SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KLOROAURİK ASİTİN ($HAuCl_4$) IN-SITU İNDİRGENMESİ İLE ÜRETİLEN KATALİTİK ALTIN NANOPARÇACIK GÖMÜLÜ TRİAZİN TABANLI KOVALENT ORGANİK POLİMER AĞ YAPILARI

Sami DURSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KLOROAURİK ASİTİN ($HAuCl_4$) IN-SITU İNDİRGENMESİ İLE ÜRETİLEN KATALİTİK ALTIN NANOPARÇACIK GÖMÜLÜ TRİAZİN TABANLI KOVALENT ORGANİK POLİMER AĞ YAPILARI

Sami DURSUN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

2017, 68 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ACARER
Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Yrd. Doç. Dr. Memduh KARA

Bu çalışmada, epoksi türevi olan Tris(2,3-epoksipropil) izosiyanurat ve triazin tabanlı bir yapı olan melamin, uygun sentez ortamında gerekli çözücüler ve kimyasallar ile reaksiyona sokularak ucuz, dayanıklı ve gözenekli yeni bir triazin tabanlı kovalent organik polimer (PCOP) sentezlenmiştir. Elementel analiz, FTIR ve C-NMR analizleri ile PCOP-3 yapısının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda istenilen yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği gösterilmiştir. Elde edilen PCOP-3 yapısı, kloroaurik asit ile in-situ (aynı ortamda) reaksiyona sokularak; Au nanoparçacıkları gömülü kovalent organik polimer (Au@PCOP) üretilmiştir. Bu yapının karakterizasyonu; UV-Vis, XRD, TEM ve TGA yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektroskopisi ve XRD analiz sonuçları Au@PCOP içerisinde Au nanoparçacığının var olduğunu kanıtlamıştır. TEM görüntüleri, altın (Au) nanoparçacıklarının sadece polimer yapı içerisinde dağılmış olduğunu ve ortalama 5,6 nm boyutlarında olduklarını ortaya koymuştur. TGA analizi sonucunda PCOP-3'ün kütlece %94 bozunduğu, Au@PCOP yapısının ise kütlece %54 bozunduğu ve aradaki farkın da altın nanoparçacıkların toplam miktarını verdiği belirlenmiştir. Au@PCOP'ün katalitik özelliğini incelemek amacıyla 4-Nitrofenol kullanılarak UV-Vis spektrofotometre cihazı ile ölçümler yapılmış, ölçüm sırasında 400 nm'de karakteristik pik veren 4-Nitrofenol yapısının pik absorbansının zaman ilerledikçe azaldığı ve başlangıçta herhangi bir pik vermeyen 4-Aminofenolün belirli bir zaman sonra 300 nm'de pik verdiği ve pik absorbansının arttığı görülmüştür. Deneysel sonuçlar, Au@PCOP yapısının 4-Nitrofenol gibi zararlı ve zehirli yapıları indirgeyerek, zararlı olmayan ve endüstri için oldukça önemli (ağrı kesici olarak kullanılan parasetamol molekülünün üretimi gibi) olan 4-Aminofenole dönüştürebildiğini ortaya koymuştur. Au@PCOP, düşük maliyeti, katalizör olarak yüksek verimliliği, zehirli 4-Nitrofenolün indirgenmesinde kullanılması, kullanıldığı ortamı kirletmeden kolaylıkla ortamdan alınabilmesi ve tekrar tekrar kullanılabilmesi özellikleri sayesinde daha çevreci bir özelliğe sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Au nanoparçacık, In-situ indirgenme, Kataliz, Kovalent organik polimer, PCOP

ABSTRACT

MS THESIS

IN-SITU REDUCTION of CHLOROAURIC ACID ($HAuCl_4$) for GENERATION of CATALYTIC Au NANOPARTICLE EMBEDDED TRIAZINE BASED COVALENT ORGANIC POLYMER NETWORKS

Sami DURSUN

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

2017, 68 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa ACARER
Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ
Asst. Prof. Dr. Memduh KARA

In this study, a low-cost, durable and porous triazine-based covalent organic polymer (PCOP) structure was synthesized by using an epoxy type Tris(2,3-epoxypropyl) isocyanurate and a triazine-based melamine in a reaction medium with appropriate solvents and other chemicals. Characterization of PCOP was performed by elemental analysis, FTIR and C-NMR. Characterization results indicated that the desired structure was successfully synthesized. A PCOP structure, embedded with Au nanoparticles (Au@PCOP), was produced by in-situ reaction of synthesized PCOP and chloroauric acid ($HAuCl_4$). Au@PCOP structure was characterized by using UV-Vis, XRD, TEM and TGA techniques. UV-Vis spectroscopy and XRD results revealed the existence of Au nanoparticles in the Au@PCOP-3 structure. TEM images indicated that the gold (Au) nanoparticles were dispersed only in the polymer structure and their average size was about 5,6 nm. TGA analysis provided the bulk decomposition rates of PCOP-3 and Au@PCOP-3 as 94% and 54%, respectively. The difference between these values coincides to the total amount of gold nanoparticles. The catalytic behavior of Au@PCOP was investigated by using 4-Nitrophenol via UV-Vis spectroscopy technique. It was observed, during the measurement, that the absorbance peak of 4-Nitrophenol at 400 nm was reduced in intensity with time. In the meantime, another absorbance peak belonging to 4-Aminophenol was formed and it intensity increased with time. Experimental results showed that Au@PCOP structure could convert the harmful and toxic substances, like 4-Nitrophenol, by reducing it to non-toxic and industrially important (i.e., production of paracetamol molecule for pain relievers) 4-Aminophenol organic compound. Au@PCOP structure can be described as an eco-friendly compound, considering its low-cost, reusable characteristic, high efficiency as a catalyzer, utilization in the reduction process of toxic 4-Nitrophenol compound, and easy removal from the catalysis medium without any contamination.

Keywords: Au nanoparticles, Catalysis, Covalent Organic Polymer, In-situ reduction, PCOP

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, bilgi ve birikimlerini bana aktaran, her konuda desteklerini esirgemeyen başta danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ olmak üzere, Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM'e ve Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a en içten duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan kaçınmayan bölüm başkanım Prof. Dr. Mesut UYANER ve öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM ve Dr. İlyas ŞAVKLIYILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde 2016-ÖYP-033 nolu proje ile finansal olarak destek veren Selçuk Üniversitesi ÖYP Koordinatörlüğü'ne de ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleri ile her zaman yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Gökhan ARICI, Arş. Gör. Mehmet Şahin ATAŞ ve Arş. Gör. İsmail Cihan KAYA Arş. Gör. Zeynep ÇETİNKAYA ve Arş. Gör. Dr. Halit ÇAVUŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini her zaman hissettiğim ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan aileme, akrabalarıma ve manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli eşim, hayat arkadaşım Gözde Nur DURSUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sami DURSUN
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

TEŞEKKÜR ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1.GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Gözenekli Malzemeler 3

2.1.1. Gözenekli malzeme çeşitleri 4

2.1.1.1. Zeolitler 4

2.1.1.2. Kömürler (Aktif karbon) 6

2.1.1.3. Silikalar 7

2.1.1.4. Dendrimerler 8

2.1.1.5. Hidrojeller 10

2.1.1.6. Metal organik çerçeveler 11

2.1.1.7. Kovalent organik çerçeveler 13

2.2. Altın (Au) Nanoparçacıkları 14

2.2.1. Au nanoparçacığının üretim metotları 16

2.2.1.1. Sitrat ve ilgili parçacık hazırlama yöntemleri 16

2.2.1.2. Tiyol-korumalı AuNP'ler için Brust-Schiffrin yöntemi 17

2.2.1.3. Karışık tek katmanlı AuNP'leri oluşturmak için yer değiştirme Yöntemi 18

2.3. Altın Nanoparçacık Gömülü Gözenekli Malzemeler 19

3. MATERYAL VE YÖNTEM **27**

3.1. Triazin Tabanlı Kovalent Organik Polimer Ağ Yapısının (PCOP-3) Sentezi 27

3.2. PCOP-3 Yapısına Altın Nanoparçacıkların Gömülmesi 29

3.3. Au@PCOP-3 Yapısının Kataliz Çalışmaları 30

3.4. Karakterizasyon 31

3.4.1. FTIR analizi 31
3.4.2. Elementel analizi ölçümü 32
3.4.3. BET yüzey alanı ölçümleri 32
3.4.4. Katı hal nükleer manyetik rezonans (C-NMR) 33
3.4.5. XRD ölçümleri 33
3.4.6. TEM analizi 34
3.4.7. UV-Vis spektrofotometre ölçümleri 35
3.4.8. DSC/TGA analizi 35
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 37
4.1. PCOP-3; Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri 37
4.2. Au@PCOP-3; Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri 41
5. SONUÇLAR 48
6. ÖNERİLER 50
KAYNAKLAR 51
ÖZGEÇMİŞ 59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Au	:Altın
g	:Gram
mg	:Miligram
mL	:Mililitre
mmol	:Milimol
nm	:Nanometre

Kısaltmalar

AC	:Aktif Kömür
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopu
MOF	:Organik Çerçeve
COF	:Kovalent Organik Çerçeve
SBU	:İkincil Yapı Birimleri
PAF	:Aromatik Çerçeveli Yapılar
NP	:Nanoparçacık
AuNP	:Altın Nanoparçacığı
TOAB	:Tetraoktilamonyum bromür
PS	:Polistiren
CHI	:Kitosan
PDMS	:Polidiklorometilsiloksan
TGA	:Termogravimetrik Analiz
XRD	:X Işınları Kırınımı
FTIR	:Furier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
C-NMR	:Katı Hal Nükleer Magnetik Rezonans
TEM	:Geçirimli Elektron Mikroskopu
4-NPh	:4-Nitrofenol
4-Nah	:4-Aminofenol
PCOP	:Triazin Tabanlı Kovalent Organik Polimer
Au@PCOP	:Altın Nanoparçacık Gömülü Triazin Tabanlı Kovalent Organik Polimer

1.GİRİŞ

Katıların iç kısmında ve görünen yüzeylerinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denilmektedir. Derinlikleri, genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar, gözenekli katılar olarak tanımlanmaktadır (Roquerol ve ark., 1999). Bu tür malzemeler yüksek absorpsiyon kapasiteleri nedeniyle seçici gaz tutumunda, ilaç salınımında, boya ve ağır metal tutumunda ve kataliz uygulamaları gibi birçok alanda aktif olarak kullanılmaktadır (Gomes ve ark., 2015).

Gözenekli malzemeler; boşluk büyüklüklerine göre mikro-, mezo- ve makro-gözenekli materyaller olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır (Liu ve ark., 2001). Mikro-gözenekli bir malzeme, 2 nm'den küçük gözenek boyutuna sahiptir. Bu sınıfa örnek olarak zeolitler ve metal organik çerçeveler (MOF) verilebilir (Gibson ve Poate, 1964). Mezo-gözenekli bir malzeme 2-50 nm arasında gözenek boyutuna sahiptir. Bu sınıfa örnek olarak ise silikalar ve zeolitler verilebilir. Bu tür malzemeler, belirli moleküllere uygun ve homojen gözenek boyutlarına sahip olduklarından dolayı kataliz, ayırma ve adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilmektedir (Al-Othman, 2012). Makro-gözenekli bir materyal 50 nm'den büyük gözenek boyutuna sahiptir. Bu sınıfa farklı kromatografi tipleri için sabit fazlar, biyoreaktörler, mikroakışkanlar, filtreleme ve ısı transferi uygulamaları için yaygın olarak kullanılan filtreler örnek verilebilir (Arrua ve ark., 2009).

Doğal ve sentetik gözenekli malzemelerden en önemlileri zeolit, aktif karbon, silikalar, dendrimerler, hidrojeller, metal organik çerçeveler ve kovalent organik çerçevelerdir (Liu ve Chen, 2014). Bu çalışmada kullanılan kovalent organik çerçeve (COF) yapıları; organik yapının yeteri kadar sağlam ve kovalent bağ yapısına sahip olması sayesinde homojen ve çok gözenekli yapıların üretilmesine olanak sağlamaktadır (Ben ve Qiu, 2013).

Kovalent organik çerçeveler (COF); gaz depolama, katalitik destekler, yarı iletken ve fotoiletken cihazlardaki uygulamalar için iyi bilinen hafif ve gözenekli malzemelerdir (Colson ve Dichtel, 2013; Sakaushi ve ark., 2013; Dogru ve Bein, 2014). İyi düzenlenmiş yapısı ve yüksek yüzey alanı, bu malzemelerin katalizör destekleri olarak kullanımını kolaylaştırmıştır. Ayrıca aynı katalizörü birkaç defa kullanılabilmesi çok önemli bir unsur olduğunu göstermektedir. COF'lar; sınırlı yüzey alanlarına rağmen, Suzuki bağlanması,

C-H aktivasyonu, Knoevenagel kondenzasyonu, nitro indirgeme, gliserol oksidasyonu, vs. için katalizör olarak kullanılmışlardır (Chan-Thaw ve ark., 2010; Ding ve ark., 2011). Katalizör olarak kullanılan metal nanoparçacıklarından birisi olan altın nanoparçacığının (AuNP) üretiminde; sitrat ve ilgili parçacık hazırlama yöntemi, thiol-korumalı AuNP'ler için Brust-Schiffrin yöntemi ve karışık tek katmanlı AuNP'leri oluşturmak için yer değiştirme yöntemi adı verilen yöntemler geliştirilmiştir.

Altın nanoparçacıkları katalizör olarak ihtiyaç duyulduğu ortamdan, kataliz olayını gerçekleştirdikten sonra ortama ilave edildiği gibi alınabilmesi için gözenekli malzemeler içerisine gömülerek kullanılmalıdır. Solvent ortamlarında reaksiyon vermesi istenilmeyen Au nanoparçacıkların kendisini çevreleyen gözenekli malzemeler tarafından muhafaza edilebilmeleri veya kontrollü olarak reaksiyon verebilmeleri, ayrıca Au nanoparçacıkların gözenekli malzemeler vasıtasıyla istenilen ortama taşınabilmeleri; gözenekli malzemeler içerisine gömülerek kullanılma sebeplerinden bazılarıdır (Meilikhov ve ark., 2010; Aijaz ve Xu, 2014). AuNP'lerin gözenekli yapılar içerisine gömülme ve karakterizasyon çalışmaları "Kaynak Araştırması" bölümünde irdelenmiştir. Bu tez çalışmasında söz konusu çalışmalar dikkate alınarak; triazin tabanlı gözenekli kovalent organik polimer ağ (PCOP) yapısı sentezlenmiş ve bu sentezlenen PCOP yapısına Au nanoparçacıkları gömülerek elde edilen Au@PCOP yapısı katalizör olarak kullanılmış olup 4-Nitrofenolün (4-NPh) 4-Aminofenole (4-APh) katalitik indirgenmesi yapılmıştır.

Çalışma altı bölümde toplanmıştır. I. bölümde giriş başlığı altında, çalışma ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. bölümde ise gözenekli malzemelerin önemi, çeşitleri, altın (Au) nanoparçacıklarının önemi, üretim metotları ve altın nanoparçacık gömülü gözenekli malzemelerin gelişimi ve öneminden ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir. III. bölümde materyal ve yöntem başlığı altında triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısının (PCOP-3) sentezi, altın nanoparçacığı gömülü triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısının (Au@PCOP-3) sentezi ve karakterizasyon çalışmaları verilmiştir. IV. bölüm deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular ve bunların tartışılmasına ayrılmıştır. V. bölümde çalışmanın sonuç kısmı ve VI. bölümde ise öneriler kısmı verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Gözenekli Malzemeler

Doğal ya da sentetik, tüm malzeme grupları gözenekli şekilde oluşabilir ya da üretilebilir. Ağaçlar, kemik ve arı petekleri doğal gözenekli yapılara verilebilecek örneklerdendir. Gözenekli bir malzemedeki gözeneklerin boyutları homojen ya da birbirinden farklı olabilir. Gözenekli malzemelerin yapılarında meydana gelebilecek herhangi bir deformasyon veya bozunmayı önlemek için malzemenin maksimum dayanımı göz önünde bulundurulmalıdır. Bu tip malzemelerde yüksek dayanım için gözenek dağılımının homojen olması tercih edilir, ancak doğal malzemelerin heterojen dağılım göstermesi de rastlanan bir durumdur. (Ashby ve ark., 2002; Conde ve ark., 2006; Goodall, 2013). Gözenekli yapıların yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olmaları, bu malzemelerin son zamanlarda seçici gaz tutumu, ilaç salınımı, boya tutumu, ağır metal tutumu ve kataliz uygulamalarını kapsayan araştırma çalışmalarına konu olmalarını sağlamıştır (Gomes ve ark., 2015).

Gözenekli malzemeler boşluk büyüklüklerine göre mikro-, mezo- ve makro-gözenekli materyaller olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır (Liu ve ark., 2001). Gözenekli katılarda mikro-, mezo- ve makro-gözenekler genelde birlikte bulunmaktadır (Gibson ve Poate, 1964).

Kullanım alanına bağlı olarak doğru gözenek boyutuna sahip malzemeyi kullanmak önemlidir. Isıl işlemlerden mikro- ve mezo-gözenekli yapılar daha çok etkilenirken makro-gözenekli yapılar fazla etkilenmezler. Bunun sebebi ise sıcaklık arttıkça parçacıkların birbirine sinterlenmesi ile önce mikro-gözeneklerin sonra da mezo-gözeneklerin ortadan kalkmasıdır. Diğer taraftan yüksek basınç makro-gözenekli yapıları, mikro- ve mezo-gözenekli yapılara kıyasla daha çok etkiler. Yüksek basınç altında parçacıklar arası boşlukların fazla olduğu makro-gözenekli yapılar mezo- ya da mikro-gözenek boyutuna inerler (Demirel ve ark., 1995).

Mezo-gözenekli malzemelerin; mikro-gözenekli malzemelere göre daha büyük gözenek boyutlarına sahip olmaları daha büyük moleküllerin difüzyonunu sağlamaktadır.

Ayrıca mezo-gözenekli yapılar makro-gözenekli yapılara göre mekanik olarak daha dayanıklıdırlar (Verhoef ve ark., 2001; Čejka ve Wichterlová, 2002). Mezo-gözenekli yapıların yüksek yüzey alanları, katalitik olarak aktifliği arttırıcı destek malzemesi olarak kullanımlarını elverişli kılmaktadır. Mezo-gözenekli yapılar, geçiş metallerinin boyut olarak bu gözeneklere uyması nedeniyle, seçici oksidasyon reaksiyonlarında ve katalitik uygulamalarda kullanılabilirler. Diğer taraftan makro-gözenekli yapılar gözenek boyutu nedeniyle geçiş metallerini muhafaza edemezken mikro-gözenekli yapılar da küçük gözeneklere sahip olduklarından geçiş metalleri bu gözeneklere giremez (Herrmann ve ark., 1987; Kim ve Ryoo, 1998). Anlaşılacağı gibi mezo-gözenekli yapı katalitik çalışmalar için oldukça önemlidir. Bu çalışmada organik bir mezo-gözenekli yapı sentezlenmiş ve kataliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yukarda verilenlerden anlaşılacağı üzere farklı boyutta gözenek yapısına sahip malzemeler endüstriyel olarak pek çok kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle adsorpsiyon, ayırma, kataliz, enerji depolanması, sensörler, elektronik veya fotolüminesans gibi spesifik uygulamalardaki ihtiyaçlara cevap verecek şekilde kararlı, mekanik dayancı yüksek, düzenli gözenek yapısında malzemelerin tekrarlanabilir şekilde üretilmesi oldukça önemlidir.

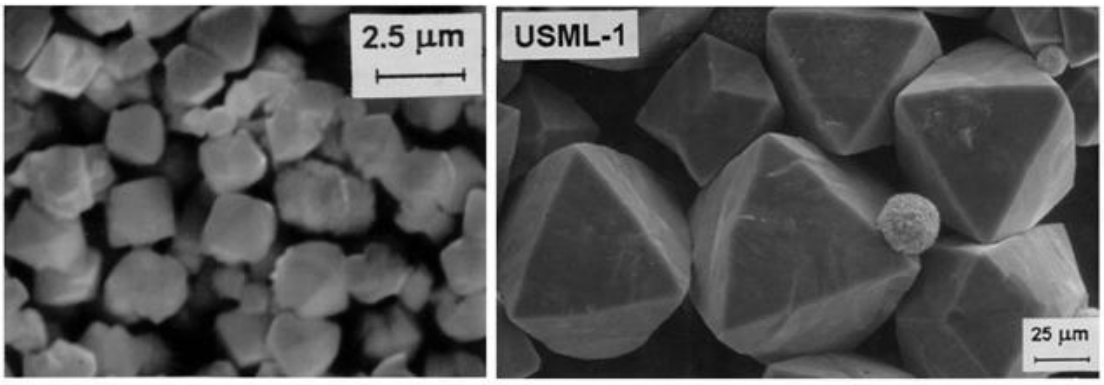
2.1.1. Gözenekli malzeme çeşitleri

Yukarıda gözenekli malzemeler ile ilgili verilen genel bilgiler bu malzemelerin mikro- mezo- ve makro- boyutlarda gözenek yapısına sahip olabileceğini göstermektedir. Bu özellikleri sağlayan doğal ve sentetik malzemelerden en önemlileri zeolitler, kömürler (aktif karbon), silikalar, dendrimerler, hidrojeller, metal organik çerçeveler ve kovalent organik çerçevelerdir (Liu ve Chen, 2014). Devam eden bölümde bu malzemeler ile ilgili kısa bilgiler verilecektir.

2.1.1.1. Zeolitler

Zeolit, kelime manası olarak kaynayan taş anlamına gelmektedir. Isıtıldığında parlak bir görünüm kazanmasından dolayı bu isim verilmiştir. Ana yapılarındaki Si/Al

bileşimleri ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; (M^{+}, M^{+2})$O.Al_2O_3.9SiO_2.nH_2O$ genel formülü ile ifade edilir. Zeolit kristallerinin en küçük yapı birimi $(SiO_4)^{-2}$ veya $Al(OH)_4$ tetrahedralarıdır. Yapıdaki mikro-gözenekler birbirleriyle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve kanalları oluştururlar. Zeolitlerde boşluk miktarı toplam hacmin % 20'si ile % 50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; sıvı ve gaz molekülleri ile metal iyonlarının yapıdaki boşluklara kolayca girebilmesi ve yer değiştirebilmesidir (Kılıçer, 2006).



Şekil 2.1. Bir doğal zeolitin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (Dapsens ve ark., 2015)

Tüm dünyada mevcut olan doğal zeolitler bir alüminosilikat kaynağıdır. Şekil 2.1.'de bir doğal zeolitin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş görüntüleri verilmektedir. Doğal zeolitlerin yapı taşı olan çimento puzolanlarının (sulu ortamda kalsiyum hidroksitle birleştiğinde hidrolik bağlayıcılık özelliği kazanan silika ve alümina içeren malzemeler); petrol sızıntısı temizleme, kâğıt dolgu malzemesi, kurutucu malzeme, gaz ve sıvı ayrıştırmaları gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Doğal zeolitlerin en önemli ticari uygulamalardan biri de atık sularda bulunan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasıdır (Panayotova ve Velikov, 2002; Turkman ve ark., 2004; Dal Bosco ve ark., 2005). Buna ek olarak doğal zeolitler; amonyum (Komarowski ve Yu, 1997; Englert ve Rubio, 2005) ve organik bileşenlerin (Syamsiah ve Hadi, 2004) su içerisinden uzaklaştırılması için de kullanılmıştır. Zeolit yapılarını kullanarak sudaki zehirli boya maddelerin arındırılması ile ilgili araştırmalar da yapılmıştır (Metes ve ark., 2004).

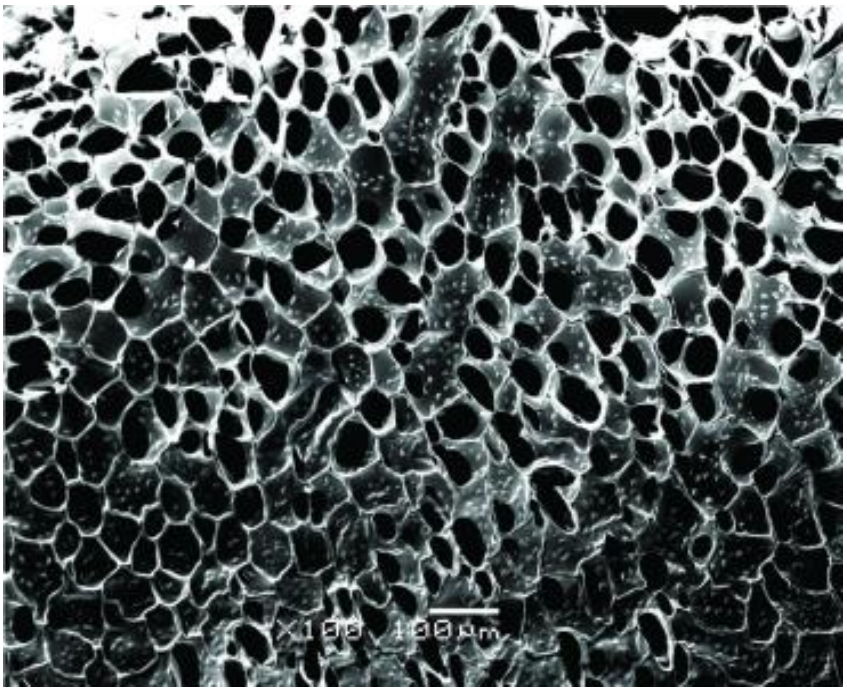
2.1.1.2. Kömürler (Aktif karbon)

Kömür, tarihsel olarak kimyasal reaksiyonlarda karbon karası kaynağı olarak kullanılmıştır. Kömür, barut gibi karışımların bir bileşeni olup kimya alanında oldukça önemli bir yere sahiptir. Yüksek yüzey alanı sayesinde; katalizör, filtre veya adsorbe edici olarak da kullanılmaktadır (Brown ve Buckley, 2013).

Kömür kullanılan temel uygulamalardan biri kirlilik kontrolüdür. Kömürlerin düşük üretim maliyetleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve hem gazlarda hem de sıvılarda farklı kirletici ajanlarını uzaklaştırılmasını sağlamaları bu yapıların kullanımını arttırmaktadır (Bansal, 1988; Raymundo-Pinero ve ark., 2000; Nevskaia ve ark., 2001). Örnek olarak, sanayide genel su kirleticilerinden biri olan yüzey aktif maddelerinin uzaklaştırılmasında çok büyük miktarlarda kömür kullanılmaktadır (Rudzinski ve ark., 1985; Finch, 1992).

Adsorpsiyon bir yüzey özelliği olduğu için, istenilen adsorpsiyon seviyesi için mümkün olan en iyi yüzey özelliklerine sahip aktif karbon elde edilmelidir. Bu tip malzemelerde adsorbe etme özelliği molekül türüne bağlıdır. Genellikle büyük yüzey alanına ve maksimum mikro-gözenek hacmine sahip olan karbonlar yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Ayrıca adsorbansa göre, karbon yüzeyini aktifleştirebilen veya değiştirebilen asit veya bazik yüzey grupları bulmak mümkündür (Bandosz ve ark., 1996; Figueiredo ve ark., 1999). Aktif karbon kullanılan ham maddeye, fiziksel ve kimyasal işlemlere bağlı olarak, rastgele bir şekilde çapraz bağlanmış aromatik tabakalar oluşturan karbon atomlarından oluşabilirler. Ayrıca bünyesinde; başta azot, sülfür, oksijen veya hidrojen olmak üzere diğer atomları bulundurabilirler (Nevskaia ve ark., 2001). Şekil 2.2.'de büyük gözenek boyutlarına sahip doğal bir aktif karbonun SEM görüntüsü verilmektedir.

Aktif karbonun yüzey alanı ortalama 500 ila 1400 m^2/g arasında değişmekle birlikte 2500 m^2/g kadar büyük yüzey alanına sahip yapıların olduğu da tespit edilmiştir. Kompleks iç yüzey alanı genellikle üç bileşene ayrılır. Kömür malzemelerinin büyük bir kısmını gözenek çapı 2 nm'den daha küçük (mikro-gözenekler) yapılar oluşturur. Ayrıca çapları 2 ila 50 nm arasında olan mezo-gözenekler ve çapları 50 nm'den büyük makro-gözenekli kömürler de bulunmaktadır (Bird, 2013).



Şekil 2.2. Doğal bir aktif karbonun SEM görüntüsü (Annadurai ve ark., 2003)

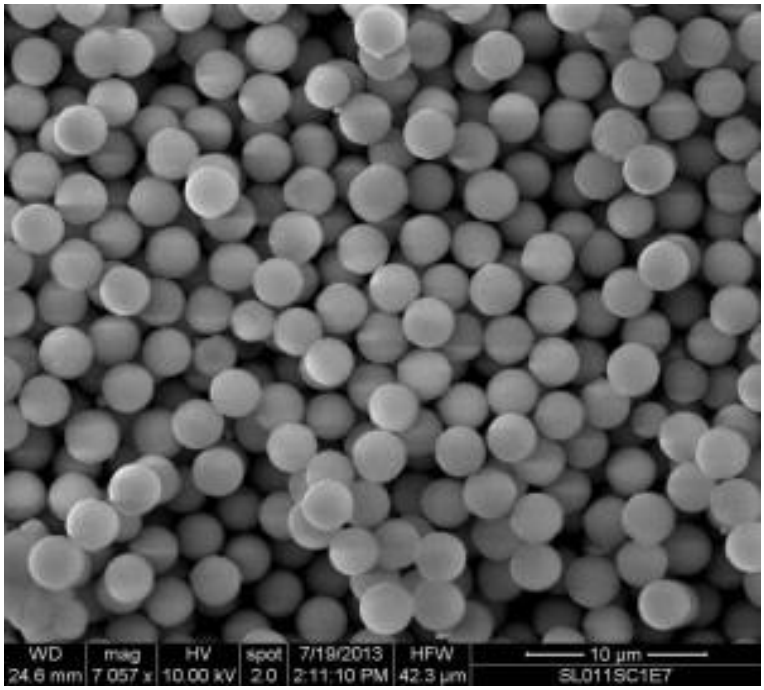
2.1.1.3. Silikalar

Gözenekli silikalar, kimyasal sensörler için önemli bir malzedir. Bu malzemeler ile %60-70 gibi yüksek boşluk içeren yapılara üretilebilir. Gözenekli silis, sol-jel tekniği ile hazırlanabilmektedir. Gözenekli yapının gözenek boyutu, şekli ve boyut dağılımı, katalizörler ve hazırlama koşulları ile kontrol edilebilmektedir. Gözenek boyutu 2-100 nm aralığında kontrol edilebilir. Gözenek biçimleri, enine geniş gözeneklerden ince silindirik gözeneklere kadar kontrol edilebilir (Xi ve ark., 1995).

Son yıllarda silika yapılarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda deniz suyundan tuz arıtımı ile içilebilir seviyede su eldesinin sağlanabildiği belirlenmiştir (Ng ve ark., 2013).

Silika jel, $SiO_2.nH_2O$ formülüyle kullanılan polimerik bir yapıdır. Silika jel-su çiftinin termo-fiziksel ve izotermal özellikleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Wang ve ark. (2009), silika jellerin ısı adsorpsiyonu hakkında kapsamlı bir inceleme

yapmışlardır. Belirli sıcaklık ve basınç koşullarında malzemenin adsorpsiyon kapasitesi hacimsel, gravimetrik ve kromatografi yöntemleriyle belirlenmiştir (Wang ve ark., 2009).



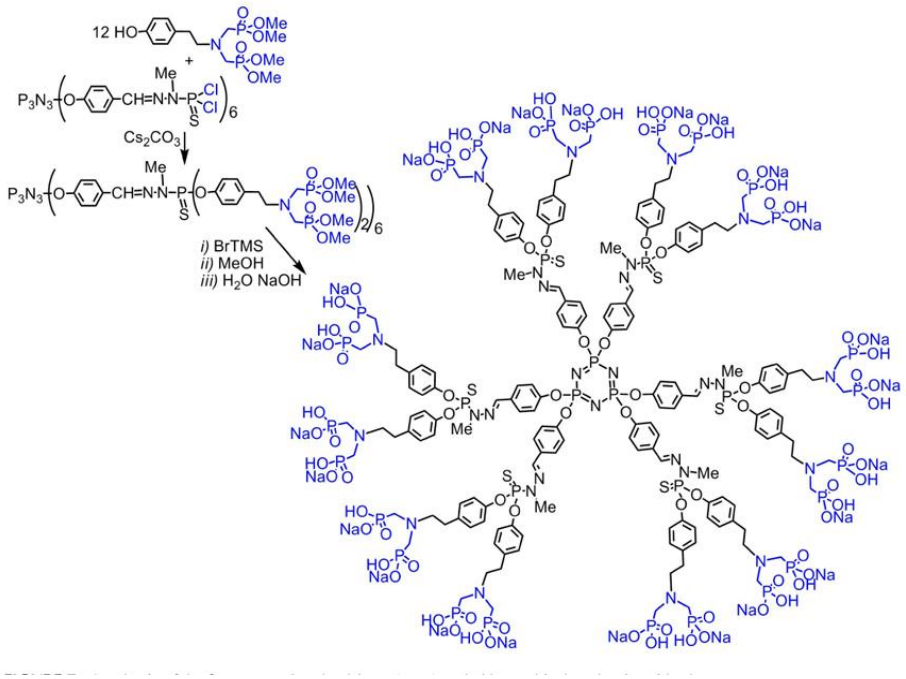
Şekil 2.3. Zirkonyum katkılı mezo-gözenekli silika yapısının SEM görüntüsü (Barreca ve ark., 2006)

Şekil 2.3.'te Barreca ve ark. (2006) tarafından sentezlenmiş olan zirkonyum katkılı mezo-gözenekli silika yapısının SEM görüntüsü verilmiştir.

2.1.1.4. Dendrimerler

Daha verimli ve işlevsel kullanım alanlarına sahip polimer malzemelere olan talep hızla artmaktadır. Bu nedenle, araştırmacılar çok fonksiyonlu bir yapıya sahip polimerik yeni malzeme çeşitlerinin arayışı içindedirler. Gelişmiş makromoleküllere olan talebin artmasının bir etkisi olarak, (dentron olarak telaffuz edilen ve ağaç benzeri anlamına gelen Yunanca bir kelimeden adını alan) dendrimer adı verilen oldukça dallanmış dendritik polimerlere odaklanılmıştır (Malkoch ve ark., 2012).

İlk dallanmış yapı 1978'de tekrarlanan bir sentetik çalışma ile elde edilmiştir. Söz konusu çalışmada dallanmış propilen amin bazlı moleküller elde edilmiştir (Buhleier ve ark., 1978). Dendrimerlerle ilgili ilk raporlar 1980'lerin ortalarında yayınlanmıştır. Dendrimerler önceleri düşük molekül ağırlığına sahip iken, sonraki zamanlarda yüksek molekül ağırlıklı dendritik yapılar da araştırılmıştır (Tomalia ve ark., 1985). Şekil 2.4.'te Caminade ve ark. (2013) tarafından farklı monomerler ve uygun solventler kullanılarak sentezlenmiş olan dendrimer yapısı örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.4. Farklı monomerler kulanarak elde edilen dendrimer yapısı (Caminade ve ark., 2013)

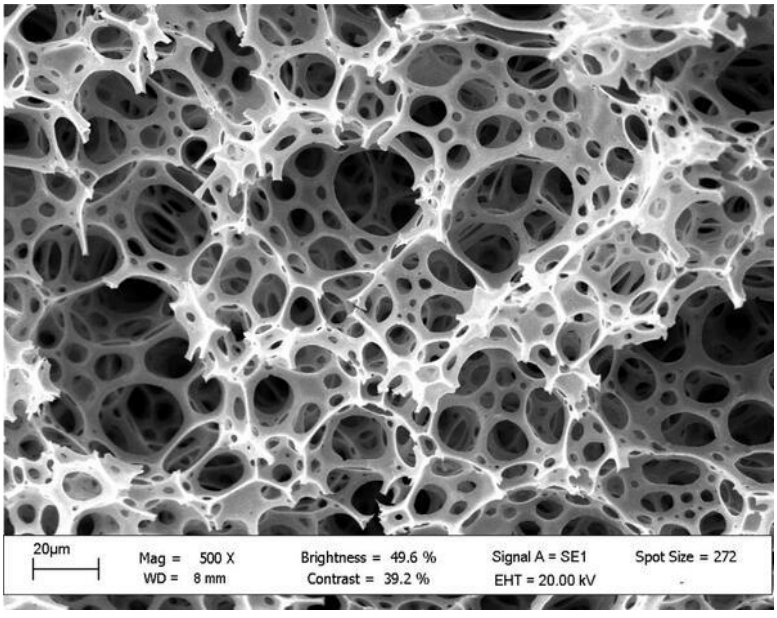
Newkome ve ark. (1999) organik kimya ve polimer kimya sentezi arasındaki etkileşimi oldukça ilerletmiş ve dendrimerleri çeşitli alt sınıfları ayırmışlardır. Dendrimer malzemeler; dendronlar, aşırı dallı polimerler, dendritik halka polimerleri ve dendritik doğrusal polimerlere kadar genişletilmiştir (Newkome ve ark., 1999).

Dendritik yapılar üzerine yapılan kapsamlı araştırmalarla birlikte bu yapıların; ilaç taşınımında, makromoleküler taşıyıcı sistemlerde ve enzim benzeri kataliz çalışmaları gibi birçok alanda kullanım potansiyeline sahip olduğu görülmüştür (Vögtle ve ark., 2009; Shcharbin ve ark., 2010).

2.1.1.5. Hidrojeller

Hidrojeller, polimer ağlara sahip yapılar olup su ile şişme özelliği gösterirler. Hidrojel olarak adlandırılan bu yapıların asıl adı hidrofilik (suyu seven) jellerdir. Bu yapılar bazen kolloidal olarak bulunan polimer zincir yapılarına sahiptir (Ahmed ve ark., 2013).

Araştırmacılar yıllar içinde hidrojelleri farklı şekillerde tanımlamışlardır. Bunlardan en yaygın olanı, hidrojelin, bir veya daha fazla monomerin basit reaksiyonuyla üretilen suda şişen ve çapraz bağlanmış polimerik ağ yapısı olduğudur. Başka bir tanım, suyun önemli bir kısmını muhafaza etme yeteneği sergileyen ve kendi yapısında şişme meydana gelen ancak suda çözülmeyen polimerik malzemeleri hidrojel olarak tanımlar. Hidrojeller, geniş bir uygulama alanına sahip olmalarından dolayı, bu malzemeler ile ilgili yapılan çalışmalar son 50 yılda kayda değer gelişme göstermiştir. Ayrıca çok miktarda su içerdiklerinden dolayı doğal dokuya çok benzer bir esneklik derecesine sahiptirler (Peppas ve Khare, 1993; Li ve ark., 2013).



Şekil 2.5. Hidrojel yapısının SEM görüntüsü (Palocci ve ark., 2007)

Hidrojellerin su emme kabiliyeti, polimerin omurgasına bağlı hidrofilik işlevsel gruplardan kaynaklanırken, çözünmeye karşı gösterdiği direnç ise ağ zincirleri arasındaki

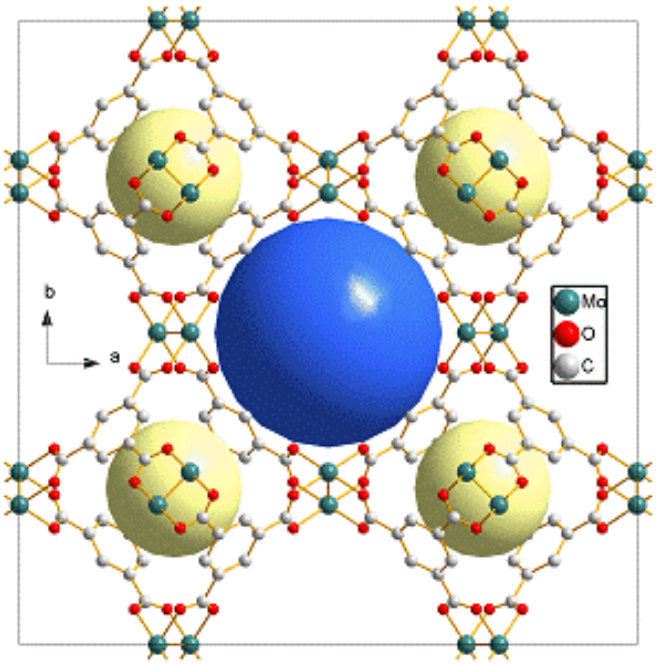
çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır. Hem doğal olarak hem de sentetik olarak birçok malzeme hidrojel tanımına uymaktadır (Ahmed, 2015). Şekil 2.5.'de Palocci ve ark. (2007) emülsiyon kalıplama tekniğiyle sentezlemiş oldukları bir hidrojelin SEM görüntüsü örnek olarak verilmiştir.

Son yirmi yılda doğal hidrojeller, uzun ömürlü, yüksek su emme kapasiteli ve yüksek jel kuvvetine sahip olan sentetik hidrojeller ile yer değiştirmiştir. Ayrıca, sentetik polimerler genelde iyi tanımlanmış yapılara sahiptir ve bu sentetik yapılar, işlevsellik sağlamak üzere modifiye edilebilmektedir. Hidrojellerin tamamı sentetik bileşenlerden sentezlenebilir (Li ve ark., 2013). Hidrojeller birkaç klasik kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler tek basamaklı ve çok basamaklı olmak üzere ikiye ayrılırlar. Tek basamaklı yöntemde çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonu veya çok fonksiyonlu monomerlerin çapraz bağlanması ile hidrojeller elde edilir. Çok basamaklı yöntemde ise uygun çapraz bağlayıcı maddeler ile reaktif gruplara sahip olan polimer moleküllerin reaksiyona girmesi ve ardından yeni çapraz bağlar yaparak hidrojeller sentezlenmektedir (Burkert ve ark., 2007).

2.1.1.6. Metal organik çerçeveler

Metal organik çerçeveler (MOF), gözenekli yapılar oluşturmak için güçlü organik bağlayıcılar ile metal iyonlarının kimyasal bağ yapması sonucu oluşurlar. Son on yıl içerisinde bu yapıların hazırlanması, karakterizasyonu ve incelenmesinde kayda değer bir artış gözlemlenmiştir (Yaghi ve ark., 2003). Metal organik çerçevelerin ve organik bağlayıcıların kullanım çeşitliliği sayesinde her yıl binlerce bileşik sentezlenip karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. MOF'lar oldukça yüksek gözeneklilik gösterdiklerinden kataliz, gaz depolama ve toksik maddeleri uzaklaştırma gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar (Furukawa ve ark., 2013). Özellikle yakıt hücreleri, süper kapasitörler ve katalitik dönüşümler gibi enerji teknolojilerindeki uygulamalar, metal organik çerçevelerin endüstriyel alanda kullanımını arttırmıştır (Mueller ve ark., 2006; Jacoby, 2008).

MOF yapılarını geliştirmek ve kullanım alanlarını arttırmak için kimyasal yapılarını iyileştirmek oldukça önemli olup dört kısımda ele alınabilir; (i) yapının geometrisinin düzensiz değil, basit kübik ve oktahedral şekillerde olması sağlanabilir (Furukawa ve ark., 2013), (ii) organik bileşenleri farklı oranlarda kullanarak, temel yapısını değiştirmemek kaydıyla boyutunu ve niteliğini değiştirerek çok büyük gözenekli MOF'lar tasarlanabilir (Eddaoudi ve ark., 2002), (iii) metal-organik yapılar yeniden organik yapılar ile birleştirilerek modifiye edilip MOF'ların gözeneklerinin reaktivitesi (örneğin, katalitik alanlar oluşturmak için) değiştirilebilir (Wang ve Cohen, 2007), (iv) birden çok basamakta elde edilen metal-organik yapılarının tek bir basamakta birleştirilmesi sonucu elde edilen MOF yapılarının daha düzenli hale gelmesi sağlanabilir (Deng ve ark., 2010). Şekil 2.6.'da Rybak ve ark. (2010) tarafından sentezlenmiş olan MOF yapısının şematik gösterimi örnek olarak verilmiştir (Rybak ve ark., 2010).



Şekil 2.6. [$Cu_2(O_2CR)_4$] yapısının şematik görünümü (Rybak ve ark., 2010).

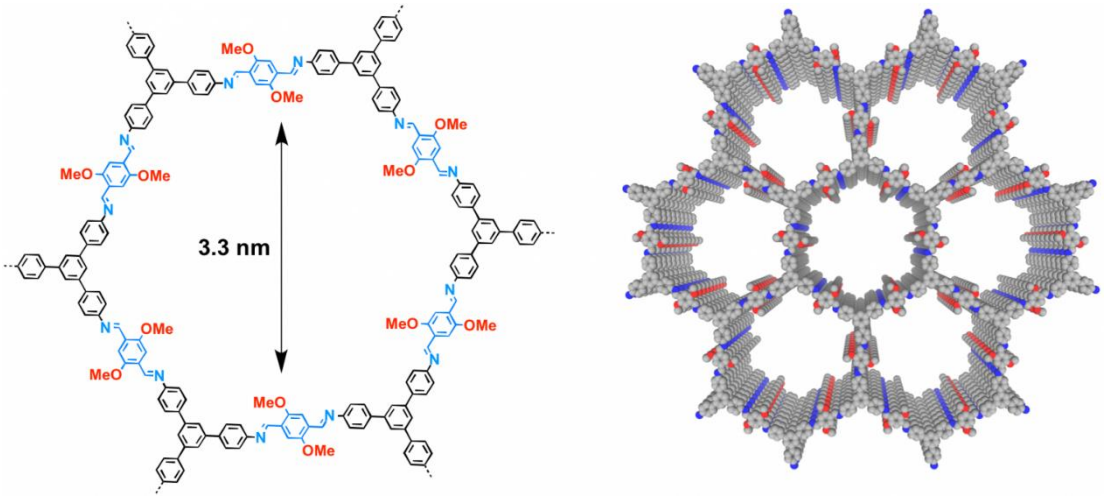
MOF'ların rasyonel olarak tasarlanmış çerçeve yapısının olması ve gözenek boyutlarının ayarlanabilir olması bu metallerin önemli avantajlarıdır (Kitagawa ve Uemura, 2005). Bu ayarlanabilir boşluklar parçacıkların büyümesinin, parçacık boyutunun ve boyut dağılımının kontrol edilebilmesini sağlar. Ayrıca, katalitik

reaksiyonların daha fazla reaktif olmaları ve daha iyi seçicilik göstermeleri için uygun alanlar sağlar (Na ve ark., 2014; Pachfule ve ark., 2014).

2.1.1.7. Kovalent organik çerçeveler

Kovalent organik çerçeveler (COF), organik yapıların kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanması sonucu oluşurlar. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda çeşitli organik yapıların kovalent bağlar yapmasıyla sağlam ve gözenekli COF'lar oluşturulmuştur (Jiang ve ark., 2007; Feng ve ark., 2012; Ding ve Wang, 2013). Organik yapıların yeteri kadar sağlam olması ve kovalent bağa sahip olmaları, homojen ve çok gözenekli yapıların üretilmesine imkân verir (Ben ve Qiu, 2013).

Kovalent organik malzemelerin farklı yönlerden kovalent bağlar ile bağlanması sayesinde polimer esaslı, düzenli ve kararlı COF'lar elde edilir. Kovalent organik çerçeveler genel olarak işlevselliklerinin arttırılması amacıyla şişme, ayrışma ve delaminasyon prosesleri ile modifiye edilebilirler (Smith ve Dichtel, 2014).



Şekil 2.7. Aromatik çerçeveli COF yapısının şematik gösterimi (Xu ve ark., 2015)

Kovalent organik materyal grupları içinde özellikle aromatik çerçeveli yapılar (PAF) dikkat çekicidir. Bunun sebebi aromatik COF'ların, alifatik COF'lara kıyasla daha

yüksek gözeneklilik, daha sağlam yapı, bağ yapabilecek elektron bakımından zengin ve kullanılabilecekleri alanın daha fazla olmasıdır (Beaudoin ve ark., 2013; Ben ve Qiu, 2013). Ancak bununla birlikte, bazı aromatik dallanmış polimer yapıların düşük kristal özellik ve zayıf gözeneklilik gösterdiği istisnalar da mevcuttur (McKeown ve ark., 2002; McKeown ve ark., 2005; Jiang ve ark., 2009; Wang ve ark., 2015). Şekil 2.7.'de Xu ve ark. (2015) aromatik monomerlerden sentezledikleri aromatik çerçeveli malzemenin (PAF) şematik gösterimi verilmiştir (Xu ve ark., 2015).

Kovalent organik çerçeveler; gaz depolama, katalitik destekler, yarı iletken ve fotoiletken cihazlardaki uygulamalar için iyi bilinen hafif ve gözenekli malzemelerdir (Colson ve Dichtel, 2013; Sakaushi ve ark., 2013; Dogru ve Bein, 2014). Düzenli yapıları ve yüksek yüzey alanları, COF'ların katalizör olarak kullanımına imkân tanır. Ancak katalizör olarak kullanılan bu malzemeleri, asidik-alkalin reaksiyon ortamlarında birkaç tekrardan sonra kullanmak halen mümkün değildir. COF'lar; Suzuki bağlanması, C-H aktivasyonu, Knoevenagel kondansasyonu, nitro indirgeme ve gliserol oksidasyonu için katalizör olarak kullanılmışlardır (Chan-Thaw ve ark., 2010; Ding ve ark., 2011). Bu çalışmada da aromatik esaslı kovalent organik polimer yapısının avantajları göz önüne alınmış ve aromatik yapıya sahip gözenekli malzemelerden biri olan kovalent organik çerçeve sentezlenmiştir.

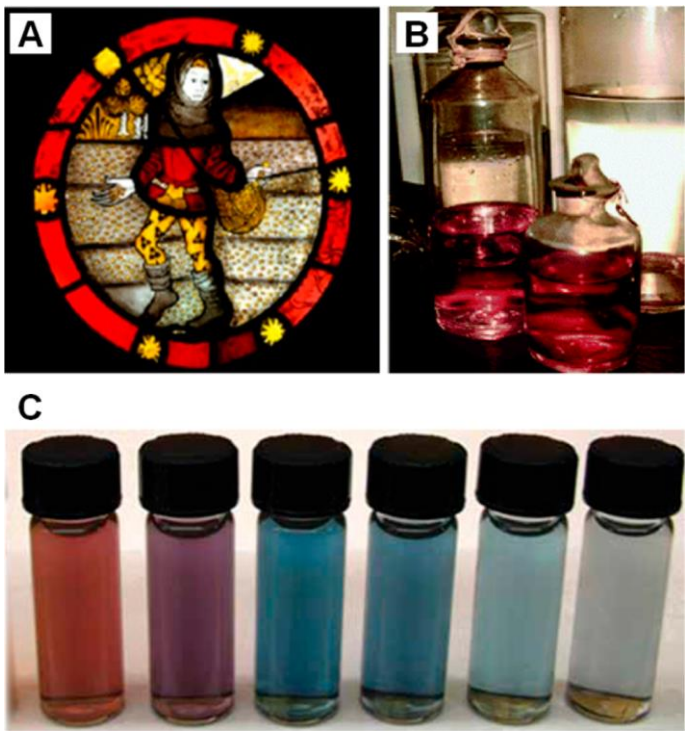
2.2. Altın (Au) Nanoparçacıkları

Daha önceki bölümde gözenekli malzemelerin katalizör olarak kullanıldığından bahsedilmişti. Bu gözenekli malzemelerden birisi olan COF'lar da altın, platin gibi metaller ile birlikte katalizör olarak görev yaparlar. Aşağıda altın nanoparçacıklarının özellikleri ve bu altın nanoparçacıklarının hangi yöntemlerle elde edildiği ile ilgili genel bilgiler verilmektedir.

Altın, altın sarısı renk olarak bilinen renk tonuna sahip karakteristik, parlak ve değerli bir metaldir (Gray ve Mann, 2012). İnsanlık tarihi boyunca toplam 174.100 ton Au çıkarılmış olup bu miktar hacim olarak yaklaşık 9020 m^3'e karşılık gelir. Günümüzde dünyada üretilen altının % 50'si takı olarak, % 40'ı yatırım amaçlı ve % 10'u sanayi ve

diğer yerlerde kullanılmaktadır (Savage, 2013). Altının değerli bir metal olması yer kabuğundaki altının eser miktarda olması ile ilişkilendirilebilir. Bu miktar milyarda (ppb) yalnızca 5'dir (Tilling ve ark., 1973). Haddelenebilme özelliği sayesinde Au kolayca farklı şekillere dönüştürülebilir ve hatta çok ince tabakalar veya ince iplikler haline getirilebilir (Yannopoulos, 2012).

Altın, 100 nm altı nanoyapılara dönüştürüldüğünde farklı özellikler sergiler. Örneğin 100 nm ve üstü boyutlardaki altın sarı renge sahipken, daha küçük boyutlardaki altın ışığa maruz kalma şekline de bağlı olarak yeşil veya kırmızı renk gösterebilmektedir. Şekil 2.8 (a)'da kilise camındaki kırmızı kısımlar, Au nanoparçacıklarının dekoratif amaçlarla kullanımı için güzel örneklerden birisidir. Bu örnek, insan yapımı nanomalzemelerin en eski uygulamalarından birisini göstermektedir. Söz konusu tarihlerde bu tür malzemelerin nano-yapılı doğası, çok küçük boyutlarda olan bu yapıların çözümünde gerekli bilimsel temellerin ve karakterizasyon araçlarının eksikliği nedeniyle bilinmiyordu.



Şekil 2.8. a) Au nanoparçacıkları içeren vitray camı **b)** Faraday'ın koloidal Au nanoparçacık numuneleri **c)** Farklı konsantrasyona sahip Au nanoparçacıklarının sulu süspansiyonu (Skrabalak ve ark., 2007)

Altın nanomalzemelerin üretimi ile ilgili ilk bilimsel çalışma, Michael Faraday tarafından Au kolloidleri üzerine yapılmıştır (Edwards ve Thomas, 2007). Faraday, 1857'de sulu $HAuCl_4$'ü CS_2 ile birlikte iki fazlı bir sistemde çözülmüş fosfor ile işleme tabi tutarak "ince parçacıkların" oluştuğunu keşfetmiştir. Bu tür "küçük parçacıkların" sulu süspansiyonu, Au'ya özgü altın sarısından tamamen farklı, kırmızı renk göstermiştir (Şekil 2.8.(b)). Ancak bununla birlikte küçük parçacıkların neden kırmızı renkte olduğunu açıklayan bir teori ortaya koyulamamıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise Au'nun küçük parçacıkları, değişik renklerin tüm spektrumunu görüntülemek üzere tasarlanmıştır (Şekil 2.8.(c)) (Skrabalak ve ark., 2007).

2.2.1. Au nanoparçacığının üretim metotları

Son yirmi yıl içerisinde, Au nanoparçacıklarının (NP) sentezi için büyüklük, şekil, çözünürlük, stabilite ve kullanım alanı üzerine odaklı önemli çalışmalar yapılmıştır (Guarise ve ark., 2006). Bu çalışmalar sonucunda; sitrat ve ilgili parçacık hazırlama yöntemi, tiyol-korumalı AuNP'ler için Brust-Schiffrin yöntemi ve karışık tek katmanlı AuNP'leri oluşturmak için yer değiştirme yöntemi adı verilen yöntemler geliştirilmiştir. Devam eden bölümde bu yöntemler ile ilgili kısa bilgiler verilmektedir.

2.2.1.1. Sitrat ve ilgili parçacık hazırlama yöntemleri

Michael Faraday'ın 1857'de yaptığı çalışmada kolloidal altının sentezi ele alınmıştır. Bu çalışmada altın hidrosoller, klorür çözeltisinin disülfid içerisinde çözülmüş fosfor tarafından indirgenmesiyle hazırlanır (Kerker, 1991).

Daha sonra 1951'de Turkevich ve ark., sudaki $HAuCl_4$'ün sitrat indirgenmesini kullanarak Au nanoparçacıklarının (AuNP) sentezi için en popüler yaklaşımlardan birini geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, sitrik asit hem indirgeyici hem de dengeleyici veya koruyucu ajan olarak görev yapar ve 20 nm çapında AuNP'lerin oluşumunu sağlar. Frens

ve grubu tarafından yapılan daha sonraki çalışmalar, altın tuzunun sodyum sitrata ilave oranını değiştirerek AuNP boyutunun kontrol edilmesini sağlamıştır (Frens, 1973).

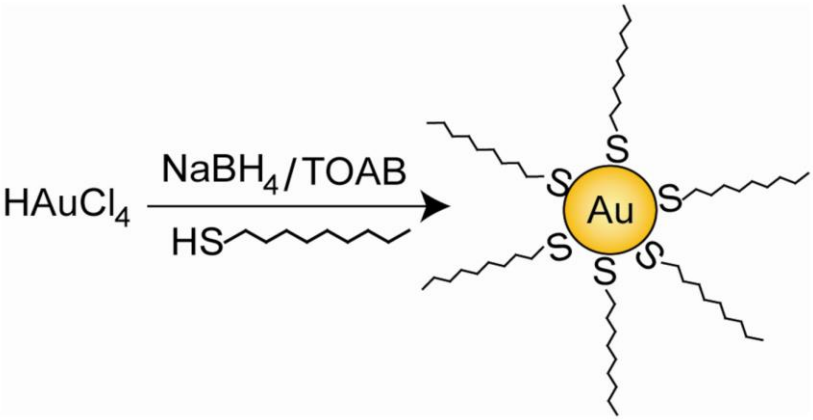
Turkevich reaksiyonunun kinetik özellikleri hakkındaki çalışmalar Chow ve Zukoski (1994) tarafından gerçekleştirilmiştir (Chow ve Zukoski, 1994). Turkevich reaksiyonunun detaylı çalışmaları ve geliştirilmesi, çok sayıda çalışmada ele alınmış ve uygulanmıştır (Pong ve ark., 2007; Polte ve ark., 2010; Saha ve ark., 2012)

2.2.1.2. Tiyol-korumalı AuNP'ler için Brust-Schiffrin yöntemi

Giersig ve Mulvaney'nin (1993) alkan tiyollerle AuNP'leri stabilize etme girişimlerinden sonra, AuNP sentezi alanında meydana gelen en önemli gelişme Brust ve Schiffrin tarafından 1994'de gerçekleştirilmiştir (Giersig ve Mulvaney, 1993).

Brust ve Schiffrin AuNP'leri, tiyol ligandları ile korumak için güçlü tiol-altın etkileşimleri kullanan, iki aşamadan oluşan bir strateji (Brust-Schiffrin yöntemi) geliştirdiler. Bu yöntemde, altın tuzu $(AuCl_4)^-$, sodyum borohidrür ($NaBH_4$) ile indirgenmekte ve daha sonra yüzey aktif madde tetraoktilamonyum bromid (TOAB) kullanılarak sulu fazdan tolüene aktarılarak dodekantiol ile etkileştirilmektedir (Şekil 2.9.) (Brust ve ark., 1994). $NaBH_4$'ün eklenmesiyle, organik fazda turuncudan koyu kahverengiye doğru hızlı bir renk değişimi gerçekleşir. AuNP'ler tolüende 1,5 ila 5 nm aralığında kontrollü çaplarda üretilir. Tiyol ile korunan AuNP'ler güçlü tiyol-altın etkileşiminden dolayı üstün stabiliteye sahiptirler. Kolayca ele alınabilir, karakterize edilebilir ve işlevselleştirilebilirler. Nanoparçacıklar iyice kurutulabilir ve daha sonra herhangi bir agregasyon veya ayrışma olmaksızın organik çözücüler içerisinde tekrar dağıtılabilirler. Altın/tiyol oranı, sıcaklık ve redüksiyon oranı gibi çeşitli reaksiyon koşulları parçacık boyutunu ayarlamak için kullanılabilir (Hostetler ve ark., 1998). İndirgeme veya ligantların kullanımından sonra hemen su verme, küçük NP'lerin (≤ 2 nm) oluşumunu arttırır (Green ve ark., 1997; Hostetler ve ark., 1999; Lin ve ark., 2002). Tiyol yapılarından tiyopronin'in tek katmanları tarafından korunan, izole edilebilir, suda çözünür altın kümeleri ortalama 1,8 nm'lik boyutlarda üretilir (Templeton ve ark., 2000). Arenetiyol ligandları, alkantiyol yapılardan daha büyük ve termal olarak daha az kararlı AuNP üretir (Chen ve Murray, 1999).

Artan elektron transferi oranları için potansiyel değere sahip aromatik tek tabakalı yapılar; poli-anyonik ürünlerin diferansiyel ekstraksiyonu ile sentezlenebilir. Alkintiyosülfatlar (Bunte tuzları), tiyol ile dengelenmiş AuNP'leri sentezlemek için ligand başlatıcı olarak kullanılabilir (Isaacs ve ark., 2005).



Şekil 2.9. Dış tiyol ligandlarının varlığında altın tuzlarının indirgenmesi ile AuNP'lerin iki fazlı sentezi için kullanılan Brust-Schiffrin yönteminin şematik gösterimi

Brust-Schiffrin yönteminde başlatıcı türlerinin tanımlanması ve incelenmesi üzerine yakın tarihli yeni bir araştırma daha yapılmıştır (Goulet ve ark., 2012). Süper hidrür, hekzadesil anilinin yanı sıra organometalik ayıraçlar (2-propilmagnezyum bromid), 9-borabisiklo [3.3.1-nonan] ve glutatyon gibi yapılar tiyol ile korunan AuNP'lerin sentezinde Au(+3)'ün indirgenmesi için $NaBH_4$'e alternatif reaktifler olarak kullanılmıştır (Ackerson ve ark., 2005).

2.2.1.3. Karışık tek katmanlı AuNP'leri oluşturmak için yer değiştirme yöntemi

Tiyol ligandlarının farklı tiyollerle yer değişimi, Murray ve ark. tarafından geliştirilmiştir (Green ve ark., 1997). Bu çok yönlü teknik, AuNP'lerin tek katmanına farklı işlevlerde kimyasal değişimler meydana getirir. Bu yöntemde başlangıçta sabit tiyol ligandları serbest tiyol ligandları ile değiştirilir. Fonksiyonel ligandların reaksiyon süresi ve oranı, AuNP yüzeyine yükleme verimliliğini doğrudan etkiler (Templeton ve ark., 2000). Ayıca yer değiştirme reaksiyonu sırasında iki veya daha fazla fonksiyonel ligandın

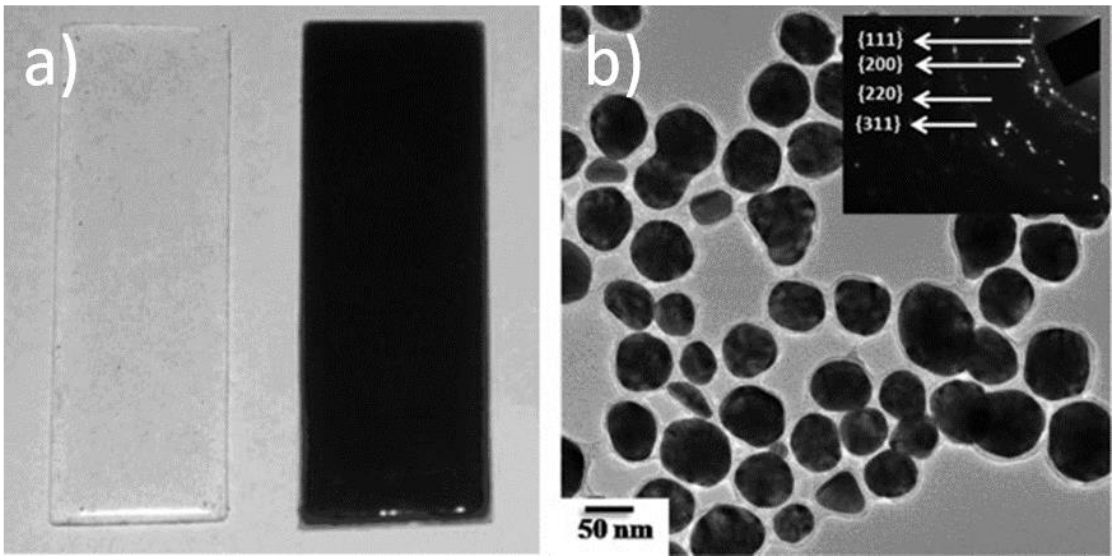
dâhil edilmesi, uygulamalar için karışık tek tabakalı AuNP'lerin elde edilmesini sağlayabilir. AuNP yüzeyindeki ligandlar da birbirleriyle etkileşime girer. Bu sayede sert bir tabaka oluştururlar ve belirli seviyede tabaka hareketlilik gösterebilir. Bu sayede yapılar arasında olan etkileşimin optimizasyonu sağlanır (McIntosh ve ark., 2001). Ayrıca uygun koşullar altında, ligandlar nanoparçacıklar arasında yavaş geçişler sergileyebilirler. Yer değiştirme, ultra-küçük boyutlarda olan 1,1 nm çaplı feniletanetiyolat ile stabilize edilmiş AuNP'ler için etkilidir. Bu nedenle, AuNP sentezinde fosfin ile dengelenmiş nanoparçacıkların değişimini sağlamak için işlevsel tiyollerin kullanılmasının yanı sıra bir dizi fonksiyonel grup da kullanılabilir (Woehrle ve ark., 2005). Bu yöntemler sayesinde elde edilen altın nanoparçacıkları istenilen boyutlarda sentezlenebilir ve aşağıdaki bölümde anlatılacağı gibi gözenekli malzemelerin içerisine gömülebilir.

2.3. Altın Nanoparçacık Gömülü Gözenekli Malzemeler

Altın nanoparçacıklarının katalizör olarak ihtiyaç duyuldukları ortamdan başlangıçta ilave edildikleri gibi alınabilmeleri için gözenekli malzemeler içerisine gömülerek kullanılmaları gerekir. Solvent ortamlarında kontrolsüz bir şekilde reaksiyon vermesi istenmeyen AuNP'lerin kendisini çevreleyen gözenekli malzemeler tarafından muhafaza edilebilmeleri veya kontrollü olarak reaksiyon verebilmeleri ve gözenekli malzemeler vasıtasıyla istenilen ortama taşınabilmeleri; bu parçacıkların gözenekli malzemeler içerisine gömülerek kullanılma sebeplerinden bazılarıdır (Meilikhov ve ark., 2010; Aijaz ve Xu, 2014). AuNP'lerin polimerlerin içerisine gömülme ve karakterizasyon süreçleri aşağıda verilen bazı çalışmalar üzerinden ele alınmıştır.

Goyal ve ark. (2009) Au nanoparçacık gömülü poli dikloro metil siloksan (PDMS) kompozit filmleri sentezlemek için basit ve tek basamaklı bir yöntem kullanmışlardır. Çalışma, altın metal tuzu ($HAuCl_4$), silikon elastomer ve sertleştirici ajanın homojen bir karışımının hazırlanmasını ve ardından sertleştirilmesini içermektedir. Kür işlemi sırasında, sertleştirici elastomer ile çapraz bağlar oluşturur ve aynı zamanda metal tuzunu indirgeyerek nanoparçacıkları oluşturur. Bu yöntem, herhangi bir harici indirgeme maddesi ve stabilize edici maddenin kullanılmasını gerektirmez. PDMS,

matristeki nanoparçacıkların düzgün dağılımını sağlar. Yapı, UV-Vis spektroskopisi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 2.10.'da PDMS kompozit filminin TEM görüntüsü verilmiştir (Goyal ve ark., 2009).



Şekil 2.10. a) Au nanoparçacığı gömülü polidiklorometilsiloksan (PDMS) kompozit filmleri **b)** TEM görüntüsü (Goyal ve ark., 2009)

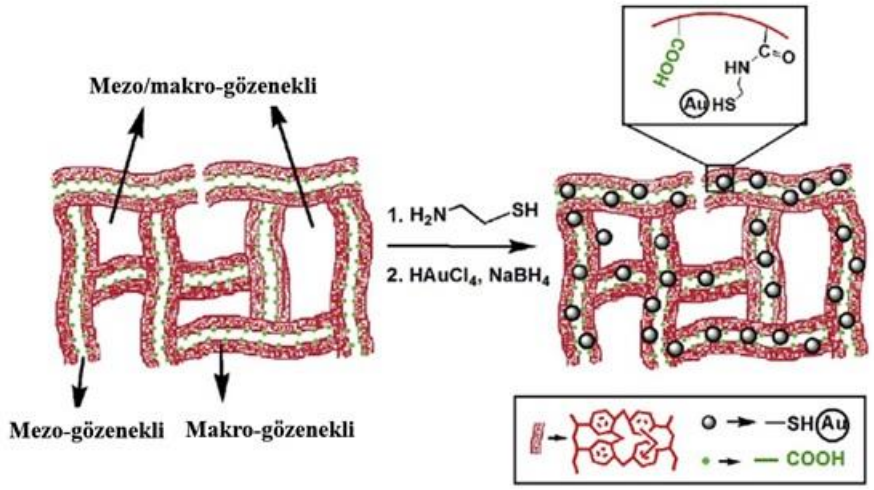
Nanoparçacık-PDMS filmleri, saf PDMS filmlerine kıyasla daha yüksek bir Young modülüne sahiptir. Ayrıca bu filmlerin antibakteriyel özelliğinde de bir artış gözlemlenmiştir. Metal nanoparçacık-PDMS filmleri, kataliz, optik ve biyomedikal cihazlar, gaz ayırma membranları gibi bir dizi uygulama için kullanılabilmektedir (Goyal ve ark., 2009).

Huang ve ark. (2012) fırça çalısı adı verilen, çapraz bağlı ve kopolimer yapılı molekül ile tiyolün reaksiyonu sonucu gözenekli malzemenin imal edilmesini sağlayan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Sentezlen gözenekli malzeme içerisine gömülen $HAuCl_4$'ün indirgemesi ile sentezlenen 3.0 nm'lik ortalama boyuta sahip iyi dağılmış altın nanoparçacıklar daha sonra 4-Nitrofenolün indirgenme tepkimesinde önemli ölçüde katalitik performans göstermiştir (Xu ve ark., 2016).

Öncelikle, halka açma polimerizasyonu (ROP) yöntemiyle (Blin ve ark., 2003) fırça çalısı adı verilen, çapraz bağlı ve kopolimer yapısını sentezlenmiştir. Daha sonra, moleküler fırça çalısına polistiren (PS) yan zincirleri, Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonu yoluyla çapraz bağlar ile bağlanmıştır. Mikro-, mezo- ve makro- boyutlarda

sağlam gözenekli organik polimer ağ yapıları elde edilmiştir (Bhunia ve ark., 2015). Mikro-, mezo- ve makro-gözenekli yapıların oluşması polimerin çapraz bağları ile bağlantılıdır. PS kabuk katmanında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu mezo-gözenekli yapılar oluşmuştur.

Sentezlen gözenekli malzeme içerisine gömülen $HAuCl_4$'ün indirgemesi ile sentezlenen 3.0 nm'lik ortalama boyuta sahip iyi dağılmış altın nanoparçacıklarının oluştuğu gözlemlenmiştir (Xu ve ark., 2016). Şekil 2.11.'de kopolimer yapılı molekül ile tiyol yapısını reaksiyonu sonucu sentezlenen gözenekli malzeme ve içerisinde $HAuCl_4$'ün sonucu oluşan AuNP'leri verilmiştir.

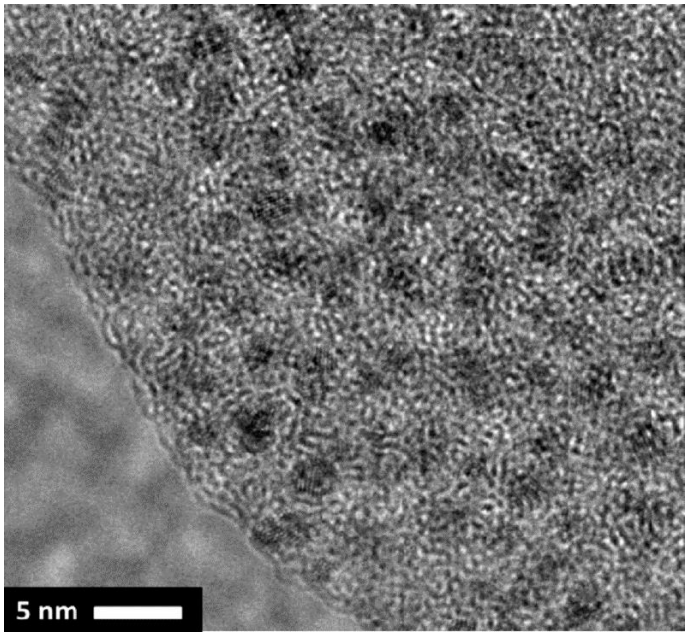


Şekil 2.11. İyi dağıtılmış kopolimer yapılı molekül ile tiyolün reaksiyonu sonucu gözenekli malzeme sentezi (Huang ve ark., 2012)

Daha sonra Au nanoparçacıklar, $HAuCl_4$'ün indirgemesi ile gözenekli yapıya bağlanmıştır. Gözenekli malzemenin ortalama gömülme kapasitesi termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiş ve ağırlıkça yaklaşık %3 olduğu belirlenmiştir (Xia ve ark., 2003). Gözenekli malzemeye gömülen Au nanoparçacıkları TEM ile görüntülenmiştir. $NaBH_4$ ile 4-Nitrofenolün 4-Aminofenole indirgenmesi için yani gözenekli malzemeye gömülü Au nanoparçacıkların katalitik aktivitesini değerlendirmek için UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır. $NaBH_4$ bileşiğinin ilavesi üzerine, 4-Nitrofenol 400 nm'de absorpsiyon piki vermektedir. Reaksiyon ilerledikçe gözenekli malzemede oluşan Au nanoparçacıkların etkisinden dolayı, 4-Nitrofenolün 400 nm'de absorbans değeri

azalmaktadır. Gözenekli malzemede oluşan Au nanoparçacıkları üzerinde 4-Nitrofenolun tamamen indirgeme süresi sadece 10 saniye kadardır. Bu süre, katalizör olarak kullanılan Au nanoparçacıklı gözenekli malzemeler içerisinde bilinen en yüksek değerler arasındadır. Gözenekli malzemede oluşan Au nanoparçacıklarının mükemmel katalitik performansı, yüksek yüzey alanına ve malzemenin gözenekli yapısı ile ilişkilendirilmiştir (Huang ve ark., 2012).

Clukay ve ark. (2014), bir polimer yüzeyine bağlı metal iyonlarının in-situ (tüm reaksiyonların aynı ortamda gerçekleşmesi) indirgenmesi sonucu oluşan nanoparçacıkların boyutunun ve yapı içerisindeki dağılımının; reaktiflerin seçimine ve reaksiyon ortamına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir (Clukay ve ark., 2014).

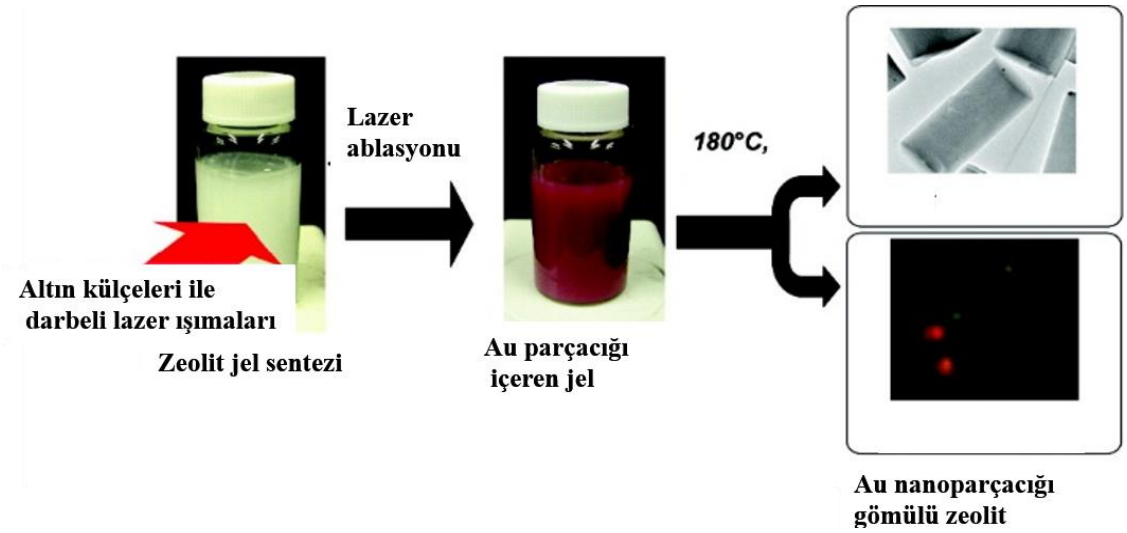


Şekil 2.12. SU-8 polimeri ile bağlanan iyonlar tarafından in-situ yöntemi ile üretilen Au-NP'ların TEM görüntüsü (Clukay ve ark., 2014)

Tetrakloroaurat iyonları, çeşitli çok fonksiyonlu aminler kullanılarak aktif çapraz bağlı SU-8 (SU-8, mikro ve nano ölçekli ağ yapılı yüzeyler oluşturmak için giderek daha fazla kullanılan çapraz bağlanabilir bir epoksit) filmlerine bağlanmıştır (Newman ve Blanchard, 2007; Ishida ve ark., 2008; Mata ve ark., 2009). Daha sonra çeşitli reaktiflerden biri (sodyum bor hidrür veya sodyum sitrat) kullanılarak indirgeme işlemi

gerçekleştirilmiştir. İndirgeme ile polimer içinde 40 nm boyutlarına kadar dağılmış halde altın nanoparçacıkları üretilmiştir (Şekil 2.12.).

Hashimoto ve ark. (2008) iki temel teknik (lazer ablasyon ve kristalleştirme inklüzyonu) uygulayarak hazırlanan altın nanoparçacık katkılı zeolit L kristallerinin optik mikroskop karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu teknikler sentez jelinde AuNP'lerin kararlı bir şekilde oluşmasına izin verirken, AuNP'lerin zeolit kristallerinin içerisinde bir bütün olarak gömülmesi sağlanmıştır (Hashimoto ve ark., 2008). Bu şekilde hazırlanan sentez jeline, 4.0 mg Au parçacıkları (%99.9) ilave edildikten sonra darbeli (Nd: YAG lazer (10 Hz, 6 ns darbe genişliği, 1 J / gün) 1064 nm ışık demeti) lazer ışınına 2 saat süre ile maruz bırakılmıştır. Jel içinde Au parçalarının lazerle etkileştirilmesi ile karakteristik kırmızı renkli AuNP'ler elde edilmiştir. Mikroskobik karakterizasyon, tek parçacıklı ışık saçılım spektroskopisi ve görüntüleme tekniklerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

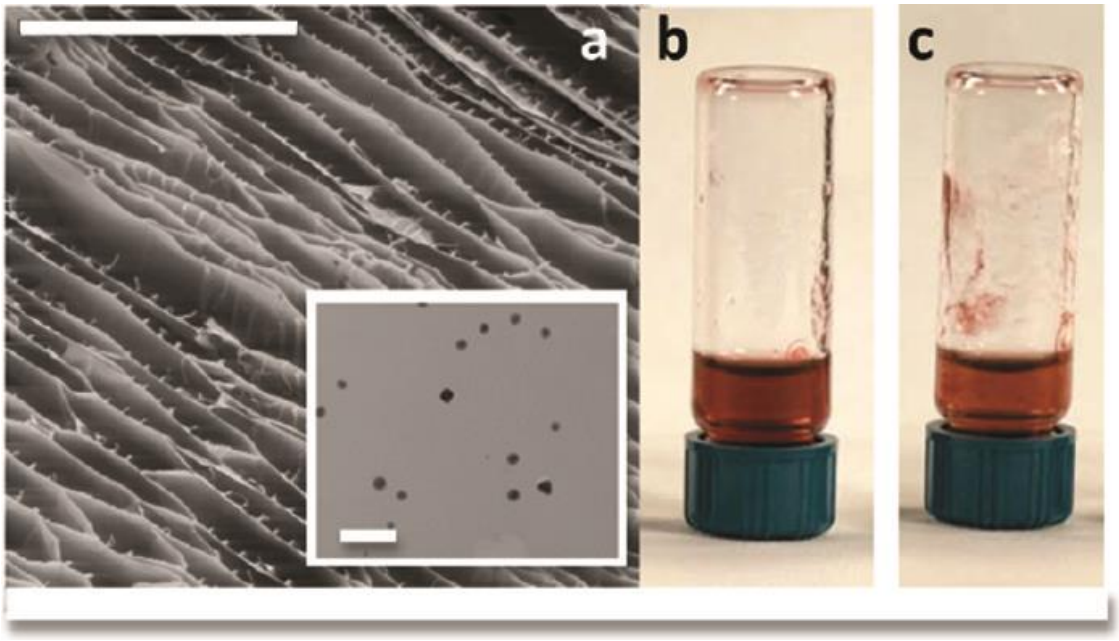


Şekil 2.13. Darbeli lazer sistemi ile elde edilen altın nanoparçacık gömülü zeolit jeli (Hashimoto ve ark., 2008)

Şekil 2.13'de darbeli lazer vasıtasıyla kırmızı renkte Au nanoparçacıkları oluşumu, TEM'de karanlık alan mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu çalışma, bir nanokompozit malzemenin imalatı için pratik kullanımda benzersiz bir çalışma sayılmaktadır. Ayrıca mevcut sonuçlar, karanlık alan mikroskopunun, ışık saçan kristalin

ortamda sınırlandırılmış 40 nm çapındaki küçük metal nanoparçacıklarını görüntüleyebildiğini ortaya koymuştur.

Hortigüela ve ark. (2010) altın nanoparçacıklarının (AuNP), kitosan (CHI) jeli ile in-situ sentezi için bir yöntem sunmuşlardır. AuNP'ler, $HAuCl_4$ ihtiva eden CHI sulu solüsyonlarının ısıl işlemi ile (örneğin 40 ve 80 °C) ve herhangi bir indirgeyici olmadan elde edilmiştir. AuNP'lerin oluşumundan sonra oluşan CHI hidrojelleri kurutulmuştur. AuNP-CHI yapısının SEM ve konfokal floresans mikroskobu ile incelenmesi sonucu elde edilen yapının özgün morfolojik bir yapıya sahip olduğu ortaya koyulmuştur (Şekil 2.14.). In-situ oluşumu ile elde edilen AuNP'li CHI hidrojellerin sadece morfolojisinin değil aynı zamanda yapının dağılma ve şişme derecelerinin de kayda değer bir şekilde arttığı görülmüştür. Ayrıca AuNP-CHI yapısı p-nitrofenolün indirgenmesinde katalitik olarak kullanılmıştır (Hortigüela ve ark., 2010).

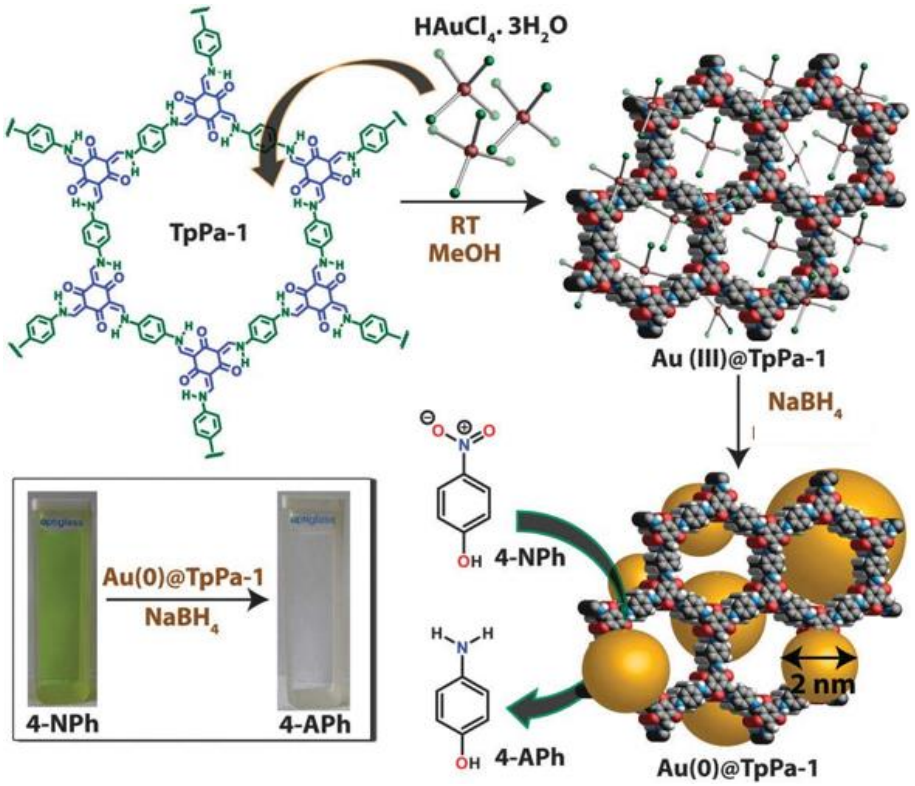


Şekil 2.14. a) 1 mM HAuCl4.3H20 içeren CHI sulu solüsyondan hazırlanan ve 80 °C'de 120 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş AuNP-CHI hidrojellerinin SEM görüntüsü (iç foto TEM görüntüsüne aittir) b) 120 dakika boyunca 80 °C'de termal işleme c) termik işleme tabi tutulmuş AuNP-CHI görüntüleri (Hortigüela ve ark., 2010)

Kovalent organik çerçevelerden bazıları sınırlı yüzey alanına sahip olmalarına rağmen yüzey alanlarına ve gözenek boyutlarına uygun metaller sayesinde, Suzuki bağlaşımı, C-H aktivasyonu, Knoevenagel yoğunlaşma, nitro indirgeme, gliserol

oksidasyonu gibi alanlarda katalizör olarak kullanılmıştır (Chan-Thaw ve ark., 2010; Ding ve ark., 2011; Kalidindi ve ark., 2011). Nanoparçacık içeren COF tabanlı yapılar sulu ve organik çözücülü ortamlara dayanıklı olduğu için bu ortamlarda katalizör olarak kullanılmaktadır (Kalidindi ve ark., 2012; Pachfule ve ark., 2014).

Sentezlenmiş altın noparçacıklar, düşük sıcaklıklarda bile heterojen katalizör olarak önemli avantajlar sağlarlar (Cole-Hamilton, 2003; Herves ve ark., 2012). Bu nedenle oksidasyon, hidrojenasyon, yeniden düzenleme, C-C eşleşme reaksiyonları gibi yüksek katalitik aktivite gösteren Au katalizörlerinin stabilite sorununu gidermek için Au nanoparçacıklarının gömülü olduğu COF kullanılmaktadır (Schauermann ve ark., 2012; Zaera, 2013). Geçtiğimiz yıllarda, filtrasyon yöntemi ile oldukça kararlı, gözenekli ve kristalin bir COF yapısına gömülü Au nanoparçacıkların hibridleri elde etmek için basit bir sentetik yol geliştirilmiştir (Kandambeth ve ark., 2012).



Şekil 2.15. Au nanoparçacığı gömülü COF katalizörünün sentezi ve Au-COF katalizörün 4-Nitrofenole (4-NPh) 4-Aminofenole (4-APh) katalitik indirgenmesi (Pachfule ve ark., 2014)

Şekil 2.15.'de, Pachfule ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmadaki öncelikle organik monomerler kullanılarak kovalent bağlar yardımıyla gözenekli kovalent organik polimer sentezlenmiş ardından bu malzeme içerisine Au nanoparçacığı gömülmüştür. Sentezlenen altın nanoparçacıklı COF katalizör olarak 4-Nitrofenolü (4-NPh) 4-Aminofenole (4-APh) indirgemek için kullanılmıştır (Pachfule ve ark., 2014).

Yukarıda verilmiş olan örnek çalışmalara benzer olarak bu tez çalışmasında da triazin tabanlı bir kovalent organik polimer ağ (COP) yapısı sentezlenmiştir. Sonraki aşamada bu COP yapısına Au nanoparçacıkları gömülmüştür. Elde edilen Au@COP yapısı katalizör olarak kullanılmış olup 4-Nitrofenolün (4-NPh) 4-Aminofenole (4-APh) katalitik indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal ve yöntem bölümü üç alt bölüme ayrılmıştır. Birinci bölüm triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısının sentezini içermektedir. İkinci bölümde ilk bölümde üretilen triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısına altın nanoparçacığının gömülme işlemi anlatılmıştır. Üçüncü ve son bölümde ise ilk iki bölümde sentezlenen organik yapıların karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.1. Triazin Tabanlı Kovalent Organik Polimer Ağ Yapısının (PCOP-3) Sentezi

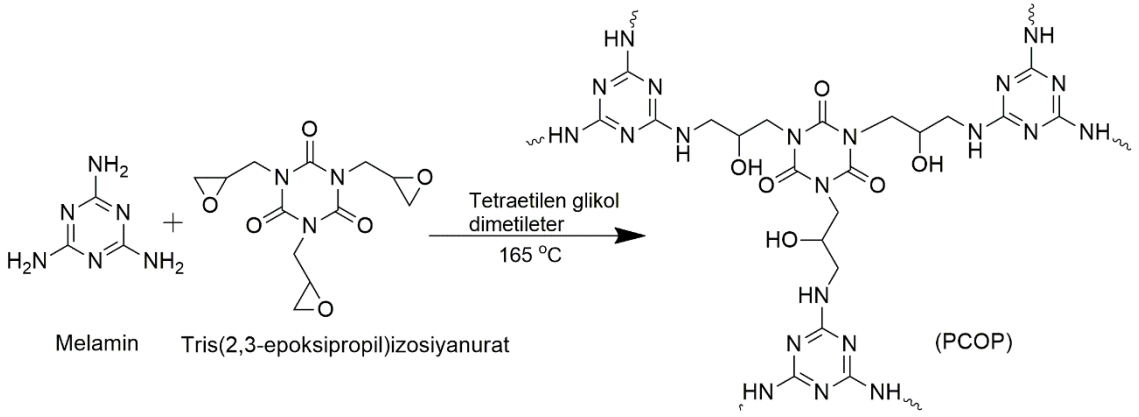
Çalışmanın bu bölümünde; bir epoksi türevi olan Tris(2,3-epoksipropil) izosiyanurat ile düşük maliyetli bir malzeme olan melaminin uygun sentez ortamında reaksiyona sokulması sonucunda düşük maliyetli, dayanıklı ve gözenekli yeni bir kovalent organik polimer sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kovalent organik polimerin eldesinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve bu bileşenlerin/kimyasalların kullanım amaçları Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Ticari olarak temin edilen kimyasallar herhangi bir temizleme ya da arıtma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kovalent organik polimer eldesinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları

Kimyasal	Kullanım Amacı
Tris(2,3-epoksipropil)izosiyanurat(%99; Aldrich)	Monomer
Melamin(%99; Aldrich)	Monomer
Tetraetilen glikol dimetileter(%99; Aldrich)	Çözücü
Aseton (%99,9; Aldrich)	Saflaştırıcı
Ultra saf su (Direnç >18.2MΩ.cm)	Saflaştırıcı

Şekil 3.1.'de gösterilen kovalent organik polimerin sentezlenmesi amacıyla ilk olarak 50 mL'lik cam reaksiyon balonlarına 1,4255 g Tris(2,3-epoksipropil)izosiyanurat (M_A=297,26 g/mol) ve 1,4255 g melamin (M_A=126,2 g/mol) konulmuştur. Bu iki madde üzerine 4'er mL tetraetilen glikol dimetileter ilave edilmiş ve elde edilen çözeltiler vorteks cihazında homojenize edilmiştir. Homojen hale getirilen çözeltilerden Tris(2,3-

epoksipropil)izosiyanurat içeren reaksiyon balonu ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 20 dk. boyunca 80 °C'de 350 rpm'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda çözelti şeffaf bir görünüm kazanmıştır. Melamin içeren diğer 50 mL'lik reaksiyon balonu ise ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 20 dk süresince 165 °C'de ve 350 rpm'de karıştırılarak melaminin çözülmesi sağlanmış ve sonuç olarak hafif beyaz görünümlü bir çözelti elde edilmiştir. Melaminin çözünme sıcaklığı yüksek olduğu için bu işlem geri soğutucu düzenek altında gerçekleştirilmiştir. Her iki reaksiyon balonunda bulunan çözeltilerin çözünme işlemlerinin tamamlanmasından sonra melamin içeren çözelti Tris(2,3-epoksipropil)izosiyanuratın bulunduğu reaksiyon balonu içerisine yavaş yavaş ilave edilmiştir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen toplam çözelti geri soğutucu düzenek ortamında 165 °C sıcaklıkta 350 rpm'de karıştırılmıştır. Karıştırma başlatıldıktan 15 dk. sonra reaksiyon balonundaki çözeltinin rengi beyazdan açık sarı renge dönüşmeye başlamış ve 90 dk'lık karıştırma işlemi sonunda ise çözeltinin renginin kahverengiye dönüştüğü gözlemlenmiştir. 120. dk'nın sonunda ise çözelti ortamında kahverengi bir çökelek tabaka oluşurken çökeltinin çevresinde ise şeffaf üst solüsyon oluştuğu gözlemlenmiştir. Karıştırma işlemi 120. dk'da sonlandırılmış ve reaksiyon balonu oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen katı çökelti üçer kez 15 mL aseton ile yıkama işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra süzgeç kâğıdı vasıtasıyla süzülerek çözelti ortamından ayrılması sağlanmıştır. Çökelti daha sonra üçer defa 15 mL kadar ultra saf su ilave edilerek tekrar süzülmüştür. PCOP sentezi (Şekil 3.1.) 65 °C de vakumlu fırında (NUVE EV 018) 0,75 bar vakum altında 10 saat boyunca kurutulma işlemi ile tamamlanmıştır.



Şekil 3.1. Triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ (PCOP) reaksiyonu

3.2. PCOP Yapısına Altın Nanoparçacıkların Gömülmesi

Çalışmanın bu aşamasında, bölüm 3.1.'de sentezlenmiş olan PCOP ile kloroaurik asidin reaksiyonu sonucunda Au nanoparçacıkları içeren kovalent organik polimer elde edilmiştir.

Altın nanoparçacığı gömülü triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısının (Au@PCOP) sentezinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları Çizelge 3.2.'de verilmektedir. Ticari olarak temin edilen kimyasallar herhangi bir temizleme ya da arıtmaya tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Altın nanoparçacığı gömülü triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısının sentezinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasallar ve amaçları

Kimyasal	Kullanım Amacı
Triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısı	Polimer
$HAuCl_4$, (%99,9; Alfa Aesar)	Asit
Ultra saf su (Direnç >18.2MΩ.cm)	Çözücü

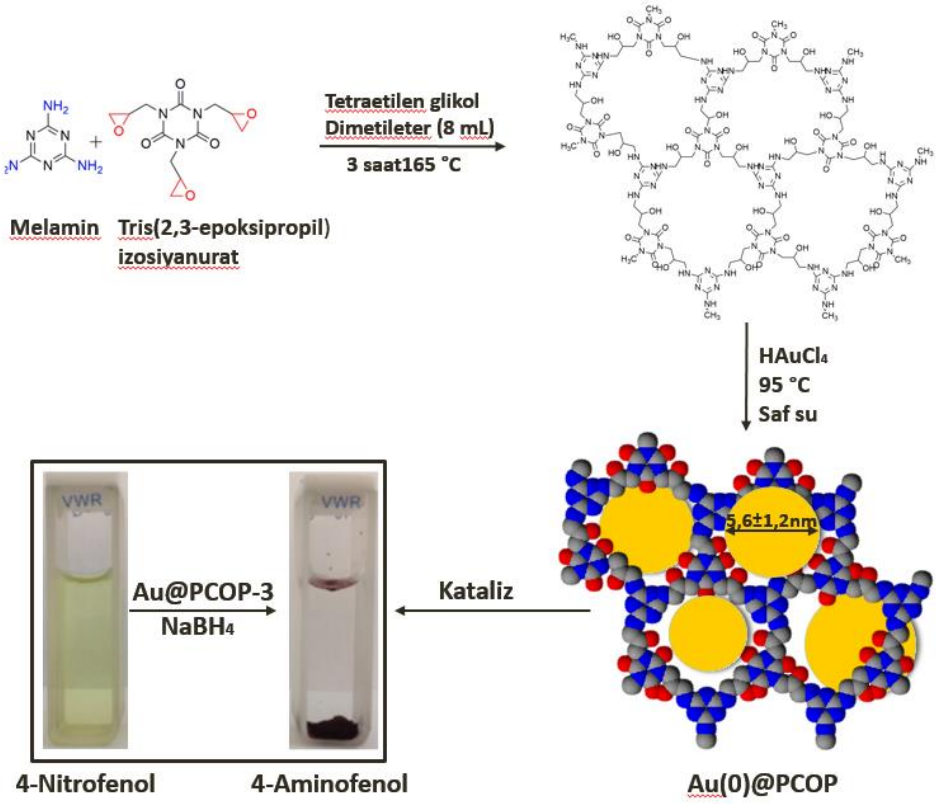
Au@PCOP üretimi için öncelikle 50 mL'lik reaksiyon balonuna 100 mg PCOP-3 alınıp 5 mL ultra saf su ilave edilmiş ve 5 dk. karıştırılmıştır. Diğer taraftan 5 mL'lik vial içerisinde 10 mg $HAuCl_4$ (0,0926 mmol) 1 mL ultra saf su ile 5 dk. karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda vialdeki altın tuzu solüsyonu, balon içerisindeki polimer üzerine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon balonunun kapağı kapatılıp 12 sa. oda sıcaklığında 220 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra sıcaklık 95 °C'ye çıkarılarak 350 rpm'de 8 sa. karıştırma işlemine devam edilmiştir. Reaksiyonun 2. saatinde yapının rengi gri iken, 8. saatinde reaksiyonun renginin kırmızı olduğu gözlenmiştir. Elde edilen ürün 15 mL'lik santrifüj tüplerine alınarak 8000 rpm devirde santrifüj ile çöktürülmüştür. Daha sonra bu sntezlenen yapı üzerine 10 mL ultra saf su konulup homojenize edilmiş ve tekrar 900 rpm'de 10 dk. süresince santrifüj edilmiştir. Bu işlem 4 defa tekrar edilmiştir. Au nanoparçacık gömülmüş PCOP etüvde 120 °C sıcaklıkta 10 sa. süresince kurumaya bırakılmıştır.

Polimer yapısına ilave edilen Au nanoparçacığın konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacı ile farklı konsantrasyonlarda $HAuCl_4$ kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda $4{,}6.10^{-4}$, $9{,}2.10^{-4}$, $4{,}6.10^{-3}$, $9{,}2.10^{-3}$, $1{,}8.10^{-2}$,

$3{,}7.10^{-2}$, $5{,}5.10^{-2}$, $7{,}6.10^{-2}$, $9{,}2.10^{-2}$, $1{,}8.10^{-1}$ ve $4{,}6.10^{-1}$ mmol altın solüsyonları kullanılarak Au@PCOP sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.3. Au@PCOP-3 Yapısının Kataliz Çalışmaları

Kataliz çalışması için 20 mL'lik bir beher içerisine 16 mg $NaBH_4$ (M_A:158 gr/mol) alınıp 10 mL saf su ile çözülmüştür. 100 mL'lik bir diğer beherde ise 10 mg kadar 4-Nitrofenol (M_A:139,11 gr/mol) alınıp 50 mL saf su ile çözülmüştür. 50 mL'lik bir beher içerisine her iki çözeltiden de 1'er mL alınarak konulmuş ve üzerlerine 30 mL kadar saf su ilave edilip iyice karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiden 2 mL kadar alınıp içerisine $9{,}2.10^{-2}$ mmol Au içeren Au@PCOP yapısından 100 mg kadar konulmuştur. Konulduğu anda (0. Dakika) UV-Vis spektrofotometre ile ölçümü alınmış olup, karıştırma gibi herhangi bir işlem yapılmaksızın her iki dakikada bir ölçüm alınarak veriler bilgisayara kaydedilmiştir. Şekil 3.2.'de sentezlenen PCOP'a Au nanoparçası gömerek elde edilen Au@PCOP'un kataliz olarak kullanılması şematik olarak verilmiştir.

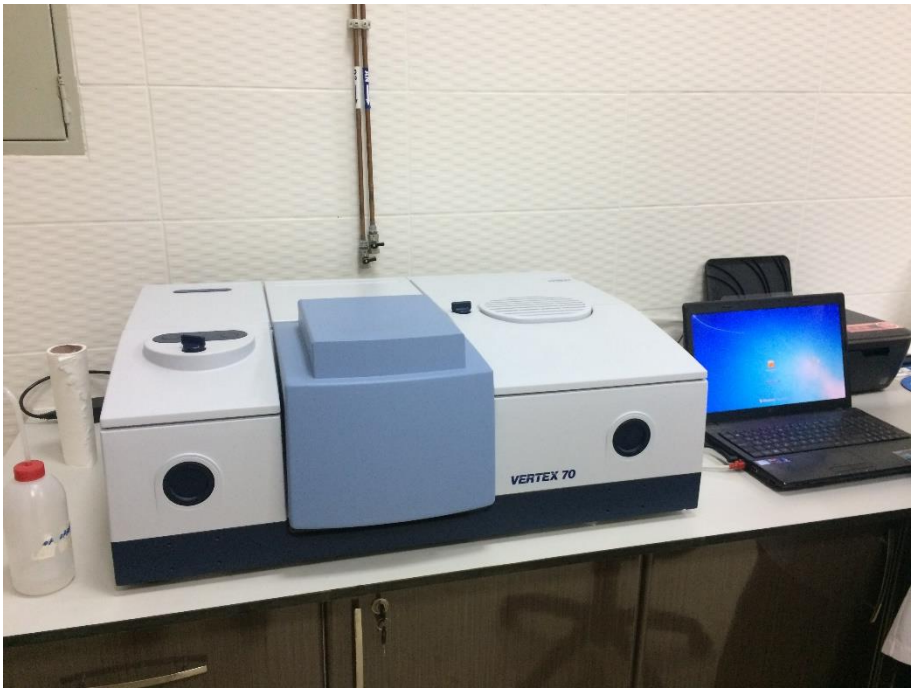


Şekil 3.2. Au@PCOP'un oluşum ve kataliz uygulamasının şematik gösterimi

3.4. Karakterizasyon

Sentezlenen PCOP polimerinin yapısının yapısal, morfolojik ve optik özellikleri; Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) , elementel analiz, Branuer-Emmett-Teller (BET) analizi ve katı hal nükleer manyetik rezonans (C-NMR) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Au nanoparçacık içeren PCOP'ün yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin karakterizasyonunda da X-ışınları kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), UV-Vis spektrofotometresi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır.

3.4.1. FTIR analizi



Şekil 3.3. FTIR ölçümü için kullanılan Vertex-70 Bruker marka FTIR cihazı

FTIR analizleri ile PCOP-3 malzemelerinde bulunan moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküllerdeki fonksiyonel grupların belirlenmiştir. Karakterizasyon için Vertex-70 Bruker marka fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi kullanılmıştır (Şekil 3.3.). Bu cihazın spektral aralığı 15 cm^{-1} (uzak

kızılötesi) ile 28000 cm^{-1} (morötesi)'dir. Ölçüm öncesi numuneler 120 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüv içerisinde kurutulmuştur.

3.4.2. Elementel analiz

Elementel analiz cihazı ile incelenmesi istenilen numunenin yapısında bulundurduğu karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementlerinin yüzdece oranları homojen ve az miktarda (0,1 g) örnek kullanılarak eş zamanlı analiz edilebilmektedir. 0,2 gr PCOP polimer malzeme LECO, CHNS-932 cihazında analiz edilmiştir. C, H ve N elementlerinin miktarları belirlenmiştir. Teorikte olması beklenen elementlerin miktarları ile deneysel olarak sentezlenen numunelerin elementlerin miktarları karşılaştırılmıştır.

3.4.3. BET yüzey alanı ölçümleri



Şekil 3.4. BET ölçümü için kullanılan Micromeritics TriStar II 3020 marka BET cihazı

BET cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümlerini, gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Katalizörler, seramikler, mineraller, iyon, aktif karbon, zeolit, metalurjik tozlar ve polimerler gibi katı ve toz haldeki maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. BET yüzey alanı ölçümleri Şekil 3.4.'teki Micromeritics TriStar II 3020 azot adsorbsiyon-desorbsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında gaz tutunma kinetiğini arttırabilmek amacıyla ölçüm öncesi numuneler 80 °C'de 24 sa. boyunca gaz-giderme işlemine tabi tutulmuştur. Ölçüm için kullanılacak olan ölçüm tüpleri iyice temizlenmiş olup 120 °C sıcaklıktaki etüvde 48 sa. kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan numunelere BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır.

3.4.4. Katı hal nükleer manyetik rezonans (C-NMR)

Katı C-NMR, moleküllerin yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi veren bir spektroskopik analiz yöntemidir. NMR kullanılarak örneklerin yapısı, bağlanma özellikleri, ve molekül formülü hakkında bilgi edinilebilir. Triazin tabanlı kovalent organik polimer malzemenin analizi Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB cihazı ile yapılmıştır. Ölçümlerde kuru halde 1 g PCOP numunesi kullanılmıştır.

3.4.5. XRD ölçümleri

Bu yöntem her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. PCOP ve Au@PCOP yapılarının X-ışınları kırınımı ölçümleri Şekil 3.5.'teki BRUKER D8 ADVANCE (40 kV, 40 mA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler; Cu-Kα (λ=1.54 Å) radyasyonu ile Bragg–Brentano modunda, 2θ= 10-80° aralığında ve 2°/dk. tarama hızı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.5. XRD analizi için kullanılan BRUKER D8 ADVANCE marka XRD cihazı

3.4.6. TEM analizi

Geçirimli elektron mikroskopisi malzemelerin mikro yapı ve kristal yapılarının belirlenmesinde eşzamanlı olarak görüntüleme ve kırınım tekniklerini kullanabilen bir malzeme karakterizasyon yöntemidir. Bir başka deyişle birkaç nanometre boyutlu alanlardan bile hem morfolojik hem de kristalografik bilgilerin alınmasını olanaklı kılar. Elde edilen Au@PCOP polimer ağ yapısının morfolojisi JEOL JEM 2100F marka TEM ile (Şekil 3.6.) aydınlık alan görüntüleri alınarak incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak 20 mg Au@PCOP'un 30 mL etanol içinde ultrasonik banyo yardımı ile dağıtılmış ve boşluklu karbon film kaplı 200 mesh Cu-ızgaralar (grid) üzerine yerleştirip analiz yapılmıştır



Şekil 3.6. TEM analizi için kullanılan JEOL JEM 2100F marka TEM cihazı

3.4.7. UV-Vis spektrofotometre ölçümleri

UV-Vis spektrofotometre ile bir ışın demeti bir örnekten geçtikten sonra ışının şiddetinde meydana gelen azalmayı yani absorplamayı ölçen bir tekniktir. UV-Vis spektroskopi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. PCOP ve Au@PCOP yapılarının optik özellikleri 300-900 nm dalga boyları arasında Biochrom Libra S22 marka UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Geçirgenlik değerleri 60 nm/dk. tarama hızı ile ölçülmüştür. Sentezlenen yapıların aydınlatılması işleminde, 5 mg PCOP 5 mL ultra saf su içerisinde sonikatör ve vortex yardımıyla homojen bir şekilde dağıtılmış ve elde edilen çözeltiden 2 mL alınarak kuvars küvet içerisine konularak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.4.8. DSC/TGA analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC) ile numune ısıtılırken, soğurulan enerji miktarı ölçülür. Bu yöntemle numuneden gelen ısı farkı sıcaklığa veya zamana

bağlı olarak verilir. Termogravimetrik analizde ise numune oda sıcaklığından başlanılarak 1200 °C'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken ağırlığındaki değişimler incelenmektedir. Kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir. Analiz için Şekil 3.7.'deki METTLER TOLEDO marka DSC/TGA cihazı kullanılmıştır. Ölçümlerde 3 mg kadar numune kullanılmıştır. Analiz 25 °C ile 800 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda yapının sıcaklığa dayanımı, hangi sıcaklıklarda bozunmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

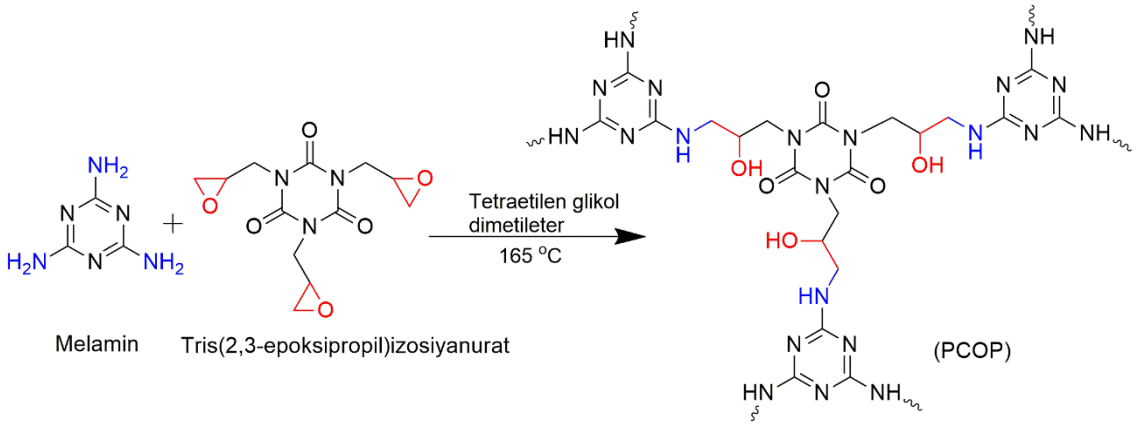


Şekil 3.7. TGA ve DSC ölçümleri için kullanılan METTLER TOLEDO marka TGA ve DSC cihazları

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. PCOP-3; Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri

PCOP polimerinin sentez mekanizması Şekil 4.1.'de verilmiştir. Şekilde mavi ile gösterilen melaminin amin kısımları ile kırmızı ile gösterilen tris(2,3-epoksipropil) izosyanuratın epoksi kısımları reaksiyona girerek PCOP-3 yapısının sentezlenmesini sağlamaktadır. Bu mekanizmada melamin monomer olarak görev yaparken tris(2,3-epoksipropil) izosyanurat reaktant olarak görev yapmaktadır. Şekil 4.1.'deki reaksiyon mekanizmasında öncelikli olarak amin yapısında bulunan azotlar epoksi halkalarında bulunan karbon bağlarını kırarak epoksi halkasını açmakta ve bu iki reaktant birbirleri ile kovalent bağ yaparak bağlanmaktadır (Kang ve ark., 2010). Bu bağlanma sırasında alkol yapısı (-OH) oluşmaktadır.

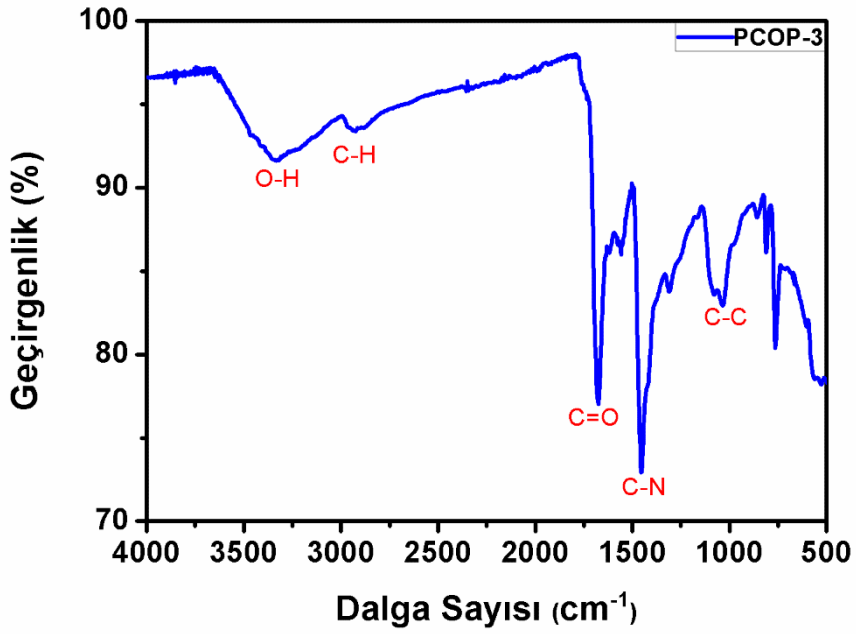


Şekil 4.1. PCOP için önerilen sentez mekanizması

Sentezlenmiş olan PCOP için yapısal, morfolojik ve optik özellikleri FTIR, BET, katı NMR ve elementel analiz metotları kullanılarak incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.

PCOP yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan FTIR analizinden elde edilen karakteristik FTIR absorpsiyon pikleri Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Spektrumda 1284 cm^{-1}'de PCOP yapısından gelen C-N gerilme titreşim piki, 1460 cm^{-1}'de melamin yapısından gelen C=N gerilme titreşim piki ve 1685 cm^{-1}'de

ise C=O gerilme titreşim piki görülmektedir. 3450 cm^{-1}'de kuvvetli bir pik olarak ortaya çıkan karakteristik O-H gerilme titreşim piki melamin ile tris(2,3-epoksipropil) izosyanuratın polimerleşme reaksiyonu sonucunda –OH bağı oluşturarak PCOP yapısını oluşturduğunu göstermektedir. Spektrumda ayrıca 3100 cm^{-1}'de PCOP oluşumundan kaynaklı C-H gerilme titreşim piki düşük şiddetli bir pik oluşturmaktadır (Yıldırım ve Durucan, 2012).



Şekil 4.2. PCOP için FTIR grafiği

FTIR spektrumu analizi sonucu ile epoksi ve melamin monomerleri kullanarak deneysel olarak sentezlemeye çalışılan kovalent organik polimer yapısının bileşenlerinin piklerinin gözlemlenmektedir. Bu sonuç hedeflenen triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Sentezlenen PCOP için kimyasal yapısının belirlenmesi amacı ile yapılan elementel analiz sonuç değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelgedeki teorik değerler sentez sonucu oluşacağı tahmin edilen kovalent organik polimer yapının içerisinde bulunması gereken C, H, N ve diğer elementlerini kütlece yüzde oranlarını göstermektedir. Deneysel değerler ise sentezlenen PCOP için elementel analizi sonucu elde edilen elementlerin kütlece oranlarını vermektedir.

Çizelge 4.1. PCOP için elementel analiz sonuç değerleri

%C		% H		% N		% Diğer	
Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
42,55	43,29	5,00	5,66	29,77	25,19	22,66	25,85

Bu sonuçlara göre çizelge 4.1.'de gösterildiği gibi sırasıyla % C miktarı teorikte % 42,55 olarak hesaplanırken sentezlenen yapının deneysel ölçümünde % 43,27 olduğu görülmektedir. Benzer şekilde % H miktarı teorikte % 5,00 olarak hesaplanırken sentezlenen yapının deneysel ölçümünde % 5,66 olduğu görülmektedir. % N miktarı teorikte % 29,77 olarak hesaplanırken sentezlenen yapının deneysel ölçümünde % 25,19 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında sentezlenmesi hedeflenen yapının teorik hesaplaması ile sentezlenen yapının elementel analiz cihazı sonucunun birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuca bakıldığında hedeflenen triazin tabanlı kovalent organik polimer ağ yapısının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ortaya çıkmaktadır.

BET yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü analizi PCOP yapısının yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü hakkında bilgi elde etmek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonrası elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmektedir.

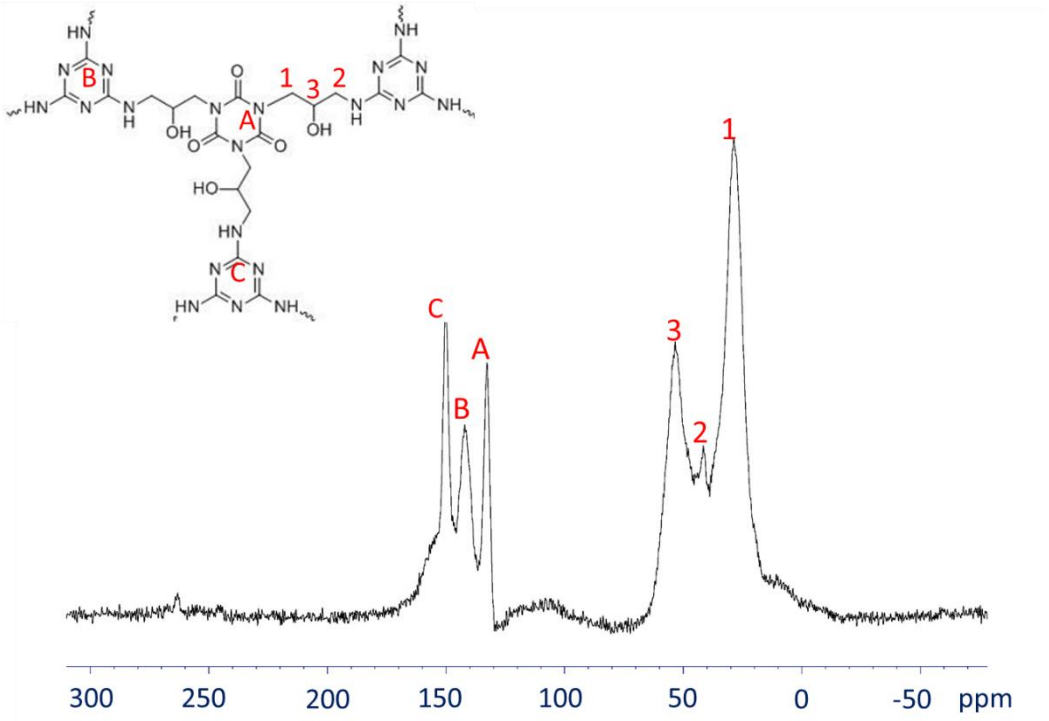
Çizelge 4.2. PCOP için BET analizi sonuçları

Parametreler	Sonuçlar
BET yüzey alanı (m^2/g)	0,0891
Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	0,1392
Ortalama gözenek büyüklüğü (nm)	7,8533

Yapılan çalışmada gözenekli polimerik ağ yapısı sentezlenmeye çalışılmıştır. BET yüzey alanı 0,0891 m^2/g, Langmuir yüzey alanı 0,1392 m^2/g, ortalama gözenek boyutu ise 7,8533 nm olarak bulunmuştur. Ağ yapılarının yüzey alanları kullanılan monomerlerin ve hedeflenen ağ yapısının kimyasal yapılarına bağlıdır. Ayrıca reaksiyona giren monomerlerin başlangıç oranlarındaki farklılıklarında hedeflenen ağ yapısının yüzey alanı ve gözenek büyüklüğünü doğrudan etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada sentezlenen PCOP kovalent organik polimer ağ yapısının yüzey alanının küçük

çıkmasının ağdaki gözeneklerin rastgele yönlenmesinin neden olduğu tahmin edilmektedir (Waller ve ark., 2015).

Sentezlenmiş olan triazin tabanlı PCOP'ün yapısının kovalent bağlı çapraz bağları yüksek olan polimer yapılarına benzemesi sebebiyle çözücüler ile çözünme göstermesi zordur. Standart karbon NMR (C-NMR) spektoskopisinin analizinde kullanılacak numunenin solüsyon içinde çözünmüş olması gerektiğinden dolayı bu çalışmada sentezlenmiş olan yapıyı standart katı hal karbon NMR spektoskopisi ile analiz etmek mümkün değildir. Bu nedenle analiz işleminde katı hal C-NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen grafik Şekil 4.3.'de verilmektedir.

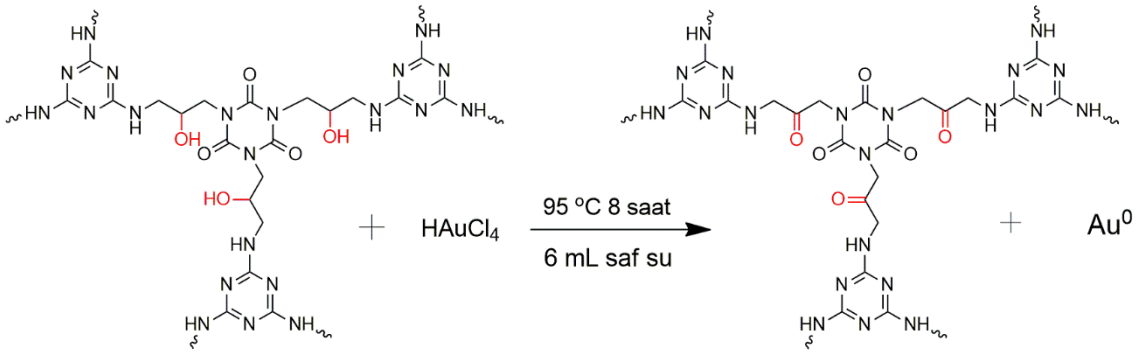


Şekil 4.3. PCOP yapısının katı hal C-NMR spektroskopi paterni

Sentezlenen PCOP-3 kimyasal yapısına bakıldığında belirgin 3 aromatik ve 3 alifatik olmak üzere 6 farklı karbon yapısının olduğu görülmektedir. Şekil 4.3 de verilen katı hal C-NMR spektroskopi analizi sonucu elde edilen piklere bakıldığında 6 farklı pik oluşturduğu gözlemlenmektedir. 160, 151 ve 142 ppm deki A, B ve C işaretli pikler PCOP yapısındaki aromatik karbonlara ve 52, 35 ve 23 ppm deki 1, 2 ve 3 ile işaretli pikler ise PCOP yapısındaki alifatik karbonlara ait olduğu anlaşılmaktadır (Coquelle ve ark., 2014).

Katı hal C-NMR spektrumu ile PCOP'ün kimyasal yapısı ispatlanarak başarı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmıştır.

4.2. Au@PCOP; Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri



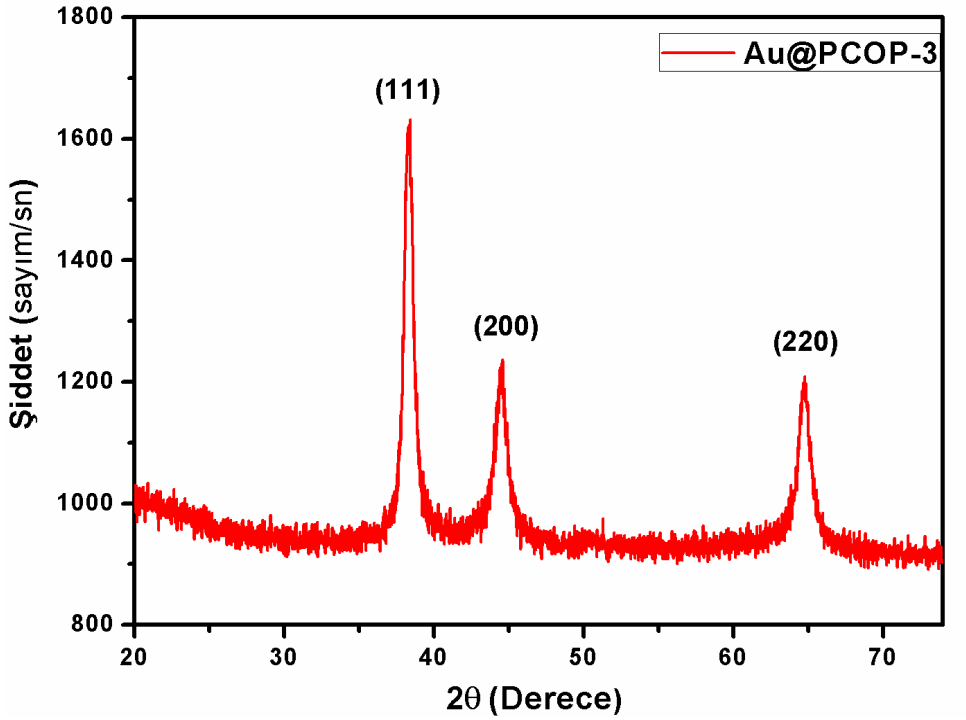
Şekil 4.4. PCOP ağ yapısının $HAuCl_4$ ile reaksiyonu sonucu elde edilen Au@PCOP için önerilen oluşum mekanizması

Şekil 4.4.'de altın gömülme ile PCOP bağ yapısında meydana gelen değişim görülmektedir. PCOP polimerik ağ yapısına bakıldığında kırmızı renkle gösterilmiş olan alkol grupları (-OH) bulunduğu görülmektedir. Literatürde alkol grupları "Polyol" metodu ile sentezlenen altın nanoparçacıklarındaki Au(+3) iyonlarını Au(0)'a dönüşmesini sağlayan indirgeyici gruplar olarak bilinmektedir ve altın nanoparçacıkların sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır (Yavuz ve ark., 2009). Benzer şekilde bu çalışmada PCOP'te bulunan alkol grupları indirgeme özellikleri kullanılarak Au@PCOP'ün sentezi gerçekleştirilmiştir.

Au@PCOP'ün yapısal, morfolojik ve optik özellikleri; bölüm 3.4.'te ayrıntılı bir şekilde verildiği üzere XRD, TEM, UV-Vis spektrumu ve DSC/TGA ölçüm yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.

PCOP içerisine yerleştirilmeye çalışılan altınların yapı içerisindeki varlıklarının tespit edilebilmesi amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.5.'de $9{,}2.10^{-2}$ mmol Au ilavesi ile sentezlenmiş olan Au@PCOP'ün XRD paterni verilmektedir. Grafikte gözlemlenen 2θ= 38.33, 44.74, 64.90°'deki kırınım pikleri Au'nun 05-0681 numaralı JCPDS kart bilgileri ile eşleşmektedir. Bu piklerin sırasıyla (111), (200) ve (220)

düzlemlerine ait olduğu belirlenmiştir (Krishnaraj ve ark., 2014). XRD analizi sonucuna göre Au nanoparçacıklarının kovalent organik polimer yapı içerisine başarılı bir şekilde gömüldüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. Au@PCOP yapısına ait XRD desenleri

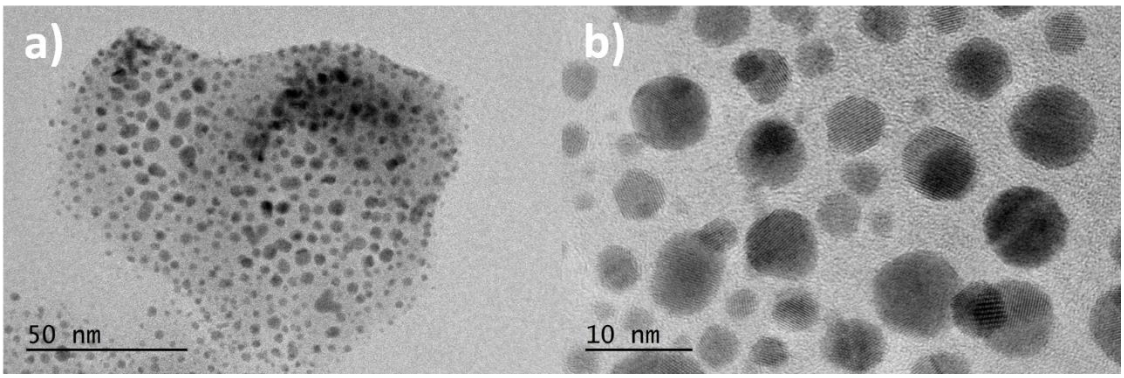
9,2.10^{-2} mmol Au ilavesi ile sentezlenmiş olan Au@PCOP yapısında bulunan Au nanoparçacıkların kristal boyutu Debye Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanmış ve 9.12 nm olarak belirlenmiştir (Denklem 4.1.).

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (4.1)$$

Denklemde τ;kristalin ortalama boyutunu, k; Scherrer sabiti, λ; kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu, B; FWHM değerini.θ; ölçülen açıyı ifade etmektedir.

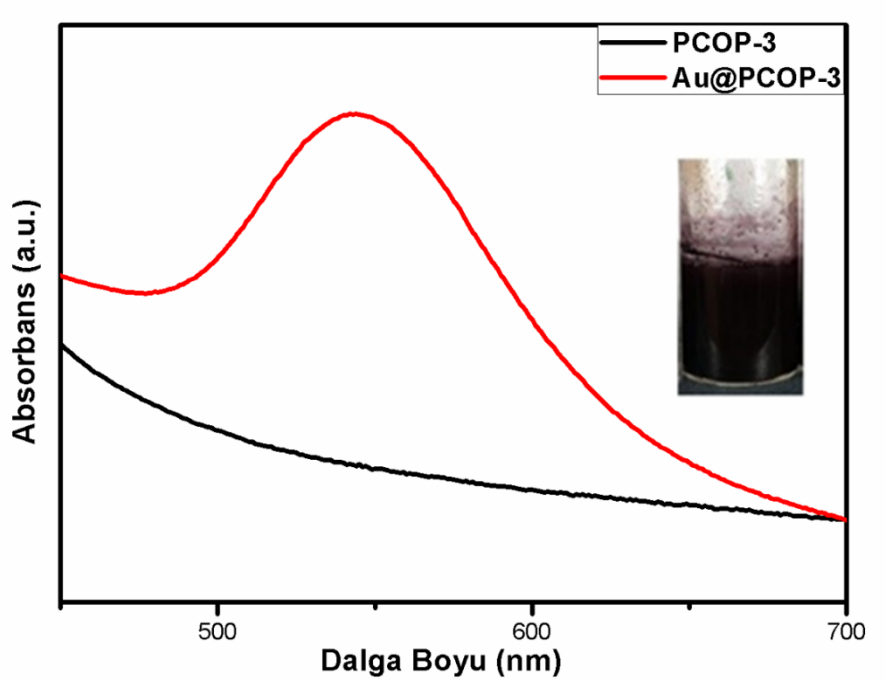
Şekil 4.6.(a) ve (b)'de sırasıyla 9,2.10^{-2} mmol Au içeren Au@PCOP'ün x50.000 ve x500.000 büyütmelerde çekilmiş TEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.6.(a)'da altın nanoparçacıkların sadece PCOP'ün mevcut olduğu kısımlarda bulunduğu ve yapı içerisinde homojen bir biçimde dağıldıkları görülmektedir. Böylece altın iyonlarının

PCOP yapısı içerisinde indirgenerek metalik altın nanoparçacıklarına dönüştüğü ve bu ağ yapısının içinde stabilize olarak Au@PCOP'ü oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç Şekil 4.4.'de önerilen altın nanoparçacıkları gömülü PCOP yapısının oluşum mekanizmasını doğrulamaktadır. Şekil 4.6(b)'de PCOP polimeri içine gömülmüş küresel morfolojili altın nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutu 5,65 ± 1,20 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç XRD'den hesaplanan kristal boyu ile TEM'den belirlenen ortalama parçacık boyutunun yakın değerlere sahip olduğunu göstermektedir. Ek olarak kristal düzlemleri arasındaki girişim çizgileri Şekil 4.6.(b)'de açıkça görülmektedir. Bu gözlem sonucu Au@PCOP yapısında gömülmüş olarak bulunan altın nanoparçacıkların tek kristalli yapıya sahip olduklarını söylenebilir.



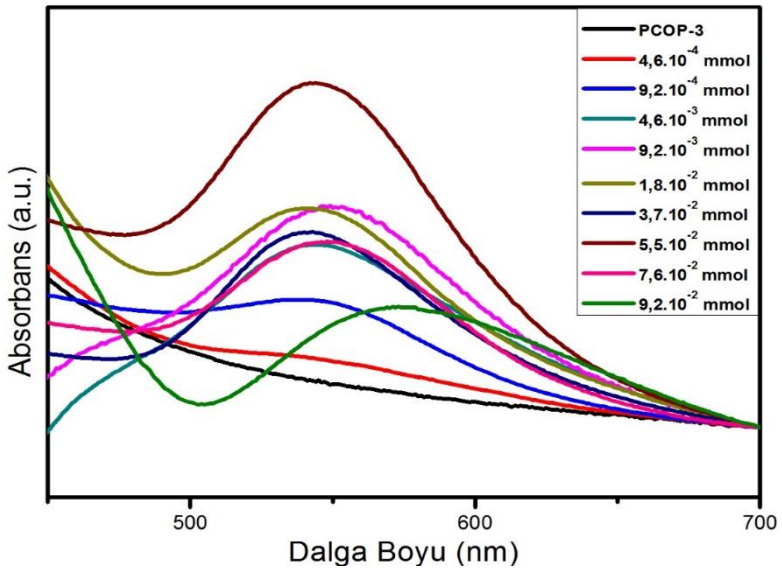
Şekil 4.6. 9,2.10^{-2} mmol Au içeren Au@PCOP'ün **a)** x50.000 ve **b)** x500.000 büyütmelerdeki TEM görüntüleri

Şekil 4.7.'de PCOP ve Au@PCOP'e ait UV-Vis spektrumları görülmektedir. Spektrumda PCOP herhangi bir pik vermezken, Au@PCOP'ün 545 nm'de karakteristik altın piki verdiği görülmektedir (Daniel ve Astruc, 2004). PCOP-3 ağ yapısı ortamına suda çözünmüş Au iyonları eklendikten sonra sistem ısıtıldığında karakteristik altın sarısı rengi kaybolarak kırmızı-kahverengi rengine dönüşmektedir. Altın nanoparçacık içeren PCOP yapısının kırmızı-kahverengi rengini gösteren resim Şekil 4.5.'in içinde verilmektedir. Au@PCOP'e ait UV-Vis spektroskopisinde görülen altın piki ve karakteristik kırmızı-kahverengi rengi PCOP yapısına altın nanoparçacıkların bağlandığını göstermektedir.



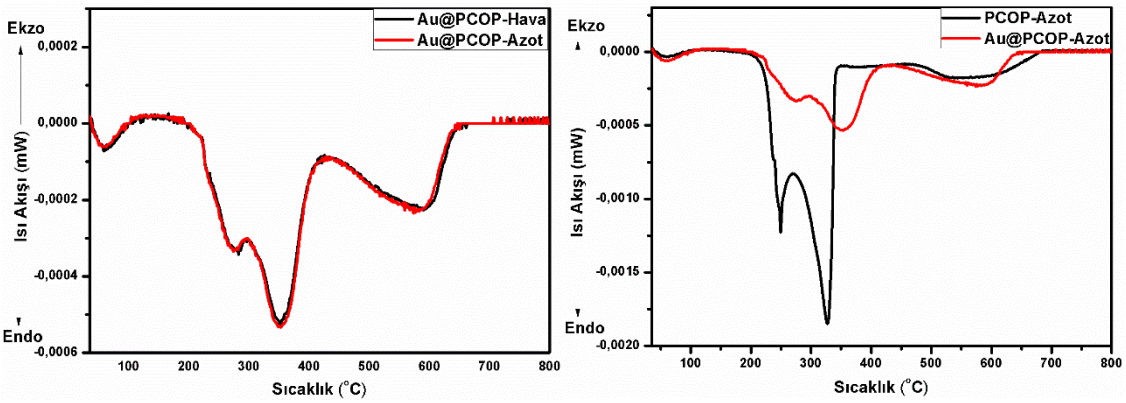
Şekil 4.7. Sentezlenen PCOP ve 9,2.10^{-2} mmol Au içeren Au@PCOP'ün UV-Vis grafiği

Şekil 4.8.'de farklı konsantrasyonlarda (4,6.10^{-4}, 9,2.10^{-4}, 4,6.10^{-3}, 9,2.10^{-3}, 1,8.10^{-2}, 3,7.10^{-2}, 5,5.10^{-2}, 7,6.10^{-2}, 9,2.10^{-2}, 1,8.10^{-1} ve 4,6.10^{-1} mmol) Au ilave edilerek sentezlenen Au@PCOP yapılarının UV-Vis spektrum grafikleri verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile PCOP yapısına ait spektrumda grafiğe eklenmiştir. Grafikte siyah renk ile gösterilen PCOP yapısı herhangi bir absorpsiyon piki vermemektedir. En düşük Au konsantrasyonu ilavesi ile sentezlenen Au@PCOP (4,6.10^{-4} mmol) 525 nm dalga boyunda düşük şiddetli absorbans piki verdiği görülmektedir. İlave edilen Au konsantrasyonu iki katına çıkartıldığında (9,2.10^{-4} mmol) absorbans pikinin yüksek dalga boyu bölgesine kaydığını ve 535 nm dalga boyunda pik verdiği gözlenmiştir. Au konsantrasyonun artışına bağlı olarak oluşan spektrumlardaki piklerin dalga boylarının yüksek dalga boyu bölgesine kaydığı ve piklerin şiddetlerinde artış olduğu görülmüştür. Literatürde Au konsantrasyonu arttıkça UV-Vis absorbans pikinin dalga boyunda meydana gelen kaymanın sebebi Au nanoparçacıklarının boyutlarındaki artış sonucunda taneler arasında oluşan etkileşim olarak verilmektedir (Zhao ve ark., 2006). Farklı konsantrasyonlarda kullanılan kloroaurik asitin ilave edildiği konsantrasyon kadarının PCOP içerisine girdiği söylenebilir.



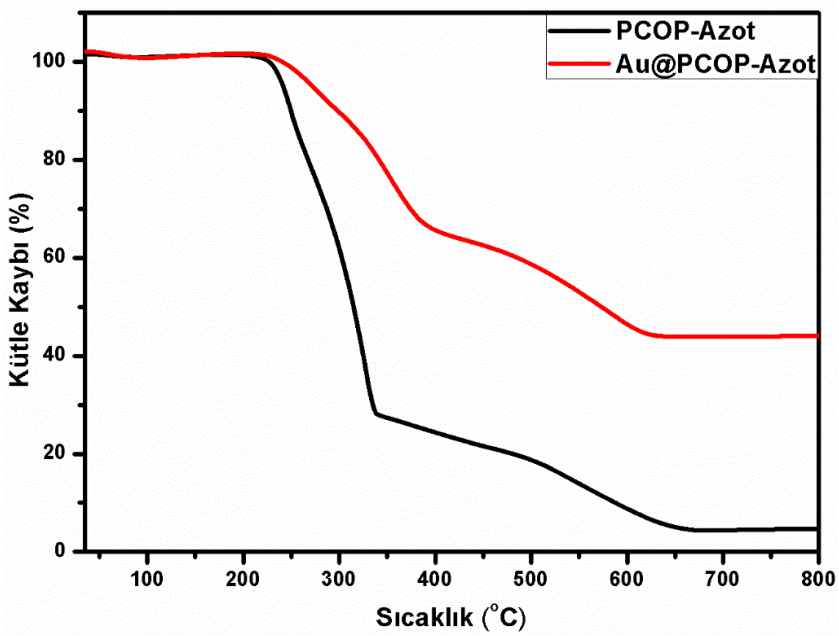
Şekil 4.8. Sentezlenen saf PCOP ve farklı konsantrasyonlarda Au içeren Au@PCOP'e ait UV-Vis spektroskopi grafikleri

PCOP ve 9,2.10^{-2} mmol $HAuCl_4$ ilavesi ile sentezlenmiş Au@PCOP'e ait 30-800 °C aralığında elde edilen DSC-TGA eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9.(a)'da verilen hava veya azot ortamında elde edilen DSC eğrilerinin her iki ortamda da birbirleri ile benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu sonuç reaksiyon ortamının PCOP yapısında önemli bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Bu yüzden çalışmanın geri kalan kısımlarında elde edilen DSC-TGA eğrileri azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9.(b)'de verilen DSC sonuçlarına göre her iki yapı için de üç endotermik reaksiyon piki gözlemlenmiştir.



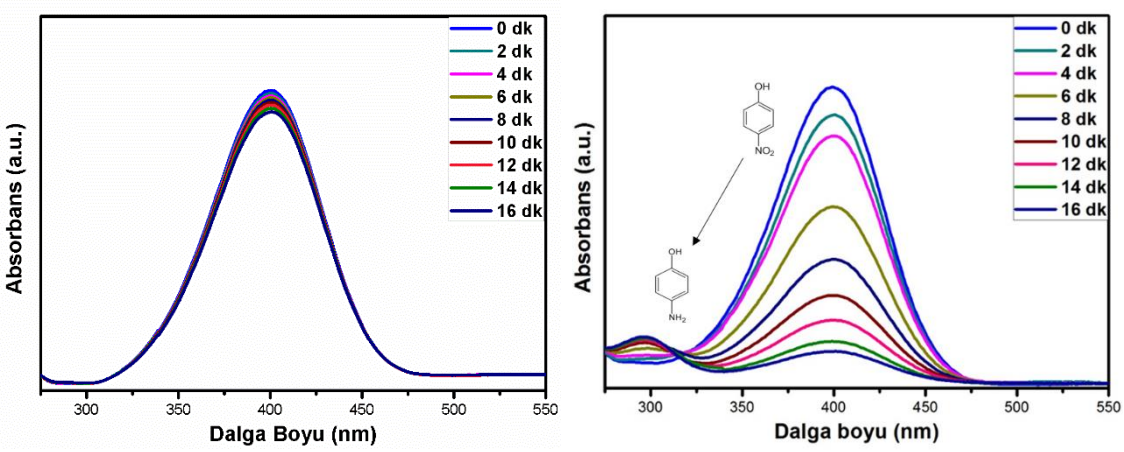
Şekil 4.9. (a) Hava ve azot ortamında elde edilmiş Au@PCOP'a ait DSC grafikleri ve **(b)** PCOP ve Au@PCOP yapılarının azot ortamında elde edilmiş DSC grafikleri

Şekil 4.10 PCOP'un ve Au@PCOP'un azot atmosferindeki TGA eğrilerinigöstermektedir. Elde edilen DSC eğrileri ile Şekil 4.10'da verilen TGA eğrileri birlikte düşünüldüğünde DSC eğrilerinde gözlemlenen endotermik reaksiyonların PCOP-3 polimerik ağ yapısının bozunmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu sonuçlara göre PCOP yapısının 222°C derecede bozunmaya başladığı ve bu bozunmanın yaklaşık 657°C'de tamamlandığı gözlemlenmiştir. Au@PCOP yapısında ise bozunmanın 239-627°C sıcaklıkları arasında meydana geldiği gözlemlenmiştir. PCOP ve Au@PCOP yapılarında gözlemlenen kütle kayıplarının sırası ile %94 ve %54 olduğu görülmüştür. PCOP yapısı için geriye kalan kütlenin (%6) sentezlenen malzemeden arta kalan karbon bazlı kül olduğu düşünülmektedir. Au@PCOP yapısında ise geriye kalan kütlenin (~%46) Au@PCOP sentezi için kullanılan altından ve PCOP'ta kalan külden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.10. PCOP ve Au@PCOP yapılarının azot ortamında elde edilmiş TGA grafiği

PCOP yapısında 222 ile 344°C arasında ağırlık kaybı %72 kadardır. Au@PCOP yapısında 239 ile 400°C arasında ağırlık kaybı % 34 kadardır. Ayrıca, PCOP ve Au@PCOP yapıları sırasıyla 493–657°C, 484–627°C sıcaklıkları arasında nispeten ikincil termal bozunma uğradığı anlaşılmaktadır. Grafikten de anlaşılacağı gibi Au@PCOP yapısının, PCOP yapısına göre termal yönden daha dayanıklı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.11. (a) PCOP **(b)** Au@PCOP'un 4-Nitrofenol'ü 4-Aminofenol'e katalitik olarak indirgenmesini gösteren zamana bağlı UV-Vis grafikleri

Şekil 4.11. (a)'daki UV-Vis spektrumlarında, sentezlenmiş olan PCOP yapısını kullanarak 4-Nitrofenol'un (4-NPh) 4-Aminofenol'a (4-APh) katalitik olarak zamana göre indirgenmesi incelenmiş ve 4-Nitrofenol'ün karakteristik pik verdiği 400 nm'de absorbans değerinde zamana bağlı olarak çok az bir azalma olurken, 4-Aminofenol'ün bulunduğu 300 nm'de herhangi bir pikin oluşmadığı görülmüştür. Şekil 4.11. (b)'deki UV-Vis spektrumlarında, sentezlenmiş olan Au@PCOP'u ($9{,}2.10^{-2}$ mmol Au) kullanılarak 4-Nitrofenol'un (4-NPh) 4-Aminofenol'a (4-APh) katalitik olarak zamana göre indirgenmesini göstermektedir. Ölçüm esnasında zaman geçtikçe 400 nm'de karakteristik 4-NPh pik absorbansının azalmaya başladığı ve buna karşılık reaksiyon sonucu oluşan 4-APh karşılık gelen karakteristik 300 nm pikinin oluşması ve zamana bağlı olarak arttığı görülmüştür. Reaksiyon, sadece katalizör olarak PCOP kullanıldığında UV spektrumunda herhangi bir değişiklik olmadığı analiz edilmiştir. Bu sonuç altın gömülü Au@PCOP ile 4-Nitrofenol'un 4-Aminofenol'a indirgenebildiğini kanıtlamaktadır.

5. SONUÇLAR

Tez çalışmasının ilk bölümünde triazin tabanlı melamin ile epoksi türevi olan tris(2,3-epoksipropil) izosiyanuratın arasında uygun sentez ortamında gerekli çözücüler ve kimyasallar kullanılarak reaksiyon gerçekleşmesi sağlanmış ve sonuç olarak gözenekli yapıya sahip triazin tabanlı kovalent organik polimer (PCOP) sentezlenmiştir. Yapının FTIR analizinde 3300 cm^{-1} ve 3100 cm^{-1} dalga boylarında sırası ile (-OH) ve (-CH) titreşim bantlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu bantların oluşumu melamin ile tris(2,3-epoksipropil) izosiyanuratın polimerleşme reaksiyonu sonucunda PCOP yapısının sentezlendiğini göstermektedir. Elemental analiz yöntemi ile sentezlenen PCOP yapısı incelendiğinde yapıda belirlenen kütlece C, H, N ve diğer elementlerin miktarları ile teorikte olmasını beklediğimiz kütlece C, H, N ve diğer elementlerin miktarında örtüşme gözlemlenmiştir. Ek olarak, PCOP C-NMR ile analiz edilmiş ve bu analiz sonucunda da PCOP'un başarılı bir şekilde sentezlendiğini destekler yönde olmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında, ilk bölümde sentezlenmiş olan PCOP, $HAuCl_4$ ile reaksiyona sokularak içerisinde Au nanoparçacıkları gömülü kovalent organik polimer yapısı (Au@PCOP) sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan Au@PCOP XRD, TEM, UV-Vis spektrumu ve TGA gibi analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Aynı miktarda Au içeren numuneye uygulanan XRD analizi sonucunda 2θ= 38.33, 44.74, 64.90° kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, XRD analizi PCOP polimer yapısı içerisine Au nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde gömüldüğünü göstermektedir. Alınan TEM görüntülerinde de tek kristal yapıya sahip Au nanoparçacıklarının polimer yapı içerisinde homojen bir bicimde dağılmış oldukları ve ortalama olarak 5,65 ± 1,20 nm boyutlarına sahip oldukları gözlemlenmiştir. UV-Vis spektrofotometre analizinde PCOP malzeme herhangi bir pik vermezken; $9{,}2.10^{-2}$ mmol Au içeren Au@PCOP için 545 nm de absorbans piki verdiği gözlemlenmiştir. Yapılan TGA analizi sonucunda PCOP için kütlece %94 bozunduğu, Au@PCOP için ise kütlece %54 bozunduğu, aradaki farkın (%40) altın nanoparçacıklarından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Hem PCOP hem de Au@PCOP yapılarının termal yönden kararlı olduğu fakat Au@PCOP yapısının PCOP yapısına göre Au nanoparçacıklarından dolayı daha fazla termal kararlık gösterdiği ortaya kyulmuştur.

Au@PCOP için katalitik özelliğini görebilmek için 4-Nirofenolun bozunması UV-Vis spektrofotometre yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan incelemede, 400 nm' dalga boyunda karakteristik pik veren 4-Nirofenol yapısının pik absorbans şiddetinin zamanla azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bu azalmaya karşılık reaksiyon sonucu oluşan 4-Aminofenolün 300 nm dalga boyunda ortaya çıkan karakteristik absorbans pikinin oluşmaya başladığı ve pik şiddetinin zamana bağlı olarak artış gösterdiği görülmüştür. Sonuç olarak sentezlenen Au@PCOP'un 4-Nitrofenol gibi zararlı ve zehirli yapıların indirgenmesini 16 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu sayede daha düşük maliyette, daha kısa sürede ve gerektiğinde ortama ilave edildiği gibi indirgenme olayını gerçekleştirdikten sonra ortamdan alınabilen çevreci bir polimer malzeme başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

6. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, trazin tabanlı melamin ile epoksi türevi olan tris(2,3-epoksipropil) izosiyanurat monomerlerini kullanarak gözenekli, triazin tabanlı kovalent organik polimer olan PCOP sentezlenmiştir. Sentezlenen gözenekli malzemenin gözenek boyutları yaklaşık olarak 7,85 nm civarındadır. Bu gözenek boyutu gözenekli malzemelerin kullanım alanlarının bazıları (gaz adsorpsiyonu gibi) için yeterli olmayabilir. Bu nedenle kullanılan çözücülerde veya kullanılan monomerlerin kullanım oranlarında değişiklikler yaparak PCOP'un gözenek boyutlarını farklı monomerler ve reaksiyon ortamı kullanarak arttırmak için çalışmalar planlanmıştır. Ek olarak, bu çalışmada sentezlenen Au@PCOP yapısının kataliz olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda Au@PCOP'un boya tutumu ve ağır metal tutumu gibi diğer alanlarda da kullanımının araştırılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Ackerson, C. J., Sykes, M. T. ve Kornberg, R. D., 2005, Defined DNA/nanoparticle conjugates, *Pr^{oc}eedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102 (38), 13383-13385.

Ahmed, E. M., Aggor, F. S., Awad, A. M. ve El-Aref, A. T., 2013, An innovative method for preparation of nanometal hydroxide superabsorbent hydrogel, *Carbohydrate polymers*, 91 (2), 693-698.

Ahmed, E. M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of advanced research*, 6 (2), 105-121.

Aijaz, A. ve Xu, Q., 2014, Catalysis with metal nanoparticles immobilized within the pores of metal–organic frameworks, *J. Phys. Chem. Lett*, 5 (8), 1400-1411.

Annadurai, G., Juang, R. ve Lee, D., 2003, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Science and Technology*, 47 (1), 185-190.

Arrua, R. D., Strumia, M. C. ve Alvarez Igarzabal, C. I., 2009, Macroporous monolithic polymers: preparation and applications, *Materials*, 2 (4), 2429-2466.

Ashby, M. F., Evans, A., Fleck, N. A., Gibson, L. J., Hutchinson, J. W. ve Wadley, H. N., 2002, Metal foams: a design guide: Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, ISBN 0-7506-7219-6, Published 2000, Hardback, 251 pp., $75.00, Elsevier.

Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A. ve Krzyzanowski, A., 1996, Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons, *Langmuir*, 12 (26), 6480-6486.

Bansal, R., 1988, JB Donnet, F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel-Dekker, NY.

Barreca, D., Copley, M. P., Graham, A. E., Holmes, J. D., Morris, M. A., Seraglia, R., Spalding, T. R. ve Tondello, E., 2006, Methanolysis of styrene oxide catalysed by a highly efficient zirconium-doped mesoporous silica, *Applied Catalysis A: General*, 304, 14-20.

Beaudoin, D., Maris, T. ve Wuest, J. D., 2013, Constructing monocrystalline covalent organic networks by polymerization, *Nature chemistry*, 5 (10), 830-834.

Ben, T. ve Qiu, S., 2013, Porous aromatic frameworks: Synthesis, structure and functions, *CrystEngComm*, 15 (1), 17-26.

Bhunia, S., Banerjee, B. ve Bhaumik, A., 2015, A new hypercrosslinked supermicroporous polymer, with scope for sulfonation, and its catalytic potential for the efficient synthesis of biodiesel at room temperature, *Chemical Communications*, 51 (24), 5020-5023.

Bird, M., 2013, Charcoal.

Blin, J. L., Léonard, A., Yuan, Z. Y., Gigot, L., Vantomme, A., Cheetham, A. K. ve Su, B. L., 2003, Hierarchically mesoporous/macroporous metal oxides templated from polyethylene oxide surfactant assemblies, *Angewandte Chemie*, 115 (25), 2978-2981.

Brown, J. A. ve Buckley, N. A., 2013, Carbon monoxide-induced death and toxicity from charcoal briquettes. Comment, *The Medical journal of Australia*, 198 (2), 86-86.

Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. ve Whyman, R., 1994, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (7), 801-802.

Buhleier, E., Wehner, W. ve Vögtle, F., 1978, ′ CASCADE′-AND′ NONSKID-CHAIN-LIKE′ SYNTHESES OF MOLECULAR CAVITY TOPOLOGIES, *Chemischer Informationsdienst*, 9 (25).

Burkert, S., Schmidt, T., Gohs, U., Dorschner, H. ve Arndt, K.-F., 2007, Cross-linking of poly (N-vinyl pyrrolidone) films by electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (8), 1324-1328.

Caminade, A.-M., Turrin, C.-O. ve Majoral, J.-P., 2013, Biological properties of water-soluble phosphorhydrazone dendrimers, *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49 (SPE), 33-44.

Čejka, J. ve Wichterlová, B., 2002, Acid-catalyzed synthesis of mono-and dialkyl benzenes over zeolites: Active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms, *Catalysis reviews*, 44 (3), 375-421.

Chan-Thaw, C. E., Villa, A., Katekomol, P., Su, D., Thomas, A. ve Prati, L., 2010, Covalent triazine framework as catalytic support for liquid phase reaction, *Nano letters*, 10 (2), 537-541.

Chen, S. ve Murray, R. W., 1999, Electrochemical quantized capacitance charging of surface ensembles of gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (45), 9996-10000.

Chow, M. ve Zukoski, C., 1994, Gold sol formation mechanisms: role of colloidal stability, *Journal of Colloid and Interface Science*, 165 (1), 97-109.

Clukay, C. J., Grabill, C. N., Hettinger, M. A., Dutta, A., Freppon, D. J., Robledo, A., Heinrich, H., Bhattacharya, A. ve Kuebler, S. M., 2014, Controlling formation of gold nanoparticles generated in situ at a polymeric surface, *Applied Surface Science*, 292, 128-136.

Cole-Hamilton, D. J., 2003, Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling, *Science*, 299 (5613), 1702-1706.

Colson, J. W. ve Dichtel, W. R., 2013, Rationally synthesized two-dimensional polymers, *Nature chemistry*, 5 (6), 453-465.

Conde, Y., Despois, J. F., Goodall, R., Marmottant, A., Salvo, L., San Marchi, C. ve Mortensen, A., 2006, Replication processing of highly porous materials, *Advanced Engineering Materials*, 8 (9), 795-803.

Coquelle, M., Duquesne, S., Casetta, M., Sun, J., Zhang, S. ve Bourbigot, S., 2014, Investigation of the decomposition pathway of polyamide 6/ammonium sulfamate fibers, *Polymer Degradation and Stability*, 106, 150-157.

Dal Bosco, S. M., Jimenez, R. S. ve Carvalho, W. A., 2005, Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2), 424-431.

Daniel, M.-C. ve Astruc, D., 2004, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical reviews*, 104 (1), 293-346.

Dapsens, P. Y., Mondelli, C. ve Pérez-Ramírez, J., 2015, Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables, *Chemical Society Reviews*, 44 (20), 7025-7043.

Demirel, H., Karapınar, N. ve Akça, K., 1995, Bentonit ve Diğer Killerin Absorbant Olarak Kullanımı, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*.

Deng, H., Doonan, C. J., Furukawa, H., Ferreira, R. B., Towne, J., Knobler, C. B., Wang, B. ve Yaghi, O. M., 2010, Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks, *Science*, 327 (5967), 846-850.

Ding, S.-Y., Gao, J., Wang, Q., Zhang, Y., Song, W.-G., Su, C.-Y. ve Wang, W., 2011, Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura coupling reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (49), 19816-19822.

Ding, S.-Y. ve Wang, W., 2013, Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications, *Chemical Society Reviews*, 42 (2), 548-568.

Dogru, M. ve Bein, T., 2014, On the road towards electroactive covalent organic frameworks, *Chemical Communications*, 50 (42), 5531-5546.

Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2002, Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, 295 (5554), 469-472.

Edwards, P. P. ve Thomas, J. M., 2007, Gold in a Metallic Divided State—From Faraday to Present-Day Nanoscience, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (29), 5480-5486.

Englert, A. ve Rubio, J., 2005, Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite, *International Journal of Mineral Processing*, 75 (1), 21-29.

Feng, X., Ding, X. ve Jiang, D., 2012, Covalent organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 41 (18), 6010-6022.

Figueiredo, J., Pereira, M., Freitas, M. ve Orfao, J., 1999, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37 (9), 1379-1389.

Finch, C., 1992, Surfactants applications directory. Edited by DR Karsa, JM Goode and PJ Donnelly Blackie and Son Ltd, Glasgow, 1991. pp. 399, price£ 60.00. ISBN 0–216–92690–4, Wiley Online Library.

Frens, G., 1973, Functional core/shell nanoparticles via layer-by-layer assembly. investigation of the experimental parameters for controlling particle aggregation and for enhancing dispersion stability, *Nature (London), Phys. Sci*, 241, 20-22.

Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2013, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 341 (6149), 1230444.

Gibson, E. ve Poate, W., 1964, The use of adhesive surgical tape in plastic surgery, *British journal of plastic surgery*, 17, 265-270.

Giersig, M. ve Mulvaney, P., 1993, Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition, *Langmuir*, 9 (12), 3408-3413.

Gomes, R., Bhanja, P. ve Bhaumik, A., 2015, A triazine-based covalent organic polymer for efficient CO 2 adsorption, *Chemical Communications*, 51 (49), 10050-10053.

Goodall, R., 2013, Advances in powder metallurgy: 10. Porous metals: foams and sponges, Elsevier Inc. Chapters, p.

Goulet, P. J., Bourret, G. R. ve Lennox, R. B., 2012, Facile phase transfer of large, water-soluble metal nanoparticles to nonpolar solvents, *Langmuir*, 28 (5), 2909-2913.

Goyal, A., Kumar, A., Patra, P. K., Mahendra, S., Tabatabaei, S., Alvarez, P. J., John, G. ve Ajayan, P. M., 2009, In situ synthesis of metal nanoparticle embedded free standing multifunctional PDMS films, *Macromolecular rapid communications*, 30 (13), 1116-1122.

Gray, T. W. ve Mann, N., 2012, The elements: A visual exploration of every known atom in the universe, Black Dog & Leventhal, p.

Green, S. J., Stokes, J. J., Hostetler, M. J., Pietron, J. ve Murray, R. W., 1997, Three-dimensional monolayers: nanometer-sized electrodes of alkanethiolate-stabilized gold cluster molecules, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (14), 2663-2668.

Guarise, C., Pasquato, L., De Filippis, V. ve Scrimin, P., 2006, Gold nanoparticles-based protease assay, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103 (11), 3978-3982.

Hashimoto, S., Uwada, T., Masuhara, H. ve Asahi, T., 2008, Fabrication of gold nanoparticle-doped zeolite L crystals and characterization by optical microscopy: Laser ablation-and crystallization inclusion-based approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (39), 15089-15093.

Herrmann, C., Haas, J. ve Fetting, F., 1987, Effect of the crystal size on the activity of ZSM-5 catalysts in various reactions, *Applied catalysis*, 35 (2), 299-310.

Herves, P., Pérez-Lorenzo, M., Liz-Marzan, L. M., Dzubiella, J., Lu, Y. ve Ballauff, M., 2012, Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, *Chemical Society Reviews*, 41 (17), 5577-5587.

Hortigüela, M. a. J., Aranaz, I., Gutiérrez, M. a. C., Ferrer, M. L. ve del Monte, F., 2010, Chitosan gelation induced by the in situ formation of gold nanoparticles and its processing into macroporous scaffolds, *Biomacromolecules*, 12 (1), 179-186.

Hostetler, M. J., Wingate, J. E., Zhong, C.-J., Harris, J. E., Vachet, R. W., Clark, M. R., Londono, J. D., Green, S. J., Stokes, J. J. ve Wignall, G. D., 1998, Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size, *Langmuir*, 14 (1), 17-30.

Hostetler, M. J., Templeton, A. C. ve Murray, R. W., 1999, Dynamics of place-exchange reactions on monolayer-protected gold cluster molecules, *Langmuir*, 15 (11), 3782-3789.

Huang, K., Johnson, M. ve Rzayev, J., 2012, Synthesis of degradable organic nanotubes by bottlebrush molecular templating, *ACS Macro Letters*, 1 (7), 892-895.

Isaacs, S. R., Cutler, E. C., Park, J.-S., Lee, T. R. ve Shon, Y.-S., 2005, Synthesis of tetraoctylammonium-protected gold nanoparticles with improved stability, *Langmuir*, 21 (13), 5689-5692.

Ishida, T., Kuroda, K., Kinoshita, N., Minagawa, W. ve Haruta, M., 2008, Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with H 2 O 2, *Journal of Colloid and Interface Science*, 323 (1), 105-111.

Jacoby, M., 2008, Heading to market with MOFS, *Chem. Eng. News*, 86 (34), 13-16.

Jiang, J.-X., Trewin, A., Su, F., Wood, C. D., Niu, H., Jones, J. T., Khimyak, Y. Z. ve Cooper, A. I., 2009, Microporous poly (tri (4-ethynylphenyl) amine) networks: synthesis, properties, and atomistic simulation, *Macromolecules*, 42 (7), 2658-2666.

Jiang, J. X., Su, F., Trewin, A., Wood, C. D., Campbell, N. L., Niu, H., Dickinson, C., Ganin, A. Y., Rosseinsky, M. J. ve Khimyak, Y. Z., 2007, Conjugated microporous poly (aryleneethynylene) networks, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (45), 8574-8578.

Kalidindi, S. B., Yusenko, K. ve Fischer, R. A., 2011, Metallocenes@ COF-102: organometallic host–guest chemistry of porous crystalline organic frameworks, *Chemical Communications*, 47 (30), 8506-8508.

Kalidindi, S. B., Oh, H., Hirscher, M., Esken, D., Wiktor, C., Turner, S., Van Tendeloo, G. ve Fischer, R. A., 2012, Metal@ COFs: Covalent Organic Frameworks as Templates for Pd Nanoparticles and Hydrogen Storage Properties of Pd@ COF-102 Hybrid Material, *Chemistry–A European Journal*, 18 (35), 10848-10856.

Kandambeth, S., Mallick, A., Lukose, B., Mane, M. V., Heine, T. ve Banerjee, R., 2012, Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable

chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (48), 19524-19527.

Kang, T., Amir, R. J., Khan, A., Ohshimizu, K., Hunt, J. N., Sivanandan, K., Montañez, M. I., Malkoch, M., Ueda, M. ve Hawker, C. J., 2010, Facile access to internally functionalized dendrimers through efficient and orthogonal click reactions, *Chemical Communications*, 46 (9), 1556-1558.

Kerker, M., 1991, Founding fathers of light scattering and surface-enhanced Raman scattering, *Applied optics*, 30 (33), 4699-4705.

KILIÇER, T. ve DALI, K. M. A., MALATYA 1. ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ ATIK SUYUNUN AKTİF KARBON, ZEOLİT VE OZON KULLANILARAK ARITIMININ İNCELENMESİ.

Kılıçer, T., 2006, Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi. İnönü Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi*, 84.

Kim, J. M. ve Ryoo, R., 1998, Synthesis of MCM-48 single crystals, *Chemical Communications* (2), 259-260.

Kitagawa, S. ve Uemura, K., 2005, Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds, *Chemical Society Reviews*, 34 (2), 109-119.

Komarowski, S. ve Yu, Q., 1997, Ammonium ion removal from wastewater using Australian natural zeolite: batch equilibrium and kinetic studies, *Environmental Technology*, 18 (11), 1085-1097.

Krishnaraj, C., Muthukumaran, P., Ramachandran, R., Balakumaran, M. ve Kalaichelvan, P., 2014, Acalypha indica Linn: Biogenic synthesis of silver and gold nanoparticles and their cytotoxic effects against MDA-MB-231, human breast cancer cells, *Biotechnology Reports*, 4, 42-49.

Li, Y., Huang, G., Zhang, X., Li, B., Chen, Y., Lu, T., Lu, T. J. ve Xu, F., 2013, Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications, *Advanced Functional Materials*, 23 (6), 660-672.

Lin, S.-Y., Liu, S.-W., Lin, C.-M. ve Chen, C.-h., 2002, Recognition of potassium ion in water by 15-crown-5 functionalized gold nanoparticles, *Analytical chemistry*, 74 (2), 330-335.

Liu, P.-s., Yu, B., Hu, A.-m., Liang, K.-m. ve Gu, S.-r., 2001, Development in applications of porous metals, *TRANSACTIONS-NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA-ENGLISH EDITION*-, 11 (5), 629-638.

Liu, P. ve Chen, G.-F., 2014, Porous materials: processing and applications, Elsevier, p.

Malkoch, M., Malmström Jonsson, E. ve Nyström, A., 2012, Dendrimers: Properties and Applications.

Mata, A., Kim, E. J., Boehm, C. A., Fleischman, A. J., Muschler, G. F. ve Roy, S., 2009, A three-dimensional scaffold with precise micro-architecture and surface micro-textures, *Biomaterials*, 30 (27), 4610-4617.

McIntosh, C. M., Esposito, E. A., Boal, A. K., Simard, J. M., Martin, C. T. ve Rotello, V. M., 2001, Inhibition of DNA transcription using cationic mixed monolayer protected gold clusters, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (31), 7626-7629.

McKeown, N. B., Makhseed, S. ve Budd, P. M., 2002, Phthalocyanine-based nanoporous network polymers, *Chemical Communications* (23), 2780-2781.

McKeown, N. B., Budd, P. M., Msayib, K. J., Ghanem, B. S., Kingston, H. J., Tattershall, C. E., Makhseed, S., Reynolds, K. J. ve Fritsch, D., 2005, Polymers of intrinsic

microporosity (PIMs): bridging the void between microporous and polymeric materials, *Chemistry–A European Journal*, 11 (9), 2610-2620.

Meilikhov, M., Yusenko, K., Esken, D., Turner, S., Van Tendeloo, G. ve Fischer, R. A., 2010, Metals@ MOFs–loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010 (24), 3701-3714.

Metes, A., Kovacević, D., Vujević, D. ve Papić, S., 2004, The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks, *Water research*, 38 (14), 3373-3381.

Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. ve Pastre, J., 2006, Metal–organic frameworks—prospective industrial applications, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (7), 626-636.

Na, K., Choi, K. M., Yaghi, O. M. ve Somorjai, G. A., 2014, Metal nanocrystals embedded in single nanocrystals of MOFs give unusual selectivity as heterogeneous catalysts, *Nano letters*, 14 (10), 5979-5983.

Nevskaia, D., López-Peinado, A. ve Jerez, A., 2001, Porosity and adsorption properties of an activated charcoal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187, 167-175.

Newkome, G. R., He, E. ve Moorefield, C. N., 1999, Suprasupermolecules with novel properties: metallodendrimers, *Chemical reviews*, 99 (7), 1689-1746.

Newman, J. ve Blanchard, G., 2007, Formation and encapsulation of gold nanoparticles using a polymeric amine reducing agent, *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (5), 861-868.

Ng, K. C., Thu, K., Kim, Y., Chakraborty, A. ve Amy, G., 2013, Adsorption desalination: an emerging low-cost thermal desalination method, *Desalination*, 308, 161-179.

Pachfule, P., Kandambeth, S., Díaz, D. D. ve Banerjee, R., 2014, Highly stable covalent organic framework–Au nanoparticles hybrids for enhanced activity for nitrophenol reduction, *Chemical Communications*, 50 (24), 3169-3172.

Palocci, C., Barbetta, A., La Grotta, A. ve Dentini, M., 2007, Porous biomaterials obtained using supercritical CO2-water emulsions, *Langmuir*, 23 (15), 8243-8251.

Panayotova, M. ve Velikov, B., 2002, Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 37 (2), 139-147.

Peppas, N. A. ve Khare, A. R., 1993, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, *Advanced drug delivery reviews*, 11 (1), 1-35.

Polte, J. r., Ahner, T. T., Delissen, F., Sokolov, S., Emmerling, F., Thünemann, A. F. ve Kraehnert, R., 2010, Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (4), 1296-1301.

Pong, B.-K., Elim, H. I., Chong, J.-X., Ji, W., Trout, B. L. ve Lee, J.-Y., 2007, New insights on the nanoparticle growth mechanism in the citrate reduction of gold (III) salt: formation of the Au nanowire intermediate and its nonlinear optical properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (17), 6281-6287.

Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amorós, D., De Lecea, C. S.-M. ve Linares-Solano, A., 2000, Factors controling the SO 2 removal by porous carbons: relevance of the SO 2 oxidation step, *Carbon*, 38 (3), 335-344.

Roquerol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., 1999, Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications, *Academic Press, London*, 54, 15893-15899.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C., Everett, D., Haynes, J., Pernicone, N., Ramsay, J., Sing, K. ve Unger, K., 1994, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 66 (8), 1739-1758.

Rudzinski, W., Dominko, A., Partyka, S. ve Brun, B., 1985, A simple adsorption equation for adsorption of nonionic surfactants on hydrophilic surfaces of silica, *Adsorption Science & Technology*, 2 (4), 207-218.

Rybak, J. C., Höller, C. J., Matthes, P., Müller-Buschbaum, K., Mai, M., Feldmann, C., Köhn, R. ve Bein, T., 2010, Steps Towards MOF Based Sorption Sensors by Rare Earth Luminescence, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 636 (11), 2099-2099.

Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X. ve Rotello, V. M., 2012, Gold nanoparticles in chemical and biological sensing, *Chemical reviews*, 112 (5), 2739-2779.

Sakaushi, K., Hosono, E., Nickerl, G., Gemming, T., Zhou, H., Kaskel, S. ve Eckert, J., 2013, Aromatic porous-honeycomb electrodes for a sodium-organic energy storage device, *Nature communications*, 4, 1485.

Savage, N., 2013, Resources: Mine, all mine!, *Nature*, 495 (7440), S2-S3.

Schauermann, S., Nilius, N., Shaikhutdinov, S. ve Freund, H.-J., 2012, Nanoparticles for heterogeneous catalysis: new mechanistic insights, *Accounts of chemical research*, 46 (8), 1673-1681.

Shcharbin, D., Klajnert, B. ve Bryszewska, M., 2010, Practical guide to studying dendrimers, Smithers Rapra Technology Limited, p.

Skrabalak, S. E., Au, L., Li, X. ve Xia, Y., 2007, Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages, *Nature protocols*, 2 (9), 2182-2190.

Syamsiah, S. ve Hadi, I. S., 2004, Adsorption cycles and effect of microbial population on phenol removal using natural zeolit, *Separation and purification technology*, 34 (1), 125-133.

Templeton, A. C., Wuelfing, W. P. ve Murray, R. W., 2000, Monolayer-protected cluster molecules, *Accounts of chemical research*, 33 (1), 27-36.

Tilling, R. I., Gottfried, D. ve Rowe, J. J., 1973, Gold abundance in igneous rocks; bearing on gold mineralization, *Economic Geology*, 68 (2), 168-186.

Tomalia, D., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J. ve Smith, P., 1985, A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic, *Polymer Journal*, 17 (1), 117-132.

Turkman, A., Aslan, S. ve Ege, I., 2004, Treatment of metal containing wastewaters by natural zeolites, *Fresenius Environmental Bulletin*, 13 (6), 574-580.

Verhoef, M. J., Kooyman, P. J., van der Waal, J. C., Rigutto, M. S., Peters, J. A. ve van Bekkum, H., 2001, Partial transformation of MCM-41 material into zeolites: formation of nanosized MFI type crystallites, *Chemistry of materials*, 13 (2), 683-687.

Vögtle, F., Richardt, G. ve Werner, N., 2009, Front Matter, Wiley Online Library, p.

Waller, P. J., Gándara, F. ve Yaghi, O. M., 2015, Chemistry of covalent organic frameworks, *Accounts of chemical research*, 48 (12), 3053-3063.

Wang, D., Zhao, T., Zhu, X., Yan, D. ve Wang, W., 2015, Bioapplications of hyperbranched polymers, *Chemical Society Reviews*, 44 (12), 4023-4071.

Wang, L., Wang, R. ve Oliveira, R., 2009, A review on adsorption working pairs for refrigeration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (3), 518-534.

Wang, Z. ve Cohen, S. M., 2007, Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (41), 12368-12369.

Woehrle, G. H., Brown, L. O. ve Hutchison, J. E., 2005, Thiol-functionalized, 1.5-nm gold nanoparticles through ligand exchange reactions: Scope and mechanism of ligand exchange, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (7), 2172-2183.

Xi, Y., Liangying, Z. ve Sasa, W., 1995, Pore size and pore-size distribution control of porous silica, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 25 (1), 347-352.

Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F. ve Yan, H., 2003, One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications, *Advanced materials*, 15 (5), 353-389.

Xu, H., Gao, J. ve Jiang, D., 2015, Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts, *Nature chemistry*, 7 (11), 905-912.

Xu, Y., Wang, T., He, Z., Zhong, A. ve Huang, K., 2016, Well-dispersed gold nanoparticles anchored into thiol-functionalized hierarchically porous materials for catalytic applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 229, 1-7.

Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M. ve Kim, J., 2003, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, 423 (6941), 705-714.

Yannopoulos, J. C., 2012, The extractive metallurgy of gold, Springer Science & Business Media, p.

Yavuz, M. S., Li, W. ve Xia, Y., 2009, Facile Synthesis of Gold Icosahedra in an Aqueous Solution by Reacting HAuCl4 with N-Vinyl Pyrrolidone, *Chemistry–A European Journal*, 15 (47), 13181-13187.

Yıldırım, Ö. A. ve Durucan, C., 2012, Effect of precipitation temperature and organic additives on size and morphology of ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Research*, 27 (11), 1452-1461.

Zaera, F., 2013, Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis, *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 2746-2762.

Zhao, J., Zhang, X., Yonzon, C. R., Haes, A. J. ve Van Duyne, R. P., 2006, Localized surface plasmon resonance biosensors, *Nanomedicine*, 1 (2), 219-228.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Sami DURSUN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Düzce/1986
Telefon	**:**	05444817617
Faks	**:**	
e-mail	**:**	samidursun@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Karasu Şehit İbrahim Abanoz Y.D.A. Lisesi/Karasu/SAKARYA	2004
Üniversite	:	Sakarya Üniversitesi, SAKARYA	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2014-	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR