

**KATANYONİK MOLEKÜLLER KULLANILARAK
KENDİLİĞİNDEN KÜMELEŞME YÖNTEMİYLE
NANO/MİKRO BOYUTLU YAPILARIN OLUŞTURULMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SELF
ASSEMBLED NANO/MICRO SIZED STRUCTURES
FORMED BY CATIONIC MOLECULES**

ELİF GÜLCAN GÖK

PROF. DR. NİHAL AYDOĞAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

Elif Gülcan GÖK'ün hazırladığı 'Katanyonik Moleküller Kullanılarak Kendiliğinden Kümeleşme Yoluyla Nano/Mikro Boyutlu Yapıların Oluşturulması ve Karakterizasyonu' adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

(Prof. Dr. Tülay DURUSOY)

.....

Danışman

(Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN)

.....

Üye

(Yrd. Doç. Dr. Zeynep Çulfaz Emecen)

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

03/09/2015

ELİF GÜLCAN GÖK

ÖZET

KATANYONİK MOLEKÜLLER KULLANILARAK KENDİLİĞİNDEN KÜMELEŞME YOLUYLA NANO/MİKRO BOYUTLU YAPILARIN OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU

Elif Gülcan GÖK

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN

Eylül 2015, 110 sayfa

Tübüler ya da heliks yapılı nanomalzemeler, nanoteknolojik çalışmalar içerisinde sıklıkla kullanılmakta ve araştırılmaktadır. Bu yapılar; kimya, biyoloji, fizik gibi temel bilim çevrelerinde birçok alanda kullanılmasıyla birlikte bunların medikal alanda teşhis ve/veya tedavi uygulamalarıyla ilgili çalışmalarda da kullanılması üzerine çalışmalar devam etmektedir. Tübüler yapıların, boyutu, şekli ve kullanım alanları kadar, nasıl elde edildikleri de ilgi duyulan bir konudur. Bu yöntemlerden biri, amfifilik moleküllerin ısıtılıp soğutulmasıdır. Fakat nanotüp ve benzeri yapılar oluşturabilmek için gerekli özelliklere sahip moleküllerin kolay bulunamaması, bu moleküllerin pahalı olması ve kendi kendine birleşme yöntemlerinden bir kısmında prosese enerji verilmesi gerektiğinden nanotüp yapımı maliyetli ve nanotüp oluşumu için gerekli süre uzun olmaktadır. Bu durum nanotüp ve benzeri yapılar oluşturmada başka yöntemlerin araştırılmasını gerektirmiştir. Bu bağlamda son yıllarda spontane olarak nano yapılar elde etmek için en çok araştırılan konulardan biri katyonik ve anyonik moleküllerin katanyonik karışımlarıdır. Bu moleküllerin çokça kullanılmasının sebepleri arasında, çeşitli katyonik ve anyonik moleküllerin ticari olarak elde edilmesinin kolay olması ya da kolay sentezlenebilir olması, moleküller arası sinerjik etkileşim yaratması ve tek başlarına kullanıldığı durumdan daha etkin özelliklere sahip olması verilebilir. Katanyonik karışımların kendiliğinden vezikül yapısı oluşturduğu uzun yıllardır bilinmekle beraber oluşan veziküllerin zamanla bir araya gelmesi ile nanotüplerin elde edilmesi ya da karışım hazırlandığı anda kendiliğinden nanotüp yapıları oluşabilme özelliği söz konusudur. Bu çalışmada ise kolay elde edilebilen katyonik ve anyonik moleküller kullanılarak kendiliğinden bir araya gelme ile spontane organik bazlı tübüler yapıların elde edilmesi ve bu yapıların incelenerek nanotüp oluşumu için optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında anyonik molekül olarak grubumuzda sentezlenen, pH duyarlı, indirgenip yükseltgenebilen bir grup içeren, yüzey aktif bir molekül olan Aqua molekülü (C₂₅H₂₉NO₄) ile literatürde sıkça karşılaşılan litokolik asit (LCA) molekülü kullanılmıştır. Katyonik molekül olarak ise ticari olarak kolay elde edilebilen setiltrimetilamonyum bromür ile yine laboratuvarımızda sentezlenen, yüzey aktif

madde olan hekzadesiltrimetilamonyum bromürün brom iyonlarının hidroksil iyonlarıyla yer değiştirilmiş türevleri kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında farklı derişim ve karıştırma oranlarında katanyonik karışımlar hazırlanmış, bu karışımların karakterizasyonları yapılarak ne tür tübüler yapılar olduğu gözlemlenmiş ve bu kümeleşmelerin oluşumu için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşulları bulmak için ışık saçılımı, yüzey gerilimi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), zeta-potansiyel ve X-ışını kırınımı (XRD) verilerinden yararlanılırken, kümeleşmelerin görüntülenmesinde optik mikroskop, atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve taramalı elektron mikroskopundan (SEM) yararlanılmıştır. Aqua içeren katanyonik karışımlarda, en iyi etkileşimin ortama en son etanolamin ekleyerek elde edildiği saptanmış, SEM görüntüleriyle boyut dağılımının ve fiber benzeri yapıların en iyi olduğu durumun, mol oranının 9:1 ve Aqua derişiminin kütlece %1 olduğu Aqua:CTAOH/HTAOH katanyonik karışımları olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca Aqualı karışımların potansiyel uygulama alanları da incelenmiştir. LCA içeren katanyonik karışımlarda ise, molekül yapısındaki farklılığın oluşan kümeleşmeler üzerindeki etkisi karşılaştırılarak incelenmiş, molekül yapısındaki farklılığın kümeleşmeler üzerinde büyük değişiklikler yaptığđ saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Katanyonik, lipit, nanoteknoloji, nanotüp, nanofibril, yüzey aktif madde.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SELF ASSEMBLED NANO/MICRO SIZED STRUCTURES FORMED BY CATANIONIC MOLECULES

Elif Gülcan GÖK

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN

September 2015, 110 pages

Tubular morphologies are widely investigated and used in fundamental science such as chemistry, biology and physics, also these aggregates are used in medical areas to diagnose or treatment so many diseases. Besides their shapes, dimensions and applications, it's very important that how they are obtained. One of these method's heating and cooling process of amphiphilic molecules. But not every molecule's easy to find or some molecules're very expensive and because of energy and time consumption, self assembly processes can cost so much for large scale production. For these reasons different methods are investigated to obtain tubular morphologies. Lately, anionic and cationic molecules are used for self assembly of amphiphilic molecules to get tubular aggregates. Mixtures of anionic and cationic molecules are called as 'catanionic mixtures'. The reasons of using anionic and cationic molecules to obtain self assembled tubular nano/micro structures, it's easy to find these molecules commercially and they're synthesized simply. It's already known for a long time that vesicular structures are formed by anionic and cationic molecules mixtures, and in recent years it's found that these vesicles create tubular structures with time or tubular structures're formed as soon as anionic and cationic molecules're mixed. This study's aim is getting self assembled nano/micro sized tubular structures spontaneously with using anionic and cationic molecules that are found easily and investigation of optimum conditions to obtain tubular structures. At this study as anionic molecules, Aqua molecule ($C_{25}H_{29}NO_4$) which is pH responsive, has a redox active group in its molecular structure and is synthesized in our laboratory and lithocholic acid (LCA) were used. As cationic molecules, cetyltrimethylammonium hydroxyl (CTAOH) and hexadecyltrimethylammonium hydroxyl (HTAOH) which is also synthesized in our laboratory were used.

Aionic Aqua and LCA molecules mixed with cationic CTAOH and HTAOH molecules at different concentration and mixing ratios in order to get catanionic mixtures. These catanionic mixtures' characterizations were done to specify the optimum conditions. To find the optimum conditions, light scattering, surface tensions, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), zeta-potential and X-ray diffraction (XRD)

datas were used, for observing the obtained structures, optical microscope, atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope's (SEM) images were taken. The best interactions between the anionic and cationic molecules in the catanionic mixtures with Aqua were observed when the ethanol amine was added after the anionic and cationic molecules mixed. Also with SEM images it's understood that the best fibril-like structure and size distribution were occurred when the molar mixing ratio was 9:1 Aqua:CTAOH/HTAOH and concentration of Aqua was 1% by weight. Also these nanofibrils potential applications were investigated.

In order to understand the effects of different types of molecular structures on self assembled aggregations, LCA and CTAOH/HTAOH catanionic mixtures were examined. It was seen that the vesicular shapes was formed as soon as LCA and HTAOH were mixed but this situation didn't occur for LCA:CTAOH. Also the fibrils had tendency to twist for LCA:CTAOH but there was just elongation of fibrils at LCA:HTAOH mixtures.

Keywords: Catanionic, lipid, nanotechnology, nanotube, nanofibril, surfactant

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana her zaman doğru yolu gösteren, her konuda destek olan, sabırla ve anlayışla yaklaşan, çalışma grubunda yer aldığım için gurur duyduğum, saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Nihal Aydoğan'a,

Tez çalışmam süresince gerek deneylerde gerekse teorik çalışmalarda engin bilgisiyle bana destek olan Hande Ünsal'a, iki yıl boyunca bana hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, laboratuvarında çalışmayı zevkli kılan, her türlü sıkıntılarımdayan yanımda olan, dostluklarına paha biçemeyeceğim, 2 yıla onlarca yılların anısını sığdırdığımız canım laboratuvar arkadaşlarım Gökçe-Erdem ALP çiftine, Gökçe Dicle Kalaycıoğlu'na ve Dilara Şenyürek'e,

Hayatım boyunca her zaman desteklerini hissedeceğim, bana güven ve inançlarıyla yanımda olan canım aileme,

TEŞEKKÜR EDERİM.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	4
2.1.Lipitlerin Oluşturduğu Nano/Mikro Boyutlu Yapılar.....	4
2.2. Amfifilik Moleküller ve Kendiliğinden Kümeleşme Yaklaşımı.....	5
2.3. Moleküller Arası ve Kolloidal Kuvvetler.....	6
2.3.1. Van Der Waals Kuvveti.....	6
2.3.2. Elektrostatik Kuvvet.....	7
2.3.3. Sterik Kuvvetler.....	8
2.3.4. Sıvı Sarılım ve Hidrasyon Kuvvetleri.....	10
2.3.5. Hidrofobik Kuvvetler.....	11
2.3.6. Hidrojen Bağı.....	11
2.3.7. π - π Yığılma Etkileşimi.....	13
2.4. Kendiliğinden Kümeleşme ile Çubuksu Yapıların Oluşumu.....	15
2.4.1. Kiral Moleküler Kendiliğinden Kümeleşme.....	16
2.4.2. Yığılma-güdümlü Kümeleşme.....	17
2.4.3. Polimer Kümeleşmesi.....	18
2.4.4. Moleküler Yontma.....	18
2.4.5. Gözenekli Yapıların Şablon Olarak Kullanılması.....	19
2.5. Çift tepkili lipit nanotüpler: Aqua Molekülü.....	19

2.6. Katyonik ve Anyonik Moleküllerin Karışımları (Katanyonik Karışımlar) ve Oluşturduğu Yapılar.....	21
2.6.1 Safra Asitleri ve Tuzları.....	23
2.7. Teknolojide ve Biyolojik Alanlardaki Potansiyel Uygulamalar.....	26
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1. Kimyasal Maddeler.....	29
3.2. Aqua Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu.....	29
3.3. CTAOH ve HTAOH Moleküllerinin Elde Edilmesi.....	31
3.4. Katanyonik Kümeleşmelerin Oluşturulması.....	32
3.4.1. Aqua Molekülü ile Katanyonik Kümeleşmelerin Oluşturulması.....	32
3.4.2. Aqualı Katanyonik Karışımların İndirgenmesi.....	32
3.4.3. LCA Molekülü ile Katanyonik Kümeleşmelerin Oluşturulması.....	33
3.5. Kümeleşmelerin Karakterizasyonu.....	34
3.6 Aqua ve Aqua:HTAOH Katanyonik Karışımının Yüzey Gerilimi Ölçümleri.....	42
3.7. Aqualı Katanyonik Karışımların İletkenlik Ölçümü.....	44
3.8. Aqualı Katanyonik Karışımların Model Molekül Tutma ve Salma Özelliklerinin İncelenmesi.....	44
3.9. Aqualı Katanyonik Karışımların Model Molekül Tutma ve Salma Çalışmaları.....	45
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI.....	47
4.1. Aqualı Katanyonik Karışımların Belirlenmesi.....	48
4.2. Molce 9:1 Aqua:CTAOH/HTAOH Katanyonik Karışımlarının FT-IR, Zeta-Potensiyel ve XRD İncelemesi.....	56
4.3. Molce 9:1 Aqua:CTAOH Katanyonik Karışımının Işık Saçılımı, AFM ve SEM İncelemesi.....	62
4.4. Molce 9:1 Aqua:HTAOH Katanyonik Karışımının Işık Saçılımı, AFM ve SEM İncelemesi.....	68
4.5. Aqua İçeren Katanyonik Karışımlardaki Kümeleşmelerin İletkenlik Özellikleri.....	74
4.6. Aqua İçeren Katanyonik Karışımların Model Molekül Tutuklaması ve Salım Özelliklerinin İncelenmesi.....	75

4.7. Litokolik Asit ile Elde Edilen Katanyonik Karışımlar.....	79
4.7.1. 20 mM 1:1 LCA:CTAOH Katanyonik Karışımı.....	79
4.7.2. 20 mM 1:1 LCA:HTAOH Katanyonik Karışımı.....	86
5. SONUÇLAR.....	92
KAYNAKLAR.....	97
EK 1.....	106
EK 2.....	107
EK 3.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

R_g	Jirasyon Yarıçapı
Θ	Teta
T_{g-1}	Jel-sıvı Kristal Faz Geçiş Sıcaklığı
μ	Mikro
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

CTAOH	Setiltrimetilamonyum hidroksil
HTAOH	Hekzadesiltrimetilamonyum hidroksil
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
LCA	Litokolik Asit
LNT	Lipit Nanotüp
KNT	Karbon Nanotüp
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
HTAB	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
Br^-	Brom iyonu
OH^-	Hidroksil iyonu
SDS	Sodyum dodesilsülfat
F-aktin	Filamentoz aktin
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
BSA	Sığır serum albümini
DXR	Doksorubisin

PBSA	2-fenilbenzimidazol-5-sülfonik asidi
C	Karbon
TTAOH	Tetradeciltrimetilamonyum hidroksil
NaC	Sodyum kolat
CCD	Katyonik sodyum kolat
ACD	Anyonik sodyum kolat
CTAT	Setiltrimetilamonyum tosilat
SDBS	Sodyum dodesilbenzensülfonat
DDAB	Didodesiltrimetilamonyum bromür,
H ⁺	Hidrojen iyonu
NaBH ₄	Sodyum bor hidrür
SLS	Statik Işık Saçılımı
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
RPM	Round Per Meter
CAC	Kritik Kümeleşme Konsantrasyonu
Ea	Etanolamin
12-HSA	12-Hidroksi stearik asit
MB	Metilen Mavisı
CTA ⁺	Setiltrimetilamonyum iyonu
LC ⁻	Litokolik iyonu

1. GİRİŞ

Günümüzde nanoteknoloji alanındaki büyük gelişmeler birçok alanda yeniliklerin yaşanmasını sağlamaktadır; bu nedenle nanoteknolojinin yapıtaşı olan nanomalzemeler, son yılların en dikkat çeken konularındandır. Nanomalzemeler, boyutlarının ve geometrilerinin verdiği avantajla, üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptirler. Ayrıca geometrilerinin ve boyutlarının istenilen şekilde ayarlanabilir olmasından dolayı tıp, kozmetik, elektronik gibi çeşitli teknolojilerde çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, fiberler ve dendrimerler bu alanlarda kullanılan nanomalzeme geometrilerinden sadece birkaçıdır. Bu geometriler arasında nanotüp ve benzeri yapılar son yıllarda en çok ilgi gören nanomalzemelerdendir. Nanotüpler; karbon, polimer, hibrit nanotüpler olarak ve biyolojik yapılara uyumu, hassas moleküler tanıma özelliği ve son derece düzenli yapı oluşturmalarıyla bilinen lipit nanotüpler (LNT) olarak sınıflandırılmıştır. Karbon nanotüpler (KNT) hafif olmaları ve aynı zamanda çok iyi elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikleri sayesinde bir çok amaç için kullanılabilirlerdir. Ancak üretimleri çok maliyetli olduğundan ve toksik olduklarından dolayı son zamanlarda KNT'lere alternatif olabilecek yapıların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur [1][2][3][4]. Bu yapılardan bir tanesi de LNT'lerdir. Lipitler biyolojik membranların temel yapı taşlarından biridir ve bundan dolayı yüksek biyouyumluluğa sahip olması nedeniyle özellikle biyoteknolojik uygulamalar için diğer türlerin önüne geçmektedir. Biyolojik alanların dışında LNT'ler, elektronik ve kozmetik gibi birçok alanda da avantaj teşkil etmektedir. Bunun sebeplerinden başlıcaları, LNT'lerin oldukça kolay ve daha az enerjiyle oluşturulabilmesi, istenilen özelliğe göre kolay yüzey modifikasyonu yapılması ve çapları 10-1000 nm aralığında değişebildiğinden istenilen boyut aralığında elde edilebilmeleridir. Bu boyut aralığına ve geometriye bağlı olarak çok geniş iç hacmine sahip olmaları proteinlerle ve daha da küçük moleküllerle yüklenebilmelerini mümkün kılmaktadır.

Tübüler yapıların oluşması, kirallik, lipit baş grubun hidrasyon derecesi, membranın kristallliği ve amid veya hidrojen bağları gibi kovalent olmayan bağların bulunması gibi bazı parametrelere bağlıdır. Lipit nanotüplerin oluşturulması için günümüzde çok farklı yöntemler mevcuttur. Bunlardan bir tanesi amfilik moleküllerin uygun ortam koşullarından kendiliğinden biraraya gelmesiyle nanotüp oluşturmasıdır. Lipit

nanotüplerin oluşturulmasında en çok amfifilik moleküllerden faydalanılmaktadır çünkü bu yöntem hem basittir hem de maliyeti daha azdır. Amfifilik moleüller hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıları bünyesinde bulundurmaktadır. Çoğu amfifilik polimerler misel, çubuk ya da vezikül şeklinde, farklı morfolojilerde kümeleşmeler oluşturabilmesine rağmen, sadece kısıtlı sayıda tübüler yapı oluşturabildikleri tespit edilmiştir. Tübüler yapı oluşturabilmelerinde moleüller arası etkileşimler önemli bir itici güçtür. Moleüllerin yapısında tübüler yapı oluşumunu destekleyici olduğu bilinen hidrojen bağı, elektrostatik kuvvetler, sterik kuvvetler, hidrofilik ve hidrofobik kuvvetler ve π - π yığılma etkileşimlerini arttıracak grupların bulunması moleüllerin nanotüp oluşturmasında önemli bir etkidir. Tübüler kümeleşmeler oluşturabilen moleüller arasında fosfolipidler, glikolipidler, asimetric bolaamfiller, kolesterol türevleri ve çeşitli kopolimerler bulunmaktadır. Ayrıca anyonik ve katyonik moleüllerin belirli oranlarda karıştırılarak elde edilen katanyonik karışımlarının [5] ya da oluşturdukları veziküllerin zamanla birleşmesi mekanizmasıyla tübüler yapılar oluşturabildikleri belirlenmiştir [6].

Son yıllarda anyonik ve katyonik moleüller kullanarak katanyonik karışımlarla nano/mikro boyutlu tübüler yapılar oluşturulmaya çokça çalışılmasının sebebi çeşitli katyonik ve anyonik moleüllerin sentezinin kolay ya da ticari olarak kolay elde edilebilir olması ve kendiliğinden bir araya gelerek spontane nano yapılar oluşturmasıdır. Anyonik ve katyonik moleüllerin karışımlarında (katanyonik karışımlar), her moleküle kendi zıt iyonu eşlik eder ve bundan dolayı iyon çifti amfiller olarak da adlandırılmaktadırlar. Bu karışımlarda katyonik ve anyonik moleüllerin zıt yüklü polar baş grupları etkileşir ve oluşan yapılar, fosfolipitlerde görülen yapıları taklit edebilir. Katanyonik karışımlar kendiliğinden vezikül yapısı oluşturur fakat tuz eklenmesiyle, katyonik/anyonik molekül oranının, sıcaklığın, toplam konsantrasyonun ya da pH ın değiştirilmesiyle katanyonik karışımların oluşturdukları yapılar farklılık gösterebilir. Buna bağlı olarak veziküllerin zamanla kaynaşmasıyla nanotüpler elde edilebilmektedir ya da karışım hazırlandığı anda kendiliğinden nanotüp yapısı oluşabilir. Özellikle safra asitlerinin türevleriyle katyonik moleüllerin karışım oranlarının ve yüklerinin ayarlanmasıyla nanotüp oluşturması çokça çalışılmaktadır [7].

Nanotüp ve benzeri yapılar oluşturulurken karşılaşılan en büyük problemlerden biri ise her molekülün kolay bulunmaması, moleüllerin ticari olarak pahalı olması ve

dolayısıyla nanotüp yapımının maliyetli olmasıdır. Kendi kendine birleşme yönteminde ise prosese dışarıdan enerji verilmesi gerekliliği minimuma indirildiğinden, bu yöntem maliyet açısından ve sistemin basitleştirilmesi açısından daha avantajlıdır. Literatürde daha basit moleküllerle kendiliğinden kümeleşme ile nanotüp oluşturma çalışması kısıtlı olarak bulunsa da bu moleküllerin çeşitli uygulama alanları için yüzey modifikasyonu gerekmektedir. Bunun yanı sıra nanotüp oluşumu için gerekli süre bazen ayları bulmaktadır.

Tüm bu etkenler göz önüne alınarak bu tez kapsamında ticari olarak kolay bulunan ve ucuz olan moleküller kullanılarak kendiliğinden biraraya gelme ile spontane organik bazlı tübüler yapıların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda ticari olarak temin edilebilen setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve sentezi kolay olup kendi laboratuvarımızda sentezlenen hegzadesiltrimetilamonyum bromür (HTAB) molekülü kullanılacak katyonik moleküller olarak belirlenmiştir. Karışımlar hazırlanırken daha fazla etkileşim oluşturabilmek için bu moleküllerin Br⁻ iyonlarının OH⁻ iyonlarıyla yer değiştirilmiş türevleri kullanılmıştır. Anyonik moleküller olarak aynı şekilde laboratuvarımızda kolay sentezlenen ve kendisi de tek başına uygun koşullarda nanotüp yapısı oluşturan ortam pH'ına duyarlı ve indirgenip yükseltgenebilen bir grup içeren Aqua molekülü [8] ile ticari olarak temin edilen safra asitlerinden LCA molekülünün kullanılması kararlaştırılmıştır. Safra asitleri biyolojik sistemlere uyum açısından önem teşkil etmektedir. Karışımlar hazırlandıktan sonra tübül benzeri yapıların oluşumunu optimize edebilmek için gerekli koşullar belirlenmiş ve derişim, karıştırma oranı, sıcaklık gibi parametrelerin oluşan kümeleşmeler üzerine etkisi incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında ayrıca molekül yapısı ile elde edilen kümeleşmelerin türü arasındaki ilişkiyi ve kümeleşme içerisindeki molekül dizilimlerini anlamak amaçlanmıştır. Bahsedilen bu çalışmalar ve incelemeler doğrultusunda kendiliğinden birleşme yöntemiyle fibril yapılar elde edilmiş, çeşitli elektronik ve teknolojik uygulamalar için iletkenliklerine ve metilen mavisi molekülü ile ilaç tutuklanması ve salımını modellenmiştir.

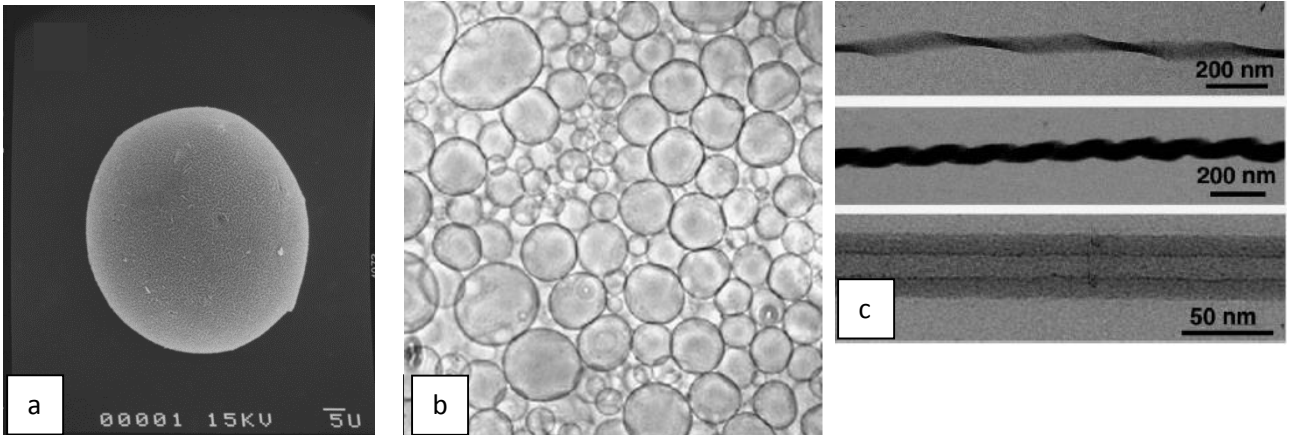
2. GENEL BİLGİLER

Lipitler, canlı sistemlerin yapı taşlarından biridir ve amfilik yapılarından dolayı çok çeşitli kendiliğinden kümeleşmeler oluşturabilmektedir. Günümüzde bilim insanları bu kümeleşmeleri taklit ederek ve lipitler ya da yüzey aktif maddeler kullanarak birçok uygulama alanı için farklı sistemler elde etmektedirler. Tez çalışmasının bu bölümünde lipitlerin oluşturduğu kendiliğinden kümeleşme yapıları, bu yapılar oluşurken hangi kuvvetlerin etkili olduğu, kendiliğinden kümeleşme prosesleri, katanyonik sistemler ve kümeleşmelerin kullanım alanları detaylı olarak verilmiştir.

2.1. Lipitlerin Oluşturduğu Nano/Mikro Boyutlu Yapılar

Lipitler, özellikle karbon, hidrojen, oksijen atomlarından yapılmış olup bazılarında fosfor, azot ve kükürt atomu da bulunur. Organizmanın yapı maddelerinin önemli bir kısmını teşkil ederler. Organizmanın başlıca besin kaynağını oluşturur, enerji verme ve depolama yönünden karbonhidratlardan daha üstün özelliklere sahiptirler.

Lipitler genel olarak yağ asitleri, nötral yağlar (yağ asitlerinin gliserolle yaptıkları mono, di ve triaçilgliseroller), fosfolipitler, sfingolipitler ve glikolipitler, steroidler, kolesterol, safra asitleri, terpenler, beta-karoten ve skualen şeklinde sınıflandırılabilirler. Lipitler suda erimezler, buna karşılık eter, benzen, kloroform gibi organik çözücülerde çözünürler. En önemli görevleri metabolizma için gerekli yakıtın deposunu oluşturmak, membranlarda yapıtaşı olarak görev yapmak, bakterilerin hücre duvarları, bazı bitkilerin yaprakları ve cilt için koruyucu madde olmak gibi fonksiyonları vardır [9]. Lipitler amfilik karakterleri sayesinde lipozomlar, veziküller, membranlar gibi çeşitli kümeleşmeler oluşturabilmektedir [10].



Şekil 2.1. Lipitlerin oluşturduğu kümeleşmelere birkaç örnek olarak (A) Lipozom (B) Lipit vezikül (C) Lipit nanotüp oluşumu

2.2. Amfifilik Moleküller ve Kendiliğinden Kümeleşme Yaklaşımı

Lipit nano/mikro boyutlu yapıların oluşturulması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlardan bir tanesi de kendiliğinden kümeleşme yöntemidir. Bu yöntem diğer yöntemlere göre dışardan enerji verme gerekliliği daha az olduğundan daha basit ve daha avantajlıdır. Bu proses moleküller arası itme ve çekme kuvvetlerine dayanır. Çekme kuvvetleri, Van der Waals, sıvı sarılım, hidrofobik, π - π yığılma, hidrojen bağı ve koordinasyon bağı; itme kuvvetleri, elektrostatik, çözünme, hidrasyon ve sterik kuvvetler olarak sıralanabilir [11][12][13].

Doğada spontane gelişen ve yaşayan sistemleri üreten bir çok kendiliğinden kümeleşme olayı meydana gelir. Hücre membranları olarak bilinen fosfolipitlerin kendiliğinden bir araya gelerek veziküler yapılar oluşturması, DNA ve RNA'nın çok moleküllü bilgi depolama sistemi yapması, bunun yanı sıra hemoglobinin oksijen bağlayıp salması gibi birçok biyokimyasal olayın da dayanağı kendiliğinden kümeleşme prosesidir.

Amfifilik kendiliğinden kümeleşme ise farmasötik, gıda ve kozmetik uygulamaları gibi birçok alan için çok önemli bir yere sahiptir. Amfifilik moleküller genel olarak en az iki farklı özellik gösteren (hidrofilik ve hidrofobik gibi) kısımdan oluşur. Böylelikle yüzey aktif maddeler de tipik birer amfifilik molekül sayılır. Yüzey aktif maddeler hidrofilik baş gruplarının yüklerine göre iyonik (katyonik ya da anyonik) ya da non-iyonik olarak sınıflandırılır [14]. Karboksilatlar, sülfatlar, sülfonatlar ve fosfatlar çokça kullanılan anyonik yüzey aktif maddelerdir. Katyonik yüzey aktif maddelerinin çoğu ise pozitif yüklü kватerner nitrojen gruplarına dayanılarak sınıflandırılır. Sodyum dodesilsülfat (SDS) ve CTAB sırasıyla en çok bilinen anyonik ve katyonik moleküllerdir. Zwitter iyonik yüzey aktif maddeler ise tek bir molekülde iki zıt yükün bulunmasıyla oluşur. Bunlar çok iyi dermatolojik özelliklerinden dolayı şampuanlarda ve diğer kozmetik ürünlerinde sıkça kullanılmaktadır.

Amfifilite yüzey aktif maddelerin kendiliğinden kümeleşmelerindeki ana itici güçtür. Amfifillerin çözelti içerisindeki termodinamik özellikleri hidrofobik kuyruk kısımlarının suyla direk temasından kaçınmasıyla kontrol edilir. Bu istenmeyen etkileşimden kaçınmak için amfifilik moleküller misel oluşturacak şekilde kendiliğinden bir araya gelir. Bu yapıda hidrofilik kısımlar suyla temas halinde hidrofobik kısımlar ise suya açık değildir. Küresel miseller oluşan en basit yapılardır, diğer yapıların

kendiliğinden kümeleşme ile oluşturulması için konsantrasyon, sıcaklık, tuzluluk, çözücü gibi diğer parametreleri değiştirmek gerekmektedir [15].

2.3. Moleküller Arası ve Kolloidal Kuvvetler

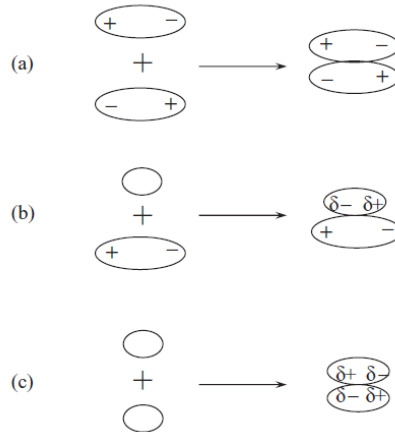
Atom ve moleküllerin bağ oluşturmalarına ya da birbirleriyle etkileşimlerine yön veren beş ana kuvvet vardır. Bunlar iyonik, metalik, kovalent, hidrojen ve van der Waals kuvvetleridir. Bu kuvvetler bağ oluşturan ya da etkileşime giren hiçbir atomun ya da molekülün yapısını bozmamaktadır. Kimyasal kuvvetlerin tersine, bu kuvvetler fiziksel bağ oluşturan *fiziksel kuvvetlerdir*.

Kendiliğinden kümeleşme proseslerinde, kimyasal kuvvetlerle karşılaştırıldığında ister atomik, moleküler ya da kolloidal boyutlarda olsun, moleküller arası kuvvetler de önemli rol oynamaktadır.

2.3.1. Van Der Waals Kuvveti

Van der Waals kuvveti atomik ve moleküler düzeyde dipol ya da uyarılmış dipol etkileşimlerinden meydana gelir. Böylelikle, üç çeşit van der Waals kuvveti olduğu söylenebilir:

1. Keesom etkileşimi: sürekli dipol-sürekli dipol etkileşimi
2. Debye etkileşimi: sürekli dipol-uyarılmış dipol etkileşimi
3. London etkileşimi: uyarılmış dipol-uyarılmış dipol etkileşimi



Şekil 2.2. Atomlar ya da moleküller arası van der Waals kuvvetlerin şematik gösterimi: (a) sürekli dipol-sürekli dipol etkileşimi (b) sürekli dipol-uyarılmış dipol etkileşimi ve (c) uyarılmış dipol-uyarılmış dipol etkileşimi

Bu kuvvetler molekülün kutuplanabilir olmasıyla ve dipol momentiyle doğru orantılı olup, en yakın iki molekül arasındaki uzaklığın altıncı kuvvetiyle ters orantılıdır [13].

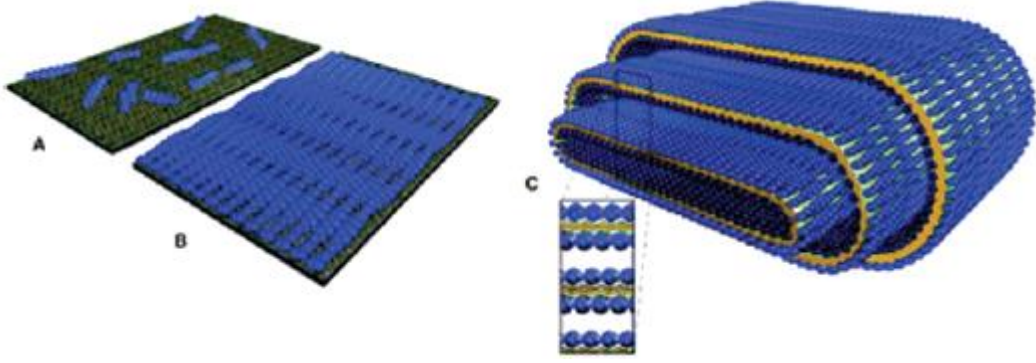
London etkileşimi, sürekli dipol ya da bir yük gerektirmediğinden, her zaman mevcuttur. Elektron bulutlarının simetrisindeki değişiklik (sürekli dipol, yük ya da uyarılmış dipol) London etkileşimini meydana getirebilir. Su gibi yüksek polariteye sahip olan moleküller dışında, birçok molekül için, London etkileşimi van der Waals kuvvetleri içinde en fazla görülen etkileşimdir.

Van der Waals kuvvetleri bazı belirli koşullar altında kolloidal maddeler arasında itici güç olabilir.

2.3.2. Elektrostatik Kuvvet

Kendiliğinden kümeleşme proseslerinde çok etkili olan bir başka kuvvet ise elektrostatik etkileşimden doğan kuvvettir. Elektrostatik kuvvetler hidrofobik kuvvetlerle denge halinde bulunabilir ya da kendiliğinden kümeleşme esnasında van der Waals kuvvetlerine eklenebilirler. Hidrofobik etkileşimlerle denge halinde olması sınırlı boyutlarda kümeleşmesine sebep olur. Vakum ya da hava ortamında atomik boyutlarda oluşan kendiliğinden kümeleşmeler çok güçlü elektrostatik etkileşimlerde bulunabilirler. Moleküller ve kolloidal boyutlarda, birçok kendiliğinden kümeleşme prosesi çözelti içerisinde gerçekleşmektedir.

Elektrostatik kuvvetler kullanılarak çok çeşitli nano-mikro boyutlu yapılar oluşturulmaktadır. Buna örnek olarak biyolojik polielektrolitler ve zıt yüklü membranlar arasındaki elektrostatik etkileşimler, kendiliğinden kümeleşen yapılar oluşturmak için çok iyi bir stratejidir. Safinya ve araştırma grubu boyutları nanometrelerden mikrometrelere kadar değişen sitoskeletal filamentoz aktin (F-aktin) ve yüklü membranların oluşturduğu farklı hiyerarşik kendiliğinden kümeleşmeler tanımlamışlardır [16]. Elektrostatik kuvvetlerin etkili olduğu üç katmanlı membranın oluşturduğu kurdele şekline benzer nanotüp yapılarının şematik gösterimi verilmiştir (Şekil 2.3.).



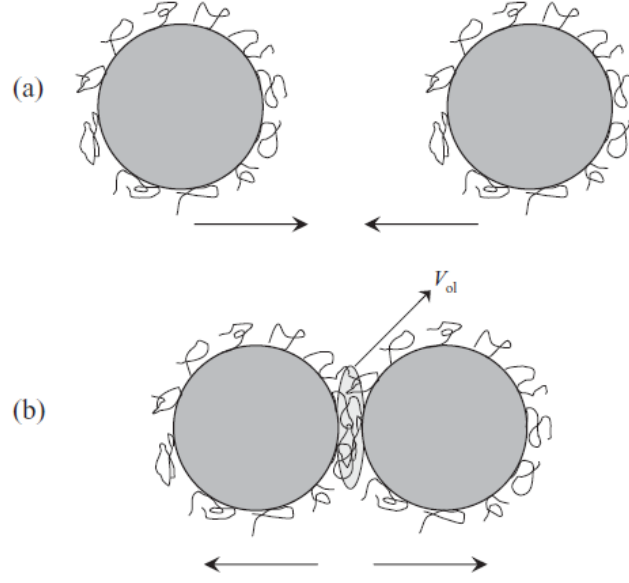
Şekil 2.3. (A) G-aktin filamentlerin F-aktin filamentlerine kendiliğinden kümeleşmesi (B) Uzun F-aktin filamentlerin kendiliğinden 2 boyutlu kristal F-aktin katmanı oluşturması (C) İki F-aktin katmanı arasına katyonik lipid çift katmanlı tabakanın sıkışarak, içerde üç katmanlı membran oluşturması ve bu yapısında kurdele şekilli nanotüp yapısına dönüşmesi

2.3.3. Sterik Kuvvetler

Oluşturulan kolloidal yapıların stabilitesinin artırılması sterik kuvvetlerle mümkün olmaktadır. Son yıllarda sterik kuvvetler, kolloid biliminde ve gıda, kozmetik, petrol, ilaç ile alakalı endüstrilerde pıhtılaşmayı, emülsifiye etmeyi ve topaklaşmayı kontrol etmede çok önemli bir rol oynamaktadır.

Sterik kuvvet, kolloidal yüzeylerin üzerine adsorbe olmuş ya da aşılınmış polimerler, polielektrolitler ya da biyomakromoleküller tarafından sağlanır. Bu kuvvetin etki alanı sulu çözelti içerisinde yaklaşık $\sim 10R_g$ (R_g polimer zincirinin jirasyon yarıçapı) a kadar çıkabilir. Polimer-polimer, polimer-çözücü ve polimer-kolloid etkileşimleri gibi her türlü etkileşimler; çözücü, sıcaklık ve polimerin doğal yükü gibi sistemin fiziksel/kimyasal şartları da bu kuvveti etkileyebilir. Polimer temelli sterik etkileşim itme ya da çekme yönünde olabilir. İtme kuvvetinin (Şekil 2.4) arttığı durumlar [12][17]:

1. Sistemdeki çözücü polimer için iyi bir çözücüyse, bu çözücü molekülleri polimer parçalarıyla daha iyi etkileşime girer. Böylelikle polimer kaplı kolloidal nesnelere birbirleriyle temas halinde olduğunda çözücü molekülleri polimer zincirlerinin yanında durmaya zorlanır. Bu durum ise ortamın dielektrik sabitini düşürür ve ortamdaki itici kuvvetlerin artmasına sebep olur.
2. Polimer zincirleri arasındaki etkileşim moleküler hareketi ya da konumsal serbestliği kısıtladığından dolayı yüzeyde alan başına düşen polimer zinciri sayısının yoğunluğu ona göre değişmektedir. Zincirlerin kısıtlanmasından dolayı sistemde entropi kaybı olur ve bu da itici güce neden olmaktadır.

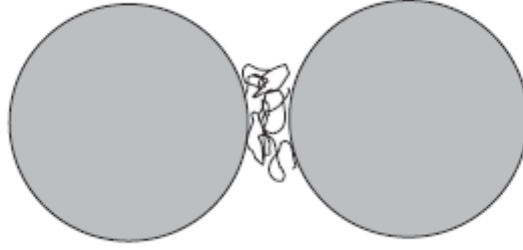


Şekil 2.4 polimer kaplı kolloid kürelerdeki sterik itme kuvvetinin şematik gösterimi (a) iki kürenin birbirine yaklaşması ve (b) polimer zincirleri üstüste geldiğinde potansiyel itici kuvvetler artar. v_{ol} zincirlerin üstüste geldiği yer, burda polimer konsantrasyonu yaklaşık iki katına çıkmaktadır.

- İtme etkileşimi, polimer zincirlerinin elastisitesinin iki yüzeyin birbirine yaklaşmasıyla meydana gelen sıkışmaya karşı koyacak kadar büyük olduğu durumlarda da oluşmaktadır. 2 numaralı durum polimer zincirlerinin teması ya da kenetlenmesi sonucu ortaya çıkan entropiye bağlı bir etkileşimken, bu koşulda gergin ya da sıkıştırılmış polimer zincirlerinin konformasyonel entropileri değişmektedir.

Çekme kuvvetinin arttığı durumlar:

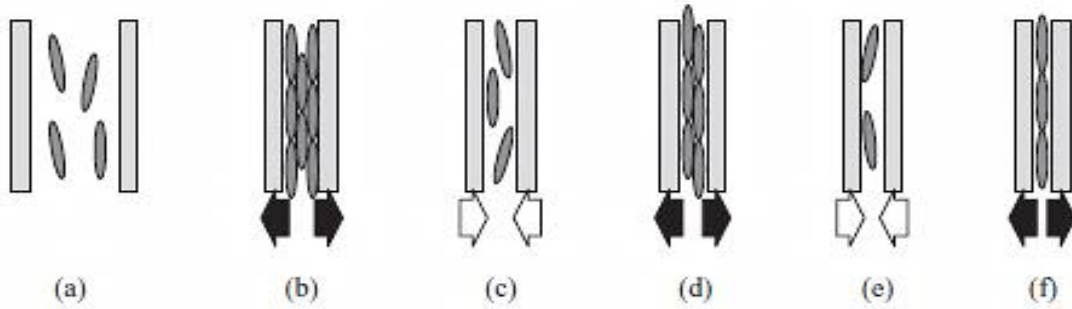
- Çözücünün kuvvetli olmadığı zamanlarda, polimerin iki yüzü birbirlerine yaklaşır. Bu durumda polimer-polimer etkileşimi polimer-çözücü etkileşiminin önüne geçmektedir. Böylelikle net çekici kuvvetler meydana gelmektedir. Böyle durumlarda teta (θ) sıcaklığı önemli bir faktör haline gelmektedir.
- Polimer zinciri yüzeylerle yeterince afiniteye sahip olduğunda, Şekil 2.5 teki gibi bağlanma kuvvetleri mümkün olmaktadır. Böylelikle polimer zincirlerindeki etkileşimler sayesinde iki koloidal yüzey birbirine bağlanır.



Şekil 2.5. polimer kenetlenmesiyle koloidal yüzeyler arasındaki çekici kuvvetlerin şematik gösterimi

2.3.8. Sıvı Sarılım ve Hidrasyon Kuvvetleri

Kolloidal nesnelerin yüzeyinde ya da yüzeyine yakın yerlerde, van der Waals ve elektriksel itici kuvvete dayanan hesaplamaların gösterdiğine göre, çözücü moleküllerin diziliminden kaynaklanan kuvvetlerdir. Çözücü olarak su kullanıldığında sıvı sarılım kuvveti hidrasyon kuvveti olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2. 6. Sıvı sarılım kuvvetinin şematik gösterimi; a-) yüzeylerin birbirinden uzak olduğu durum, c-) ve e-) çözücü moleküllerinin yüzeyler arasında düzensiz dizilimi sonucu oluşan çekme kuvveti, b-), d-) ve f-) çözücü moleküllerinin yüzeyler arasında düzenli dizilimi sonucu oluşan itme kuvveti

Sıvı sarılım kuvvetinin kuvvetinin itme ya da çekme yönünde etki ettiği durumlar şematik olarak Şekil 2.6.'da gösterilmektedir. Buna göre iki yüzey arasındaki mesafe moleküler seviyeye incek kadar yaklaştığında çözücü molekülleri bu iki yüzey arası boyunca düzenli olarak dizilir. Yüzeylerin atomik olarak düzgün olduğu varsayıldığında bu durum geçerlidir. Dizilim arttıkça o bölgedeki çözücü yoğunluğu daha da yükselir. Bu durum o bölgenin entropik olarak elverişsiz olmasına ve bundan dolayı yüzeyler arasında itme kuvveti oluşmasına sebep olur. Ancak çözücü moleküllerinin düzensiz olarak dizildiği yerlerde çözücü yoğunluğu daha düşük olduğundan koloidal yüzeylerin diğer tarafından uygulanan hidrodinamik basınç, yüzeyler arasında çekme kuvveti oluşmasına neden olur. Bu durumda sıvı sarılım kuvvetleri hem çözücü moleküllerinin şekline, boyutuna, polaritesine; hem de

koloidal yüzeylerin hidrofobikliğine, hidrofiliğine, pürüzlülüğüne ve homojenliğine bağlıdır [12][18][19].

Çözücü olarak su kullanıldığı durumlarda ise bu etkileşim hidrasyon kuvveti adını alır ve sıvı sarılım kuvvetine göre çok farklı özellikler gösterir. Eğer etkileşen yüzeyler hidrofilikse kuvvet her zaman itme yönündedir. Eğer bu yüzeyler hidrofobikse hidrasyon kuvveti çekme yönünde etki eder ve bu durum da hidrofobik çekme kuvveti adını alır. İtici hidrasyon kuvveti 3 nm'nin altındaki mesafelerde etkilidir. Hidrasyon kuvvetini belirleyen etmenlerin, su moleküllerinin bağlanma yapısına bağlı olan, düzenlenme derecesi ve yoğunluğu, ayrıca yüzeyin sertlik, yumuşaklık, pürüzlülük, homojenlik ve yüzeydeki fonksiyonel grupların yoğunluğu gibi parametrelere bağlı olduğu düşünülmektedir [20].

2.3.5. Hidrofobik Kuvvetler

Hidrofobik etkiler moleküler kendiliğinden kümeleşme prosesini anlama da temel rol oynar. Bu kuvvet aslında entropik bir etkidir fakat $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ifadesine göre bu kuvvete entalpinin de bir etkisi vardır. Entalpi ve entropi terimleri sıcaklık ve basınca bağlı olduğundan hidrofobik etki de sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonudur.

Parafin zincirli alkoller, uzun zincirli aminler, hidrokarbonlar ve bazı gazlar gibi suda kısmen çözünen maddeler suyla temas ettiklerinde, su moleküllerinin tetrahedral bağlanma kısımları çözünen ile su arayüzeyine ya da çözünenin yüzeyine dağılır. Bu gibi maddeler hidrofobik maddeler diye bilinir [20][21].

2.3.6. Hidrojen Bağı

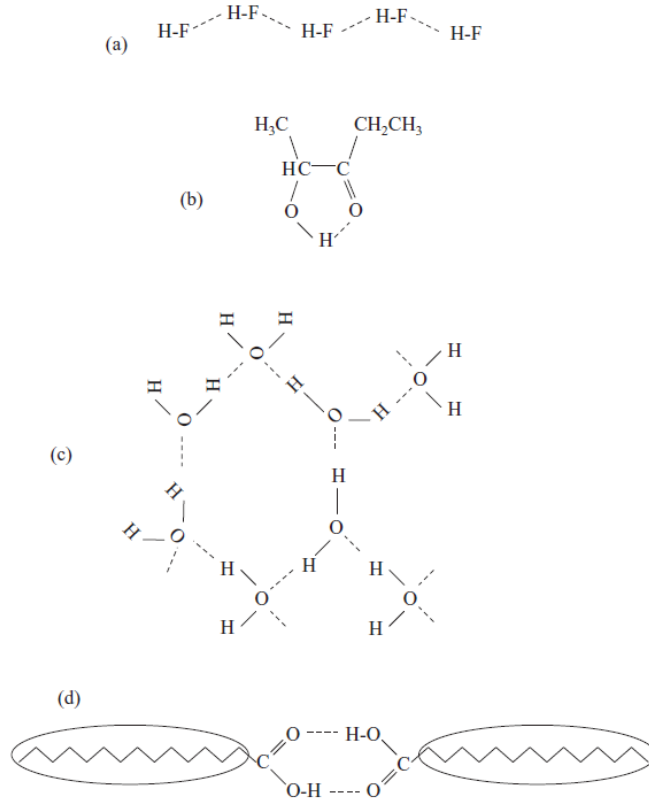
Hidrojen bağı, moleküller arası etkileşimleri ve özellikle biyolojik sistemlerdeki gerçekleri anlama da en önemli moleküller arası etkileşimdir. Su moleküllerinin beklenmedik fakat ilginç ve ana fiziksel özelliklerinin sorumlusudur. Molekül ağırlığı suyla benzer olan diğer moleküllere kıyasla daha yüksek erime ve kaynama noktasının olması, 4°C de özkütlesinin minimum olması ve diğer polar moleküllerin aksine sıvı haldeki suyun buz haline geçerken dielektrik sabitinin yükselmesi bu örnek olarak gösterilebilir.

Hidrojen bağı oluşturan tek molekül su değildir (Şekil 2.7). Yüksek elektronegatifliğe sahip oksijen, nitrojen ve flor atomları da hidrojenle kovalent bağ oluşturur ve onların yüksek elektronegativitesi hidrojen atomlarının elektron bulutunu çok güçlü bir şekilde çeker. Bu durumda hidrojen atomu elektron bakımından zayıf kalır ve pozitif

kutuplanır. Pozitif kutuplanan hidrojen atomu daha sonra yanındaki diğer elektronegatif atomlarla güçlü bir şekilde etkileşir. Bağ enerjileri sırasıyla kovalent bağ (~500 kJ/mol) > hidrojen bağı (~10-40 kJ/mol) > van der Waals etkileşimi (~1 kJ/mol) dür. Hidrojen bağından kaynaklanan su-su etkileşiminin kuvveti ise yaklaşık 12-20 kJ/mol dür.

Moleküllerdeki bağlanma sayısına bağlı olarak, farklı çeşitlerde hidrojen bağı yapıları oluşabilir. Bunlar, lineer zincir, halka, dimer, katmanlı tabaka ve üç boyutlu ağ örgüsü olabilir. Bazı belli moleküller de moleküller arası hidrojen bağı oluşturabilir. Bu durum özellikle DNA, RNA, proteinler ve membranlar gibi biyolojik moleküller için çok önemlidir. Örnek verilecek olursa, hidrojen bağı DNA'nın çift-heliks yapısının oluşumundan ve stabilitesinden; biyolojik membranların fonksiyonundan ve sağlamlığından; hücresel taşıma gibi hücre fonksiyonlarından sorumludur. Hidrojen bağının gücü ve kümeleşmeye yönelim kazandırması bu durumlar için çok kritiktir.

Hidrojen bağının kendiliğinden kümeleşme prosesindeki benzersiz özelliklerinden bir tanesi kendiliğinden kümeleşmeye stabilize ve yönelim kazandırmasıdır. Bu durum, kendiliğinden kümeleşen yapılara çok zengin morfolojiler ve çok önemli fonksiyonlar kazandırabilir. Ayrıca hidrojen bağı birçok organik molekülün, makro moleküllerin ve biyolojik moleküllerin jellesmesi için de itici kuvvettir [12].



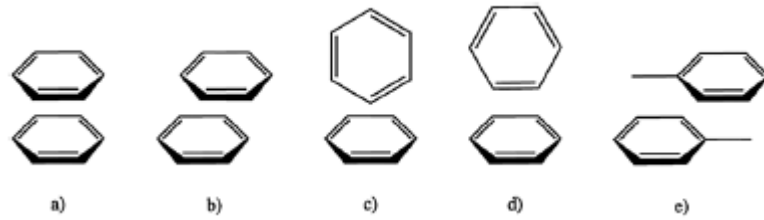
Şekil 1.7. Farklı Şekillerde Hidrojen Bağı Oluşumu: (a) Lineer Hidroflorik Asit Zinciri (b) 2-Hidroksi-3-Pentanon Moleküler Zinciri (c) Su Ağ Örgüsü (d) Pentadekanoik Asit Dimeri.

2.3.7. π - π Yığılma Etkileşimi

π - π yığılma etkileşimi aromatik moleküller arasında görülen bir etkileşimdir. Çokça kullanılan 'pi-yığılma' ve 'pi-pi etkileşimleri' terimi 2 ya da daha fazla aromatik halka grupları arasındaki etkileşimleri tanımlamakta kullanılır. Bu etkileşimler moleküller arası kovalent olmayan diğer bağlardan farklıdır [22]. Pi sistemleri arasındaki bu güçlü etkileşimler DNA'nın ikili sarmal yapısını sabit tutan baz-baz etkileşimlerini [23] ilaçların DNA'ya tutturulmasını [23][24], kristallerdeki aromatiklerin dizilimini [25], proteinlerin üç boyutlu yapılarını [26] poliaromatik makro döngülerin konfigürasyonunu ve bağlanma özelliklerini [27][28][29], birçok konak-misafir sistemlerini [30][31][32][33][34][35][36][37][38] ve porfirin kümeleşmelerini [39][40][41][42] kontrol eder.

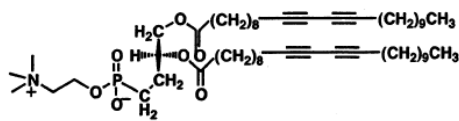
Bu etkileşime benzen ve tolüen aromatik moleküllerinin etkileşimi örnek verilebilir. Katı halde benzen ağırlıklı olarak dik konumda bulunur, kenar-yüzey düzeninde; katı tolüen ise merkez dışı paralel yığılır ve bitişik gruptaki metil pi orbitalleriyle etkileşir. Bu şekilde zikzaklı bir yapı oluşturur. Yeni yapılan bir çalışma da ise benzen ve tolüenin sıvı haldeki küçük açılı nötron difraksiyon verileri elde edilmiştir [43]. Bu

çalışma aromatik etkileşimlerden kaynaklanan yapısal karmaşıklığı, özellikle de metil gruplarının düzensizlik etkisini ortaya çıkarmıştır. Bu etki, benzenle karşılaştırıldığında, tolüenin yüksek dereceden yapı oluşturmaya engel olur. Sıvı tolüen hakkında diğer bir bilgi ise, 5 Angströmden daha az bir mesafede az da olsa paralel dizilimi tercih etmesidir. Benzen için Şekil 2.8. deki gibi, kenar-yüzey 't-şekilli dimer' konfigürasyonunu paralel ofset çiftine ve kenar-yüz 'y-şekilli' konfigürasyonuna göre daha az tercih eder. Kenar-yüzey 'y-şekilli' konfigürasyonunda bir benzen molekülündeki 2 hidrojen atomu diğerinin aromatik düzlemine denk gelecek şekilde konumlanır.

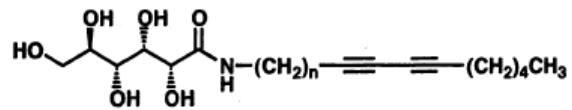


Şekil 2.8. Olabilecek aromatik yığılma düzenleri (a) Paralel yüzey merkezli (b) Paralel ofset (c) Dik t-şekilli (d) Dik y-şekilli (e) Tolüen için paralel ofset

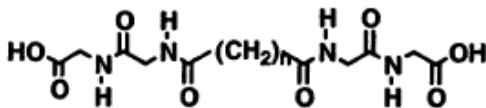
Tüm bu bilgiler ışığında moleküllerin kendiliğinden kümeleşerek nanotüp yapısı oluşturabilmesi için belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Örnek verilecek olursa molekül yapılarında Şekil 2.9.'da gösterildiği gibi hidrojen bağı oluşturabilecek grupların olması, kink yapısı oluşturabilecek ikili veya üçlü bağların olması, pi-pi etkileşimi arttıracak halka yapılarının olması, hidrofobik etkileşimleri arttıracak uzun hidrokarbon zincirlerinin olmasıdır.



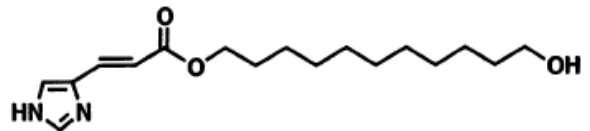
FOSFOLİPİDLER



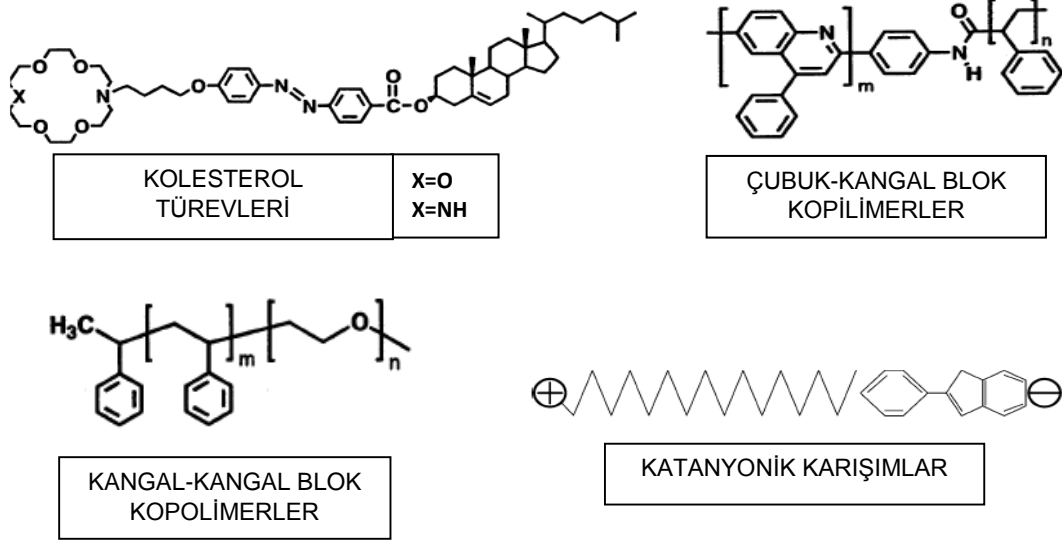
GLİKOLİPİDLER



PEPTİDİK AMFİFİLLER



ASİMETRİK BOLAAMFİFİLLER

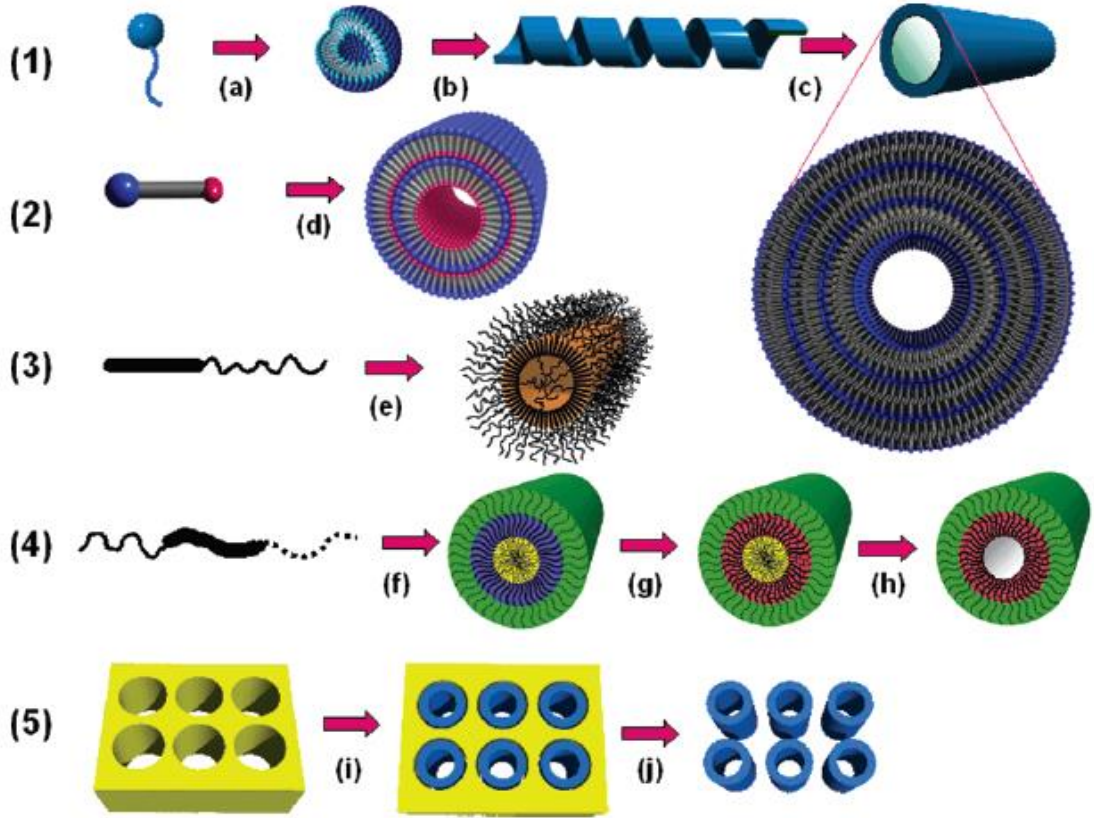


Şekil 2.9. Nanotüp oluşturabilen molekül yapılarına örnek

2.4. Kendiliğinden Kümeleşme ile Çubuksu Yapıların Oluşumu

Amfifilik moleküller tübüler morfolojiler de dahil olmak üzere çok çeşitli yapılar oluşturmak üzere kendiliğinden bir araya gelebilirler [44]. Nanotüpler hem estetik hem de bilimsel olarak çapları moleküler seviyeden nano boyutlara ve burdan makroskopik boyutlara ulaşan yapılardır. Bu yapıların önemi Schnur ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur [45]. Yaptıkları çalışmada lipid amfifillerle sarmal yapılar elde etmişlerdir. Lipit amfifil nanotüpleri araştıran, yapısını çok iyi betimleyen ve nanotüp oluşumunun gerekliliklerini ortaya koyan en önemli gruplardan biri ise Shimizu, Masuda ve arkadaşlarıdır. Bu grup ışığa duyarlı kontrollü molekül salımı [46] ve nanotüp hidrojenleri [47] geliştirmiştir.

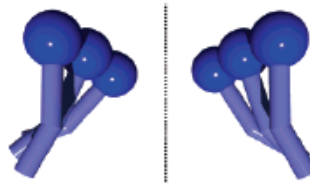
Nanotüp ve benzeri yapılar elde etme de birçok yöntem kullanılmaktadır. Şekil 2.10.'da nanotüp elde etmede kullanılan pratik metotlar özet halinde şematize edilmiştir. Bu yöntemler arasında kiral moleküler kendiliğinden kümeleşme, yığılma-güdümlü kümeleşme, polimer kümeleşmesi, moleküler yontma ve gözenekli yapıların şablon olarak kullanılması vardır [44].



Şekil 2.10. nanotüp yapısı elde etmedeki çeşitli metotlar (1) kiral moleküller kendiliğinden kümeleşme (2) simetrik olmayan bolaamfifillerde yığılma güdümlü kümeleşme (3) kopolimer çubuk demetlerinin kendiliğinden kümeleşmesiyle nanotüp oluşturma (4) triblok kopolimerin şekillendirme prosesi yoluyla nanotüp oluşturma (f) kendiliğinden kümeleşme (g) kabuğun çapraz bağlanması (h) ozonlamayla çekirdeğin bozunması (5) moleküllerin gözeneklerin içinde kendiliğinden kümeleşmesi yada birikmesi

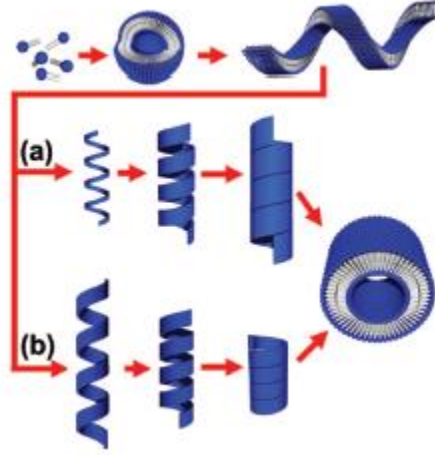
2.4.1. Kiral Moleküller Kendiliğinden Kümeleşme

Kiral moleküller kendiliğinden kümeleşmeden bahsetmeden önce kirallik kavramını açıklamak gerekir. Moleküller kiralite teorisi lipid nanotüp oluşumunu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu teoriye göre kiral etkileşimler, her bir molekülün, yakınındaki diğer moleküllere Şekil 2.11 deki [48] gibi sıfırdan farklı bir açıyla yaklaşmasına ve molekülün kiralitesi, katı membran tabakasının enerjik olarak tercih edeceği özel bir şekilde yönlenmesine sebebiyet verir. Bu durum membran tabakasının kıvrılmasına neden olur ve bu kıvrılma bazen içi boş silindireler oluşturur [44].



Şekil 2.11. Kiral moleküller kendiliğinden kümeleşmede moleküllerin kendilerine yakın moleküllere sıfırdan farklı bir açıyla yaklaştıklarının şematik gösterimi

Kiral kendiliğinden kümeleşme de ara ürün olarak kıvrılmış kurdele şekilli yapılar oluşur. Nanotüp yapısı oluşturabilen amfifillerin sıcak sulu çözeltilerinin soğutulmasından sonra nanotüp oluşumu için iki yol vardır. Bunlardan bir tanesi kurdele şekilli yapıların sarmal adım aralığı kısalırken bant kalınlığının sabit kalması (Şekil 2.12.b) [49][50] diğeri ise bant kalınlığı genişlerken sarmal adım aralığının sabit kalmasıdır (Şekil 2.12.a) [51].



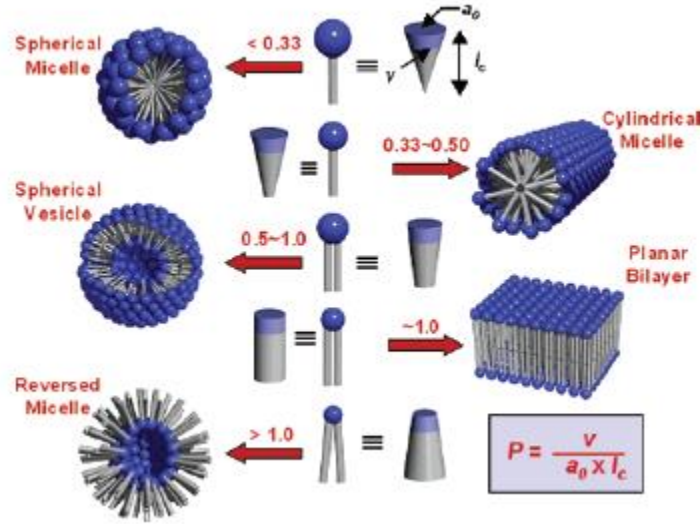
Şekil 2.12. Kiral moleküler kendiliğinden kümeleşmeye göre olası nanotüp oluşumu mekanizmaları.

İkinci yola birinci yola göre daha çok literatürde daha çok rastlanmaktadır. Hem kurdele şekilli yapılar hem de nanotüpler, amfifillerin sadece jel-sıvı kristal faz geçiş sıcaklığı (T_{g-1}) altında kararlıdır ($T < T_{g-1}$). Nanotüp çözeltisi T_{g-1} sıcaklığının üzerine ısıtılırsa ($T > T_{g-1}$) nanotüpten kürelere anında morfolojik dönüşüm gerçekleşir [44].

2.4.2. Yığışma-güdümlü Kümeleşme

Kiral kendiliğinden kümeleşmeye ek olarak yukardaki şekilde de belirtildiği gibi yığışma-güdümlü kendiliğinden kümeleşmeye dayanan bir yöntem daha vardır (Şekil 2.10.2). Bu yöntemde reaksiyon sırasında kiral kendiliğinden kümeleşmede olduğu gibi kurdele şekilli ara yapılar görülmemektedir. Kama şekilli amfifiller içi boş silindirik yapılar oluşturacak şekilde kendiliğinden kümeleşmeye meyillidir. Bununla birlikte dizayn edilmiş amfifil yapılarından oluşturulan kendiliğinden kümeleşme morfolojilerinin ne olacağını tahmin edilmesi, eğer hidrofobik zincirler kristal oluşturacak şekilde yığışıyorlarsa zor olmaktadır. Israelachvili yığışma parametresine bağlı optimum yüzey alanı başına polar baş grubu tanımlamıştır. Yığışma parametresinde Şekil 2.13 deki gibi, $P = v/(a_0l_0)$, v hidrofobik zincirin hacmi,

a_0 kritik misel konsantrasyonundaki (cmc) polar baş grubunun yüzey alanı ve l_c zincir uzunluğudur [52].



Şekil 2.13. Her bir lipid için kritik yığılma parametresine bağlı çeşitli kendiliğinden kümeleşme morfolojileri

Eğer $P < 1/3$ ise amfifiller küresel misel oluşturmaya meyillidirler; eğer $1/3 < P < 1/2$ ise silindirik miseller tercih edilir; eğer $1/2 < P < 1$ veziküller oluşur; eğer $P = 1$ ise düzlemsel iki yapılı katmanlar meydana gelir ve eğer $P > 1$ ise ters misel kümeleşmesi oluşmaktadır [52].

2.4.3. Polimer Kümeleşmesi

Birçok araştırmacı son yıllarda zincir diblok kopolimerlerin kolay bulunabilir olmasından dolayı amfifilik polimerlerin çözelti içerisinde kendiliğinden kümeleşme ile nanotüp yapısı oluşturmasını araştırmaktadırlar. Kendiliğinden kümeleşme olabilmesi için, organik çözücüler blok kopolimerin çözücüye olan ilgisini arttırmada önemli bir rol oynamaktadır. Kullanılacak çözücü, bloklardan birine seçici olarak ilgi göstererek kopolimerin çözünürlüğünü artırmalıdır. Böylelikle çözücü ile etkileşebilen blok dış yüzeye, diğer blok ise iç kısımlara yerleşerek kümeleşme oluşturabilir. Kümeleşme morfolojisi blok zincir uzunluğu, blokların oranları, molekül ağırlıkları ve dağılımları, zincir bileşimi, polimer zincirinin stereokimyası gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir [44].

2.4.4. Moleküler Yontma

Polimer nanotüp elde etme de bir başka yöntem ise moleküler yontma yöntemidir. Bu yöntemin avantajı polimerlerin amfifilik özelliklerini en iyi şekilde kullanmasıdır.

Bu yöntemde triblok kopolimerler silindirik miseller halinde kümeleşmektedir. Daha sonra oluşan bu silindirik yapıların dış kabukları çapraz bağlanarak ve iç kısımları ozonoliz ile uzaklaştırılarak nanotüp yapısı oluşturulmaktadır. Her bir bloğun uzunluğunu değiştirerek oluşan nanotüplerin iç ve dış çaplarını kontrol edebilmek mümkün olabilir [53].

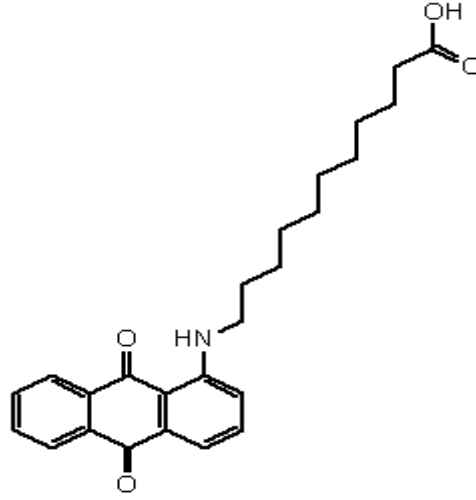
2.4.5. Gözenekli Yapıların Şablon Olarak Kullanılması

Şablonun yapısına ve rolüne bağlı olarak polimer nanotüp oluşturmak için 2 yaklaşım mevcuttur. Bunlardan bir tanesi iç kalıplama diğeri ise dış kalıplamadır. Dış kaplama yaklaşımı nano çubuk ya da nanofiber gibi tek boyutlu nano malzeme oluşturmaya dayanır. Şablon olarak kullanılması metodu sadece amfifilik moleküllerin kendiliğinden kümeleşmesi için değil [54], polimerlerden [55][56], metallere [57][58] ve polimerleşebilen monomerlerden nanotüp eldesi için de kullanılabilir [59][60]. Nanotüp oluşumundan sonra şablonun seçici olarak uzaklaştırılması yöntemin tipik prosesidir. Bundan dolayı oluşacak olan nanotüp, zarar verici koşullara yüksek kimyasal ve fiziksel dayanıklılık göstermelidir.

Por çapları genellikle 15 ve 400 nm ve derinliği 0.1-100 µm arasında değişen şablon filmler iç kalıplama için kullanılmaktadır [61]. Bundan dolayı oluşan nanotüplerin boyutları kontrol edilebilmektedir. Şablon uzaklaştırıldıktan sonra nanotüpler yüzeye dik olacak şekilde serbest halde birbirleriyle bağlantılı duran nanotüp filmi elde edilir.

2.5. Çift tepkili lipit nanotüpler: Aqua Molekülü

Daha öncede verildiği gibi kendiliğinden kümeleşme prosesinde etkin olan kuvvetler moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerdir ve bu etkileşimler sayesinde moleküller biraraya gelerek çeşitli yapılar oluşturabilmektedir. Bu etkileşmeyi yaratabilecek hidrofobik ve hidrofilik kuvvetler, π - π yığılma etkileşimleri ve hidrojen bağları göz önünde bulundurularak kendiliğinden kümeleşme ile nanotüp yapısı oluşturabilecek, literatüre basit yapıda, düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir 'Aqua' adında yeni bir molekül kazandırılmıştır [8]. Uygun koşullar sağlandığında Aqua molekülü kendiliğinden kümeleşme ile çapları 80-160 nm ve uzunlukları 4-8 µm arasında değişen nanotüp oluşturmaktadır.



Şekil 2.14. Aqua molekülünün yapısı

Şekil 2.14.'te gösterildiği gibi Aqua molekülünün yapısında antrakinon halkası ve antrakinon halkasına 1 konumunda bir amin grubu, amin grubuna bağlı 11 karbonlu hidrokarbon zinciri ve zincirin ucunda karboksilik asit grubu bulunmaktadır. Yapıdaki karboksilik asit grubu hidrojen bağı yapabilen ve pH'a duyarlı olması sebebiyle molekülü ortam koşullarına duyarlı yapan bir gruptur. Antrakinon grubu ise π - π yığılma etkileşimlerinin oldukça kuvvetli olduğu gruplardan biridir. Ayrıca hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak indirgenebilmekte ve oksijen ile teması sonucunda tersinir olarak yükseltgenebilmektedir. Dolayısıyla antrakinon grubu nanotüplere redoks aktif özellik kazandırmıştır.

Literatürde, yapısında karboksilik asit grubu bulunan moleküller kullanılarak nanotüp oluşturabilen çok çeşitli moleküller mevcuttur ancak Aqua molekülü, yapısında antrakinon grubu içeren, hem pH'a duyarlı hem de redoks aktif olan ilk moleküldür ve tersinir kontrolün sağlanması bakımından diğer moleküllere göre daha avantajlıdır [62].

Aqua nanotüpleri hemoglobin, sığır serum albümini (BSA) proteinlerini ve kanser tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir ilaç olan doksorubisini (DXR) oldukça yüksek kapasitede tutabilmektedir. Dolayısıyla etken madde taşınımı ve enkapsülasyonu için oldukça kullanışlı bir alternatif olma potansiyeli bulunmaktadır [62].

2.6. Katyonik ve Anyonik Moleküllerin Karışımları (Katanyonik Karışımlar) ve Oluşturduğu Yapılar

1943'te Scott, Tartar ve Lingafelter [63] ilk defa kristal yüzey aktif maddesi desiltrimetilamonyum desilsülfonat hazırlamışlardır. Yüzey aktif maddeleri 'tek uzun zincirli tuz' dan farklı olarak 'çift uzun zincirli tuz' olarak dizayn etmişlerdir ve bu iki zincir aynı baş grubuna kovalent bağlı değildir. Katyonik ve anyonik yüzey aktif maddelerinin karışımlarındaki ana termodinamik itici güç kümeleşmelerin yüzeyinden zıt iyonların salımıdır. Bu durum büyük entropi artışına sebep olur.

1987'de Jokela, Jönsson ve Khan [64] bu tip yüzey aktif maddeleri sınıflandırmak için 'katanyonik' terimini kullanmışlardır. Katanyonik yüzey aktif maddeler molce eşit miktarda farklı yüklere sahip iki yüzey aktif maddenin karışımı şeklinde tanımlanmıştır. Bu durumda zıt iyonlar uzaklaştırılmış olur. Böylelikle katanyonik yüzey aktif maddeler yüksüz olur ve bir tane uzun alkil zincirli organik iyon diğerinin iyon çifti gibi davranır.

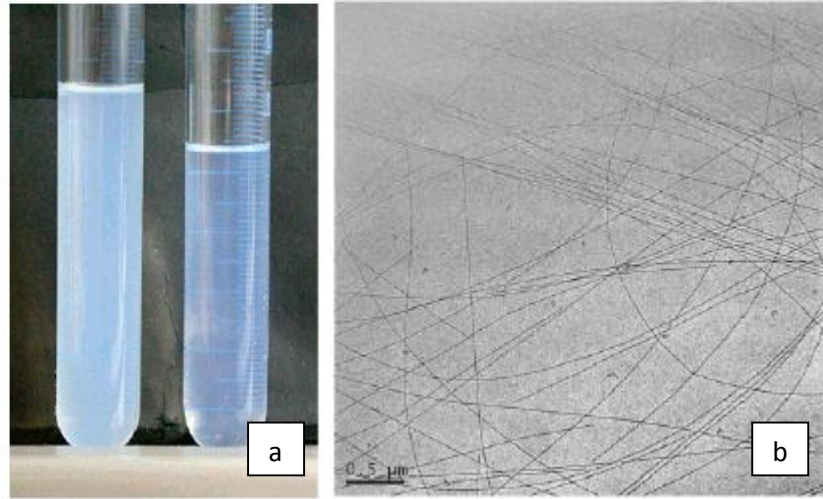
Literatürde iki tür katanyonik sistem mevcuttur: (i) 'basit karışımlar', katyonik ve anyonik yüzey aktif maddelerin karışımlarında kendi iyon çiftlerini bünyelerinde barındırmaları, yani herhangi bir tanesinin ortamda fazla bulunması, (ii) 'gerçek katanyonikler (iyon çifti amfifiller)', sistemde iyon çiftlerinin ortamdaki uzaklaştırılmaları ve hidroksil ve hidronyum iyonları tarafından yer değiştirilmeleri. İkinci durumda iyon çiftlerinin eş molarlarda olması su molekülü oluşmasına sebep olmaktadır. Günümüzde yüzey aktif maddelerinin eşit molarlarda karıştırılmasının yanı sıra inorganik iyon çiftinin de ortamda bulunduğu eşit molarlarda olmayan karışımları da araştırılmaktadır. Bu tarz karışımlara katyonik-anyonik yüzey aktif madde karışımları ya da daha basit olarak 'katanyonik karışımlar' denir.

Katanyonikler yeni tür bir yüzey aktif madde sınıfıdır. Yüzey aktif maddelerinin tek başlarına buldukları çözeltilerden farklı olarak katanyoniklerin sulu çözeltileri alışılmışın dışında özellikler gösterir. Güçlü sinerjik etkileşimleri, yüzey aktivitesini ve adsorpsiyonu arttırırken zıt yüklü baş grupları arasındaki elektrostatik etkileşimler sebebiyle kritik kümeleşme konsantrasyonunu düşürmektedir [65].

Katanyonik karışımlar sulu çözeltilerinde çok zengin mikro yapı faz davranışları sergiler. Kümeleşmeler küresel ve çubuk yapısında miseller, veziküller, tabaka yapıları ve çökeltiler halinde olabilir. Bunların hepsi konsantrasyona ve çözeltideki mol oranlarına bağlı olarak değişkenlik gösterir [66][67][68][69][70][71][72].

Çökeltinin olduğu faz genellikle eş molarlarda karıştırıldığında gözlenir. Bunun dışında yüzey aktif maddelerden herhangi bir tanesi ortamda fazla bulunduğu anda kendiliğinden kapalı veziküller oluşturmaktadırlar. Yuet ve Blankshtein [73] katanyonik veziküllerin oluşumunun moleküler termodinamik teorisini ayrıntılı bir şekilde açıklamışlardır.

Tüm bu çalışmaların yanı sıra katanyonik karışımların miselden veziküle vezikülden ise tübüler yapılara geçişlerini gösteren çalışmalar da yapılmaktadır. Bu tür karışımlarda vezikülden tübüler yapılara dönüşüm zamanla olmaktadır [74]. Zhai ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada katyonik molekül olarak CTAB ve anyonik molekül olarak da 2-fenilbenzimidazol-5-sülfonik asidi (PBSA) kullanarak katanyonik karışımlar hazırlamışlardır. Bu iki molekülü karıştırdıklarında anında bulanık düşük vizkoziteli çözelti elde etmişlerdir.



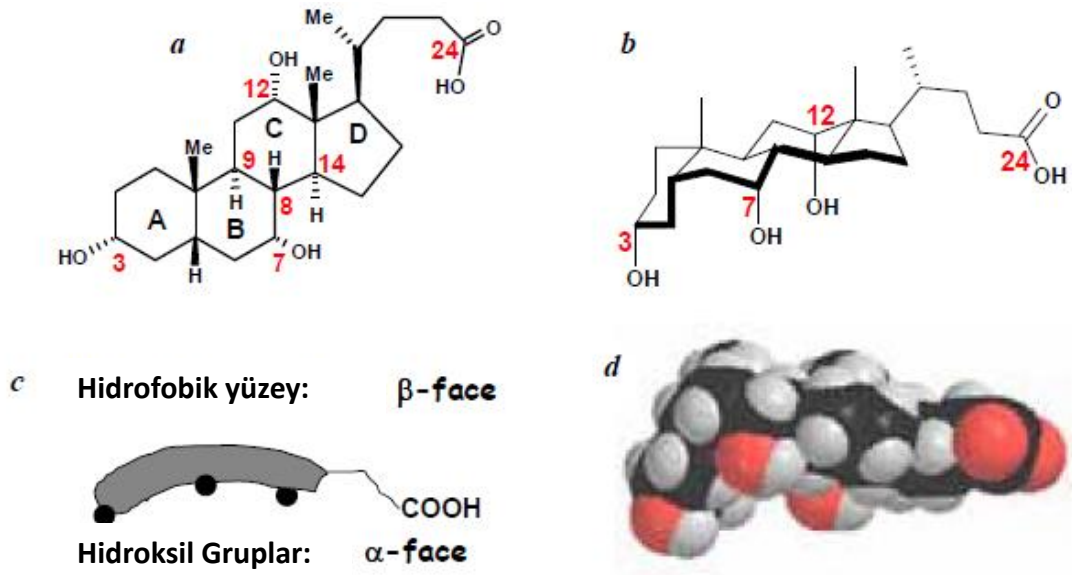
Şekil 2.15. 8:2 mol oranında PBSA (Na tuzu):CTAB karışımının (a) 1 saatlik örneğin fotoğrafı (b) Cryo-TEM görüntüsü

Bu çözeltinin birkaç gün boyunca kararlı olduğunu söylemektedirler. Daha sonra Şekil 2.15'ten de anlaşılacağı gibi 1 gün içinde bulanık olan örnekler şeffaflaşmış ve içinde tek duvarlı nanotübüller olan izotropik jeller elde etmişlerdir. Oluşan nanotüplerin iç çapı 6 nm ve dış çapları 13 ± 5 olmak üzere oldukça dardır. Küçük çaplarına rağmen tüplerin son derece dayanıklı ve boylarının birkaç mikrometreden fazla olduğunu söylemektedirler.

Biyolojik yapılara daha uyumlu olabilmesi için de katanyonik sistemlerde genellikle safra asidi ve benzeri moleküller daha çok tercih edilmektedir.

2.6.1 Safra Asitleri ve Tuzları

Tübüler yapılar birçok organik sistemlerde de bulunur. Fosfolipitler, glikolipitler, peptitik amfifiller, kolesterol türevleri, model safra ve safra tuzları bunlara örnektir [7]. Safra tuzları biyolojik olarak çok önemli olan moleküllerdir ve aynı zamanda anyonik yüzey aktif maddelerdir. Safra asitlerinin ve tuzlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri geçmişten bugüne kadar çokça araştırılmış; en geniş kapsamlı anlatımı ise 1971'de Donald M. Small yapmıştır [75].



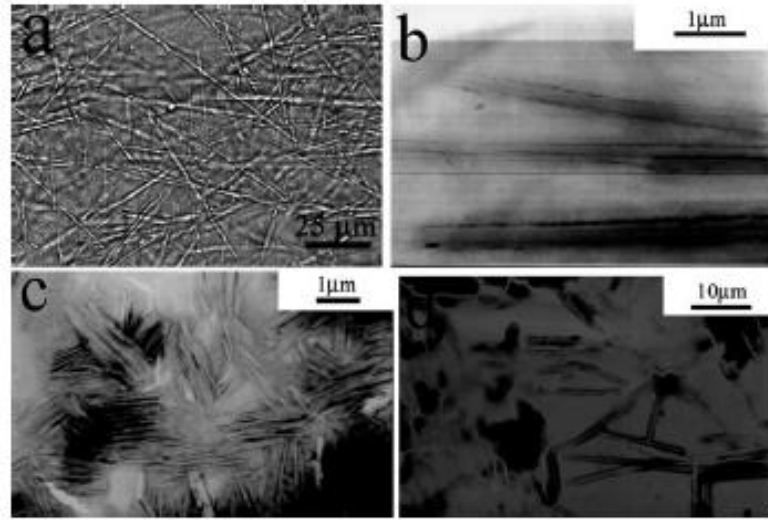
Şekil 2.16. Kolik asit yapısı a. Kimyasal yapısı b. Perspektif yapısı c. Çizimle gösterimi d. 3-boyutlu modellemesi

Safra asitlerinin karakteristik molekül yapısının en genel haliyle şematik gösterimi Şekil 2.16'te verilmiştir. Şekil 2.16'ten de anlaşılacağı gibi safra tuzları yapılarındaki hidrokarbon kısmından dolayı oldukça hidrofobiktir. Bu durumda çözeltilerdeki konsantrasyonları arttıkça miseller ya da daha farklı yapılar oluşturmak üzere kendiliğinden bir araya gelirler [76]. Katyonik yüzey aktif maddelerle de bir araya gelerek karışık miseller ve kritik misel konsantrasyonlarının altında suda çözünebilir iyon çiftleri oluştururlar [77][78].

Bütün safra asitleri 2 bağlanma birimi içerir. Bunlardan bir tanesi sert steroid çekirdeği ve diğeri ise kısa alifatik zinciridir (Şekil 2.16) [79]. Safra asidinin steroid çekirdeği doymuş tetrasiklik hidrokarbon perhidrosiklopentanfenantren içeren 6 parça (A, B ve C) ve 5 parça (D) halkadan oluşuyor. Buna ek olarak C-18 ve C-19'da belli bir açıyla duran metil grupları vardır. Daha yüksek mertebeden yapılarda safra asidi çekirdeği kavisli durur. Bunun sebebi ise A ve B halkalarının cis-

konfigürasyonunda durmasıdır. Daha düşük mertebeden safra asitleri ise allo-safra asitleri olarak bilinir ve daha düz dururlar. Bunun sebebi de A ve B halkalarının trans-konfigürasyonda olmasıdır.

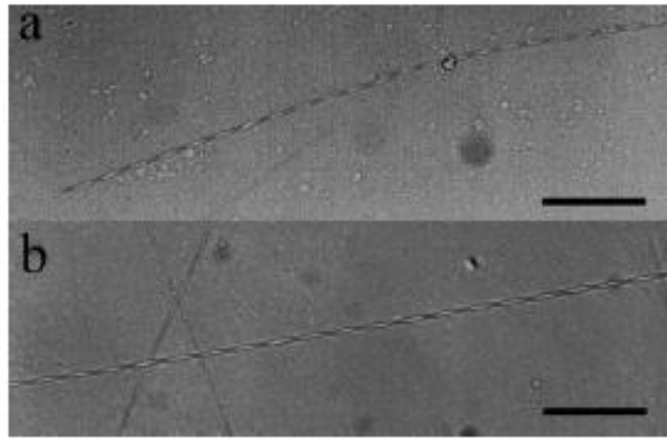
Bunun dışında safra asitleri biyouyumlulukları, yapılarının sert olması, amfifilikleri ve kiralliklerinden dolayı doğal yollarla çok moleküllü yapılar oluşturmak için mükemmel moleküllerdir. Tato ve arkadaşları kolik asit türevlerinin çok moleküllü yapılar oluşturması üzerine çalışmış ve vezikülden zamanla tübül yapısına geçişini gözlemlemişler [80]. Tübüler yapılar aynı zamanda iki kolik asit türevinin içeriğinin ve yükünün değiştirilmesiyle de elde edilen katanyonik karışımlardan da elde edilebilir [81].



Şekil.2.17. tetradesiltrimetilamonyum hidroksil (TTAOH)/LCA karışımının 5 mM'da optik mikroskop görüntüsü (a) ve TEM görüntüleri (b,c); 20 mM'da TEM görüntüsü (d).

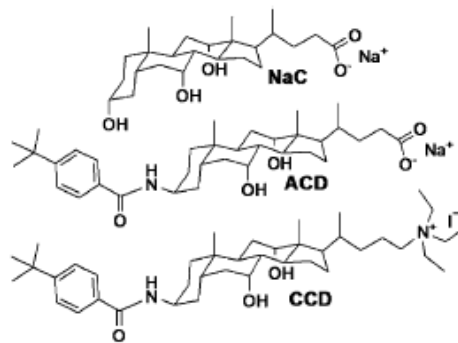
LCA yapısında birden fazla kiral merkezi ve steroid iskeletinde bir tane hidroksil grubu bulunan, aynı zamanda kolesterol metabolizmasının son ürünü olan bir safra asididir [82]. Son yıllarda yapılan bir çalışmada Terech ve arkadaşları çapları yaklaşık 52 nm olan ve alkalın şartlarda LCA'nın sodyum ve amonyum tuzlarından kolaylıkla elde edilebilen organik nanotüpler elde etmişlerdir. Bunun dışında dış çapı yaklaşık 80 nm olan kısa bakır çubuklar amonyum litokolat nanotüpleri şablon yerine kullanılarak yapılmıştır [83]. Litokolik asidin katanyonik sistemlerde kullanıldığı çalışmalardan bir tanesi de Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Liu ve arkadaşları LCA ve alkiltrimetilamonyum bromür katanyonik karışımlarını çalışmışlardır. Çalışmalarında katyonik olarak iki molekül kullanmışlardır. Bunlar TTAOH ve CTAOH molekülleridir. Tuzsuz ortamda TTAOH ve LCA'nın eşit

molarlarda karışımlarında başlangıçta tek katmanlı vezikül yapıları gözlenmiştir. Daha sonra Şekil 2.17'te görüldüğü gibi 25°C'de çok düşük konsantrasyonlarda birkaç saat içinde vezikül yapıları tüp yapısına dönmeye başlamıştır. Daha uzun zincirli CTAOH/LCA katanyonik sisteminde ise yüksek konsantrasyonda ve düşük sıcaklıklarda veziküller sarmal şeritlere birkaç günde dönüşmüştür (Şekil 2.18). Uzun bir zaman sonra ise bu karışımda sarmal şeritler jel yapısı oluşturmuştur. Karışımları 30°C'ye ısıttıklarında bu tübül yapıların tekrar vezikül yapısına dönüştüğünü gözlemlemişlerdir ve böylelikle prosesin tersinir olduğunu söylemektedirler [7].



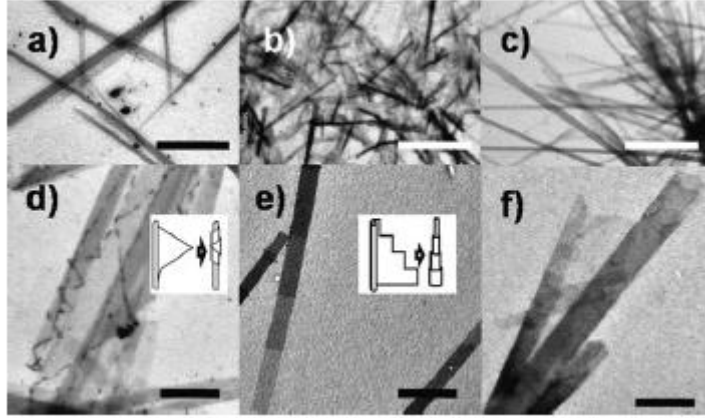
Şekil 2.18. 20 mM ve 20°C'deki eşit molarlarda karıştırılmış CTAOH/LCA sisteminin optik mikroskop görüntüsü. Bar 100 μm'yi göstermektedir.

Yapılan başka bir çalışmada ise sodyum kolatın katyonik (CCD) ve anyonik (ACD) türevlerinin (Şekil 2.19) çok seyreltik karışımlarının tübül yapısı oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 2.19. Sodyum kolatın (NaC) anyonik (ACD) ve katyonik (CCD) türevlerinin yapısı. Tüm mol oranlarında da bu yapıların oluştuğunu söylemektedirler. Karışım oranı ne olursa olsun çapları 20-400 nm arasında değişen tübül yapıları Şekil 2.20'de de görülmektedir. Tüm örnekler için tüplerin boy uzunluklarının 50-60 μm ye varacak

şekilde büyük olduklarını söylemektedirler. Tübüllerden başka belirli bir miktarda başka hiçbir formun oluşmadığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.20. X_{CCD} değerinin a) 0.7 b) 0.6 ve c) 0.3 olduğu durumların TEM görüntüsü. Tübüllerin detaylı açıklaması (d), (e) ve (f); (d) ve (e)'deki şemalar tübüllerdeki katmanların nasıl düzenlendiğini göstermektedir. Bar (a-c) için $5\mu\text{m}$ yi, (d-f) için $1\mu\text{m}$ yi temsil etmektedir.

2.7. Teknolojide ve Biyolojik Alanlardaki Potansiyel Uygulamalar

1990'ların ortalarına kadar kendiliğinden kümeleşme ile oluşturulan lipit nanotüplerin uygulamasında çoğunlukla iki önemli konu işlenmişti [45]. Bunlardan bir tanesi iletken kompozitler ya da alan-emisyonlu katot üretiminde kullanılmak üzere metalizasyonla iletken tüpler elde etmek için kalıp olarak kullanılmasıydı [84]. Diğeri ise çevreye belirli bir maddenin kontrollü salımı için taşıyıcı araç olarak araştırılmasıydı. Buna örnek verilecek olursa, içi kirlenmeyi engelleyici bir ajanla doldurulmuş bakır kaplı lipit nanotüpler deniz kirliliğine karşı umut vaat edici sonuçlar göstermiştir [85][86]. Bu zamana kadar ise nanotüpler tarım, tıp ve ilaç taşınımı, filtrasyon ve saflaştırma ile endüstriyel enkapsülasyon gibi birden fazla uygulama için önerilmiştir.

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, Aida ve çalışma arkadaşları zoru başararak nanotüpleri fotoiletkenlik için uygun hale getirmişlerdir [87]. Bu durum fonksiyonel kendiliğinden kümeleşen nanotüplerin, nano ve moleküler düzeydeki elektroniklerde ve fotovoltaiklerde kullanımının önünü açmıştır. Yakın bir zamanda yapılan diğerk çalışmada ise dış kuantum verimliliği %0,1 oranında artmış ve akımın ışınlamageliştirme oranı büyüklük olarak 4 kat büyümüştür [88][89][90]. Malzeme bilimi alanında, kendiliğinden kümeleşmiş lipit nanotüplerin uygulama çalışmaları devam etmektedir. Shimizu ve arkadaşları metal oksit tüpü oluşturmak için kalıp görevini üstlenen kendiliğinden kümeleşmiş metal-kompleksli lipit nanotüp hazırlamışlardır

[91]. Aynı takım daha öncesinde ise kendiliğinden kümeleşme prosesini kullanarak iç içe geçmiş organik ve inorganik hibrit nanotüpler [92] ile aynı şekilde metalik ya da organo-metalik nanoteller üretmişlerdir [93]. Bunlar sadece teknoloji alanındaki gelişmelerin önünü açan birkaç çalışmadır.

Lipit nanotüplerin günümüzde ve ileride de şu beş ana bilimsel araştırma ve teknoloji alanında ilerleme kaydetmesi beklenmektedir:

- Biyolojik sistemlerde ve membranlarda kullanılacak nanotüp bazlı taşıyıcı sistemler
- Kompleks yapıları geometrielerde kimyasal reaksiyon çalışmaları
- Çok küçük hacimlerde ve tek moleküllerde taşıma çalışmaları
- Biyonanoteknolojik ve sensör araçlar
- Sert malzemeli nanotüpler ve nanoteller için kalıplar

İlerde de tüp şeklinin fonksiyonel olmasından dolayı teknoloji alanında lipit nanotüp çalışmalarının hızla devam edeceği bilinmektedir.

Katanyonik sistemlerin de günümüzde pek çok uygulaması mevcuttur. Kozmetikte ve eczacılıkta ilaçların kontrollü salınımında katanyonik veziküller kullanılmaktadır. Aktif molekül eğer lipofilikse vezikül membranına, hidrofilikse vezikülün çekirdek kısmına tutturulur. Katanyonik sistemler kullanılarak yapılan ilk molekül tutuklanması deneyleri Hargreaves ve Deamer [94] tarafından setiltrimetilamonyum bromür/sodyum dodesilsülfat çifti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başarılı bir şekilde bu ikiliye glukoz tutuklatmışlardır. Fakat bu sistem yüksek sıcaklıktan (>47°C) dolayı kısıtlanmaktadır. Bundan 10 yıl sonra Kaler ve arkadaşları [95] aynı sistemi setiltrimetilamonyum tosilat ve sodyum dodesilbenzensülfonat (CTAT/SDBS) karışımı için denemişlerdir. Tondre ve Caillet'in [96] CTAT/SDBS ile Kondo ve arkadaşlarının didodesiltrimetilamonyum bromür/sodyum dodesilsülfat (DDAB/SDS) sistemleriyle tutuklama kabiliyeti daha geniş kapsamlı olarak çalışılmıştır. Tutuklama kapasitesinde yüzey aktif madde konsantrasyonunun olduğu kadar karıştırılma oranlarının da etkisi olduğu görülmüştür.

Bu sistemlerden aktif madde salımı da gerçekleştirilmiştir. Örnek verilecek olursa tümörlü hücrelerin ya da iltihaplı dokuların pH'ı normal dokularinkine göre daha düşüktür. Bundan dolayı birçok araştırmacı grup ilaç taşıma sistemlerinde pH duyarlı liposom çalışmaktadır [65].

Tutuklama kabiliyeti dışında katanyonik sistemler biyolojik hücre membran modellemede [97][98][99], nanopartikül sentezinde ve dünyada az bulunur metal iyonları ekstraksiyonunda şablon olarak [100][101][102][103][104][105][106][107] ve gen iletim sistemlerinde [108] kullanılır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, ilk kısımda kendiliğinden bir araya gelerek nano/mikro yapılar oluşturan moleküllere karar verilmiştir. Nano/mikro yapılar oluşturulurken karşılaşılan en büyük problemlerden biri her molekülün kolay bulunmaması, moleküllerin ticari olarak pahalı olmasıdır. Ayrıca kendi kendine birleşme yönteminde prosese dışarıdan enerji verilmesi gerekliliği maliyet açısından ve sitemin basitleştirilmesi açısından önemlidir. Bundan dolayı özellikle moleküllerin ticari olarak kolay bulunabilir ya da kolay sentezlenebilir olmasına ve hazırlama koşullarının basitleştirilmesine dikkat edilmiştir. İkinci kısımda ise belirlenen anyonik ve katyonik moleküllerin katanyonik karışımları hazırlanmış, belirli zaman aralıklarında karakterizasyonları yapılmış ve oluşturdukları yapılar incelenmiştir. Yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları en az 3 kere tekrarlanmıştır.

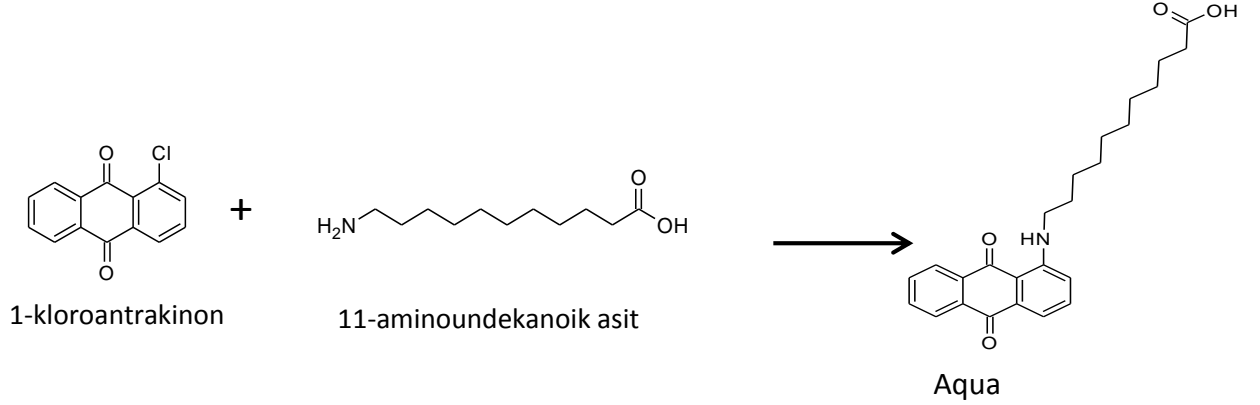
3.1. Kimyasal Maddeler

Yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan 1-kloroantrakinon (%98), 11-aminoundekanoik asit (%97), Litokolik asit (%97, titrasyon), Ambersep® 900 hidroksit form kuvvetli bazik iyon değiştirici ve etanolamin (%99) maddeleri Aldrich'den, N-setil-N,N,N-trimetil amonyum bromür Merck'ten temin edilmiş olup, Aqua ve HTAB molekülü ise araştırma grubumuzda sentezlenen bir moleküldür. Alınan hiç bir kimyasal madde herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

3.2. Aqua Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu

$C_{25}H_{29}NO_4$ kapalı formülüne sahip Aqua molekülü laboratuvar ortamında özel olarak sentezlenen bir molekül olup, tez kapsamında anyonik molekül olarak kullanılmıştır. Şekil 3.1.'de belirtildiği gibi sentezinde 11-aminoundekanoik asit ve 1-kloroantrakinon moleküllerinin heterojen karışımı belli koşullarda reaksiyona sokulmuştur. Tepkimenin sonlandırılmasının ardından oda sıcaklığına gelmiş olan reaksiyon karışımına, karışımın hacmine göre aşırı miktarda saf su eklenmiş ve daha sonra 6N'lik HCl çözeltisi ile pH 1'e getirilerek ürünü de bulunduran karışımın çöktürülmesi sağlanmıştır. Çöktürülen bu katı ise minimum miktardaki kloroform içerisinde çözüldükten sonra hekzan eklenerek tekrar çöktürülmüş ve bu işlem birkaç kere tekrarlanmıştır. Bu basamakta reaksiyona girmeyen 1-kloroantrakinonun ortamdaki ayrılması sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen kırmızı

renkli katı ise tekrar kloroform içerisinde çözülmüş ve birkaç defa 6N HCl ile daha sonra da birkaç defa saf su ile ekstrakte edilmiştir. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi kloroformun döner buharlaştırıcıda uçurulmasıyla saf haldeki ürün elde edilmiştir. Ürünün saf olarak elde edildiği H-NMR, C-NMR ve LC-MS analizleriyle belirlenmiştir (Ek 1) [62].



Şekil 3. 1. Aqua maddesinin sentez reaksiyonu

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δH 8,2 (2H, d, antrakinon halkasının 5 ve 8 konumları), 7,6 (2H, m, antrakinon halkasının 6 ve 7 konumları), 7,4 (2H, m, antrakinon halkasının 3 ve 4 konumları), 6,9 (1H, d, NHCCH), 3,3 (2H, d, NHCH₂), 2,3 (2H, t, COOHCH₂), 1,7 (2H, m, COOHCH₂CH₂), 1,5 (2H, m, NHCH₂CH₂), 1,2 (12H, s, CH₂)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 24,6 (COOHCH₂CH₂), 27-29 (NHCH₂CH₂CH₂), 29,7 (COOHCH₂CH₂CH₂), 30-32 (CH₂), 34 (COOHCH₂), 43 (NHCH₂), 116-138 (antrakinon halkası), 179 (COOH)

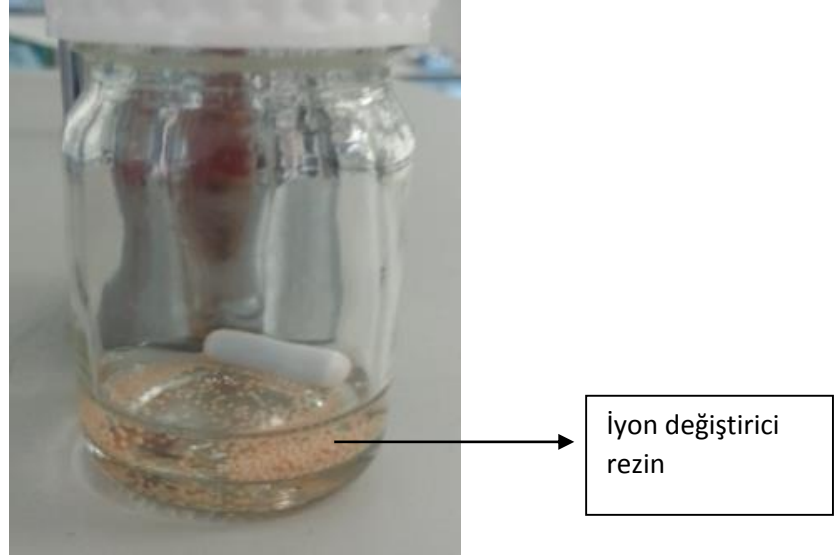
LC-MS: ESI(+) m/z: 408,9 (M+H, 100%)



Şekil 3.2. Sentezlenmiş Aqua molekülü

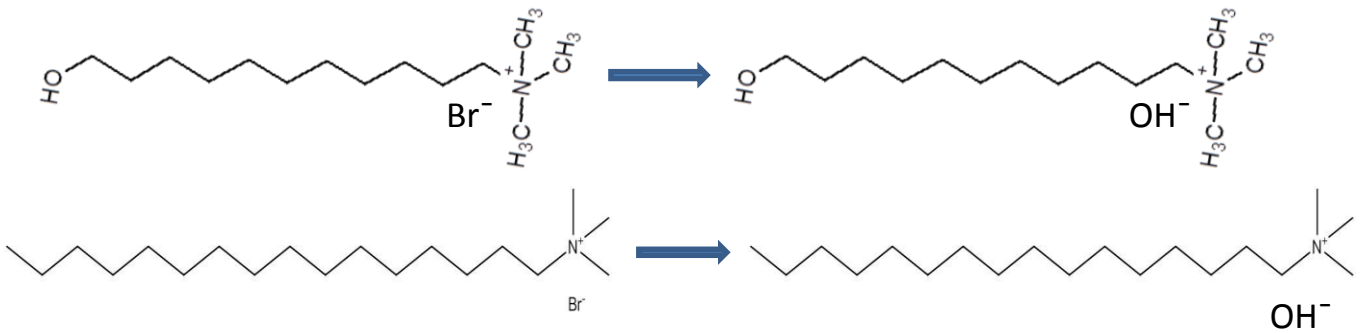
3.3. CTAOH ve HTAOH Moleküllerinin Elde Edilmesi

Katanyonik karışımlar hazırlanırken katyonik molekül olarak ticari yolla temin edilen CTAB ve grubumuzda önceden sentezlenmiş olan HTAB yüzey aktif moleküllerinin brom iyonun hidroksil iyonu ile yer değiştirilmiş türevleri kullanılmıştır.



Şekil 3.3 İyon değiştirmek için hazırlanan sistem

İyon değişimi için kesikli sistem uygulanmıştır. Her 100 ml çözelti için 5 gram güçlü anyonik iyon değiştirici rezin çözeltiye eklenmek üzere, istenilen mol oranlarında su içerisinde hazırlanan CTAB ve HTAB çözeltilerine yeterli miktarda rezin ilave edilmiş ve 1 saat boyunca 50°C de manyetik karıştırıcıyla yavaşça karıştırılarak brom iyonunun hidroksil iyonu ile yer değiştirmesi sağlanmıştır [109]. H⁺ ve OH⁻ iyonları suyla kolaylıkla birleştiğinden, çözeltide tuz oluşumunun ve böylelikle elektrostatik perdelemenin önüne geçilmiş olunur [110]. HTAOH ve CTAOH çözeltileri her seferinde günlük olarak hazırlanmış, katanyonik karışımlar hazırlanırken 24 saatini doldurmuş CTAOH ve HTAOH çözeltileri kullanılmamıştır.



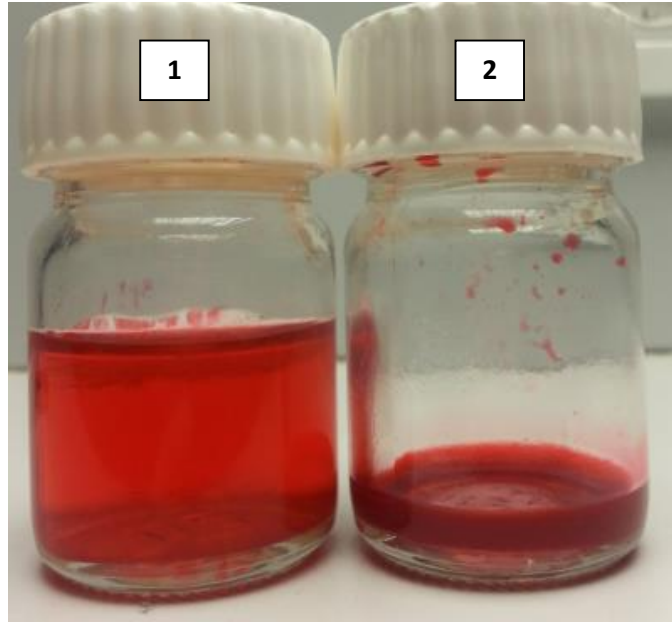
Şekil 3.4. Br⁻ iyonunun OH⁻ iyonu ile yer değiştirmesi (a) CTAB için ve (b) HTAB için

3.4. Katanyonik Kümeleşmelerin Oluşturulması

3.4.1. Aqua Molekülü ile Katanyonik Kümeleşmelerin Oluşturulması

Katanyonik yapıların oluşturulması için anyonik Aqua molekülü ile katyonik CTAOH ve HTAOH molekülleri karıştırılmıştır. Aqua molekülünün etanolamin (Ea) varlığında pH 9 da kendiliğinden yapılar oluşturduğu bilindiğinden katyonik moleküllerle karıştırılması işleminde karıştırılma sırasına önem verilmiştir. Aqua molekülünün katyonik molekülle etkileşiminin sağlanması için önce Aqua molekülü CTAOH ve HTAOH ile karıştırılmış en son etanolamin eklenmiştir. Oluşan yapılardaki farklılığı gözlemleyebilmek için çözeltilere en son HTAOH ve CTAOH eklenmesi ve en son Aqua molekülü eklenmesi denemeleri de yapılmıştır.

Farklı mol oranlarının oluşan yapılara etkisini incelemek için Aqua molekülü çözeltilerde kütlece %1 olacak şekilde ve molce Aqua molekülünce zengin olmak üzere ayrı ayrı farklı mol oranlarında HTAOH ve CTAOH ile katanyonik karışımlar hazırlanmış ve bu karışımların karakterizasyonları yapılmıştır. Aynı şekilde Şekil 3.5.'te verildiği gibi farklı derişimlerde de karışımlar hazırlanmıştır. En asimetrik ve düzenli yapıların hangi derişimde ve mol oranında olduğu incelenmiştir.

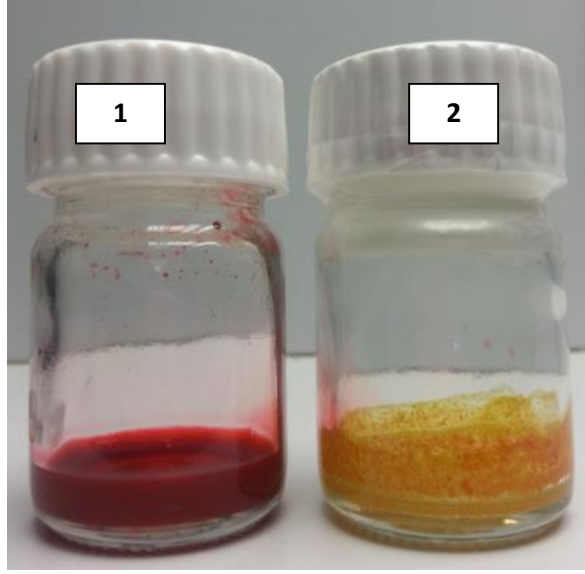


Şekil 3.5. (1) Seyreltik Aqua çözeltilisi (2) Derişik Aqua çözeltilisi

3.4.2. Aqualı Katanyonik Karışımların İndirgenmesi

Katanyonik karışımların kimyasal olarak indirgenebilmeleri için, Aqua'ya göre molce 10 kat NaBH_4 , azot ortamında, karışıma eklenmiş ve karışımın ağzı kapalı bir şekilde

muhafaza edilmesi sağlanmıştır. İndirgenmenin ve morfolojik değişimin tamamlanabilmesi için sodyum bor hidrür (NaBH_4) ile muameleden sonra örnek iki saat bekletilmiştir. Şekil 3.6.'da normal örneğin ve indirgenmiş örneğin fiziksel görünüşleri verilmiştir. İletkenlik ve XRD analizlerinin yapılabilmesi için geri yükseltgenme olmadan örneklerin hazırlanması gerekmektedir. Örnekler kalın cama damlatıldıktan sonra, örneklerin, iletkenlik ölçümü için vakum etüvde iki gün; XRD analizi için azot ortamında kurutulması sağlanmış ve ölçüme kadar vakum ortamında muhafaza edilmişlerdir.

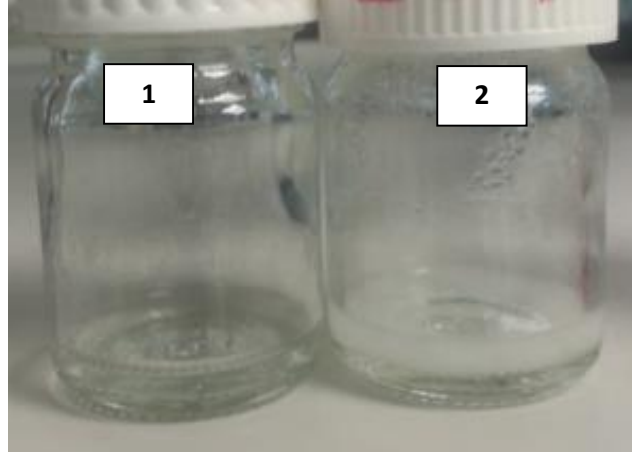


Şekil 3.6. (1) Normal Aqua:HTAOH çözeltisi (2) İndirgenmiş Aqua:HTAOH çözeltisi

3.4.3. LCA Molekülü ile Katanyonik Kümeleşmelerin Oluşturulması

LCA'nın tek başına nano/mikro boyutlu yapılar yaptığı bilinmektedir. Tezin kapsamında ise anyonik bir molekül olan LCA ile Şekil 3.7.'de verildiği gibi katyonik CTAOH ve HTAOH moleküllerinin karışımları hazırlanmış ve ne tür yapılar oluşturduğuna bakılmıştır.

Karışımın toplam konsantrasyonu 20 mM olacak şekilde molce 1:1 oranında katanyonik karışımlar hazırlanmıştır. LCA tek başına suda çözünmemektedir ve ortamın bazik olması gerekmektedir. Bu bazikliği ortama eklediğimiz CTAOH veya HTAOH sağlamaktadır. Karışım işlemi gerçekleştirildikten sonra tamamen çözünmeyi sağlamak için karışım ilk başta 30°C de yaklaşık bir saat tutulduktan sonra 15 dakika vortekslenmiştir. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında bekletilmiştir.



Şekil 3.7. (1) LCA:CTAOH, (2) LCA:HTAOH karışımı

3.5. Kümeleşmelerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasında, elde edilen kümeleşmelerin şekil ve boyut analizleri, optik mikroskop, AFM, SEM, XRD ve statik ve dinamik ışık saçılımı (SLS ve DLS) yöntemleriyle yapılmıştır. Bu yöntemlerden AFM ve SEM ile kuru örnekler, SLS ve DLS ile çözelti halindeki yapılar ve optik mikroskop ile de hem sıvı hem de katı haldeki örnekler analiz edilebilmektedir. Her ölçümde farklı tekniklerin ve karışımların farklı hallerdeki örneklerinin kullanılmasından dolayı her karakterizasyon için ölçüm alınırken örneklerin derişimleri farklı olmaktadır. Kullanılan her bir teknik, kümeleşmelerin morfolojik özelliklerine dair farklı bilgiler sunmaktadır. Optik mikroskop kümeleşmelerin iki boyutlu geometrileri ve makroskopik ölçekte katı yüzey üzerinde ya da çözelti içerisindeki dizilim ve topaklaşma eğilimleri hakkında fikir sahibi olunmasını sağlamaktadır. SLS ve DLS yöntemiyle çözelti halindeki örneklerle çalışılabilmesinin yanı sıra, çözelti içerisindeki çok daha küçük boyutlu yapıların da şekil ve boyut analizini gerçekleştirebilmektedir. Ayrıca bu tekniklerle çözelti içerisindeki tüm yapılar birlikte değerlendirildiğinden, boyut dağılımı ve ortalama boyut özellikleri de elde edilebilmektedir. AFM ve SEM analizleri ise üç boyutlu geometrinin yanında, yüzey morfolojisinin de detaylı olarak görüntülenebilmesini sağlamaktadır. Böylelikle oluşturulan kümeleşmelerin hem oluşum mekanizmalarının belirlenebilmesi hem de belirli uygulamalarda kullanımları hakkında bilgi vermiş olmaktadır.

Optik mikroskop görüntüyü büyötmek için kullanılan lenslerden oluşan ve görünür ışıkla çalışan bir cihazdır. Genel olarak mikroskop, mekanik ve optik bölüm olmak üzere iki ana kısma ayrılır. Mekanik kısım, mikroskopta ana gövdeyi oluşturarak optik bölüm elemanlarını taşır. Bu bölümde gövde, mikroskop ayağı, obje tablası,

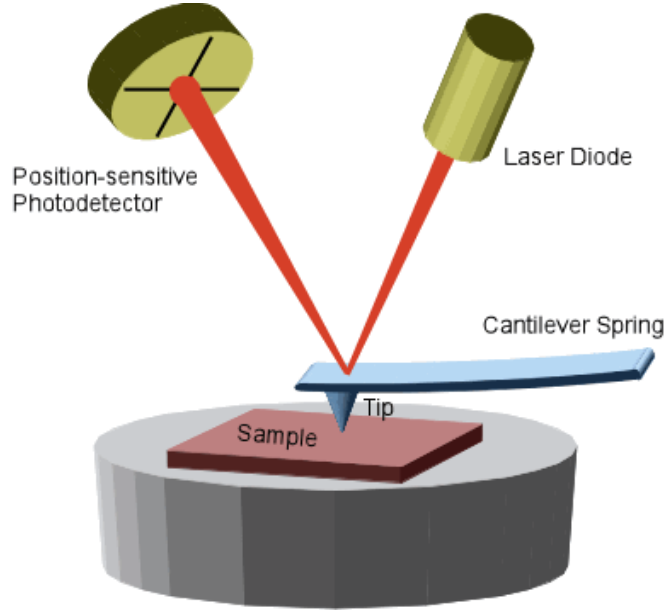
şaryo, makro ve mikro vida düzeneği yer almaktadır. Optik kısım ise oküler, objektif, kondansör ve ışık kaynağından oluşmaktadır. Görüntünün oluşması optik bölüm tarafından gerçekleştirilir. Optik bölüm içerisinde en önemli kısım objektiftir. Objektif, analizlenecek örneği büyültme gücü oranında büyüterek ara görüntüyü oluşturur. Bir mikroskopun toplam büyütme gücü, objektifin büyültme gücü ile okülerin büyültme gücü çarpımı kadardır. Mikroskoplarda görüntü kalitesi temel olarak objektif tarafından belirlenmektedir. Oküler ise objektif tarafından oluşturulan ara görüntüyü kendi büyültme oranı kadar büyülterek göze ulaştırır. Mikroskopta kullanılacak oküler, kullanılan objektifin türüne uyacak şekilde seçilmelidir. Optik sistemde ışık kaynağından gelen ışığı preparat üzerine homojen olarak dağıtan kısım kondansördür ve yapısına göre değişik aydınlatma yöntemlerinin uygulanmasına olanak verir [111].

Tez çalışması kapsamında Leica DMI 4000B cihazı kullanılmış ve ölçümler, daha yüksek büyütme oranı sağlanabilmesi için, immersiyon yağı kullanılarak 100X yağ objektifi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanmış olan dispersiyon halindeki sıvı örnekler mikroskop lamı üzerine damlatılarak görüntü alınmıştır.

AFM 1980'lerde üretilen, taramalı prob mikroskopları serisine ait bir cihazdır. Nanometre ölçekli yapıların analizinde kullanılan ve yüzey topografyasını taramakta kullanılan bir tekniktir. AFM'de örnekler, bir yayla sisteme bağlı olan konsolun (cantilever) ucunda bulunan ve "tip" adı verilen nanometre boyutundaki proplar kullanılarak yapılmaktadır. Yüzey görüntüsünün oluşturulması için kantileverin ucundaki tip örnek yüzeyine yaklaştırılır ve yüzeyi taramaya başlar. Yüzey taranırken, tip ve yüzey arasındaki etkileşim kuvveti, konsolun sapsmasına neden olmaktadır. Yayın ucunda salınan konsolun, yüzey özelliklerine göre sapma göstermesi, üzerine yollanan lazerin de sapma yönünü değiştirmektedir. Konsol üzerinden sapan lazer, ışık detektöründe toplanmakta ve elde edilen bu bilgiler yüzeyin görüntüsüne dönüştürülmektedir. Genellikle örnek x, y, ve z eksenlerinde hareket edebilen bir piezoelektrik boru üzerine yerleştirilmektedir. Z eksenindeki hareket kuvvetin sabit tutulmasını sağlarken x ve y eksenlerindeki hareketle iki boyutlu yüzeyin tamamının taranması sağlanmaktadır. Bu prosesin sonunda ise yüzeyin üç boyutlu topografik görüntüsü elde edilir.

AFM ile ölçüm alımında iki farklı modda çalışılabilmektedir. Kontakt modda tip ile örnek arasındaki mesafe oldukça kısadır ve örnek ile tip arasında şiddetli itme ve

çekme kuvvetleri mevcuttur. Kontakt olmayan moda ise, tip ile örnek arasındaki mesafe daha fazladır ve kuvvet daha düşük değerlerdedir. Kontakt olmayan mod, yüzeyin zarar görmemesi gerektiği durumlarda tercih edilmektedir [112].



Şekil 3.8. AFM ile örnek yüzeyi taranmasının şematik görüntüsü

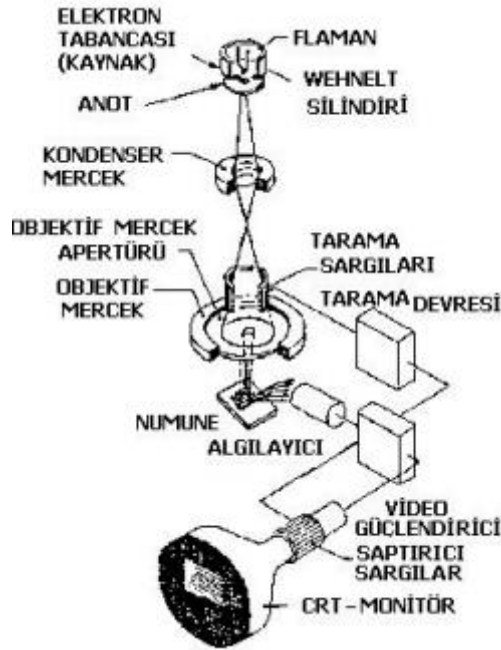
Tez çalışması kapsamındaki AFM ölçümleri (PSIA Corporation, XE-100E) dinamik moda, ACTA 10M tipi silikon kantileverlar kullanılarak 0,4-0,3 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sıvı haldeki örnekler cam yüzey üzerine damlatılıp hava ortamında kurutulduktan sonra AFM analizleri yapılmıştır. Ölçüm için örnekler iki şekilde hazırlanmıştır. İlki hazırlanan sıvı haldeki örneklerin cam yüzey üzerine damlatılıp hava ortamında kurutulmasıdır. İkincisi ise örnekteki suyun kururken yapıyı bozmasını engellemek için, cam yüzey üzerine damlatılan örneğin sıvı haldeyken birkaç gün -80°C de liyofilize edilmesidir.

SEM en yaygın olarak kullanılan elektron mikroskoplarından biridir. SEM'de numune mikro yapısı, numune yüzeyi taranarak incelenir. SEM görüntülerinin en önemli özelliği numunedeki mikro yapısal oluşumların 3 boyutlu olarak görüntülenebilmesidir. Elde edilen 3 boyutlu görünümün arkasında yatan etken nokta SEM'de netlik derinliğinin çok yüksek olmasıdır.

SEM bir elektron tabancası ve elektromanyet lenslerden ve aparturlardan oluşur. Elektron tabancası, numune yüzeyinin aydınlatılmasını sağlayan yüksek enerjili elektron demetini oluşturur. Harekete geçirilen elektronların enerjisi, oluşan ışımının dalga boyu, ayırım gücünü direkt etkilediği için elektron demetinin

oluşturulmasında kullanılan hızlandırma voltajı elde edilen ayırım gücünü belirler. Elektron tabancasının genel yapısı üç kısımdan oluşur. Bunlar; katot, Wehnelt elektrodu ve anottur. Katot yüzeyinde oluşturulan elektronlar uygulanan elektrik alan ile anota doğru hızlandırılırlar. Wehnelt elektrodu anot ile katot arasında yerleştirilmiştir ve katoda göre birkaç yüz voltluk daha negatif voltaj uygulanması ile elektron demetinin katotta oluşabilecek voltaj oynamaları sonucunda dengesizleşmesini düzenlenler. SEM'de görüntünün oluşturulması için iki tip elektron tabancası kullanılır. Bunlar termiyonik emisyon tabancası ve alan emisyon tabancasıdır.

SEM'de elektron ışın demeti, arka arkaya sıralı bir dizi elektromanyetik lensten geçer. Bu lensler kondenser lensleri ve objektif lensidir. SEM'deki lenslerin kullanım amacı görüntüyü oluşturmak değil, elektron ışın demetini odaklamaktır. İki kondenser lens, elektron demetinin kesit alanını düşürürken, objektif lensi ise ışın demetini numune yüzeyine nanometre boyutunda bir hüzme olarak düşürülmesini sağlar. SEM'de objektif lensi ışın demetinin kesit alanını küçültür. Termiyonik elektron tabancası kullanıldığında, objektif lensi ışın demetini x10.000 kere küçültürken, alan emisyon tabancası (FEG) kullanıldığında objektif lensi ışın demetini X10-100 kere küçültür.



Şekil 3.9. SEM'in şematik yapısı

SEM'de görüntünün oluşturulması için objektif lenste kesit alanı küçültülen elektron demeti kullanılarak numune yüzeyi çizgiler boyunca X ve Y koordinatları boyunca taranır. Her bir tarama alanına «Raster» adı verilir. Elektron demetinin tarama yapması elektrik alan oluşturan bobinler tarafından gerçekleştirilir (scan coils). Tarayıcı bobinler iki çifttir ve elektron demetini optik eksenden bükerek X-Y boyunca noktasal tarama oluşturulmasını sağlarlar. Taramayı sağlayan bobinler yardımıyla elektron demeti numune yüzeyinde oluşturulan sinyaller bir dedektör tarafından toplanır ve bir amplifikatör ile sinyal şiddeti artırılır. Daha sonra oluşturulan elektron sinyalleri nokta nokta bir araya getirilerek katot ışını tüpü veya likit kristal ekranda görüntüye dönüştürülür [113].

Tez çalışması kapsamında, FEI-Quanta 200 FEG model sem kullanılmıştır. SEM örnekleri hazırlanırken örnekteki suyun kururken yapıyı bozmasını engellemek için, cam yüzey üzerine damlatılan örnek sıvı haldeyken vakum etüve koyulmuş ve birkaç gün -80°C de liyofilize edilmiştir. Liyofilize edilmiş örneklerin SEM'i alınmıştır. Ölçümden önce örneklerin nem kapmasını engellemek için örnekler vakum ortamında muhafaza edilmişlerdir.

Işık saçılımı yönteminde (LS) bir malzeme üzerine yollanan ışık ile o malzeme arasında gerçekleşebilecek 4 farklı etkileşim türü mevcuttur. Bunlar;

- Işığın malzemenin içinden geçmesi (transmission),
- Işığın malzemenin üzerinden yansımaları (reflection),
- Işığın malzeme içine alınması (absorption)
- Işığın malzeme üzerinde saçılması (scattering), olarak sıralanabilir.

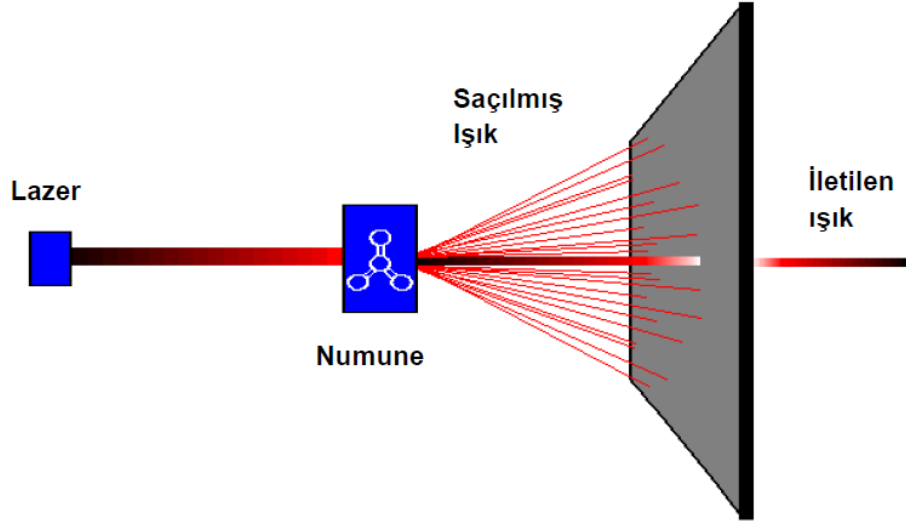
Işığın malzemenin üzerinden saçılması durumunda, saçılan ışık miktarı ve şiddeti, malzemenin boyut ve şekil özellikleriyle ilgili bilgi verebilmektedir.

Işık saçılımı yöntemi, “Dinamik Işık Saçılımı” ve “Statik Işık Saçılımı” yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Dinamik Işık saçılımı partikül boyutu belirlemede sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biridir. Bir çözelti içerisinde Brownian hareketi yapan partiküllerin üzerine yollanan monokromatik (tek renkli) ışığın, partiküle çarptığında dalgaboyunun değişimiyle, o partikülün boyutu hakkında bilgi edinilebilmektedir. Saçılan ışığın şiddeti ölçülerek

difüzyon katsayısı değerine ulaşılabilmekte ve çeşitli korelasyonlar kullanılarak yarıçap değeri elde edilebilmektedir.

$$I(\omega) = A_1 D q^2 / [(\omega - \omega_0)^2 + (D q^2)^2] \quad (3.1)$$



Şekil 3.10. Numune üzerinden ışık saçılımının şematik gösterimi.

(3.1) nolu eşitlikte, gönderilen ışığın frekansına (ω) bağlı olarak difüzyon katsayısının (D) değişimi görülmektedir. Verilen eşitlikte A_1 bir sabit ve q ise saçılma vektörünün büyüklüğüdür.

$$q = 4 \pi n_0 \sin(\theta/2) / \lambda \quad (3.2)$$

Saçılma vektörünün büyüklüğü (3.2) nolu eşitlikle tanımlanabilmektedir. Bu eşitlikte geçen n_0 ortamın kırılma indeksi, θ saçılma açısı ve λ örnek üzerine yollanan ışığın dalga boyudur.

$$R_h = k_B T / 6 \pi \eta D \quad (3.3)$$

(3.3) nolu Stokes-Einstein eşitliğinde geçen R_h değeri, çözelti içinde bulunan partiküllerin hidrodinamik yarıçap değerine karşılık gelmektedir [114]. Bir partikülün hidrodinamik yarıçapı, küresel olarak kabul edilen ve incelenen partikülle aynı hızda difüzlenen bir kürenin yarıçapı değeridir. Bu eşitlikte k_B Boltzman sabiti, D difüzyon katsayısı, T mutlak sıcaklık ve η ise çözücünün viskozitesidir.

Statik ışık saçılımı yöntemi, partiküllerin boyut analizinin yanında şekilleri hakkında da bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntemde ölçülen saçılma şiddeti partikülün molekül ağırlığı ve partiküller arası çekim kuvvetleri de hesaplanabilmektedir.

$$\frac{Hc}{R(\theta, c)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{r_g^2 K^2}{3} \right] + 2A_2C \quad (3.4)$$

Eşitlik (3.4)'te statik ışık saçılımı yönteminde kullanılan formülün en basit hali verilmektedir. Eşitlikte geçen H optik bir sabittir. Çözelti üzerine farklı açılarda ışık yollanmasıyla elde edilen saçılım bilgisi Eşitlik (3.4) te kullanılarak, molekül ağırlığı (Mw), dönme yarıçapı (radius of gyration) ve ikincil virial katsayısı (A2) hesaplanabilmektedir.

Bu eşitlikte k_B Boltzman sabiti, D difüzyon katsayısı, T mutlak sıcaklık ve η ise çözücünün viskozitesidir. Farklı matematiksel formüller ile ifade edilen Zimm, Berry ve Guinier yöntemlerinden biri ile, moleküler ağırlık, jirasyon yarıçapı ve ikinci virial katsayı hesaplanır.

Yukarıdaki denklemler ve yöntemler yardımıyla belirlenen jirasyon yarıçapı kullanılarak form faktör (P_z) hesaplanabilir ve form faktör ise partikülün şeklini tahmin etmekte kullanılmaktadır.

Statik ışık saçılımı ölçümleri 632,8 nm dalgaboyuna sahip lazer kullanılan CGS-3 (Malvern, UK) cihazı kullanılarak, 30-150° arasındaki açılarda 10°'lik açı artışlarıyla gerçekleştirilmiştir. Dinamik ve statik ışık saçılımı ölçümlerine başlanmadan en az bir saat önce cihaz açılarak ışık yoğunluğunun istenilen düzeye gelmesi sağlanmıştır. Işık saçılımı ölçümlerinde çözelti içerisinde ortamdaki gelen toz bulunması yapılan ölçümü etkilemektedir. Bu nedenle hazırlanan çözeltiler içerisinde toz olmamasına özen gösterilmiştir. Aqualı örneklerin rengi koyu kırmızı olduğundan dolayı ölçüm için örnekler 100 kat seyreltilmiştir. Seyreltilirken pH'nın aynı kalmasına özen gösterilmiştir. Oluşan yapıların zamanla değişimlerini gözlemleyebilmek için LS ölçümleri 15 gün boyunca yapılmıştır.

Elde edilen kümeleşmelerin şekil ve boyut analizlerinin tamamlanmasının ardından kümeleşme içerisindeki moleküller arası etkileşimler, moleküllerin kimyasal yapısı, toplam yük dağılımı hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilmesi için FT-IR; moleküler dizilim hakkında tahminler elde edilebilmesi için XRD ve yüzey yüklerinin belirlenebilmesi için zeta potansiyel cihazlarından yararlanılmıştır.

XRD yöntemi yapısı bilinmeyen kristalik malzemelerin yapısının belirlenebilmesi için oldukça etkili bir analitik yöntemdir. Malzemelerin içindeki düzlemler arası boşlukların tayin edilmesi için monokromatik X ışınlarından yararlanılır ve atomik

düzlemler arasındaki aralıkla kırınım açısı arasında ilişki vasıtasıyla kristalik dizilimler belirlenebilir. Bu şekilde bir XRD deseni oluşturulabilmesi için kristalik malzeme, kırınimleri yapıcı olarak birbirine eklenebilen ve bu şekilde piklerin elde edilmesine olanak sağlayan, tekrar eden eş alt birimlerden oluşmalıdır. Çoğu malzemede birden fazla atomik düzlem bulunmaktadır ve bu nedenle XRD deseninde çok sayıda pik gözlenmektedir. XRD ölçümleri $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406$) ışınması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinden önce indirgenmemiş örnekler cam yüzey üzerinde kurumaya bırakılırken, indirgenmiş örnekler azot ortamında kurutulmuştur. d-uzaklığı değerleri

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.5)$$

formülü ile ifade edilen Bragg yasası kullanılarak hesaplanmıştır. Burada n bir tamsayı (1), λ , X-ışınlarının dalgaboyu ve θ ise kırınım açısıdır.

Örnekler kalın cama yoğun bir şekilde damlatılarak kurutulmuştur. Analiz için örnekler camdan kazınmış ve toz örneğin FT-IR (Nicolet 6700 Thermo Scientific) analizleri de yapılmıştır.

Zeta-potansiyel ölçümleri anot ve katot arasında bir elektriksel gerilim uygulanmasına bağlı olarak, çözelti içerisindeki partiküllerin yüzey yüklerine göre anot ya da katoda doğru hareket etmeleri ve bu hareket hızlarının (elektroforetik mobilite) tayin edilmesi esasına dayanmaktadır. Sulu katanyonik karışımların zeta potansiyeli ölçümleri Zeta Meter System 3,0 (Zeta Meter Inc.) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz tarafından elektroforetik mobilite değerleri ölçülmekte ve Smoluchowski yaklaşımı kullanılarak zeta potansiyeli değerleri hesaplanmaktadır. Bu yaklaşıma göre elektroforetik mobilite, zeta potansiyel ile şu şekilde ilişkilendirilmektedir [115]:

$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta \quad (3.6)$$

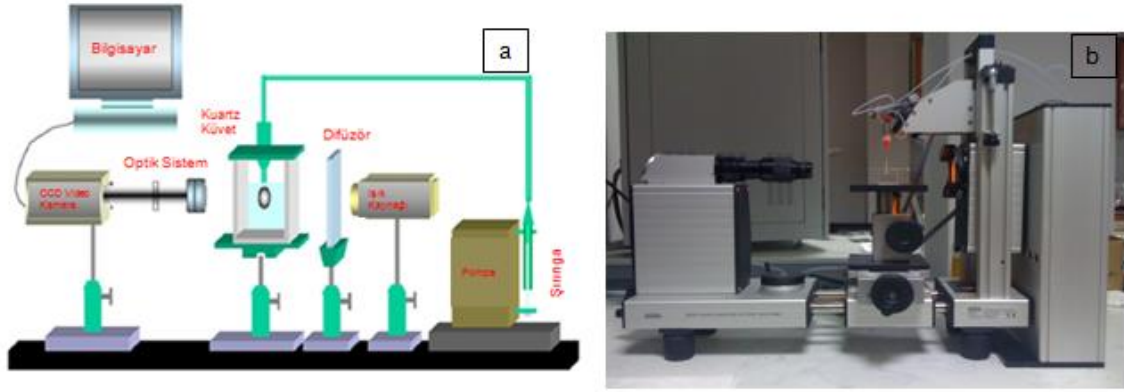
Bu eşitlikte μ partikülün ölçülen elektroforetik mobilitesi, ζ zeta potansiyel değeri, ϵ_r elektrolit çözeltisinin bağıl elektriksel geçirgenliği, ϵ_0 vakumun elektriksel geçirgenliği ve η de elektrolit çözeltisinin viskozitesidir.

Ölçümler için kaynaştırılmış kvartz ve teflondan üretilen GT-2 tipi hücre, molibden anot ve platin katot kullanılmıştır. Hem cihaz tarafından ölçüm yapılabilecek uygun derişime ulaşabilmek hem de yapıların varlıklarını sürdürbilmelerini sağlamak için,

Aqua içeren katanyonik karışımlar saf su ile 11 kat seyreltilerek, LCA içeren katanyonik karışımlar ise NaOH ile seyreltilerek ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her örnekte en az 20 partikül için zeta potansiyel değeri ölçülerek bu değerlerin aritmetik ortalaması yüzey yük yoğunluğu hesaplamalarında kullanılmıştır.

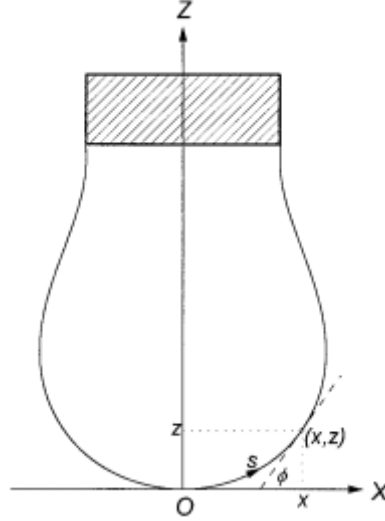
3.6 Aqua ve Aqua:HTAOH Katanyonik Karışımının Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Oluşturulan katanyonik karışımların yüzey gerilimi ölçümleri pendant drop (askıda damla) (Kruss DSA 10-MK2) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Yüzey gerilimi deneyleri için oluşturulan deney sisteminin (a) şematik gösterimi, (b) Askıda damla cihazı

Pendant drop cihazı ölçümün gerçekleştirildiği hazne, aydınlatma ve görüntüleme sistemi ve askıdaki damlanın profilinden ara yüzey gerilimini hesaplamakta ve elde edilen verileri kaydetmekte kullanılan bilgisayar sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Pendant drop yöntemi yüzey gerilimi ölçmekte oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem askıdaki bir damlanın profilinin oluşturulmasına dayanır. Askıdaki damlanın şekli yerçekimi ve yüzey kuvvetleri arasındaki denge tarafından belirlenmektedir [116].



Şekil 3.12. Askıda damla profilinin geometrisi ve hesaplamada kullanılan simgeler

Oluşturulan damlanın profili kullanılarak yüzey gerilimi, Young–Laplace denkleminde dayanarak askıda damla için geliştirilen Eşitlik 3.7’den hesaplanmaktadır.

$$\frac{2}{r_{Apex}} - \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] = \left[\frac{\Delta\rho g}{\gamma} \right] z \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7’de γ yüzey gerilimini, $\Delta\rho$ ölçüm alınan ara yüzeyler arasındaki yoğunluk farkını, z oluşturulan damlanın yüksekliğini gösterirken r_{Apex} z’nin sıfır olduğu durumdaki yarıçap; r_1 ve r_2 ise damla yüzeyindeki eğimlilik yarıçaplarını göstermektedir [117].

İstenilen derişimlerdeki katanyonik karışımlar hazırlanırken ultra saf su (18.3 mΩ.cm) kullanılmıştır. Her ölçümden önce şırınga ve bağlantıları saf su geçirilerek temizlenmiştir. Benzer şekilde ölçümde damla oluşturmak için kullanılan, şırınga ucuna takılan özel iğneler her ölçümden önce etanol ve saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve iğnelerin içinde ve yüzeyinde ölçümü etkileyebilecek herhangi bir kirlilik bulunması engellenmiştir. Ölçümlere geçilmeden önce cihazın büyütme faktörü, parlaklık vb. parametreleri saf su ile ölçüm alınarak ayarlanmış böylelikle cihaz kalibre edilmiştir. Bu işlemlerden sonra iğnenin ucunda uygun hacimdeki damla oluşturulmuş ve yüzey gerilimi denge değerine ulaşana kadar düzenli aralıklarla alınan veriler kaydedilmiştir.

3.7. Aqualı Katanyonik Karışımların İletkenlik Ölçümü

Önceden hazırlanmış kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH, Aqua:CTAOH ve bu örneklerin indirgenmiş olanları da dahil olmak üzere toplamda dört tane örneğin iletkenlik ölçümü yapılmıştır. İletkenlik dört nokta (four probe) tekniğiyle ölçülmüştür. En çok kullanılan yöntemlerden biri olan dört nokta tekniğine göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içindeki iki uç arasında gerilim farkı bulunur. Böylece iletkenlik veya elektriksel direnç ölçülmüş olur.

İletkenlik ölçümü yapılacak örneklerin en az 0.02 gram katı madde içermesine dikkat edilmiştir. Damlanın cam üzerinde çok yayılmasını engellemek için kalın cama teflon bant sarılmıştır. Ölçüm için örnekler teflon bantla sarılmış kalın camlara damlatılmış ve vakum etüvde 2 gün bekletilmiştir. Örneklerin iyi muhafaza edilmesi ve indirgenmiş olan örneklerin tekrar yükseltgenmemesi için örnekler vakum altındaki desikatöre konulmuştur. İletkenlik ölçümü için örneklerin pellet halinde olması gerektiğinden, teflon banttan kazılan kuru örnekler daha sonra pellet haline getirilmiştir.

3.8. Aqualı Katanyonik Karışımların Model Molekül Tutma ve Salma Özelliklerinin İncelenmesi

Aqualı katanyonik karışımların model molekül tutma ve salma özellikleri UV-vis spektroskopisi ile belirlenmiştir.

UV-görünür spektrofotometresi ultraviole ve infrared bölgede ışığın absorbansına bağlı olarak miktar tayini yapılmasını sağlamaktadır. Bu cihaz temel olarak istenilen dalga boyu aralığını kapsayan bir ışık kaynağı, daha dar dalgaboyu aralıklarını seçmekte kullanılan bir monokromator, örneği ve çözücüyü içeren kuvetlerin yerleştirildiği hücreler, örnekten geçen ışığın şiddetini ölçmekte kullanılan dedektör ve yapılan ölçümü göstermekte kullanılan bir ekrandan oluşmaktadır [118]. Bu yöntemde ölçümü yapılacak olan çözeltinin çözücüsü referans olarak kullanılmaktadır ve yöntem temelde örnek olarak kullanılan çözelti ve çözücüsü tarafından geçirilen ışık şiddetlerinin ölçülmesine dayanmaktadır. Örnek tarafından geçirilen ışığın şiddetinin (I) referans tarafından geçirilen ışığın şiddetine (I_0) oranı

transmitans olarak adlandırılmaktadır. Transmitans değerinden yola çıkılarak absorbans değerleri hesaplanabilmektedir.

$$A = -\log(T) \quad (3.8)$$

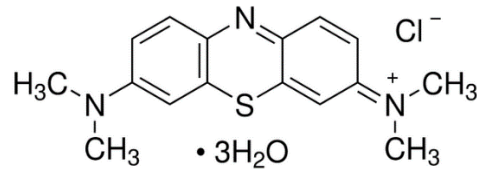
Absorbans ışığın geçtiği yoldaki absorbe edici madde miktarına bağlıdır. Bu nedenle absorbans derişim ve ışığın geçtiği uzunluktan etkilenmektedir. Bir maddenin absorbans değeri Beer-Lambert yasası ile ifade edilmektedir.

$$A = \epsilon bc \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte ϵ molar absorptivite, b örneğin konulduğu küvetin uzunluğu ve c derişimdir. Beer-Lambert yasasından yararlanılarak absorbans değerleri ölçülerek miktar analizi yapılabilmektedir. UV-vis spektrofotometre ölçümleri 190-1100 nm dalga boyu aralığında çalışan Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis spectrophotometer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde örnekler kenar uzunluğu 1 cm olan kuartz küvetler içerisine konulmuştur.

3.9. Aqualı Katanyonik Karışımların Model Molekül Tutma ve Salma Çalışmaları

Aqualı katanyonik karışımların model molekül tutma kapasitesinin belirlenebilmesi için UV-vis yöntemi kullanılmıştır. Aqualı katanyonik karışımlarda model ilaç molekülü yerine yapısının ilaç moleküllerine benzerliğinden dolayı (Şekil 3.13) metilen mavisi (MB) tutuklanması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Metilen mavisinin moleküler yapısı

9:1 mol oranında Aqua:Ctaoh ve Aqua:Htaoh katanyonik karışımlarına belirlenen miktarda metilen mavisi eklenmiş, pH 9 da, oda sıcaklığında 24 saat etkileşmeleri sağlanmıştır. 24 saatin sonunda 5 dakika 14000 rpm de santrifüjlenen çözeltilerin üstte kalan sıvısının UV-vis analizleri yapılmıştır. 664 nm deki metilen mavisinin absorbansı ölçülerek kalibrasyon grafiğinden serbest halde kalan madde miktarına geçilmiştir (Ek 2). Tutulan metilen mavisi miktarı, serbest halde kalan metilen mavisi miktarının başlangıçta eklenen madde miktarından çıkarılmasıyla elde edilmiştir. Tutuklanma verimi Eşitlik 3.10'da tutuklanma oranı ise Eşitlik 3.11'de verilmiştir.

$$Tutuklanma\ Verimi = \frac{Tutuklanan\ MB\ miktarı\ (mg)}{Başta\ ortama\ konulan\ MB\ miktarı\ (mg)} * 100 \quad (3.10)$$

$$Tutuklanma\ Oranı = \frac{Tutuklanan\ MB\ miktarı\ (mg)}{Kullanılan\ Aqua\ molekülü\ miktarı\ (mg)} \quad (3.11)$$

Aqualı katanyonik yapılar tarafından tutulmuş olan metilen mavisinin salım özelliklerinin incelenebilmesi için yine UV-vis yönteminden yararlanılmıştır. Salım için ise 24 saatin sonunda 5 dakika 14000 rpm de santrifüjlenen karışımların üstündeki pH 9 olan sıvı alınmış yerine aynı miktarda pH 3 su eklenmiştir. 2 saatlik, 24 saatlik ve 48 saatlik salımlarına bakılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI

Günümüzde amfifilik moleküllerin kendiliğinden kümeleşerek nano/mikro boyutlu yapılar oluşturulduğu bilinmektedir. Bu amaç için çoğunlukla çözeltinin ısıtılıp soğutulması yöntemi kullanılmaktadır. Fakat dışarıdan sisteme enerji verilmesi, hem maliyeti arttırdığı hem de zaman kaybına neden olduğu için, büyük ölçekli üretimlerde istenilen bir durum değildir. Bu yönetime alternatif olarak katanyonik sistemler geliştirilmektedir. Katanyonik sistemlerde katyonik ve anyonik moleküller karıştırılır karıştırılmaz kendiliğinden miseller ya da veziküler yapılar oluştuğu bilinmektedir [7][5]. Sistemin sıcaklığı, mol oranları, konsantrasyonu ya da pH gibi parametreleri değiştirilerek katanyonik sistemlerde oluşan veziküllerin zamanla nanotüp ve benzeri yapılara dönüşmesi sağlanabilir ya da karıştırılır karıştırılmaz da bu yapılar elde edilebilir. Böylece, büyük ölçekli üretimlerde nano/mikro boyutlu nanotüp ve benzeri yapılar oluşturulurken dışardan verilen enerji ve dolayısıyla maliyet minimuma indirilmiş ve zamandan da tasarruf sağlanmış olacaktır.

Bu tez kapsamında ticari olarak bulunabilen ya da laboratuvar ortamında kolay sentezlenebilen moleküllerle katanyonik karışımlar hazırlanarak kendiliğinden kümeleşme yoluyla spontane nano/mikro boyutlu tübüler yapıların oluşturulması hedeflenmiştir. Bu yapılar çok çeşitli yollarla elde edilebilir. Burada önemli olan nanotüp ve benzeri yapıyı oluşturabilen molekülleri iyi belirleyebilmektir. Çünkü her molekül bünyesinde nanotüp oluşumunu sağlayacak özellikler taşımamaktadır. Önceden de belirtildiği gibi molekülde hidrojen bağı yapabilecek grupların bulunması, hidrofobik etkileşimi arttıracak uzun hidrokarbon zincirlerinin olması, molekülde kırılmalar oluşturabilecek ikili ya da üçlü bağların bulunması, π - π yığılma etkileşimini arttıracak aromatik grupların varlığı ve elektrostatik çekim kuvveti yaratabilecek zıt yüklü grupların bulunması bu tarz kümeleşmelerin oluşmasını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca π - π yığılma etkileşimi ve hidrojen bağı kümeleşmelere bir yönelim kazandırması açısından önemlidir. Bu yönelim kümeleşmelerin kıvrılma eğilimini ve eğimliliğini artırarak tübüler yapıların oluşmasını desteklemektedir. Aynı şekilde diğer kuvvetler de kendiliğinden kümeleşme yoluyla nanotüp oluşumunda ve oluşan tübüler yapıların dayanıklılığında etkili olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında ele alınacak anyonik moleküller, laboratuvarımızda özel olarak sentezlenen Aqua molekülü ve literatürde sıkça karşılaşılan litokolik asit molekülüdür. Aqua molekülü yapısında antrakinin ve karboksilik asit grubu

bulunan, bu sayede hem pH'a duyarlı hem redoks aktif yapıya sahip olan bir moleküldür. Aqua molekülünün kütlece %1 lik sulu çözeltisinin kendisine molce eşit etanolamin varlığında nanotüp yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Nanotüp yapısı oluşturabilmesi için bu çözelti 120°C'ye ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına soğutulmaktadır [8]. Tez kapsamında Aqua molekülü kullanılarak ve hiçbir ısıtma-soğutma prosesi olmadan katyonik bir molekülle karıştırılarak benzer yapılar oluşturulması çalışılmıştır. Katanyonik sistem kullanılarak Aqualı yapılar oluşturulurken, aynı zamanda bu yapıların Aqua nanotübündeki özellikleri de bünyesinde barındırması istenmiştir. Anyonik litokolik asit molekülü ise biyolojik sistemlere kolaylıkla uyum sağlayabilmesinden dolayı tercih edilen bir moleküldür. Litokolik asit bir safra asididir ve aynı zamanda anyonik bir yüzey aktif maddedir. Yapılarındaki hidrokarbon kısmından dolayı oldukça hidrofobiktirler ve suda çözünmezler. Bu durumda sulu çözeltilerinde farklı morfolojiler oluşturmak üzere kendiliğinden bir araya gelirler. Litokolik asidin katyonik bir molekülle katanyonik karışımında vezikülden zamanla tübüler kümeleşmelere geçişin olduğu literatürde gözlenmiştir [7]. Bu çalışma kapsamında da litokolik asidin farklı katyonik molekül kullanılarak katanyonik karışımları hazırlanmış ve literatür karşılaştırılması yapılmıştır.

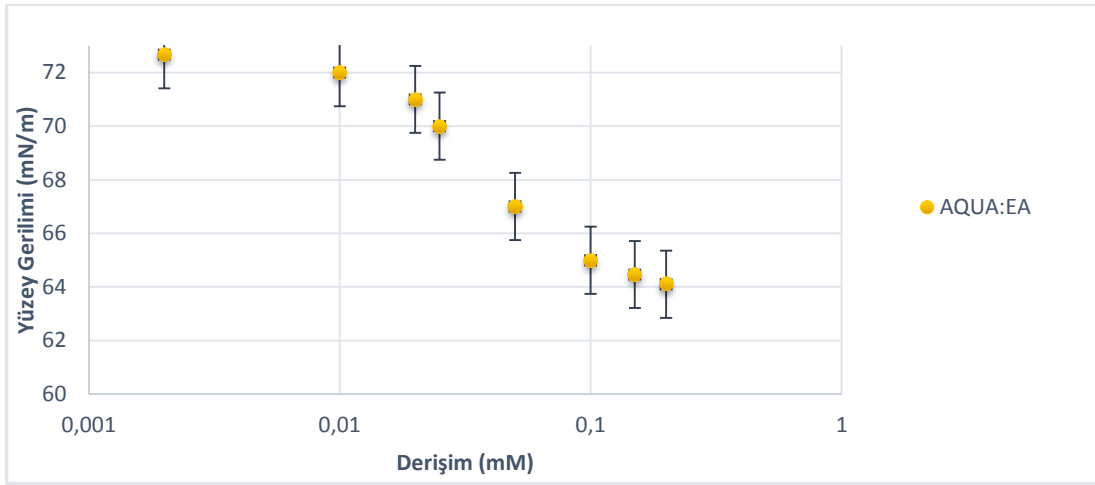
Katyonik molekül olarak bu tez kapsamında 2 tür molekül kullanılmıştır. Bunlardan bir tanesi ticari olarak kolay bulunabilen CTAB molekülüdür. Diğeri ise laboratuvarımızda özel olarak sentezlenen HTAB molekülüdür. Bu iki katyonik molekül arasındaki fark HTAB'in zincir uzunluğunun daha kısa olması ve yapısında hidroksil grubu içermesidir (Şekil 3.4. (a) ve (b)). Katanyonik karışımlar hazırlanırken bu iki molekülün de Br⁻ iyonunun OH⁻ iyonu ile yer değiştirilmiş türevi kullanılmıştır. Literatürde de zıt iyon olarak hidroksil grubu bulunduran moleküllerin nanotüp ve benzeri yapılar oluşturmada kullanıldığı görülmektedir [7]. Böylelikle her bir anyonik molekül CTAOH ve HTAOH katyonik molekülüyle karıştırılmış ve oluşan kümeleşmeler incelenmiştir.

4.1. Aqualı Katanyonik Karışımların Belirlenmesi

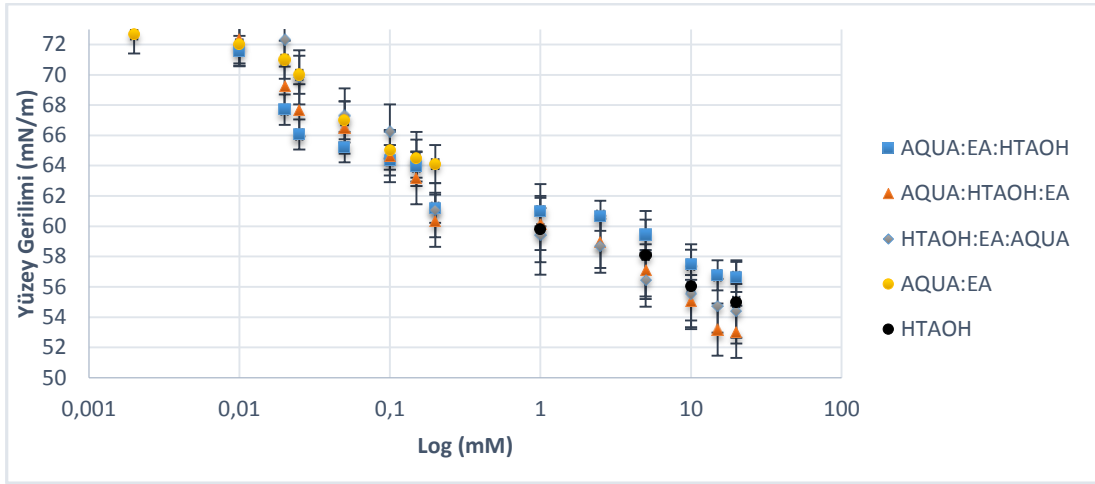
Anyonik olarak Aqua molekülünün kullanıldığı durumlarda katyonik olarak CTAOH ve HTAOH kullanılmıştır. Bu moleküller karıştırıldığında yani Aqualı katanyonik sistemler hazırlandığında kendiliğinden kümeleşerek nano/mikro boyutlu yapıların

oluşabilmesi için bazı parametrelerin incelenmesi ve optimum koşulun bulunması gerekmektedir.

Aqua'nın kendisine molce eşit miktarda etanolamin varlığında moleküller arası etkileşiminin ve çözünürlüğünün arttığı ve sulu çözeltisi ısıtılıp soğutulduğunda kendiliğinden kümeleşerek nanotüp yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Isıtıp soğutma işlemi olmadan etanolaminle Aqua'nın etkileşimini görmek ve kritik kümeleşme konsantrasyonunu (critical aggregate concentration, CAC) belirleyebilmek için Şekil 4.1. deki gibi farklı konsantrasyonlarda yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. Konsantrasyonun logaritmik değerlerinin yüzey gerilimine karşı grafiğine bakıldığında kırılımin olduğu nokta CAC'ı vermektedir. Aqua için bu değer yaklaşık 0.1 mM'dır.



Şekil 4.1. Aqua etanolamin karışımının farklı konsantrasyonlarda yüzey gerilimi grafiği Katanyonik karışımlar hazırlanırken Aqualı sisteme etanolaminin önceden dahil edilmesi Aqua ile katyonik molekülün etkileşimini perdeleyebilir ve bundan dolayı istenilen kümeleşmelerin oluşmasını engelleyebilir. Sisteme etanolaminin eklenme sırasını daha iyi belirleyebilmek ve katyonik molekülün etkisini daha iyi gözlemleyebilmek için Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi molce 9:1 oranında Aqua:HTAOH katanyonik karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı etanolamin eklenme sırasına göre yüzey gerilimi ölçümleri alınmıştır.



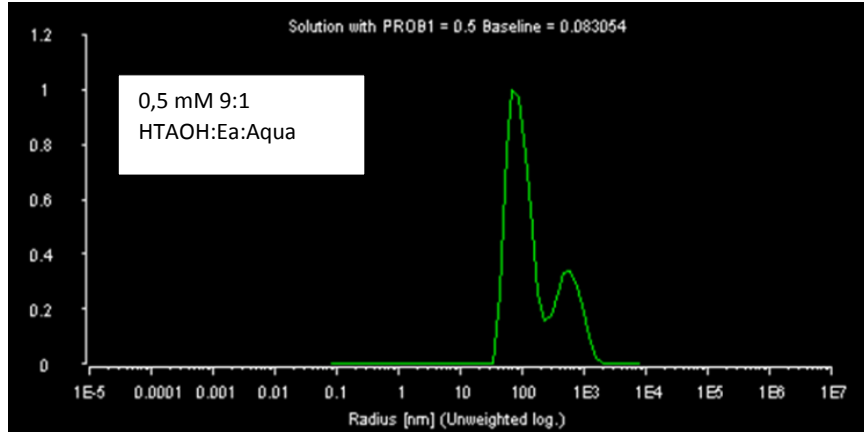
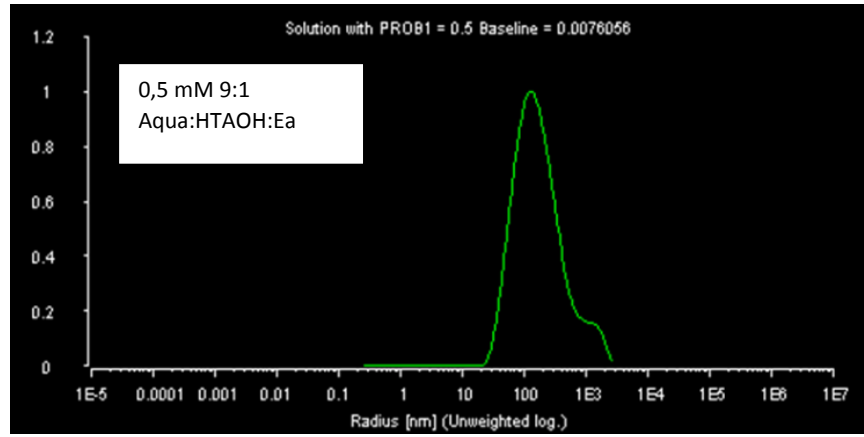
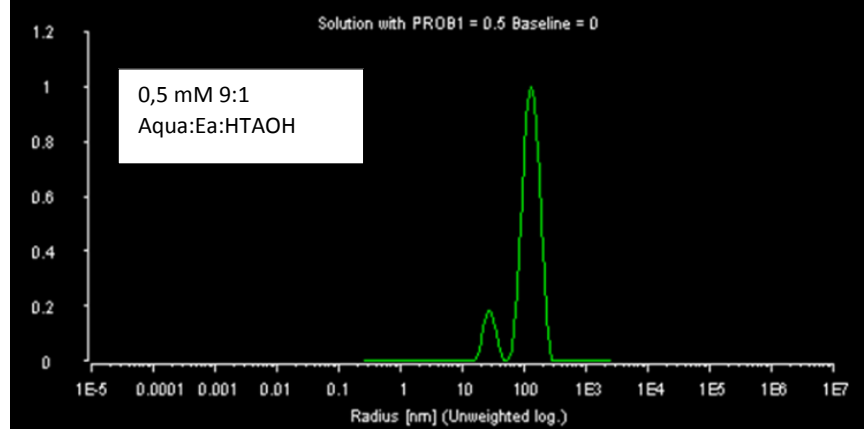
Şekil 4.2. Farklı konsantrasyonlarda molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının ortama maddelerin ekleme sırasına göre:

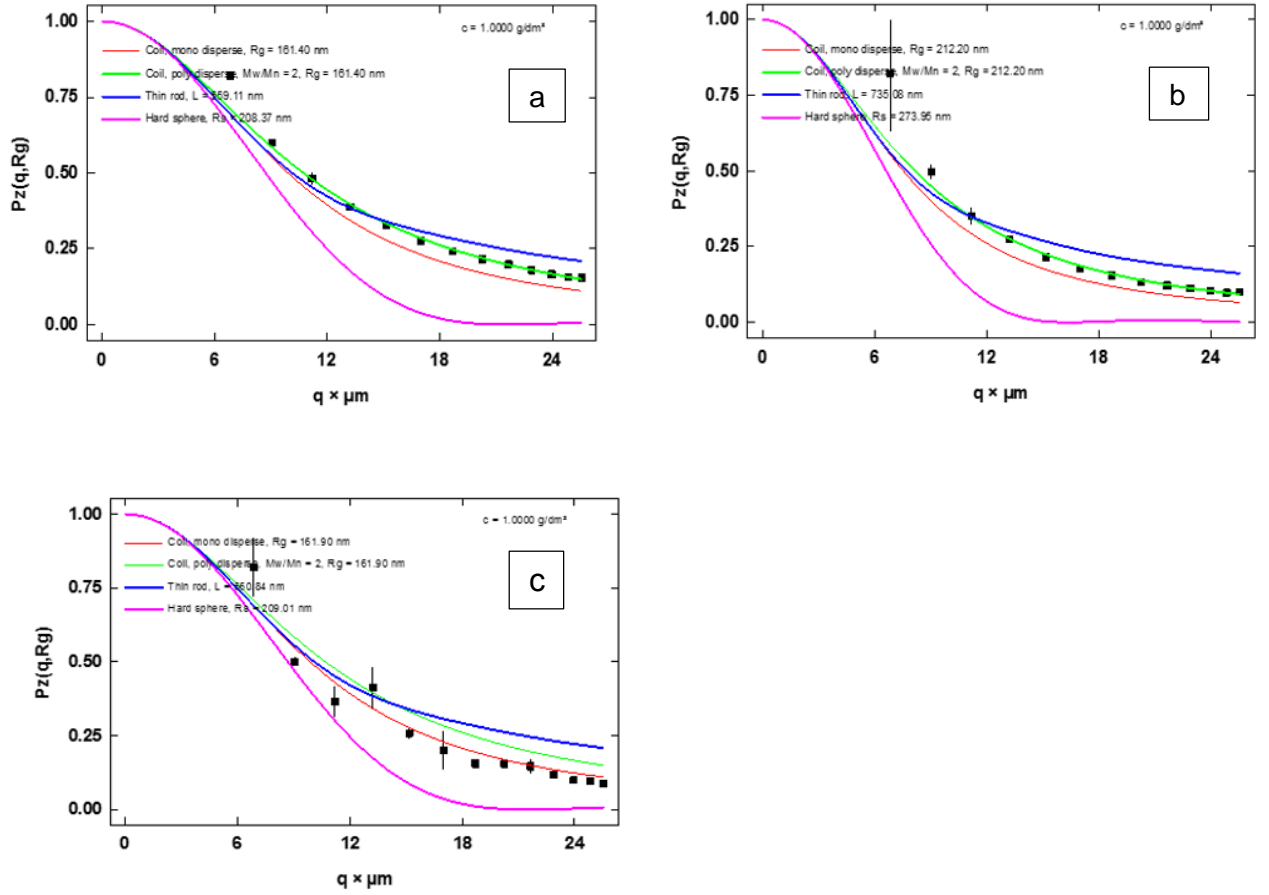
■ AQUA:EA:HTAOH, ▲ AQUA:HTAOH:EA, ◆ HTAOH:EA:AQUA, ● AQUA:EA, ● HTAOH

Şekil 4.2 de görüldüğü gibi saf Aqua ile karşılaştırıldığında, ortama katyonik bir molekül eklendiğinde tek bir kırılma noktası değil bir platoyla ayrılmış iki kırılma noktası söz konusudur. Bununla beraber ortama katyonik madde eklenmesinin yüzey gerilimini düşürmesi beklenmektedir. Ulaşılan minimum yüzey gerilimi değerlerine bakıldığında 9:1 Aqua:Ea:HTAOH için 56,65 m N/m, Aqua:HTAOH:Ea için 53,02 mN/m, HTAOH:Ea:Aqua için 54,41 ve HTAOH için 55,1 dir. Sonuçlardan anlaşıldığı gibi etanolamini en son eklemek katanyonik karışımlar için yüzey gerilimini düşürmede diğer karışımlara göre daha etkilidir. Beklenildiği üzere anyonik ve katyonik moleküller arasındaki etkileşimin en çok olduğu, yani yüzey geriliminin en çok düştüğü karışım etanolaminin en son eklendiği karışımdır. Ayrıca ulaşılan minimum yüzey gerilimi değerlerinde daha stabil yapısal konformasyon oluşmuştur. Tek başına HTAOH'la katanyonik karışımlar karşılaştırıldığında en son etanolaminin eklendiği ve en son Aqua'nın eklendiği karışımlara göre HTAOH'un yüzey gerilimi daha yüksektir. Bunun sebebi katanyonik karışımların kümeleşmelerin oluşmaya başladığı derişimi (CAC) ve yüzey gerilimini düşürmede ortamda tek başına bulunan bir yüzey aktif maddeye göre daha etkili olmasıdır [119]. HTAOH'un 20 mM'da tek başına ışık saçılımı ölçümü ve şekil analizi Ek 3'te verilmiştir.

Katanyonik yüzey aktif maddelerin karışımında iki çeşit kümeleşme prosesi söz konusudur. Bunlardan bir tanesi kristallenme/çökme diğeri ise misel, vezikül ya da çift katmanlı yapıların oluşumudur. Bu grafikteki plato kümeleşmenin önceden başladığını ve daha sonra daha kararlı yapılar oluşturarak tamamlandığını göstermektedir. Bunu doğrulamak için ilk kırılmadan sonraki derişim olan 0.5 mM

deki karışımların çözelti içindeki kümeleşmelerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Bunun için Şekil 4.3.te gösterildiği gibi karışımların ışık saçılımı analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonuçları önerildiği şekilde kümeleşmelerin önceden başladığını kanıtlamaktadır.





Şekil 4.3. 0.5 mM 9:1 (a) Aqua:Ea:HTAOH, (b) Aqua:HTAOH:Ea ve (c) HTAOH:Ea:Aqua katanyonik karışımlarının kümeleşme özelliklerinin ve şekillerinin karşılaştırılması

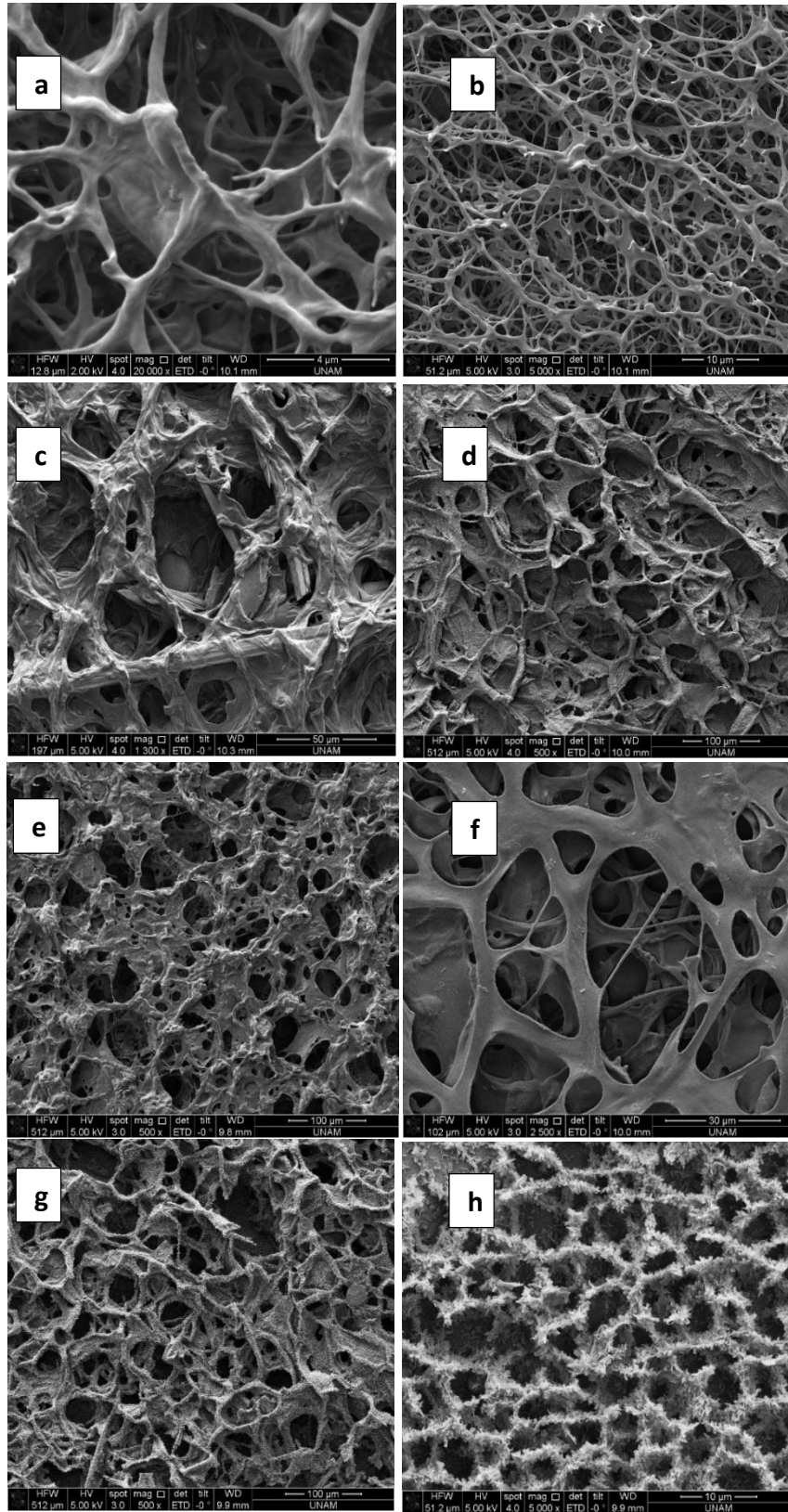
Işık saçılımı sonuçlarına göre önceden oluşmaya başlayan kümeleşmelerin jirasyon yarıçapları 9:1 Aqua:Ea:HTAOH için 161.40 nm, Aqua:HTAOH:Ea için 212.20 nm ve HTAOH:Ea:Aqua için 161.90 nm'dir. 90°deki dinamik ışık saçılımı ölçümlerine bakılırsa her çözeltide asimetric yapıların olduğu; hem küçük çaplarda hem büyük çaplarda kümeleşmelerin oluşmaya başladığı görülmektedir. Şekil analizlerinde veriler, 0.5 mM 9:1 Aqua:Ea:HTAOH ve Aqua:HTAOH:Ea için çubuksu yapıya benzer çoklu dağılıma uyarken HTAOH:Ea:Aqua için çubuksu yapıya benzer tekli dağılıma uymuştur. Tüm bu sonuçlardan sonra karışımlara en son etanolaminin eklenmesine karar verilmiştir.

Katanyonik karışımlarda düzenli yapıların oluşmasında etkili olan diğer bir parametre ise anyonik ve katyonik moleküllerin karıştırılma oranlarıdır. Literatürde katanyonik sistemlerde 9:1, 8:2 ve 7:3 gibi karıştırılma oranlarında tübüler yapıların oluştuğunu ya da vezikül yapısından zamanla tübüler yapıya geçişlerin gözlemlendiği görülmüştür [5]. Karıştırma oranları o kadar önemlidir ki sadece 5:5 oranında tübüler

yapıları oluşturan diğer karıştırma oranlarında oluşturmayan katanyonik sistemler de mevcuttur [7]. Aqua molekülü daha önce de belirtildiği gibi yapısındaki antrakinin grubundan dolayı redoks aktif ve karboksilik asitten dolayı pH duyarlı bir moleküldür. Aynı zamanda yapısında antrakinin bulunan diğer organik moleküllere göre elektriksel iletkenliği çok daha iyidir ve çok iyi molekül tutma kapasitesi vardır [62]. Aqua molekülünün hem bu özelliklerini koruduğu, hem de tübüler yapısındaki değişimin en az olduğu optimum karıştırma oranını bulmak için çeşitli karıştırma oranlarında ve farklı Aqua derişiminde karışımlar hazırlanmıştır.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9.5:0.5 Aqua:HTAOH, 9:1 Aqua:CTAOH/HTAOH, 8:2 Aqua:CTAOH/HTAOH, 7:3 Aqua:CTAOH/HTAOH ve kütlece %8'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımlar hazırlanarak ortama eklenen katyonik molekülün yapısının, karıştırma oranlarının ve yüzey aktif madde derişimin etkisi incelenmiştir. Öncelikle Şekil 4.4'te kütlece %1'lik Aqua içeren farklı mol oranlarında karıştırılan katanyonik sistemlerin SEM görüntülerine bakılırsa boyut dağılımının ve fiber benzeri yapıların en iyi olduğu durum, mol oranı 9:1 olan karışımdan elde edildiği görülmüştür. Kendi içlerinde karşılaştırılırsa Şekil 4.4'te (b), (d) ve (f) için ortamdaki HTAOH miktarı arttıkça fiber yapıları bozularak (f)'deki gibi ağsı tabakalar oluşmuş; (a), (c) ve (e) için kümeleşmelerin bozulması daha belirgin hale gelmişken, oluşan kümeleşmelerin belirli bir boyut dağılımı yoktur. Aynı durum Şekil 4.4. (g)'de de mevcuttur. Karışımın mol oranı saptandığında, Aqua'nın karışımdaki derişiminin oluşan yapılar üzerindeki etkisi görülmek istenmiştir. Şekil 4.4 (b) ve (h) karşılaştırıldığında her iki durum için mol oranları 9:1 iken karışım (b)'de %1'lik ve (h)'de %8'lik Aqua içerecek şekilde hazırlanmıştır. Şekil 4.4 (h)'den de görüldüğü gibi Aqua'nın kütlesi %1'den %8'e çıkarıldığında karışımdaki kümeleşmelerin fiber yapısı bozulmuştur. Bu durumun ortamdaki fazla Aqua'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla beraber Şekil 4.4'te aynı mol oranlarında karıştırılan HTAOH'lu ve CTAOH'lu karışımlara bakılırsa, aynı şartlardaki karışımlar için molekül yapısının oluşan kümeleşmeler üzerindeki etkisini görmek mümkündür. HTAOH'un yapısında CTAOH'tan farklı olarak bir hidroksil grubu bulunmaktadır ve hidrokarbon uzunluğu CTAOH'a göre daha kısadır. Molekül yapısındaki farklılığın kümeleşme üzerindeki etkisi için Şekil 4.4 (a) ve (b) karşılaştırılırsa, her iki durum için fiber yapısı görülmekle beraber HTAOH'lu karışımdaki fiber kalınlıklarının daha ince olduğu görülmektedir. Şekil 4.4'te (b) ve (c), (d) ve (e) de kendi içinde

karşılaştırılırsa, her iki durum için de ortamdaki katyonik madde miktarı arttıkça yapılar bozulmuş fakat bozulma CTAOH'lu yapılar için daha belirgin olmuştur. Tüm bu bilgiler ışığında kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 oranında katanyonik karışımların hazırlanmasına karar verilmiş ve bu karışımların karakterizasyonları yapılmıştır.



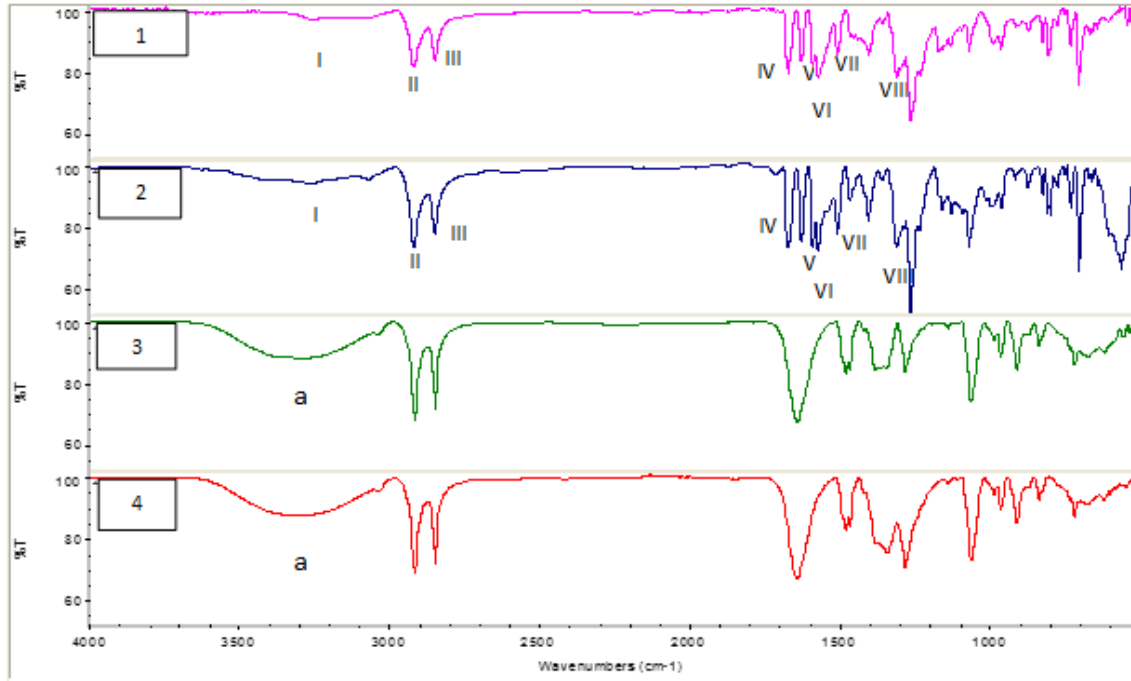
Şekil 4.4. Farklı mol oranlarında kütlece %1'lik Aqua içeren katanyonik karışımların SEM görüntüleri (a) 9:1 Aqua:CTAOH, (b) 9:1 Aqua:HTAOH, (c) 8:2 Aqua:CTAOH, (d) 8:2 Aqua:HTAOH (e) 7:3 Aqua:CTAOH, (f) 7:3 Aqua:HTAOH (g) 9.5:0.5 Aqua:HTAOH ve (h) kütlece %8'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH

4.2. Molce 9:1 Aqua:CTAOH/HTAOH Katanyonik Karışımlarının FT-IR, Zeta-Potensiyel ve XRD İncelemesi

Elde edilen yapıların ışık saçılımı, AFM ve SEM ile karakterizasyonlarından önce, ortamda bulunan moleküllerin yapısı ve oluşturdukları bağlar hakkında fikir edinmek, ne tür kümeleşmelerin oluştuğunu ve bu kümeleşmelerdeki molekül dizilimlerinin nasıl olduğunu anlamak amacıyla yapıların XRD ve FT-IR spektrumları incelenmiştir.

FT-IR Analizi:

Öncelikli olarak HTAOH ve CTAOH moleküllerinin elde edilip edilmediğini görmek ve 9:1 mol oranlarında Aqua molekülü ile karıştırıldıklarında oluşan kümeleşmelerde molekül yapısında meydana gelen değişimlerin detaylı olarak incelenebilmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. (1) HTAOH, (2) CTAOH, molce 9:1 (3) Aqua:HTAOH (4) Aqua:CTAOH karışımlarında oluşan kümeleşmelerin FT-IR spektrumları v_{max}/cm^{-1} (a:3246, I:3269, II:2920, III: 2844-2850, IV:1670-1680, V:1592, VI:1574 , VII:1508 and VIII:1405)

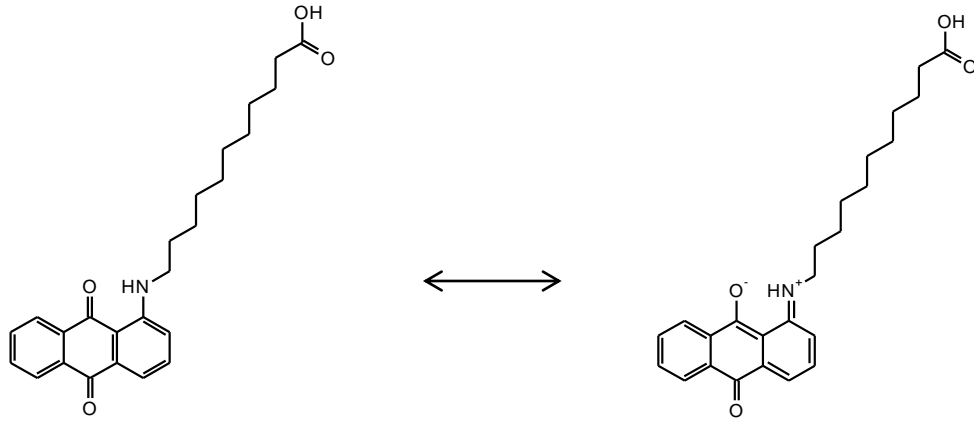
Şekil 4.5.'te sırasıyla HTAOH, CTAOH, 9:1 mol oranında Aqua:HTAOH ve Aqua:CTAOH karışımlarının FT-IR analizleri verilmiştir. CTAOH ve HTAOH çözeltilerinde 3246 cm^{-1} de OH^- grubuna ait pik bulunması Br^- iyonunun OH^- iyonuyla başarılı bir şekilde yer değiştiğini gösterir. Ayrıca katanyonik karışımlarda bulunan 3268 cm^{-1} deki geniş pikte hem OH^- hem N – H grubunun pikleri çakışmaktadır. Bütün örneklerde CH_2 gerilme piki olan 2920 ve $2844-2850\text{ cm}^{-1}$ pikleri mevcuttur.

1592 cm^{-1} de ise antrakinon halkası içindeki karbon-karbon çift bağı pikleri görülmektedir. Karboksilik asit içeren bileşiklerde görülen 1705 cm^{-1} deki karboksilik asit-karboksilik asit dimerik H piki bu ölçümlerde görülmemektedir. Bunun sebebi ise pH değerinin yüksek olmasından dolayı karboksilik asit gruplarının eksi yüklü karboksilat formuna dönüşmesidir.

Bununla beraber saf %1'lik Aqua:Ea çözeltisiyle karşılaştırıldığında katanyonik karışımlarda bazı piklerin kaydığı görülmektedir. İçerisinde katyonik molekül bulundurmeyen Aqua:Ea çözeltisinde görülen 1393 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} pikleri sırasıyla 1405 cm^{-1} ve 1574 cm^{-1} konumuna kaymıştır. 1393 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} 'de bulunan pikler etanolamin varlığında oluşan karboksilat gruplarına aittir. Bu piklerin 1405 cm^{-1} ve 1574 cm^{-1} 'ye kayması yapıya dahil olan HTAOH ve CTAOH'tan kaynaklanan karboksilat pikleridir.

Aqualı katanyonik karışımlarda Aqua'dan gelen 1650-1680 cm^{-1} antrakinon gruplarındaki karbonil gerilme pikleri karbonil oksijenin indirgenmesinden dolayı yaklaşık 1508 cm^{-1} konumuna kaymaktadır. Hem 1671 hem de 1508 cm^{-1} de piklerin mevcut olması Şekil 4.6'da gösterildiği gibi [120] amin grubunun yakınındaki oksijenlerin bir kısmının bu etki ile indirgendiğini ve amin grubuna uzak bir konumda bulunduğu için rezonans etkisine maruz kalmayan diğer oksijenin ise yüksüz formda kaldığını göstermektedir.

Normal koşullarda Aqua'nın etanolaminle oluşturduğu tübüler yapıların dış yüzeyinde suyla etkileşime girebilen karboksilat gruplarının, iç kesimlerde ise hidrofobikliğinden dolayı hidrokarbon zincirinin ve antrakinon grubunun konumlanması beklenmektedir. Fakat rezonans etkisinden dolayı antrakinon grubunun kısmen hidrofilik bir özellik kazandığı düşünülürse bu grubun da su ile temas edecek şekilde nanotübün yüzeyinde bulunmasının mümkün olabileceği önerilmektedir [8]. Ayrıca HTAOH ve CTAOH'un kümeleşmeye dahil olup olmadığını ve eğer dahil olduysa tübüler yapıyı bozarak antrakinon gruplarının kümeleşmenin suyla temas eden ya da etmeyen kısımlarında bulunup bulunmadığını anlamak için XRD ve zeta-potansiyel analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Aqua molekülündeki rezonans etkisinin şematik gösterimi

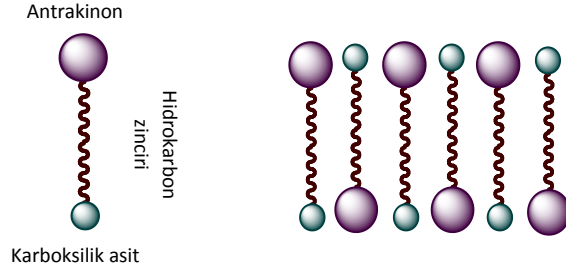
Zeta-Potansiyel ve XRD Analizi:

Zeta potansiyeli değerleri yüzeyde hangi fonksiyonel grubun bulunduğunu anlamada yardımcı olmaktadır. Aqua için antrakinon ve karboksilik asit grupları farklı yük dağılımına sahiptirler. İlk olarak Aqua:Ea nanotüp çözeltisinin zeta potansiyel

Tablo 4.1. Aqua'nın Ve Katanyonik Karışımlarının Zeta-Potansiyel Değerleri

Örnek	Zeta-potansiyel (mV)
Aqua (Nanotüp)	-23,73
9:1 Aqua:HTAOH	-77,74
9:1 Aqua:CTAOH	-79,8
12-HSA (Nanotüp)	-81,6

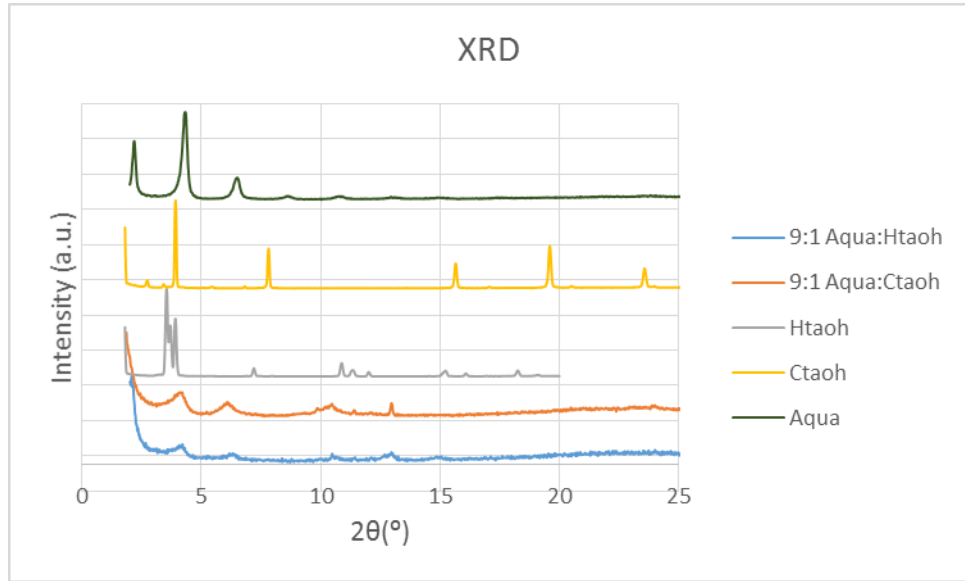
değeri -23,73 milivolt olarak belirlenmiştir. Bu değer, Aqua nanotüplerinin yüzeyinin net negatif yüklü olduğunu söylemektedir. Antrakinon grubunun oluşan kümeleşmelerin yüzeyinde bulunup bulunmadığını anlamak için yapılan çalışmalarda baş grup olarak sadece karboksilat grubu içeren 12-hidroksi stearik asit (12-HSA) nanotüplerinin zeta potansiyeli ölçülmüş ve yüzey yük derişimleri hesaplanmıştır [8]. 12-HSA nanotüplerinin zeta potansiyeli -81,6 mV ölçülmüş ve hesaplamalara göre yüzey yük yoğunluğu Aqua nanotüplerininkinden yaklaşık 4 kat fazla çıkmıştır. Bu durum Aqua nanotüplerinin yüzeyinde eksi yüklü karboksilat grupları ile birlikte antrakinon gruplarının da bulunduğunu göstermektedir. Bu bilgiler ışığında Aqua molekülünün nanotüp oluştururkenki dizilimi Şekil 4.7.'teki gibi önerilmiştir [8].



Şekil 4.7. Aqua moleküllerinin nanotüp duvar yapısı içinde tekli tabakalar oluşturacak şekilde önerilen dizilimi

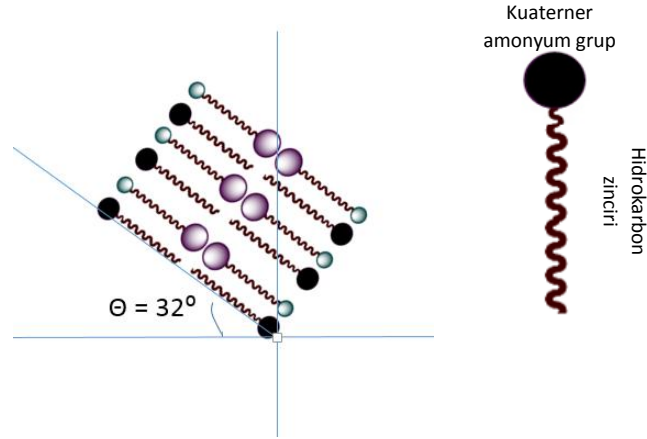
Tablo 4.1’de verildiği gibi zeta potansiyel değerleri Aqua ile HTAOH karıştırıldığında -77,74; CTAOH ile karıştırıldığında -79,8 olmaktadır. Zeta potansiyellerinin 12-HSA tüplerininkine yaklaşık çıkması, oluşan yeni kümeleşmelerin de yüzey yük yoğunluğunun Aqua nanotüplerinden fazla olacağını göstermektedir. Ortama katyonik bir molekül eklendiğinde oluşan kümeleşmelerin çok daha negatif bir potansiyele sahip olması Aqua molekülünün nanotüp oluştururken tabaka içerisindeki diziliminin değiştiğini göstermektedir. Buna göre antrakinon gruplarının nanotüp yapısındaki gibi dış yüzeyde değil, suyla temas etmeyen iç kısımlarda bulunduğu önerilmektedir.

Tübüler kümeleşmelerin içerisindeki moleküler dizilimi daha detaylı incelemek için XRD analizi yapılmıştır. X ışını difraksiyonu (XRD) analizi kümeleşmelerin içerisindeki moleküler dizilimi tayin etmek için çokça kullanılan yöntemlerden biridir. Bundan dolayı %1’lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH, Aqua:CTAOH katanyonik karışımlarının ve bu karışımların indirgenmiş örneklerinin moleküler dizilimini ve tabaka kalınlıklarını saptayabilmek için XRD analizleri yapılmıştır. Aynı zamanda yapıya dahil olup olmadıklarını anlayabilmek için sadece HTAOH ve sadece CTAOH’un da analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8. Kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH/CTAOH, HTAOH, CTAOH ve Aqua'nın XRD ölçümleri

Şekil 4.8.'de görülen XRD spektrumlarına bakıldığında, elde edilen piklerin pik genişliklerinin küçük olması, söz konusu örneklerin oldukça düzenli moleküler dizilime sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3.'te belirtildiği gibi ışık saçılımı ölçümlerinden bir takım çubuksu kümeleşmelerin olduğu saptanmıştı. Bunu destelemek için kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 oranında Aqua:CTAOH ve Aqua:HTAOH karışımlarının XRD ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerden anlaşılacağı gibi CTAOH ve HTAOH'un tek başına olduğu durumlarda gösterdiği kristal yapıların pikleri katanyonik karışımlarda gözükmemektedir. Ayrıca tek başlarına Aqua, CTAOH ve HTAOH'un pikleri birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu durum CTAOH ve HTAOH'un karışımlarda Aqua ile etkileştiklerini ve kümeleşmeye dahil olduklarını göstermektedir. Karışıma katyonik moleküller eklendiğinde Aqua'nın tek başına gösterdiği piklerde kayma olduğu anlaşılmaktadır. d-uzaklıkları küçük açı bölgesi için Bragg's kanununa göre hesaplandığında Aqua nanotüpleri için bu değer 2.04 nm ve 1.35 nm olduğu görülmüştür. Bu değerler tekrar eden tabaka kalınlıklarıdır ve Aqua molekülünün ALCHEMY 2000 programı kullanılarak yaklaşık 2 nm hesaplanan molekül uzunluk değeri ile hemen hemen aynıdır. d-uzaklıkları molce 9:1 Aqua:HTAOH için 2.16 nm ve 1.4 nm, Aqua:CTAOH için ise 2.16 ve 1.44 nm'dir. Tabaka kalınlıklarının bu şekilde artması membran yapısı içerisindeki moleküllerin dizilimleri ya da açılarındaki değişiklik meydana geldiğini göstermektedir. Tabakalar arası mesafelerin artması katyonik CTAOH ve HTAOH'un anyonik Aqua ile etkileşmesinden ve Aqua moleküllerinin bu etkileşimden dolayı daha az sıkı diziliminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9. Anyonik ve katyonik moleküllerin kümeleşme içinde önerilen dizilimi
Katyonik moleküller tabakalar arasındaki mesafeyi açmakta ve bu durum Aqua nanotüplerinin daha gevşek yapılara dönüşmesine neden olmaktadır. Artan uzaklıkları ile Şekil 4.9.'da verilen molekül dizilimi modeli öngörülmüştür. Moleküllerin dik durmayı tercih etmeleri durumunda tabaka kalınlıklarının XRD'de yaklaşık 4 nm olarak ölçülmesi beklenmektedir. XRD'de ölçülen değerlerin 2.16 çıkması bu moleküllerin eğik durmayı tercih ettiğini göstermektedir. Bu durumda moleküllerin kümeleşmenin çapıyla yaklaşık 32° açı yapacak şekilde dizilmiş olduğu düşünülmektedir.

Tüm bu ön çalışmaların sonucunda etanolaminin en son eklenerek karışımların hazırlanmasına karar verilmiştir. Ayrıca daha düzenli yapının kütlice %1 Aqua içeren molce 9:1 olan karışımlarda olduğu SEM analizlerinde de görülmüştür. Tezin bundan sonraki aşamalarında molce 9:1 Aqua:CTAOH ve Aqua:HTAOH karışımlarında oluşan yapıları daha iyi inceleyebilmek için karışımların ayrı ayrı karakterizasyonları yapılmış, aynı koşullardaki durumları karşılaştırılmış ve sonuçları ayrı başlıklar altında verilmiştir.

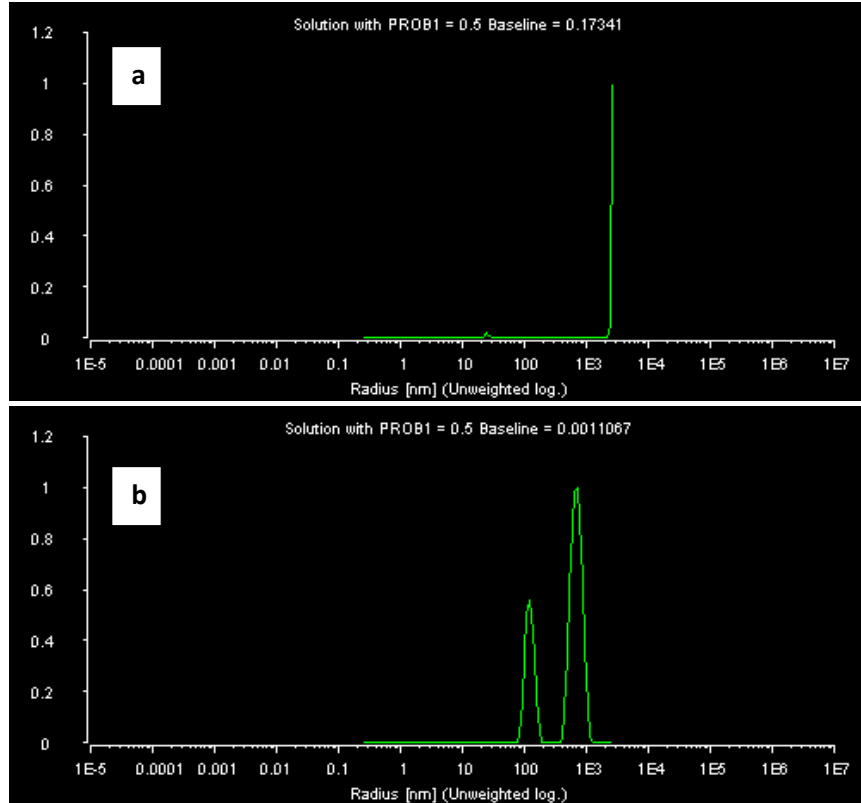
4.3. Molce 9:1 Aqua:CTAOH Katanyonik Karışımının Işık Saçılımı, AFM ve SEM İncelemesi

Hazırlanan katanyonik karışımlardan bir tanesi molce 9:1 Aqua:CTAOH'tur.



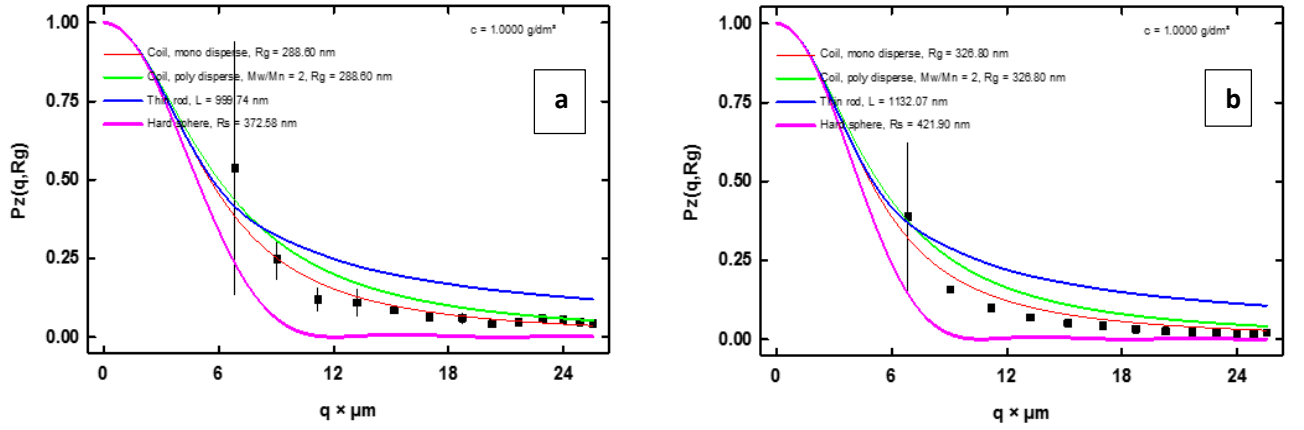
Şekil 4.10. Kütlece %1'lik mole 9:1 Aqua:CTAOH karışımının görüntüsü

Hazırlanan bu katanyonik karışımın fiziksel görüntüsü Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu karışım içerisindeki kümeleşmelerin çaplarının ve yapılarının belirlenebilmesi ve zamanla yapıdaki değişimlerin saptanabilmesi için öncelikle ilk 15 gün boyunca ışık saçılımı analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.11. Kütlece %1'lik mole 9:1 Aqua:CTAOH karışımının (a) ilk gün (b) 15. gün kümeleşme özelliklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.11.'de Aqua:CTAOH karışımının 90°'deki ilk gün ve son gün dinamik ışık saçılımı ölçümleri verilmiştir. Şekil 4.11. (a)'ya bakıldığında bir gün sonunda çapı mikrometreye varan büyüklükte yapıların olduğu görülmektedir. (b)'de 15. gün sonunda 110 nm ve 900 nm gibi daha küçük boyutlu ve ağırlıklı olarak iki farklı boyutta kümeleşmelerin tespit edilmesi çözelti içerisinde asimetric yapıların var olduğunu işaret etmektedir. Aynı karışımın Şekil 4.12.'deki ilk gün (a) ve 15. gün (b)'deki şekil analizlerinin yapılabilmesi amacıyla statik ışık saçılımı ölçümleri alınmıştır. Bu ölçüm sonuçlarının Berry eşitliğine ve çubuksu yapılara benzer tekil dağılıma uyduğu görülmektedir. Berry eşitliğinin daha yoğun, iç içe geçmiş ve dallanmış kümeleşmeler için kullanıldığı literatürde bilinmektedir [121].



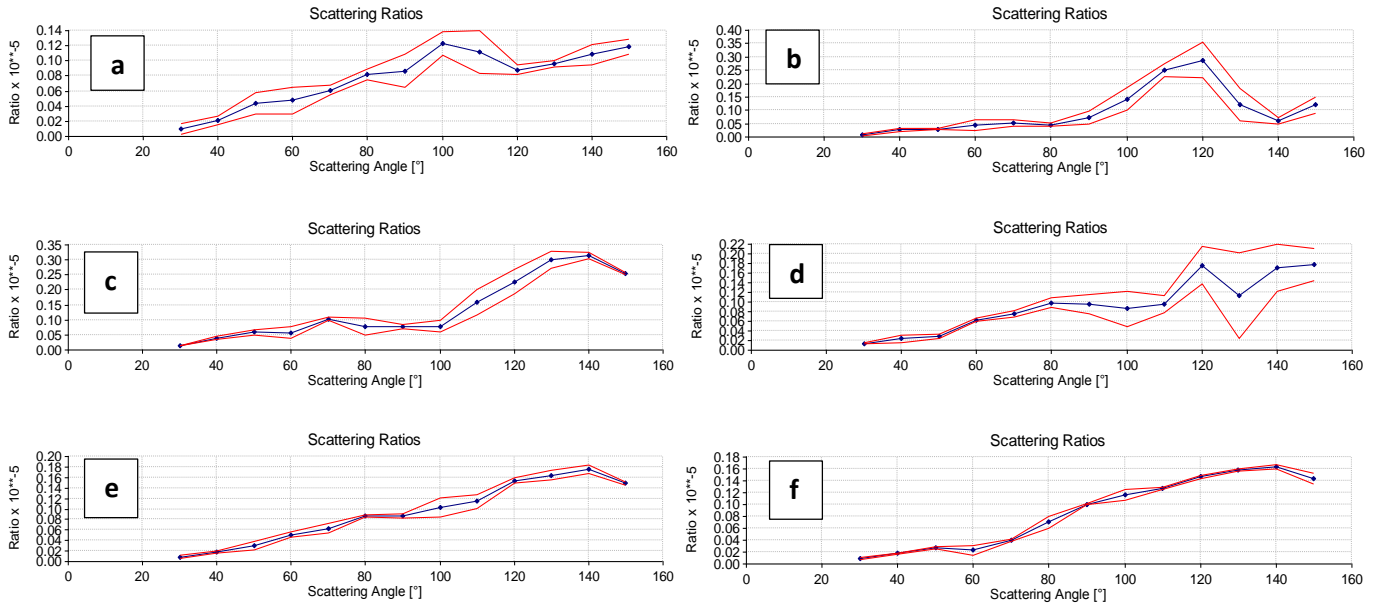
Şekil 4.12. Kütlece %1'lik mole 9:1 Aqua:CTAOH karışımının (a) ilk gün (b) 15. gün kümeleşme şekillerinin karşılaştırılması

Şekil 4.12. (a) ve (b) karşılaştırılırsa karışımın ilk gününde kümeleşmelerin boyutlarındaki farklılıklardan dolayı ışık saçılımındaki sapmalar 15. gün örneklerine göre fazladır. 15. gündeki yapıların boyut dağılımı benzer olduğundan verilerin çizgiye daha iyi uyduğu anlaşılmaktadır. 15 gün boyunca boyutlarındaki değişimi daha iyi anlayabilmek için Tablo 4.2.'de jirasyon yarıçaplarının (R_g) değişimi verilmiştir.

Tablo 4.2. Küttelece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:CTAOH karışımının ilk 15 gün boyunca ölçülen jirasyon yarıçapları (nm)

Zaman (Gün)	Jirasyon Yarıçapı ± 6.5 (nm)
1	288,6
2	923,7
3	108,3
4	210,7
5	286,3
6	356,9
7	307,5
8	295,2
9	293,1
10	316,3
11	286,7
12	308,2
13	300,7
14	294,6
15	326,8

Tablo 4.2'de görüleceği gibi 9:1 Aqua:CTAOH katanyonik karışımı için boyutlar 200-400 nm arasında farklılık göstermektedir. 15 gün sonunda elde edilen kümeleşmenin jirasyon yarıçapı ise 326,8 nm'dir. Tablo 4.2.'den kümeleşmelerin günden güne boyutlarında büyüme olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 4.2.'de ilk 6 güne bakılacak olursa verilerde çok büyük dalgalanmalar ve hatalar olduğu görülmektedir. Bu durum az önce de bahsedildiği gibi Şekil 4.12'de de mevcuttur. Verilerdeki hatalar karışımdaki kümeleşmelerin ilk günlerindeki boyut dağılımının büyük farklılık göstermesinden dolayı ışığın karışım içinde aldığı yolda çok fazla sapmaya uğramasından kaynaklanmaktadır. Düzensiz kümeleşmeden dolayı oluşan ışıktaki fazla saçılım Şekil 4.13.'te gösterilmiştir.



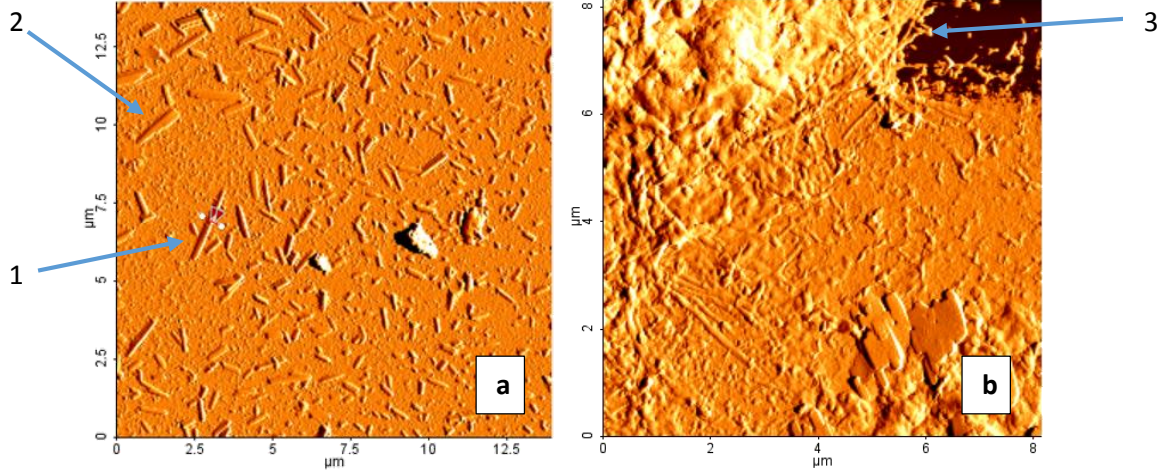
Şekil 4.13. Kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:CTAOH karışımının (a) 1.gün (b) 2.gün (c) 3.gün (d) 4.gün (e) 5.gün ve (f) 6.gün kümeleşmelerinin boyut dağılımlarının karşılaştırılması

Şekil 4.13.'te ilk 6 gün boyunca katanyonik karışımındaki düzensiz kümeleşmeden dolayı ışığın fazla saçılımını gösteren statik ışık saçılımı ölçümleri verilmiştir. Tablo 4.2.'de verilen jirasyon yarıçaplarındaki ilk 6 günlük dalgalanmalardan sonra 6. günden itibaren verilerin birbirleriyle uyuşmaya başladığı yani daha asimetric ve homojen boyut dağılımına sahip yapıların karışımında oluştuğu, verilen statik ışık saçılımı ölçümlerinden anlaşılmaktadır. 15. Günden sonra da belli aralıklarla statik ışık saçılımı ölçümleri alınmış verilerin aynı şekilde birbirleriyle uyumlu olduğu ve ışıkta saçılma olmadığı saptanmıştır.

Katanyonik karışımındaki kümeleşmelerin morfolojisini görüntüleyebilmek için ise AFM ve SEM analizleri yapılmıştır.

Önceden de belirtildiği gibi Aqua'nın kendisine molce eşit etanolamin varlığında kütlece %1'lik çözeltisi ısıtılıp soğutulduğunda, bu molekül tübüler yapılar meydana getirmektedir. Aqua'nın sudaki çözünürlüğünün artması için yüksek pH'larda çalışılmaktadır. Çözelti pH'ının artırılması için farklı bazik moleküllerden yararlanılabilmektedir. Kullanılan molekül, çözeltinin pH'ını yükselterek Aqua molekülündeki karboksilik asit gruplarını eksi yüklü duruma geçirmesinin yanı sıra, zıt iyon olarak da yapıya katılmaktadır. Bu nedenle seçilen molekül türü hem molekülün çözünürlüğünü hem de kümeleşme özelliklerini etkileyebilmektedir. Ortama yüksek pH'a sahip CTAOH az bir miktarda dahi olsa eklendiğinde ise karışımındaki Aqua'nın tamamı çözünmekte ve homojen olması için karışımın

ısıtılmasına gerek kalmamaktadır. Enerji kullanımını yapılar oluşturulurken minimuma indirmek için ısıtıp-soğutma prosesi gerekmediğinden ve ortama bazik özellikte, zıt iyon oluşturacak başka bir molekül eklendiğinden oluşan kümeleşmelerinde farklı morfolojide olabileceği düşünülmektedir. Bu kümeleşmelerin özellikleri ilk olarak AFM ile incelenmiştir.

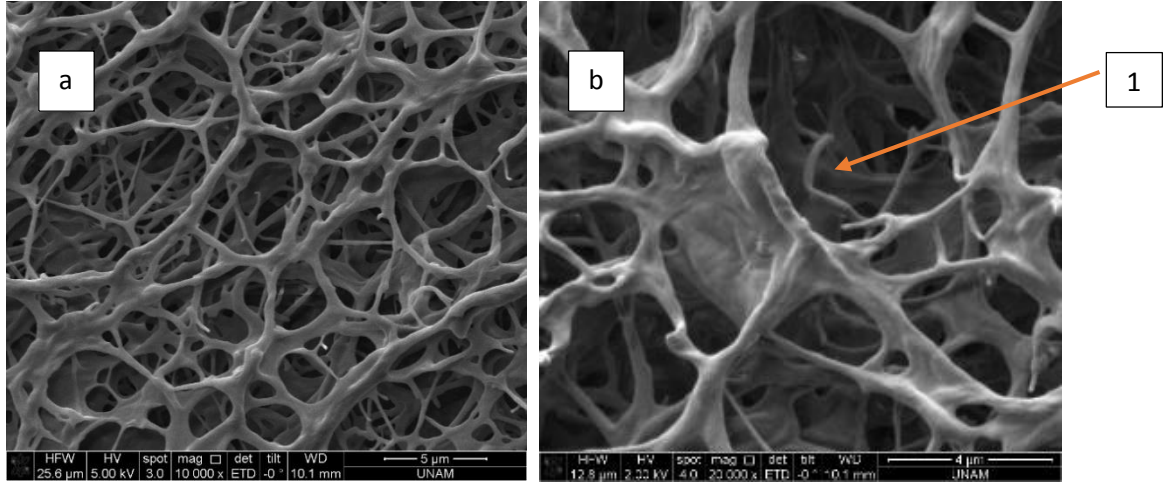


Şekil 4.14. Kütlece %1'lik molce 9:1 Aqua:CTAOH karışımının (a) ilk günü (b) 15.günü error signal modunda alınmış AFM görüntüsü

AFM ile elde edilen görüntülerin analizleri asimetrik kümeleşmelerin üç boyutlu geometrisinin ve yüzey morfolojisinin belirlenmesini sağlamıştır. Şekil 4.14. (a)'daki ilk gün ölçümüne bakıldığında yapıların boyutlarında çok fazla değişkenlik olduğu, 1 numaralı okla gösterildiği gibi silindirik yapılar dışında 2 numaralı okla gösterildiği gibi levha tarzı yapılarında bulunduğu görülmektedir. Boyutlardaki ve morfolojideki bu değişkenlik ışık saçılımı ölçümlerindeki ilk günlerde görülen düzensiz yapılardan kaynaklandığı düşünülen hataları desteklemektedir. 15. gün sonunda elde edilen AFM görüntüsünde birtakım çökmüş yapılar görülmektedir. XRD verilerinden anlaşılacağı gibi Aqua ve CTAOH karışımında birbirleriyle etkileşim halindedirler. Bundan dolayı çökeltilerin ortamda kümeleşmeye dahil olmamış CTAOH'tan ya da Aqua'dan kaynaklandığı düşünülmemektedir. Çökeltilerin 3 numaralı okla gösterildiği gibi, oluşan uzun ince yapıların üst üste gelerek çöktüğü ve birbirleriyle etkileşerek daha yoğun kümeleşmelerin olduğu anlaşılmaktadır.

İlk gün gözlenen silindirik kümeleşmelerin çapları 261 ± 36.1 nm ve boyları 0.992 ± 0.55 μm 'dir. 15 gün sonra oluşan silindirik yapıların çapları ise 131 ± 36.3 nm ve boyları 261 ± 38.1 nm'dir. Bu verilerden anlaşıldığı ve ışık saçılımı sonuçlarının da desteklediği gibi 9:1 mol oranında katyonik Aqua:CTAOH karışımında zamanla daha asimetrik, daha uzun ve ince silindirik yapılar oluşmaktadır. Fakat sadece AFM

görüntüsünden düzensiz kümeleşmelerin mi çıktığını ya da yapıların birbirleriyle etkileşip etkileşmediğini anlamak mümkün değildir. Bu yüzden SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

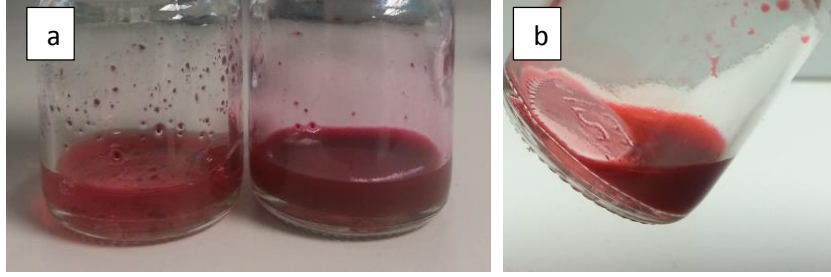


Şekil 4.15. Kütlece %1'lik molce 9:1 Aqua:CTAOH karışımının farklı boyutlarda alınmış 15. gün SEM görüntüleri

Şekil 4.15.'de %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:CTAOH katanyonik karışımının 15. günde SEM görüntüleri verilmiştir. Verilen SEM görüntüleri liyofilize edilmiş örneklerdir. Bu örneklerin liyofilize edilmelerinin sebebi, yapıların içerisindeki suyu ortamdaki uzaklaştırarak kümeleşmelere kurumanın etkisini en aza indirmek ve tübüler morfolojiyi korumaktır. AFM görüntülerinden silindirik şekilli yapıların birbirleriyle kaynaşarak daha büyük morfolojiler oluşturduğu ve bu şekilde büyük çökelti elde edildiği söylenmiştir. SEM görüntüleri bu düşüncüyü kanıtlamaktadır. Görüntülerden de anlaşılacağı gibi yapıya katyonik bir molekülün dahil olması Aqua nanotüplerinin morfolojisini zamanla farklılaştırmış oluşan yeni nanofibril benzeri yapılar birbirleriyle kaynaşarak ağsı bir yapı meydana getirmiştir. Aqua:CTAOH katanyonik karışımının burdaki avantajı, tek başına Aqua nanotüpleri zamanla bu tür ağsı yapılar oluşturamazken, Aqua'nın CTAOH ile katanyonik karışımı oluşturabilmektedir. Bu görüntüler XRD verilerinden çıkarılan, ortamdaki katyonik moleküllerin Aqua nanotüplerinin tabakalar arasındaki mesafesini artırarak daha açık sarmal şekilli yapılar oluşturabileceği varsayımını desteklemektedir. 1 numaralı okla görüldüğü gibi bazı şeritler sarmal yapılar oluşturmak üzere dönme eğilimi göstermektedir. Görüntülerdeki fibrillerin ortalama kalınlıkları 300 ± 0.12 nm'dir. AFM'de bu değer küçük çıkmasının nedeni, belirli yoğunluğun üstündeki örneklerin analizinin AFM'de zor olmasından dolayı seyreltik yüzeylerin analizinin yapılmasıdır.

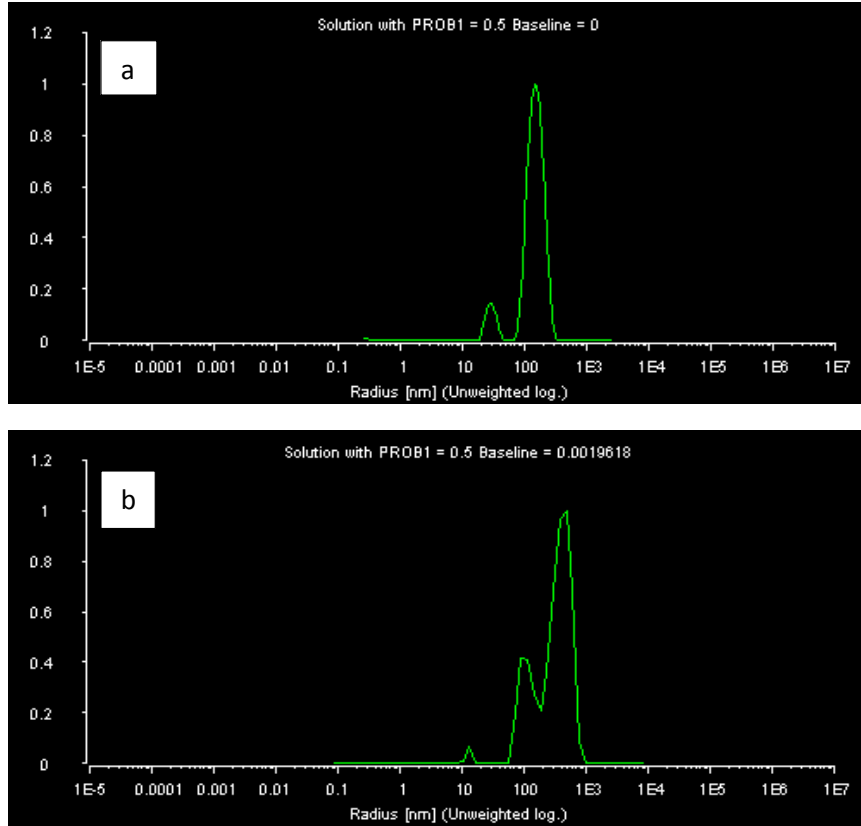
4.4. Molce 9:1 Aqua:HTAOH Katanyonik Karışımının Işık Saçılımı, AFM ve SEM İncelemesi

Kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 oranında hazırlanan bir diğer katanyonik karışım Aqua:HTAOH karışımıdır.



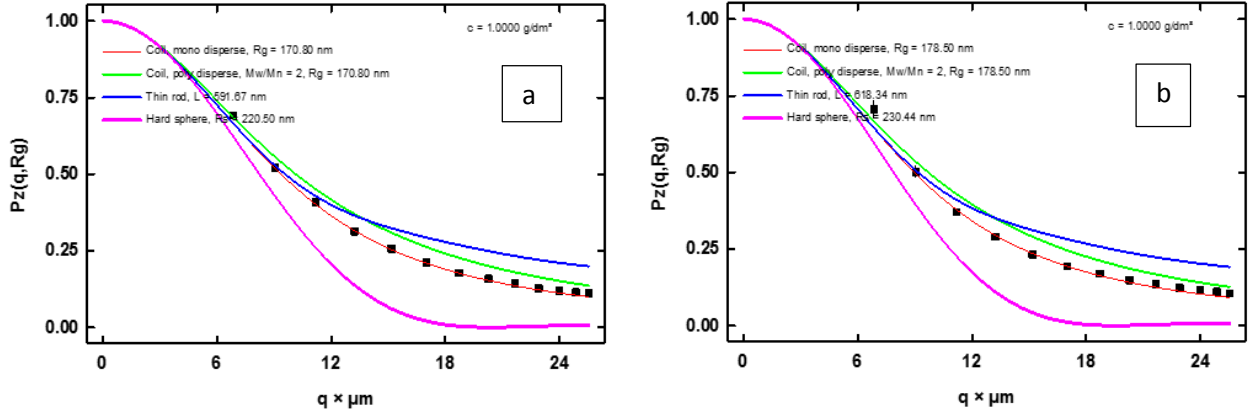
Şekil 4.16. Küttelece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının 9:1 Aqua:CTAOH karışımıyla karşılaştırılması (a) Soldaki 9:1 Aqua:CTAOH'un sağdaki Aqua:HTAOH'un karıştırıldıktan hemen sonraki (b) 9:1 Aqua:HTAOH'un ilk günkü görüntüsü

Şekil 4.16.'da 9:1 Aqua:HTAOH ve 9:1 Aqua:CTAOH'un karşılaştırılmalı farklı günlerdeki örneklerin görüntüsü verilmektedir. Şekil 4.16. (a)'da örneklerin hemen karıştırıldıktan sonraki görüntüsünden anlaşıldığı gibi Aqua'nın çözünürlüğü kullanılan katyonik molekülün türüne göre değişmektedir. Aqua'nın HTAOH varlığında CTAOH'a göre daha hızlı çözünmesinin sebebi molekül yapısındaki OH⁻ grubundan ve sahip olduğu hidrokarbon zincirinin daha kısa olmasından kaynaklanmaktadır. Aqua HTAOH varlığında daha iyi çözüldüğü için aynı miktarda Aqua içeren karışımlarda CTAOH'la olan karışımın rengi, ortamda henüz çözünmemiş Aqua molekülleri olduğundan dolayı HTAOH'la olan karışımın rengine göre başlangıçta daha açıktır. Karışımda oluşan kümeleşmeleri daha iyi anlayabilmek için ışık saçılımı ölçümleri ilk 15 gün için 9:1 Aqua:HTAOH katanyonik karışımı için de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.17. Kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının (a) ilk gün (b) 15.gün kümeleşme özelliklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.17.'de kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının ilk gün ve 15.gündeki 90°'de ışık saçılımı ölçümleri verilmiştir. Şekil 4.17. (a)'ya bakılırsa ilk günden asimetrik yapıların oluşmaya başladığı söylenebilmektedir. CTAOH'la olan katanyonik karışımla karşılaştırılırsa HTAOH'la olan karışımda ilk günde daha küçük yapıların oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.17. (a)'dan da anlaşılacağı gibi Aqua:HTAOH katanyonik karışımında ilk günden daha küçük ve daha asimetrik yapıların görülmesi HTAOH'un yapısında CTAOH'tan farklı olarak hidroksil grubunun bulunması, hidrokarbon zincirinin daha kısa olması ve bununla birlikte oluşan kümeleşmelerin yapısından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.17. (b)'ye bakıldığında boyut dağılımında farklılaşma olduğu görülmektedir. Fakat genel olarak Şekil 4.17. (a) ve (b)'deki piklere bakıldığında oluşan yapıların boyutlarında zamanla çok büyük değişimler olmamaktadır.



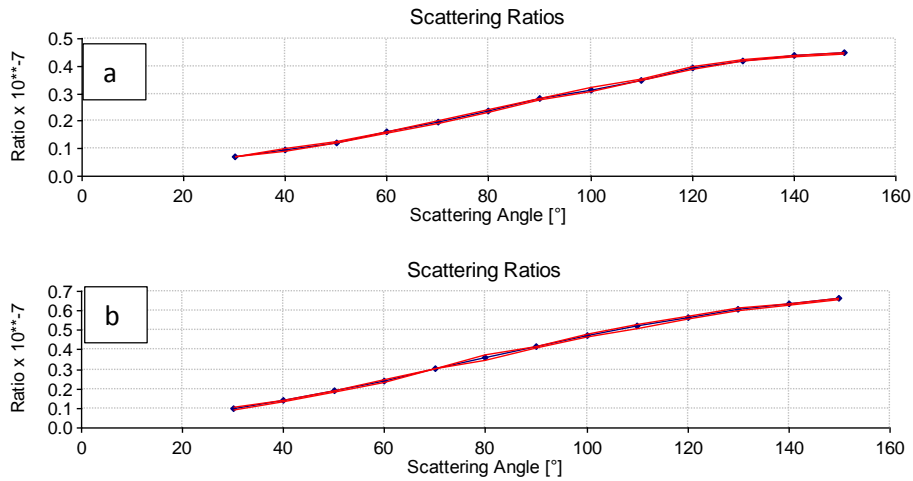
Şekil 4.18. Kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının (a) ilk gün (b) 15.günkü kümeleşme şekillerinin karşılaştırılması

Şekil 4.18.'de 9:1 Aqua:HTAOH karışımının ilk günkü ve 15. günkü şekil analizleri verilmiştir. Şekil 4.18. (a) ve (b) kendi içlerinde karşılaştırılırsa ölçümlerde önemli bir sapma olmadığı, karışımda ilk günden düzenli kümeleşmelerin olduğu ve her iki gün içinde verilerin çubuksu yapılara benzer tekil dağılıma uyduğu görülmektedir. 9:1 Aqua:CTAOH katanyonik karışımın şekil analizleriyle karşılaştırıldığında, düzensiz yapılardan dolayı 9:1 Aqua:CTAOH karışımda hataların daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Fakat her iki karışım içinde verilerin çubuksu yapılara uyması karışımlarda benzer yapıların oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir. 15 gün boyunca kümeleşmelerin boyutlarındaki değişimi daha iyi belirleyebilmek için jirasyon yarıçapları Tablo 4.3.'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının ilk 15 günlük jirasyon yarıçapları değişimi

Zaman (Gün)	Jirasyon yarıçapı ± 13.37 (nm)
1	170,8
2	168,8
3	168,8
4	171,7
5	174,2
6	175,2
7	175,8
8	179,1
9	174,3
10	204,8
11	182,4
12	190,4
13	188,5
14	183,3
15	178,5

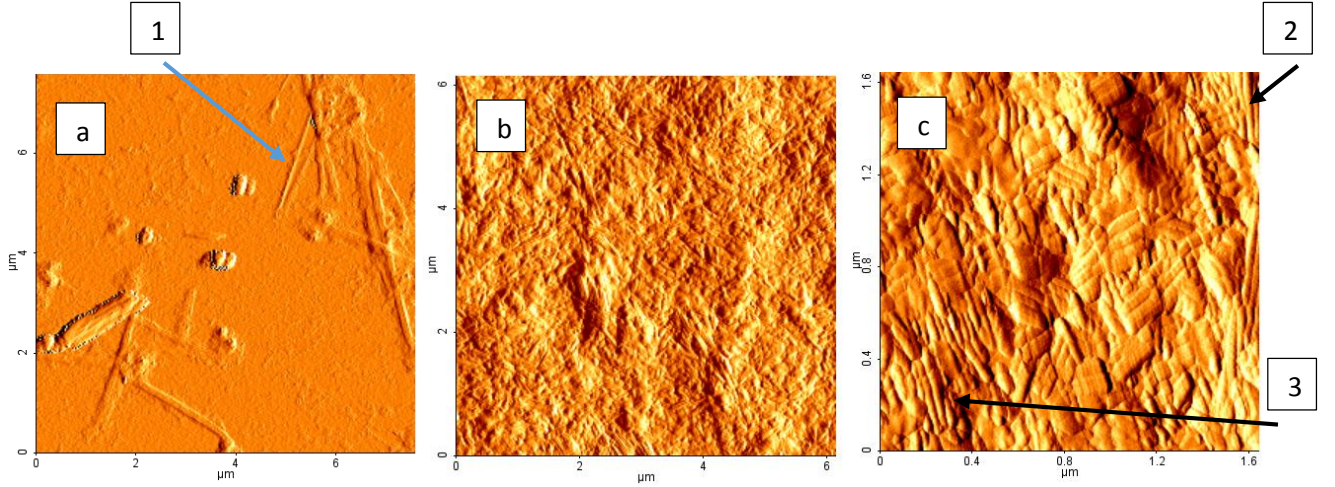
Tablo 4.3.'e bakıldığında ilk 15 gün boyunca katanyonik karışımdaki kümeleşmelerin boyutları 165 – 205 nm arasında değişmektedir. Boyut dağılımında çok fazla bir oynama söz konusu değildir. CTAOH'lu katanyonik karışımla karşılaştırıldığında Aqua:CTAOH katanyonik karışımdaki kümeleşmelerin boyutları çok daha büyüktür. 9:1 Aqua:HTAOH karışımında 15.günde ulaşılan boyut 178.5 nm iken 9:1 Aqua:CTAOH katanyonik karışımında ulaşılan boyut 326.8 nm'dir. Burdan 9:1 Aqua:CTAOH karışımdaki kümeleşmelerin Aqua:HTAOH karışımındaki kümeleşmelere göre çok daha büyük olduğu anlaşılmaktadır ve 9:1 Aqua:HTAOH karışımdaki yapıların daha ince olduğu düşünülmektedir. CTAOH'la ve HTAOH'la oluşan kümeleşmelerin bu şekilde farklılık göstermesi molekül yapılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Tablo 4.3.'den anlaşılacağı gibi Aqua:HTAOH karışımında düzenli yapılar ilk günden var olmakta ve daha yavaş büyüme göstermektedir. Bunu Şekil 4.18.'de verilen statik ölçümler de kanıtlamaktadır.



Şekil 4.19. Kütlice %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının (a) ilk gün (b) 15.gün kümeleşmelerinin boyut dağılımlarının karşılaştırılması

Şekil 4.19.'da 9:1 Aqua:HTAOH karışımının ilk gün ve 15. günkü statik ışık saçılımı ölçümleri verilmiştir. Verilerde hata olmaması kümeleşmelerin ilk günlerden itibaren çok daha düzenli olmasından dolayı ışığın karışım içinde aldığı yolda çok fazla sapmaya uğramamasından kaynaklanmaktadır. 15. günden sonra belli aralıklarla alınan ölçümlerde de aynı durum söz konusudur. 9:1 Aqua:CTAOH karışımında düzensiz kümeleşmeden dolayı oluşan ışıktaki fazla saçılım Aqua:HTAOH'la karşılaştırıldığında çok daha belirgindir.

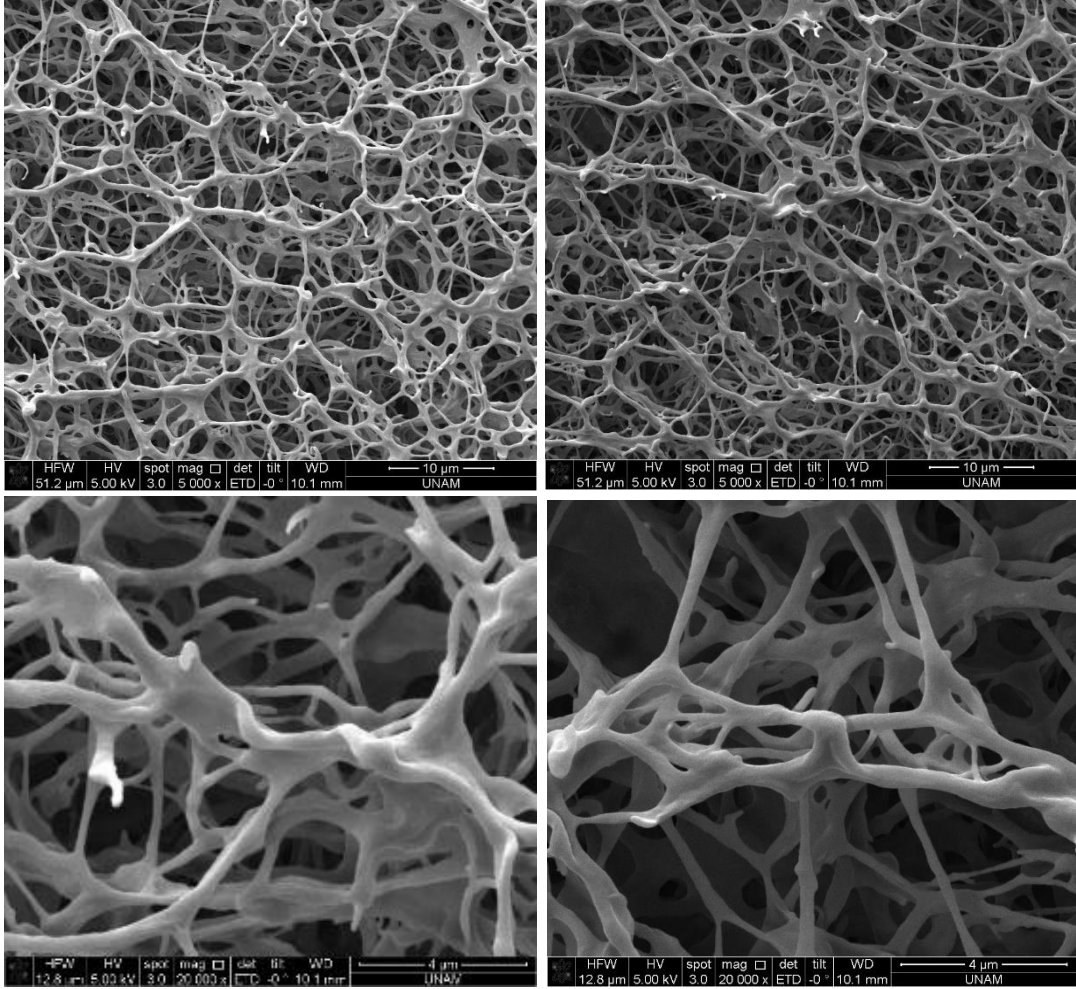
9:1 Aqua:HTAOH katanyonik karışımındaki kümeleşmelerin morfolojisini görüntüleyebilmek için ise 9:1 Aqua:CTAOH karışımında olduğu gibi AFM ve SEM analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.20. Kütlece %1'lik molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının (a) ilk günkü (b) ve (c) 15.günkü error signal modunda alınmış AFM görüntüleri

Şekil 4.20.'de molce 9:1 Aqua:HTAOH katanyonik karışımının ilk gün ve 15. gün AFM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.20. (a)'da ilk gün örneğine bakıldığında 1 numaralı okla gösterildiği gibi silindirik yapıların meydana geldiği anlaşılmaktadır. 9:1 mol oranında Aqua:HTAOH için bu yapıların çapları 199.3 ± 55.1 nm iken boyları 2.186 ± 0.69 μm civarındadır. 9:1 Aqua:CTAOH ile karşılaştırıldıklarında ilk gün için 9:1 Aqua:HTAOH katanyonik karışımındaki yapıların daha ince ve uzun oldukları görülmektedir. Bu sonucu ışık saçılımı verileri de doğrulamaktadır. Şekil 4.20. (b)'de 15. gün örneğinin büyük alanda ve Şekil 4.20. (c)'de ise daha küçük bir alanda görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.20. (b)'deki görüntüde çubuksu yapıların ortamda çok yoğun bir şekilde bulunduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.20. (c)'deki görüntülere bakıldığında ise 9:1 Aqua:CTAOH örneğinde olduğu gibi, oluşan çubuksu yapıların biraraya gelerek çöktüğü anlaşılmaktadır. 2 ve 3 numara ile oluşan çubuksu yapılar gösterilmiştir. 9:1 Aqua:CTAOH örneğinin 15.gün AFM görüntülerinden farklı olarak bu karışımındaki çubuksu yapıların daha düzenli bir dizilimde katman katman çöktüğü anlaşılmaktadır. 9:1 Aqua:HTAOH karışımında daha düzenli kümeleşme olduğu, bu iki örneğin statik ışık saçılımı verileri karşılaştırıldığında da elde edilmektedir. Fakat 9:1 Aqua:HTAOH 15.gün örneklerinde, örnek yoğun olduğu için birbirlerinin üzerine gelen bu çubuksu yapıların çapları ve boyları hakkında bir bilgi AFM görüntüsüyle sağlanamamaktadır. Bu yapıların 9:1 Aqua:CTAOH örneğinde olduğu gibi

birbirleriyle etkileşerek ağsı bir yapı oluşturup oluşturmadıklarını ve boyutlarını öğrenebilmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.21. Kütlece %1'lik molce 9:1 Aqua:CTAOH karışımının SEM görüntüleri

Şekil 4.21.'de kütlece %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH katanyonik karışımının 15. gün SEM görüntüleri verilmiştir. Verilen SEM görüntüleri Aqua:CTAOH karışımında olduğu gibi liyofilize edilmiş örneklerle aittir. Görüntülerden de anlaşılacağı gibi yapıya katyonik bir molekülün dahil olması CTAOH'la karışımında olduğu gibi Aqua nanotüplerinin morfolojisini bozmuş ve aynı şekilde nanofibril benzeri yapılar birbirleriyle kaynaşarak ağsı bir yapı meydana getirmiştir. Aynı zamanda bu görüntüler XRD verilerinden elde edilen, ortamdaki katyonik moleküllerin Aqua nanotüplerinin tabakalar arasındaki mesafesini artırarak daha açık sarmal şekilli yapılar oluşturabileceği varsayımını desteklemektedir. Görüntülerdeki fibrillerin ortalama kalınlıkları 149 ± 0.05 nm'dir. Bu değer AFM sonuçlarıyla da uyusmaktadır. Aqua:CTAOH katanyonik karışımıyla

karşılaştırıldığında ise HTAOH'la olan karışımda oluşan kümeleşmelerin daha ince yapılı olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç iki karışımın ışık saçılımı verilerini karşılaştırıldığında da elde edilmektedir.

Aqua ile CTAOH ve HTAOH katyonik molekülünün katanyonik karışımlarının karakteristik ve kümeleşme özellikleri belirlendikten sonra çeşitli kullanım alanlarındaki davranışlarına bakılmıştır. Aqua nanotüplerinin çok iyi molekül tutma ve iletkenlik özellikleri olduğu daha önceden bilinmektedir [62]. Ortama katyonik molekül eklenmesi Aqua'nın çözünürlüğünü ve kümeleşme özelliklerini değiştirdiği önceki çalışmalarla kanıtlanmıştır. Katanyonik karışımlardaki Aqua'nın değişen bu davranışlarıyla uygulama alanı olarak iletkenliği, model molekül tutma ve salımı incelenmiştir.

4.5. Aqua İçeren Katanyonik Karışımlardaki Kümeleşmelerin İletkenlik Özellikleri

Aqua yapısındaki antrakinon grubundan dolayı redoks aktif bir moleküldür ve çok iyi elektriksel özelliği vardır. Elektriksel iletkenliğin moleküler dizilimden ve redoks durumundan çokça etkilendiği literatürde bilinmektedir [122][123]. Bu yüzden daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için Aqua nanotüpü, 9:1 Aqua:HTAOH, Aqua toz hali ve indirgenmiş 9:1 Aqua:HTAOH kümeleşmelerinin elektriksel iletkenliğine bakılmıştır.

Tablo 4.4. Farklı morfolojilerdeki Aqua kümeleşmelerinin iletkenlik değerleri

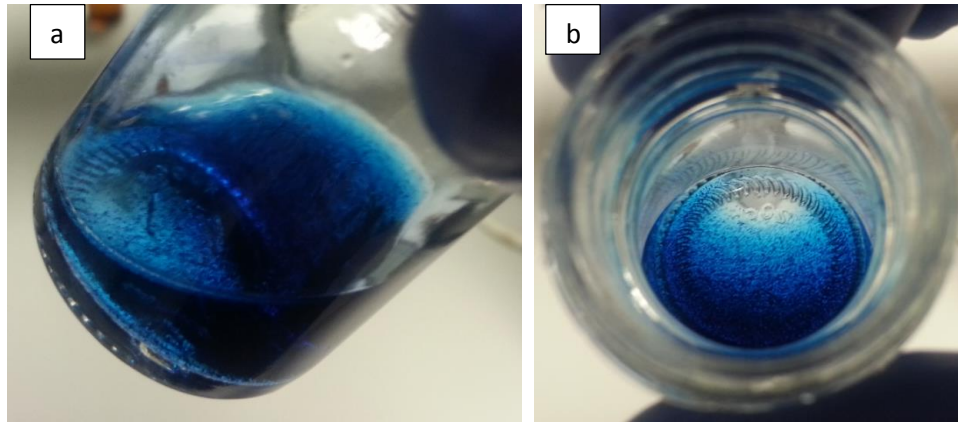
	İletkenlik (S/cm)
Aqua (Nanotüp)	1,19 x10 ⁻³
9:1 Aqua:HTAOH	1,41 x10 ⁻⁴
Aqua (Toz)	4,3 x10 ⁻⁵
İndirgenmiş 9:1 Aqua:HTAOH	3,34 x10 ⁻⁶

Bazı antrakinon türevlerinin elektriksel iletkenliği 10⁻⁶ – 10⁻¹² S/cm değerleri arasında değişmektedir [124][125]. Tablo 4.4.'e bakıldığında Aqua'nın toz hali bile bu değerlerden daha yüksektir. İndirgenmiş 9:1 Aqua:HTAOH katanyonik karışımının elektriksel iletkenliği ise kümeleşme ve moleküler dizilimi bozulduğu için en düşük değere sahiptir. Fakat 3.34x10⁻⁶ S/cm olması bile çoğu antrakinon türevinden iyi bir elektriksel iletkenliği olduğunu gösterir. Molekül dizilimi en düzenli olan Aqua nanotüpü olduğu için en yüksek değer onun olması normaldir. Ortama katyonik bir

molekül eklenmesinin etkisine bakılacak olunursa, elektriksel iletkenliğin 10 kat düştüğü görülmüştür. Bunun sebebi ortama eklenen katyonik molekülün tabakalar arası uzaklığı açarak çok düzenli nanotüp yapısını bozmasıdır. Yine de 9:1 Aqua:HTAOH karışımının elektriksel iletkenliği Aqua'nın toz halinden yaklaşık 10 kat ve indirgenmiş 9:1 Aqua:HTAOH karışımından 100 kat daha iyidir.

4.6. Aqua İçeren Katanyonik Karışımların Model Molekül Tutuklaması ve Salım Özelliklerinin İncelenmesi

Lipit bazlı nano yapıların bir başka kullanım alanları vücut içerisindeki kontrollü salım uygulamalarıdır. Aqua nanotüplerinin yüksek boy/çap oranına sahip olması ve bundan dolayı vücut içerisindeki bariyerlerden kolay geçerken aynı zamanda büyük bir iç hacminin bulunması, Aqua nanotüplerini çeşitli moleküllerin yüksek kapasitede tutulabilmesi ve kontrollü salımı açısından avantajlı hale getirmektedir [62]. Bu tez kapsamında ise Aqualı katanyonik karışımlarda oluşan nanofibril benzeri yapıların seçilen model molekül tutma kapasitelerinin ve salım özelliklerinin belirlenmesine karar verilmiştir. Bu aşamada seçilen model molekül ise molekül yapısı birçok ilacın molekül yapısına benzeyen metilen mavisidir (Şekil 3.13).



Şekil 4.22. Kütlice %1 Aqua içeren molce 9:1 (a) Aqua:CTAOH ve (b) Aqua:HTAOH karışımlarının metilen mavisini ekledikten sonraki görüntüleri

Tablo 4.5. (a) ve (b)'de kütlice %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:CTAOH ve Aqua:HTAOH katanyonik karışımlarının ortamdaki Aqua başına tutulan boya miktarları gösterilmiştir.

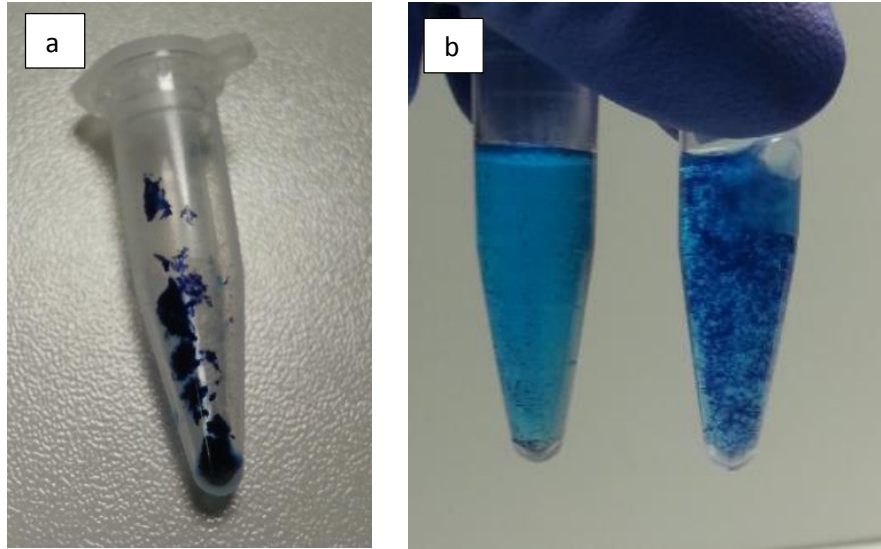
Tablo 4.5. Kütlice %1'lik Aqua içeren molce 9:1 Aqua:HTAOH ve Aqua:CTAOH katanyonik karışımlarının (a) pH 9'da 0.032 g/ml metilen mavisi içeren tutuklanma için ve (b) 0.064 g/ml metilen mavisi içeren tutuklanma için konulan Aqua başına tutulan boya miktarları (mg/mg)

a	Tutuklanma Oranı (mg/mg)	
	Aqua	0.29
9:1 Aqua:Htaoh	0.29	
9:1 Aqua:Ctaoh	0.28	
b	Tutuklanma Oranı (mg/mg)	
	pH7	pH9
9:1 Aqua:Htaoh	0.47	0.47
9:1 Aqua:Ctaoh	0.46	0.47

Tablo 4.5.'teki tutuklanma oranı değerleri Eşitlik 3.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Saf Aqua nanotüplerinin Tablo 4.5. (a)'da karışımdaki Aqua başına tutulan metilen mavisi miktarları, saf Aqua nanotüpleri ile ortamda katyonik molekül bulunan karışımlar için karşılaştırıldığında, ortama katyonik molekül konulması, molekül tutma miktarını HTAOH'lu olan karışım için değiştirmezken CTAOH'lu karışım için çok az bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Bu sistemler için molekül tutma miktarlarının yaklaşık aynı çıkması katyonik moleküllerin Aqua nanotüplerinin molekül tutma kapasitelerini düşürmediğini göstermektedir. Tablo 4.5. (a) için Eşitlik 3.10'daki gibi hesaplanan tutuklanma verimleri Aqua, 9:1 Aqua:CTAOH ve 9:1 Aqua:HTAOH için sırasıyla %94, %87 ve %83'tür. Anton ve arkadaşları, kanser tedavilerinde kullanılmak üzere geliştirdikleri lipit nanokapsüle aynı anda hem hidrofilik hem de lipofilik moleküllerin tutturulabildiğini belirtmişlerdir. Hidrofilik molekül olarak nanokapsüle MB tutuklanması yapılmış ve MB tutuklanmasının verimi yaklaşık %90 civarında elde edilmiştir [126]. Aqua nanotübünün tek başına MB tutuklanma verimiyle karşılaştırıldığında Aqua nanotübünün MB'yi daha iyi tuttuğu söylenmektedir. Ancak katanyonik karışımlar için bu değer Aqua nanotübüne göre çok büyük farklar olmasa da daha düşüktür. Metilen mavisi de katyonik bir molekül olduğu için, ortamda başka bir katyonik molekül bulunmasının saf Aqua nanotüplerine göre tutma verimini (Eşitlik 3.10) düşürmesi beklenen bir sonuçtur.

Tablo 4.5. (b)'de metilen mavisinin kütlesi (a)'daki sisteme göre 2 katına çıkarılmıştır. Tablo 4.5. (a)'da pH 9 daki değerler verilmişken, Tablo 4.5. (b)'de pH değişimiyle molekül tutma kapasitelerinin nasıl değiştiğini saptayabilmek için hem

pH 9 hem de pH 7'deki değerler verilmiştir. Tablo 4.5. (a) ve (b)'de kütle değişiminin tutuklanma üzerindeki etkisini görebilmek için pH 9'daki değerler karşılaştırılmıştır. Tablo 4.5. (b)'deki değerlerin artmasının sebebi ortama fazla metilen mavisi eklenmesidir. Metilen mavisinin daha yüksek derişimleri de denenmiş, Aqua'nın en fazla 0.064 g/ml metilen mavisi tuttuğu saptanmıştır. Tablo 4.5. (b)'de Aqua:HTAOH karışımı için pH 7 ve pH 9'daki molekül tutma kapasitesinde bir değişiklik olmazken, Aqua:CTAOH karışımı için pH 7'de pH 9'a göre Aqua başına tutulan boya miktarı çok az bir miktar düşmüştür. Bunun sebebi, Aqua ile oluşturulan kümeleşmeler için pH değeri düştükçe yüksüz forma geçen karboksilik asit miktarının artmasının, kümeleşmelerin toplam eksi yüklerinin ve buna bağlı olarak aralarındaki elektrostatik itme kuvvetinin azalmasının kümeleşme yapısını değiştirmesidir.



Şekil 4.23. (a) Metilen mavisi tutmuş ve çöktürülmüş katanyonk kümeleşmeler (b) pH 3 su eklenmiş ve tekrar dağıtılmış katanyonik kümeleşmeler

24 saatlik metilen mavisi tutma çalışmalarından sonra asidik vücut ortamında bu molekülün salımını modellemek için pH 3'e salım çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.23. (a)'da üzerindeki pH 9'daki sıvının uzaklaştırılması sonucu metilen mavisi tutmuş kümeleşmeler görülmektedir. (b)'de ise sol tarafta HTAOH'lu ve sağ tarafta CTAOH'lu kümeleşmelerin üzerlerine salımların gerçekleşeceği pH 3 su eklenmiştir.

Tablo 4.6. 9:1 Aqua:HTAOH ve Aqua:CTAOH karışımlarının (a) pH 7'deki ve (b) pH 3'teki metilen mavisini salımları

a	salınan mb/tutulan mb (mg/mg)		pH 7	
	2 saatlik salım		24 saatlik salım	48 saatlik salım
9:1 Aqua:HTAOH	11,56%		14,09%	15,54%
9:1 Aqua:CTAOH	15,82%		16,62%	17,34%

b	salınan mb/tutulan mb (mg/mg)		pH 3	
	2 saatlik salım		24 saatlik salım	48 saatlik salım
9:1 Aqua:HTAOH	27,10%		28,40%	28,60%
9:1 Aqua:CTAOH	27,80%		28,30%	30%

pH 3'te Aqualı katanyonik karışımların 2 saatlik, 24 saatlik ve 48 saatlik metilen mavisini salımları Tablo 4.6.'da verilmiştir. Düşük pH'larda Aqua'nın tübüler yapısının bozulduğu bilinmektedir [62]. Özellikle 5'ten düşük pH değerlerinde nanotüp çözeltisinde çökme olduğu gözlemlenmiş ve bu çökmenin sebebinin kümeleşmelerin tamamen dağılması değil pH düşüşüne bağlı olarak kümeleşmelerin birbiriyle birleşerek topaklaşma eğiliminin artması olduğu belirlenmiştir. pH değeri daha fazla düşürüldükçe kademeli olarak kümeleşmelerin topaklaşma eğilimi de artmaktadır. Aynı şekilde Aqua'nın katanyonik karışımlarının da düşük pH'larda düzensiz kümeleştiği varsayılmıştır. Bu yüzden düşük pH'ta metilen mavisinin büyük bir kısmının salınacağı düşünülmektedir. Tablo 4.6.'ya bakıldığında pH 9'da Aqualı katanyonik kümeleşmelere tutturulan metilen mavisinin pH 3'teki salımı pH 7'deki salımından çok daha fazla olmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucu metilen mavisinin pH duyarlı olmadığı görülmüştür. Böylelikle metilen mavisini salımının sadece kümeleşmelerin düşük pH'daki davranışlarından kaynaklandığı varsayımı yapılmaktadır. Tablo 4.6. (a) ve (b) karşılaştırıldığında salım değerleri pH 3'te pH 7'ye göre yaklaşık iki katına çıkmıştır. Bu sonuç katanyonik kümeleşmelerin, düşük pH'larda daha çok salım yapacağı varsayımını doğrulamaktadır. Verilerden anlaşılacağı gibi aralarında çok fark olmasa da en fazla salım yapan karışım 9:1 Aqua:CTAOH katanyonik karışımıdır. Genel olarak Tablo

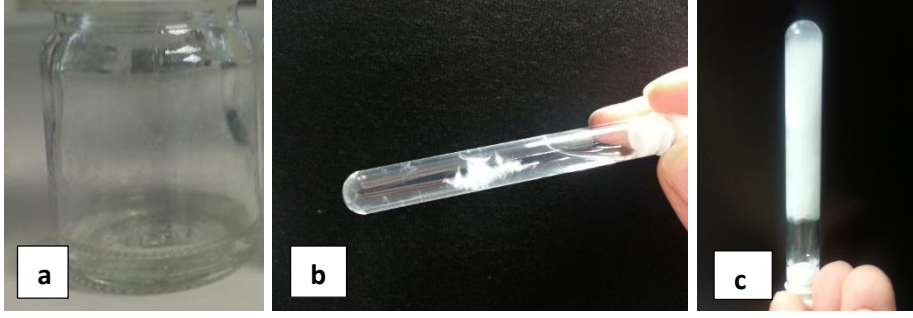
4.6.'daki değerlere bakıldığında salım değerlerinin tutuklanma değerlerine göre düşük çıktığı görülmüştür. Değerlerin beklenilenden düşük çıkması, Aqualı katanyonik karışımının MB ile iyi etkileştiğini ve molekülü tutma eğiliminin daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu durum Aqualı katanyonik karışımının potansiyel tedavi yolları, hastalıklı doku görüntülenmesi gibi uygulamalarda kullanılabilir olmasını sağlamaktadır.

4.7. Litokolik Asit ile Elde Edilen Katanyonik Karışım

Çözelti içerisinde safra asitleri kullanılarak kendiliğinden kümeleşme yoluyla nano mikro boyutlu kümeleşmelerin oluşturulması biyoyumlulukları nedeniyle günümüzde çokça araştırılmaktadır. Birçok kümeleşmenin yanı sıra, veziküllerle biyolojik membranları taklit edebilen lipit çift tabakalı membranlar oluşturulması da önemi gereği çalışılan konular arasındadır [127][128]. Bununla beraber iplik benzeri miseller, fiberler ve tübüller de birçok yöntemle elde edilebilmektedir [7]. Tübüler yapılar birden fazla canlı organik sistemde bulunmaktadır. Tübüler yapı oluşurmada kullanılan biyolojik moleküllerden bir tanesi safra asitleridir. Bir safra asidi olan LCA'nın sodyum ve amonyum tuzlarıyla alkalın koşullarda Terech ve arkadaşları çapları 52 nm olan organik nanotüpler elde etmişlerdir [82][129]. Liu ve arkadaşlarının LCA ile yaptığı başka bir çalışmada ise CTAOH ile LCA eşit mollerde karıştırılmış ve oluşan veziküllerin zamanla tübüler ya da kurdele şekilli yapılar dönüşümü gözlenmiştir [7]. Karışımın eşit mollerde oluşturulmasının sebebi, mol oranı 1:1'den saptığında veziküllerin oluşup zamanla tübüler yapıya dönüşmemesidir. Tübüler yapıların gözlenebilmesi için bu tez kapsamında, Liu ve arkadaşlarının molce 1:1 LCA:CTAOH alışması bire bir tekrar edilmiş ve molekül yapısının oluşan kümeleşmeler üzerindeki etkisini inceleyebilmek için aynı şartlarda molce 1:1 LCA:HTAOH katanyonik karışımı hazırlanmış ve karakterizasyonları yapılmıştır.

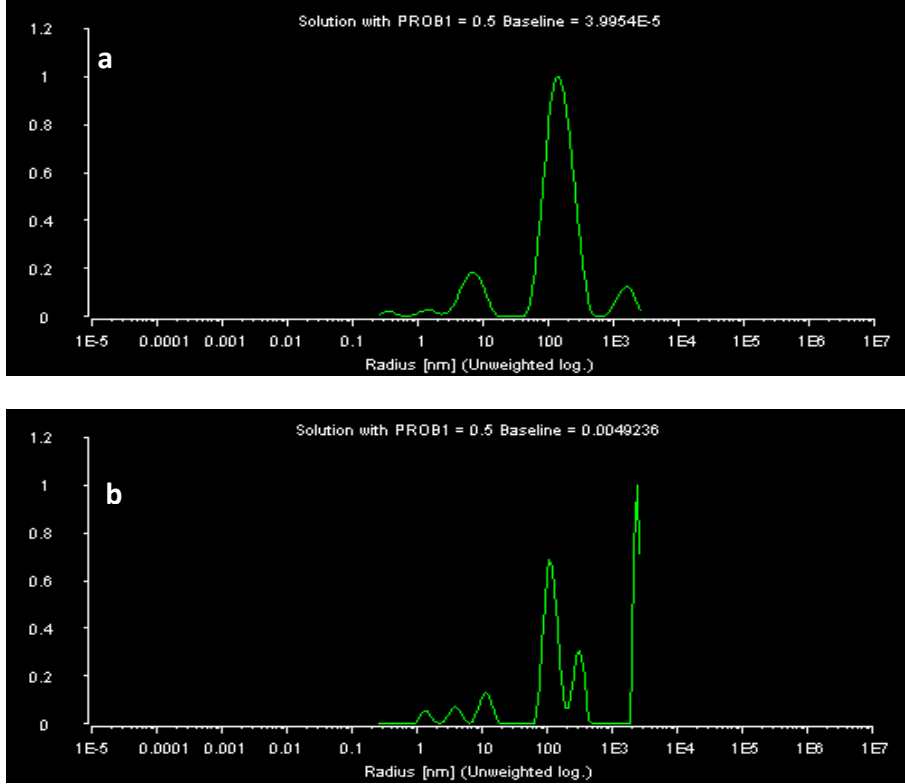
4.7.1. 20 mM 1:1 LCA:CTAOH Katanyonik Karışımı

LCA ve CTAOH moleküllerinin katanyonik karışımı toplam derişim 20 mM olacak şekilde 1:1 mol oranında hazırlanıp oda koşullarında muhafaza edilmiştir.



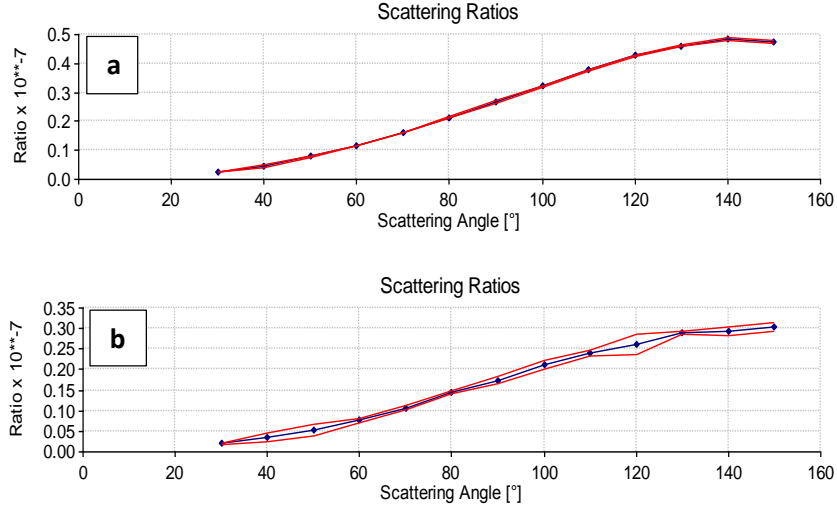
Şekil 4.24. 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımın (a) 1. gün, (b) 4. gün ve (c) 1 hafta sonrasının fiziksel görüntüleri

Şekil 4.24.'te LCA:CTAOH katanyonik karışımının belirli günlerdeki fiziksel görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.24. (a)'da karışımın ilk gün görüntüsüne bakıldığında, karışım saydam renklidir. Şekil 4.24. (b)'de ise karışım içerisindeki kümeleşmelerin zamanla bir araya gelerek gözle görülür şekilde büyük yapılar oluşturmaya başladığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.24. (c)'de baş aşağı tutulan tüpe bakıldığında artık kümeleşmelerin bir jel yapısı oluşturduğu görülmektedir. Şekil 4.24.'teki resimlerden anlaşılacağı gibi karışım içindeki kümeleşmeler zamanla birbirleri içine geçerek büyüme ve jel oluşturma eğilimindedir. Bu jel yapısı kovalent olmayan bağlarla kararlı halde bulunmaktadır. 1 hafta sonunda örnek beyaz ve opaktır. Ayrıca Şekil 4.24. (c)'de görüldüğü gibi tüp ters tutulsa bile karışım içerisindeki su akmamaktadır. Liu ve arkadaşları yaptıkları benzer bir çalışmada, oluşan jelin içinde suyun tutulduğunu, yaklaşık 1 gr LCA:CTAOH iyon çifti jelinin 75 gr suyu içerisinde hapsettiğini ve buna dayanarak bu sistemin güçlü jelleşme kabiliyeti olduğunu söylemektedirler [7]. Yapılan çalışmalar sonucu, jel formunun ısıtıldığında tekrar saydam karışım haline döndüğü ve yaklaşık 1 hafta kadar sonra aynı şekilde jel yapısı meydana getirdiği görülmüştür. Bu durum prosesin tersinir olduğunu göstermektedir.



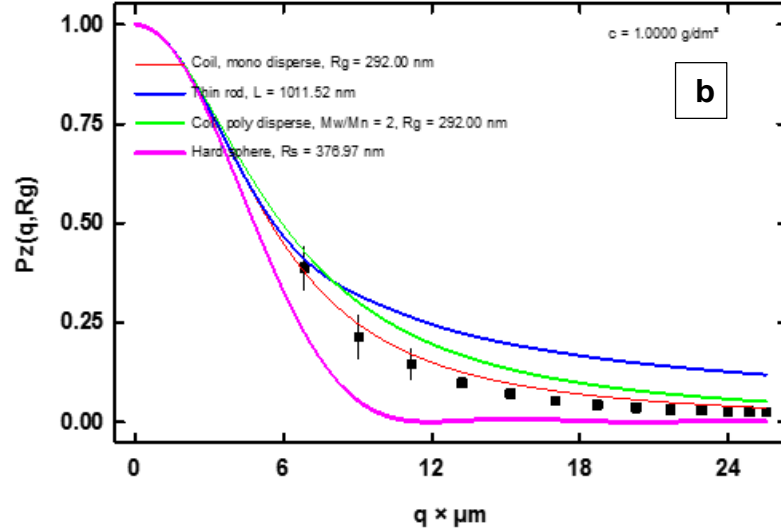
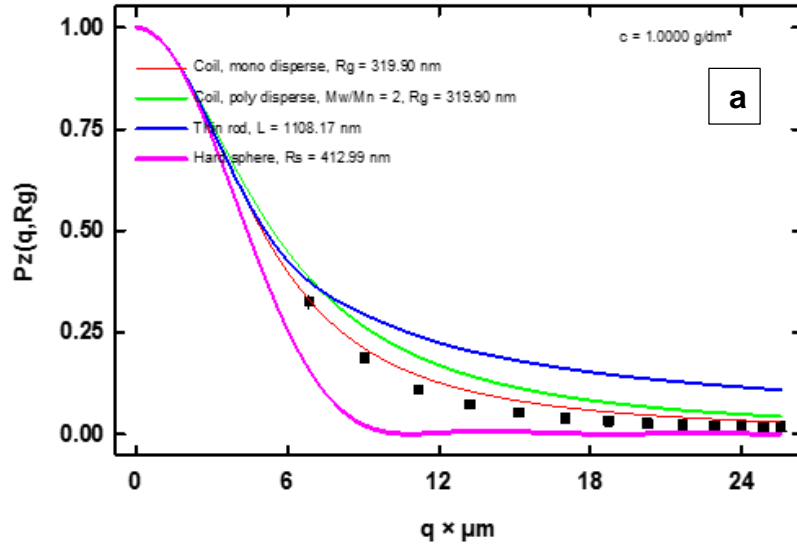
Şekil 4.25. 20 mM 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımın (a) ilk gün ve (b) 15. gün kümeleşme özelliklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.25.'te 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH karışımının ilk gün ve 15. gün örneklerinin 90°deki dinamik ışık saçılımı sonuçları verilmiştir. Şekil 4.25. (a)'da 20 mM 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımındaki kümeleşmelerin ilk gün (b)'de ise 15. gün dinamik ışık saçılımı analizleri verilmiştir. Şekil 4.25. (a) ve (b)'ye bakıldığında kümeleşmelerin boyut dağılımlarının 10-1000 nm arasında değiştiği ve zamanla kümeleşme türünde ve boyut dağılımında çok bir farklılık olmadığı görülmektedir. Bu sonuç Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın dinamik ışık saçılımı sonuçlarıyla örtüşmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 4.25. (b)'de (a)'ya göre boyutlarda bir miktar büyüme olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.26. 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımının (a) ilk gün ve (b) 15. gün kümeleşme özelliklerinin karşılaştırılması

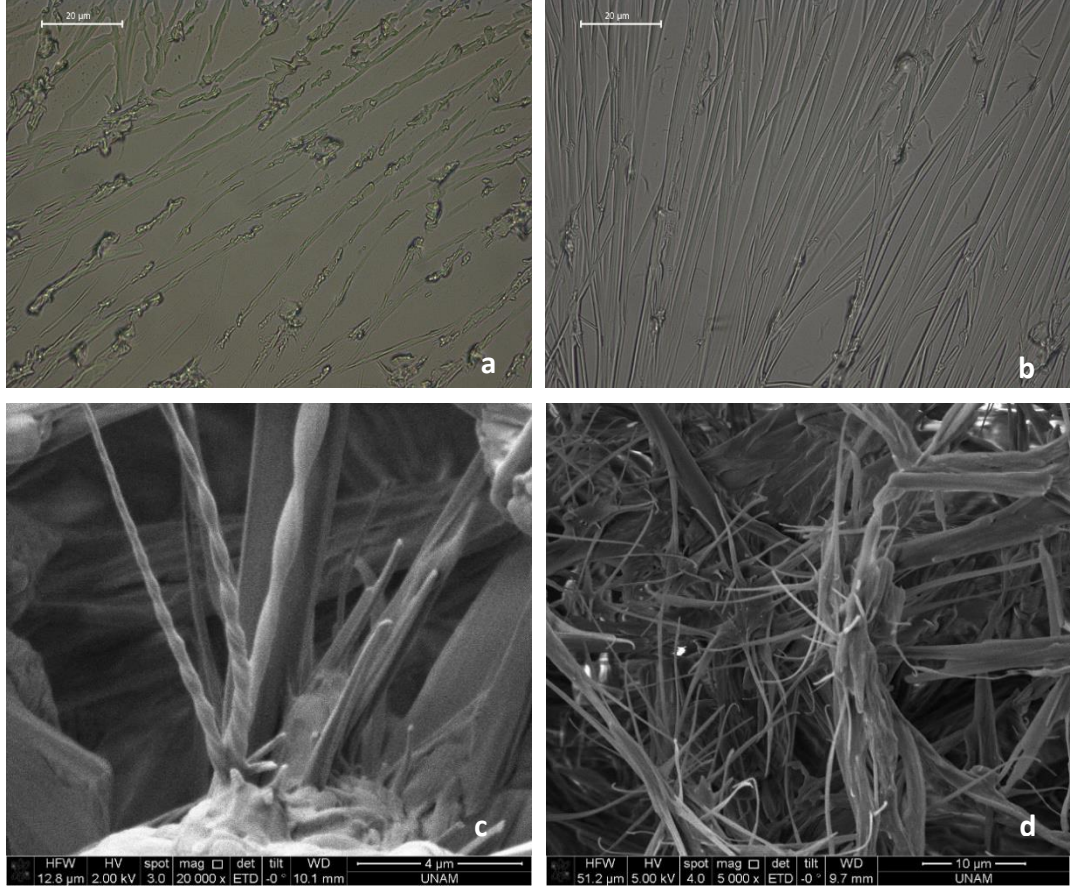
Şekil 4.26.'da 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH ilk gün ve 15. gün 30° - 150° arasındaki statik ışık saçılımı ölçümleri verilmiştir. Şekil 4.26. (a)'ya bakıldığında ışığın karışım içinden geçerken saçılmaların aynı olduğu görülmektedir. Buradan karışımın ilk günden homojen olduğu ve karışımında düzenli yapıların oluşmaya başladığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.26. (b)'de ise ilk günle karşılaştırıldığında bir miktar ışık saçılımı mevcuttur. Bunun sebebi kümeleşmelerdeki büyümedir. 15. günden sonra belli aralıklarla alınan ölçümlerde de kümeleşmelerin boyut dağılımında farklılaşma olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.27. 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımının (a) ilk gün ve (b) 15. gündeki kümeleşme şekillerinin karşılaştırılması

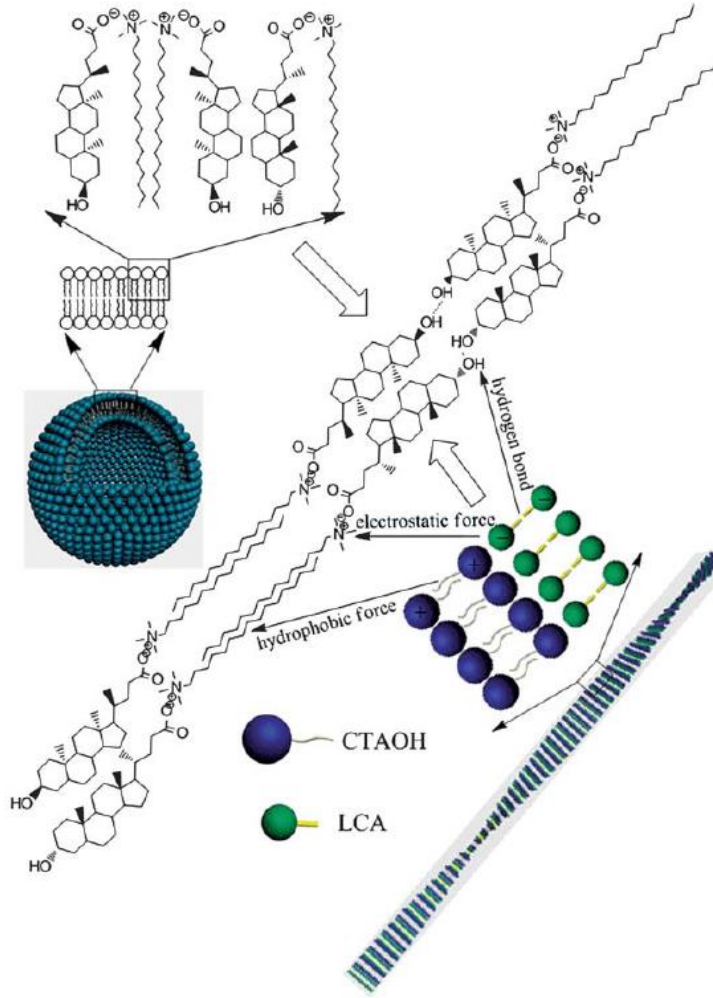
Şekil 4.27.'de 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımının ilk gün ve 15. gündeki şekil analizleri verilmiştir. Şekil 4.27. (a)'da verilerin şekil analizi yapıldığında, karışımda çubuksu yapılara benzer kümeleşmeler olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.27. (a) ve (b) karşılaştırıldığında son gündeki verilerde hatalar görülse de genel olarak ilk ve son günde oluşan kümeleşmelerde çok fark olmadığı yani benzer yapılar olduğu anlaşılmaktadır.

Işık saçılımı analizlerinden sonra oluşan kümeleşmelerin morfolojilerini belirleyebilmek için optik mikroskop ve SEM analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.28. 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımının (a) ilk gün ve (b) 15. gündeki optik mikroskop görüntüleri, (c) ilk gün ve (d) 15. gündeki SEM görüntüleri

Şekil 4.28.'de 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımının ilk gün ve 15. gündeki optik mikroskop ve SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.28. (a) ve (c)'de ilk güne bakıldığında çubuksu yapıların boyları mikrometrelere ulaşırken çapları 348 ± 61.52 nm civarındadır. Çubuksu yapıların kurdele şekilli yapılar oluşturmak üzere kıvrılma eğilimi olduğu Şekil 4.28. (c)'de açıkça görülmektedir. Buradaki kıvrılma eğilimini veren, dizilimdeki LCA'daki steroid iskeletlerinin bir arada durma isteğidir. Şekil 4.28. (b) ve (d)'deki 15. gün örneklerinin görüntüsüne bakılırsa boyları mikrometrelere uzunken çapları 529 ± 21.8 nm civarındadır. İlk gün ve son günlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında çaplarda bir artış görülmektedir. Bunun sebebinin zamanla kümeleşmelerin bir araya gelerek büyümeleri olduğu ileri sürülmektedir.



Şekil 4.29. LCA:CTAOH sistemi için vezikülden kurdele şekilli yapı oluşumunun şematik gösterimi

Şekil 4.29.'da verilen, molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımlarında görülen kurdele şekilli yapıların oluşum mekanizmasını Liu ve arkadaşları çalışmalarında açıklamışlardır [7]. Bu çalışmaya göre, başta oluşan veziküller LCA'daki hidroksil grupları sayesinde denge halindedir. Bu veziküldeki CTA^+/LC^- iyon çiftinin oluşturduğu çift tabakalı vezikül membranının kalınlığı LCA'nın uzunluğunun yaklaşık iki katı kadardır. CTA^+ 'nın alkil zinciri LC^- 'nin steroid iskeletiyle hidrofobik etkileşim içerisindedir. Sıcaklık düşürüldüğünde sistemin elastik enerjisinin de düşmesi beklenir. Bitişik veziküller kaynaşır ve CTA^+/LC^- iyon çifti gerilir. LCA'lardaki hidrojen bağlarıyla ve CTAOH'taki alkil zincirlerin hidrofobik etkileşimleriyle birbirlerine bağlı olan gruplar uzun fiberler oluşturmak üzere açılır. CTAOH – LCA iyonik çiftlerindeki hidrofilik kısımlar oldukça küçüktür ve hidrofobik kısımlar ile suyun etkileşimi bu durumda kaçınılmazdır. Bu istenmeyen etkileşimi dengede tutabilmek için fiberler, LCA'ların steroid iskeletleri arasındaki hidrofobik etkileşimle bir araya

gelerek daha büyük çaplarda kurdele şekilli yapılar oluşturma eğilimindedir. Böylelikle vezikülden kurdele şekilli yapıya dönüşüm gözlenmiş olur. Buradaki faz geçişinde moleküller arasındaki hidrojen bağları önemli rol oynamaktadır. Kurdele şekilli yapılar elastik kuvvetlerle LCA moleküllerinin kiralitesi ve yönelimi arasındaki etkileşimlerle oluşmaktadır. Sıcaklığın yükseltilmesiyle hidrojen bağları kırılır, böylelikle kurdele şekilli yapıdan veziküle geçiş görülür.

Molekül şekillerinin ve buna bağlı olarak kendi aralarındaki kovalent olmayan bağların kümeleşmeye etkisini daha iyi anlamak için aynı çalışma HTAOH için de gerçekleştirilmiştir.

4.7.2. 20 mM 1:1 LCA:HTAOH Katanyonik Karışımı

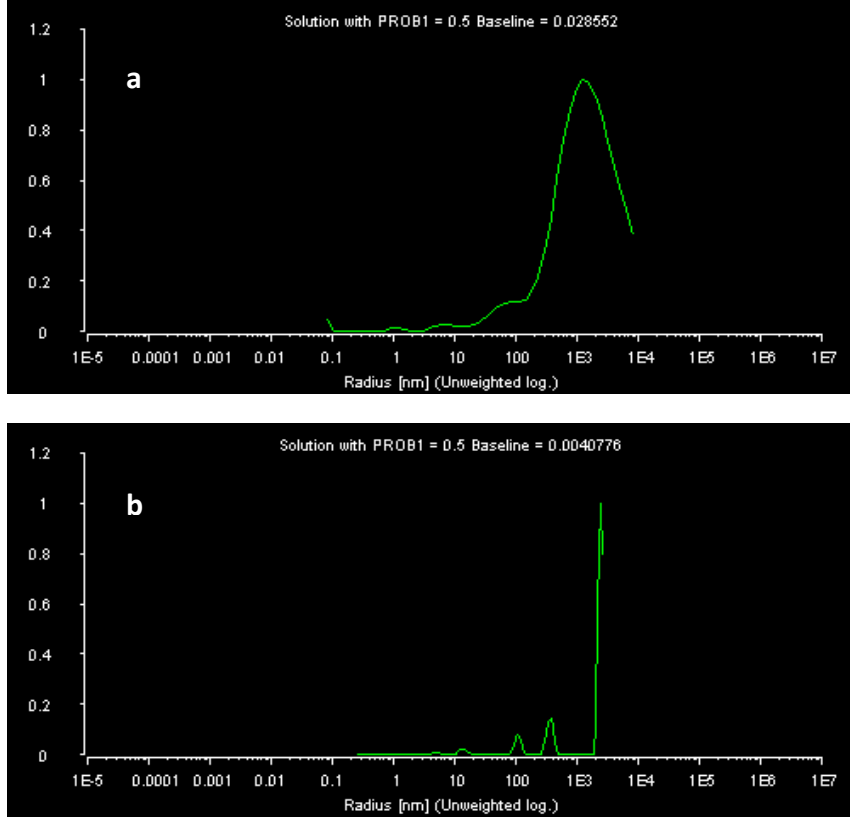
Daha önceden de belirtildiği gibi CTAOH ile HTAOH moleküllerinin arasındaki fark, HTAOH'un hidrokarbon zincirinin daha kısa ve yapısında bir tane hidroksil grubunun olmasıdır. Bu farklılığın kümeleşme üzerindeki etkisini görebilmek için 20 mM molce 1:1 LCA:HTAOH karışımları hazırlanmıştır.



Şekil 4.30. (a) soldaki LCA:CTAOH, sağdaki LCA:HTAOH 20 mM molce 1:1 katanyonik karışımlarının 1. günü ve (b) soldaki LCA:HTAOH, sağdaki LCA:CTAOH 20 mM molce 1:1 katanyonik karışımlarının 4. günü

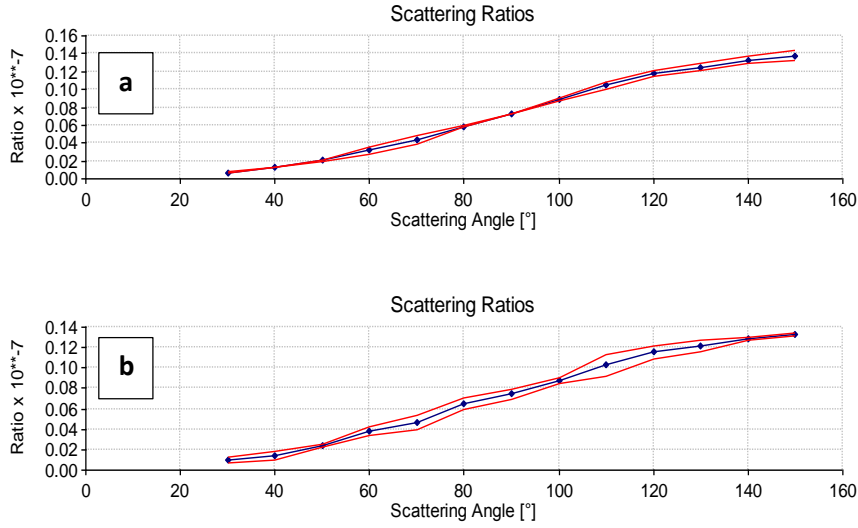
Şekil 4.30.' da karşılaştırmalı olarak 20 mM molce 1:1 LCA:HTAOH ve LCA:CTAOH katanyonik karışımlarının fiziksel görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.30.'da her iki resim için de LCA:HTAOH karışımının LCA:CTAOH karışımına göre daha bulanık olduğu görülmektedir. Bu durum LCA:CTAOH karışımından farklı olarak LCA:HTAOH karışımında, karıştırma işleminin hemen ardından vezikül yapısı elde edildiğinin göstergesidir. Ayrıca Şekil 4.30. (b)'den de anlaşılacağı gibi zamanla LCA:CTAOH karışımındaki kümeleşmeler birbirleriyle etkileşerek gözle görülür şekilde büyük yapılar meydana getirirken, LCA:HTAOH karışımı bulanıklığını koruyarak

kümeleşmelerde aynı süre için de LCA:CTAOH karışımındaki kadar hızlı büyüme söz konusu değildir.



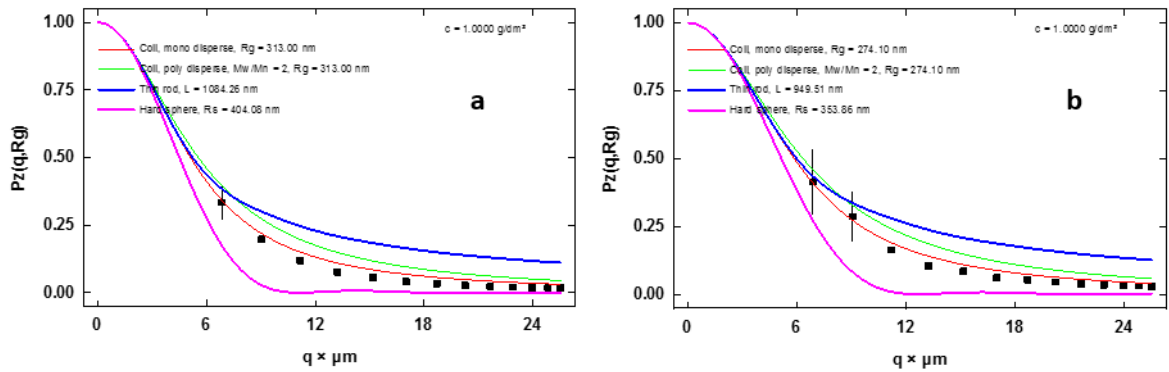
Şekil 4.31. 20 mM 1:1 LCA:HTAOH katanyonik karışımın (a) ilk gün ve (b) 15. gün kümeleşme özelliklerinin karşılaştırılması

Kümeleşmelerin 90°'deki dinamik ışık saçılımı ölçümleri ilk gün ve 15. gün için Şekil 4.31.'de verilmiştir. Şekil 4.31.'e bakarak her iki gün için de farklı boyut dağılımlarında kümeleşmeler olduğu söylenebilmektedir. Şekil 4.31. (a) için ilk günde görülen geniş pik Şekil 4.31. (b)'de görülen piklerin ayrılmamış halidir. Böylelikle zamanla kümeleşme ve boyutlarında çok bir farklılık olmadığı anlaşılabilir.



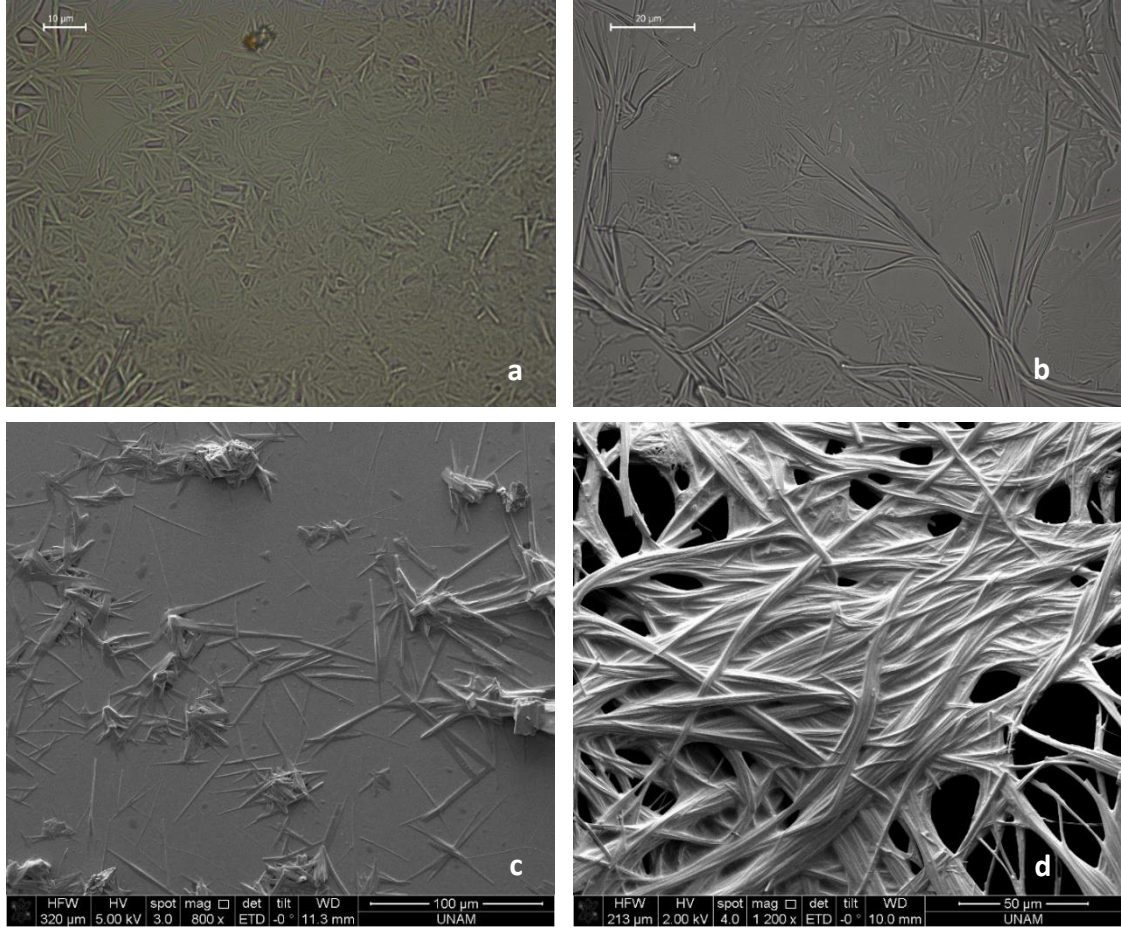
Şekil 4.32. 20 mM molce 1:1 LCA:HTAOH katanyonik karışımının (a) ilk gün ve (b) 15. gün kümeleşme özelliklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.32.'de 20 mM molce 1:1 LCA:HTAOH katanyonik karışımının ilk gün ve 15. gün $30^\circ - 150^\circ$ arasındaki statik ışık saçılımı ölçümleri verilmiştir. Şekil 4.32.'de iki ölçüm karşılaştırıldığında, zamanla kümeleşmelerin boyutlarındaki büyümeden dolayı karışımın içerisinden geçen ışığın daha fazla saçılım yaptığı görülmektedir. 15. günden sonra belli aralıklarla alınan ölçümlerde de veriler 15. gün verileriyle uyumludur. Statik ölçümlerden elde edilen Şekil 4.33.'deki şekil analizlerine bakılırsa, her iki gün için de veriler Berry eşitliğine uyarak kümeleşmeler çubuksu yapılara benzer tekil dağılım göstermektedir. Şekil 4.33. (a) ve (b) karşılaştırılırsa zamanla oluşan kümeleşmelerin yapısının benzer olduğu anlaşılmaktadır. LCA:CTAOH katanyonik karışımıyla LCA:HTAOH karışımı karşılaştırılırsa, karışımların ilk gününden 15. güne doğru yapılardaki büyümeden dolayı ışık saçılımının artması ve her iki kümeleşmenin de çubuksu yapılara uyması benzerdir.



Şekil 4.33. 20 mM molce 1:1 LCA:CTAOH katanyonik karışımının (a) ilk gün ve (b) 15. gündeki şekil analizleri

Işık saçılımı ölçümlerinden sonra kümeleşmelerin morfolojilerini daha iyi anlayabilmek için optik mikroskop ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

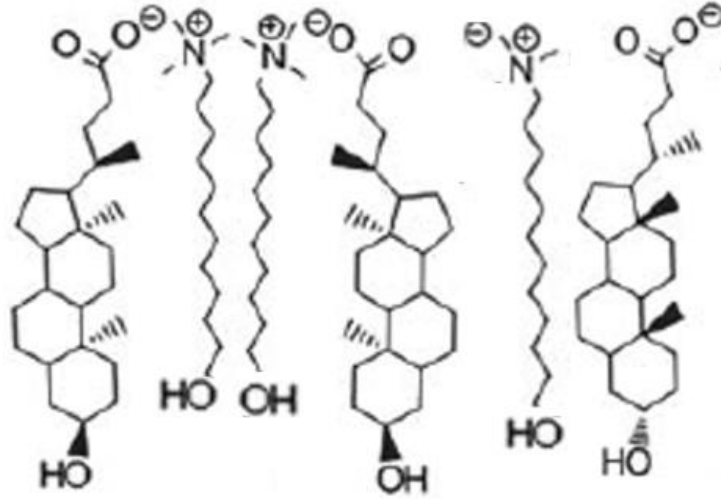


Şekil 4.34. 20 mM molce 1:1 LCA:HTAOH katanyonik karışımının (a) ilk gün ve (b) 15. günde optik mikroskop görüntüleri, (c) ilk gün ve (d) 15. günde SEM görüntüleri

Şekil 4.34.'te 20 mM molce 1:1 LCA:HTAOH katanyonik karışımının ilk gün ve 15. günde optik mikroskop ve SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.34. (a) ve (c)'de ilk günlere bakılırsa kısa çubuksu yapıların oluşmaya başladığı görülmüştür. Bu kısa çubukların boyları $52.16 \pm 6.68 \mu\text{m}$ iken çapları $1.8 \pm 0.44 \mu\text{m}$ 'dir. CTAOH'la olan aynı karışımın ilk günüyle HTAOH'la olan karışımın ilk günü kıyaslanırsa, HTAOH'la olan yapıların boyları CTAOH'la olan kümeleşmelerin boylarına göre kısadır. Bununla beraber ilk gün örneklerinde HTAOH'lu kümeleşmelerin çapı CTAOH'lu yapılara göre çok daha büyüktür. Şekil 4.34. (b) ve (d)'de 15. günlerdeki SEM görüntülerine bakılırsa kümeleşmelerin boyundaki uzama miktarının çok fazla olduğu, boylarının CTAOH'lu kümeleşmelerde olduğu gibi mikrometrelerce uzadığı görülmektedir.

Aynı zamanda çubuksu yapıların yan yana gelerek bu şekilde kalın tabaka oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Molekül yapısının oluşan kümeleşmeler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4.28. ve Şekil 4.34.'teki SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi LCA:CTAOH karışımındaki yapılarda kıvrılma eğilimi varken LCA:HTAOH karışımındaki kümeleşmelerde kıvrılma eğiliminin olmadığı sadece oluşan çubuksu yapıların uzama eğilimi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca LCA:HTAOH karışımının fiziksel görüntüsüne bakarak, bu karışımındaki kümeleşmelerin ilk başta vezikül yapısı oluşturması LCA:CTAOH karışımına göre daha olasıdır. Bu durumda LCA ve HTAOH'un molekül dizilimi, LCA'nın CTAOH'la yaptığı öngörülen molekül diziliminden farklıdır.



Şekil 4.35. Molce 1:1 LCA:HTAOH karışımı için öngörülen molekül diziliminin şematik gösterimi

Şekil 4.29.'da anlatıldığı gibi CTAOH ile olan karışım için dönme eğilimini veren, fiberlerdeki LCA'in steroid kısımlarının suyla temasını minimum düzeyde tutmak için bir arada durma eğilimidir. CTAOH molekülünde uç kısımda hidroksil grubu olmadığı için steroid kısımları birbirine daha rahat yaklaşabilmektedir. Fakat ortama HTAOH eklendiğinde durum daha farklı olmaktadır. HTAOH'un molekül şeklinde CTAOH'tan farklı olarak son kısımda bir hidroksil grubu bulunmaktadır ve hidrokarbon zinciri daha kısadır. Şekil 4.35.'te gösterildiği gibi, ortama HTAOH eklendiğinde, HTAOH'un uç kısmındaki hidroksil grubu LCA'nın ucundaki hidroksil grubuyla etkileşmek isteyecektir. Bu durumda LCA'nın steroid kısımlarının etkileşimini

perdeleyecektir. Bu etkileşim perdelendiğinde steroid kısımlar biraraya gelemediğinden, oluşan fibrillerin dönme eğilimi de ortadan kalkacaktır. Böylelikle zamanla uzayan düz fibriller elde edilmiş olacaktır. Molce 1:1 LCA:HTAOH karışımı da CTAOH'lu karışım gibi ısıtılıp soğutulmuştur. Isıtıp soğutma prosesinin CTAOH'lu karışımındaki kümeleşmelerin üzerindeki etkisinin HTAOH'lu karışımındaki kümeleşmeler için de aynı olduğu düşünülmektedir. Bu durumda LCA:HTAOH katanyonik karışımında başta oluşan veziküllerin soğutma sırasında kaynaşıp uzun fiberler oluşturmak üzere açıldığı öngörülmektedir.

5. SONUÇLAR

Kolay bulunabilir ya da sentezlenebilir anyonik ve katyonik moleküller kullanılarak kendiliğinden kümeleşme yoluyla nano-mikro boyutlu yapıların elde edilmesi, ortam koşullarının kümeleşme özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi ve elde edilen kümeleşmelerin çeşitli uygulama alanlarındaki performanslarının incelenmesini içeren yüksek lisans tez çalışması kapsamında elde edilen önemli sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- Öncelikli olarak kendiliğinden kümeleşme yoluyla nano/mikro boyutlu yapıların oluşabilmesi için önemli olan bazı parametreler incelenmiş ve optimum koşullar bulunmuştur. Ulaşılan minimum yüzey gerilimi değerleri 9:1 Aqua:Ea:HTAOH için 56,65 m N/m, Aqua:HTAOH:Ea için 53,02 mN/m, HTAOH:Ea:Aqua için 54,41 ve HTAOH için 55,1 olarak bulunmuş ve karışım hazırlanırken moleküller arası etkileşimin en etkin olduğu yani yüzey geriliminin en çok düştüğü hazırlama yöntemi saptanmıştır.
- Optimum koşulların bulunması çalışmalarında ikinci olarak karıştırma oranlarının ve derişimin kümeleşmeler üzerindeki etkisi incelenmiştir. SEM görüntülerinden boyut dağılımının ve fiber benzeri yapıların en iyi olduğu durum, mol oranının 9:1 ve Aqua derişiminin kütlece %1 olduğu Aqua:CTAOH/HTAOH katanyonik karışımları olduğu anlaşılmıştır.
- Ortamda bulunan moleküllerin karıştırıldıktan sonra yapılarındaki değişim ve oluşturdukları bağlar hakkında fikir edinmek için FT-IR analizi yapılmıştır. FT-IR analizi sonuçlarına göre, CTAOH ve HTAOH molekülleri için Br⁻ iyonunun OH⁻ iyonu ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği ve saf %1 lik Aqua çözeltilisinden farklı olarak yapıya CTAOH ya da HTAOH'un dahil edilmesinin karboksilat gruplarına ait olan piklerin daha büyük değerlere kaymasına sebep olduğu tespit edilmiştir.
- Ne tür kümeleşmelerin oluştuğunu ve bu kümeleşmelerdeki molekül dizilimini anlamak için zeta potansiyel ve XRD ölçümleri yapılmıştır. Zeta potansiyel sonuçları ortamda CTAOH yada HTAOH olması Aqua molekülünün nanotüp oluştururken tabaka içerisindeki dizilimini değiştirdiğini göstermiştir. Antrakinon gruplarının nanotüp yapısındaki gibi dış yüzeyden daha çok suyla temas etmeyen iç kısımlarda bulunduğu önerilmiştir. XRD sonuçlarına göre katyonik moleküller tabakalar arasındaki mesafeyi açmış ve Aqua

nanotüplerinin daha gevşek yapılara dönüşmesine neden olmuştur. Moleküllerin kümeleşmenin çapıyla yaklaşık 32° açı yapacak şekilde dizilmiş olduğu önerilmiştir.

- Molce 9:1 Aqua:CTAOH karışımının ışık saçılımı ölçümlerine bakıldığında karışımın içinde asimetric yapıların zamanla oluştuğu ve yapıların çubuksu yapılara benzediği anlaşılmıştır.
- Molce 9:1 Aqua:CTAOH karışımındaki kümeleşmelerin üç boyutlu geometrisinin ve yüzey morfolojisinin belirlenmesi için AFM ve SEM analizleri yapılmıştır. İlk gün ve 15. gün verileri karşılaştırıldığında ilk gün yapıların boyutlarının ve kümeleşme türünün çok değişkenlik gösterdiği ancak son gün, oluşan uzun ince yapıların birbirleriyle etkileşerek ağsı yapılar meydana getirdiği görülmüştür. Oluşan fibrillerin ortalama kalınlıkları 300 ± 0.12 nm olarak belirlenmiştir.
- Molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımında Aqua'nın çözünürlüğünün Aqua:CTAOH karışımına göre daha hızlı olduğu görülmüştür. Bunun, HTAOH'un molekül yapısındaki OH⁻ grubundan ve sahip olduğu hidrokarbon zincirinin daha kısa olmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır.
- Molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımının ışık saçılımı ölçümlerine göre CTAOH'lu karışımdan farklı olarak asimetric yapılar ilk günden oluşmaya başlamıştır. Oluşan yapıların boyutlarında zamanla çok büyük değişimler olmamıştır ve çubuksu yapılar meydana gelmiştir.
- Molce 9:1 Aqua:HTAOH karışımındaki kümeleşmelerin AFM ve SEM analizi yapıldığında ilk günden uzun ve ince yapılar oluşmaya başladığı görülmüştür. yapıya katyonik bir molekülün dahil olması CTAOH'la karışımında olduğu gibi Aqua nanotüplerinin morfolojisini bozmuş ve aynı şekilde nanofibril benzeri yapılar birbirleriyle kaynaşarak ağsı bir yapı meydana getirmiştir. Bu fibrillerin ortalama kalınlıkları 149 ± 0.05 nm'dir. Aqua:CTAOH katyonik karışımıyla karşılaştırıldığında ise HTAOH'la olan karışımda oluşan kümeleşmelerin daha ince yapılı olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum da aynı şekilde HTAOH'un molekül yapısının CTAOH'a göre farklı olmasından kaynaklanmaktadır.
- Elde edilen kümeleşmelerin potansiyel uygulama alanlarından biri olarak iletkenliklerine bakılmıştır. İyi bir karşılaştırma yapılabilmesi için Aqua nanotüpü, 9:1 Aqua:HTAOH, Aqua toz hali ve indirgenmiş 9:1 Aqua:HTAOH

kümeleşmelerinin elektriksel iletkenliğine bakılmıştır. Bu örneklerin sırasıyla iletkenlikleri $1,19 \times 10^{-3}$, $1,41 \times 10^{-4}$, $4,3 \times 10^{-5}$ ve $3,34 \times 10^{-6}$ S/cm olarak bulunmuştur. Bazı antrakinon türevlerinin elektriksel iletkenliği 10^{-6} – 10^{-12} S/cm değerleri arasında değiştiği göz önüne alınırsa Aqua'nın toz hali bile bu değerlerden daha yüksektir. Ortama katyonik bir molekül eklenmesinin etkisine bakılacak olunursa, elektriksel iletkenliğin 10 kat düştüğü görülmüştür. Yine de 9:1 Aqua:HTAOH karışımının elektriksel iletkenliği Aqua'nın toz halinden yaklaşık 10 kat ve indirgenmiş 9:1 Aqua:HTAOH karışımından 100 kat daha iyidir.

- Vücut içerisindeki kontrollü salım uygulamaları için model molekül olarak metilen mavisinin kümeleşmelere tutuklanması ve salım çalışmaları yapılmıştır. İlk kapsamda metilen mavisinin 24 saatlik katanyonik kümeleşmeler tarafından tutuklanması çalışılmıştır. Hesaplanan tutuklanma verimleri Aqua, 9:1 Aqua:CTAOH ve 9:1 Aqua:HTAOH için sırasıyla %94, %87 ve %83'tür. Sonuçlara göre Aqua nanotübü MB'yi daha iyi tutmuştur. Metilen mavisini de katyonik bir molekül olduğu için, ortamda başka bir katyonik molekül bulunmasının saf Aqua nanotüplerine göre tutma verimini düşürmesi beklenen bir sonuçtur.
- Tutuklanma çalışmalarının ikinci kısmında metilen mavisinin miktarı iki katına çıkarılmış ve pH'ın tutuklanma üzerine etkisi incelenmiştir. Ortama fazla metilen mavisini eklenmesi sonucu ortamdaki Aqua molekülüne başına tutulan metilen mavisinin miktarı da artmıştır. pH'ın etkisine bakılırsa, Aqua:HTAOH karışımı için molekül tutma kapasitesinde bir değişiklik olmazken Aqua:CTAOH karışımı için pH 7'de Aqua başına tutulan boya miktarı çok az bir miktar düşmüştür.
- Tutuklanma çalışmasından sonra asidik vücut ortamında bu molekülün salımını modellemek için pH 3'e salım çalışmaları yapılmıştır. pH 3'te Aqualı katanyonik karışımların 2 saatlik, 24 saatlik ve 48 saatlik metilen mavisini salım sonuçlarına bakıldığında, 5'ten düşük pH değerlerinde nanotüp çözeltisinde çökme olduğu gözlemlenmiş ve bu çökmenin sebebinin kümeleşmelerin tamamen dağılması değil pH düşüşüne bağlı olarak kümeleşmelerin birbiriyle birleşerek topaklaşma eğiliminin artması olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı yüksek pH'larda Aqua nanotübüne tutturulan model moleküllerin salımı düşük pH'larda çok daha fazla olmaktadır. Bununla beraber en fazla salım

yapan karışım 9:1 Aqua:CTAOH katanyonik karışımıdır. Kümeleşmelerin tuttuğu miktarlarının daha az salınması potansiyel tedavi yolları, hastalıklı doku görüntülenmesi gibi uygulamalarda kullanılabilir olmasını sağlamaktadır.

- Katanyonik karışımlarla kendiliğinden kümeleşme yoluyla nano/mikro boyutlu yapılar elde etmek için çalışılan ikinci bir sistem ise safra asidi olan LCA ile yapılan çalışmalardır. İlk olarak literatürle eş bir çalışma olacak şekilde LCA ile molce 1:1 CTAOH molekülü toplam derişim 20 mM olacak şekilde hazırlanmıştır. Karışım ilk gün saydam haldeyken zamanla kümeleşmeler birbirleriyle etkileşerek gözle görülür yapılar meydana getirmiştir. 1 hafta sonunda jel yapısı oluşmuştur. Jel beyaz renkli ve opaktır.
- Molce 1:1 LCA:CTAOH karışımının ışık saçılımı analizlerine bakıldığında zamanla kümeleşme türünde ve boyut dağılımında çok farklılık olmadığı görülmüş ve çubuksu yapıların meydana geldiği anlaşılmıştır.
- Molce 1:1 LCA:CTAOH karışımının ilk gününün optik mikroskop ve SEM görüntülerinden oluşan çubuksu yapıların kurdele şekilli yapılar oluşturmak üzere kıvrılma eğiliminde olduğu ve boyları mikrometrelere ulaşırken çaplarının 348 ± 61.52 nm olduğu görülmüştür. 15. gün sonunda boyları aynı şekilde mikrometrelerce uzunken çapları 529 ± 21.8 nm olmuştur.
- Molekül yapısının kümeleşme üzerindeki etkisini daha iyi görebilmek için aynı şartlarda molce 1:1 derişimi 20 mM olan LCA:HTAOH karışımı hazırlanmıştır. LCA:HTAOH karışımının görüntüsü bulanıktır. Bu durum, karıştırma işleminin hemen ardından CTAOH'la olan karışımdan farklı olarak, vezikül yapısı oluştuğunu göstermiştir.
- Molce 1:1 LCA:HTAOH karışımının ışık saçılımı analizlerine bakıldığında, zamanla kümeleşme boyutlarında çok bir farklılık olmadığı ve kümeleşmelerin çubuksu yapılara benzediği anlaşılabilmektedir.
- Molce 1:1 LCA:HTAOH karışımındaki fiberlerin ilk gün boyları 52.16 ± 6.68 μ m iken çapları 1.8 ± 0.44 μ m'dir. 15. gün görüntülerinden zamanla bu yapıların boylarında uzamanın devam ettiği ve yapıların birbirleri üzerine gelerek daha büyük kümeleşmeler oluşturduğu görülmüştür.
- Tüm bu sonuçlar ışığında molekül yapısının oluşan kümeleşmeler üzerindeki etkisini incelendiğinde, HTAOH'la olan karışımda karıştırma işleminin hemen

ardından vezikül yapısı oluşmasının LCA:CTAOH karışımına göre daha olası olduğu anlaşılmıştır. CTAOH'la olan karışımdaki yapıların kıvrılma eğilimi varken HTAOH'la olan karışımdaki yapıların sadece uzama eğilimi vardır. Bu durumda LCA:HTAOH karışımındaki molekül diziliminin LCA:CTAOH karışımından daha farklı olduğu öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Bhushan, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer Science Business Media, 2nd edition, **2007**.
- [2] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., de Heer, W.A, Carbon nanotubes--the route toward applications, *Science*, 297, 787-792, **2002**.
- [3] Ajayan, P. M., Zhou, O. Z., Applications of Carbon Nanotubes, *Topics in Applied Physics*, 80, 391-425, **2001**.
- [4] Lam, C.W., James, J.T., McCluskey R., Arepalli, S., Hunter, R. L.. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks, *Critical Reviews in Toxicology*, 36, 189–217, **2006**.
- [5] Grabner D., Zhai L., Talmon Y., Schmidt J., Freiberger N., Glatter O., Herzog B., Hoffman H., Phase behavior of aqueous mixtures of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid and cetyltrimethylammonium bromide: hydrogels, vesicles, tubules, and ribbons, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 2901-2908, **2008**.
- [6] Zhai L., Herzog B., Drechsler M., Hoffman H., Novel nanotubes from a cationic surfactant and an anionic stiff aromatic counter ion, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 17697-17701, **2006**.
- [7] Liu C., Cui J., Song A., Hao J., A bile acid-induced aggregation transition and rheological properties in its mixtures with alkyltrimethylammonium hydroxide, *Soft Matter*, 7, 8952-8960, **2011**.
- [8] Ünsal H., Aydoğan N., Formation of chiral nanotubes by the novel anthraquinone containing-achiral molecule, *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 301-311, **2013**.
- [9] İnal, M.E., *Biyokimya*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:28, 38, **1996**.
- [10] Fahy E., Subramaniam S., Murphy R. C., Nishijima M., Raetz C. R. H., Shimizu T., Spener F., Meer G. V., Wakelam M. J. O., Dennis E. A., Update of the lipid maps comprehensive classification system for lipids, *Journal of Lipid Research*, 50, 9-14, **2009**.
- [11] Cao M., Cao C., Zhang L., Xia D., Xu H., Tuning of peptide assembly through force balance adjustment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 287–295, **2013**.
- [12] Lee Y. S., *Self-Assembly And Nanotechnology: A Force Balance Approach*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2008**.
- [13] Ninham B. W., Nostro P. L., *Molecular Forces And Self Assembly In Colloid, Nano Sciences and Biology*, Cambridge University Press, New York, **2010**.
- [14] Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, **1998**.
- [15] Hill J. P., Shrestha L. K., Ishihara S., Ji Q., Ariga K., Self-assembly: from amphiphiles to chromophores and beyond, *Molecules*, 19, 8589-8609, **2014**.

- [16] Wong G. C. L., Tang J. X., Lin A., Li Y., Janmey P. A., Safinya C. R., Hierarchical self-assembly of f-actin and cationic lipid complexes:stacked three-layer tubule networks, *Science*, 288, 2035-2039, **2000**.
- [17] Butt H. J., Kappl M., Mueller H., Raiteri R., Meyer W., Rhe J., Steric forces measured with the atomic force microscope at various temperatures , *Langmuir*, 15, 2559-2565, **1999**.
- [18] Gao J., Luedtke W. D., Landman U., Origins of solvation forces in confined films, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 4013-4023, **1997**.
- [19] Qin Y., Fichthorn K. A., Solvation forces between colloidal nanoparticles: Directed alignment, *Physical Review E*, 73, 020401R, **2006**.
- [20] Frank H. S., Evans M. W., Free volume and entropy in condensed systems III. entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes, *The Journal of Chemical Physics*, 13, 507-532, **1945**.
- [21] Shinoda K., 'Iceberg' formation and solubility, *The Journal of Chemical Physics*, 81, 1300-1302, **1977**.
- [22] Martinez C. R., Iverson B. L., Rethinking the term 'pi-stacking', *Chemical Science*, 7, 2191-2201, **2012**.
- [23] Saenger W., *Principles of Nucleic Acid Structure*; Springer-Verlag: New York, 132-140, **1984**.
- [24] Wakelin L. P., Polyfunctional DNA intercalating agents, *Medical Research Reviews*, 6, 275-340, **1986**.
- [25] Desiraju G. R., Gavezzotti A., From molecular to crystal structure; polynuclear aromatic hydrocarbons, *The Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 10, 621-623, **1989**.
- [26] Burley S. K., Petsko G. A., Weakly polar interactions in proteins, *Advances in Protein Chemistry*, 39, 125-192, **1988**.
- [27] Hunter C. A., Meah N. M., Sanders J. K. M., The nature of pi – pi interactions, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5525-5534, **1990**.
- [28] Anderson H. L., Hunter C. A., Meah N. M., Sanders J. K. M., Thermodynamics of induced-fit binding inside polymacrocyclic porphyrin hosts, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5780-5789, **1990**.
- [29] Hunter C. A., Leighton P., Sanders J. K. M., Allosteric ligand binding to cofacial metalloporphyrin dimers:the mechanism of porphyrin disaggregation, *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 3, 547-552, **1989**.
- [30] Askew B., Ballester P., Buhr C., Jeong K. S., Jones S., Parris K., Williams K., Rebek J. Jr., *Journal of the American Chemical Society*, 111,1082-1090, **1989**.
- [31] Zimmerman S. C., VanZyl C. M., Hamilton G. S., Rigid molecular tweezers: preorganized hosts for electron donor-acceptor complexation in organic solvents, *Journal of the American Chemical Society*, 111, 1373-1381, **1989**.

- [32] Shepodd T. J., Petti M. A., Dougherty D. A., Molecular recognition in aqueous media: donor-acceptor and ion-dipole interactions produce tight binding for highly soluble guests, *Journal of the American Chemical Society*, 110, 1983-1985, **1988**.
- [33] Ferguson S. B., Diederich F., Electron donor-acceptor interactions in host-guest complexes in organic solutions, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25, 1127-1129, **1986**.
- [34] Diederich F., Complexation of neutral molecules by cyclophane hosts, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27, 362-386, **1988**.
- [35] Jazwinski J., Blacker A. J., Lehn J.-M., Cesario M., Guilhem J., Pascard C., Cyclo-bisintercalands: synthesis and structure of an intercalative inclusion complex, and anion binding properties, *Tetrahedron Letters*, 28, 6057-6060, **1987**.
- [36] Sheridan R. E., Whitlock H. W., Concave functionality: some exceptionally large binding constants of phenol sticky hosts, *Journal of the American Chemical Society*, 110, 4071-4073, **1988**.
- [37] Schneider H.-J., Blatter T., Simova S., Theis I., Large binding constant differences between aromatic and aliphatic substrates in positively charged cavities indicative of higher order electric effects, *The Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 9, 580-581, **1989**.
- [38] Ortholand J.-Y., Slawin A. M. Z., Spencer N., Stoddart J. F., Williams D. J., A polymolecular donor - acceptor stack made of paraquat and a 1,5 dihydroxynaphthalene-derived crown ether, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1394-1395, **1989**.
- [39] Alexander A. E., Monolayers of porphyrins and related compounds, *Journal of the Chemical Society*, 1813-1816, **1937**.
- [40] Rideal E. K., Adam N. K., Gee G., Askew F. A., Mitchell J. S., Schulman J. H., Gatty O., Gorter Dr., Danielli J. F., Hughes A., Discussion on surface phenomena-films, *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 155, 684-711, **1936**.
- [41] Abraham R. J., Eivazi F., Pearson H., Smith K. M., Mechanisms of aggregation in metalloporphyrins: demonstration of a mechanistic dichotomy, *The Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 17, 698-699, **1976**.
- [42] Abraham R. J., Eivazi F., Pearson H., Smith K. M., π - π Aggregation in metalloporphyrins: causative factors, *The Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 17, 699-701, **1976**.
- [43] Headen T., Howard C., Skipper N., Wilkinson M., Bowron D., Soper A., Structure of π - π interactions in aromatic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 5735-5742, **2010**.
- [44] Shimizu T., Masuda M., Minamikawa H., Supramolecular nanotube architectures based on amphiphilic molecules, *Chemical Reviews*, 105, 1401-1403, **2005**.

- [45] Schnur J.M., Lipid tubules: A paradigm for molecularly engineered structures, *Science*, 262, 1669–1676, **1993**.
- [46] Kameta N., Tanaka A., Akiyama H., Minamikawa H., Masuda M., Shimizu T., Photoresponsive soft nanotubes for controlled guest release, *Chemistry A European Journal*, 17, 5251–5255, **2011**.
- [47] Kameta N., Masuda M., Shimizu T., Soft nanotube hydrogels functioning as artificial chaperones, *ACS Nano*, 6, 5249–5258, **2012**.
- [48] Spector M. S., Selinger J. V., Singh A., Rodriguez J. M., Price R. R., Schnur J. M., Controlling the morphology of chiral lipid tubules, *Langmuir*, 14, 3493-3500, **1998**.
- [49] Chung D. S., Benedek G. B., Konikoff F. M., Donovan J. M., Elastic free energy of anisotropic helical ribbons as metastable intermediates in the crystallization of cholesterol, *Proceedings of the National Academy of Science of the U.S.A.*, 90, 11341-11345, **1993**.
- [50] Shimizu, T., Hato, M., Self-assembling properties of synthetic peptidic lipids, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1147, 50-58, **1993**.
- [51] Nakashima, N., Asakuma, S., Kunitake, T., Optical microscopic study of helical superstructures of chiral bilayer membranes, *Journal of the American Chemical Society*, 107, 509-510, **1985**.
- [52] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: New York, **1985**.
- [53] Stewart, S., Liu, G., Block copolymer nanotubes, *Angewandte Chemie*, 39, 348-352, **2000**.
- [54] Porrata, P., Goun, E., Matsui, H., Size-controlled self-assembly of peptide nanotubes using polycarbonate membranes as templates, *Chemistry of Materials*, 14, 4378-4381, **2002**.
- [55] Steinhart, M., Wendorff, J. H., Greiner, A., Wehrspohn, R. B., Nielsch, K., Schilling, J., Choi, J., Goesele, U., Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates, *Science*, 296, 1997, **2002**.
- [56] Liang, Z., Susha, A. S., Yu, A., Caruso, F., Nanotubes prepared by layer-by-layer coating of porous membrane templates, *Advanced Materials*, 15, 1849-1853, **2003**.
- [57] Brumlik, C. J., Martin, C. R., Template synthesis of metal microtubules, *Journal of the American Chemical Society*, 113, 3174-3175, **1991**.
- [58] Menon, V. P., Martin, C. R., Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles, *Analytical Chemistry*, 67, 1920-1928, **1995**.
- [59] Demoustier-Champagne, S., Duchet, J., Legras, R., Chemical and electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubules, *Synthetic Metals*, 101, 20-21, **1999**.
- [60] Kim, K., Jin, J. I., Preparation of PPV nanotubes and nanorods and carbonized products derived therefrom, *Nano Letters*, 1, 631-636, **2001**.

- [61] Steinhart, M., Wehrspohn, R. B., Goesele, U., Wendorff, J. H., Nanotubes by template wetting: a modular assembly system, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 1334, **2004**.
- [62] Ünsal H., *Özel tasarım yüzey aktif maddeler kullanılarak nano mikro boyutlu tübüler yapıların oluşturulması, karakterizasyonu ve uygulamaları*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2014**.
- [63] Scott, A. B., Tartar, H. V., Lingafelter, E. C., Electrolytic properties of aqueous solutions of octyltrimethylammonium octanesulfonate and decyltrimethylammonium decanesulfonate, *Journal of the American Chemical Society*, 65, 698-701, **1943**.
- [64] Jokela, P., Jonsson, B., Khan, A., Phase equilibria of cationic surfactant-water systems, *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 3291-3298, **1987**.
- [65] Vlachy, N., Touraud, D., Kunz, W., Salt-induced morphological transitions in nonequimolar cationic systems: spontaneous formation of blastulae aggregates, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*, 9, 135-162, **2009**.
- [66] Herrington, K.L., Kaler, E.W., Miller, D.D., Zasadzinski, J.A., Chiruvolu, S., Phase behavior of aqueous mixtures of dodecyltrimethylammonium bromide (dtab) and sodium dodecyl sulfate (sds), *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 13792–13802, **1993**.
- [67] Yacilla, M.T., Herrington, K.L., Brasher, L.L., Kaler, E.W., Chiruvolu, S., Zasadzinski, J.A., Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (ctab) and sodium octyl sulfate (sos), *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 5874–5879, **1996**.
- [68] Marques, E., Khan, A., Miguel, M., Lindman, B., Self-assembly in mixtures of a cationic and an anionic surfactant: the sodium dodecyl sulfate-didodecyltrimethylammonium bromide-water system, *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 4729–4736, **1993**.
- [69] Raghavan, S., Fritz, G., Kaler, E., Wormlike micelles formed by synergistic self-assembly in mixtures of anionic and cationic surfactants, *Langmuir*, 18, 3797–3803, **2002**.
- [70] Koehler, R., Raghavan, S., Kaler, E., Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 11035–11044, **2000**.
- [71] Li, X., Kunieda, H., Cationic surfactants: microemulsion formation and solubilization, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 327–336, **2003**.
- [72] Dubois, M., Zemb, T., Swelling limits for bilayer microstructures: the implosion of lamellar structure versus disordered lamellae, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 27–37, **2000**.
- [73] Yuet, P.K., Blankschtein, D., Molecular-thermodynamic modeling of mixed cationic/anionic vesicles, *Langmuir*, 12, 3802–3818, **1996**.

- [74] Tellini, V. H. S., Jover, A., Meijide, F., Tato, J. V., Galantini L., Pavel, N. V., Supramolecular structures generated by a p-tert-butylphenyl-amide derivative of cholic acid:from vesicles to molecular tubes, *Advanced Materials*, 19, 1752-1756, **2007**.
- [75] Small, D.M., *in: The Bile Acids: Chemistry, Physiology and Metabolism*, Vol.1 (Eds: Nair, P.P., Kritchevsky, D.), Plenum Press, New York, 249-356, **1971**.
- [76] Hofmann A.F., Small D.M., Detergent properties of bile salts: correlation with physiological function, *Annual Review of Medicine*, 18, 333-376, **1967**.
- [77] Jana, P.K., Moulik, S.P., Interaction of bile salts with hexadecyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate, *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 9525-9532, **1991**.
- [78] Barry, B.W., Gray, G. M. T., Micellar interactions of bile salts with alkyltrimethylammonium bromides, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 26, 124-125, **1974**.
- [79] Mukhopadhyay, S., Maitra U., Chemistry and biology of bile acids, *Current Science*, 87, 1666-1683, **2004**.
- [80] Tellini, V. H. S., Jover, A., Meijide, F., Tato, J. V., Galantini, L., Pavel, N. V., Supramolecular structures generated by a p-tert-Butylphenyl-amide derivative of cholic acid: from vesicles to molecular tubes, *Advanced Materials*, 19, 1752-1756, **2007**.
- [81] Manghisi, N., Leggio, C., Jover, A., Meijide, F., Pavel, N. V., Tellini, V. H. S., Tato, J. V., Agostino R. G., Galantini, L., Catanionic tubules with tunable charge, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6604-6607, **2010**.
- [82] Terech, P., Geyer, A., Struth B., Talmon, Y., Self-assembled monodisperse steroid nanotubes in water, *Advanced Materials*, 14, 495-498, **2002**.
- [83] Jean, B., Oss-Ronen, L., Terech P., Talmon, Y., Monodisperse bile salt nanotubes in water:kinetics of formation, *Advanced Materials*, 17, 728-731, **2005**.
- [84] Browning, S. L., Lodge, J., Price, R. R., Schelleng, J., Schoen, P. E., Zabetakis, D., Fabrication and radio frequency characterization of high dielectric loss tubule-based composites near percolation, *Journal of Applied Physics*, 84, 6109, **1998**.
- [85] Price, R., Patchan, M., Controlled release from cylindrical microstructures, *Journal of Microencapsulation*, 8, 301-306, **1991**.
- [86] Price, R. R., Patchan, M., Entrapment and release characteristics of 2-methoxynaphthalene from cylindrical microstructures formed from phospholipids, *Journal of Microencapsulation*, 10, 215-222, **1993**.
- [87] Yamamoto, Y., Fukushima, T., Suna, Y., Ishii, N., Saeki, A., Tagawa, S., Taniguchi, M., Kawai, T., Aida, T., Photoconductive coaxial nanotubes of molecularly connected electron donor and acceptor layers, *Science*, 314, 1761-1764, **2006**.
- [88] Wurthner, F., Generating a photocurrent on the nanometer scale, *Science*, 314, 1693-1694, **2006**.

- [89] Smith, W. F. , Organic electronics: self-assembled is ready to roll, *Nature Nanotechnology*, 2, 77-78, **2007**.
- [90] Ebert, J., *Chemistry World*, 4, 20, **2007**.
- [91] Kogiso, M., Zhou, Y., Shimizu, T., Instant preparation of self-assembled metal-complexed lipid nanotubes that act as templates to produce metal-oxide nanotubes, *Advanced Materials*, 19, 242-246, **2007**.
- [92] Ji, Q. M., Kamiya, S., Jung, J. H., Shimizu, T., Self-assembly of glycolipids on silica nanotube templates yielding hybrid nanotubes with concentric organic and inorganic layers, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 743-748, **2005**.
- [93] Yang, B., Kamiya, S., Shimizu, Y., Koshizaki, N., Shimizu, T., Glycolipid nanotube hollow cylinders as substrates: fabrication of one-dimensional metallic-organic nanocomposites and metal nanowires, *Chemistry of Materials*, 16, 2826-2831, **2004**.
- [94] Hargreaves, W.R., Deamer, D.W., Liposomes from ionic, single-chain amphiphiles, *Biochemistry*, 17, 3759–3768, **1978**.
- [95] Kaler, E.W., Murthy, A.K., Rodriguez, B.E., Zasadzinski, J.A., Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants, *Science*, 245, 1371–1374, **1989**.
- [96] Tondre, C., Caillet, C., Properties of the amphiphilic films in mixed cationic/anionic vesicles: a comprehensive view from a literature analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 115–134, **2001**.
- [97] Chen, I.A., Szostak, J.W., Membrane growth can generate a transmembrane pH gradient in fatty acid vesicles, *Proceedings of the National Academy Sciences*, 101, 7965–7970, **2004**.
- [98] Morigaki, K., Dallavalle, S., Walde, P., Colonna, S., Luisi, P.L., Autopoietic selfreproduction of chiral fatty acid vesicles, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 292–301, **1997**.
- [99] Chen, I., Szostak, J.W., A kinetic study of the growth of fatty acid vesicles, *Biophysical Journal*, 82, 988–998, **2004**.
- [100] Bramer, T., Paulsson, M., Edwards, K., Edsman, K., Catanionic drug-surfactant mixtures: phase behavior and sustained release from gels, *Pharmaceutical Research*, 20, 1661–1667, **2003**.
- [101] Hentze, H.P., Raghavan, S.R., McKelvey, C.A., Kaler, E.W., Silica hollow spheres by templating of catanionic vesicles, *Langmuir*, 19, 1069–1074, **2003**.
- [102] Mann, S., Burkett, S., Davis, S.A., Fowler, C., Mendelson, N., Sims, S., Walsh, D., Whilton, N., Sol-gel synthesis of organized matter, *Chemistry of Materials*, 9, 2300–2310, **1997**.
- [103] Goltner, C., Antonietti, M., Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases, *Advanced Materials*, 9, 431–436, **1997**.
- [104] Hoss, R., Voegtli, F., Template syntheses, *Angewandte Chemie*, 106, 389–398, **1994**.

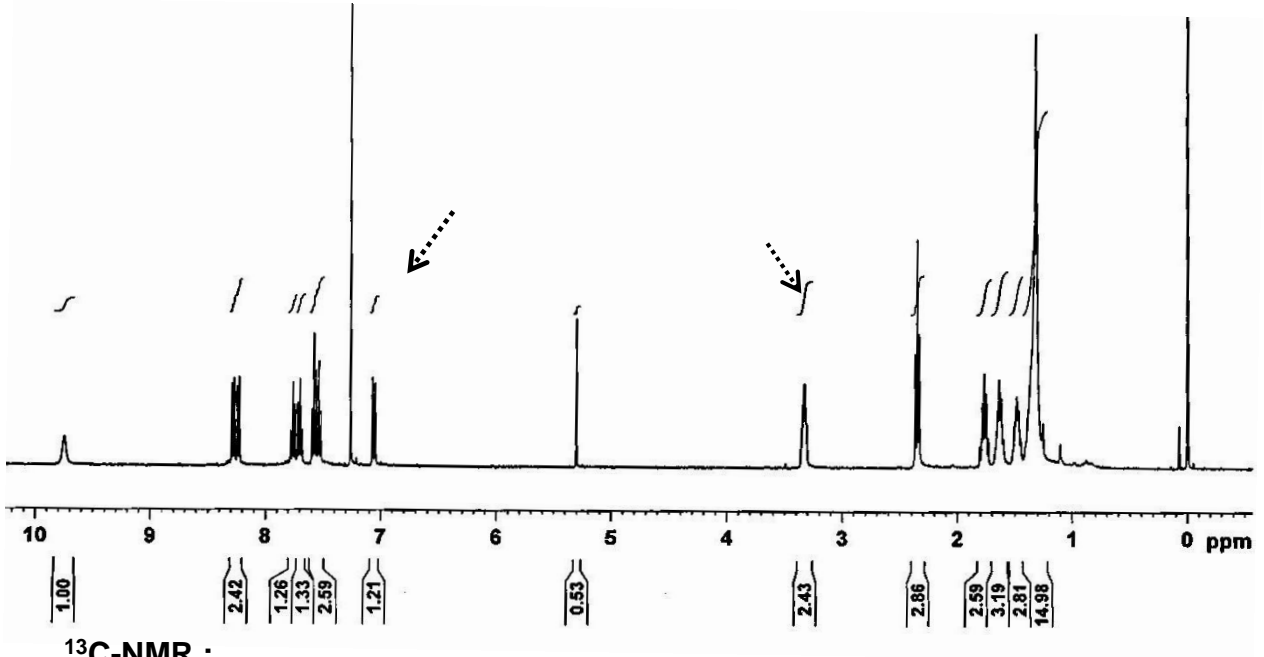
- [105] McKelvey, C., Kaler, E., Zasadzinski, J., Coldren, B., Jung, H. T., Templating hollow polymeric spheres from catanionic equilibrium vesicles: Synthesis and characterization, *Langmuir*, 16, 8285–8290, **2000**.
- [106] Kepczynski, M., Ganachaud, F., Hemery, P., Silicone nanocapsules from catanionic vesicle templates, *Advanced Materials*, 16, 1861–1863, **2004**.
- [107] Yuan, Z., Yin, Z., Sun, S., Hao, J., Densely stacked multilamellar and oligovesicular vesicles, bilayer cylinders, and tubes joining with vesicles of a salt-free catanionic extractant and surfactant system, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 1414–1419, **2008**.
- [108] Bonincontro, A., Falivene, M., Mesa, C. L., Risuleo, G., Pena, M.R., Dynamics of dna adsorption on and release from sds-ddab cat-anionic vesicles: a multitechnique study, *Langmuir*, 24, 1973–1978, **2008**.
- [109] AG[®] 1, AG MP - 1 and AG 2 Strong Anion Exchange Resin Instruction Manual, Bio-Rad Laboratories.
- [110] Maurer E., Belloni L., Zemb T., Carriere D., Ion exchange in catanionic mixtures: from ion pair amphiphiles to surfactant mixtures, *Langmuir*, 23, 6554-6560, **2007**.
- [111] Şen, S., *Mikroskop ansiklopedisi*, Ege Üniversitesi Tıp Fak. Patoloji AD.
- [112] Seo, Y., Jhe, W., Atomic force microscopy and spectroscopy, *Reports on Progress in Physics*, 71, 016101, **2008**.
- [113] Kaya F., Taramalı elektron mikroskopu sunumu.
- [114] Zhou, S., Burger, C., Chu, B., Sawamura, M., Nagahama, N., Toganoh, M., Hackler, U. E., Isobe, H., Nakamura, E., Spherical bilayer vesicles of fullerene-based surfactants in water: a laser light scattering study, *Science*, 291, 1944-1947, **2001**.
- [115] Sze, A., Erickson, D., Ren, L., Li, D., Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 402–410, **2003**.
- [116] Arashiro E. Y., Demarquette N. R., Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers, *Materials Research*, 2, 23-32, **1999**.
- [117] Yeow Y. L., Pepperell C. J., Sabturani F. M., Leong Y., New development in processing pendant droplet tensiometry data, *Langmuir*, 24, 10942-10949, **2008**.
- [118] Denney, R.J. and Sinclair R., *Visible and Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc., **1987**.
- [119] Kaler E. W., Herrington K. L., Miller D. D., Zasadzinski J. A. N., Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants Along a Dilution Path, *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*, 571-577, **1992**.
- [120] Lee, C.J., Kang, J.S., Park, Y.-T., Rezaul, K.M., Lee, M.S., Study of substitution effect of anthraquinone by SERS spectroscopy, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25, 1779-1783, **2004**.

- [121] Burchard W., Light Scattering Techniques, *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymer*, Chapman & Hall publisher, Northern Ireland, 151-215, **1994**.
- [122] Wu J. C., Chen C. C., Chen K. H., Chang Y. C., Controlled growth of aligned α -helical-polypeptide brushes for tunable electrical conductivity, *Applied Physics Letters*, 98, 133304, **2011**.
- [123] Zhao P., Liu D.S., Wang P.J., Zhang Z., Fang C.F., Ji G.M., First-principles study of the electronic transport properties of the anthraquinone-based molecular switch, *Physica B*, 406, 895–898, 2011.
- [124] Yang M., Kotov N. A., Nanoscale helices from inorganic materials, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 6775-6792, 2011.
- [125] Palmer L. C., Stupp S. I., Molecular Self-Assembly into One-Dimensional Nanostructures, *Chemical Research*, 41, 1674–1684, **2008**.
- [126] Anton N., Saulnier P., Gaillard C., Porcher E., Vrignaud S., Benoit J., Aqueous-Core Lipid Nanocapsules for Encapsulating Fragile Hydrophilic and/or Lipophilic Molecules, *Langmuir*, 25(19), 11413-11419, **2009**.
- [127] Lipowsky R., Sackmann E., *Handbook of Biological Physics*, Vol.1, Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [128] Dekker M., *Vesicles*, Surfactant Science Series, 62, New York, **1996**.
- [129] Terech P., Sangeetha N.M., Bhat S., Allegraud J.J., Buhler E., Ammonium lithocholate nanotubes: stability and copper metallization, *Soft Matter*, 2, 517-522, **2006**.

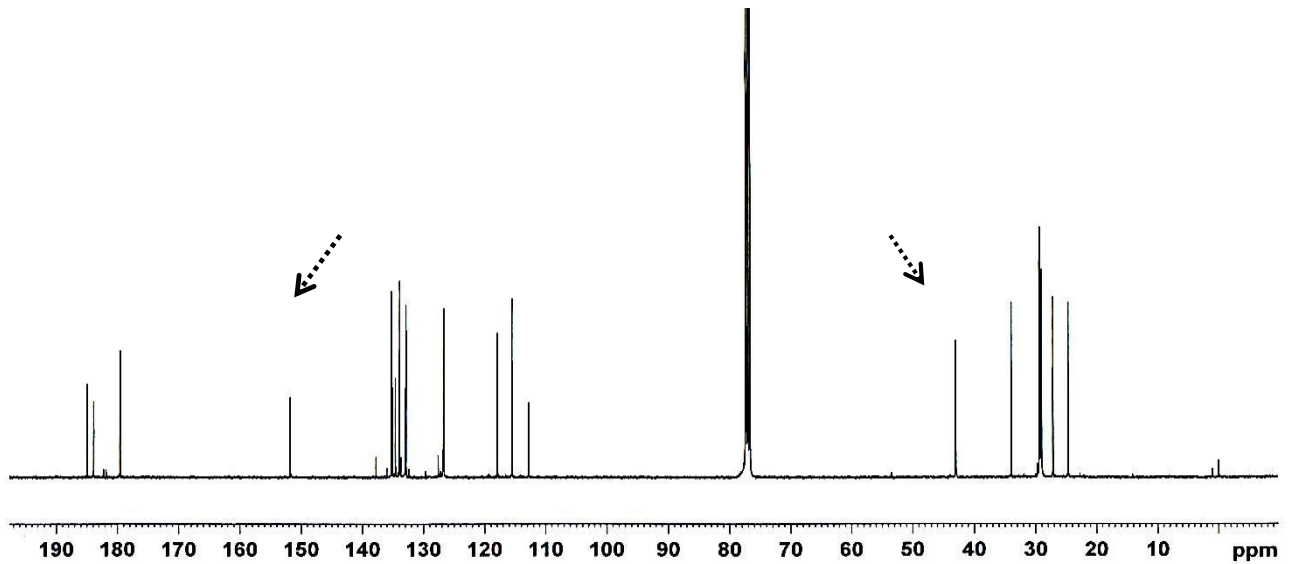
EK 1

Aqua molekülünün ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları:

^1H -NMR :

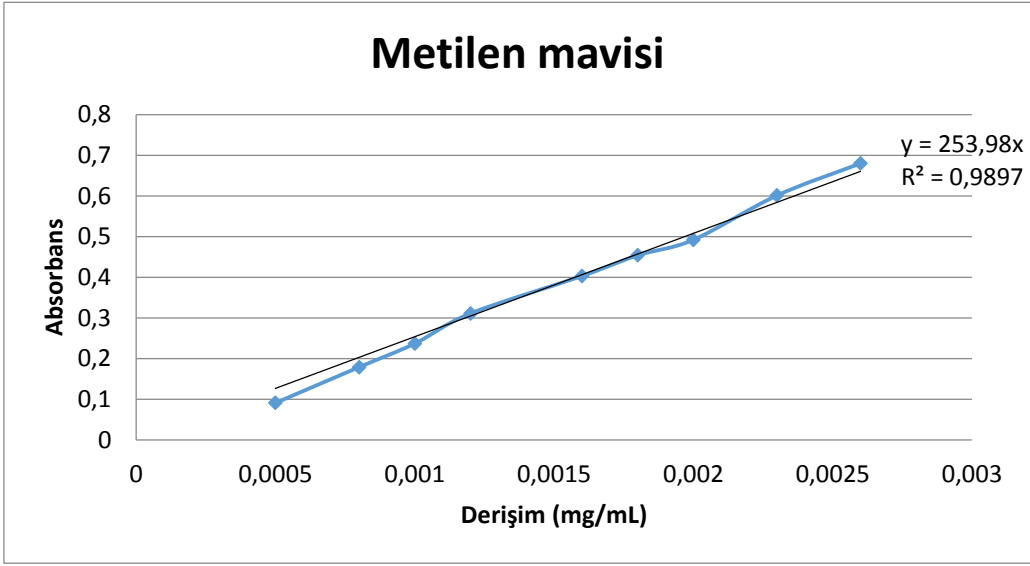


^{13}C -NMR :



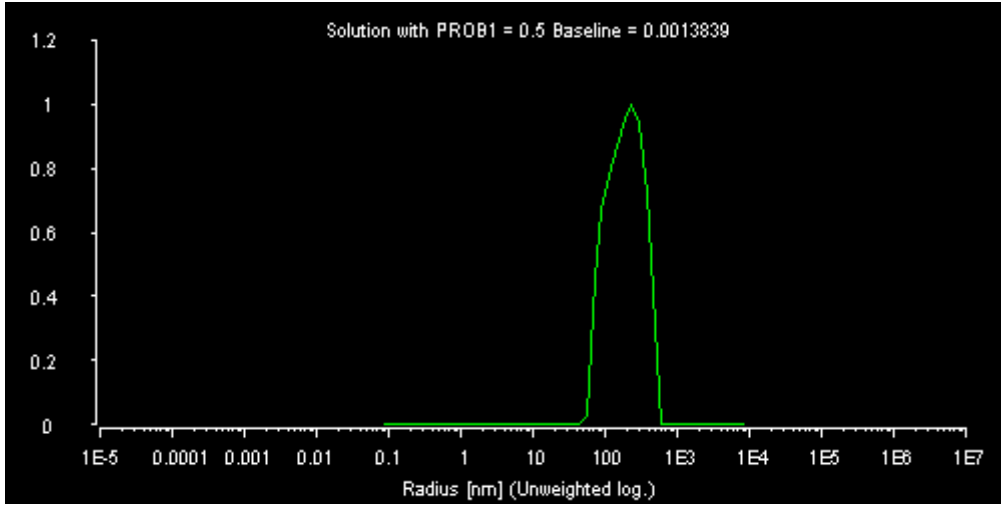
EK 2

Metilen mavisinin kalibrasyon grafiği

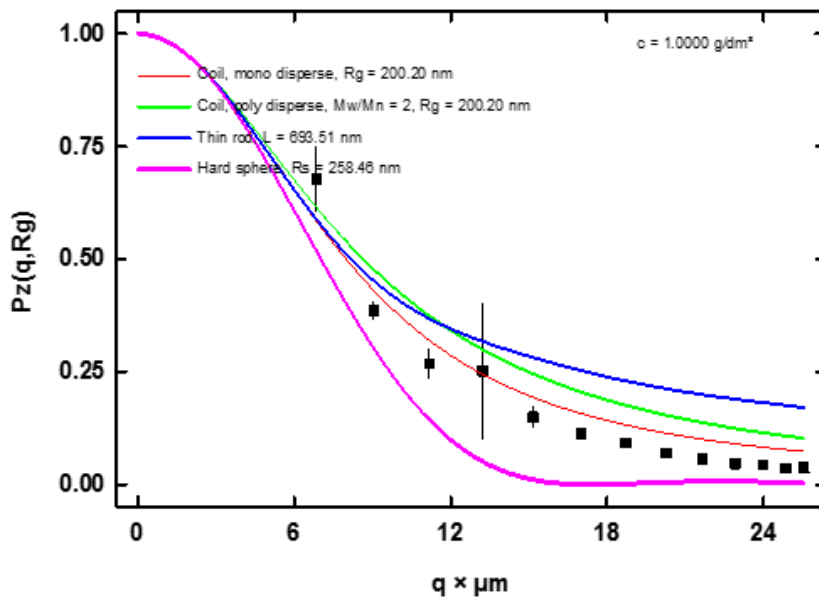


EK 3

20 mM HTAOH çözeltisinin 90°deki dinamik ışık saçılımı ölçümü



20 mM HTAOH çözeltisinin şekil analizi



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Elif Gülcan GÖK

Doğum Yeri : Solhan

Medeni Hali : Bekar

E-posta : elifglgk@gmail.com

Adresi : İstiklal Cad. 325 sok. Arnavutköy/İstanbul

Eğitim

Lise : 2003-2007 Edirne Yıldırım Beyazıt Anadolu Lisesi, Edirne, Türkiye

Lisans : 2007-2012 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Yüksek Lisans : 2012-2015 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Yabancı Dil ve Düzeyi: İngilizce, iyi derecede

İş Deneyimi: 2015-... **Ürün Geliştirme Mühendisi**, Zorluteks Tekstil Ticaret ve Sanayi A.Ş.

Deneyim Alanları

Ürün Geliştirme

Proje Yürütme

Nano-yapıların morfolojik karakterizasyonları (optik ve floresan mikroskop, dinamik-statik ışık saçılımı, AFM, XRD, SEM)

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

“Özel Tasarım Yüzey Aktif Maddeler Kullanılarak Nano/Mikro Boyutlu Tübüler Yapıların Oluşturulması”, *TÜBİTAK 111M143*, Proje bütçesi: 170,000 TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Elif Gülcan GÖK, Nihal Aydoğın (2014), 'SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SELF-ASSEMBLED NANO/MICRO SIZED STRUCTURES FORMED BY CATIONIC MOLECULES' Poster Presentation at Biomed/Nanobiotech in Muğla, Türkiye

Elif Gülcan Gök, Nihal Aydoğın, (2014), "KATANYONİK MOLEKÜLLER KULLANILARAK KENDİLİĞİNDEN KÜMELEŞME YOLUYLA NANO/MİKRO BOYUTLU YAPILARIN OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU" Sözlü sunum, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11), Eskişehir, Türkiye