişimi bilgisinin, aynı dönemde Romalı cam ustalarınca uygulandığı, farklı arkeolojik bulgularla ortaya konulmuştur (Baykara, 2006).



Şekil 2. 1: Lycurgus kupası (Anonim, 2012)

Nanoteknolojinin ortaya çıkışı 1959 yılında ünlü fizikçi Richard Feynman'ın atomların ve moleküllerin, moleküler boyutlarda yeni malzeme ve cihazların üretilmesi ile kontrol edilebileceğini vurguladığı "there is a plenty of room at the bottom" (Aşağıda herkese yetecek kadar yer var) adlı ünlü konuşmasına dayandırılmaktadır (Feynman, 1960; Sahoo ve ark., 2007). Daha sonra ise nanoteknoloji kelimesini ilk defa Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi kullanmıştır. 1974'de yayınlanan bu makaledeki tanımı; 'Nano-teknoloji genel olarak malzemelerin atom-atom ya da molekül-molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır' (Taniguchi, 1974) şeklindedir. Böylelikle bu süreci incelediğimizde nanoteknoloji, bir terim olarak ortaya çıkmadan önce fikir olarak dile getirildiği görülmektedir. Ancak bilimsel çevrelerde nanoteknoloji alanında yapılan ilk araştırmaların moleküler boyuttaki robotların üretimi ile başladığı kabul edilmektedir (Doğan, 2006). Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş 'Tarama Tünelleme Mikroskobu''nun keşfedilmesiyle olmuştur. 2000 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu Dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamıştır.



Şekil 2. 2: Dünyada yıllara göre çeşitli teknolojilerin yeri (Çıracı, 2006)

2.1.1. Türkiye'de nanoteknoloji

Dünya'daki genel eğilime uygun olarak, Türkiye'de son yıllarda nanoteknolojiyi araştırmak ve geliştirmek için önemli adımlar atılmaya başlanmıştır. Türkiye'de nanoteknoloji alanındaki çalışmaların başlangıcı çok yeni olup, akademik olarak başlamıştır. Nanoteknolojik çalışmalar halen ağırlıklı olarak pek çok üniversite ve araştırma kuruluşlarında araştırma etkinlikleri olarak yoğunlaşmış bulunmaktadır. Çizelge 2.1'de bu çalışmalar içerisinde bulunan üniversite ve araştırma kuruluşlarının durum ve değerlendirmelerini içermektedir.

Nanoteknoloji, TÜBİTAK'ın 2023 Vizyon Programı'nda öncelikli alanlardan biri olarak kabul edilmiştir (Anonim, 2012). Ülkemizde nanoteknoloji için atılan en önemli adımlardan biri Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin (UNAM) kurulmasıdır. Bu merkezin amacı, Türkiye'de nanoteknoloji hakkında yapılan araştırmaların hızlanmasını ve artmasını sağlamaktır. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından 28 milyon TL yatırım yapılan bu merkez son derece modern aletlerle donatılmıştır (Anonim, 2012). Ayrıca TÜBİTAK-MAM gibi araştırma merkezlerinde ve birçok üniversitede nanoteknoloji araştırmaları yapılmaktadır.

Çizelge 2. 1: Türkiye' de üniversite ve araştırma kuruluşlarının nanoteknolojiler alanındaki durum ve değerlendirmeleri (Baykara, 2010)

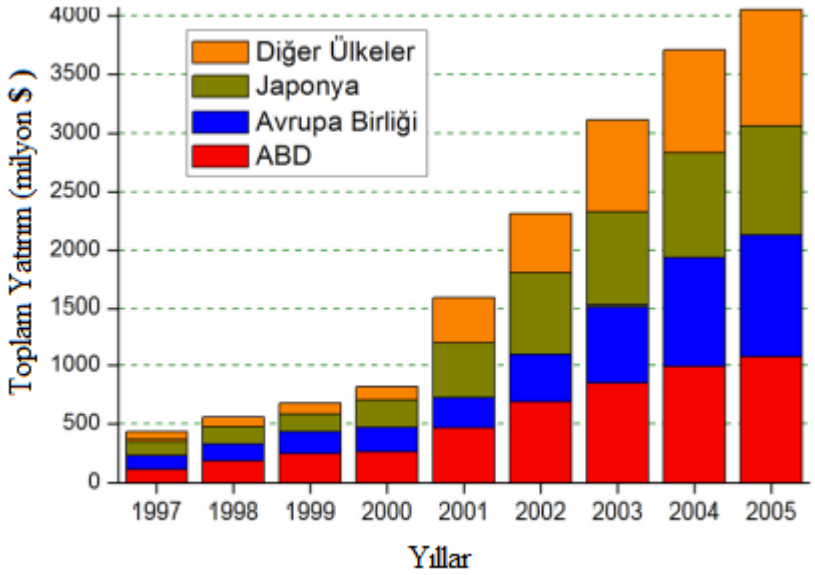
ÜNİVERSİTE	DURUM VE DEĞERLENDİRMELER
Bilkent Üniversitesi	**UNAM**- Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Biyomimetik Malzemeler; fiberler ve fiber sistemleri, hidrojen depolama, malzeme büyütme, MEMS/NEMS, moleküler nanoteknoloji, nanobiyoteknoloji, nano-cihazlar, fotovoltaikler, RF elektroniği, akıllı malzemeler, sürdürülebilir teknolojiler **NANOTAM**- Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Submikron litografi, AIXTRON RF200/4 RF-S GaN/AlGaN MOCVD epitaksiyal büyütme sistemi, GaN ve ilgili malzemeler, nanofabrikasyon ve tanımlama çalışmaları.
ODTÜ	İleri Teknoloji Araştırma Merkezi (**METU CENTER**) Nanoteknoloji ve Nanobiyoteknoloji Araştırma Merkezi, FP 6 Projesi
İTÜ	Nanobilim ve Nanoteknoloji İleri Araştırma Enstitüsü Nano-ölçekli yarıiletken malzeme araştırmaları, BS ve MSc programları, endüstriyel uygulamalar
Sabancı Üniversitesi	**NANODAM**- Nanoteknoloji Çok Disiplinli Araştırma Merkezi Yenileşimcilik ve endüstriyel uygulamalar, patentlerle korunmuş yeni teknolojilerin lisans olarak aktarımı
Anadolu Üniversitesi	İleri Teknoloji Araştırma Birimi Nanosensörler, nano-yüzey teknolojileri, ilaç salınımı ve akıllı ilaçlar, nanobiyoteknoloji, seramikler, tekstil, boya ve biyomedikallerde nanoteknoloji uygulamaları
Selçuk Üniversitesi	**SELÇUK-İLTEK**- İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi Güneş pilleri, metal nanosensörler, biyonanoteknolojik çalışmalar ve uygulamaları
Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü	Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Nanoteknolojik metalik malzeme araştırmaları, nanoteknolojik cam, seramik ve plastikler, nano-yapılı kaplamalar

2.1.2. Dünya'da nanoteknoloji

Avrupa Birliği ülkelerinde 2002-2006 yıllarını kapsayacak şekilde yürütülen 6. Çerçeve Programında nanoteknoloji öncelikli alan olarak yer almıştır. Bu alanda yürütülecek çalışmaları desteklemek üzere 1.3 milyar euro bütçe ayrılmıştır (Anonim, 2012). Ayrıca Avrupa Birliği ülkelerinin birçoğunda nanoteknoloji alanında gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme çalışmalarını destekleyen ulusal programlar da bulunmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri'nde ise 1999 yılında yayınlanan ulusal nanoteknoloji bildirgesi ile ülkenin nanoteknoloji alanındaki öncelikleri belirlenmiş ve bu konuda yapılan Ar-Ge çalışmaları için bütçeler ayrılmıştır. 2000 yılında nanoteknoloji alanında yapılan Ar-Ge çalışmalarına hükümet tarafından sağlanan destek 420 milyon dolar civarında iken 2001 yılı bütçesinde bu alana ayrılan pay yaklaşık 520 milyon dolara ulaşmış, 2003 yılı için ise yaklaşık 700 milyon dolar olarak belirlenmiştir. 2005 yılından başlayarak ise 4 yıl süreyle nanoteknoloji alanında gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme projelerinde kullanılmak üzere 3.7 milyar dolar tutarında fon ayrılması onaylanmıştır (Anonim, 2009).

Amerika Birleşik Devletleri'nden sonra nanoteknoloji alanında en fazla Ar-Ge harcaması yapan ülkelerden bir diğeri ise Japonya'dır. Japonya'da nanoteknoloji üzerine yapılmakta olan yatırım her yıl % 15 ile % 20 oranında artmaktadır (Anonim, 2009).



Şekil 2. 3: Yıllara göre nanoteknolojiye yapılan yatırımlar (Anonim, 2009)

2.1.3. Nanoteknolojinin kullanım ve uygulama alanları

Nanoteknolojik araştırmalar ve çalışmalar:

1) Nano ölçekteki yapıların analizi

2) Nano boyuttaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması

3) Nano ölçekli malzemenin üretimi

4) Nano duyarlıkta aletlerin geliştirilmesi

5) Nanoskopik ve makroskopik dünya arasında bağ kurulmasına yardımcı olacak yöntemlerin bulunup geliştirilmesi gibi konuları kapsamaktadır.

Nanoteknoloji elektronik ve yarı iletken teknolojisinden biyosensörlere, nanotüplerden nanotanecik sistemlerine, katalizörlerden akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan nanoboyutta boyamalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Başlıca uygulamalarını üç alanda toplayabiliriz (Doğan, 2009). Bunlar:

1) Endüstriyel Alan: Mikromakineler, mikropompalar, mikrosensörler geliştirme, opto-elektronik elemanların üretimi, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, tek katmanlı katalizörlerle tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, çip ve CD üretimidir (Doğan, 2009).

2) Tıp ve Sağlık Alanı: Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahisi), tanısal kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı, biyosensörler, floresans ve fosforesans nanotanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak antikor ve DNA dedektörleri gelişimi, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde birçok patojenik ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesi gibi.

3) Bilimsel Araştırmalar: Yüzey karekterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey işlemleri, nano litografi, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya önce ayrılarak sonra tekrar birleştirilmesi, mikroorganizmaların taşınması, DNA-modifikasyonu, nanoteknolojinin yeni kullanım alanlarının araştırılmasıdır.

Nanoteknolojinin günümüzdeki uygulama örnekleri (Doğan, 2009);

1) Karbon nanotüp ve nano litografi
2) Karbon lifler üreterek hidrojen bataryası olarak kullanma
3) Nano kütüphaneler
4) Veri bilgi depolama (Novel data storage system)
5) Hücre onarım robotları (Cell repair units)
6) Nano robot ve nano ölçekli ilaç taşıyıcıların yapımı
7) Nano cerrahi
8) Plastik şişelerin tek katmanlı silisyum dioksitle kaplayarak cam ve plastiğin üstün özelliklerinin birleştirilmesi
9) Polietilen üretiminde zincir yapısı değişimi ile çelikten sağlam taşıyıcı halat üretimi
10) Elektronik devrelerin imali
11) Tekstilde nanoteknoloji uygulaması ile nanometre kalınlıkta liflerden, özellikle karbon liflerden kumaş hazırlanması, kumaşların tek katmanlı bir madde ile kaplanarak su tutmayan ve yanmayan ama esnekliğini koruyan kumaş üretimi
12) Nanopartiküllerden boya hazırlayarak çizilmez ve dayanıklı yüzey boyamaları ve yüzey işlemleri
13) Nano boyutta organometalik katalizörlerle yüzeyin kaplanması ve yüzey tepkimelerinin kontrolü (Doğan, 2009)
14) Nanoteknoloji ile kontrollü ilaç salınımı
15) Nanoteknolojik araç uygulamaları ile insan geni tedavisi/onarımı
16) Nanoteknoloji ile hastalık tespiti

17) Kardiyak (kalp) rahatsızlıklarının tedavisinde

18) Nanodentisry uygulamaları ile diş tedavileri

19) Ortopedik uygulamalar (Sahoo ve ark., 2007) gibi birçok alanda uygulamaları mevcut olup her geçen gün uygulama alanları artmaktadır.

Bugüne kadar süre gelen nanteknoloji ürünleri ile ilgili bazı bilgi ve değerlendirmelerde; 2001 yılında yapılan bir tahminde toplam nanoteknoloji pazarının 10-15 yıl içerisinde 1 trilyon dolar/yıl düzeylerine çıkacağı öngörülmüştür (Baykara, 2010). Buna göre;

1) Nano-yapılı malzeme ve süreçler: 340 milyar dolar/yıl

2) Elektronik: 300 milyar dolar/yıl

3) İlaç: 180 milyar dolar/yıl

4) Kimyasal Fabrikalar: 100 milyar dolar/yıl

5) Ulaşım (sadece uzay ve havacılık): 70 milyar dolar/yıl olarak sıralanmaktadır.

Bu bilgiler ışığında ticari olarak satılan birçok 'nanoteknolojik' ürün mevcuttur. Bunlar önemli ölçüde yaygın olarak markalaşarak pazara giren ürünlerdir. Dünya'da ve Türkiye'de oldukça ilgi gören ve görecek olan ürünler olup her geçen gün bu ürünlere bir yenisi eklenecektir. Bunlardan bazıları şunlardır:

- Şeffaf güneş kremleri
- Kozmetik ürünler; rujlar, yüz kremleri, saç bakım setleri, nemlendiriciler, yaşlanmayı önleyici kremler
- Isıya duyarlı, kir tutmaz, ter ve koku tutmaz elbiseler
- Gıda katkıları
- Yiyecek paket ambalajlama
- Tarımsal gübreler
- Uzun süre dayanabilen otomobil ve mobilya boyaları
- Kendi kendini temizleyen pencere, cam ve bina yüzeyleri
- Bilgisayar devreleri
- Mürekkepler
- Manyetik kayıp teypleri ve hafıza depolama aygıtları
- Optik fiberler
- Kimyasal-mekanik parlatma,
- Mayın tespiti
- Yakıt pilleri

- Endüstriyel katalizörler
- Özel havacılık ve otomobil komponentleri
- Askeri alandaki uygulamalar
- Diz üstü bilgisayarlar, cep telefonu, dijital kamera ekranları, yeni nesil televizyonlar
- Metal kesme uçları
- Futbol stadyum ışıklandırmaları
- Yansıma önleyici gözlük ve oto cam kaplamaları
- Katalitik konvertörler
- Oto çamurluk ve diğer parçalar
- Tenis topları ve raketler
- Dişçilik malzemeleri; diş yapıştırma malzemeleri
- Yanık ve yara bantları
- Biyo-görüntü ürünleri
- Çevre koruma dezenfektanları, anti-bakteri uygulamaları
- Kir ve çizik tutmaz duvar kaplamalar.

2009 yılı Ağustos ayı itibari ile dünya ölçeğinde markalaşmış bulunan 1000 civarında ürün tespit edilmektedir. Bunların dağılımı çizelge 2.2'de verilmektedir (Anonim, 2010; Baykara, 2010). 2009 yılı sonlarına doğru ulaşılan nanoteknoloji ürünlerine bakıldığında, bu ürünlerin artış hızının 2006 yılından bu yana % 379 gibi son derece çarpıcı bir hızla geliştiğini görmek mümkündür. Söz konusu ürünlerin % 53'ü ABD'de bulunan firmalarca pazara sunulmuş bulunmakta, bunu % 24 ile doğu asya ülkeleri (Çin, Güney Kore, Japonya, Tayvan ve diğer) takip etmektedir. AB (Avrupa Birliği) ülkelerindeki firmaların ürün sayılarındaki payı ise % 15 düzeyinde kalmıştır.

Çizelge 2. 2: Dünyada markalaşmış nanoteknoloji ürünlerinin sektörel dağılımı

SEKTÖREL ALANLAR	MARKA ÜRÜN SAYISI
Sağlık- Spor	605
Ev-Bahçecilik	152
Elektronik-Bilgisayar	57
Yiyecek-İçecek	98
Farklı Uygulamalar	55
Otomotiv	68
Beyaz Eşya	37
Çocuk	10
TOPLAM	1082

Diğer önemli uygulama alanlarından birisi de nanoteknoloji cihazlarıdır. Bu uygulama alanları şunlardır:

1) Hastalık yapan mikropların imha edilmesi

2) Tümör hücrelerinin tek tek imha edilmesi

3) Kan damarlarında 'devriye' ve damar tıkanıklığının anında açılması

4) Zehirli atıkların temizlenerek ekolojiye hizmet edecek olması

5) Ucuz ve bol yiyecek kaynaklarının oluşturulması ve açlığa çare

6) Mikroçiplerden roketlere kadar makineler ve sistemler

7) Hasarlı hücrelerin tamiri ve yaşlanmanın geciktirilmesi

8) Atomik boyutta süper bilgisayarlar.

Çizelge 2,3'de nanoteknoloji alanındaki teknolojilerle ilgili uygulama beklentileri ve pazar öngörüleri birbaşka açıdan incelenmiştir.

Çizelge 2. 3: Nanoteknoloji alanındaki teknolojilerle ilgili uygulama beklentileri ve pazar öngörüleri (Mulhall, 2002; Drexler, 1986; Arnall ve ark., 2005; Baykara, 2006)

MALZEME/TEKNİK	UYGULAMALAR	PAZAR DURUMU
KUANTUM –KUYU YAPILAR(Quantum-Well) Ultra-incelikte yarı iletken malzemelerin modern kristal büyütme teknolojileri ile geliştirilmesi	Telekominikasyon ve optik endüstrisinde; lazer sistemlerinde ve veri iletişim alanlarında.	CD çalarlarda uygulanmakta ancak iletişim alanı için 4-5 yıl öngörülmekte.
KUANTUM-NOKTA YAPILAR (Quantum Dot) Floresan/Işıldayabilen nanoparçacıklar ancak bir etki ile parlamakta	Maliyet ve yüksek ısı sorunlarının aşılabileceği değerlendirilmektedir.	Araştırma aşamasında, 7-8 yıl öngörülmekte.
FOTONİK KRİSTAL TEKNOLOJİLERİ Fotonik entegre devreler elektronik devrelere göre milyonlarca defa yoğunlukta olacak.	Çok düşük güçte çalışan cihazlar için büyük potansiyel arz ediyor.	Henüz ar-ge aşamasında
KARBON NANOTÜPLER	Nanoelektronikte temel bir bileşen olarak üstünde yoğun çalışmalar sürüyor; iletken, yalıtkan, yarı-iletken özelliklere sahip; RAM, ekran, hafıza ve bilgi depolama amaçlı uygulama planlanıyor; e-kağıt olarak ticarette yaygın kullanım bekleniyor.	Ticari prototip nanotüp esaslı RAM, 1-2 yıl içerisinde; Düz ekran teknolojisinde başladı; e-kağıt sektöründe başlamak üzere
SPİNTRONİKLER Elektron spin özelliklerin belirgin şekilde geliştirilmesi ve işlevsel olarak yeni sistemlerde uygulanması	Bilgisayar hafızalarında ve diğer araçlarda ultra-yüksek kapasitede bilgi depolama	İlk ürünler piyasaya çıkmak üzere
POLİMERLER Elektrik akımı ile ışıldayabilen organik esaslı malzemeler	Ekran teknolojilerinde	Ticari ürünler başladı.
MOLEKÜLER NANOTEKNOLOJİ DNA bilgisayarları gibi	Tek moleküler yapıya bağlı devreler ve transistörler	Henüz araştırma aşamasında; 2015 sonrası hedeflenmektedir.
KUANTUM BİLGİ SÜREÇLERİ	Yoğun araştırmalar sürmekte; bilgisayar teknolojilerinde radikal ve devrimsel değişim potansiyeline sahip	Henüz araştırma aşamasında, ABD savunma ar-ge projeleri yoğun olarak sürmekte; 2015 sonrası hedefleniyor.

2.1.4. Temsili bir nano-imalat üretimi

Tipik bir nano-imalat süreci (Ozin ve ark., 2009);

- Nanoteknolojinin gelişimi büyük ölçüde verimli bir şekilde elde edilecek ve 100 nm den küçük boyutlara bağlı
- Günümüzde çiplerin üzerine devrelerin işlenmesini sağlayan fotolitografi teknolojisi nanometre boyu ayarlanmak durumunda şu an için bu son derece pahalı ve teknik olarak zor görünmektedir

- Nano-imalat için iki türlü yaklaşım söz konusu: Yukarıdan-aşağıya diyebileceğimiz bir yüzeye moleküllerin veya atomik yapıların ilavesi, buna örnek olarak yumuşak-litografi ve dip-pen litografi teknikleri verilebilir. Aşağıdan–yukarıya olarak nitelendirilebilecek nano-yapıların atom atom, molekül-molekül inşası şeklinde olabilecektir. Buna örnek; biyolojik tanı boyası olarak kullanılan kuantum noktacıkları verilebilir.

- Kuantum noktacıkları, birkaç yüz atomdan oluşan kristallerden oluşmakta, noktacıklar harekete geçirildiğinde (excitation) tek bir dalga boyunda ışın yayabilmektedirler. Bu yüzden biyolojik işaretleyici olarak kullanımları mümkündür. Kadminyum selenit nanoparçacıkları bu amaçla üretilebilmektedir. Protienler ve nükleik asit bu noktacıklarla işaretlendiğinde, ultraviyole ışık altında bu kristaller belirli dalga boylarında ışıyacağı için ilgili protein veya nükleik asidin yerini bulmak mümkün olmaktadır. Noktacığın boyutu değiştirilerek ışıma rengide değiştirilmektedir.

- Taramalı tünel mikroskopi ve atomik güç mikroskopisi (AFM), özel probları ile nanoparçacıkları bir yerden bir yere taşıyarak devre tasarımlarına uygun paternler, bir atom genişliğinde halka ve teller oluşturmak ve yapmak mümkündür. Ancak seri üretim için henüz çok erken, son derece yavaş gelişim beklenmektedir. Örnek olarak; Cornell Üniversitesinde, bir bakteri hücresinden bir rotary motor proteini alınarak metalik bir nano-çubuğa bağlanmış (litografi tekniği ile 750 nm uzunluğunda 150 nm genişiliğinde bir silindir), bu 11 nm boyundaki motor hücredeki kimyasal enerji kaynağı olan adenosin trifosfatla işlemektedir. Burada nano-çubuk dakikada 8 dönüş gibi bir hızla çalışmaktadır.

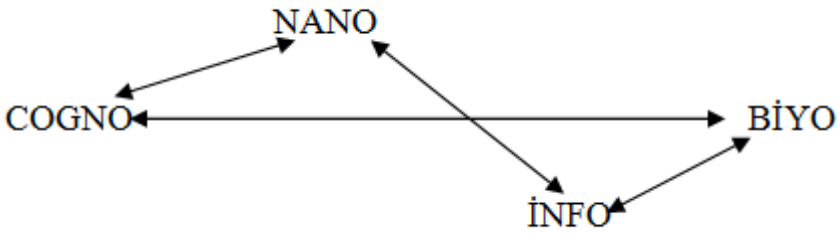
Çizelge 2.4'te nanoteknolojik uygulamalarla ilgili olarak, olumlu ve olumsuz, beklenmedik etkiler verilmektedir.

Çizelge 2. 4: Nanoteknolojinin pozitif/negatif etkileri (Mulhall D., 2002; Arnall A. ve Parr D., 2005)

ALAN	BEKLENEN ETKİLER	BEKLENMEDİK ETKİLER
ÇEVRE Bu alan en yüksek potansiyele sahip alanlar arasındadır.	Sürdürülebilir enerji kaynaklarında; %10 düzeylerinde enerji tasarrufunun dünya çapında gerçekleşebildiği değerlendirilmektedir.	Doğada çözünemeyen atıklarla önemli ve yeni boyutlarıyla çevre sorunları oluşması beklenmektedir.
SOSYAL Nanoteknolojinin potansiyel ürünlerinin ucuz ve yaygın üretimi ile toplumda genel refah düzeyinde artışlar beklemektedir.	Tüm dünyada bilgiye ulaşım açısından genel bir eşitlik, yeni, ucuz sistemlerle birlikte gerçekleşecek	Nanoteknolojiye sahiplerle, sahip olmayanlar arasında önemli uçurumlar yeryüzünde eşitsizliği ve gelir dağılımını körükleyebilecek.
MEDİKAL Biyoteknoloji ile birlikte gen bilimlerinde, ilaç, sağlık, tıp alanlarında radikal sıçramalar beklenmekte	Nano-esaslı ilaç ve tedavi yöntemleriyle medikal alanda önemli gelişmeler beklenmekte; ilaç yan etkileri azalacak, dozlar daha az miktarlarda olabilecek	İnsan vücudunun kapasitesinin üzerinde zorlamaya neden olabilecek nanoteknoloji uygulamaları etik anlamda tartışılmakta
ASKERİ/SAVUNMA ANTİ-TERÖR Bilgi teknolojilerindeki gelişimlerle modern savaş teknolojilerinde önemli gelişmeler ve anti-terör savunmada yetenek ve imkanların artması	Sivillerin, kadın ve çocukların çarpışma ortamında etkilenmemesi için tam hedefe dönük silah sistemleri mümkün olabilecektir.	Teknolojinin tümüyle terör amaçlı uyarlaması mümkün olabilecektir.

2.1.5. Malzeme bilimi, teknolojileri ve gelecek

Bilinen uygulama ve kullanımlarına uygun olarak modern malzeme bilim ve teknolojileri, başta metal, metalurji (demir esaslı: demir, dökme demir, çelikler, paslanmaz çelikler; demir dışı esaslı: hafif metal ve alaşımları, alüminyum, titanyum, magnezyum, nikel gibi), seramik, polimer, kompozit gibi temel konular kapsamında tanımlanmaktaydı. Ancak, gelişen bilimsel ve teknolojik araştırma ve geliştirme etkinlikleri, ‘nanobilim ve nanoteknoloji’ alanlarına yapılan önemli yatırım ve destekler ve geleceğe dönük olarak endüstriyel sektörlerin beklentileri, bu ayrımların artık geçmişte kalmasını sağlamıştır. Önümüzdeki yılların malzeme bilim ve teknolojisindeki gelişimleri ve beklenen uygulama ve kullanımlarına bağlı olarak şekil 2.4‘de tetrahedrondaki ayrımlar söz konusu olacaktır (Arnall A. ve Parr D., 2005). Buna göre, biyo-malzeme, info-malzeme, nano-malzeme ve ‘cogno’-malzeme (‘cognitive’ kavramı, anlama yetisi üzerine bina inşa edilmiş malzeme sistemleri anlamına gelmektedir) olarak nitelenen ayrım önerilmektedir.



Şekil 2. 4: Malzeme bilim ve teknolojisindeki gelişimleri ve bekelenen uygulama ve kullanımlarına bağlı olarak inceleme (Arnall A. ve Parr D., 2005).

21. yüzyılın başlarından itibaren, en hızlı yaygınlaşan ve hızla gelişen en önemli malzeme bilim ve teknoloji alanları şunlardır:

- **Nano-malzemeler:** Nano boyut düzeylerinde (metrenin milyarda biri) atom-atom malzeme tasarımı ve kazanılan yepyeni işlevsel üstün özellikleriyle bu alanda önemli sıçramalar öngörülmektedir. Polimerler, seramikler, metal ve kompozitler alanında nanomalzeme araştırmaları bütün yoğunluğu ile devam etmektedir.
- **Akıllı Malzemeler:** Sentetik malzeme geliştirme süreçlerinde geliştirilen yeni ve çoklu-disiplinli çalışmalarla birlikte akıllı (intelligent) malzeme kavramı ortaya çıkmıştır. Bu ayrımdaki malzemeler, normal malzeme sistemlerine göre dıştan verilen etkilere tepkiler verebilen ve uyum yeteneği olan diye sıralayabiliriz. Aynı zamanda performansını buna göre ayarlayan ve faydalı malzeme kullanım ömrünü uzatabilen işlevlere sahip malzemelerdir. Gelecekte bu ayrım kapsamında akıllı malzemelerin, aynı zamanda "kendi kendini tamir edebilen", "kopyalayabilen" ya da "imha edebilen" niteliklere de (özellikle nanoteknolojinin katkısı ile) ulaşabileceği öngörülmektedir.
- **Biyo-mimetik (Taklit) Malzemeler:** Üzerinde uzunca bir dönem yoğun araştırmalar yapılmakta olan biyo-taklit, biyo-mimetik malzeme sistemleri, özünde, doğada bulunan biyolojik canlı sistemlere benzer özelliklerin kazanılmasını amaçlamaktadır. Örneğin; son derece sert ve koruyucu özellikte olan midye kabuklarının yapısını taklit ederek tasarımlanan zırh sistemleri gibi. Benzer şekilde, bazı örümcek cinslerinin ağ yapılarının esnek ve aynı zamanda son derece dayanıklı yapılarını taklit ederek son derece dayanıklı sentetik malzemeler tasarlamaktır. Aynı zamanda yapısının taklit edilerek benzeri elektronik devre elemanları tasarımı ve daha büyük potansiyele ve kapasiteye

sahip bilgi depolama sistemleri yapılması gibi çalışmalar da söz konusudur (Baykara, 2006).

2.2. Nano-Düzeydeki Sentezler

Nano-düzeyde nanoparçacık sentezinden başlayarak nano-yapılı malzemelere kadar aşağıdaki konular dikkat çekmektedir (Anonim, 2004).

1) Nano-parçacıklar
2) Nano-karbon yapılar
3) Nano-kapsüller
4) Kuantum noktalar
5) Nano-kristalin malzemeler
6) Nano-gözenekli malzemeler
7) Nano-yapılı sol-jel kaplamalar
8) Dendrimerler
9) Nano-kompozitler

2.2.1. Nanoparçacıklar

Son yıllarda metal nanoparçacıklar, eşsiz optiksel, kimyasal ve elektronik özelliklere sahip olmaları sebebiyle katalizör, sensör, nano-elektronik ve tıp gibi çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılan nanomalzemelerin bu eşsiz özellikleri, malzemenin boyutuna, şekline ve kompozitlerine bağlı olarak değişmektedir.

Nanoparçacıklarda mikro düzeyden nano düzeye geçişte fiziksel özelliklerde önemli değişimler söz konusu olmaktadır. Bunun en başta geleni yüzey alanının hacme oranındaki olağanüstü artıştır. Nanoparçacıkların fiziksel özelliklerindeki değişim büyük ölçüde kuantum etkenleri ile açıklanmaktadır. Bu düzeyde kuantum etkenleri özellikleri belirgin olarak değişmektedir. Bunlardan bazıları;

- Nano-yapılı şeker molekülleri suda daha iyi çözünmekte ve daha uygun koşullarda buz tutmaktadır.
- Nano-yapılı gümüş anti-bakteriyel ve anti-mikrobik niteliklerde olmaktadır.
- Nano-yapılı altın daha düşük sıcaklıkta ergimektedir.
- Nano-yapılı bakır elektriksel iletkenliğini kaybetmektedir.

Günümüzde bu malzemelerin üretiminde çok çeşitli teknikler ve yöntemler geliştirilmiştir. Bunlara, mikrodalga ile yüksek sıcaklıkta sentezlenmesi, polimerik yapılar ile metal iyonlarının kompleks oluşturarak veya çok küçük nano-boyutta metal çekirdek aracılığıyla üretilmesi gibi örnekler verebiliriz.

Nanoparçacık sentezi yapılabilmesi için dört temel unsurun bulunması zorunludur;

1) Metal tuzu,
2) İndirgeyici,
3) Stabilizatör
4) Çözücü

Genelde metal tuzları belli başlıdır ve nadir olarak değiştirilir. Çok kuvvetli indirgeme özelliğine sahip sodyum borohidrat, askorbik asit, hidrazin gibi kimyasal maddeler indirgeyici olarak kullanılmaktadır.

Stabilizatör maddeler çok çeşitliliğe sahiptir ve her metale göre değişebilir. Mesela sitrik asit veya kükürt içeren bileşikler Au için, polivinil pirilidon ise; Au ve paladyum içindir. Veya potasyum bromid paladyum için kullanılmaktadır.

Çözücüler genelde reaksiyonda kullanılan maddeleri çözebilen ve metal tuzlarını indirgemeyen veya stabilize etmeyen çözülerden seçilmektedir. Su her zaman tercih edilmek istense de maalesef stabilizatörleri ve indirgeyicileri iyi çözememesi veya sıcaklık olarak normal atmosferik basınçta 100 derecenin üzerine çıkamaması yüzünden tercih edilememektedir.

2.2.2. Nano-karbon yapılar

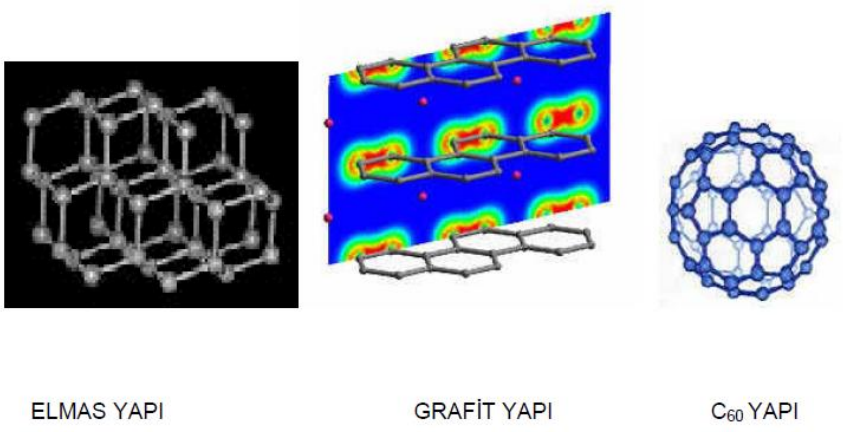
Karbon (C) elementi, canlıların temel taşıdır. Yapısında karbon içermeyen hiç bir canlı varlık yoktur. Nanoteknoloji çağının başlamasında en önemli rolü oynayan karbon, nano-yapılarda; nano-makinelerin, nano-robotların vazgeçilmez elemanı olmaktadır. Karbon nano-yapılar, bu tür nano-sistemlerin yapılmasında, şimdilik tek aday durumundadır. Karbon, bir boyutlu (1B) iletken, yarı-iletken nanotüplerden; sıfır boyutlu (0B) nano-toplara kadar, farklı kararlı yapılara ve birçok ilginç özelliğe sahip harikulade bir elementtir. Karbonun 1B ve 0B yapıları, nanometere düzeyinde oldukları için, bu sistemlere nanotüpler ve nano-toplar deniyor. Karbon nano-yapıların aslını; toplar, tüpler ve çubuklar oluşturur. Nano-top ve nano-tüplerin; elektronikten

biyolojiye ileri malzemelerden tıbba kadar pek çok uygulama alanı vardır (Erkoç, 2001).



Şekil 2. 5: Karbon tüp içinde karbon top (Erkoç, 2001)

Karbon topları birkaç karbon atomunun, birbirine bağlanarak, top şeklinde oluşturdukları kafes yapılardır. Smalley ve arkadaşları (1984), grafit kristalini lazerle eritip buharlaştırmışlardır. O sırada, Karbon atomlarının, topaklar halinde ve farklı büyüklüklerde top biçimli kafes yapılar oluşturduğunu farketmişlerdir. Bu karbon topları, 20-130 kadar karbon atomu içermektedir. Grafitin buharlaştırılması sırasında oluşan topların, % 75 kadarını 60 atomlu toplar (C_{60}), % 23 kadarını da 70 atomlu toplar (C_{70}) oluşturmaktadır.



Şekil 2.6: Elmas, grafit ve C_{60} karbon yapıları (Koç M. B., 2003)

En sağlamı olan C_{60} karbon toplarında, atomlar birbirleriyle sp^2 şeklinde bağlanmaktadır. Bu bağ, grafit atomlarının yaptığı bağ şekline benzemektedir. Karbon nanotopların, en çok üretilen ve yaygın olarak kullanılan biçimi, 60 karbon atomudur (C_{60}). Bundan elde edilen küre şeklindeki C_{60} 12 yüzlü simetri, 12 adet beşgen ve 20 adet altıgen yüzden oluşmaktadır.

Karbon nanotoplar, genellikle küre şeklinde bir kafes yapısına sahiptir. Bu yapı ise karbon atomlarının, beşgen ve altıgen yüzeyler oluşturmalarından

kaynaklanmaktadır. Tek duvarlı olabildikleri gibi, iç içe geçmiş soğan katmanlarına benzer bir yapıda olanları ya da ikili gruplar (dimer) halinde de bulunmaktadır.

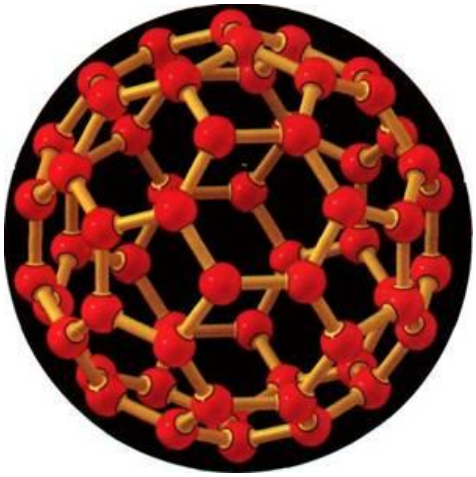
Karbon nanotoplar, hem saf olarak, hem de katkılandırılmış olarak da elde edilebilirler. Karbon toplar, yerleştirildikleri kristal yüzeylerinin, elektronik ve optik özelliklerini değiştirirler. İki yüzey arasında zıplayarak hareket edebilen topların, bu özelliğinden faydalanarak, nano transistörler ve hatta tek elektron transistörler yapmak mümkündür.

Nano-toplar, optik sınırlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bunlar, malzemeleri aşırı ışıktan korumada yararlanılan kaplamalardır. Karbon nanotopları içeren polimerler, foto-iletkenlik özelliği göstermektedir. Bu nedenle, karbon nano-toplar, fotodiyot, transistor olarak ve ayrıca güneş pillerinde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra, oksitlenmeye karşı iyi bir koruyucu görevi yapmaktadırlar.

Suda çözülebilen karbon topu türevlerinden oluşturulan bir mddenin, HIV virüsünün faaliyetlerini sınırladığı tespit edilmiştir. Karbon nano-toplar, Hidrojen depolamada ve yüksek enerjili pil yapımında ve iki ayrı malzeme arasında sürtünmeyi azaltıcı madde olarak da kullanılmaktadır.

Karbon nanotüpler, silindirlerden oluşan fulleren tipi yapılardır. Karbon nanotüplerin bilimsel macerası 1985'te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin keşfiyle başlamıştır. Bu topların diğer atom veya moleküllerle yaptığı bileşiklere "fulleren" denir. Bu keşiften sonra birçok labaratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışılmış; bu elde etme işleminden küçük değişiklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima fullerenlerin ark-buharlaşması sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi araştırma sırasında bulunmuştur (Koç, M. B., 2003). Grafitten "arc-discharge" buharlaştırma yöntemiyle elde edilen tüpler, grafit plakasının kıvrılarak silindir şekline gelmesiyle içi boş boru halini almaktadır.

Karbon nano-tüpler, geometrilerine bağlı olarak yarı-iletken ve metalik özellik gösterirler. Hiç bir katkı maddesi olmaksızın, nano-tüpün, geometrik parametrelerinin değiştirilmesiyle, elektronik özellikleri de değiştirebilir. Tüplerin elektronik uygulamalarda, önemli bir yeri vardır. Çok esnek ve sağlamdırlar.



Şekil 2. 5 : Fullerene adı verilen futbol topu biçimindeki karbon molekülleri, nanotüp bilgisayarlar (Erkoç, 2001).

Küçük çaplı (yaklaşık 1-2 nanometre) tüplerden oluşturulmuş bir demeti, koparabilmek için uygulanan çekme kuvveti, yaklaşık 36 gigapaskaldır. Buna göre, nano-tüp fiberler, gerilmeye karşı en sağlam malzeme özelliğini taşımaktadır.

Nanotüp yapıda, grafit plakalarında olduğu gibi sadece altıgen şekiller bulunmaktadırlar. Düzgün karbon nanotüp yapılarda, atomlar, birbirleri ile sp^2 şeklinde (Grafit plakada olduğu gibi) bağlanmaktadır. Atomlar sadece altıgen geometri oluşturmakta ve her atomun sadece üç komşusu bulunmaktadır. Karbon tüplerin, makroskopik büyüklüklerde oluşmaları mümkün ise de, bunlar çok kırılgandır. Ancak nanometre boyutlarına sahip tüpler, çok esnek ve sağlamdırlar.

Karbon nanotüplerin, elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nanoaygıt yapımında; ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistor, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında kullanım alanları bulunmaktadır. Bunların yanında karbon nanotüpler, bilinen en sağlam malzeme olma özelliğine sahiptir. Hasarsız bir karbon nanotüp, kendi ağırlığının 300 milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıktadır. Bu sağlamlıkta başka bir malzeme bulunmamaktadır. Karbon nanofiberler, çok geniş yüzey alanına sahiptir. Nanofiberin kütlesiyle alanı arasındaki oran, normal malzemelere göre çok büyüktür. Örneğin kütlesi 1 gram olan bir karbon nanotüp fiberin alanı, 300 m^2 yi bulabilmektedir.

Karbon nanotüp fiberlerin bu özelliği sayesinde, nanometre düzeyinde süper kapasitörler; dolayısıyla da yapay kas üretimi mümkün olabilecektir.

Hidrojen depolamaya da olanak sağlayan geniş yüzey alanı, karbon nanotüp fiberleri, potansiyel enerji depolama malzemesi haline getirmektedir.

Çubuklar, içi tamamen veya kısmen dolu tüp yapılardan oluşurlar. İç içe geçmiş karbon tüplerinde (çok duvarlı tüplerde), iki tüp arasındaki uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından fazladır. Eğer iç içe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına olanak verecek kadar azsa (< 0.15 nm), karbon atomları birbirleriyle (sp^3 gibi), bağlanmaktadır. Başka bir deyişle, her karbon atomunun, dört bağlı komşusu bulunmaktadır. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına, "çubuk" denir. Bu yapıların esnekliği, tüplere göre daha az olmaktadır. Ayrıca tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler göstermektedirler (Erkoç, 2001).

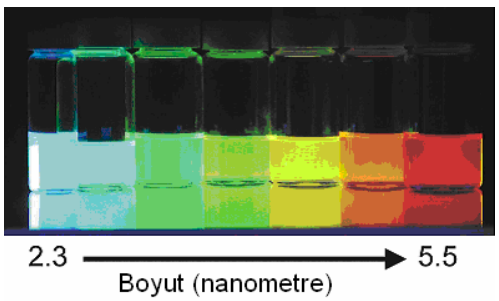
2.2.3. Nano-kapsüller

Uzun yıllardır bilinen ve doğadan örnek alınan bir modelde, bir ucu hidrofobik (su itici), diğer ucu hidrofilik (su seven) fosfolipit molekülleri ile yapılmaktadır. Sulu bir ortamda anında hidrofobik kısmı içeride kapsüller oluştururlar. 130-600 nm arasında boyutlarda özellikle yaygın bir biçimde ilaç salınımı ve kozmetik alanlarında kullanılmaktadır. Günümüzde, nanoteknolojinin en yaygın kullanım sahası olan kozmetik kremlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2.4. Kuantum noktalar

Kuantum noktalar (quantum dots), içerisinde serbest elektron bulunduran mini damlacıklar olarak değerlendirilebilir. Yarı iletken malzemelerden yapılır ve boyutları nanometreden birkaç mikrona kadar değişebilir. Büyüklükleri, şekilleri ve taşıdıkları elektron sayısı son derece hassas şekilde oluşturulabilir. Tek bir elektrondan başlayarak birkaç bin elektron taşıyan kuantum noktalar oluşturulabilir.

Seçili dalga boyunda çalışan hassas lazer teknolojilerinde, biyo-analizlerde kullanılmakta ve uzun dönemli olarak geleceğin teknolojisi olacağı öngörülen kuantum bilgisayarlarda kullanılabileceği öngörülmektedir.



Şekil 2. 6: Kuantum noktalarının farklı nanometrelerdeki büyüklükleri

2.2.5. Nano-kristalin malzemeler

Genelde, metal ve seramikler mikrometre küçüklükler düzeyinde kristal yapılardan oluşmaktadırlar. Bu çoklu kristal (polikristal) yapı, kaplama olsun, bütünsel olsun küçüldükçe özellikle dayanımın önemli ölçüde artmasına yol açmaktadır. Söz konusu kristal yapı, nano düzeylere ulaştığında (nano-kristalin yapı) dayanım, sertlik, elektriksel rezistans, spesifik ısıl kapasite değerlerinde önemli artış olurken; daha gelişmiş ısıl genleşme özelliği, daha düşük ısıl iletkenlik ve daha iyi manyetik özellikler söz konusu olmaktadır.

Seramik malzemelerde oluşturulan nanokristalin yapı tokluk değerlerinin artmasına ve malzemenin kırılganlığının azalırken daha sünek bir yapı kazanmasına yol açmaktadır.

Buna bağlı olarak, nano-yapılı malzemelerde, metal ve seramiklerle ilgili en önemli konulardan birisi de nanokristalin yapının oluşturulması amaçlı süreçlerle bu özelliklerin geliştirilmesidir.

2.2.6. Nano-gözenekli malzemeler

100 nm'den daha düşük ortalama gözenek boyutuna sahip yapılar 'nano-gözenekli malzemeler' olarak tanımlanır. Doğal koşullar içerisinde, doğada var olan pek çok yapının bu niteliklere sahip oldukları görülmektedir. Başta doğal mineraller olmak üzere, biyolojik sistemlerde nano-gözenekli yapılar gözlemlenir. Doğal zeolit minerali, nano-gözenekli yapısı ile petrol endüstrisinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Benzer şekilde sepiyolit minerali de nano-gözenekli ve nano-fiber yapısı ile sayısız endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır.

Nano-gözenekli membranlar, bu sınıflandırmada nano düzeydeki gözeneklerinden seçici olarak bazı maddelerin geçişine bazılarının da elenmesine yol açan özellikleri ile son derece önemli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Membran yapısı içerisindeki nano-gözeneklerin boyutlarının kontrolü ve buna bağlı olarak homojen bir şekilde oluşturulması önemli teknolojik süreçlerdendir.

Bu malzemelerin uygulama alanlarından bazıları; kimya endüstrisinde gelişmiş katalistlerde, filtrasyon ve ayrıştırma teknolojilerinde (su arıtma, ilaç saflaştırma, enzim ayrıştırma gibi), medikal ilaç endüstrisinde (ilaç ve ilaç salınımında, analiz ve teşhislerde), iletişimde (elektronik, elektrik ve optik), uzay-havacılık ve savunmada

(aerojeller), enerji alanlarında (süperkapasitörlerde, batarya ve yakıt hücrelerinde), çevre teknolojileridir (Baykara, 2010).

2.2.7. Nano-yapılı sol jel kaplamalar

Sol-jel kaplama yöntemi, koloidal bir çözelti 'sol' içerisindeki molekülleri veya parçacıkları iki fazlı 'jel' haline getiren bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Burada, söz konusu moleküller veya parçacıkların nano ölçekte uygulanması ile nano-yapılı sol-jel kaplamalar oluşturulmaktadır. Bu teknoloji ile nano-yapılı işlevsel kaplamalar her türden yüzeyler üzerinde elde edilmektedir. Yüzeylerin bir anlamda tasarlanarak hedeflenen nitelikte oluşturulması sağlanmakta, metalik, seramik, cam, polimerik, kompozit, ahşap her türlü yüzeye arzu edilen işlevsellik kazandırılmış olmaktadır. Böylelikle hidrofilik, hidrofobik, çizilme dayanımlı, anti-statik, anti-korozif, anti-bakteriyel, anti-mikrobik yüzeyler sağlanması mümkün olabilmektedir (Andreeva ve ark.,2008; Baykara, 2010).

2.2.8. Dendrimerler

Dendrimerler büyük ve kompleks moleküllere sahip, iyi tanımlanmış polimerik yapılardır. Mükemmel dizilimli monodisperse makromolekül yapıda düzenli ve yüksek ölçekte dallanmış 3-boyutlu bir yapıya sahiptirler. Esnek moleküller yapılarından dolayı çoklu-işlevsellik ve spesifik şekillerde daha büyük ve kompleks organize yapıların elde edilmesinde uygulanmaktadır.

2.2.9. Nanokompozitler

Kompozit yapı içerisinde kullanılan dolgu/takviye malzemelerinin (tanecik veya fiber formunda) nano-boyutta uygulanmasıyla 'nanokompozitler' üretilmektedir. Söz konusu dolgu/takviye malzemeleri nano-tanecik veya nano-fiber olarak doğal killer veya sentetik tabakalı silikatlar olarak uygulanmaktadır. Burada, dolgu/takviye malzemelerinin nano-boyutta homojen olarak matriks içerisinde dağıtılmasıyla kompozit yapıda önemli ölçüde gelişmiş mekanik, fiziksel ve ısıl özelliklere ulaşılmaktadır. Daha gelişmiş özellikleriyle nanokompozitler otomotiv endüstrisinde, ambalaj sektöründe, yapı-inşaat, imalat endüstrilerinde kullanılmaya başlanmıştır.

2.3. Altın (Au) Nanoparçacıklar

Au, insanlık tarihinin ilk zamanlarından beri ilgi çeken ve ilk keşfedilen oldukça etkileyici bir metal elementtir (Dykman ve ark., 2007). Geçtiğimiz son yirmi yıldan itibaren ise nanoteknoloji ve nanobilimin gelişip, 1-100 nm ölçeğindeki materyallerin gösterdiği benzersiz özelliklerin fark edilmesiyle altına olan ilgi oldukça artmıştır (Perez-Luna ve ark., 2004). Altın yüzyıllardır bilinmesine ve kullanılmasına rağmen, günümüzde bu materyalin kullanımı, özelliklerinin araştırılması ve yeni uygulamaların geliştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar hızla ilerlemektedir. Şekil 2.7'de elementlerinin yüzde oranlarına göre elde edilen altın, gümüş ve bakır renklerinin skalası gösterilmektedir (Anonim, 2012).

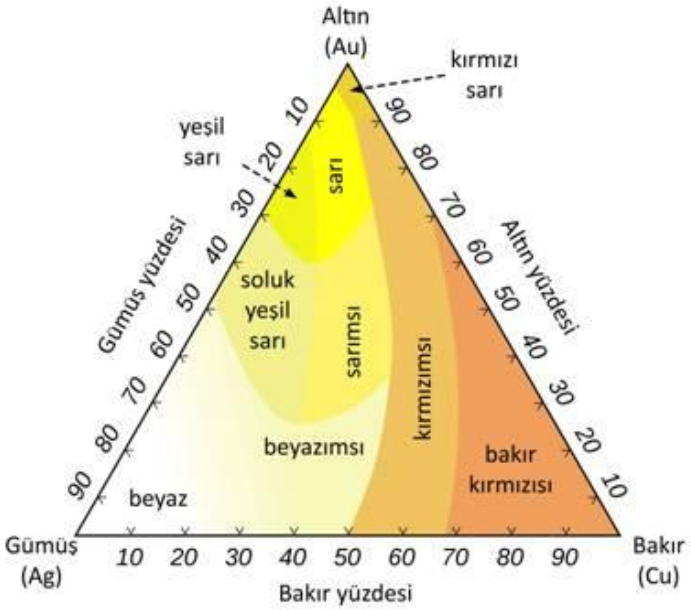
2.3.1. Tarihçe

Altın (Au) nanoparçacıklar diğer bir deyişle "koloidal altın"ın kullanımına tarih boyunca rastlanmaktadır. Kollaidal altın (CG, colloidal gold), kırmızı renk cam yapımında ve seramiğin renklendirilmesinde kullanılmıştır ve günümüzde de hala kullanılmaya devam etmektedir (Daniel ve ark., 2004). CG dair ilk veri, milattan önce 4. ve 5. yüzyıllardan daha önce Çin, Arap ve Hintli bilim adamları tarafından özellikle medikal amaçlı tedavilerde kullanılmak üzere hazırlanmış ve bundan faydalanıldığına rastlanmıştır. Orta çağda, Avrupa'da simyacılar aktif olarak CG çalışmıştır. Muhtemelen tuz çözeltileriyle hazırlanan altın atomlarının yoğunlaştırılması ile birlikte değişen harika renk değişimindendir ki, simyacılar elementlerin dönüştüğüne, CG'nin her derde deva bir içeriğe sahip olduğuna inanmışlardır (Sadaul, 1972; Dykman, 2007). Örneğin, Paracelsus, altın kloridin bitkilerin ethanolik özleri tarafından indirgenerek hazırlanan 'quinta essentia auri' 'nin tedavi edici özelliklerini yazmıştır. 1583'de Fransa'nın kralı XIII. Louis'in doktoru simyacı David de Planis-Campy, su içerisindeki altın koloidal çözeltisinin kullanımının uzun ömür için bir yaşam iksiri olarak önermiştir.

Kolloidal altın hakkındaki yazılan ilk kitap günümüze kadar korunmuş, 1618'de filozof ve tıp doktoru Francisco Antonii tarafından yayınlanmıştır. Bu kitap CG'nin oluşumu üzerine bilgiler ve medikal kullanımlarını ve pratik tavsiyeleri içerir. 17. yüzyılda CG porselen ve ipeği dekorasyon amaçlı renklendirmek amaçlı koyu kırmızı (ruby) camlar üretilerek yaygın olark kullanılmıştır.

Michael Faraday CG'nin özellikleri ve sentezinin metotlarına kendini adamış ve bir makale (Faraday, 1857) yayınladığında, CG üzerine yapılan bilimsel araştırmaların bir başlangıcı olmuş ve tarih 19. yüzyılın ortalarını göstermektedir.

Theodor Svedberg CG'nin klasik çalışmaları arasında çökelti çalışmalarının (ultra-santrifüjü keşfetmiş ve kullanmış) ve koloidal altın oluşumlarının mekanizmalarının analizleri, hazırlanışı üzerine yaptığı çalışmalar için Nobel Ödülü kazanmıştır (Svedberg, 1924).



Şekil 2. 7: Elementlerin yüzde oranlarına göre elde edilen altın, gümüş ve bakır renklerinin skalası (Anonim, 2012)

Günümüzde, CG bilim adamları tarafından metal partiküllerin ve fraktal kümelerin optik özellikleri ve kolloidlerin stabilizasyonu ve agregasyon mekanizmalarının çalışmaları için mükemmel bir konu olmuştur (Kruyt, 1952; Chow ve ark., 1994; Dykman ve Bogatyrev, 2007). CG, analitik kimya (Paddephatt, 1978; Busev ve Ivanov, 1973; Dykman ve Bogatyrev, 2007), geomikrobiyoloji, geobiyokimya (Marakushev,1991) ve fotoğraf (Ware, 1994) çalışmalarında uygulanmaya/kullanılmaya başlanmıştır. CG, kristalin altının tersine katalitik aktivite etkisini belirgin olarak göstermiştir (Bond ve Louis, 2006; Dykman ve Bogatyrev, 2007).

2.3.2. Altın (Au) nanoparçacıkların özellikleri

Altın (Au) nanoparçacıklar en kararlı metal nanoparçacıklardan biridir. CG veya Au nanoparçacıklar, altının sudaki çözeltisinde mikrometreden daha küçük boyutlu

parçacıkların askıda kalmasıyla meydana gelmektedir. Au nanoparçacıklar farklı renk, boyut ve şekillerde bulunabilirler.

Au nanoparçacıklarının, renkleri parçacık büyüklükleri ile alakalıdır (Faraday, 1857). Şekil 2.8 ve 2.9'da Au nanoparçacıkların saçtığı ışığın rengi büyüklükleri ile değiştiği gösterilmektedir (Dağlar, 2009; Anonymous, 2012). Örneğin; 100 nm'den daha küçük tanecik boyutuna sahip Au nanoparçacıklar kırmızı renk ve tonlarına sahipken; tanecik boyutu 100 nm ve üzerinde kalan çözeltiler Au parçacık boyutu nedeniyle farklı renklerde görünmektedir. Bu durum Au nanoparçacıkların yüzey elektronlarının (yüzey plazmonlarının) toplu osilasyonları (titreşimi) ile bağlantılıdır (Daniel ve ark., 2004; Ingram ve ark., 1997). Görünen ışık Au nanoparçacıklarının üzerine geldiğinde ışığın rezonant dalga boyu Au nanoparçacıklar tarafından tutulur ve yüzey elektronlarının osilasyonuna sebep olur. Küçük Au nanoparçacıklar (yaklaşık 13 nm çapında) yeşil ışığı tutarlar ve bu da görünen ışık spektromunda yaklaşık 520 nm'de yüzey plazmon bandına karşılık gelir, böylece Au nanoparçacıklar kırmızı renkte görünürler (Zhao ve ark., 2008). Küçük Au nanoparçacıklarda yüzey elektronları gelen ışıkla dipol moda titreşirler. Nanoparçacıkların boyutları arttıkça, gelen ışık nanoparçacıkları homojen olarak polarize edemez. Bu durum yüzey plazmon bandının kırmızıya kaymasına ve genişlemesine sebep olur (Daniel ve Astruc, 2004).

Au nanoparçacıklar yüksek serbest elektron yoğunlukları dolayısıyla elektron mikroskopisini de içeren çok geniş uygulama alanına sahiptir. Metalik nanoparçacıkların sahip olduğu bu serbest elektronlar, nanoparçacıklara benzersiz optik özellikler kazandırmaktadır (Hayat, 1989; Javois, 1999; Foss ve Feldheim, 2001). Bu nanoparçacıklar, görünür ışık bölgesinde güçlü bir absorpsiyon bandı sergilerler ve bu durum gelen ışıkla elektronların (ya da yüzey plazmonların) toplu osilasyonuna (titreşimine) sebep olur. Bu olay yüzey plazmon rezonansı (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) olarak da bilinmektedir (Lee, 2007).



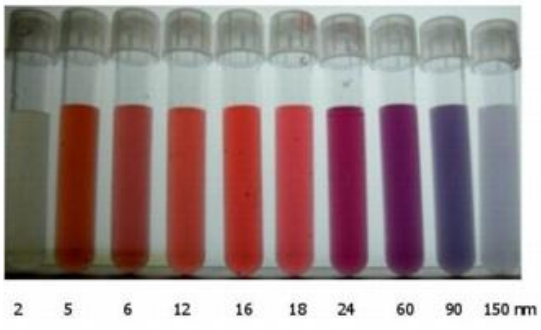
Şekil 2. 8: Au nanoparçacıkların saçtığı ışığın rengi büyüklükleri ile değişmektedir **(**Dağlar, 2009**)**

2.3.3. Altın (Au) nanoparçacıkların hazırlama yöntemleri

Kontrollü ve tekrar edilebilir özelliklere sahip Au nanoparçacıkları üretecek, yinelenebilir metotların geliştirilmesi, Au nanoparçacıkların malzeme bilimi ve hücre biyolojisi gibi çeşitli alanlarda uygulama bulmalarını mümkün kılmıştır (Hayat, 1989; Javois, 1999; Foss ve Feldheim, 2001).

Metalik nanoparçacıklar, kimyasal (Hayat, 1989; Javois, 1999; Foss ve Feldheim, 2001; Gürsoykont A., 2009), radyolitik (Henglein ve Meisel 1998; Henglein, 1999), fotolitik reaksiyonlar (Marignier ve ark., 1985; Torigue ve Esumi, 1992) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. İndirgeyici kimyasal ajanlar ekleyerek metal iyonlarının indirgenmesi nanoparçacıkların sulu çözeltilerini hazırlamak için kullanılan en eski prosedürdür (Perez-Luna ve ark., 2004). Au nanoparçacık sentezi için birçok farklı indirgeyici ajan kullanılmaktadır. Bu ajanlardan en çok kullanılanları; sodyum sitrat (Cumberland ve Strouse, 2002; Slot ve Geuze, 1985), tannik asit (Hayat, 1989; Foss ve Feldheim, 2001), hidrazin (He ve ark. 1999), hidrojen (Henglein 2000), karbon monoksit (Elliot, 1997) olarak sıralanabilir. Bunlardan başka eterler (Hirai, 1979; Longenbergen ve Mills, 1995) ve alkoller (Hirai ve ark., 1978; Longenbergen ve Mills, 1995) de metalik nanoparçacıkların sentezinde indirgeciyi çözücü olarak kullanılmaktadır.

Altın çözeltisinin hazırlanması için ilk güvenilir prosedürü ortaya 1951 yılında koyan Turkevich ve arkadaşları (1951), kullandıkları metot tetrakloro aurik asitin ($HAuCl_4$), sodyum sitrat ile indirgenmesine dayanmaktadır (Turkevich ve ark., 1951).



Şekil 2. 9: Tanecik boyutu ile değişen kolloidal altın çözeltisi renkleri (Anonymous,2012**)**

Au nanoparçacıkların sentezi için kullanılan diğer yaklaşım, iki farklı sentez sistemi olup ilk kez Faraday tarafından ortaya konulmuştur (Faraday, 1857). Sulu altın tuzu karbon disülfit içinde fosfor buharı ile indirgenmiştir (Faraday, 1857). Brust ve arkadaşları (1994), bu iki fazlı yaklaşımı daha yeni tekniklerle birleştirerek, Au parçacık üzerine alkil tiyollerin kendiliğinden düzenlenebilen katmanlarının (SAMs)

oluşturulmasını sağlayıp Au nanoparçacıkları elde etmek için tek seferde yapılabilecek yöntemi geliştirmiştir (Brust ve ark.,1994, 1995). Bu yöntem ile Au iyonlarının indirgenmesi ve SAMs şekillenmesi eş zamanlı olarak gerçekleştirmektedir. Redoks reaksiyonları uygun bir indirgeyici ve faz transfer ajanı seçilerek gerçekleştirilmektedir. Orijinal prosedürde, kloroauratın sulu çözeltisi, faz transfer ajanı olan toluen içindeki tetraoktil amonyum bromür çözeltisi ile karıştırılmış ardından oluşan karışım bütün tetrakloroaurat organik tabakaya geçene kadar kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonrasında ise alkil tiyol, indirgeyici ajanın ardından organik faza eklenmiştir. İndirgeyici ajan olarak dodekantiyol içindeki sodyum borhidrür kullanılmıştır. Böylece kendiliğinden düzenlenebilen katmanlarla korunmuş ve bu katmanlar sayesinde yüzeydeki fonksiyonel gruba bağlı olarak farklı özelliklere sahip kararlı Au nanoparçacıklar elde edilmiştir (Brust ve ark., 1994, 1995).

Ibano ve arkadaşları (2003) anyonik fosfolipidleri stabilizatör olarak kullanarak foto-indirgeme yöntemi ile Au nanoplaka üretmiştir. Tsuji ve arkadaşları (2003) ise mikrodalga kullanarak "polyol" metodu ile nanoplaka sentezlemeyi başarmıştır. Çok az miktarda katyonik stabilizatör kullanarak blok polimer temelli sıvı kristal fazda Wang ve çalışma arkadaşları (2004) nanoplaka yapmışlardır.

Simakin ve arkadaşları (2001) bakır buhar lazer ile eritme yaparak Au nanolevha üretmişlerdir. Altın tuzu ile sulu aspartat çözeltisini oda sıcaklığında yavaşça karıştıran Shao ve arkadaşları (2004) altın nanolevha sentezlemiştir. Sun ve arkadaşları (2004, 2005) sulu fenilindiamin ile altın tuzu karışımını hem oda sıcaklığında hem de ısıtıldığında büyük ölçekte Au nanolevha üretmeyi başarmışlardır.

Nadagouda ve çalışma arkadaşları (2009) hint yağı ve hindistan cevizinden ekstreler (VeruSOL ve türevleri) elde etmiştir. Bu ekstreleri kullanarak sulu çözeltilerde Au nanoparçacıklar üretmişlerdir. Kullanılan altın konsantrasyonuna bağlı olarak küre, prizma, ve altıgen şekillerde altın yapılar elde edilmiştir. Elde edilen parçacıkların boyutları bitki ekstrenin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmiştir. Sentezlenen parçacıklar, nanometre ve mikrometre boyutlarında değişmektedir, ama üretilen parçacıkların boyutları kontrol edilememiştir.

2.3.4. Altın (Au) nanoparçacıkların yüzey modifikasyon teknikleri

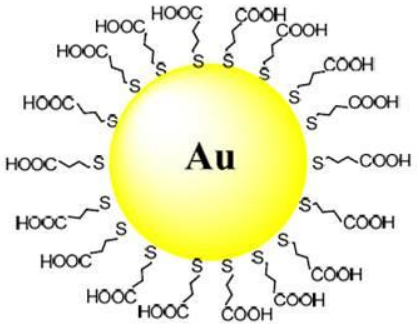
Au nanoparçacıkların sahip olduğu benzersiz optik ve elektronik özelliklerden tam olarak yararlanabilmek için, bu nanoparçacıklara farklı yüzey özellikleri eklemek gerekmektedir. Ancak nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu sırasında, bu

nanoparçacıkların kararlılıklarını korumak son derece önemlidir. Au nanoparçacıkların yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu, alkantiyoller, polimerler, dendrimerler kullanılarak gerçekleştirilebilir (Perez-Luna ve ark., 2004). Yüzey modifikasyonu için mevcut olan kolloidal altının yüzeyi modifiye edilebilir ya da tek adım metodu ile organik tek katmanlı Au nanoparçacıklar sentezlenebilir.

2.3.4.1. Tek katman korumalı kümeler

Alkil tiyollerin altın yüzeyler üzerine kimyasal olarak bağlanması, yüzey üzerinde düzgün kimya oluşturulması için kolay bir yöntemdir. Bu sebeple alkil tiyoller kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonu, nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu için mantıklı bir seçimdir. Bu yöntem geçtiğimiz 20 yıldan bu yana geniş olarak araştırılan bir konudur (Houston ve Kim, 2002; Bishop ve Nuzzo, 1996). Ancak, alkil tiyollerin kimyasal tutunması CG üzerindeki yükleri yok edip, karasız hale gelmesine ve böylece tersinmez topaklaşmaya sebep olabilmektedir (Mayya ve ark., 1997).

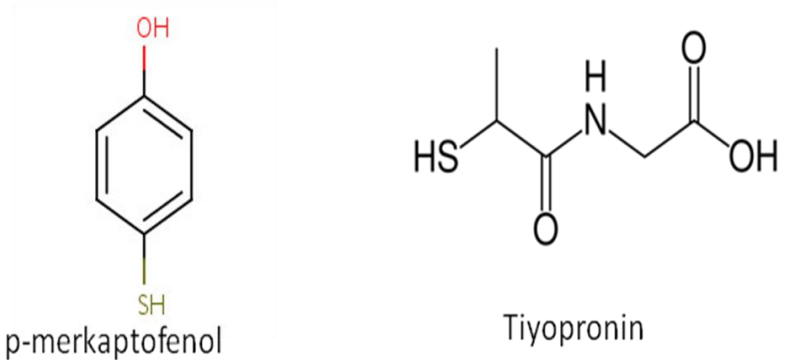
Tiyol ile fonksiyonel hale getirilmiş kararlı Au nanoparçacıkları (Şekil 2.12) tek adımlık bir prosedür ile sentezlemek mümkündür. Bunu sağlamak için daha önceden de bahsedildiği gibi Brust ve arkadaşları (1994) tarafından ortaya konan metot kullanılmaktadır. Bu metot ile organik tek katman tarafından korunan nanoparçacıklar elde edilir ve bu parçacıklar genellikle tek katman korumalı kümeler olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.12: Tiyol ile fonksiyonel hale getirilmiş Au nanoparçacık

Alkil tiyol molekülleri, nanoparçacıkları koruyarak kimyasal algılama, kataliz, biyoalgılama gibi yeni teknoloji uygulamalarının geliştirilmesine olanak tanımaktadır (Templeton ve ark., 2000). Düz zincirli alkil tiyoller (Templeton ve ark., 2000), tiyopronin (Templeton ve ark., 1999), p-merkaptofenol (Wuelfing ve ark., 1998),

aromatik tiyol (Brust ve ark., 1995), fenil alkil tiyoller (Chen ve Murray, 1999) gibi birçok tiyol molekülü tek katman korumalı kümeleri (Şekil 2.13) hazırlamak için kullanılabilmektedir.



Şekil 2. 13: Tek katman korumalı kümeler hazırlamak için kullanılan tiyol molekülleri

2.3.4.2. Yer değişim reaksiyonları

Alkil tiyoller ile birleştirilmiş birçok nanoparçacık bulunmasına rağmen daha farklı yüzey özellikleri elde etmek için yüzeylere farklı kimyasal gruplar da eklenebilmektedir. Bunun için uygulanan metotlardan birisi yer değişim reaksiyonlarıdır ve bu yöntem birçok grup tarafından kullanılmaktadır (Templeton ve ark., 2000). Murray ve arkadaşları (1999) tek katman korumalı kümelerin yer değiştirme reaksiyonu ile üretimi için birçok çalışma yapmıştır (Templeton ve ark., 2000; Chen ve ark., 1999). Buna göre; tek katman korumalı kümelerin alkil tiyolleri, diğer alkil tiyollerin kimyasal tutunması sonucu yer değiştirmesi için, tek katman korumalı kümeler alkil tiyol çözeltisinde bir müddet bekletilir (Perez-Luna ve ark., 2004). Yer değiştirme reaksiyonu boyunca alkantiyoller ile fonksiyonel hale getirilmiş tek katman korumalı kümeler ($(RS)_mMPC$), farklı alkantiyol molekülleri (R′S) ile fonksiyonel hale getirilmektedir (Templeton ve ark., 2000).

2.3.5. Altın (Au) nanoparçacıkların uygulamaları

Au nanoparçacıkları yüzyıllar boyunca cam, tekstil ve tedavi nitelikli temel uygulama alanlarında kullanılmıştır. Ancak günümüzde Au nanoparçacık uygulamalarında, nanoteknolojinin ilerlemesine bağlı olarak çok hızlı gelişmeler gözlenmektedir.

Au nanoparçacıklar başta tıp olmak üzere birçok farklı alanda uygulamaları mevcuttur. Au nanoparçacıklar yüzey modifikasyonlarının geliştirilmesi ile DNA

hibridizasyonunun kolorimetrik tanısı (Storhoff ve ark., 1998), nanoparçacık temelli biyo-analiz (Navani ve Li, 2006) ve biyoalgılayıcılar (biyosensörler), (McFadden 2002) gibi birçok alanda kullanımları bulunmaktadır.

2.3.5.1. Biyo-algılayıcılar (Biyo-sensörler)

Biyosensörler, antikorlar, enzimler, karbonhiratlar ve nükleik asitler gibi biyolojik molekülleri kullanarak biyolojik olayları belirlemek ya da takip etmek için kullanılmaktadır (Otsuka ve ark., 2001; McFadden 2002). Biyosensörler, gıda işleme, çevre görüntüleme, çevredeki kirlilikleri tespit etme, virüsler ve biyolojik toksinler ve klinik tanıda kandaki glukoz seviyesini tespit etmede kullanılmaktadır (McFadden 2002).

Artan yüzey alanı, yüzey plazmon rezonanslarının (SPR) potansiyelini de artırır. Bu özellik, parçacıkların biyo-sensör olarak kullanılmasına da olanak sağlanmaktadır. Nano parçacıkların büyüklüğü azaldıkça parçacıkların renkleri de kırmızıya kaymaktadır. Bunun en bilinen örneklerinden biri evde yapılan gebelik testleridir. Büyüklükleri 50 nanometrenin altında olan Au nanoparçacıklar gebe kadınların salgıladığı bir hormonun içindeki antikorlara bağlanmaktadır. Böylece eğer testi yapan kişi hamile ise parçacıklar antikorlara bağlandığı için bir renk değişimi gözlenmektedir. Diğer bir örnek ise parçacıkların DNA tespitinde kullanılmasıdır. Bu testte daha büyük, maviye kayan Au nanoparçacıklar kullanılmaktadır. Eğer ortamda DNA varsa, DNA'lar birbirlerine değil de parçacıklara bağlanmaktadır ve bu şekilde birikerek Au nanoparçacıklı çözeltinin içine dağılmakta, renkleri de koyu kırmızıya (şarap rengine) doğru kaymaktadır.

Au nanoparçacıklar sahip oldukları benzersiz optik ve elektronik özellikleri dolayısıyla biyosensörler için çok önemli bileşenlerdir. Jia ve arkadaşları(2002) fonksiyonel hale getirilmiş Au nanoparçacıklarını kullanarak, yaban turbundan elde edilen enzim olan yaban turbu peroksidaz (Horseadish peroxide, HRP) biyo sensörü geliştirmiştir. Çalışmada tiyol grupları (SH) Au nanoparçacıkların yüzeyine tutundurulmuş ve ardından HRP Au nanoparçacıklar kullanarak geliştirilen bu biyosensör ile daha güçlü sinyaller alındığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu biyosensörün daha yüksek duyarlılıkta olduğu tespit edilmiştir.

Glikoz oksidaz aktivitesini aktarmak için Chen ve arkadaşları (1996) boyutları 10 nm'den 30 nm'ye kadar değişen Au nanoparçacıkları glikoz biyosensörüne eklemiş

ve nanoparçacıkların enzim aktivitesini arttırıcı etkisini belirlemiştir. Glikoz oksidaz aktivitesini 10 nm boyutundaki Au nanoparçacıkların 30 nm boyutundakilere göre daha fazla arttırdığı da bu çalışmada bulunmuştur. Bu çalışma daha iyi glikoz sensörü geliştirmek için iyi bir adım olmasına ve Au nanoparçacıkların enzim aktivitesini arttırıcı etkisi belirlenmesine rağmen bu konuda daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir (Perez-Luna ve ark., 2004). Glikoz sensörlerinde Au nanoparçacıkların enzim aktivitesini arttırdığına dair elde edilen gözlemler doğrultusunda, Au nanoparçacıkların DNA sensörleri içinde kullanışlı olabileceği düşünülmüştür (Patolsky ve ark., 2000; Willner ve ark., 2002). DNA bağlanması ve hibridizasyonu, kuartz kristal mikrobalans (QCM) kullanılarak nanogram seviyesinde eş zamanlı olarak belirlenebilmektedir (Perez-Luna ve ark., 2004). Bu cihazın tanı limiti DNA ile fonksiyonel hale getirilmiş Au nanoparçacıkların QCM yüzeyinde kullanılması ile daha da geliştirilebilir olduğu ispatlanmıştır (Perez-Luna ve ark., 2004). Lui ve arkadaşları (2002), QCM sisteminin tanı duyarlılığı üzerinde Au nanoparçacıkların boyutlarını incelemiştir ve 40 nm'ye kadar olan Au nanoparçacıkların duyarlılığı arttırdığını gözlemlemiştir. Au nanoparçacıklar SPR immunotanı sistemlerinde de kullanılmaktadır. Lyon ve arkadaşları (1998), Au nanoparçacıkları SPR immunotanı sinyal güçlendirilmesi amacıyla kullanmıştır. Au nanoparçacıklar SPR biyosensör yüzeyi ile birleştirilmiş bu sayede yüzeye immobilize edilmiş antikor, antijen-Au nanoparçacık konjugatı ile etkileşime uğramış ve protein-protein etkileşimleri için SPR duyarlılığında artış gözlenmiştir.

2.3.5.2. Kolorimetrik deneyler

Au nanoparçacıkların en dikkat çekici uygulamalarından bir diğeri ise, bu nanoparçacıkların sahip oldukları optik özelliklerinden yararlanarak, oligonükleotitlerin kolorimetrik tanısında kullanılmalarıdır. Au nanoparçacıklar kullanılarak yapılan oligonükleotit tanısı; hızlı tanı, kolorimetrik cevap gibi birçok özellikler ile öne çıkmaktadır (Mirkin ve ark., 1998).

Oligonükleotitlerin Au nanoparçacıklarla tanısında oligonükleotitilere kovalent bağlı ve hedeflenen zinciri tamamlayan iki Au nanoparçacık probu kullanılır. Bu problar hedeflenen zincirle karşılaştıklarında DNA hibridizasyonu sonucu çapraz bağlanma gerçekleştirirler ve böylece binlerce Au nanoparçacık bir araya gelerek

topaklaşma oluşur (Perez-Luna ve ark., 2004). Topaklaşma prosesi rengin kırmızıdan maviye dönmesi ile gözlemlenir.

2.4. Gümüş (Ag) Nanoparçacıklar

İnsanoğlunun bakteriler, küfler, mayalar ve virüsler gibi mikroorganizmalar tarafından yaşadıkları çevrede sık sık enfekte olması çeşitli doğal ve inorganik maddeleri içeren anti-bakteriyel malzemelerin araştırılmasını yoğunlaştırmıştır.

Katalik aktivite, optik özellikler, elektronik özellikler, antimikrobiyal aktivite ve magnetik özellikler gibi fizikokimyasal karakteristiklerinden dolayı metal nanopartiküller, kapsamlı olarak çalışılmaktadır.

Metal nanopartiküller arasında Ag nanopartiküllerin inhibitör ve bakterisidal etkilere sahip oldukları bilinmektedir

İnert doğası ve güçlü antimikrobiyal etkisi nano gümüşü gıda işleme ve medikal ekipman endüstrisinde cazip bir seçenek haline getirmiştir.

Gümüşün birçok alandaki mikroorganizmayı inaktif hale getirici ve bakterinin canlılık faaliyetini sonlandırıcı etkisi olduğu bilinmektedir.

2.4.1.Tarihçe

Gümüşün ilk kez M.Ö. 3100 yıllarında Mısırlılar ve M.Ö. 2500 yıllarında Çinliler ve Persler tarafından kullanıldığı bilinmektedir. Bu eski uygarlıklar enfeksiyonları ve gıda bozulmalarını önlemek amacıyla gümüş kap kullanılmıştır. M.Ö. 800 yıllarına doğru gümüş, Nil nehri civarında para olarak kullanılmaya başlanmıştır. Fenikeliler döneminde su, şarap ve sirke gümüş şişelerde saklanarak mikrobiyal bozunmaları engelledikleri söylenmektedir. Romalıların yaralanmalarda, kırılmalarda ve deri hastalıklarında gümüş nitrat ($AgNO_3$) kullandığı bilinmektedir.

M.Ö. 69 yılındaki ilaç kitaplarında gümüş nitrat, mikrop öldürücü etkisi ile tarihe geçmiştir. Modern tıbbın babası sayılan Hipokrat notlarında gümüşün iyileştirici ve enfeksiyon oluşumunu azaltıcı bir madde olduğunu belirtmiştir. 19. yüzyılın sonlarına doğru, bir botanikçi olan İsviçre'li bilim insanı Karl Wilhelm Von Nägeli, gümüşteki bu mikrop öldürücü etkinin gümüş iyonlarından kaynaklandığını tespit etmiştir.

1900'lü yıllarda ise süt şişelerine gümüş paralar atılarak sütün uzun süre taze kalması sağlanmaya çalışılmıştır. Antibiyotikler geliştirilmeden önce gümüş bileşikleri,

enfeksiyonlara karşı kullanılmıştır. Gümüşün yaygın bir şekilde kullanımı, antibiyotiklerin gelişmesi ile oldukça azalmış ve son yıllarda geniş spektrumlu bir antimikrobiyal olmasından dolayı yeniden dikkatleri üzerine çekmiştir. Özellikle son yıllarda birçok antibiyotiğe karşı dayanıklı bakterilerin ortaya çıkması sonucu gümüş, antibiyotiklere alternatif bir antimikrobiyal madde olarak yeni kullanım alanları bulmaktadır.

Bakır, çinko ve gümüş gibi metal iyonlarının güçlü bir antibakteriyel etkiye sahip olduğu bilinilmektedir. Antibakteriyel etkiye sahip bu metallerin kullanımında en büyük kısıtlama biyo-uyumluluklarıdır. Diğer metaller ile kıyaslandığında gümüş, insanlar için toksik (zehirli) etkisi en düşük olan elementlerden birisidir. Gümüş iyonlarının bakteriler üzerindeki etkisi tam olarak aydınlatılmamış olmakla birlikte genellikle iki mekanizma üzerinde durulmaktadır. Bu mekanizmalardan birincisine göre gümüş iyonları, yapılarında elektron verici grup içeren proteinlerle reaksiyona girerek bu proteinleri etkisiz hale getirmektedir. Bakteri zarından besin girişi, metabolik olaylar sonucu oluşan toksik maddelerin hücre dışına atılması gibi birçok işlev zar üzerindeki proteinler tarafından gerçekleştirilir. Bu proteinler gümüş ile kararlı kompleksler oluşturarak işlevini kaybeder dolayısıyla bakteri ölmektedir. Gümüş iyonlarının bakteriler üzerindeki etki mekanizmalarından ikincisi ise bakteri membranından sitoplazmaya geçen gümüş iyonlarının, sitoplazmik proteinlerle ya da hücrenin DNA'sı üzerinde bulunan thio-, amino-, imidazol-, karboksil- ve fosfat gruplarıyla kompleks oluşturması ve bu molekülleri etkisiz hale getirmesiyle açıklanmaktadır (Kılıç, 2011)

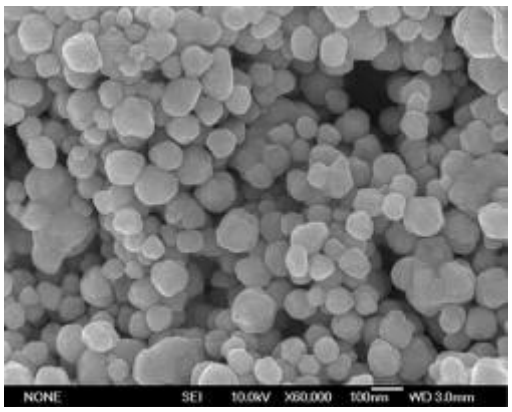
2.4.2. Gümüş (Ag) nanoparçacıkların özellikleri

Gümüş iyonlarının genellikle, ağır metallerin içindeki yüzey proteinlerinde bulunan thiol gruplarıyla reaksiyona girerek iyonlar yaydıkları bilinmektedir. Bu proteinler bakteri hücre zarının dışına çıkarlar ve hücre zarı üzerinden besleyicilerin geçişini sağlarlar. Gümüş, thiol gruplarındaki proteinlerle etkileşime girerek onları etkisiz hale getirir ve zar geçirgenliğini düşürerek hidrojen katyonuyla yer değiştirerek böylece bakteri hücrelerinin ölümüne neden oldukları bilinmektedir.

Escherichia Coli hücresi ve 12 saat boyunca gümüş nitrat ortamında bulunan Escherichia Coli hücresi deney ortamında karşılaştırılmış, gümüşe maruz kalan bir bakteri hücresinde, hücre zarı ile hücre duvarı arasında boşluk oluşmuştur. Daha sonra

hücre duvarı granüllerle çevrilmiş ve bu granüller hücre duvarını yok ederek hücrenin ölmesine neden olmuştur.

Ag nanopartiküllerin düşük konsantrasyonlarda antimikrobiyal etki gösterdikleri, anti-bakteriyel özelliklerin nanopartiküllerin yüzey alanı ile ilişkili olduğu, parçacık boyutunun küçülmesinin dolayısıyla yüzey alanının artışının anti-bakteriyel aktivite için daha fazla etki sağladığı belirlenmiştir (Bellonni, 2003). Şekil 2.14'te Ag nanoparçacıklarının SEM analiz görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 2. 14: Ag nanoparçacıklarının SEM görüntüsü

Günümüzde Ag nanopartikülleri ticari olarak birçok alanda kullanılmakta ve satılmaktadır. Tekstil, ilaç, spor, ulaşım araçları gibi birçok sektöre hitap edebilecek sayıda ürün oluşumu sağlanmaktadır. Bunlara örnek verecek olursak;

- Antibakteriyel sıvı sabunlar
- Antibakteriyel çoraplar (kokuyu önlemek amaçlı)
- Ulaşım araçlarında ve el temasının çok olduğu yerlerde
- Metal paralarda
- Fotoğraf filmlerinde
- Yanık ve yara bantlarında
- Ag nanoplakalar
- Biyolojik sensör
- İnhibitör olarak kullanılabilirler.

2.4.3. Gümüş (Ag) nanoparçacıkların hazırlama yöntemleri

Normal sentez yöntemlerinde Ag nanoparçacığın şeklinin kontrol edilebilmesi için iki genel method kullanılır;

1. Özel organik kimya teknikleri yardımıyla polimerik veya kapsamlı bir molekül sentezlenmesi ve sonrasında bu maddeleri gümüş tuzu çözeltileri ile karıştırmak,
2. En az 4-5 ayrı maddeyi gümüş tuzları ile karıştırarak yüksek sıcaklıkta ısıtmak.

Bu yöntemler ile sentezlenen Ag nanoyapılar, stabilizatör görevi yapan maddelerin biyouyumlu olmaması sebebiyle tekrar bir daha yerdeğiştirme tepkimesine tabi tutularak biyouyumlu hale getirilir. Bu da, genelde gümüş yüzeyine afinitesi yüksek olan biyouyumlu molekülleri Ag nanoparçacıkların ortamına eklenerek belli bir süre sonunda yerdeğiştirme tepkimesinin olması ile biyouyumlu Ag nanoyapılar elde edilir. Bu detaylı metodlar yerine daha basit, tek seferde, maliyeti azaltarak şekli kontrol edilebilen biyouyumlu Ag nanoyapıların sentezlenmesi ciddi önem arzetmektedir.

Ag nanoyapıların optiksel etiketleme, yüzeyi zenginleştirilmiş Raman saçılması (SERS), yakın alan optiksel ölçüm ucu, ve biyomedikal görüntülemede kontrast etken maddesi gibi önemli uygulamalarda çok kullanılması sebebiyle bunların üretimine olan ilginin ciddi manada artmasını sağlamıştır. Daha da önemlisi sentez sırasında çok yönlü olarak şekillerin kontrol edilmesi ile bu Ag nanoparçacıkların optiksel özellikleri de istenilen durumu getirilebilmiştir. Mesela iki boyutlu üçgen şekilli nanoplakalar eşsiz optiksel özelliklerden kuvvetli kuadrupol resonans özelliğine sahipken normal küre şeklindeki Ag nanoparçacıklar bu özelliği göstermemektedir. Bu eşsiz özellik şekli kontrol edebilmenin getirdiği önemli faydalardandır ve bu sayede Ag nanoplakalar kimyasal ve biyolojik sensör uygulamalarında kullanılması olanak sağlamıştır.

Ag nanoyapıların sentezinde dört veya daha fazla temel maddelerin olması şarttır;

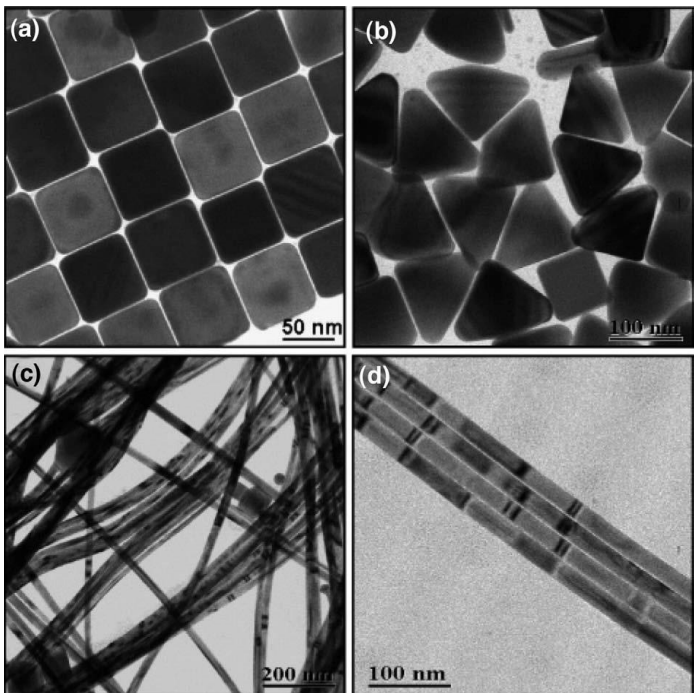
1. Metal tuzu
2. İndirgeyici
3. Stabilizatör
4. Çözücü
5. Katalist

Metal tuzu genelde gümüş nitrattır. Çok çeşitli indirgeyiciler (örn. sodyum borhidrat, askorbik asit, hidrazin gibi) ve stabilizatörler (örn. kükürt, amin, veya karbonil fonksiyonel grubu içeren moleküller) mevcuttur. Bunlar üretilmeyi amaçlanan nanoyapının şekline göre seçilir. Çözücü içinde, organik çözücülerde şekil kontrolü suya nazaran çok daha kolay olması sebebiyle organik çözücüler genelde tercih

edilmektedir. Son olarakta çok az miktarda katalizör (örn. sodyum sülfit) eklenilmesi şekil ve boyut kontrolü istenilmesinden dolayı genelde kullanılmaktadır.

2.4.4. Gümüş (Ag) nanoparçacıkların uygulamaları

Gümüş iyonları, Nagy ve Mestl'in (1999) araştırmalarına göre, etilen molekülünü etilen dioksite ve metanolü formaldehide çeviren en popüler katalizör olarak bulunmuştur. Belloni (2003), elektrik ve ısısal iletkenliğinin diğer metallere göre yüksek olması sebebiyle elektrik kontaklarında iletken yapışkan ek madde olarak çok kullanmıştır. Ek olarak, fotoğraf filmlerinde jelatin matrisinde bulunan gümüş iyonlarının topak halinde bir araya gelmesi ile fotoğrafın görüntülenmesinde önemli rol oynadığını bulmuştur (Bellonni, 2003). Ag nanoparçacıkları görüntünün netleşmesine ciddi katkı sağlayarak biyolojik numunelerin görüntülenmesine olanak sağlamaktadır (Newman ve arkadaşları, 1998). Xia ve arkadaşları (2005, 2007) ise yüzeyi zenginleştirilmiş Raman saçılımında gelen sinyalin gücünü 1 milyar kata kadar artırarak bu tekniğin günümüzde yüzeyle alakalı bilgi edinmede en etkili yöntem olmasını sağlamıştır. Bu sayede Shuming ve arkadaşları (1997) ise tek molekülü dahi tespit edebilecek kadar geliştirdikleri bilmektedir.



Şekil 2. 15: Gümüş nanopartiküllerin TEM görüntüsü; (a) gümüş küp, (b) gümüş üçgen, (c) gümüş nanotel, (d) düzenli gümüş teller (Sharma ve ark., 2009).

Biyolojik ortamlarda kullanılan nanoparçacıkların yüzeylerini polietilen glikol (PEG) ile modifiye edilerek çok yaygın şekilde kullanılmasının dört temel nedeni vardır (Zhanga ve ark., 2009; Prencipe ve ark., 2009);

a) Biyouyumlu olması

b) Zehirsiz olması

c) Protein yapışmasına karşı dirençli olması

d) Kanda uzun süre etkilenmeden dolaşabilmesi

PEG'i nanoparçacık yüzeyine bağlamak için çok çeşitli teknikler denenmiştir. Genel itibari ile, PEG bağlanmış nanoparçacık yapımında iki farklı teknik kullanılmaktadır. Birincisi, öncelikle nanoparçacığı değişik yöntemlerle sentezleyip, sonrasında bu nanoparçacıkları PEG içeren ve metal nanoparçacık yüzeyine ciddi afinitesi olan moleküller ile yer değiştirme tepkimesiyle biyouyumlu nanoparçacık üretilebilir (Fernandez-Lopez ve ark., 2009; Wuelfing ve ark., 1998). Örneğin, Niiome ve arkadaşları (2006) öncelikle CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) molekülünü kullanarak biyouyumlu olmayan nanoçubuk sentezlemişlerdir. Daha sonra, bu nanoparçacıklarının yüzeyindeki CTAB moleküllerini afinetesi daha yüksek olan PEG-SH molekülü ile yer değiştirerek bu nanoçubukları biyouyumlu hale getirmişlerdir. Bir başka çalışmada Xia ve çalışma grubu (2009), 150 ^{o}C derecede bir saat ısıtılan etilen glikol çözeltisine sırasıyla sodyum hidrosulfid (katalizör), PVP (Polyvinyl pyrrolidone, stabilizatör), ve gümüş nitrat (metal tuzu) çözeltisini ekleyerek Ag nanoküpler sentezlemeyi başarmışlardır. Sonrasında bu küplerdeki PVP stabilizatörünü PEG ile yerdeğiştirerek biyolojik uygulamalarda kullanılmıştır. Xia'nın başka çalışmasında (2003), gümüş nitrat çözeltisinindeki gümüş iyonlarını sodyum borhidrat ile PVP ve sodyum sitrat (stabilizatörler) ortamında indirgeyerek Ag nanoplaka ve nanotel yapmıştır. Bu reaksiyon, normal şartlarda nanoküre üretirken, 10 saat sürekli kaynatılarak şekil kontrolü (plaka veya tel) ancak sağlanabilinmiştir. Chen ve arkadaşları (2010), gümüş nitratı PVP ve sodyum klorür ortamında gümüş klorur kolloidlere dönüştürmüş, ve sonrasında bu kollidleri bazik ortamda askorbik asit ile indirgenerek nano-çubuk, nano-tel, ve çok kenarlı nano-küre elde etmiştir.

İkincisi ise, özel dizayn edilmiş ve sonrasında sentezlenmiş PEG içeren polimerik maddeleri (blok polimerler, dendrimerler, vs.) stabilizatör olarak kullanarak nanoyapılar sentezlenebilmektedir (Ishii ve ark., 2004; Naeini ve ark., 2010). Bu sentezlenen nanoyapıların yüzeyinde PEG içeren molekül olduğu için sentezlenen nanoparçacık biyo-uyumlu sentezlenmiş olmaktadır. Örnek vermek gerekirse, Scrimin

ve arkadaşları (2003) öncelikle PEG oligomerleri oktiltiyol grubuyla reaksiyon yaparak PEG-oktil tiyol sentezlemişlerdir. Bu molekül hem tiyol grubu sayesinde stabilizatör görevi görebilecek hem de PEG sayesinde biyo-uyumlu nanoparçacık üretilmesini sağlayacaktır. Dolayısıyla, PEG-oktil tiyol molekülleri ile sodyum borohidrat ile indirgenen metal iyonlarını stabilize ederek biyo-uyumlu nanoyapılar üretilmiştir.

Bu iki sıkça kullanılan yöntemlerde maalesef iki aşamalı ve ciddi efor sarf ederek sentez yapılması gerekmektedir. Bu yüzden, biyo-uyumlu nanoparçacık üretimi için basit ve çok çeşitli metallere de uygulanabilen metotlara ciddi ihtiyaç bulunmaktadır.

2.5. Paladyum (Pd) Nanoparçacıklar

Günümüzde zehirli olmayan kimyasal maddeler kullanarak çevreye yararlı nanoparçacık üretimi giderek artmaktadır. Paladyumun katalizör özellikleri ve hidrojene karşı afiniteye sahip olması sebebiyle Pd nanoparçacık sentezi ciddi ilgi oluşturmaktadır. Özellikle günümüzde yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır.

Paladyum, gayet ince dağılmış bir hâlde iken periyodik cetvelde kendisinin üstünde bulunan nikelden daha fazla hidrojen gazını çözer. Paladyumda çözünmüş bulunan hidrojen nikelde olduğu gibi çok aktif bir hâldedir ve doymamış organik bileşikleri hidrojenlendirebilir. Hiçbir gaz geçirmeyen levha hâlindeki paladyum, hidrojen gazını geçirir. Paladyum, tuzlarında ekseriyetle (+2) değerlikte olup bunlar kahverengidirler. Kahverengi ve nem kapıcı kristallerden oluşan karbon monoksit tarafından koloidal şekilde bulunan ve siyah renkte olan paladyum metaline indirgenmektedir (Anonim, 2012).

2.5.1. Tarihçe

1803'te William Hyde Wollaston tarafından bulunan Paladyum metali, platinden sonra bu gruptaki metallerin en önemlisidir. Kıymetli metallerden sayılır. Beyaz altın elde edilmesinde kullanılır. Gümüş gibi parlaktır (Anonim, 2012).

2.5.2. Paladyum (Pd) nanoparçacıkların özellikleri

Paladyum nanomalzemeler, birçok alanda geniş uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, onlar hidrojen sensörleri ve hidrojen depolama malzemeleri (Walter ve ark., 2002; Yang ve ark., 2009; Bérubé ve ark., 2007; Wang ve ark., 2011), yakıt

hücrelerinde mükemmel elektrokatalizör (Xu ve ark., 2007; Mackiewicz ve ark., 2008; Ge ve ark., 2007; Mazumder ve ark., 2009; Wang ve ark., 2011) olarak kullanılabilmektedir. Aynı zamanda paladyum otomobil kirliliklerinin düşük sıcaklık indirgenmeleri için ve benzinin parçalanmasında oldukça yaygın katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu yaygın uygulamalar arasında, Suzuki, Heck, Stille, Negishi, Corriu-Kumada, Hiyama ve Sonogashira çiftlerinin reaksiyonları gibi, C-C çiftlerinin reaksiyonları için katalitik özellikler birçok paladyum nanomalzemelerin uygulamaları ile ilişkilidir (Reetz ve ark., 1996; Manas ve ark., 2003; Zhong ve ark., 2007; son ve ark., 2004; wang ve ark., 2011).

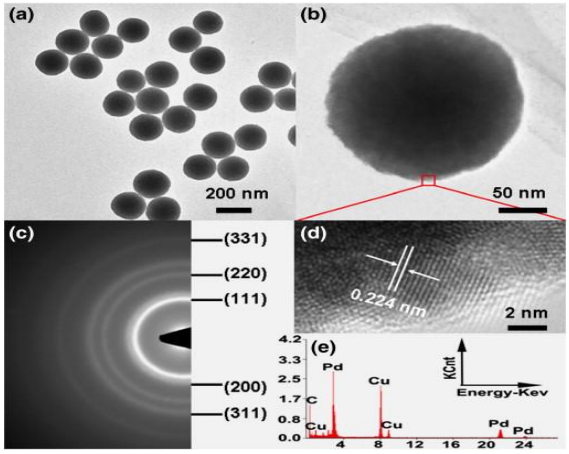
Nanomalzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri onların şekil ve boyutları ile yakından ilişkilidir. Son yıllarda, birçok çalışmadaki çaba Pd nanoparçacıklarının sentezinde ve onların spesifik şekilleri üzerine yoğunlaşmıştır (Wang ve ark., 2011). Örneğin, polyol indirgenmesi (Sato ve ark., 2009), parça büyütme aracıları (Chen ve ark., 2009), hidrotermal reaksiyon (Huang ve ark., 2009) gibi. Birçok doğal özellik ve olası uygulamalar, monodispers Pd nanoyapılar ile küçük boyutlarını ortaya çıkarmaktadır (Şekil 2.16, 2.17, 2.18). Böylece, aynı ya da monodispers Pd nanoyapıların sentezi onların teknolojik ve temel bilim önemi için yoğun olarak takip edilmiştir (Kim ve ark., 2003; Yang ve ark., 2009; Yin ve ark., 2010; Ganesan ve ark., 2007; Niu ve ark., 2008). Fakat, bu çoğu yaygın metot 10 nm altındaki çaplarla sınırlandırılmış kristalize Pd nanopartikülleri üzerine odaklanmıştır. Ek olarak, kolay sentetik metot yolu ile Pd nanoparçacıkların şekli ve boyutunun iyi kontrol edilmesi, Pd nanokümeler arasında yüksek kohesiv enerjinin varlığından dolayı araştırmacılar için hala bir sorundur. Monodispers Pd nanoyapının varlığı ile 100 nm çaptan daha büyük olması hala zordur (Zheng ve ark., 2005; Umar ve ark., 2008).

2.5.3. Paladyum (Pd) nanoparçacıkların hazırlama yöntemleri

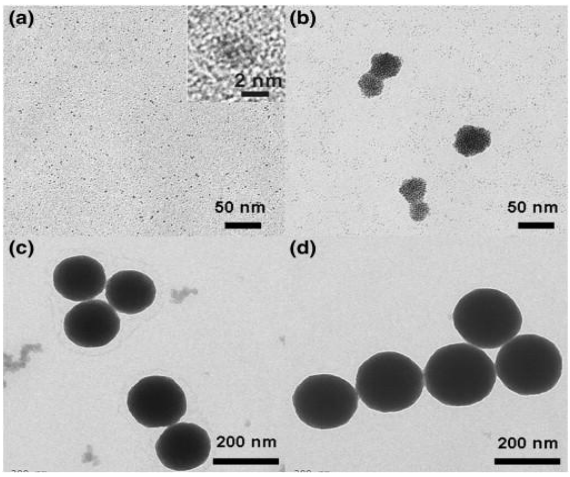
Kanchana ve arkadaşları (2010) fito-sentez metoduyla oda sıcaklığında Pd nanoparçacıkları üretmeyi başarmışlardır. *Solanum trilobatum* ekstraktı ile lipoik asit veya vitaminleri karışımına paladyum klorid tuzu eklenmesi ile paladyum iyonunun indirgenerek 100 nm den küçük nanoparçacıklar elde etmişlerdir. Fakat elde edilen nanoparçacıklar şekil ve büyüklük dağılımı kontrolü yapılamamıştır.

Bir başka çalışmada Jia ve arkadaşları (2009), *Gardenia Jasminoides Ellis* ekstresinden elde edilen antioksidanlardan geniposit, klorogenik asit, krosin, veya krosetini kullanarak çok küçük boyutta (10 nm altında) Pd parçacıklar elde edilmiştir.

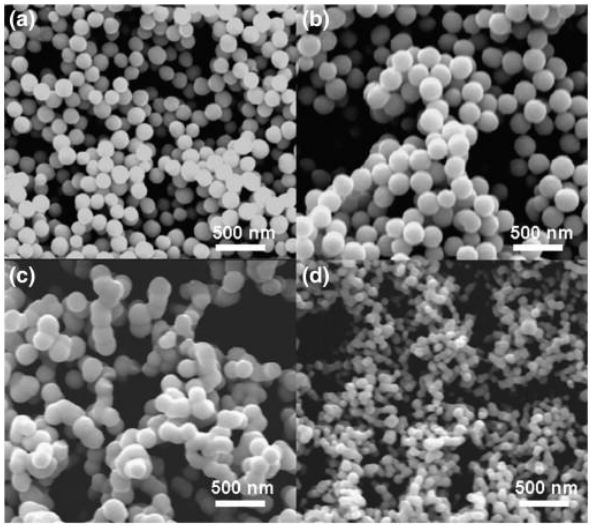
Mallikarjuna ve arkadaşları (2008), kahve ve çay eksterelerini kullanarak oda sıcaklığında büyük miktarlarda Pd nanokristaller üretmişlerdir. Bir diğer çalışmada Firouzabadi ve arkadaşları (2011) jelatini kullanarak Pd(II) iyonlarını Pd(0)'a indirgeyerek doğal yoldan Pd nanoparçacıkları elde etmiştir. Fakat bu parçacıklarda boyut kontrolü yapılamamıştır. Bu parçacıklar, Sonogashira–Hagihara reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.16: (a-b) Farklı büyütmelerde nanoküre olarak sentezlenmiş paladyum nanoparçacıklarının TEM görüntüsü, (c) tek bir nanokürenin SAED (selected area electron diffraction) ile ilişkisi, (d) kırmızı işaretli alandan seçilmiş pürüzlü alanın HRTEM i, (e) monodispers nanokürelerin EDS görüntüsü (Wang ve ark., 2011)



Şekil 2.17: Farklı zamanlardaki nanokürelerin formasyonunun TEM görüntüsü, (a) 5dak., (b) 8dak., (c) 11dak., (d) 14dak (Wang ve ark., 2011).



Şekil 2.18: Farklı oranlarla kullanılan DMSO ve ethanolün paladyum nanoparçacıklarına etkisinin SEM görüntüsü, (a) 5:25, (b) 13:17, (c) 18:12, (d) 29:1 (Wang ve ark., 2011).

2.5.4. Paladyum (Pd) nanoparçacıkların uygulamaları

Paladyum nanomalzemeleri birçok alanda geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bunlar; hidrojen sensörleri ve hidrojen depolama malzemeleri (Walter ve ark., 2002; Yang ve ark., 2009; Bérubé ve ark., 2007; Wang ve ark., 2011), yakıt hücrelerinde mükemmel elektrokatalizör (Xu ve ark., 2007; Mackiewicz ve ark., 2008; Ge ve ark., 2007; Mazumder ve ark., 2009; Wang ve ark., 2011) olarak kullanılabilmektedirler. Aynı zamanda paladyum otomobil kirliliklerinin düşük sıcaklık indirgenmeleri için ve benzinin parçalanmasında yaygın katalizör olarak kullanılmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmanın amacı, bitkilerden değişik yöntemlerle elde edilen ekstreleri ve doğal molekülleri hem indirgeyen hem de stabilizatör olarak kullanarak 100 nm'den daha küçük boyutta ve suda çözülebilen çevreci Au, Ag ve Pd nanoparçacıkları sentezlemektir. Normal sentezlerde kullanılan indirgeyen ve stabilizatör iki ayrı madde yerine bu projede her iki görevi de görebilecek tek bir doğal madde kullanılacaktır. Buna ek olarak nanoparçacık üretiminde kullanılan organik çözücüler yerine çözücü olarak su kullanılacaktır. Nanoparçacık sentezinde kullanılan maddelerin sayısının azalması ve çözücü olarak suyun kullanılması hem ucuz maliyette üretimin olması hem de çevreci nanomalzemelerin sentezlenmesi projenin önemini ciddi şekilde artırmaktadır.

Günümüzde ki araştırmalar, düşük maliyet, kullanılan maddelerin azaltılması, ve çözücü olarak suyun kullanılması aranılan ve beklenen unsurlardır. Bu projede suda çözülebilen, hem indirgeyici hem de stabilizatör olabilecek doğal maddeler kullanılacaktır. Bu sayede kullanılan malzemeler üçten ikiye indirilmiş olması ve çözücü olarak suyun kullanılması maliyetin ciddi şekilde düşürülmüş olacaktır.

3.1. Deneysel Çalışmanın Amacı

Metal nano-kristaller arasında Au nanoparçacıklarına olan ilgi, altının eşsiz ve yaygın özelliklerinden dolayı gün geçtikçe artmaktadır. Lokal yüzeysel plazmon resansının ayarlanabilirliği, altın yüzeylerinin modifiye edilmesinin kolaylığı, kimyasal maddelere karşı yüksek direnci, ve biyouyumlu olması, Au nanoyapıların birçok uygulamada özellikle ilaç salınımı, fototermal kanser terapisi gibi biyolojik uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Au nanoparçacık sentezlerinde birçok yaygın yöntem kullanılmaktadır. Bunlar arasından Au (III) iyonunun alkiltiyol (stabilizatör) ve faz transfer moleküllerinin bulunduğu ortamda sodyum borohidrat (indirgeyici) eklenerek indirgenmesiyle nanometre boyutlarında Au nanokürelerin sentezi en yaygın olanlardandır (Brust ve ark., 1994).

Endüstride yaygın olarak kullanılan maddeleri kullanarak; tek seferde ve ucuz maliyette çevreci Au, Ag ve Pd nanoparçacıkları üretilecektir.

Bu çalışmada, doğal maddeler kullanılarak üç değişik metal nanoparçacık sentezlenecektir. Bu sebeple literatür özetinde olduğu gibi Au, Ag, Pd nanoparçacık sentezleri üç aşamada incelenecektir.

3.2. Au-Cynarin Sentezi

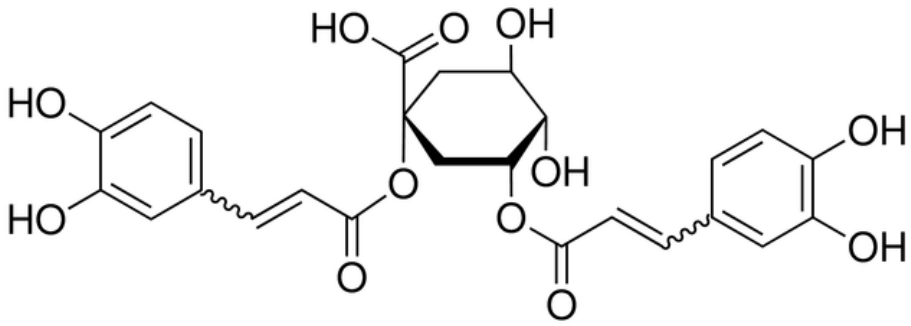
Bitki ekstrelerinden elde edilen doğal maddeleri hem indirgeyen hem de stabilizatör olarak kullanarak 100 nm'den daha küçük boyutta ve suda çözülebilen altın-cynarin nano-parçacıkları üretilecektir. Bu nanoboyuttaki parçacıklar doğal maddeler kullanılarak üretileceği için hem çevreye zararlı olmaması hem de doğal olması büyük önem arzetmektedir.

Nanoparçacık üretiminde kullanılan organik çözücüler yerine çözücü olarak su kullanılacaktır. Kullandığımız doğal madde soy metaller iyonlarını hem indirgemesi hem de stabilazör olarak parçacıkları nanometre boyutunda tutabilmesi gerekmektedir.

Soy metalleri indirgeyen ve nanoparçacık şeklinde kalmasını sağlayan moleküllerin genelinde ortak grupların bulunduğu söylenebilir. Mesela "polyol" olarak adlandırılan sentez metodunda metal iyonunu indirgeyen grup alkol veya aldehit grubu olduğunu ve stabilazör olarak da kullanılan polivinilpirolidon polimerdeki karbonil veya amid grubunun olduğunu bilmekteyiz. Bu sebeple alkol grubu içeren doğal aromatik molekülleri hem indirgeyen hem de stabilizatör olarak denenecek ve sonrasında metod optimize edilerek istenilen nanoboyutta ve birbirine yakın büyüklükte nanoparçacıklar elde etmeye çalışılacaktır.

Bu yararlı bitki kaynaklı alkol gruplarını içeren molekülleri firmalardan satın alınabilir veya bu molekülleri içeren bitki özlerinden elde edilen ekstrelerden ayrıştırılarak elde edilebilmektedir. İlk planda deneylerde, alkol gruplarını sahip doğal maddelerden 'Cynarin' moleküllerine suda çözülmüş metal tuzlarını ekleyerek nanoparçacık elde edilecektir. Reaksiyon sıcaklığı, eklenme sırası, konsantrasyon, kullanılan malzemeler, reaksiyon süresi, vs. gibi parametreler optimize edilerek istenilen nanometre boyutta ve birbirine yakın büyüklükte nanoparçacıklar elde edilmeye çalışılacaktır.

Cynarin, (Şekil 3.1) enginar ve deve dikeninden elde edilir. Karaciğer ve safra kesesinde biriken nikotin, alkol ve yağın vücuttan atılmasına, vücuttaki amonyak ve kolestrolü azalmasına yardımcı olmaktadır. Vücuda alındığında hem karaciğeri uyararak safra asidinin salgılamasını, hem de safra kesesini uyararak safra asidinin bağırsağa dökülmesine yardımcı olmaktadır. Bu sayede bağırsaklarda bulunan yağların daha hızlı geçişini ve parçalanmasını sağlayarak sindirimi kolaylaştırmakta ve hızlandırmaktadır.



Şekil 3. 1: Cynarin

3.2.1. Au-Cynarin sentezinde kullanılan kimyasal ve cihazlar

Bu sentezde kullanılan kimyasal ve cihazlar şunlardır;

1) Altın (III) tetraklorür 3 hidrat, $HAuCl_4.3H_2O$, Sigma Aldrich
2) Cynarin
3) Deiyonize su, Millipore, 18.2 MΩ.cm, 25 ^oC
4) Küçük sentez için 50ml yuvarlak tabanlı (round bottom) flask, büyük sentez için 100 ml yuvarlak tabanlı (round bottom) flask
5) Manyetik balık (egg shaped, VWR)
6) Yağ banyosu (Silikon yağ)
7) Cam kristalizasyon kabı (ISOLAB)
8) Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, (IKA)
9) Ultrasonik banyo (VWR)
10) Vorteks (VWR)
11) Mini santrifüj (VWR)

Deneysel çalışmada kullanılan çözeltiler ve bileşimleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Au-Cynarin sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları

	MADDE	MOLEKÜL AĞIRLIĞI	MOLERİTE	KULLANILAN MİKTAR
KÜÇÜK SENTEZ	$HAuCl_4.3H_2O$	339.79 g/mol	29 mM/5 ml	75 µl
	Cynarin	516.46 g/mol	1.452 mM/10 ml	1.34 ml
	Deiyonize su			10.66 ml
BÜYÜK SENTEZ	$HAuCl_4.3H_2O$	339.79 g/mol	29 mM/2 ml	750 µl
	Cynarin	516.46 g/mol	1.452 mM/26.66 ml	13.33 ml
	Deiyonize su			46.67ml

Sentezde kullanılacak cam malzemeler ve manyetik balık oldukça temiz olmalıdır. Sentezden yaklaşık 1 saat kadar önce kullanılacak olan flask ve manyetik balık önce su sonra % 96 etanol ile daha sonra da % 99 aseton ile içleri yıkanarak etüve 75 ^oC'de kurutulmaya bırakılmıştır. Sentezin hassasiyetinden dolayı kral suyu (3:1, HNO_3:HCl) ile yıkanması tavsiye edilmemektedir.

3.2.2. Au-Cynarin nanoparçacık sentezi

Sentez başlamadan yaklaşık 20 dakika kadar önce cynarin çözeltisi su ile hazırlanmış ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı da 100 ^oC'ye sıcaklığı sabitlenmiştir.

Cynarin'in su ile çözünmesi normal şartlarda çok kolay olmadığı 80-90 ^oC arasında ısıtılarak çözülmüştür. Cynarin ve su berrak hale gelince cynarin çözeltisi vakit kaybedilmeden kullanılmalıdır. Aksi takdirde cynarin su içerisindeki çözünürlüğünü soğudukça kaybedecektir ve çökelmeye başlayacaktır.

Küçük boyutlu Au-Cynarin sentezi için 50 ml flask, büyük boyutlu sentez için ise 100 ml'lik daha önceden temizlenmiş olan flasklere çizelge 3.1'de ifade edilen oranlarda sırasıyla; 10.66 ml ve 46.67 ml deiyonize su konulmuştur. Her bir flaskin içerisine yumurta şeklinde (egg shaped) flask boyutlarına uygun manyetik balıklar atılmıştır. Flaskler sıcaklığı 100-102 ^oC'ye sabitlenmiş yağ banyolarına kıskaçlar yardımıyla tutturulmuştur.

Hazırlanmış olan sulu cynarin çözeltisinden çizelge 3.1'de belirtildiği miktarda (1.34 ml küçük boyutlu sentez için, 13.33 ml büyük boyutlu sentez için) hazırlanmış olan suyun içerisine eklenmiştir. Cynarin senteze eklendikten sonra 8 dakika beklendikten sonra hazırlanmış olan altın çözeltisi (küçük sentez için 75 µl, büyük sentez için ise 750 µl) eklenmiştir.

Altın çözeltisi eklendiği anda reaksiyonda renk değişimi gözlenmiştir. Küçük sentez için renk değişimi kırmızı renkte olduğu halde büyük sentezde kahverengi-mor (çift renkli) bir görüntü gözlenmiştir (Şekil 3.2). 15 dakika içerisinde reaksiyon tamamlanmıştır. Reaksiyonun bitmesinin ardından flaskler soğutulmak üzere 300 ml'lik beherlere konulmuş buzlu su içerisinde daldırıp çıkarılarak yapılmıştır. Daha sonra sentez solüsyonu cam viallere aktarılmıştır.



Şekil 3. 2: Au-Cynarin sentezi

3.2.3. Au-Cynarin nanoparçacıklarının karakterizasyonu

UV-spektrofotometre (Biochrom Libra S22) da incelemek için UV-kuvetleri (Brand, 1,5 ml)içerisine 2 ml etanol ve yaklaşık olarak Au-Cynarin sentezinden 500 µl eklenir ve UV-küveti içerisinde homojen olacak şekilde karıştırılır. UV-spektrumu için referans ise % 80 etanol ve % 20 deiyonize su homojen karışımı kullanılmıştır.

FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi, Perkin Elmer, Spectrum 100) analizi için; Au-Cynarin sentezi 250 ml'lik yuvarlak tabanlı (round bottom), Ns 24/40

boyunlu flaske aktarılmıştır. Çok fazla ısıtma yapılmadan Au-cynarin çözeltisindeki su rotavapour da uçurularak kurutulmuştur. Flaskin çeperlerinde kuruyan kahverengi renkli Au-cynarin bir miktar etanol ile çözülmüştür. Çözülen Au-cynarin petri kabına veya lamel cam plakalara cam pasteur pipetleri ile düzgün bir şekilde aktarılmıştır. Vakumlu etüvde 70 ^{o}C'de 30 dakika süre tekrar kurutulmuştur. FTIR analizi için kurutulmuş Au-cynarin cam yüzeyden kazınarak bir araya toplanarak analize hazırlanmıştır.

NMR (Nükleer Manyetik Rezonans, Varian 400) analizi için; kurulmuş olan Au-Cynarin nanoparçacıkları DMSO-D6 (Döteryumlanmış dimetil sülfoksit)'da çözülerek NMR analizi yapılmıştır.

TEM (FEI Tecnai G2 Spirit, 120 kV) ve SEM (ZEISS LS-10) analizleri için ise; Au-Cynarin nanoparçacıkları 1.5 ml'lik santrifüj tüplerinde 3 kez etanol ile, 13300 rpm'de ilk yıkamasında 15 dakika santrifüj, daha sonraki yıkamalarda ise 10'ar dakika santrifüj edilmiştir. Her yıkamada çökeltinin üzerinde kalan sıvı (supernatant) alınıp, yeni etanol eklendikten sonra vorteks ve ultrasonik karıştırıcı ile homojen karışması sağlanılarak diğer yıkamalar yapılmıştır. Elde edilen son çökelti Au-cynarin nanoparçacıkların saf haldeki birikmesidir. SEM analizi için bu çökelti bir miktar ethanol ile seyreltili alüminyum tipin üzerine damlatılmıştır. 1 gün süre ile tip üzerindeki çözeltinin kuruması beklenmiştir. TEM analizi için de aynı işlem karbon film kaplı bakır gride (Ted Pella) 1 damla damlatılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.3. Au-PEGEEM Nanoparçacık Sentezi

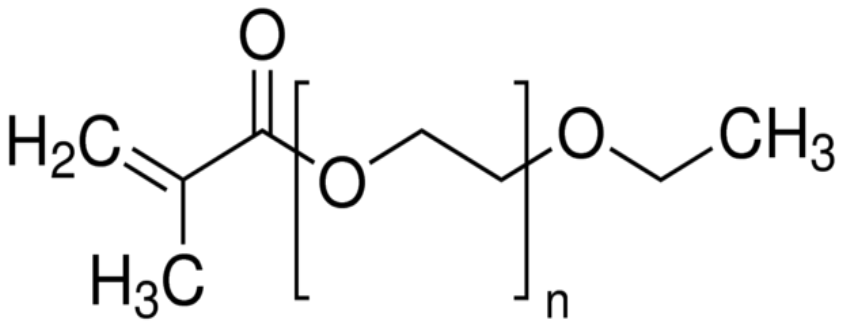
Bu sentezde, poli (etilen glikol) etiletermetakrilat (PEGEEM), (Şekil 3.3) sulu çözeltisinin ısıtıldıktan sonra suda çözülmüş altın tuzunun eklenmesiyle monodispers Au nanoyapıların sentezlenmiştir (Yavuz ve ark., 2012). Bu sentezde PEGEEM, hem stabilizatör hem de indirgeyici molekül olarak görev yapmaktadır.

Nanoparçacık yüzey düzenleyicisi olan PEG, biyouyumlu ve kısmen toksik olmayan yapılarda, canlı dokuların kan sirkülasyonu sürdürmek sebebiyle spesifik olmayan protein adsorpsiyonu için önemlidir ve biyolojik uygulamalar için geniş alanda kullanılmıştır (Yavuz ve ark., 2012).

3.3.1. Au-PEGEEM sentezinde kullanılacak kimyasallar

Bu sentezde kullanılan kimyasal ve cihazlar şunlardır;

1) Altın (III) tetraklorür 3 hidrat, ($HAuCl_4$), Sigma Aldrich
2) PEGEEM (Mw :246), (Poly Ethylene Glycol Ethyl Ether Methacrylate), Sigma Aldrich
3) Deiyonize su, Millipore, 18.2 MΩ.cm, 25 ^oC
4) 25 ml'lik cam vial
5) Manyetik balık, (egg shaped, VWR)
6) Yağ banyosu (Silikon yağ)
7) Cam kristalizasyon kabı (ISOLAB)
8) Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (IKA)
9) Ultrasonik banyo (VWR)
10) Vorteks (VWR)
11) Mini santrifüj (VWR)



Şekil 3. 3: PEGEEM' in yapısı

Deneysel çalışmada kullanılan çözeltiler ve bileşimleri çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Au-PEGEEM sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları

MADDE	**MOLEKÜLER AĞIRLIK**	**MOLARİTE**	**MİKTAR**
$HAuCl_4$	339.79 g/mol	0.057 mM	18 µl
PEGEEM	246 g/mol	51.8 mM	
Deiyonize su			16 ml

Cam malzemelerin temizliği bir önceki sentezde belirtildiği gibi yapılmıştır.

3.3.2. Au-PEGEEM sentezi

Bu sentezin yapılışı A-cynarin sentezinin yapılışına çok benzemektedir. 25 ml'lik cam vial içerisine 51.8 mM sıvı PEGEEM ve 16 ml deiyonize su eklenmiştir. manyetik balık vial içerisine konulmuş ve 95 ^{o}C'ye ısıtılmış olan silikon yağ banyosuna kıskaç yardımıyla bağlanmıştır. Yaklaşık 7 dakika ısıtıldıktan sonra 18 µl sulu $HAuCl_4$ çözeltisi hızlıca tek seferde viale pipet yardımı ile eklenmiştir. 15 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra vial buzlu su bulanan beher içerisinde daldırılıp çıkarılarak soğutulmuştur.

3.3.3. Au-PEGEEM nanoparçacıklarının karakterizasyonu

Santrifüj tüplerine alınan Au-PEGEEM çözeltisi santrifüj edildikten sonra 2 kere su ile fazla PEGEEM' in atılması için yıkanmıştır. Karakterizasyon Au-PEGEEM nanoparçacık çökelti bir miktar su içerisinde dispers edilerek karakterizasyona hazır hale getirilmiştir.

TEM ve SEM karakterizasyonu için sulu haldeki sentezden birer damla silikon taban üzerine (SEM için) ya da karbon film kaplı bakır grid üzerine (Ted Pella, TEM için) damlatılmış ve oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. SEM görüntüleri FEI Quanta 200 FEG ve TEM görüntüleri ise FEI Tecnai G2 Spirit ile 120 kV ile alınmıştır.

3.4. Ag-PEGEEM Sentezi

Bu çalışmada yapılacak olan sentezin Au nanoparçacıklar gibi basit, kolay ve ucuz elde edilebilir olması önemlidir. Bu sentezde PEGEEM stabilizatör, yüzey aktif madde ve indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır. Bu yaklaşımla dikkate değer bir şekilde, doğal metal nanokristaller PEGEEM ile hazırlanacak olan protokol sayesinde basit, çok amaçlı ve çevre için tehlikesiz olması sağlanacaktır.

Bu sentezlerde kullanılan madde sayısının azaltılması ve çözücü olarak suyun kullanılması ile maliyetin düşmesi bu sentezin önemini artırmaktadır.

3.4.1. Ag-PEGEEM sentezinde kullanılacak kimyasallar

Bu sentezde kullanılan kimyasal ve cihazlar şunlardır;

1) Gümüş nitrat, ($AgNO_3$), Sigma Aldrich

2) PEGEEM (Mw :950), (Poly Ethylene Glycol Ethyl Ether Methacrylate), Sigma Aldrich
3) Deiyonize su, Millipore 18.2 MΩ.cm, 25 ^{o}C
4) 50 ml yuvarlak tabanlı (round bottom) flask
5) Manyetik balık (egg shaped, VWR)
6) Yağ banyosu (Silikon yağ)
7) Cam kristalizasyon kabı (ISOLAB)
8) Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, (IKA)
9) Ultrasonik banyo (VWR)
10) Vorteks (VWR)
11) Mini santrifüj (VWR)

Deneysel çalışmada kullanılan çözeltiler ve bileşimleri çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 3: Ag-PEGEEM sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları

MADDE	**MOLEKÜLER AĞIRLIK**	**MOLARİTE**	**MİKTAR**
$AgNO_3$	169.87 g/mol	117 mM/1 ml	162 µl
PEGEEM	950 g/mol	26.7 mM/10 ml	10 ml
Deiyonize su			10 ml

3.4.2. Ag-PEGEEM sentezinin yapılışı

$AgNO_3$: PEGEEM oranı 1:14 olacak şekilde çizelge 3.3'deki gibi hazırlanmıştır. Yağ banyosu 100 ^{o}C'ye ısıtılmıştır. Hazırlanan PEGEEM solüsyonu yağ banyosuna kıskaç ile tutturulup 7 dakika boyunca ısıtılmıştır. Hazırlanan $AgNO_3$ çözeltisi eklendiğinde renk sarı renge dönüşmüştür. Sentez 15 dakika sonra tamamlanmıştır. Bir önceki sentezde olduğu gibi Ag-PEGEEM sentezi buzlu suda soğutulmuştur.

3.3.3. Ag-PEGEEM sentezinin karakterizasyonu

Sentez tamamlandıktan ve soğutulduktan sonra 1.5 ml'lik santrifüj tüplerine aktarılmıştır. 13300 rpm'de 15-20 dakika kadar santrifüj edildikten sonra tüplerin içindeki sıvı çözelti atılmış ve her santrifüj tüpüne tekrar 1ml deiyonize su eklenip aynı

santrifüj işlemi 2 kez daha tekrarlanmıştır. Üçüncü ve son kez tekrarlanacak olan santrifüj işlemi için 7 dakika santrifüj yapılmıştır.

SEM ve TEM analizleri daha önceki Au-PEGEEM gibi yapılmıştır.

3.5. Pd-PEGEEM Sentezi

Bu sentezde de PEGEEM stabilizatör, yüzey aktif madde veya indirgeyici ajan olarak kullanılacaktır. Böylece doğal metal nano-kristaller PEGEEM ile hazırlanacak olan protokol sayesinde basit, çok amaçlı ve çevre için tehlikesiz olması sağlanacaktır.

Bu sentezlerde kullanılan maddelerin sayısının azaltılması ve çözücü olarak suyun kullanılması ile maliyetin düşmesi bu sentezlerin önemini artırmaktadır.

3.5.1. Pd-PEGEEM sentezinde kullanılacak kimyasallar

Bu sentezde kullanılan kimyasal ve cihazlar şunlardır;

1) Sodyum Tetra Kloro Paladyum (II), (Na_2PdCl_4), Sigma Aldrich
2) PEGEEM (Mw: 950), (Poly Ethylene Glycol Ethyl Ether Methacrylate), Sigma Aldrich
3) Deiyonize su, Millipore, 18.2 MΩ.cm, 25 ^{o}C
4) 50 ml yuvarlak tabanlı (round bottom) flask,
5) Manyetik balık (egg shaped, VWR)
6) Yağ banyosu (Silikon yağ)
7) Cam kristalizasyon kabı (ISOLAB)
8) Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, (IKA)
9) Ultrasonik banyo (VWR)
10) Vortex (VWR)
11) Mini santrifüj (VWR)

Deneysel çalışmada kullanılan çözeltiler ve bileşimleri çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3. 4: Pd-PEGEEM sentezinde kullanılan kimyasalların hesaplamaları

MADDE	**MOLEKÜLER AĞIRLIK**	**MOLARİTE**	**MİKTAR**
Na_2PdCl_4	294.213 g/mol	0.172 mM	44.5 µl
PEGEEM	950 g/mol	51.8 mM	0.2 ml
Deiyonize su			16 ml

Sentezde kullanılacak cam malzemeler ve manyetik balık oldukça temiz olmalıdır. Diğer sentezlerde belirtildiği gibi temizlenme işlemleri bu sentez için de uygulanmalıdır.

3.5.2. Pd- PEGEEM sentezinin yapılışı

Na_2PdCl_4: PEGEEM oranı 1:300 olacak şekilde çizelge 3.4'deki gibi hazırlanmıştır. Yağ banyosu 100 ^oC'ye ısıtılmıştır. Hazırlanan PEGEEM solüsyonu ve deiyonize su yağ banyosuna kıskaç ile tutturulup 8-10 dakika boyunca ısıtılmıştır. Hazırlanan Na_2PdCl_4 çözeltisi eklendiğinde renk gri-siyah renge dönüşmüştür. Sentez 15 dakika sonra tamamlanmıştır. Bir önceki sentezde olduğu gibi Pd-PEGEEM sentezi buzlu suda soğutulmuştur.

3.5.3. Pd-PEGEEM sentezinin karakterizasyonu

Sentez tamamlandıktan ve soğutulduktan sonra 1.5 ml'lik santrifüj tüplerine aktarılmıştır. 13000 rpm'de 2-3 dakika kadar santrifüj edildikten sonra tüplerin üzerine birikmiş olan çözelti atılmış ve her santrifüj tüpüne 1ml tekrar etanol eklenip aynı santrifüj işlemi toplamda 3 kez daha tekrarlanmıştır.

SEM ve TEM analizleri daha önce Ag-PEGEEM'de bahsedilen işleme çok benzemektedir. Hazırlanan sentezden 3ml alınmıştır. Yıkaması yukarıda belirtildiği gibi ethanol ile yapılmıştır. Ancak sadece SEM ve TEM analizleri için sentezden örnek alınacak ise 3 ml yeterli bir miktardır. Her yıkama santrifüje konulmadan madde üzerine ilk yıkamada 0.2 ml, 2. yıkamada 1.5 ml ethanol eklenerek 13000 rpm de 2-3 dakika süre ile tekrarlanarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

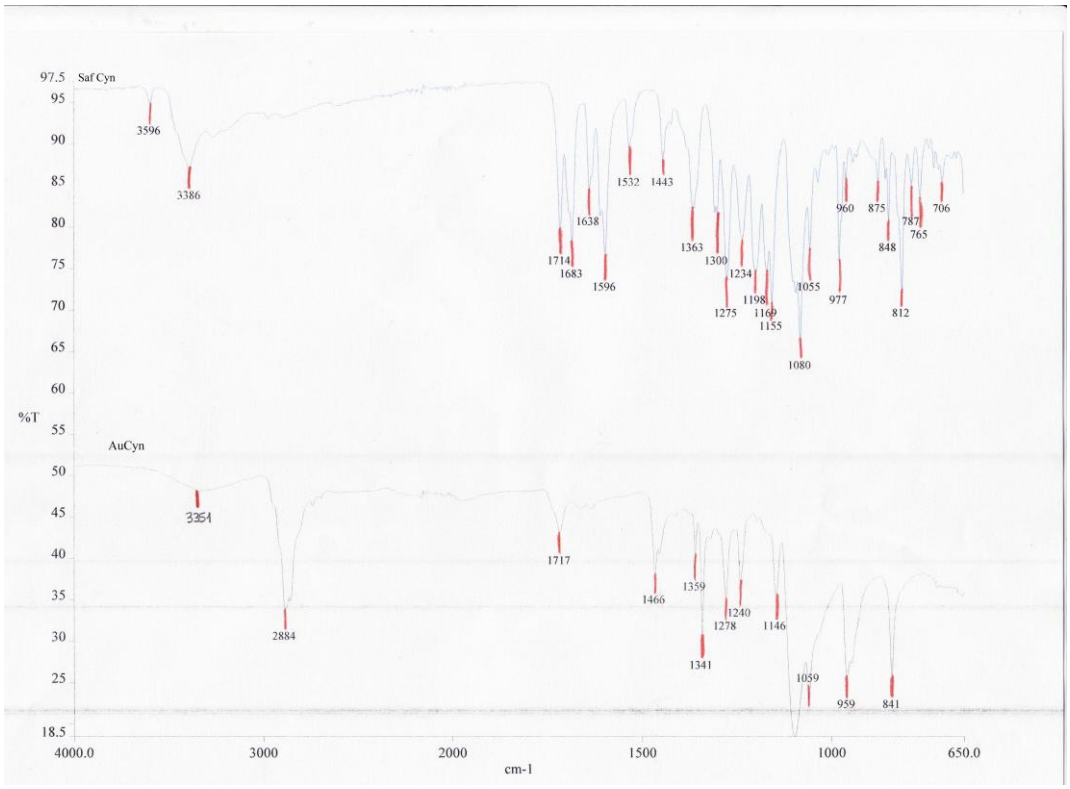
Altının eşsiz ve yaygın özelliklerinden dolayı metal nanokristaller arasında Au nanoparçacıklarına olan ilgi, gün geçtikçe artmaktadır. Altın yüzeylerinin modifiye edilmesinin kolaylığı, lokal yüzeysel plazmon rezosansının ayarlanabilirliği, kimyasal maddelere karşı yüksek direnci, biyouyumlu olması ve Au nanoyapıların birçok uygulamada özellikle ilaç salınımı, fototermal kanser terapisi gibi biyolojik uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Bu çalışmada nanoparçacık sentezinde kullanılan metal tuzları dışındaki 2 farklı indirgeyici ve stabilizatör maddelerinin kullanılması yerine bu iki 2 maddenin de görevini görebilecek tek bir doğal madde kullanılmıştır. Kullanılmış olan bu doğal maddeler 'Cynarin ve PEGEEM' dir. Nanoparçacık sentezinde kullanılan organik çözücüler yerine bu çalışmadaki sentezlerde çözücü olarak su kullanılmıştır.

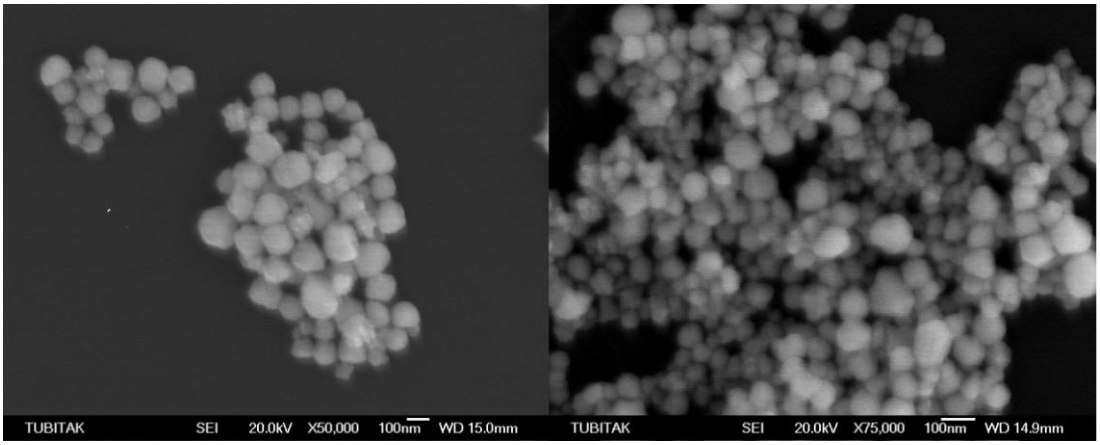
Nanoparçacık sentezinde kullanılan maddelerin sayısının azalması ve çözücü olarak suyun kullanılması hem ucuz maliyette üretimin yapılması hem de çevreci nanomalzeme sentezlenmesi sağlanmıştır.

Au nanoparçacık kullanılmış olan doğal madde öncelikle cynarin seçilmiştir. Cynarin oldukça pahalı bir doğal madde olduğu için, her seferinde küçük miktarlar kullanılmıştır (5 mg'lik cynarinin satışı yaklaşık olarak 204 € dur). Cynarinin suda çözünürlüğü oldukça azdır. Cynarinin su içerisinde çözünmesini sağlamak için ısıtılması gerekmektedir. Ancak cynarin çözeltisi kaynaması durumunda bu nanoparçacık sentezi yeterli verimi verememiş ve tekrar hazırlanması uygun görülmüştür. Yapılan çalışmada öncelikle cynarin miktarı optimize edilmeye çalışılmıştır. İlk denemede konsantrasyon oldukça derişik olmuş ve istenilen Au nanoparçacık sonuçları elde edilememiştir. Uzun çalışmaların sonunda uygun derişim bulunmuş ve bundan sonraki aşama olarak altın çözeltisinin uygun cynarin-su çözeltisi ile etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Derişimi 1.452 mM olan sulu cynarin çözeltisinden 1,34 ml alınmış ve 10,66 ml deiyonize suya eklenmiştir. Altın tuzu ($HAuCl_4$) çözeltisinin konsantrasyonu ise (20 mg/2 ml) hazırlanmış ve yağ banyosunda bulunan cynarin solüsyonlarına sırasıyla 50 µl, 75 µl, 100µl ilave edilmiştir. Yapılan nanoparçacık sentezleri sonucunda istenilen verileri gözlemlemek için FTIR, SEM ve TEM analizleri yapılmıştır (Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5).

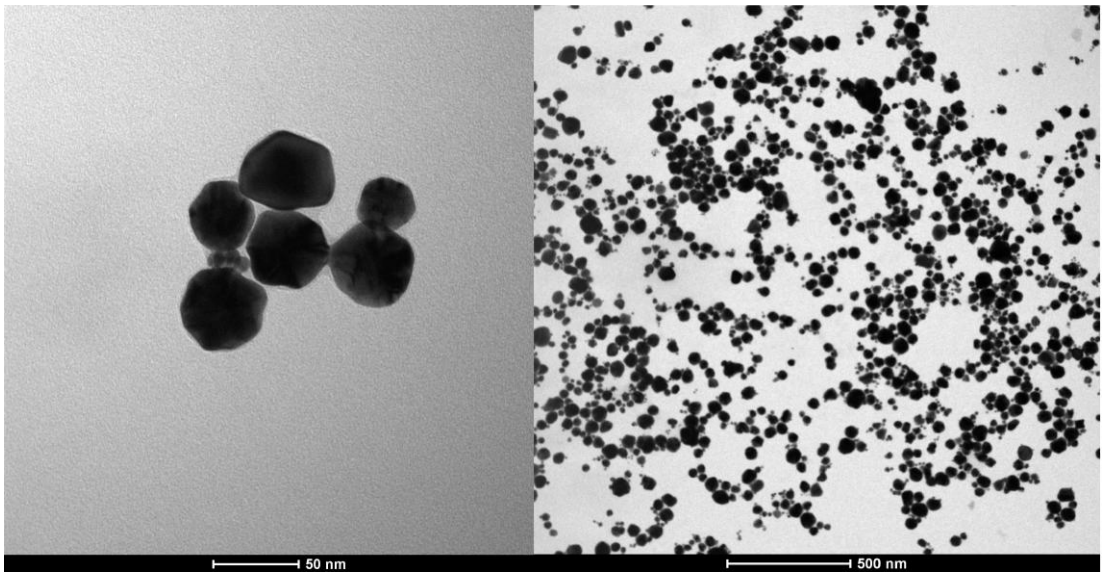
Analiz sonuçlarına göre 100 nm ve altındaki nanoparçacıkları veren sentez bileşenlerinin değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.1 : Saf Cynarin ve Au-Cynarinin aynı grafikte FTIR analiz sonuçlarının gösterimi

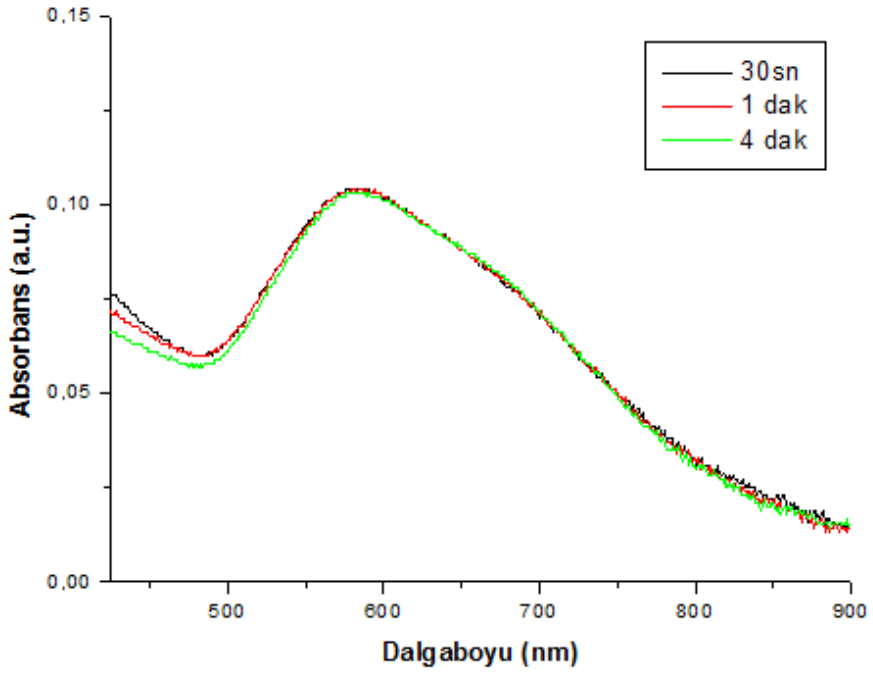


Şekil 4.2 : Au-Cynarin sentezinin SEM analiz görüntüleri



Şekil 4.3: Au-Cynarin sentezinin TEM analiz görüntüleri

Cynarin ile sentezlenen 100 nm altındaki Au nanoparçacıkların absorbans değerleri ölçüldüğünde (TEM analizininin sonuçları ile doğrulanan) dalga boyunun piki her zaman 550-600 nm arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.4).



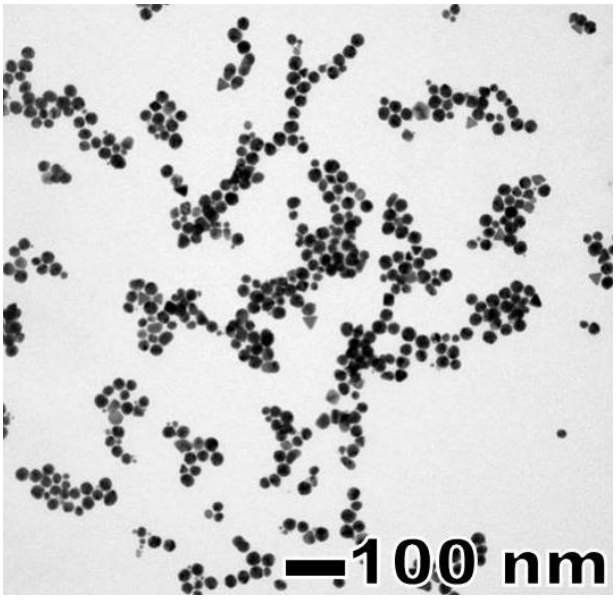
Şekil 4.4: Au-Cynarin sentezinin UV-spektrumu

Doğal ve toksik olmayan cynarin maddesinin oldukça pahalı olması ve sudaki çözünürlüğünün çok zor olması nedeniyle bu çalışmada cynarin ile sadece Au nanoparçacıkları sentezine yer verilmiştir.

İkinci kısımda, poli (etilen glikol) etiletermetakrilat (PEGEEM) kullanılmıştır. PEGEEM, yüzey düzenleyici, biyo-uyumlu, toksit olmaması nedeniyle tercih edilmiştir.

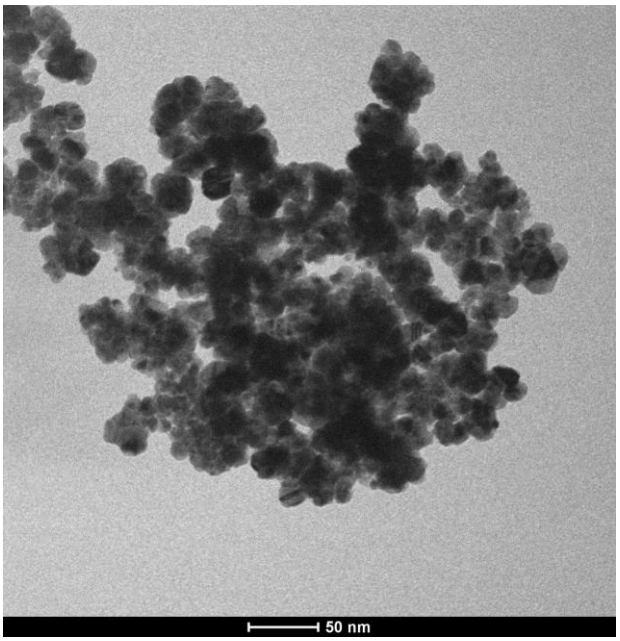
PEGEEM sulu çözeltisinin ısıtıldıktan sonra suda çözülmüş altın tuzunun ($HAuCl_4$), gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve sodyum kloro paladyumun (Na_2PdCl_4) çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4'te yapılan hesaplamalara göre eklenmesiyle monodispers Au, Ag, Pd nanoyapıların sentezi yapılmıştır. Bu sentezde PEGEEM, hem stabilizatör hem de indirgeyici molekül olarak görev yapmaktadır. Bu üç metal nanoparçacığın sentezleri de 95 ^{o}C'de ve 15 dakika sürdürülmüştür.

Optimum konsantrasyonlarda sentezlenen PEGEEM-Au nanoparçacıkların TEM görüntüleri şekil 4.5'te görülmektedir. Au nanoyapılarının sentezinde; $HAuCl_4$'ün konsantrasyonu PEGEEM- Au nanoparçacıkların formasyonlarının monodispers olmasında önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek veya düşük konsantrasyonlarda $HAuCl_4$ kullanılmış olduğunda, polidispers ve düzensiz şekillerde Au nanoparçacıkları gözlenmiştir.

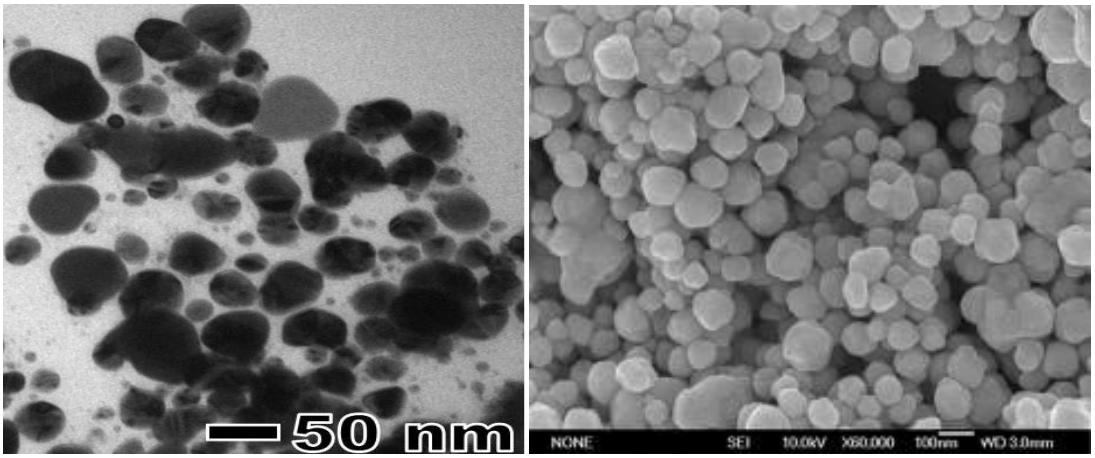


Şekil 4.5: Au-PEGEEM nanoparçacıklarının TEM görüntüsü

Ag ve Pd maddeleri sıcak PEGEEM'e eklenmiş olduğunda polidispers çoklu-ikizlenmiş Ag kristalleri (Şekil 4.7), ve agrege olmuş Pd nanoparçacıkları (Şekil 4.6) ile sonuçlanmıştır.



Şekil 4.6: Pd-PEGEEM nanoparçacıklarının TEM görüntüsü



Şekil 4.7: Ag-PEGEEM nanoparçacıklarının TEM ve SEM analiz görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada metal nanoparçacıklar, klasik yöntemdeki gibi çok maddeli sentez prosedüründen farklı olarak stabilizatör ve indirigeyici 2 madde yerine tek bir madde ve bu maddenin doğal olan bir madde tercih edilmiştir. Ve bunun sonucunda cynarin ile sentezlenen Au nanoparçacığından istenilen boyutta (100 nm ve altında) Au-cynarin nanoparçacıkları elde edilmiştir.

Sentezde kullanılmış olan cynarin maddesi pahalı ve suda çözünürlüğü zor bir madde olduğundan dolayı nanoparçacık sentezleri altın için sınırlı bırakılıp başka bir doğal madde alternatifi olan PEGEEM maddesi kullanılarak tekrar 100 nm ve altındaki büyüklüklerde Au, Ag ve Pd nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Şekil 4.5'te altın, şekil 4.6'da paladyum ve şekil 4.7'de gümüş nanoparçacıklarının oluştuğu gösterilmiştir.

Au, Ag ve Pd nanoparçacıklarının sentezlerindeki dalga boylarının 550-600nm absorbans değerinin 0.8-0.9 aralığında bulunması UV-spektrometre analizleri (Şekil 4.4) elde edilecek olan SEM-TEM görüntülerinin doğruluğunu göstermiştir.

Au-Cynarin sentezi ile yapılan bu çalışma literatürde daha önce yapılmamış olup literatürde ilk çalışma olarak yerini alacaktır.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada kullanılan doğal maddelerden su da çözünebilen cynarin ve PEGEEM yerine bilinen başka doğal maddeler ile de Au, Ag ve Pd sentezleri yapılabilir. Ekstraksiyon ile uğraşan kişilerden bu konuda yardım istenerek doğal ve suda çözünürlüğü bulunan maddeleri kullanarak metal nanoparçacıkların sentezleri yapılabilir.

Elde edilecek yeni doğal maddeler ile nanoyapı oluşumları gözlemlenebilir ve bu yapılar birçok farklı uygulama alanı bulunarak araştırma konusu yapılabilir. Bu yeni sentez sonuçları ile tıp alanında birçok hastalığın teşhis ve tedavisinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

A. Nagy, G. Mestl, 1999, High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts, *Appl. Catal*., 188, 337–353.

Anonim, 2009, <*http://www.fen.bilkent.edu.tr/~mb/dokumanlar/Nanoteknoloji Devrimi Geliyor_TED_Mesale.pdf*> [Ziyaret Tarihi: 13 Nisan 2012]

Anonim, 2009, *http://www.nanoturk.com/Dunyada_NT.htm*, [Ziyaret Tarihi: 10 Mayıs 2012].

Anonim, 2012, *http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files//vizyon2023_/Vizyon 2023_Strateji_Belgesi.pdf*, [Ziyaret Tarihi: 10 Mayıs 2012].

Anonim, 2012, http://education.jlab.org/itselemental/ele046.html [Ziyaret Tarihi: 10 Mayıs 2012].

Anonymous, 2004, 'Nanotechnology and nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties', *Royal Society and The Royal Academy of Engineering*, UK.

Anonymous, http://www.ansci.wisc.edu/facstaff/Faculty/pages/albrecht/albrecht_web/Programs/microscopy/home.html [Ziyaret Tarihi: 07 Mayıs 2009].

Arnall A., Parr D., 2005, Moving the nanoscience and technology (NST) debate forwards short-term impacts, long-term uncertainty and social constitution, *Technology in Society 27,* 23-28.

Aslan K, Perez-Luna V. H., 2002, Surface Modification of Colloidal Gold by Chemisorption of Alkanethiols in the Presence of a Nonionic Surfactant, *Langmuir*, 18, 6059-6065.

Ballou B., Lagergholm B. C., Ernst L. A., Bruchez M. P., Waggoner A. S., 2004, Noninvasive Imaging of Quantum Dots in Mice, *Bioconjugate Chem*, 15, 79-86.

Baykara T., 2010, Nanoteknoloji ve nano-malzeme süreçleri, *TÜBİTAK-MAM*, 17-43.

Baykara T., 2006, 21. Yüzyılda teknoloji & teknoloji yönetimi ve gelecek, *TÜBİTAK-MAM*, 247-254.

Bearinger J. P.; Terrettaz, S.; Michel, R.; Tirelli, N.; Vogel, H.; Textor, M.; Hubbell, J. A., 2003, Chemisorbed poly(propylene sulphide)-based copolymers resist biomolecular interactions, *Nat. Mater.*, 2, 259-264.

Bérubé V., Radtke G., Dresselhaus M., Chen G., 2007, Size effects on the hydrogen storageproperties of nanostructured metal hydrides: a review, *Int. J. Energy Res.*, 31, 637–663.

Bishop A. R., Nuzzo R. G., 1996, Self-Assembled Monolayers: Recent Developments and Applications, *Curr. Opinion. Coll. Interf. Sci. 1*, 127-136.

Brust M., Fink J. M., Bethell D., Schiffrin D. J., Kiely C., 1995, Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *J. Chem. Soc. Commun.*, 1655 -1656.

Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R., 1994, Synthesis of Thiol-derivatised Au Nanoparticles in a 2-phase Liquid- Liquid System *J. Chem. Soc. Commun.,* 801-802.

Camlı S. T., Büyükserin F., Yavuz C. T., Yavuz M. S., 2012, One-pot synthesis of PEGylated Au nanoparticles in an aqueous media, *Mater. Chem. Phys.* 134, 1153-1159.

Chen B., Jiao X., and Chen D.,2010, Size-Controlled and Size-Designed Synthesis of Nano/Submicrometer Ag Particles, *Crystal Growth & Design*,10,3378–3386.

Chen S., Murray R. W., 1999, Arenethiolate Monolayer-Protected Gold Clusters, *Langmuir,* 15, 682-689.

Chen Y.H., Hung H.H., Huang M.H., 2009, Seed-mediated synthesis of palladium catalytic formic acid oxidation, *J. Am. Chem. Soc*. 131, 4588–4589.

Chen Z. J., Ou X. M., Tang F. Q., Jiang L., 1996, Effect of Nanometer Particles on the Adsorbability and Enzymatic Activity of Glucose Oxidase. *Colloids and Surfaces B.,* 7, 173.

Çıracı S., 2006, *Bilim ve Teknik Dergisi,* Aralık, 2.

Cumberland S. L., Strouse G. F., 2002. Analysis of the Nature of Oxyanion Adsorption on Gold Nanomaterial Surfaces. *Langmuir,* 18, 269-276.

Dağlar B., 2009, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Ekim, 72-75.

Daniel M.C., Astruc D., 2004, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties, and Applications Towards Biology, Catalysis and Nanotechnology, *Chem. Rev.* 104, 293-346.

Doğan M., 2006. Nanoteknoloji ve Uygulamaları Kimya ile İlişkisi, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 39, 12-18.

Dykman L.A., Bogatyrev V.A., 2007, Gold nanoparticles: preparation, functionalisation and applications in biochemistry and immunochemistry, *Russian Chemical Reviews* 76,181-194.

Erkoç Ş., 2001, Karbon Nanoyapılar, *Bilim ve Teknik Dergisi*.

Faraday M., 1857. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 147, 145-181.

Fernandez-Lopez C., Mateo-Mateo C., Alvarez-Puebla R. A., Perez-Juste J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan L. M., 2009, Highly Controlled Silica Coating of PEG-capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles, *Langmuir,* 25, 13894-13899.

Feynman R. P., 1960. There's Plenty of Room at the Bottom, *Eng. Sci.* 23, 22-36.

Foss C. A., Feldheim D. L., 2001, Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications, *Dekker*, New York, 35-40.

Furusho H., Kitano, K., Hamaguchi S., Nagasaki Y., 2009, Preparation of Stable Water-Dispersible PEGylated Gold Nanoparticles Assisted by Nonequilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Jets, *Chem. Mater.*, 21, 3526-3535.

Ganesan M., Freemantle R.G., Obare S.O., 2007, Monodisperse thioether-stabilized palladium nanoparticles: synthesis, characterization, andreactivity, *Chem. Mater*., 19, 3436.

Ge J., Xing W., Xue X., Liu C., Lu T., Liao J., 1999,Controllable synthesis of Pd Javois, L. C., Immunocytochemical Methods and Protocols. *Humana Press*, Clifton, NJ.

Gürsoykont A., 2009, Fonksiyonelize edilmiş Au nanoparçacıklarının tersinir yüzey etkileşimleri, Yüksek lisans, *İstanbul teknik Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü,*İstanbul*, 8-13.*

Habib F., Nasser I., Arash G., 2011, Gelatin as a bioorganic reductant, ligand and support for palladium nanoparticles. Application as a catalyst for ligand- and amine-free Sonogashira–Hagihara reaction, *Org. Biomol. Chem.,* 9, 865–871.

Hayat M. A., 1989. Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications, *Academic Press*, San Diego, CA.

Haynes C. L., McFarland A. D., Van Duyne R. P., 2005, Surface-enhanced Raman spectroscopy, *Anal. Chem*., 77, 338A–346A.

He H., Tao N., 2004, Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotecnology,* 10, 1-18.

He J. A., Valluzzi R., Yang K., Dolukhanyan T., Sung C., Kumar J., Tripathy S. K., Samuelson, L. A., Balogh, L., and Tomalia, D. A., 1999. Electrostatic Multilayer Deposition of a Gold-Dendrimer Nanocomposite, *Chem. Mater.*, 11, 3268-3274.

Henglein A., 1999. Radiolytic preparation of ultrafine colloidal gold particles in aqueous solution: Optical Spektrum, Controlled Growth, and Some Chemical Reactions, *Langmuir*, 15, 6738-6744.

Henglein A., 2000, Preparation and optical absorption spectra of AucorePtshell and PtcoreAushell colloidal nanoparticles in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 104, 2201-2203.

Henglein A., Meisel D., 1998. Radiolytic Control of the Size of Colloidal Gold Nanoparticles, *Langmuir*, 14, 7392-7396.

Henglein A., 2000, Colloidal palladium nanoparticles: Reduction of Pd(II) by H_2; Pd core Au shell Ag shell particles, *J. Phys. Chem. B* 104, 6683-6685.

Houston J. E., Kim H. I., 2002, Adhesion, Friction, and Mechanical Properties of Functionalized Alkanethiol Self-assembled Monolayers. *Acc. Chem. Res.* 35, 547. interface, *J. Phys. Chem. B* 109, 1108–1112.

Ibano D., Yokota Y., Tominaga T., 2003, Preparation of Gold Nanoparticles Protected by an Anionic Phospholipid, *Chem. Lett.* 32, 574.

Ishii T., Otsuka H., Kataoka K., Nagasaki Y., 2004, Preparation of functionally PEGylated gold nanoparticles with narrow disturbution through autoreduction of auric cation by alpha-biotinyl- PEG-block-[poly(2-(N, N- dimethylamino) ethyl methacrylate)], *Langmuir*, 20, 561-564.

Jackqueline B., 2003, Photography: enhancing sensitivity by silver-halide crystal doping, *Phys. Chem*., 67, 291–296.

James W. D.; Hirsche L. R.; West J. L.; O'Neal P. D.; Payne J. D. J. , 2007, Application of INAA to build-up and clearance of gold nanoshells in clinical studies in mice, *Radioanal. Nucl. Chem.*, 271, 455-459.

Jia J., Wang J., W, A., Cheng G., Li Z., Dong S., 2002, A Method to Construct a Third-Generation Horseradish Peroxidase Biosensor: Self-Assembling Gold Nanoparticles to Three-Dimensional Sol-Gel Network, Anal. Chem., 74, 2217-2223.

Jia L., Wang V. and He N., 2009, The biosynthesis of palladium nanoparticles by antioxidants in *Gardenia jasminoides Ellis*: long lifetime nanocatalysts for *p*-nitrotoluene hydrogenation, *Nanotechnology* 20, 385601.

Kanchana A., Devarajan S., and Ayyappan S. R., 2010, Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles and its conjugates from solanum trilobatum leaf extract, *Nano-Micro Lett.*, 2, 169-176.

Kılınç H. H., 2011, Süper antibiyotik koloidal gümüş, gümüş iyonu ve yararları, http://www.durustavci.com/forum/super-antibiyotik-kolloidal-gumus-gumus-iyonu-ve-yararlari-t4115.0.html [Ziyaret Tarihi :7 Şubat 2011].

Kim S.W., Park J., Jang Y., Chung Y., Hwang S., Hyeon T., Kim Y.W., 2003, Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles, *Nano Lett.* 3, 1289–1291.

Kirchner C., Liedl T., Kudera S., Pellegrino T., Javier M. A., Gaub H. E., Stlzle S., Fertig N., Parak W. J., Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles, *Nano Lett*. 2005, 5, 331-338.

Kojimaa C., Umedab Y., Haradab A., Konob K., 2010, Preparation of near-infrared light absorbing gold nanoparticles using polyethylene glycol-attached dendrimers, *Colloids Surf. B*, 81, 648-651.

Lee L., Seddon G., Stephens F., 1976, Stained Glass, *Crown*, Newyork.

Lee S., 2007, Surface Modification of Gold Nanoparticles and Their Application in Biomolecular Sensing, Master Thesis, *Illinois Institue of Technology*, Chicago.

lghanian R., Storhoff J. J., Mucic R. C., Letsinger R. L., Mirkin C. A., 1997, Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles, *Science*, 277, 1078-1080.

Li C., Sato R., Kanehara M., Zeng H., Bando Y., Teranishi T., 2009, Controllable polyol synthesis of uniform palladium icosahedra: effect of twinned structure on deformation of crystalline lattices, *Angew. Chem. Int. Ed*. 48, 6883–6887.

Liu T., Tang J., Zhao H., Deng Y., and Jiang L., 2002, Particle Size Effect of the DNA Sensor Amplified with Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 18, 5624-5626.

Lyon L. A., Musick M. D., and, M. J. Natan, 1998, Colloidal Au-enhanced Surface Plasmon Resonance Immunosensing, *Anal. Chem.*, 70, 5177-5183.

Mackiewicz N., Surendran G., Remita H., Keita B., Zhang G., Nadjo L., Hagège A., Doris E., C. Mioskowski, 2008, Supramolecular self-assembly of amphiphiles on carbon nanotubes: a versatile strategy for the construction of CNT/metal nanohybrids, application to electrocatalysis, *J. Am. Chem. Soc*. 130, 8110–8111.

Maňas M.M., Pleixats R., 2003, Formation of carbon\carbon bonds under catalysis by transition-metal nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 36, 638–643.

Marignier J. L., Beloni J., Delcourt M. O., Chevalier J. P., 1985, Microaggregates of Non-noble Metals and Bimetallic Alloys Prepared by Radiation-Induced Reduction. *Nature*, 317, 344-345.

Mayya K. S., Patil V., Sastry M., 1997, On the Stability of Carboxylic Acid Derivatized Gold Colloidal Particles: The Role of Colloidal Solution pH Studied by Optical Absorption Spectroscopy. *Langmuir* 13, 3944-3947.

Mazumder V., Sun S., 2007, Oleylamine-mediated synthesis of Pd nanoparticles for nanocatalysts for direct formic acid fuel cell (DFAFC) application: from Pd hollow nanospheres to Pd nanoparticles, *J. Phys. Chem*. C 111, 17305–17310.

McFadden, P., 2002. Broadband Biodetection: Holmes on a Chip, *Science*, 297, 2075-6.

Mulhall D., 2002, Our Molecular Future, *Prometheus Books*, 25-50.

Nadagouda M. N., and Rajender S. V., 2008, Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract, *Green Chem.* 10, 859.

Nadagouda M., Hoag G., Collins J., and Rajender S. V., 2009, Green synthesis of Au Nanostructures at Room Temperature Using BiodegradeablenPlant Surfactants, *Crystal Growth & Design*, 4979- 4983.

Naeini, A. T.; Adeli, M.; Vossoughi, M., 2010, Synthesis of gold nanoparticle necklaces using linear-dendritic copolymers, *Eur. Poly. J.*, 46, 165-170.

Navani N. K., Li Y., 2006, Nucleic Acid Aptamers and Enzymes as Sensors, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10, 272–281.

Newman R.; Jasani B., 1998, Silver development in microscopy and bioanalysis: past and present, *J. Pathol*., 186, 119–125.

Nie S., Emory S. R., 1997, Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering, *Science*, 275, 1102–1106.

Niidome T., Yamagata M., Okamoto Y., Akiyama Y., Takahashi H., Kawano T., Katayama K., Niidome Y., 2006, PEG modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications, *J. Control. Release*, 114, 343-347.

Niu W., Li Z.Y., Shi L., Liu X., Li H., Han S., Chen J., Xu, G., 2008, Seed-mediated growth of nearly monodisperse palladium nanocubes with controllable sizes, *Cryst. Growth Des.* 8, 4440–4444.

Otsuka H., Akiyama Y., Nagasak Y., 2001, Quantitative and Reversible Lectin-Induced Association of Gold Nanoparticles Modified with – loctosyl – mercapto – poly (ethylene gylcol), *J.Am. Chem. Soc.,* 123, 8226-8230.

Otsuka H., Nagasaki, Y., Kataoka, K., 2003, PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev*. 55, 403-419.

Paciotti, G. F.; Myer, L.; Weinreich, D.; Goia, D.; Pavel, N.; McLaughlin, R. E.; Tamarkin, L., 2004, Colloidal Gold: A Novel Nanoparticle Vector for Tumor Directed Drug Delivery, *Drug Deliv.*, 11, 169-183.

Patolsky F., Ranjit K. T., Lichtenstein A., and Willner I., 2000, Dendritic Amplification of DNA Analysis by Oligonucleotide-Functionalized Au-Nanoparticles. *Chem. Commun.*, 12, 1025–1026.

Pengo P., Polizzi S., Battagliarin M., Pasquato L., Scrimin P., 2003, Synthesis, characterization and properties of water-soluble gold nanoparticles with tunable core size**,** *J. Mater. Chem*., 13, 2471-2478.

Perez-Luna, V. H., Aslan K., Betala P., 2004, Colloidal Gold, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 24-79.

Prencipe, G., Tabakman, S. M., Welsher, K., Liu, Z., Goodwin, A. P., Zhang, L., Henry, J., Dai, H., 2009, PEG branched polymer for functionalization of nanomaterials with ultralong blood circulation, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4783-4787.

Reetz M.T., Breinbauer R., Wanninger K., 1996, Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladium/nickel bimetallic clusters, *Tetrahedron Lett*. 37, 4499–4502.

Reynolds R. A. III., Mirkin C. A., Letsinger R. L., 2000, Homogeneous, Nanoparticle-Based Quantitative Colorimetric Detection of Oligonucleotides. *J. Am. Chem. Soc.*122, 3795-3796.

Sahoo S.K., Parveen S. ve Panda J.J., 2007, The present end future of nanotechnology in human health care, *Nanomedicine*,20-21.

Savage G., 1975, Glass and Glassware, *Octopus Books*, London, 55-58.

Shao Y., Jin Y., Dong S., Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride, 2004, *Chem. Commun*., 1104.

Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F., 2001, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, *Chem. Phys. Lett.* 348,182.

Slot J. W., Geuze H. J., 1985, A new method of preparing gold probes for multiple-labeling cytochemistry, *Europ. J. Cell Biol*, 38, 87-93.

Son S.U., Jang Y., Park J., Na H.B., Park H.M., Yun H.J., Lee J., Hyeon T., 2004, Designed synthesis of atom-economical Pd/Ni bimetallic nanoparticle-based catalysts for Sonogashira coupling reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5026–5027.

Storhoff J. J., Elghanian R., Mucic R. C., Mirkin C. A., and Letsinger R. L., 1998, One-pot colorimetric differentiation of polynucleotides with single base imperfections using gold nanoparticle probes, *J. Am. Chem. Soc*. 120, 1959–1964.

Sun Y., Mayers B., and Xia Y., 2003, Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process, *Nano Lett.*, 3, 675-679.

Sun X., Dong S., Wang E., 2004, Large-scale synthesis of micrometer-scale single-crystalline Au plates with nanometer thickness via a wet-chemical route, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6360.

Sun X., Dong S., Wang E., 2005, High-yield synthesis of large single-crystalline gold nanoplates through a polyamine process, *Langmuir* 2, 4710.

Taniguchi, N., 1974. On the Basic Concept of Nano-Technology, *Proc. Intl. Conf. Prod.* London, Part II, British Society of Precision Engineering.

Templeton A. C., Chen S., Gross S. M., Murray R.W., 1999, Water-Soluble, Isolable Gold Clusters Protected by Tiopronin and Coenzyme A Monolayers, *Langmuir*, 15, 66-76.

Templeton A. C., Wuelfing W. P., Murray R. W., 2000, Monolayer-Protected Cluster Molecules, *Acc. Chem. Res.*, 33, 27-36.

Torigoe K., Esumi, K., 1992. Preparation of Colloidal Gold by Photoreduction $AuCl_4$ Cationic Surfactant Complexes, *Langmuir*, 8, 59.

Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y. Tsuji T., 2003, Preparation of gold nanoplates by a microwave-polyol method, *Chem. Lett*., 32, 1114.

Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J., 1951, A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55-75.

Umar A.A., Oyama M., 2008, Synthesis of palladium nanobricks with atomic-step defects, *Cryst. Growth Des*. 8, 1808–1811.

Walter E.C., Favier F., Penner R.M., 2002, Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches, *Anal. Chem*.,74, 1546–1553.

Wang L., He S., Cui Z., Guo L., 2011, One-Step synthesis of monodisperse palladium nanosphere and their catalytic activity for Suzuki coupling reactions, *Inorganic Chemistry Communications* 14, 1574-1578.

Wang L., Chen X., Zhan J., Sui Z., Zhao J., Sun Z., 2004, Photosynthesis of Gold Nanoplates at the Water/Oil Interface, *Chem. Lett*. 33,720.

Wang Z. L., 2004, What is Nanotechnology? And How Will This Small Wonder Make a Big Change in Manufacturing?, *Georgia Tech Policy Project on Industrial Modernization*.

Wiley B., Sun Y., and Xia Y., 2007, Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties, *Acc. Chem. Res.*, 40, 1067–1076.

Willner I., Patolsky F., Weizmann Y., Willner B., 2002, Amplified Detection of Single-base Mismatches in DNA Using Microgravimetric Quartz-Crystal-Microbalance Transduction, *Talanta*,56, 847-856.

Wuelfing W. P., Gross S. M., Miles D. T., 1998, Nanometer Gold Clusters Protected by Surface-Bound Monolayers of Thiolated Poly(ethylene glycol) Polymer Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 12696-12697.

Xu C., Wang H., Shen P.K., Jiang S.P., 2007, Highly ordered Pd nanowire arrays as effective electrocatalysts for ethanol oxidation in direct alcohol fuel cells, *Advance Materials*, 19, 4256–4259.

Yang F., Taggart D.K., Penner R.M., 2009, Fast, sensitive hydrogen gas detection using single palladium nanowires that resist fracture, *Nano Letters.*, 9, 2177–2182.

Yin Z., Ma D., Bao X., 2010, Emulsion-assisted synthesis of monodisperse binary metal nanoparticles, *Chem. Commun*. 46, 1344–1346.

Zhang Q., Cobley C., Au L., McKiernan M., Schwartz A., Wen L. P., Chen J., and Xia Y., 2009, Production of Ag Nanocubes on a Scale of 0.1 g per Batch by Protecting the NaHS-Mediated Polyol Synthesis with Argon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (9), 2044–2048.

Zhanga G., Yanga Z., Lua W., Zhanga R., Huanga Q., Tiana M., Lib L., Liangc D., Lia C., 2009, *Biomaterials* 30, 1928-1936.

Zhao W., Brook M. A., and Li Y., 2008, Design of Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Biosensing Assays, *ChemBioChem*, 9, 2363-2371.

Zheng L., Li J., 2005, Self-assembly of ordered 3D Pd nanospheres at a liquid/liquid palladium nanoparticles: synthesis, characterization, and reactivity, *Chem. Mater*., 1108-1112.

Zhong L.S., Hu J.S., Cui Z.M., Wan L.J., Song W.G., 2007, In-situ loading of noble metal nanoparticles on hydroxyl-group-rich titania precursor and their catalytic reaction catalysts, *J. Am. Chem. So*c. 131, 9114–9121.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zeynep KATIRCIOĞLU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : İZMİT- 04/09/1987
Telefon : 0505 276 27 21
Faks : -
e-mail : zkatircioglu@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Atılım Süper Lisesi, İzmit / KOCAELİ**	**2005**
Üniversite	:	**İstanbul Üniversitesi, Avcılar / İSTANBUL**	**2010**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu / KONYA**	
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011…	**Selçuk Üniversitesi**	**Araştırma Görevlisi**

UZMANLIK ALANI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce