

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan **“TİYOFENOL MODİFİYE EDİLMİŞ ORGANO KARBON NANOTÜPLERİN MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİYLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU”** başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mehmet ASLAN

(imza)

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP (2020/053) nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

TİYOFENOL MODİFİYE EDİLMİŞ ORGANO KARBON NANOTÜPLERİN MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİYLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET ASLAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, AĞUSTOS - 2021

Organo modifiye karbon nanotüpler son zamanlar birçok araştırma gruplarının ilgi alanına girmektedir. Birçok teknolojik alanda yeni nesil uygulama potansiyeli olması, nanotüpler üzerindeki kovalent modifikasyonların önemini ortaya koymaktadır. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında organo-modifiye çok duvarlı aril tiyo modifiye karbon nanotüpler (ÇDKNT) kovalent modifikasyonlarla sentezlendi ve yapısal karakterizasyonları, FT-IR, NMR, TGA ve TEM yöntemleri ile yapılmıştır. Buna ek olarak optik karakterizasyonları fotoluminesans yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

İlk olarak ÇDKNT tiyofenol türevleri, tiyoesterleşme reaksiyonuyla mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla ÇDKNT bileşiği okside edilerek ÇDKNT-COOH bileşiği, bu bileşiğin tiyonil klorür ile reaksiyonundan ÇDKNT-COCl bileşiği elde edilmiştir. Pridin bazı varlığında mikrodalga sentez cihazı kullanılarak minimum çözücü, minimum reaksiyon süresi ve maksimum verim ile tiyoester türevleri elde edilmiştir. İkinci olarak ÇDKNT-COOH bileşiği ile tiyofenol grubu içeren tolüen ve anisol türevlerinin, Steglich ester sentezi reaksiyonu ile ÇDKNT-CO-S-(orto/meta/para-metil/metoksi-fenil) bileşikler sentezlenmiştir. Steglich esterleşmesi direk karboksilli asit üzerinden esterleştiği için kısa sürede ve oda koşullarında ÇDKNT tiyofenol türevleri elde edilmiştir. Her iki yöntem ile gerçekleştirilen MA1-MA6 bileşiklerinin verimleri karşılaştırılmıştır. Steglich esterleşmesi ürünlerinin daha düşük verimlerle sentezlendiği gözlenmiştir.

ÇDKNT, CDKNT-COOH ve MA1-MA6 bileşiklerin fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Fonksiyonel grubun pozisyonunun değişmesiyle fotoluminesans şiddetinin değiştiği gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Modifiye ÇDKNT, kovalent modifikasyon, tiyoesterleşme, Steglich ester sentezi, fotoluminesans.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THIOPHENOL MODIFIED ORGANO CARBON NANOTUBES BY MICROWAVE SYNTHESIS METHOD

MSC THESIS

MEHMET ASLAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, AUGUST - 2021

Organo-modified carbon nanotubes have been in the interest of many research groups recently. The relevance of covalent alterations on nanotubes is highlighted by the possibility for next generation applications in a variety of technical sectors. Organo-modified multi-walled aryl thio-modified carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized using covalent modifications for the master thesis study, and their structural characterizations were performed using FT-IR, NMR, TGA, and TEM techniques. In addition to this, the photoluminescence technique was used to investigate their optical characterizations.

Firstly, MWCNT thiophenol derivatives were obtained by using microwave synthesis method with thioesterification reaction. For this purpose, MWCNT compound was oxidized to synthesis MWCNT-COOH compound and MWCNT-COCl was obtained from the reaction of this compound with thionyl chloride. Thioester derivatives were obtained with minimum solvent, minimum reaction time and maximum yield by using microwave synthesis device in the presence of pyridine base. Secondly, MWCNT-CO-S-(ortho/meta/para-methyl/methoxy-phenyl) compounds were synthesized by Steglich ester synthesis reaction of MWCNT-COOH compound and anisole derivatives containing thiophenol group in toluene as a solvent. Since Steglich esterification is directly esterified over carboxylic acid, MWCNT thiophenol derivatives were obtained in a short time and at room conditions. The yields of MA1-MA6 compounds made by both methods were compared. It was observed that Steglich esterification products were synthesized with lower yields.

Photoluminescence properties of MWCNT, MWCNT-COOH and MA1-MA6 compounds were investigated. It was observed that the photoluminescence intensity changed with the change in the position of the functional group.

KEYWORDS: Modified MWCNT, covalent modification, thioesterification, Steglich ester synthesis, photoluminescence.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANOTÜPLER	2
2.1 Karbon Nanotüplerin Tarihçesi.....	3
2.2 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	3
3. KARBON NANOTÜPLER ÜZERİNDEKİ MODİFİKASYONLAR	5
3.1 Kovalent Modifikasyon	6
3.1.1 Oksidasyon.....	7
3.1.2 Esterleşme ve Amit Sentezi	9
3.1.3 Halojenizasyon Reaksiyonları.....	9
3.1.4 Siklokatalizasyon Reaksiyonları	10
3.1.5 Radikal Katılma	11
3.1.6 Nükleofilik Katılma	12
3.1.7 Elektrofilik Katılma	12
3.2 Kovalent Olmayan Yüzey Modifikasyonları	13
3.3 Karakterizasyon	15
3.4 Karbon Nanotüpler ile Gerçekleştirilen Bazı Çalışmalar	16
3.5 Steglich Esterleşmesi	21
3.5.1 Steglich Esterleşmesinin Tiyoester Sentezinde Kullanılması	23
4. FOTOLÜMİNESANS ÇALIŞMALARI	24
5. MATERYAL VE METOT	27
5.1 Materyal	27
5.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	27
5.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları ve Aletler.....	27
5.2 Organo-Modifiye ÇDKNT'lerin Sentezi	29
5.2.1 Öncü Bileşiklerin Sentezi.....	29
5.2.1.1 Karboksilasyon (Oksidasyon)	29
5.2.1.2 Açılizasyon, ÇDKNT-COCl sentezi	29
5.2.2 Tiyoesterleşme Reaksiyonları ile MA1-MA6 Bileşiklerinin Sentezi	30
5.2.2.1 ÇDKNT-(CO-S-(<i>o</i> -metoksibenzen)) _n (MA-1)	31
5.2.2.2 ÇDKNT-(CO-S-(<i>m</i> -metoksibenzen)) _n (MA-2)	32
5.2.2.3 ÇDKNT-(CO-S-(<i>p</i> -metoksibenzen)) _n (MA-3)	34
5.2.2.4 ÇDKNT-(CO-S-(<i>o</i> -metilbenzen)) _n (MA-4)	35
5.2.2.5 ÇDKNT-(CO-S-(<i>m</i> -metilbenzen)) _n (MA-5).....	36

5.2.2.6 ÇDKNT-(CO-S-(<i>p</i> -metilbenzen)) _n (MA-6)	37
5.3 Fotolüminesans Çalışmaları.....	39
6. BULGULAR.....	40
6.1 Sentezlenen Aril Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (MA1-MA6) FT-IR, ¹ H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri	40
6.2 Steglich Esterleşme Reaksiyonu ile Sentezlenen Tiyo Aril Sübstitüe Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fotolüminesans Çalışmaları.....	63
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
8. KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Karbon nanotüp çeşitleri [2].	2
Şekil 3.1: Karbon nanotüp üzerindeki modifikasyonlar [9].	6
Şekil 3.2: Karbon nanotüp üzerindeki kovalent modifikasyon.	7
Şekil 3.3: KNT'lerin oksidasyonu	7
Şekil 3.4: Karboksilli asit sübstitüe KNT'lerin teorik oksidasyon mekanizması [13].	8
Şekil 3.5: Bir KNT'nin kimyasal fonksiyonelleştirilmesi şeması	8
Şekil 3.6: KNT'nin florlanması.	9
Şekil 3.7: Hunsdiecker reaksiyon ile TDKNT'nin modifiye edilmesi [15].	10
Şekil 3.8: Diels Alder reaksiyonları azometin yilürlerin 1-3-dipolar siklokatalımları [17].	11
Şekil 3.9: Arildiazonyum tuzları ile TDKNT'lerin modifiye edilmesi	12
Şekil 3.10: MWCNT'nin piren fonksiyonel aşırı dallanmış kopolimerleri kullanarak kovalent olmayan etkileşimlerle modifikasyonu ve HCl ile nanotüp yüzeyindeki amin gruplarının kuaternizasyonu.	14
Şekil 3.11: Sisteamin ile fonksiyonelleştirilmiş TDKNT-SH sentezi [28].	17
Şekil 3.12: MWCNT'ler / CC-SH / Au nanokompozitin aşamalı hazırlama süreci [29].	18
Şekil 3.13: CNT – UA ilaç tasarımının şematik gösterimi [2].	19
Şekil 3.14: O-açılısoüre ara bileşiğinin reaksiyonları.	22
Şekil 4.1 : ÇDKNT-TAP bileşiğinin PL spektrumu: DMF içerisinde (solda) ve DCM, DMSO, MeOH içerisinde (sağda) [37].	25
Şekil 4.2: Kalkojenit QD'leri diazonyum bileşikleri kullanarak karbon nanotüplere sabitleme (solda) ve kuantum noktaları / karbon nanotüp hetero yapılarında fotoluminesans grafikleri (sağda) [38].	26
Şekil 5.1: Açıl klorür modifiye ÇDKNT'lerin esterleşme ve tiyo-esterleşme ile modifikasyonu (YÖNTEM-I).	30
Şekil 5.2: Karboksilli asit modifiye ÇDKNT'lerin Steglich esterleşme ve tiyo-esterleşme yöntemi ile modifikasyonu (YÖNTEM-II).	31
Şekil 5.3: Kullanılan aromatik tiyol bileşikleri.	31
Şekil 5.4: PL deney düzeneği.	39
Şekil 6.1: ÇDKNT bileşiğinin FT-IR spektrumu.	40
Şekil 6.2: ÇDKNT TGA Spektrumu.	41
Şekil 6.3: MWCNT bileşiğinin a) SEM görüntüsü (3 µm) ve b) TEM görüntüsü (100 nm) [40].	42
Şekil 6.4: ÇDKNT-COOH bileşiğinin FT-IR spektrumu.	43
Şekil 6.5: ÇDKNT-COOH bileşiğinin TGA spektrumu.	43
Şekil 6.6: ÇDKNT-COOH bileşiğinin TEM görüntüsü (200 nm).	44
Şekil 6.7: Açıl klorür modifiye MWCNT FT-IR Spektrumu.	45
Şekil 6.8: ÇDKNT-COCl bileşiğinin TGA spektrumu [42].	45
Şekil 6.9: MA1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	46
Şekil 6.10: MA1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).	46
Şekil 6.11: MA1 bileşiğinin TGA spektrumu.	47
Şekil 6.12: MA1 bileşiğinin TEM görüntüsü (200 nm).	47
Şekil 6.13: MA2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	48
Şekil 6.14: MA2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).	48
Şekil 6.15: MA2 TGA Spektrumu.	49
Şekil 6.16: MA2 bileşiğinin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).	50
Şekil 6.17: MA3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	51

Şekil 6.18: MA3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	51
Şekil 6.19: MA3 TGA Spektrumu.	52
Şekil 6.20: MA3 bileşiğinin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).	53
Şekil 6.21: MA4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	54
Şekil 6.22: MA4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	54
Şekil 6.23: MA4 TGA Spektrumu.	55
Şekil 6.24: MA4 bileşiğinin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).	56
Şekil 6.25: MA5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	57
Şekil 6.26: MA5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	57
Şekil 6.27: MA5 TGA Spektrumu.	58
Şekil 6.28: MA5 bileşiğinin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).	59
Şekil 6.29: MA6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	60
Şekil 6.30: MA6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	60
Şekil 6.31: MA6 TGA Spektrumu.	61
Şekil 6.32: MA6 bileşiğinin a) TEM görüntüsü (2 m) ve b) TEM görüntüsü (200 nm). ...	62
Şekil 6.33: Toz ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve MA1-MA6 bileşiklerinin PL spektrumu. ..	63
Şekil 6.34: Pelet ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve MA1-MA6 bileşiklerinin PL spektrumu. 64	

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: KNT'lerin karakterizasyon yöntemleri	15
Tablo 5.1: Organo-modifiye ÇDKNT'lerin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler..	27

KISALTMA LİSTESİ

ÇDKNT	: Çok duvarlı Karbon Nanotüp
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
NHS	: N-hidroksisüksinimid
THF	: Tetrahidrofur
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi
DCC	: N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	: 4-N,N-dimetilaminopiridin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
kat.	: Katalizör
MW/M.D.	: Mikrodalga
PL	: Fotoluminesans
KNT	: Karbon Nanotüp
KNF	: Karbon Nanofiber
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetil Formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunmuş olduğum çalışma Prof. Dr. Baki ÇİÇEK öncülüğünde Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi D-105 Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında hazırlanmıştır.

Yüksek lisans eğitimimin ders ve tez aşamasının tümünde bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen maddi ve manevi destekleriyle bu çalışmanın her aşamasında yanımda olan, yüksek lisans eğitimim boyunca kariyer gelişimime büyük katkıyı sağlayan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Baki ÇİÇEK' e şükran ve minnetlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitim çalışmalarında deney ve tez çalışmalarında bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen değerli Öğretim Görevlisi Dr. Ümit ÇALIŞIR'a teşekkür ederim.

Deney ve tez aşamalarında güzel ve samimi çalışma ortamından dolayı laboratuvar arkadaşım Uzman Kimyager Fatih ÇAKIR ve Hüsamettin ALBAYRAK'a teşekkür ederim.

Eğitim-Öğrenim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm kıymetli öğretmenlerime, desteğini esirgemeyen saygıdeğer babama, anneme ve kardeşlerime, zorlu yüksek lisans sürecimde anlayış ve destekleriyle yanımda olan değerli eşime ve çocuklarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Balıkesir, 2021

Mehmet ASLAN

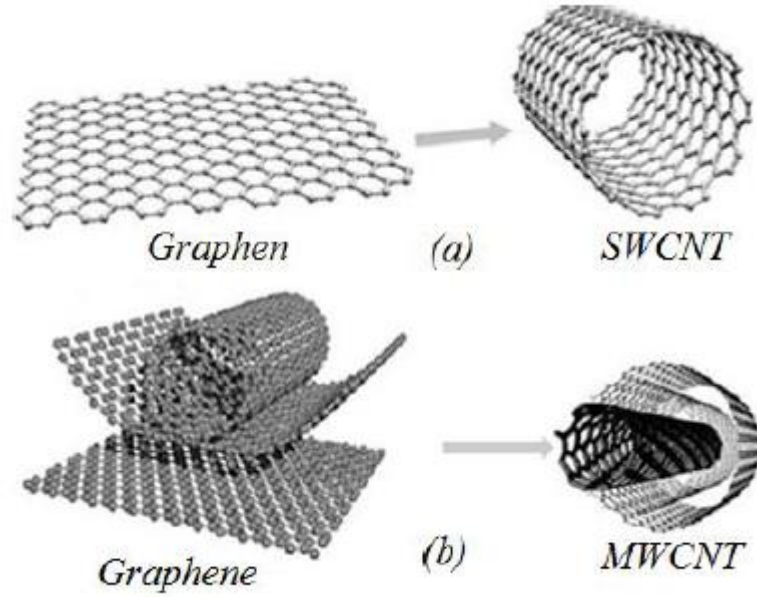
1. GİRİŞ

Günümüzde en çok çalışılan alanlardan birisi nanoteknolojidir. Sağladığı birçok üstünlük ve avantaj nanoteknolojiye olan ilgiyi her gün arttırmaktadır. Nanoteknolojinin alt dallarından birisi doğada en çok bileşiği bulunan karbondan elde edilen karbon nanotüplerdir. 1991 yılında Lijima tarafından karbon nanotüplerin keşfi ile beraber bu alanda birçok çalışma yapılmıştır [1]. Karbon nanotüplerin hafif olması, elektriksel iletkenlik, yüksek dayanıklılık ve yüzey alanlarının modifiye etmek için geniş olması onları vazgeçilmez kılar. Yüzey alanlarının genişliği, π - π etkileşimleri, fiziksel ve kimyasal kararlılıkları bu materyallerin katı faz ekstraksiyonda adsorban olarak kullanılmasını cazip hale getirir. Ayrıca sensör yapımı, hidrojen depolama, kromatografik uygulamalarında karbon nanotüpler kullanılmaktadır.

Karbon nanotüpler üzerine kovalent etkileşimlerle birçok kimyasal grup takılarak modifiye edilmekte ve işlevleri arttırılmaktadır. Bu çalışma kapsamında tiyol gruplarını çok duvarlı karbon nanotüplere iki farklı yöntemle bağlayarak karakterizasyonu yapılmıştır.

2. KARBON NANOTÜPLER

Karbon nanotüpler bir karbon allotropu olan fulleren ailesindedir ve yapısı hekzagonal silindirik kafes dizilimindedir. Karbon nanotüp bir silindir üzerine kusursuz ve kesiksiz bir şekilde sarılmış grafitinin bal peteğini andıran sp^2 dizilimindeki atom düzlemi olarak düşünebiliriz. Karbon nanotüpler yapısal olarak sarılım tek bir silindirik bir yapıdan oluşuyorsa tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT), birden fazla iç içe geçmiş silindirik yapıdan oluşuyorsa çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olarak adlandırılır.



Şekil 2.1: Karbon nanotüp çeşitleri [2].

Karbon nanotüpler için belirgin özelliklere bakıldığında hem tek duvarlı hem de çift duvarlı karbon nanotüpler için geçerli olduğu görülür. Karbon nanotüpler yapısal olarak yüksek en/boy oranı ve apolar bağlara sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle suda çözünmezler. Suda çözünmedikleri için saflaştırma ve karakterize etmek zorlaşır.

Karbon nanotüpler genel olarak reaktiftir. Kimyasal gruplar karboksil ve hidroksil gibi modifiye edilerek fonksiyonel hale gelirler. Sahip oldukları güçlü Van der Waals etkileşimleri sayesinde gaz filtrasyon, sensör ve gaz depolama da iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkar.

2.1 Karbon Nanotüplerin Tarihçesi

Karbon nanotüplerin bulunması fullerenlerin keşfi ile başlar. 1985 yılında Kroto ve arkadaşlarının fullereni keşfetmesiyle bu alana yoğunlaşmıştır [3]. Fulleren 60 ve daha fazla karbon atomunun futbol topuna benzer oluşturduğu silindirik yapılardır. 1991 yılında ark buharlaşma tekniği ile yapılan çalışmalarda ilk tüp şeklindeki moleküller elde edilmiştir [4]. Ark buharlaşma ile elde edilen karbon nanotüpler çok duvarlıdır. ÇDKNT'lerin bulunmasından iki yıl sonra tek duvarlı karbon nanotüpler keşfedilmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüpler grafit elektroduna kobalt, nikel gibi metaller eklenmesi ile elde edilmiştir. TDKNT'ler çapı 1-10 nm arasında, ÇDKNT çapı TDKNT'ye göre daha geniş olup 5 nanometreden birkaç yüz nanometre arasında değişiklik göstermektedir [5].

2.2 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüpler sağladıkları avantaj ve üstün özellikleri ile dikkat çekmektedir. Üretim zorluğu ve maliyet dezavantajlarıdır. Bazı uygulamaları teoride olsa da bazı uygulamaları ile karbon nanotüpler ticarileşmişlerdir. Mühendislik alanlarında günümüz ve gelecek uygulamaları karbon nanotüplerin daha yaygınlaşmasını sağlayacaktır [6].

Karbon nanotüpler yüksek dayanma güçlerinden dolayı taramalı uç mikroskoplarında (SPM) kullanılmaktadır. Mikroskop uçlarında karbon nanotüplerin kullanımıyla daha yüksek sağlamlık ve yüzeyler yüksek çözünürlükte görünmüştür. Bu sebeple seramik uçlu kuvvet sensörleri yerine çok duvarlı karbon nanotüpler tercih edilmektedir. Bir diğer mikroskop olan kimyasal kuvvet mikroskoplarında (CFM) karbon nanotüplerin kimyasal seçiciliklerinden yararlanılarak görüntü almak için kullanılır. Karbon nanotüplerin en aktif uç kısımları fonksiyonelleştirilerek uzaysal çözünürlük arttırılmıştır [7].

Tek duvarlı karbon nanotüpler yarı iletken özellikleriyle atmosferdeki kimyasal değişimlere karşı oldukça hassastır. Bu hassaslık normal sensörlere göre çok daha iyi seviyededir. Karbon nanotüpten yapılan sensörlerin boyutları oldukça küçüktür ve kullanışlıdır.

Güneş hücreleri tasarımında üçboyutlu tasarlanmasında karbon nanotüp takviyeli alaşımlar kullanılmakta iki boyutlu güneş hücrelerine göre güneş ışığını neredeyse hepsini toplayıp yüksek verim elde edilmektedir [8].

Günümüzdeki bu uygulamalar dışında karbon nanotüpler ile ilgili birçok deneysel çalışma yapılmaktadır. Yakın gelecekte bunların birçoğunun hayatımıza girmesi kuvvetle muhtemeldir. Bu tür çalışmalarda nanotüplerin kimyasal elektriksel yapısal özelliklerinden yararlanılmaktadır [6]. Bu çalışmaları şu şekilde sınıflandırabiliriz:

- Kondansatörler
- Hidrojen depolama
- Yakıt hücreleri
- Sensörler
- Adsorbanlar
- Çok fonksiyonlu malzemeler
- Nano cihazlar ve sistemler
- Kompozit malzemeler
 - Metal matrisli kompozitler
 - Seramik matrisli kompozitler
 - Plastik matrisli kompozitler
 - Bio kompozit malzemeler

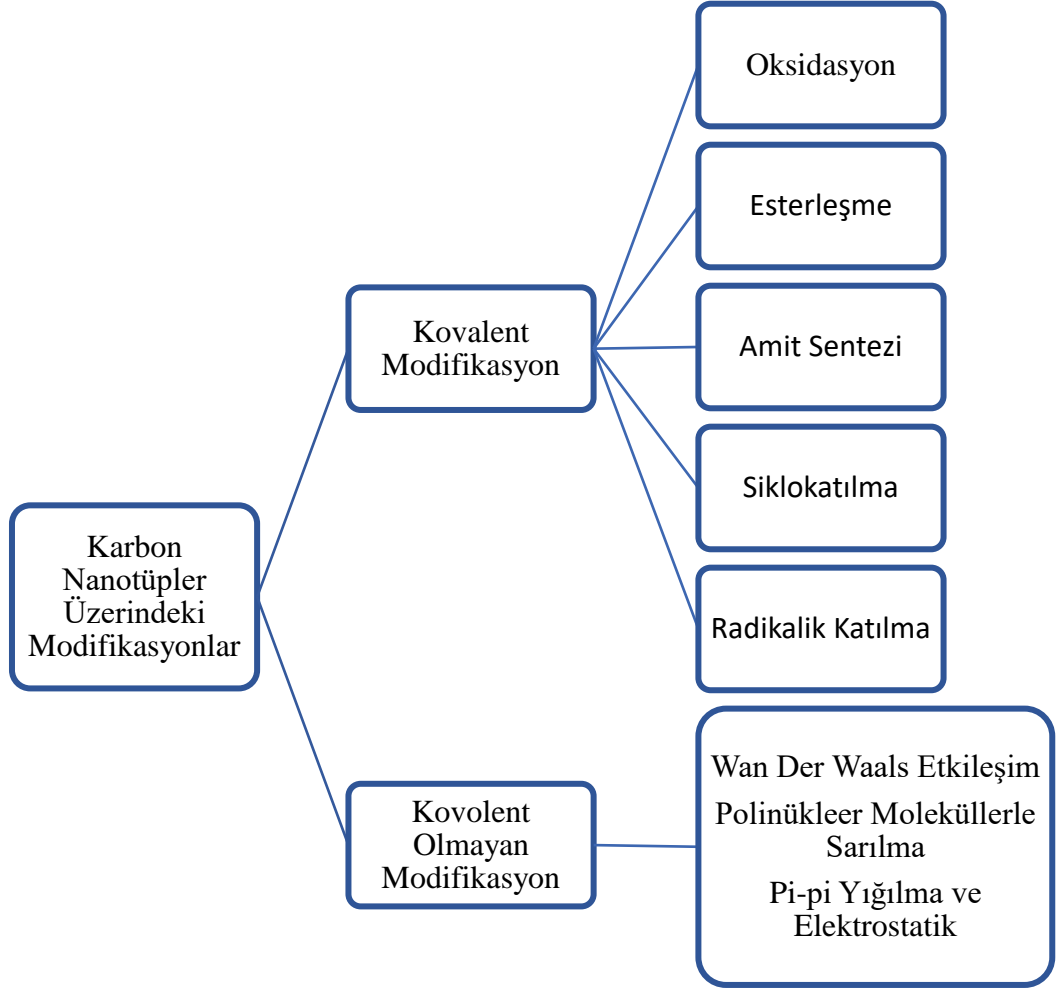
3. KARBON NANOTÜPLER ÜZERİNDEKİ MODİFİKASYONLAR

KNT'ler, aynı numune içinde çeşitli çaplara, uzunluk dağılımına ve yapılarına sahiptir. KNT'lerin üretim yöntemlerinin, KNT'lerin hazırlanmasında kullanılan geçiş metali katalizörlerinden yan ürün karbonlu türler ve kalıntılar ürettiği de iyi bilinmektedir.

Dahası, KNT'ler, onları sıkıca bir arada tutan ve demetler oluşturan güçlü van der Waals etkileşimleri nedeniyle tüm çözücülerde çözünmezler. Yukarıdakilerin tümü, kullanılabilir malzemenin toplam verimini düşürür ve KNT'lerin istenen özelliklerinin çoğuna müdahale eder.

Bu çerçevede, KNT'ler, çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü artırmak ve uygulamalar için potansiyel olarak uygun yeni hibrit malzemeler üretmek için kimyasal modifikasyona tabi tutulabilir.

KNT'lerin modifikasyonu için ana yaklaşımlar iki ana kategoriye ayrılabilir: (a) KNT'lerin konjuge iskeleti üzerindeki reaksiyonlar yoluyla kimyasal grupların kovalent bağlanması ve (b) çeşitli fonksiyonel moleküllerin kovalent olmayan supramoleküler adsorpsiyonu veya sarılması (Şekil 3.1). KNT'lerin kovalent modifikasyonu, fonksiyonel grupların tüp uçlarına veya yan duvarlara bağlanmasına izin verir. KNT yapısındaki en yüksek kimyasal reaktiviteye sahip bölgeler, semifullerene benzeri bir yapıya sahip olan kapaklardır.

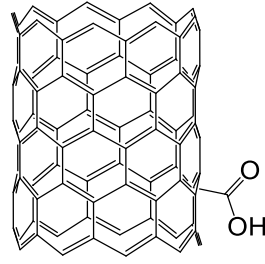


Şekil 3.1: Karbon nanotüp üzerindeki modifikasyonlar [9].

3.1 Kovalent Modifikasyon

Kovalent bağ ile fonksiyonel bir grubun karbon nanotüpün üzerine bağlanmasına kovalent modifikasyon denir. Bu bağlanma karbon nanotüpün yan duvarlarına veya uç kısmına olabilir. Uç kısımlarda yüksek bağlanma açısı sebebiyle en yüksek reaktiviteye sahipken yüzeyde düşük bağlanma açısından dolayı reaktivite düşüktür.

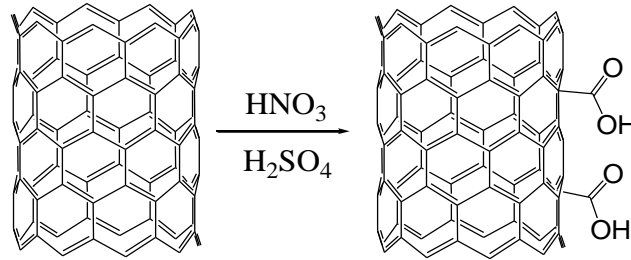
Karbon nanotüp kimyasına oldukça geniş bir boyut kazandıran karbon nanotüpler üzerinde gerçekleşen reaksiyonlardır. Karbon nanotüplerin istediğimiz uygulamada kullanabilmek için modifiye edip istenilen molekül dizaynına dönüştürebiliriz.



Şekil 3.2: Karbon nanotüp üzerindeki kovalent modifikasyon.

3.1.1 Oksidasyon

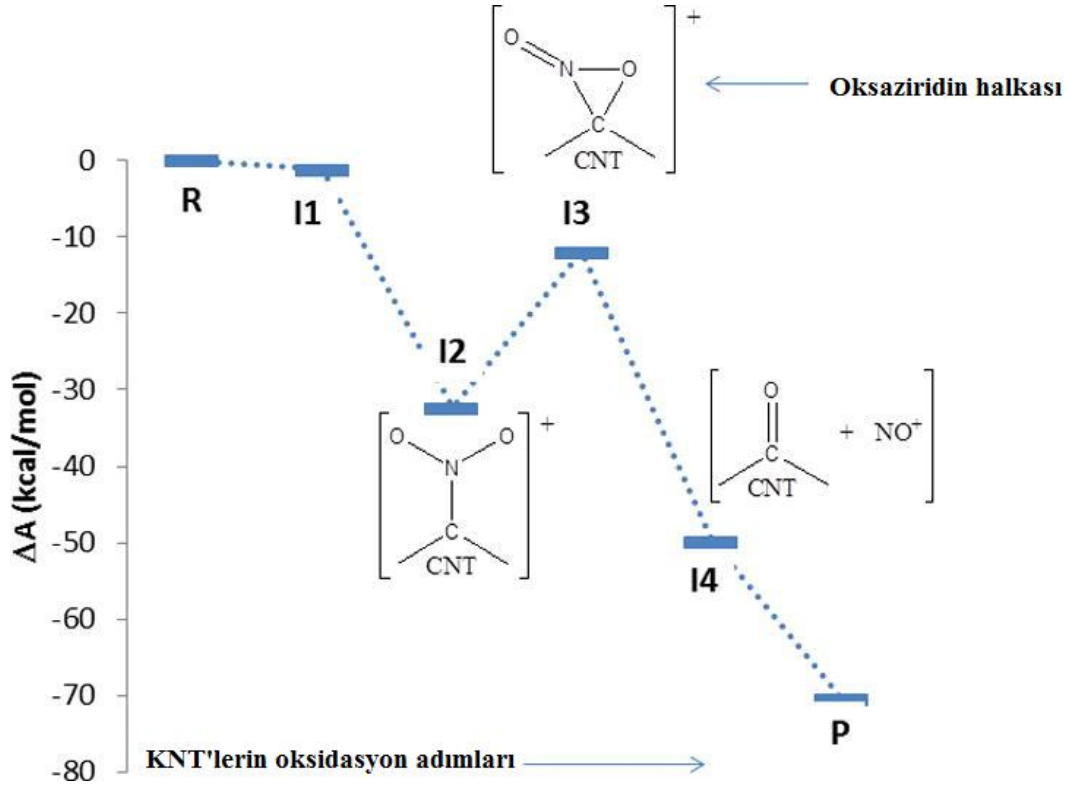
Karbon nanotüplerin oksidasyonu ve saflaştırılmasının verimli olabilmesi için dispersiyeye olan çözeltiler kullanılmalıdır. Nitrik asit, sülfürik asit, sülfürik-nitrik asit karışımı ve potasyum permanganat yaygın kullanılan oksidasyon ajanlarıdır [10]. Oksidasyonda nitrik ve sülfürik asit oldukça zayıf ve yavaştır fakat bu iki asit karışımı ile daha iyi sonuçlar alınmaktadır. En iyi oksidasyon aracı saflaştırma süreci göze alındığında asidik çözeltideki potasyum permanganattır [11]. Oleum adı verilen dumanlı sülfürik asit (% 100 H_2SO_4 ve %3 SO_3) ve nitrik asit karışımı tek duvarlı karbon nanotüplerin için en iyi oksidasyon reaktifidir. Nitrik asit karbon nanotüpü keserken oleumda yeni bir kanal oluşturur [9].



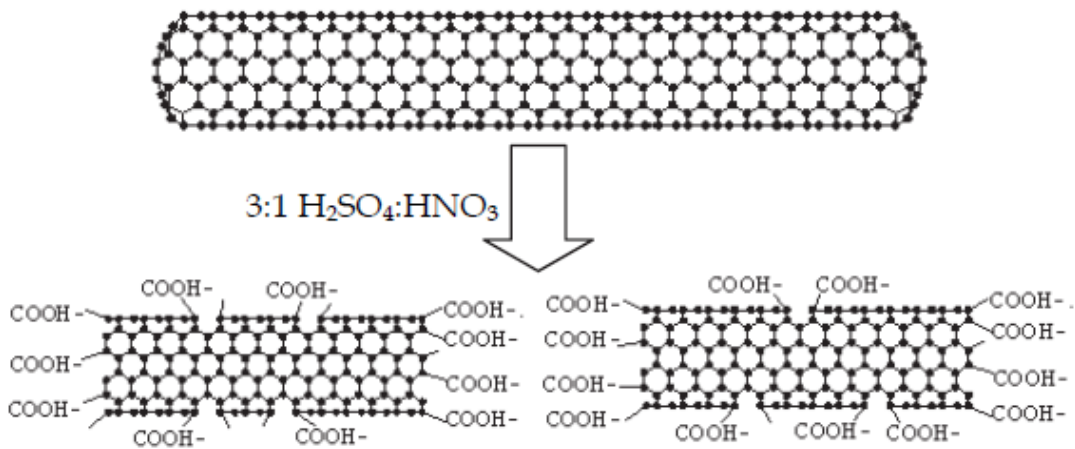
Şekil 3.3: KNT'lerin oksidasyonu

Nitrik ve sülfürik asit karışımında NO_2^+ iyonunun oksidasyon ajanı olarak karbon nanotüplerin teorik oksidasyonunda görev aldığı düşünülmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) katı hal yaklaşımı kullanarak NO_2^+ iyonunun bir yük transfer mekanizması vasıtasıyla mükemmel bir şekilde tek duvarlı karbon nanotüpe güçlü bir şekilde bağlandığı ve adsorbe edilmiş nitronyum iyonu çevresinde önemli yapısal deformasyonlar ürettiği Cabria ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir [12]. Şekil 3.4-3.5 incelendiğinde KNT üzerine NO_2^+ iyonunun bağlanması bu iyonun ekzotermik elektrofilik saldırısı sonucu gerçekleşir. KNT üzerindeki karbon atomu pozitif yükü yüklenmesi elde edilen bileşikteki azot atomunun bağlı olduğu karbon atomundan daha elektro negatif olması sebebiyledir.

Pozitif olan karbon atomuna NO_2^+ iyonu üzerine yer alan oksijenlerden negatif olanı bağlanarak üçlü oksaziridin halkası meydana gelir. Simetrik açıdan çok gergin olan oksaziridin halkası düzenleme ile açılarak karbonil bileşimini meydana getirir. Halkayı kesen sülfirik asit karboksilli asit meydana getirir [13].



Şekil 3.4: Karboksilli asit süstitüe KNT'lerin teorik oksidasyon mekanizması [13].



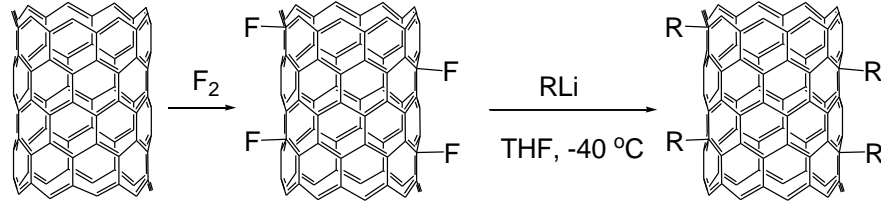
Şekil 3.5: Bir KNT'nin kimyasal fonksiyonelleştirilmesi şeması

3.1.2 Esterleşme ve Amit Sentezi

Esterleşme ve amit sentezi reaksiyonlarında karboksilli asit grupları öncü olarak kullanılır. Tiyonil klorür veya okzalil klorür kullanılarak karboksil grubu amit, amin, alkol ile tepkimeye girebilecek açıl klorüre dönüştürülür [9]. Karbon nanotüplerin çözünürlüğü amit sentezi tepkimeleri üzerinden ilave edilen uzun zincirli amitler ve açıl klorür üzerinden esterleşme ile gerçekleşen uzun zincirli karbonlar bağlanması ile artar [14].

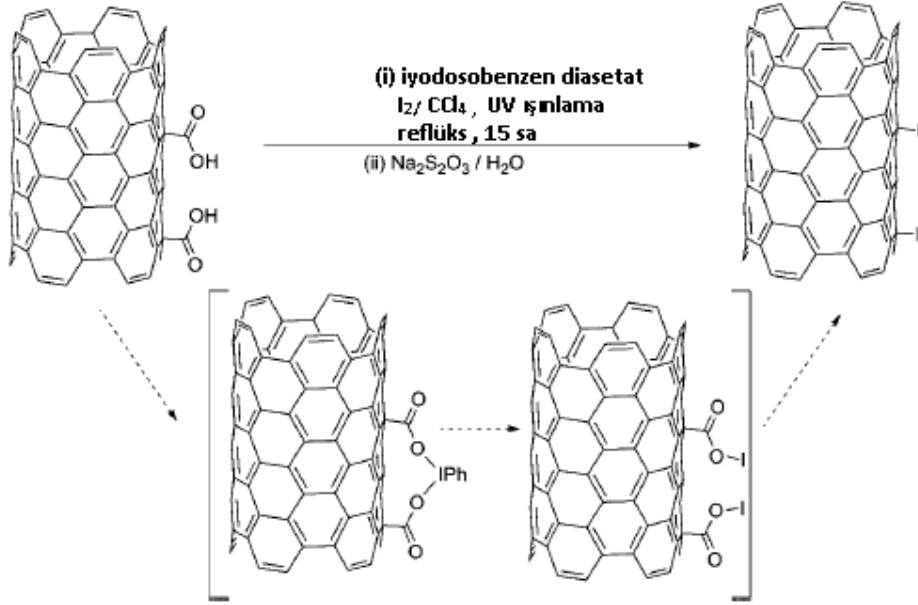
3.1.3 Halojenizasyon Reaksiyonları

Peroksitri-floroasetik asit ile reaksiyona sokulan karbon nanotüpler ürün olarak karboksilik asit ve trifloroasetik asit fonksiyonel gruplarını (Şekil 3.6) oluşturur [9]. Florlanan karbon nanotüpler üreguadein, tiyoüre ve aminosilan ile yer değiştirme reaksiyonuna girerek dallanır.



Şekil 3.6: KNT'nin florlanması.

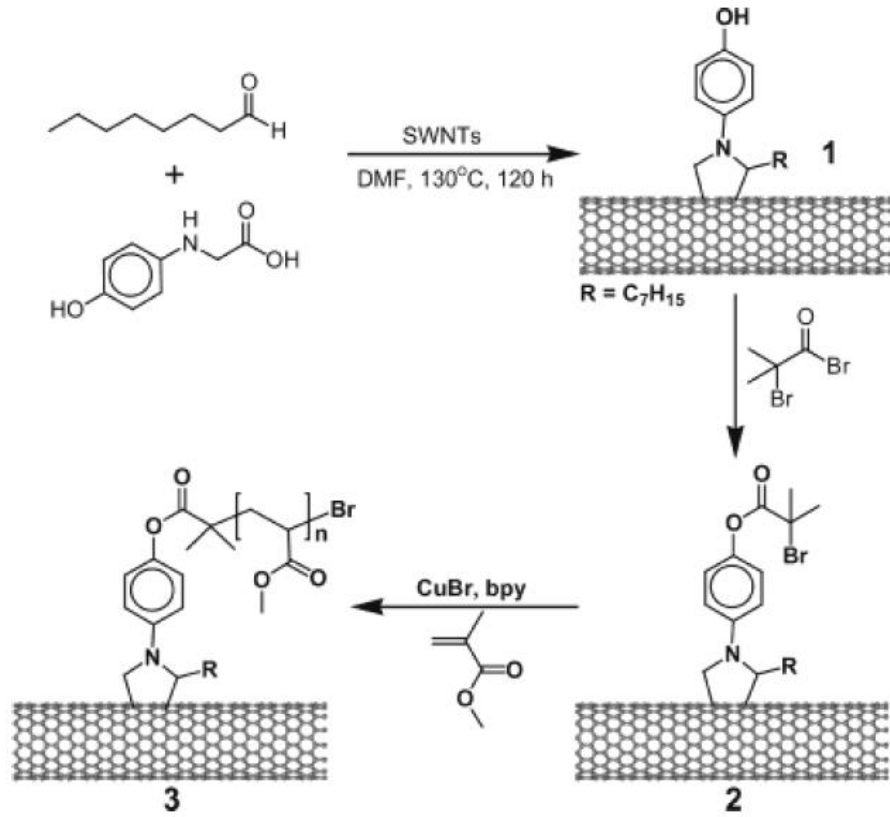
Hunsdiecker reaksiyonu ile iyodo karbon nanotüpler benzer şekilde oluşturulabilir. TDKNT'lerin modifiye Hunsdiecker reaksiyon koşulları kullanılarak iyotlanması Coleman ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [15]. Nitrik asit ile muamele edilmiş oksitlenmiş TDKNT'ler, geniş bant UV ışınlaması altında iyodosobenzen diasetat ve elemental iyot ile reaksiyona girmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: Hunsdiecker reaksiyonu ile TDKNT'nin modifiye edilmesi [15].

3.1.4 Siklokatılma Reaksiyonları

Nitrenlerin siklokatılması ile karbon nanotüp üzerinde Aziridin halkası oluşumu (2+1) meydana gelir. Karbon nanotüp üzerinde çapraz bağlanmalara Nitrenlerin (2+1) siklokatılması neden olur. Diels Alder reaksiyonları azometin yilürlerin 1-3-dipolar siklokatılmaları örnektir [16].

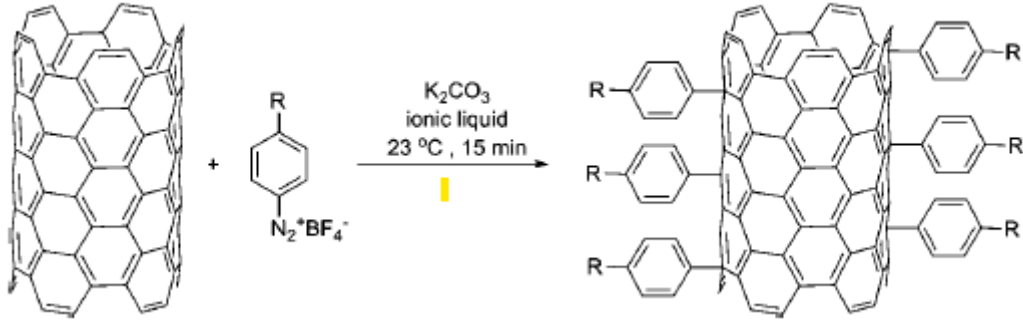


Şekil 3.8: Diels Alder reaksiyonları azometin yilürlerin 1-3-dipolar siklokatılmaları [17].

3.1.5 Radikal Katılma

Tour ve arkadaşları, organik çözücüler ve su içinde oldukça işlevsel ve iyi dağılmış hibrit malzemeler sağlayan, yerinde üretilen aril diazonyum tuzları yoluyla KNT'lerin kovalent yan duvar modifikasyonunu öneren ilk kişilerdir. Diazonyum tuzlarına stabil öncüler olarak organik triazen bileşikleri kullanılarak, Tour grubu, TDKNT'lerin fonksiyenelleştirilmesinin sulu çözeltilerde kolaylaştırıldığını gösterdi. Suda çözünür sülfonathlı TDKNT'ler, oleumda diazonyum kimyası ile hazırlanan sudaki çok sayıda diazonyum tuzuyla tekrar reaksiyona girdiği gösterilmiştir [17].

Benzer bir yaklaşımla, TDKNT'lerin radikal fonksiyenelleştirilmesi için çok hafif, hızlı ve çevre dostu bir yöntem kullanılmıştır (Şekil 3.9). Bu yöntemde göre KNT'ler çeşitli arildiazonyum tuzları ile birkaç dakika oda sıcaklığında öğütülmüş, potasyum karbonat bazı, imidazoliyum ilave edilerek iyonik sıvılar varlığında gerçekleştirilmiştir [18].



Şekil 3.9: Arildiazonyum tuzları ile TDKNT'lerin modifiye edilmesi

TDKNT'lerin kovalent yan duvar modifikasyonu için benzer çevre dostu, hızlı ve pratik bir yöntem çözücü olarak erimiş ürenin kullanılmasını içeriyordu. Yapılan bir çalışmada, diazonyum tuzu öncüsü olarak metilenedilin kullanılarak kovalent olarak bağlanmış KNT'ler mikrofiberler şeklinde eğildi ve hidrojen depolaması için yapı iskelesi olarak kullanıldı [19]. 3-D nano-mühendislik uygulanmış fiberlerin, tipik makro gözenekli karbon malzemelere göre birim yüzey alanı başına iki kat daha fazla hidrojen depoladığı belirlenmiştir.

3.1.6 Nükleofilik Katılma

Hirsch ve arkadaşları, TDKNT'lerin yan duvarlarına organolityum ve organomagnezyum bileşiklerinin nükleofilik katılma mekanizmasını kullanarak ara maddeler sentezlendi. Bu ara ürünler havayla oksidasyona uğrayarak, alkil grupları tarafından, demet haline getirilmemiş ve yüksek oranda modifiye TDKNT'ler sentezlenmiştir [20]. Bu reaksiyon Fermi seviyesine yakın elektronik durumların mevcudiyeti nedeniyle, yarı iletken TDKNT 'lere karşı metalin belirgin bir seçiciliği gösterdi. Ayrıca, organometalik bileşiklerin katılmasına karşı TDKNT 'lerin reaktivitesinin, tüplerin çapıyla ters orantılı olduğu bulundu. Aynı araştırma grubu, organik çözücülerde büyük ölçüde geliştirilmiş bir çözünürlük sergileyen amino işlevli TDKNT'lere yol açan lityum amidler olan amin bazlı nükleofillerin, nükleofilik TDKNT yan duvar modifikasyonunu göstermiştir [21].

3.1.7 Elektrofilik Katılma

Alkilhalitlerin mikrodalga ışınmasının yardımıyla TDKNT'ler üzerine elektrofilik katılması, nanotüplerin yüzeyine alkil ve hidroksil gruplarının bağlanmasıyla sonuçlandı. Bu alkil gruplarının, modifiye edilmiş TDKNT'ler ile polimer molekül zincirleri arasındaki etkileşimi

arttırdığı gösterilmişken, hidroksi grupları, TDKNT'lerin karşılık gelen ester türevlerini elde etmek için açıl halojenür ile esterleştirilebilir [22].

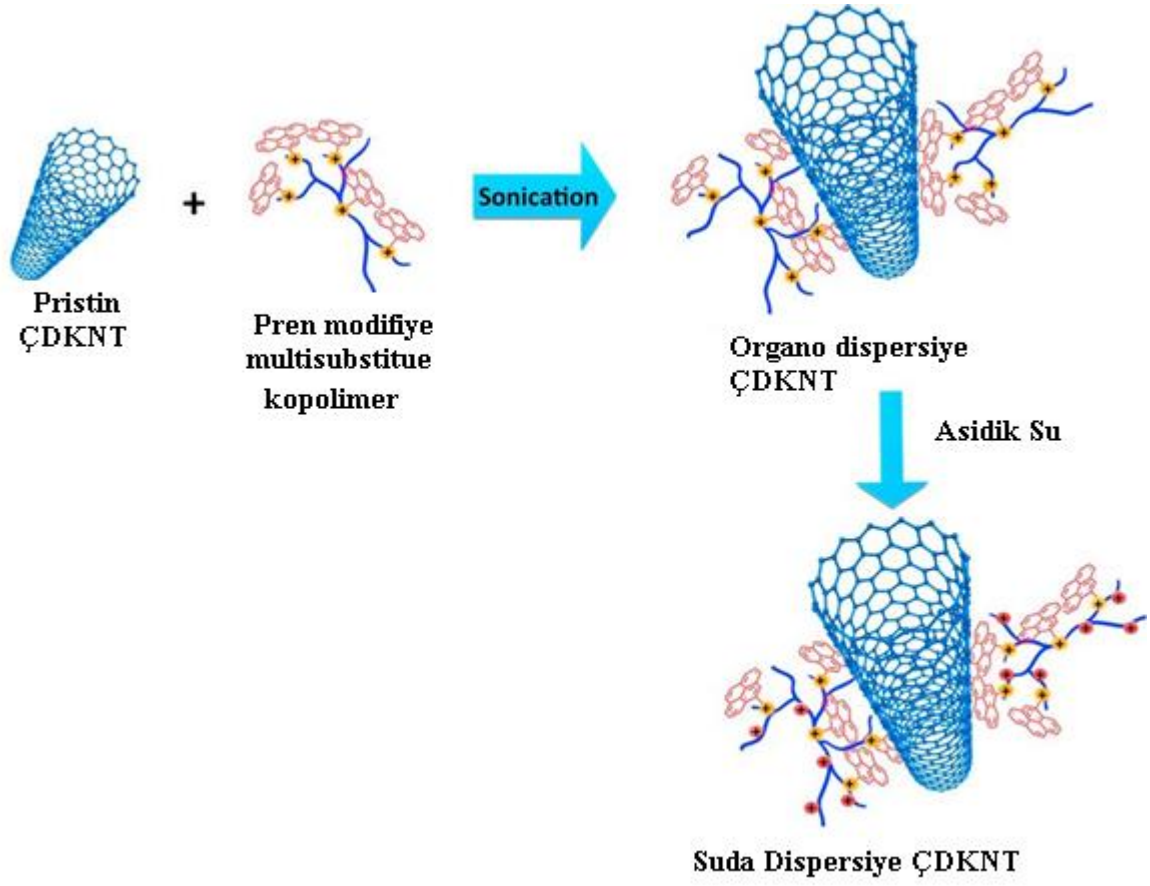
Başka bir yaklaşımda, Tessonier ve ark. [23], amino gruplarının doğrudan ÇDKNT'lerin yüzeyinin yapısal kusur bölgelerine kovalent bağlanmasını, bir proton giderme-metalasyon prosedürüne dayanarak, butil lityum yardımıyla ve ardından bir elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile gerçekleştirdi.

Bu prosedür, klasik oksidasyon-aminasyon yolunu geride bırakmakta ve biyodizel sentezinde model heterojen katalizörler olarak kullanılan çok sayıda amino grubu içeren homojen numuneler ile sonuçlanmıştır. TDKNT'lerin Friedel-Crafts akilasyonu, Balaban tarafından, 180 °C'de bir çözücü olarak nitrobenzen ve bir molar reaktan olarak alüminyum klorür kullanıldığı bildirilmiştir. ÇDKNT'lerin hafif, daha az tahrip edici bir Friedel-Crafts açılması, benzoik asitler ile, reaksiyon ortamı olarak bir polifosforik asit ve fosfor pentoksit karışımı kullanılarak elde edilmiştir [24].

3.2 Kovalent Olmayan Yüzey Modifikasyonları

KNT'ler ile organik moleküller arasındaki kovalent olmayan etkileşim, KNT'lerin yüzeyini çeşitli gruplarla karakteristik π sistemini bozmadan modifiye etme olasılığı nedeniyle özellikle ilgi çekicidir [25]. Geçtiğimiz birkaç yılda, KNT'lerin yüzey aktif maddelerle kovalent olmayan yüzey modifikasyonu veya makromoleküller, tek tek dağılmış nanotüplerin oldukça kararlı süspansiyonlarını elde etmek için hem sulu hem de organik çözeltilerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmıştır. Van der Waals etkileşimleri ve π - π etkileşimleri gibi polinükleer aromatik grupların, sürfaktanların, polimer ya da biyomoleküllerin adsorbsiyonunu içeren kovalent olmayan modifikasyonlardır ve KNT'nin doğal yapısını değiştirmez [9].

Tip-2 ışıkla uyarılan PS-2 stratejisi, kovalent olmayan etkileşimler yoluyla suda çözünür ÇDKNT'lerin sentezlenmesinde aktif bir rol oynadı. PS-2 stratejisine göre, 2- (diethylamino) etil metakrilat ve MMA, ÇDKNT'leri modifiye etmek için kullanılan hiper dallı ko-polimer geliştirmek için kullanıldı (Şekil 3.10) ve onları suda çözünür hale getirdi [26].



Şekil 3.10: MWCNT'nin piren fonksiyonel aşırı dallanmış kopolimerleri kullanarak kovalent olmayan etkileşimlerle modifikasyonu ve HCl ile nanotüp yüzeyindeki amin gruplarının kuarternizasyonu.

3.3 Karakterizasyon

Tablo 3.1: KNT'lerin Karakterizasyon Yöntemleri

<i>Test Yöntemi</i>	<i>Araştırma ve Karakterize Etme Hedefi</i>
XPS	KNT'nin duvarlarında fonksiyonel gruplar
XRD ve W-XRD	KNT'nin kristallığı, faz yapısı ve saflığı
DSC	KNT'nin erime davranışı
TEM & HRTEM	Yüzey mikro yapısı, morfolojisi, yapı bütünlüğü ve KNT'nin nitel tanımını sağlar.
FTIR	KNT'ye bağlı kimyasal gruplar
SEM & FESEM	KNT'nin morfolojisi, topografyası, bileşimi ve kristalografik bilgileri
UV-Vis-NIR Streskopi	KNT konsantrasyonları, KNT tiplerini, (n, m) indeks atamasını, yapı bütünlüğünü ve yığın KNT'nin nispi saflığını analiz edin
RSS	KNT'nin yüzey topografyası ve yapısı
AFM	KNT'nin yüzey topografyası ve yapısı
TGA	KNT'nin termal kararlılığı
DLS	KNT'nin parçacık boyutu
EDS	KNT örneklerinde elementler var
Çekme testi	Young modülü ve gerilme mukavemeti

Karbon nanotüplerin yapısal karakterizasyon, mikro yapı incelemesi, safsızlık derecesi ve özelliklerinin gerçekçi tahmini kritik derecede önemlidir. Tablo 3.1'de çok sayıda KNT karakterizasyonunu özetlemektedir. Hiçbir karakterizasyon tekniği tek başına KNT'nin tam bir karakterizasyonunu sağlayamaz. Bu nedenle, daha önceki araştırmacılar tarafından KNT morfolojisini, kristalografisi, kusurları, boyutları (çap ve uzunluk), termal gravimetrik parçalanma ve kaliteyi araştırmak için çeşitli karakterizasyon tekniklerinin kombinasyonları

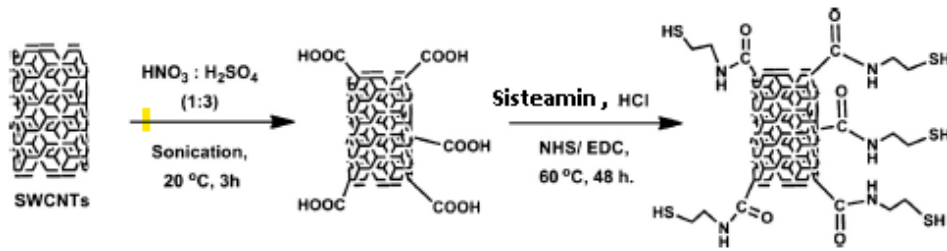
da kullanılmıştır, ancak bu hem zor hem de zaman alıcı bir süreçtir. Diğerlerine kıyasla TEM araştırması, KNT'lerin katman istiflemesini, yüzey mikro yapısını, safsızlığını, morfolojisini, yapısal kusurlarını ve özelliklerini gözlemlemek için en uygun ve tercih edilen tekniktir [27].

3.4 Karbon Nanotüpler ile Gerçekleştirilen Bazı Çalışmalar

KNT'ler, istisnai geometrik yapıları ve şaşırtıcı özellikleri nedeniyle araştırmacıları büyülemiştir. Hem deneysel hem de teorik keşifler, KNT'lerin olağanüstü mekanik özelliklere, mükemmel dalgalanma özelliklerine, hafif ($\sim 2 \text{ g / cm}^3$), yüksek termal özellikler, iyi elektrik iletkenliği, yüksek erime noktası, düşük yoğunluk ($1.2\text{-}2.6 \text{ g / cc}$) [7], daha geniş yüzey alanı ($\sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$), mükemmel hidrojen depolaması, dikkat çekici biyolojik özellikler, daha yüksek korozyon direnci ve benzersiz optik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak KNT'lerin şaşırtıcı elektronik özellikleri vardır ve yapılarına bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabilirler. Yukarıda belirtilen istisnai özellikleri sayesinde KNT'ler, nano-elektronik, enerji depolama cihazları, kompozit malzemeler, ilaç endüstrisi, nano sensör uygulamaları, biyolojik uygulamalar, akıllı malzemeler, su ve hava arıtma sistemlerinde tercih edilmektedir. İleri teknolojik alanlarda ana akımda kullanımı araştırmacıların dikkatini cezbetmektedir. KNT'lerin havacılık bilimlerindeki potansiyel uygulamaları için yol haritaları 2015 yılında NASA tarafından sunulmuştur. KNT'nin başlıca uygulamalarından biri, havacılık, otomobil, spor ve tıp endüstrilerinde kullanılmak üzere hafif, yüksek mukavemetli nanokompozit malzemelerin hazırlanması için takviye edici nanofiberlerdir. KNT'lerin ve kompozitlerinin kullanımı halihazırda birçok gerçek yaşam uygulamasına fayda sağlamaktadır [27].

Karbon nanotüpler mekanik mukavemeti ve termal stabiliteleri, organik ve inorganik yüzeye tutunma için yüzey alanları, atomik çerçevede pürüzsüz iç yüzeyleri sayesinde ileri seviyede su filtreleme kapasitelerinden ötürü özellikle dikkat çekmektedir. Karbon nanotüpler ile ayrıca adsorbent olarak da görev yapmaktadır. Bu özelliğinden dolayı arsenik, çinko, kurşun gibi ağır metallerden oluşan geniş bir çevre kirleticilerini ayrılabilir. Son zamanlarda KNT'den yapılmış olan membran ve filtreler geleneksel membranlara kıyasla sağladığı enerji tasarrufu, yeniden kullanılabilirliği ve geri dönüştürülebilir olmalarından dolayı ilgi çekmeye devam etmektedirler. KNT'lerin kimyasal fonksiyonelleştirilmeleri onların fiziksel ve kimyasal özelliklerini modifiye etmektedir ve bu özel yüzeyde tutunma uygulamalarında performans atışı sağlamaktadır. Genel olarak, KNT'lerin fonksiyonelliklerinin sunduğu

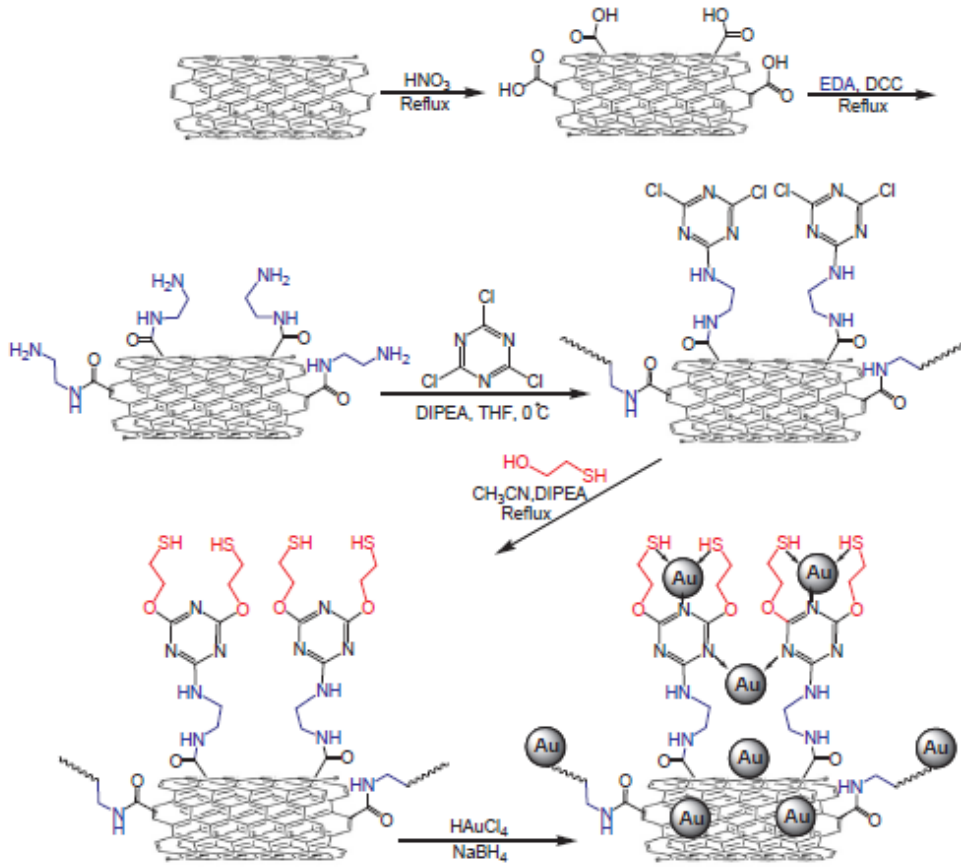
anahtar avantajlardan biri demet ayrımı etkilerine ve ayrıca sulu ortamlarda fonksiyonelleştirilmiş KNT'lerin kolayca ayırma kabiliyetine bağlıdır. Bazı çalışmalar açıkça göstermiştir ki fonksiyonelleştirilmiş KNT'ler kirli sudaki eser miktarlardaki zehirli ağır metallerin ayrılmasında umut verici adaylardır. Son çalışmalar göstermiştir ki KNT'ler tarafından sağlanan ağır metal yüzeyde tutumu KNT'lerin dış yüzey ve uçlarındaki yüzey fonksiyonel grupları tarafından domine edilmektedir. Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu için KNT'lerin yüzey modifikasyonlarını kullanan iyi bir aday tiol(kükürt) fonksiyonudur. Özellikle, tiyol grupları zayıf asit- baz etkileşimleri yoluyla Hg(II) iyonları ile etkileşime girmek için güçlü bir eğilim göstermektedir. Sisteamin türevlendirmesi, TDKNT'lerin çözünürlük ve adsorpsiyon özelliklerini geliştirerek yüzeyi Hg (II) iyon adsorpsiyonu için uygun hale getirdi. Tiyol türevli TDKNT'ler, sırasıyla bozulmamış TDKNT'ler ve aktif karbon ile karşılaştırıldığında Hg (II) iyonları için üç, dört kat daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir [28].



Şekil 3.11: Sisteamin ile fonksiyonelleştirilmiş TDKNT-SH sentezi [28].

Çok çeşitli elektrot değiştiriciler arasında, karbon nanotüpler (KNT'ler), benzersiz özelliklerinden dolayı tamamen metalik iletkenler olarak kabul edilir. Yüksek en-boy oranına sahip sıralı yapı, yüksek elektriksel iletkenlik, iyi kimyasal kararlılık, çoğu elektrolit çözeltisinde göreceli kimyasal inertlik vb. faydalı özelliklerden yararlanılır. İyileştirme için kapsamlı bir şekilde uygulanmasının yanı sıra geniş bir çalışma potansiyeli penceresine ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Altın nanopartiküller (AuNP'ler), mükemmel biyolojik uyumlulukları, yüksek iletkenlikleri ve iyi katalitik özellikleri nedeniyle analitik seçiciliği ve hassasiyeti geliştirmek için birçok elektroanalitik sistemde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu nedenle, ÇDKNT / AuNP'ler nanokompozitler ve kompozitler arasında büyük ilgi görmektedir. Melamin ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplere (MWCNTs / CC-SH / Au) bağlanan merkaptolanol üzerinde desteklenen altın nanopartiküllere dayalı bir nanokompozit sentezlendi, karakterize edildi ve camsı karbon elektrot kullanılarak T4'ün basit ve hızlı belirlenmesi için hassas bir sensör olarak kullanıldı.

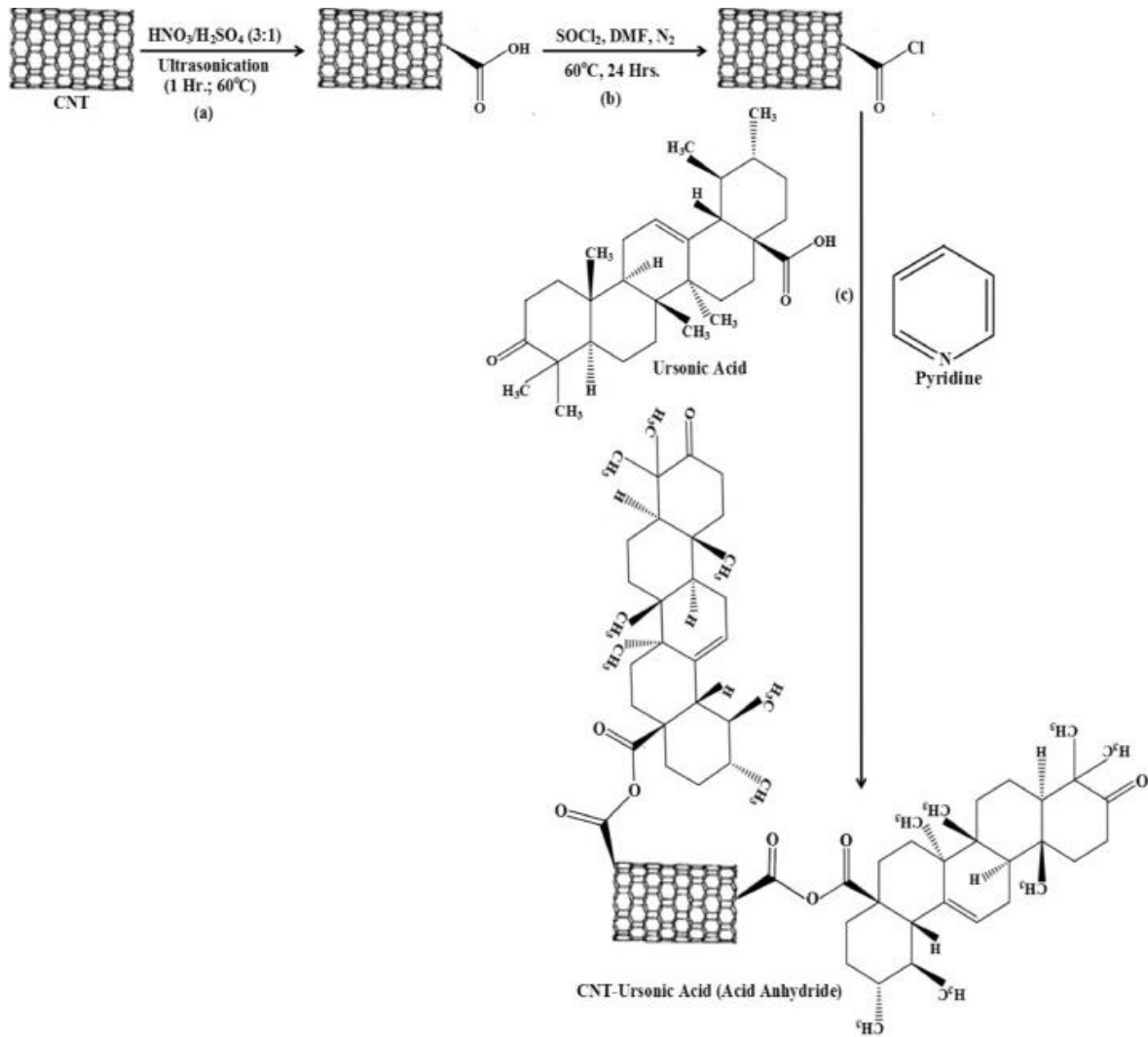
Hazırlanması kolay, uzun vadeli stabilite ve uygun tekrar üretilebilmesi yanı sıra ucuz olması fabrikasyon sensörün bazı önemli avantajlarıdır. Elektrokimyasal işlemde gözlemlenen anodik tepe akım yoğunluğunun, değiştirilmemiş elektrotla karşılaştırıldığında çok ilginç bir amplifikasyonu gözlenmektedir, bu durum analitik yöntemin artan hassasiyetine yol açabilir. GCE'nin ÇDKNT'ler / CC-SH / Au nanokompozit ile modifikasyonunu takiben T4'ün anodik tepe akımının güçlendirilmesinin, modifiye edicinin elektron transfer kinetiğini kolaylaştırma, yüzey alanını ve elektro-katalitik aktiviteyi artırma rolünü gösterdiğini belirtmek gerekir. Analitik prosedür, mükemmel elektroanalitik performans, düşük algılama sınırı, tatmin edici doğrusallık, hassasiyet ve tekrarlanabilirlik ile T4 analizi için uygundu. Önerilen modifiye elektrot, HPLC tekniği ile doğrulanan tablet ve insan kanı serum örneklerinde T4'ün belirlenmesi için etkin bir şekilde kullanıldı [29].



Şekil 3.12: MWCNT'ler / CC-SH / Au nanokompozitin aşamalı hazırlama süreci [29].

HIV-gp120 giriş inhibitörleri, virüsün insan CD4 hücresine glikoprotein-120'nin V1 / V2 ve V3 döngüleri yoluyla bağlandığı bulgusuna dayanarak en çok araştırılanlardır. Bu raporun kavramsal çerçevesi, bir asit anhidridin, bir baz varlığında moleküllerin N- ve C-terminallerine saldırarak proteinleri karşılık gelen asetil laminoalkil metil ketonlara

dönüştürdüğü kimyasına dayanmaktadır. Bu raporda, karbon nanotüpler (KNT'ler) ve ürsonik asit (UA) omurgasından (KNT – UA) oluşan bir asit anhidrit teorik olarak tasarlanmıştır ve HIV-glikoprotein-120 ile beklenen etkileşimi tahmin edilmektedir. KNT'ler ilk olarak, KNT-COOH elde etmek için HNO₃ / H₂SO₄ (3:1) karışımı kullanılarak asit oksidasyonuna tabi tutulur ve ardından tyonil klorür, SOCl₂ ile açilasyonla daha reaktif KNT-COCl sentezlenmiştir. Ortaya çıkan açil klorürün UA piridin çözeltisi ile geri soğutucu altında reaksiyona girerek, istenen KNT-UA (asit anhidrit) ilaç matrisini vermek üzere terpenin C-28'ini kovalent olarak bağlaması beklenir. Piridin bazındaki KNT-AU ilacının, virüs glikoproteininin VI / V2 ve V3 döngülerine saldırarak Dakin-West reaksiyonu yoluyla HIV-gp120 giriş inhibisyonunu uzatması ve onu bir keto amide dönüştürmesi beklenmektedir. Bu model yoğun bir şekilde araştırılırsa, HIV / AIDS için nihai bir tedavi bulmaya yardımcı olabilir [2].



Şekil 3.13: CNT – UA ilaç tasarımının şematik gösterimi [2].

Bifeng ve arkadaşları ÇDKNT nano hibritlerini, başlangıçta KNT'lerin 3:1 H₂SO₄ / HNO₃ karışımı ile oksidatif ön işleme tabi tutulmasıyla hazırlamışlardır. Sonra SOCl₂ kullanılarak aktive edip ve son olarak açıl klorür etilen diamin ile tepkime ettirmişlerdir [36]. Gabriel ve arkadaşları da tek duvarlı karbon nanotüpleri farklı aminlerle benzer şekilde modifiye ederek iki tip modifikasyon önermiştir. İlk modifikasyon SOCl₂ kullanımını ve ikinci modifikasyon SOCl₂ içermemektedir. Deneysel kanıtlardan, ilk modifikasyonun, karboksilik grupların oluşum derecesini artırdığını, bu sebeple olabilecek karbon bazlı substratların modifiye edilmesinin en etkili yöntem olduğu sonucuna varmışlardır [30].

Kimyasal sentezlerde mikrodalga teknolojisinin uygulanması son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun sebebi, klasik reaksiyonlara göre mikrodalga radyasyonu altında gerçekleşen reaksiyonların daha hızlı ve verimli olmasıdır. Dahası, mikrodalga işlemi çözücü ihtiyacını azaltır ve bu nedenle çevre dostu olarak kabul edilir. Mikrodalga cihazıyla yapılan sentezler, heterosiklik, radikal reaksiyonlar, kataliz reaksiyonları, organometalik vb. birçok reaksiyonda basınç ve sıcaklığı anlık ayarlama fonksiyonuyla beraber kullanılmıştır. Mikrodalga cihazıyla gerçekleşen reaksiyonlar son yıllarda, reaksiyonun hızlı şekilde tamamlanması, yüksek ve iyi oranda artan seçicilik, reaktif miktarını azaltması, verimi artırması sebebiyle daha çok tercih edilir hale gelmiştir [31].

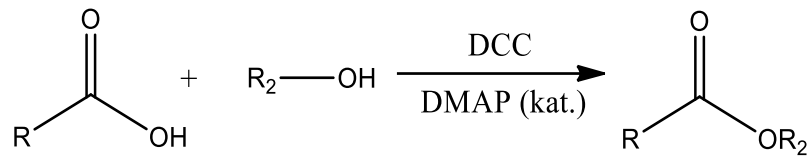
Mikrodalga destekli reaksiyonların temel ilkesinde, elektrik alana maruz bırakılan kalıcı dipol momente sahip moleküllerin alana göre moleküllerin dizilmesi sağlanır. Molekülleri, alan salınımları başlar başlamaz sürekli olarak ürün moleküllerinin oluşumunda lider olan molekülleri harekete geçiren yoğun bir iç ısı enerjisiyle sürekli olarak hizalar. Reaksiyon ortamına içten ısıtmayı sağlayan ancak tepkimeyen materyaller ilave edilerek mikrodalga yöntemiyle kalıcı dipol momente sahip olmayan moleküllerin reaksiyonu gerçekleştirilebilir [32].

Karbon nanotüplerin çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle mikrodalga destekli yöntem reaksiyonların gerçekleştirilmesinde sık sık kullanılmaktadır. Son zamanlarda, mikrodalga kimyası da çok ilginç sonuçlarla KNT'lerin kimyasına tanıtıldı. Mitra ve ark. TDKNT malzemesinin bir nitrik ve sülfürik asit karışımı içinde yaklaşık 3 dakikalık bir süre boyunca mikrodalgada işlenmesinden sonra, karboksilik ve sülfonatlı grupları TDKNT'lerin yan duvarlarına orgona modifiye etmeyi başardı [33].

3.5 Steglich Esterleşmesi

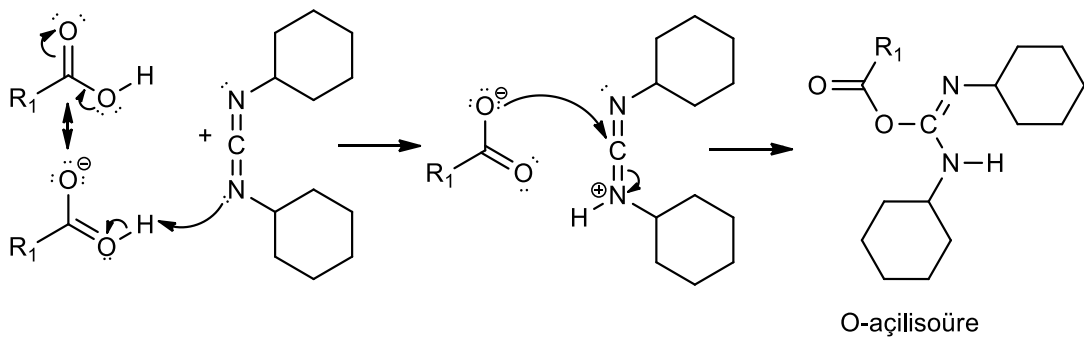
Steglich esterleşme reaksiyonu, klasik yöntemle iki veya üç aşamada elde edilen ürünleri tek aşamada ve hızlı bir şekilde elde etmemizi sağlar. Yöntem karboksilli asit türevlerinin alkollerle, aminlerle disiklohegzilkarbodimit (DCC) üzerinden esterlerin ve amitlerin çok kolay bir şekilde sentezini sağlar. Kolay ayrılan bir grup oluşturulmasını sağlar. Steglich esterleşme reaksiyonlarıyla oldukça büyük sterik açıdan mümkün olmayan ürünler de sentezlenebilmektedir.

Steglich esterleşmesi, sterik olarak zorlu ve asit kararsız substratların dönüşümüne izin veren hızlı bir reaksiyondur. t-bütül esterlerin oluşumu için uygun yöntemlerden biridir, çünkü t-BuOH, diğer esterleşme yöntemleri ile kullanılan koşullar altında bir sonraki eliminasyondan sonra karbonhidrat ve izobüten oluşturma eğilimindedir [72,73].

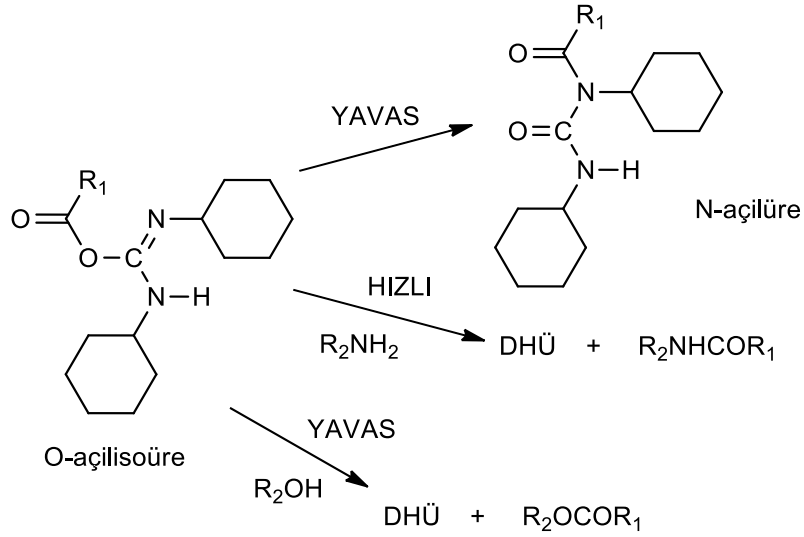


Bu reaksiyon için reaksiyon mekanizması 2 basamak üzerinden gerçekleşir ve şu şekilde yazılabilir:

1. basamak



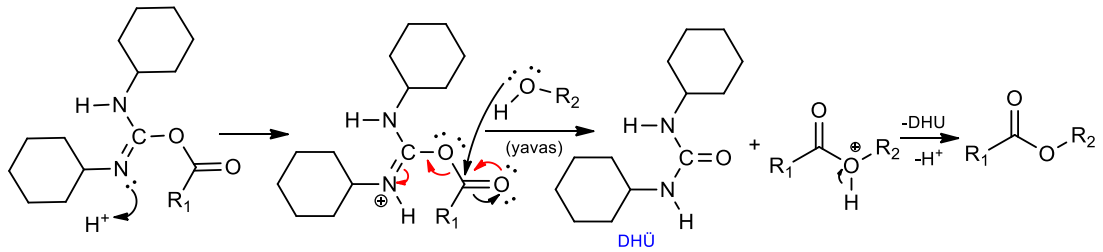
DCC (disikloheksilkarbodiimid) ve karboksilik asit, karşılık gelen karboksilik asit anhidritine benzer bir reaktivite sunan bir O-açilisöüre ara maddesi oluşturur.



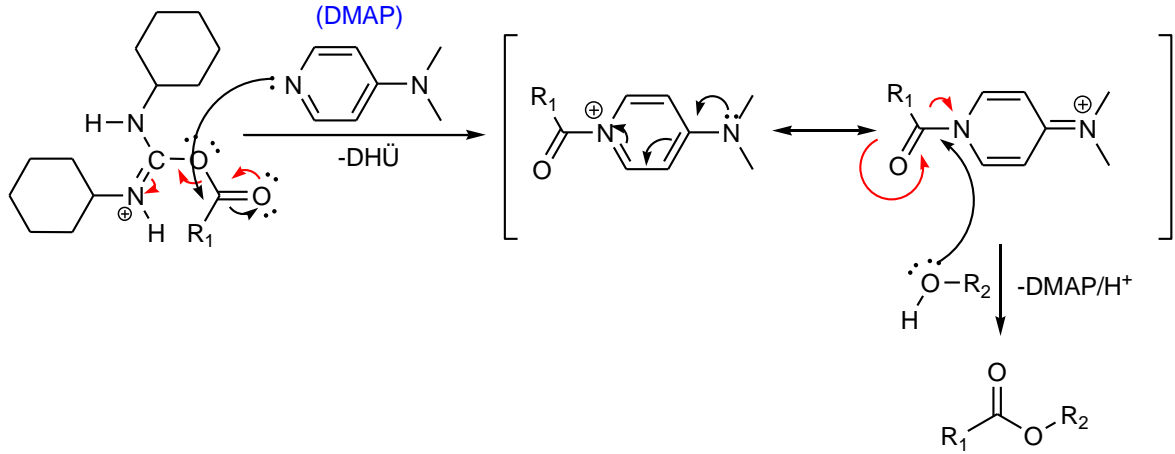
Şekil 3.14: O-açılısoüre ara bileşiğinin reaksiyonları.

O-açılısoüre ara maddesi herhangi bir nükleofilin yokluğunda kantitatif olarak izole edilebilen N-açılıüreler, yavaşça gerçekleşen bir açıl göçünün yan ürünleridir. Aminler gibi güçlü nükleofiller, O-açılısoüre ile kolayca reaksiyona girer ve bu nedenle hiçbir katkıya ihtiyaç duymaz (Şekil 3.14).

2. basamak



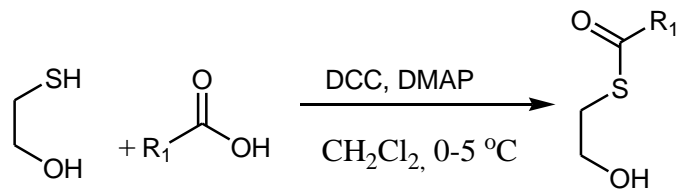
DMAP (4-N,N-dimetilaminopiridin) Steglich esterleşmesinde kullanılan ve normalde yavaş olan reaksiyonu hızlandıran bir katalizördür. DMAP'ın reaksiyonu hızlandırmasının sebebi, alkolden daha güçlü bir nükleofil olarak DMAP'ın, reaktif bir amide ("aktif ester") yol açan O-açılısoüre ile reaksiyona girmesidir. Bu aktif ester intramoleküler yan ürünler oluşturmaz, ancak alkollerle hızlı bir şekilde reaksiyona girer.



DMAP bu şekilde bir açıl transfer reaktifi olarak görev yapar ve daha sonra reaksiyona giren alkol ile etkileşerek ester ürününü verir.

3.5.1 Steglich Esterleşmesinin Tiyoeşter Sentezinde Kullanılması

Alkanoik asit (10 mmol), DCC (2.18 g, 10.5 mmol), 2-merkaptoetanol (10.7 mmol) çözeltisine ilave edildi ve buz banyosunda karıştırılan 100 ml metilen klorür içinde DMAP (0.12 g, 1.0 mmol) hazırlandı. Karışım, soğutma banyosu olmadan 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı vakumla süzüldü ve süzüntü, 100 ml 2N HCl ile çalkalandı ve ayrıldı. Organik faz su ile iyice yıkandı, kurutuldu. (MgSO₄) ve sonra evapora edildi. Ham ürün sıcak heksanda kristallendirildi ve artık yan ürünlerden saflaştırıldı. Çözelti soğutuldu, -20°C ve vakumla altında süzülerek kristalize tiyoalkol elde edildi.



4. FOTOLÜMINESANS ÇALIŞMALARI

Lüminesans uyarılmış atom veya moleküller, ısıları değişmeksizin elektromanyetik ışınım yaparak temel enerji düzeyine dönmesine denir. Fotonların absorblanması ile sağlanırsa fotolüminesans denir. Soğuk ışımaya olarak bilinen fotolüminesans elektromanyetik radyasyonun özel bir halidir ve termal olmayan yollarla uyarılma söz konusudur. Floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır. Floresans ışımaya süresi 10^{-8} saniyeden daha kısa sürelerde tamamlanır, 10^{-8} saniyeden birkaç saate sürerse fosforesans adını alır. Fosforesans, floresanstan farkı soğurduğu enerjiyi kısa süre sonra geri vermemesi ile ayrılır.

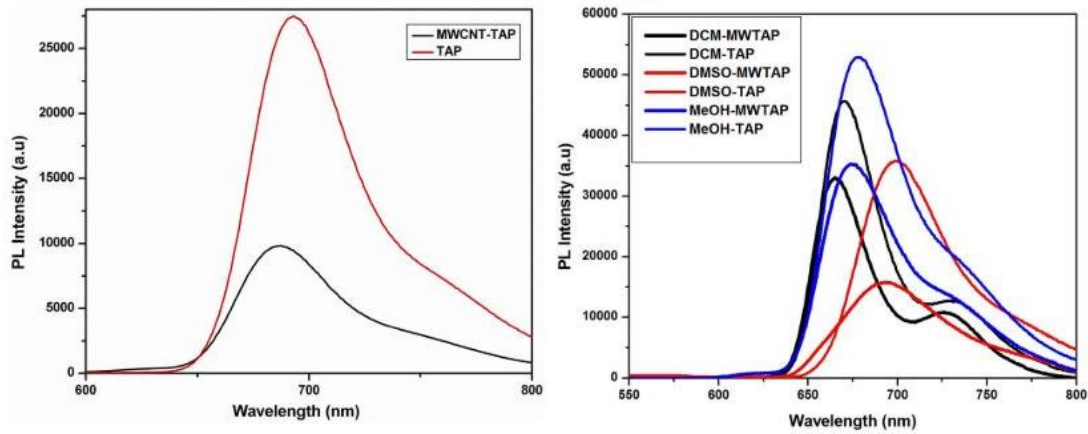
Bir malzemenin lüminesans potansiyeli açık bir şekilde iç bant yapısına ve aynı zamanda diğer iç ve dış faktörlere bağlıdır. İç faktörlerin örnekleri arasında yüzey rekonstrüksiyonları, dislokasyonlar, katkı maddeleri ve yüzey veya yığın kusurları yer alır. Bazı dış faktörler, dielektrik ortamı, elektrik alanları, manyetik alanları ve hidrostatik basıncı ve ayrıca herhangi bir dış kimyasal etkileşimi içerir. Bu faktörler mevcut bantları tüketebilir veya doldurabilir veya bant yapısını tamamen değiştirebilir. Sonuç olarak, PL emisyon enerjileri değişebilir veya PL yoğunlukları, lüminesansı tamamen yok edecek noktaya kadar değişebilir [34].

Materyallerin yüzeyindeki aktif bölgelerin yapısını ve özelliklerini belirlemek için fotolüminesans tekniği sık sık kullanılan bir yöntemdir. Fotolüminesans tekniği yüzeylerde gerçekleşen tepkimeleri anlamak için kullanılabilir. Fotolüminesans deneyleri maddelerin yüzeylerini ve elektronik yapısını temassız ve hasarsız olarak belirlemeye sağlar. Fotolüminesans çalışmaları tepe emisyon dalga boylarının ve kuantum verimlerinin belirlenmesinde, safsızlık ve modifikasyon sonrası moleküllerdeki özelliklerinde değişimleri incelemek için kullanılabilir [35].

KNT'lerin lüminesans davranışına sahip olması onları karakterize etmeyi kolaylaştırır. Fotolüminesans spektrumlarında tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT'ler) birçok keskin emisyon bandına sahiptir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin bu benzersiz özellikleri, düşük kuantum verimine rağmen biyolojik test alanındaki yeni uygulamalar için kullanılabilir. Tek duvarlı karbon nanotüpler, enerji seviyeleri arasındaki dağılıma bağlı olarak tek boyutlu elektronik durum yoğunluğuna (electronic density of states - DOS) sahiptirler. DOS'de görülen pikler arasındaki enerji farklılıklarını ifade eden van Hove tekillikleri (VHS),

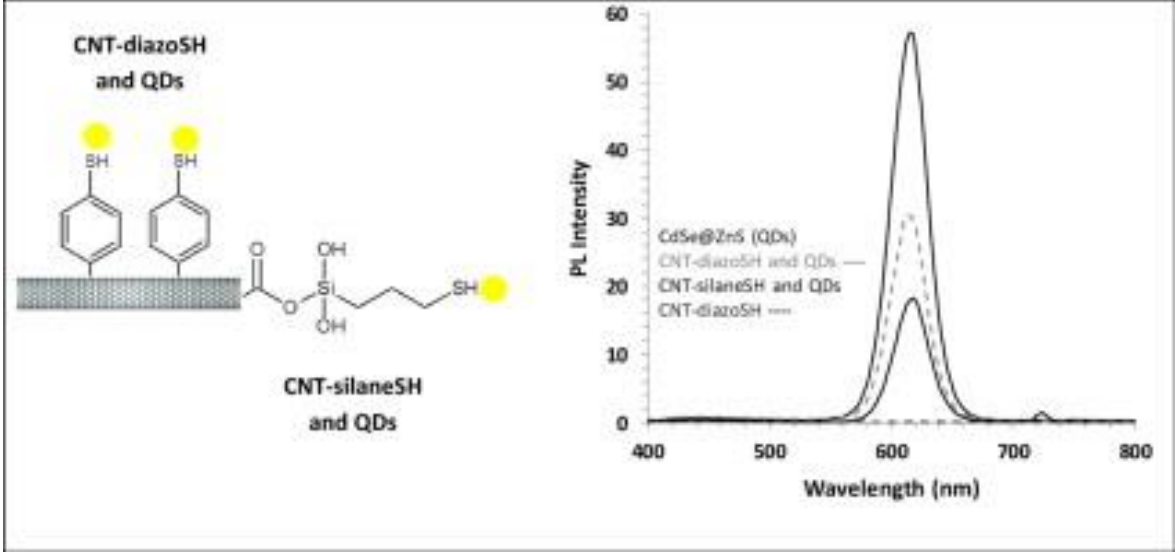
TDKNT'lerin metalik ve yarı iletken özelliklerine göre verilen nanotüp yapısına özgü, karakteristik absorpsiyon değeri gösterirler [36].

2017 yılında çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler) ile bir amit bağı üzerinden 5,10,15,20-mezotetra(4-aminofenil)porfirin (TAP) ile modifiye edilmiş yeni bir nano hibridin sentezini bildirmişlerdir. ÇDKNT-TAP hibridindeki emisyon spektrumlarında TAP'ın farklı çözücülerde floresansla sönümlenmesi gözlenmiştir. Bu durum, kovalent modifikasyonun, porfirin tarafından ÇDKNT'e etkili enerji ya da elektron transferini kolaylaştırdığını göstermektedir. Farklı çözücülerde gerçekleştirilen deneyler, çözücüye bağlı fotoluminesans şiddetinin değiştiğini göstermektedir (Şekil 4.1) [37].



Şekil 4.1 : ÇDKNT-TAP bileşiğinin PL spektrumu: DMF içerisinde (solda) ve DCM, DMSO, MeOH içerisinde (sağda) [37].

Gerçekleştirilen çalışmada, karbon nanotüplerin (CNT'ler) yüzeyini, ya oksitlenmiş CNT'ler üzerinde merkaptotrietoksilan kullanarak ya da saf CNT'lerin varlığında tiyollenmiş diazonyum iyonları oluşturarak tiyol grupları ile başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. Bu konfigürasyon, bir CdSe @ ZnS kuantum noktalarından elektroda doğrudan yük aktarımı, herhangi bir ara yüzde (QD / CNT ve CNT / elektrot), dolayısıyla daha yüksek verimlilik sağlar. Çalışma elektrodunda elektron transferi konusunda önemli bilgiler vermektedir. Fotoluminesans spektrumlar her durumda güçlü bir düşüş sergiledi ve QD'ler ile KNT'ler arasındaki güçlü etkileşimleri kanıtlamaktadır [38].



Şekil 4.2: Kalkojenit QD'leri diazonyum bileşikleri kullanarak karbon nanotüplere sabitleme (solda) ve kuantum noktaları / karbon nanotüp hetero yapılarında fotoluminesans grafikleri (sağda) [38].

2014 yılında Cayuela ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ÇDKNT'nin karboksillenmesi ile karbon dot sensörü olarak kullanılmıştır. Fotoluminesans (PL) özellikli CDs yüksek quantum verimi ile sentezlenmiştir. Bu fotoluminesans özellikli bileşikler, MWCNT-COOH bileşiğini su içinde H bağı etkileşimlerinden yararlanarak tespit etmek için kullanılmıştır [39].

5. MATERYAL VE METOT

5.1 Materyal

5.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tablo 5.1: Organo-modifiye ÇDKNT'lerin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler.

KOD	KİMYASAL ADI veya FORMÜLÜ	MARKA	
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Ürün özellikleri; saflık:% 92, ortalama çap: 8-10 nm, ortalama uzunluk: 1-3 µm, karbon saflığı: % 92, metal oksit: % 8, elektriksel iletkenlik: 98 S/cm, yüzey alanı: 290 m ² /g)	Sigma Aldrich - Nanografi	
	Nitrik Asit (% 65)	Merck	
	Sülfürik Asit (% 96)	Merck	
	Tiyonil Klorür	Merck	
	Etanol (% 99,99 HPLC saflıkta)	Sigma Aldrich	
	Diklorometan	Sigma Aldrich	
	THF	Tetrahidrofuran	Sigma Aldrich
		Pridin	Carlo Erba
		Hidoklorik asit	Sigma Aldrich
		Kloroform	Sigma Aldrich
DCC	Dietil Eter	Sigma Aldrich	
	2-metoksitiyofenol	Sigma Aldrich	
	3-metoksitiyofenol	Sigma Aldrich	
	4-metoksitiyofenol	Sigma Aldrich	
DMAP	N,N-disiklohegzilkarbodiimit	Sigma Aldrich	
	4-dimetilamino-piridin	Sigma Aldrich	
	2-metilbenzentiylol	Sigma Aldrich	
	3-metilbenzentiylol	Sigma Aldrich	
	4-metilbenzentiylol	Sigma Aldrich	

5.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları ve Aletler

Hedeflenen makro yapıların sentezinde, saflaştırılmasında, karakterizasyonunda, fotoluminesans özelliklerinin belirlenmesinde aşağıda verilen alet ve cihazlardan yararlanılmıştır.

- **Mikrodalga Sentez Cihazı (Milestone StartSnth):** Mikrodalga destekli sentez çalışmalarında kullanılmıştır.

- **Elektronik Terazi** (RADWAG AS 220/C/2, Kern ABJ, tartım kapasiteleri 220g ve duyarlılıkları 0,1 mg): Makro yapıların sentezinde, saflaştırılmasında, karakterizasyonunda, fotoluminesans özelliklerinin belirlemede tartım işlemlerinde kullanılmıştır.
- **Ultrasonik Banyo** (Çalışkan): Sentez işlemlerinde ve karakterizasyon işlemlerinde çözünürlüğün artırılması amacıyla kullanılmıştır.
- **Vakumlu Cam Filtrasyon Sistemi** (İnterlab): Vakumlu süzme sistemi süzme işlemlerinde, naylon 0,45 µm süzme kağıtları ile kullanılmıştır.
- **FT-IR, Infrared Spektrofotometresi** (Perkin Elmer BX 2 FTIR): Makro yapı bileşiklerin yapısal karakterizasyonunda kullanılmıştır.
- **Evaporatör** (Heidolph VAP Value): Saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.
- **Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı** (Heidolph) : Klasik yöntemle gerçekleştirilen deneylerde ısıtma ve karıştırma işlemlerinde ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- **NMR** (Alligent Technologies 400 MHz): Balıkesir Üniversitesi BÜTAM'dan hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir ve elde edilen modifiye ÇDKNT'lerin yapısal karakterizasyonunda kullanılmıştır.
- **Otomatik Pipetler** (Eppendorf): Hassas hacim ölçümlerinin gerektiği çalışmalarında kullanılmıştır.
- **Etüv** (Memmert): Kurutma işlemlerinde kullanılmıştır.
- **Termogravimetrik Analiz Cihazı** (TGA, Perkin Elmer Pyris 1): Sıcaklığa bağlı olarak sentezlenen yapıların bozunma yüzdeleri üzerinden yapısal karakterizasyon işleminde kullanılmıştır. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.
- **Geçirimli Elektron Mikroskobu** (TEM, Hitachi HT7700): Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da hizmet alımı yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. 120 KV da "High Resolution mod"da analizler yapılmıştır. Nanoyapıların bozulup bozulmadığının belirlenmesi ve süstitüsyonların gözlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

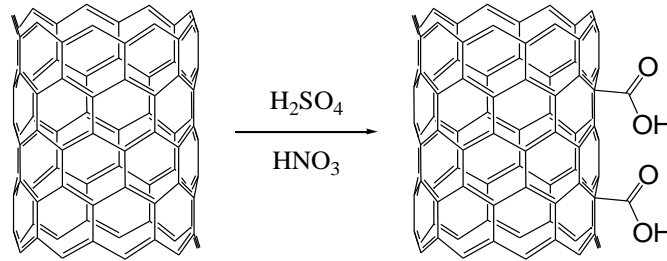
5.2 Organo-Modifiye ÇDKNT'lerin Sentezi

5.2.1 Öncü Bileşiklerin Sentezi

5.2.1.1 Karboksilasyon (Oksidasyon)

ÇDKNT, bir ultrasonik banyoda içerdiği metal, amorf karbon, vb. safsızlıkları uzaklaştırmak için %10 HCl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama suyu pH değeri 7 olana kadar ultra saf su ile yıkamaya devam edildi. ÇDKNT etüvde 60 °C'de 48 saat boyunca kurutuldu. Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (1,0 g) 20 ml H₂SO₄ ve HNO₃ karışımına (3:1 v/v) eklendi. Karışım 30 dakika süperonik radyasyona bırakıldı. Sonra 24 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Asit karışımından karboksillenmiş ÇDKNT'lerin ayrılması için 50 ml'lik falkon tüplere asit karışımı içeren oksidasyon ürünü alındı. 30 dakika 5000 rpm ve 15 °C'ye ayarlı soğutmalı santrifüjde katı kısım çöktürüldü. Sıvı kısım dekantasyon işlemi ile uzaklaştırıldı. Katı üzerine ultra saf su konularak vorteks yardımıyla iyice karıştırıldı. Tekrar aynı sürelerde santrifüj edildi. Bu işleme süzüntü pH değeri yaklaşık 7 olana kadar devam edildi. Katı karboksillenmiş ÇDKNT, etüvde 60 °C'de 24 saat kurutuldu [40].

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3267 (karboksilli asit -OH gerilmesi), 1631 (C=O gerilmesi), 2200-2500 (karakteristik -COOH grubu katlı tonları (overtone)), 1245 (-COOH grubu C-C-O eğilmesi), 1023 (asit dimerlerinin düzlem dışı wag hareketi), 1162-1100-893-672-650 (parmak izi bölgesi pikleri)

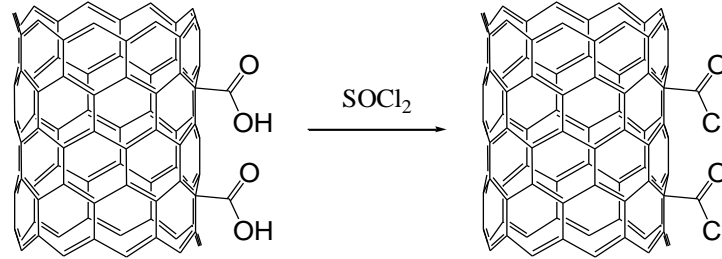


5.2.1.2 Açılızasyon, ÇDKNT-COCl sentezi

Havanın yardımı ile karboksillenmiş karbon nanotüp toz haline getirildi. Balonun içine alınarak hassas tartı ile tartıldı ve 0,279 g geldi. Daha sonra üzerine tiyonil klorür ilave edildi. Ağzı kapatılarak ultrasonik banyoya kondu. Ultrasonik banyoda 15 dk. karışım sağlandı. Sonra mikrodalga cihazında reaktif sistemine alındı. 75 °C'de 1 saat 1000 W reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandığında soğutulup 0,45 mikrometre filtrede vakum altında süzüldü.

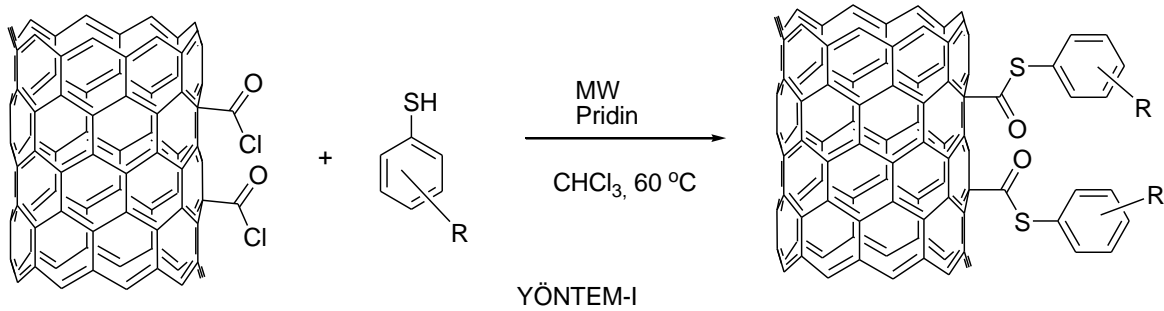
Tetrahidrafuran ile yıkandı. Bekletilmeden bir sonraki aşamaya kullanılmak üzere hazırlandı [40].

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1683 (C=O gerilmesi), 550-650 (C-Cl gerilmesi).

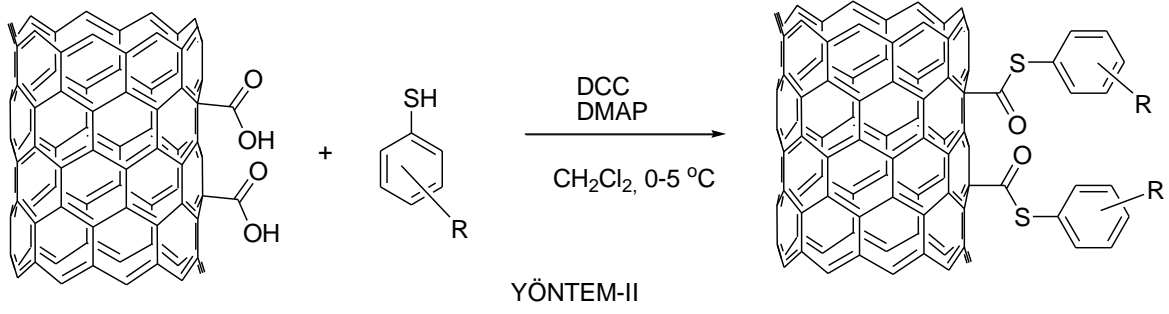


5.2.2 Tiyoesterleşme Reaksiyonları ile MA1-MA6 Bileşiklerinin Sentezi

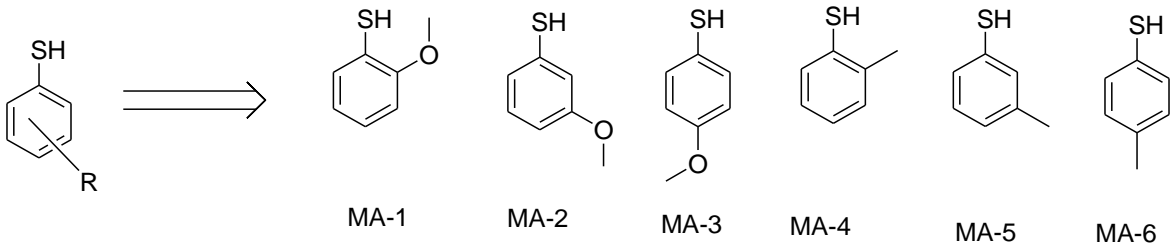
Hedeflenen çok duvarlı organa modifiye karbon nanotüp türevleri; $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-S}-(o\text{-metoksibenzen}))_n$ (MA-1), $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-S}-(m\text{-metoksibenzen}))_n$ (MA-2), $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-S}-(p\text{-metoksibenzen}))_n$ (MA-3), $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-S}-(o\text{-metilbenzen}))_n$ (MA-4), $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-S}-(m\text{-metilbenzen}))_n$ (MA-5) ve $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-S}-(p\text{-metilbenzen}))_n$ (MA-6) iki farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. İlk yöntem (Şekil 5.1) açıl klorür modifiye ÇDKNT 'lerin esterleşme ve tiyo-esterleşme ile modifikasyonu (YÖNTEM I), ikinci yöntem (Şekil 5.2) karboksilli asit modifiye ÇDKNT 'lerin Steglich esterleşme ve tiyo-esterleşme yöntemi ile modifikasyonu (YÖNTEM II) dur. Kullanılan aromatik tiyol bileşikleri Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Açıl klorür modifiye ÇDKNT 'lerin esterleşme ve tiyo-esterleşme ile modifikasyonu (YÖNTEM-I).



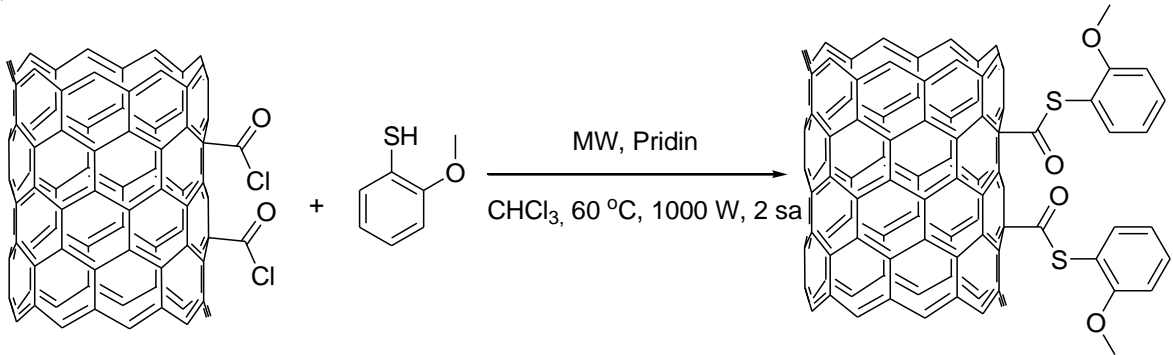
Şekil 5.2: Karboksilli asit modifiye ÇDKNT'lerin Steglich esterleşme ve tiyo-esterleşme yöntemi ile modifikasyonu (YÖNTEM-II).



Şekil 5.3: Kullanılan aromatik tiyol bileşikleri.

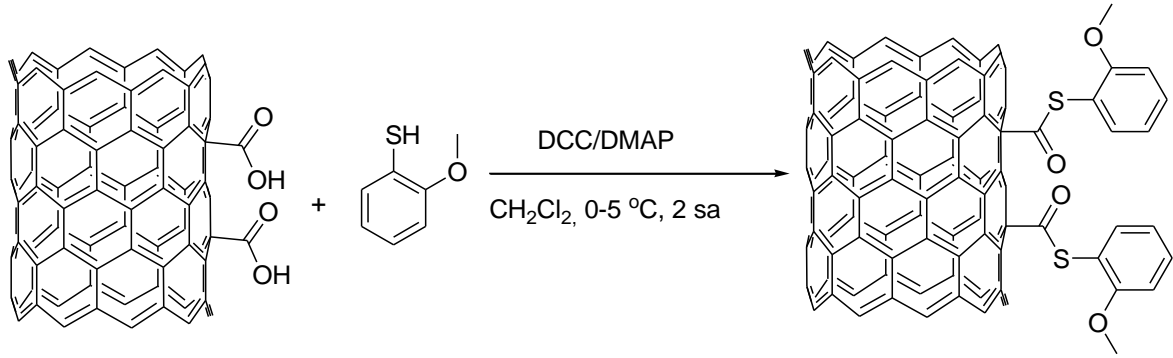
5.2.2.1 ÇDKNT-(CO-S-(o-metoksibenzen))_n (MA-1)

YÖNTEM-I: 0,279 g MWCNT-CO-Cl bileşiği üzerine 2-metoksitiyofenol 1 ml ilave edildi. Daha sonra üzerine 2 ml pridin ve 30 ml kloroform ilave edildi. Ultrasonik banyoda tutuldu. Mikrodalga sentez cihazına alındı. 60 °C 2 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandığında soğutulup 0,45 mikrometre filtrede vakum altında süzüldü. 25 ml Etanol ile 3 defa yıkandı. 25 ml Dietileter ile 3 defa yıkandı. Etüve konarak 2 saat 60 °C kurutuldu. Verim: 0,229 g, %21.



YÖNTEM-II: 0,287 g 2-metoksitiyofenol, 0,235 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC), 0,062 g DMAP, 100 ml diklorometan içeren 250 ml reaksiyon balonu su-buz banyosuna alındı. Reaksiyon balonuna 0,203 g karboksilli asit modifiye ÇDKNT ilave edildi. Karışım

2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım vakum altında 0,45 mikrometre filtreden süzüldü. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan katı kısım balon jöjeye alınarak 100 ml 2N HCl ile eklendi. Karışım çalkalanıp tekrar vakum altında süzüldü, saf su ve etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu. Verim: 0,173 g, %11.



Karakterizasyon:

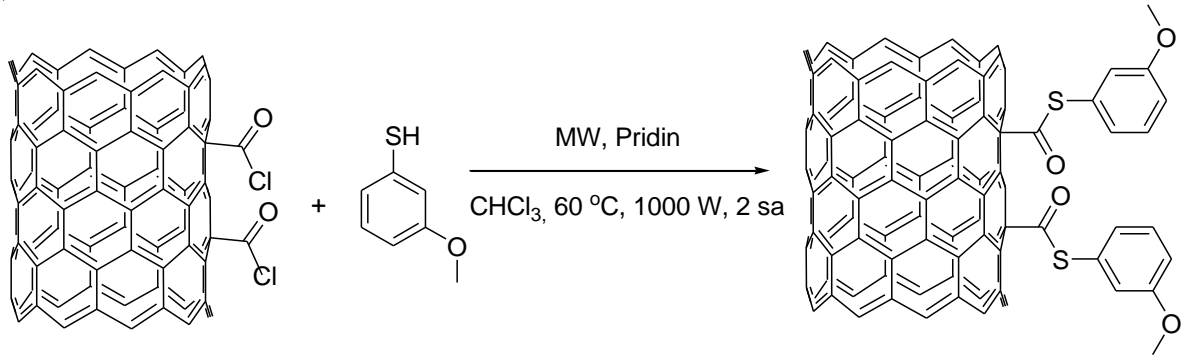
FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3080 C-H (sp^2) gerilmesi, 2900-2814 CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1679 O=C-S gerilmesi, 1539-1522 benzen halkasının asimetrik-simetrik gerilmesi, 1416 metil grubunun (- CH_3) asimetrik eğilmesi, 1337 metil grubunun (- CH_3) simetrik eğilmesi, 1242 C-S-C=O gerilmesi (sp), 1089 ester gerilmesi, 735 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, dms o-d_6): δ 7,34 ppm (1H, d); 7,19 ppm (1H, t); 6,86 ppm (1H, d); 6,76 ppm (1H, t); 3,79 ppm (3H, s).

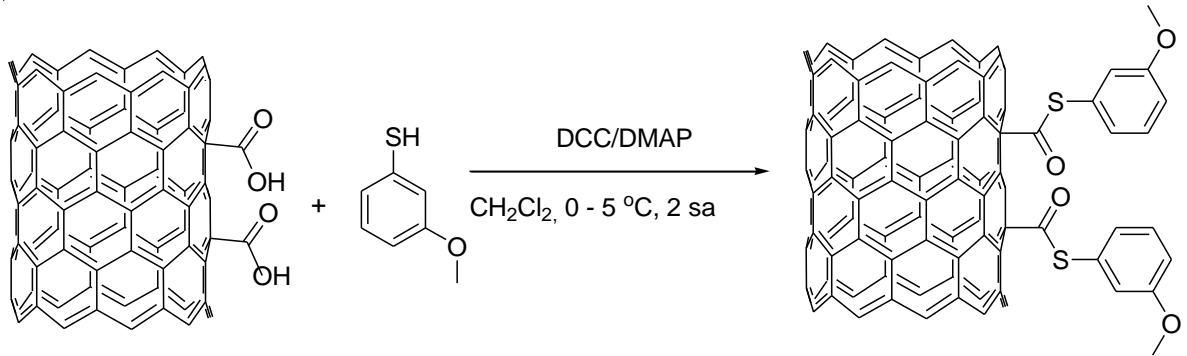
TGA (TG %): ÇDKNT-COCl için 595°C’de % 29,36 bir kütle kaybı gözlemlendi. Sentezlenen MA1 bileşiğinin spektrumunda 600 °C’de % 22,75 bozunma gözlemlenmiştir.

5.2.2.2 ÇDKNT-(CO-S-(*m*-metoksibenzen)) $_n$ (MA-2)

YÖNTEM- I: 0,569 g MWCNT-C-Cl bileşiği üzerine 3-metoksitiyofenol 1 ml ilave edildi. Daha sonra üzerine 2 ml piridin ve 30 ml kloroform ilave edildi. Ultrasonik banyoda tutuldu. Mikrodalga dalga cihazına alındı. 60 °C 2 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandığında soğutulup 0,45 mikrometre filtrede vakum altında süzüldü. 25 ml Etanol ile 3 defa yıkandı. 25 ml Dietileter ile 3 defa yıkandı. Etüve konarak 2 saat 60 °C kurutuldu. Verim: 0,463 g, %21.



YÖNTEM- II: 0,369 g 3-metoksitiyofenol, 0,342 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC), 0,065 g DMAP, 100 ml diklorometan içeren 250 ml reaksiyon balonu su-buz banyosuna alındı. Reaksiyon balonuna 0,163 g karboksilli asit modifiye ÇDKNT ilave edildi. Karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım vakum altında 0,45 mikrometre filtreden süzüldü. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan katı kısım balon jojeye alınarak 100 ml 2N HCl ile eklendi. Karışım çalkalanıp tekrar vakum altında süzüldü, saf su ve etanolla yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu. Verim: 0,148 g, %11.



Karakterizasyon:

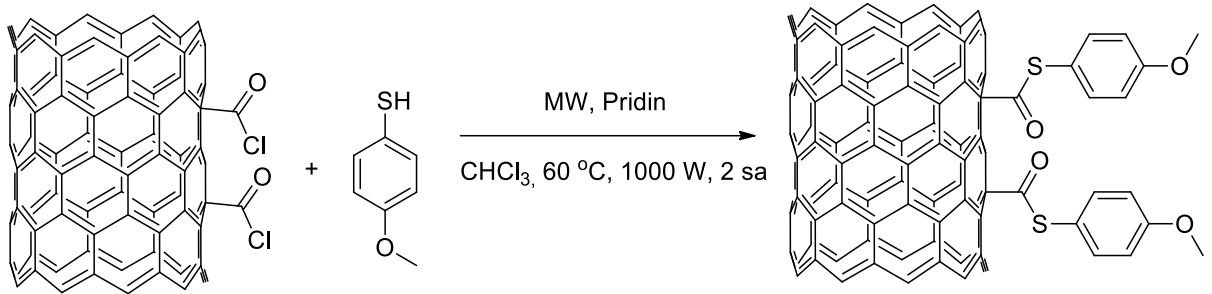
FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3094 C-H (sp^2) gerilmesi, 2918-2848 CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1696 O=C-S gerilmesi, 1553 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1535 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1455 metil grubunun ($-\text{CH}_3$) asimetrik eğilmesi, 1336 metil grubunun ($-\text{CH}_3$) simetrik eğilmesi, 1245 C-S-C=O gerilmesi (şp), 1073 ester gerilmesi, 823 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 703 halkanın düzlem dışı eğilmesi.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, dms o - d_6): δ 7,22 ppm (1H, m); 7,15 ppm (1H, m); 6,95 ppm (1H, s); 6,85 ppm (1H, t); 3,75 ppm (3H, s).

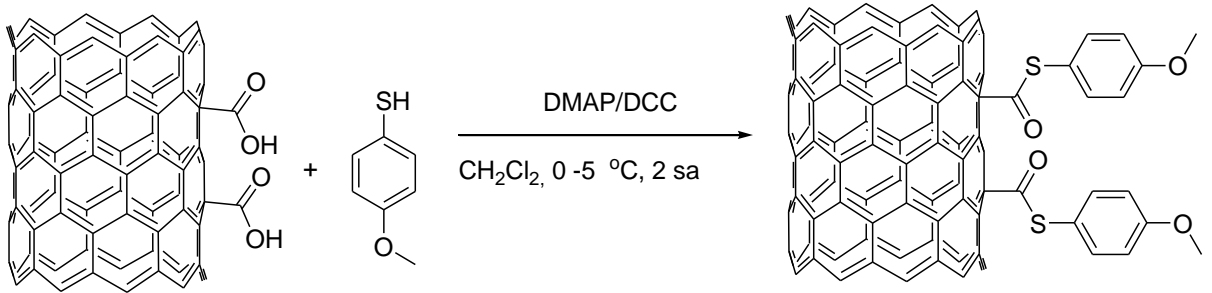
TGA (TG %): ÇDKNT-COCl için 595°C’de % 29,36 bir kütle kaybı gözlemlendi. Sentezlenen MA2 bileşiğinin spektrumunda 600 °C’de % 16,71 bozunma gözlemlenmiştir.

5.2.2.3 ÇDKNT-(CO-S-(*p*-metoksibenzen))_n (MA-3)

YÖNTEM- I: 0,176 g MWCNT-C-Cl bileşiği üzerine 4-metoksitiyofenol 1 ml ilave edildi. Daha sonra üzerine 2 ml piridin ve 30 ml kloroform ilave edildi. Ultrasonik banyoda tutuldu. Mikrodalga dalga cihazına alındı. 60 °C 2 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandığında soğutulup 0,45 mikrometre filtrede vakum altında süzüldü. 25 ml Etanol ile 3 defa yıkandı. 25 ml Dietileter ile 3 defa yıkandı. Etüve konarak 2 saat 60 °C kurutuldu. Verim: 0,124 g, %18.



YÖNTEM- II: 0,272 g 4-metoksitiyofenol, 0,183 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC), 0,067 g DMAP, 100 ml diklorometan içeren 250 ml reaksiyon balonu su-buz banyosuna alındı. Reaksiyon balonuna 0,111 g karboksilli asit modifiye ÇDKNT ilave edildi. Karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım vakum altında 0,45 mikrometre filtreden süzüldü. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan katı kısım balon jöjeye alınarak 100 ml 2N HCl ile eklendi. Karışım çalkalanıp tekrar vakum altında süzüldü, saf su ve etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu. Verim: 0,092 g, %10.



Karakterizasyon:

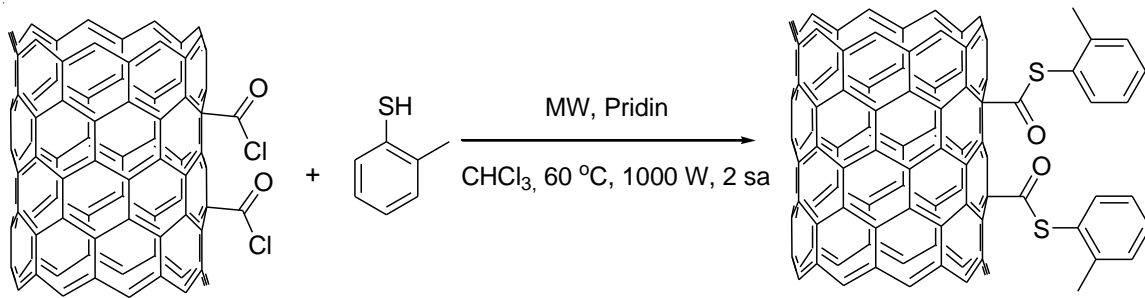
FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3086 C-H (sp^2) gerilmesi, 2917-2848 CH_3 gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1696 O=C-S gerilmesi, 1553 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1518 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1437 metil grubunun ($-\text{CH}_3$) asimetric eğilmesi, 1393 metil grubunun ($-\text{CH}_3$) simetric eğilmesi 1241 C-S-C=O gerilmesi (şp), 1048 ester gerilmesi, 748 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, dms o -d 6): δ 7,54 ppm (2H, t); 7,48 ppm (2H, d); 3,72 ppm (3H, s).

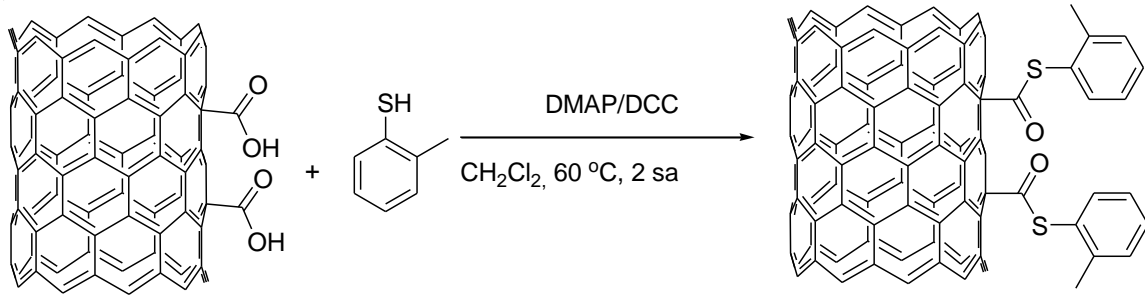
TGA (TG %): ÇDKNT-COCl için 595°C’de % 29,36 bir kütle kaybı gözlemlendi. Sentezlenen MA3 bileşiminin spektrumunda 600 °C’de %15,47 bozunma gözlemlenmiştir.

5.2.2.4 ÇDKNT-(CO-S-(*o*-metilbenzen))_n (MA-4)

YÖNTEM - I : 0,221 g MWCNT-C-Cl bileşiği üzerine 2-metilbenzentiylol 1 ml ilave edildi. Daha sonra üzerine 2 ml piridin ve 30 ml kloroform ilave edildi. Ultrasonik banyoda tutuldu. Mikrodalga dalga cihazına alındı. 60 °C 2 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandığında soğutulup 0,45 mikrometre filtrede vakum altında süzöldü. 25 ml Etanol ile 3 defa yıkandı. 25 ml Dietileter ile 3 defa yıkandı. Etüve konarak 2 saat 60 °C kurutuldu. Verim: 0,178 g, % 23.



YÖNTEM - II : 0,478 g 2-metilbenzentiylol, 0,252 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC), 0,070 g DMAP, 100 ml diklorometan içeren 250 ml reaksiyon balonu su-buz banyosuna alındı. Reaksiyon balonuna 0,193 g karboksilli asit modifiye ÇDKNT ilave edildi. Karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım vakum altında 0,45 mikrometre filtreden süzöldü. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan katı kısım balon jöjeye alınarak 100 ml 2N HCl ile eklendi. Karışım çalkalanıp tekrar vakum altında süzöldü, saf su ve etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu. Verim: 0,170 g, % 12.



Karakterizasyon:

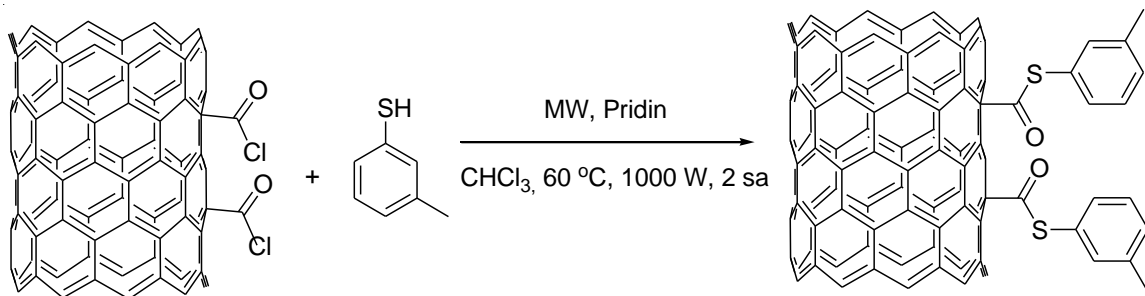
FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3058 C-H (sp^2) gerilmesi, 2914-2850 CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1656 O=C-S gerilmesi, 1553 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1525 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1402 metil grubunun ($-\text{CH}_3$) asimetrik eğilmesi, 1359 metil grubunun ($-\text{CH}_3$) simetrik eğilmesi 1242 C-S-C=O gerilmesi (sp), 1038 ester gerilmesi, 998 aromatik benzen eğilmesi, 758 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, dmsO-d_6): δ 7,48 ppm (4H, s); 2,36 ppm (3H, s).

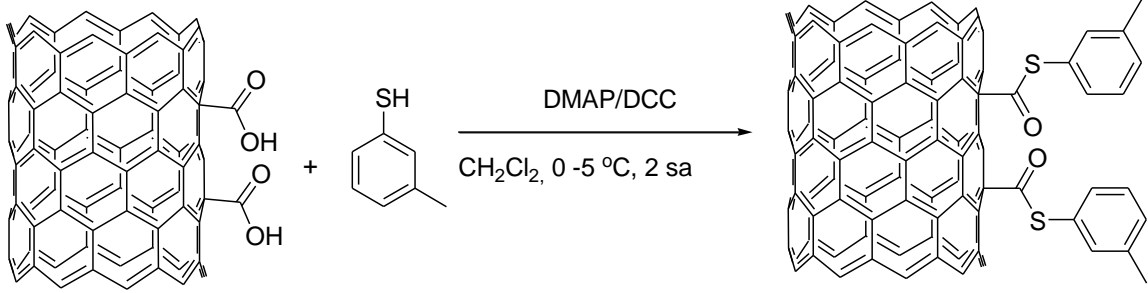
TGA (TG %): ÇDKNT-COCl için 595°C 'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlemlendi. Sentezlenen MA4 bileşiğinin spektrumunda 600°C 'de % 18,00 bozunma gözlemlenmiştir.

5.2.2.5 ÇDKNT-(CO-S-(*m*-metilbenzen))_n (MA-5)

YÖNTEM- I: 0,410 g MWCNT-C-Cl bileşiği üzerine 3-metilbenzentiylol 1 ml ilave edildi. Daha sonra üzerine 2 ml piridin ve 30 ml kloroform ilave edildi. Ultrasonik banyoda tutuldu. Mikrodalga dalga cihazına alındı. 60°C 2 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandığında soğutulup 0,45 mikrometre filtrede vakum altında süzüldü. 25 ml Etanol ile 3 defa yıkandı. 25 ml dietileter ile 3 defa yıkandı. Etüve konarak 2 saat 60°C kurutuldu. Verim: 0,378 g, % 27.



YÖNTEM- II: 0,239 g 3- metilbenzentiylol, 0,203 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC), 0,055 g DMAP, 100 ml diklorometan içeren 250 ml reaksiyon balonu su-buz banyosuna alındı. Reaksiyon balonuna 0,204 g karboksilli asit modifiye ÇDKNT ilave edildi. Karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım vakum altında 0,45 mikrometre filtreden süzöldü. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan katı kısım balon jöjeye alınarak 100 ml 2N HCl ile eklendi. Karışım çalkalanıp tekrar vakum altında süzöldü, saf su ve etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu. Verim: 0,177 g, % 12.



Karakterizasyon:

FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3092 C-H (sp^2) gerilmesi, 2916-2848 CH_3 gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1691 O=C-S gerilmesi, 1536 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1510 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1471 metil grubunun (- CH_3) asimetric eğilmesi, 1383 metil grubunun (- CH_3) simetric eğilmesi 1244 C-S-C=O gerilmesi (sp), 1021 ester gerilmesi, 923 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 772 halkanın düzlem dışı eğilmesi.

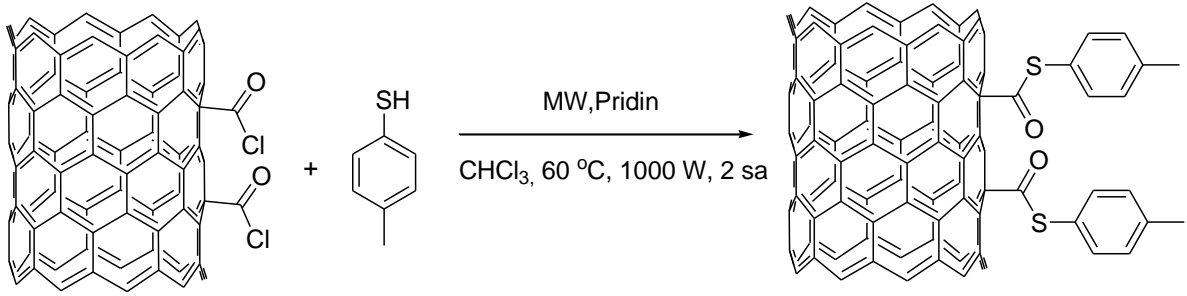
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, dmsö-d6): δ 7,37 ppm (1H, m); 7,17 ppm (1H, t); 7,10 ppm (1H, s); 7,07 ppm (1H, d); 2,31 ppm (3H, s).

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl için 595°C’de % 29,36 bir kütle kaybı gözlendi. Sentezlenen MA5 bileşiminin spektrumunda 600 °C’de % 13,88 bozunma gözlenmiştir.

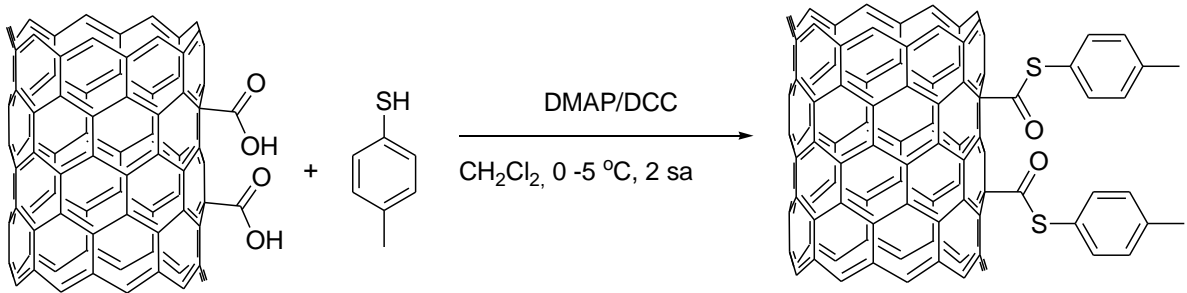
5.2.2.6 ÇDKNT-(CO-S-(*p*-metilbenzen))_n (MA-6)

YÖNTEM- I: 0,259 g MWCNT-C-Cl bileşiğı üzerine 4-metilbenzentiylol 1 ml ilave edildi. Daha sonra üzerine 2 ml pridin ve 30 ml kloroform ilave edildi. Ultrasonik banyoda 30 dakika tutuldu. Mikrodalga cihazına alındı. 60 °C’de 2 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandığında soğutulup 0,45 mikrometre filtreden vakum altında süzöldü. 25 ml etanol

ile 3 defa yıkandı. 25 ml dietileter ile 3 defa yıkandı. Etüve alınarak 2 saat 60 °C'de kurutuldu. Verim: 0,214 g, % 24.



YÖNTEM- II: 0,274 g 4-metilbenzentiylol, 0,205 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC), 0,053 g DMAP, 100 ml diklorometan içeren 250 ml reaksiyon balonu su-buz banyosuna alındı. Reaksiyon balonuna 0,164 g karboksilli asit modifiye ÇDKNT ilave edildi. Karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım vakum altında 0,45 mikrometre filtreden süzöldü. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan katı kısım balon jöjeye alınarak 100 ml 2N HCl ile eklendi. Karışım çalkalanıp tekrar vakum altında süzöldü, saf su ve etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C'de 48 saat kurutuldu. Verim: 0,144 g, % 12.



Karakterizasyon:

FT-IR (γ cm⁻¹): 3079 C-H (sp²) gerilmesi, 2917-2849 CH₃ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1693 O=C-S gerilmesi, 1537 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1509 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1424 metil grubunun (-CH₃) asimetrik eğilmesi, 1242 C-S-C=O gerilmesi (şp), 1086 ester gerilmesi, 788 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi.

¹H NMR (400 MHz, dmsö-d6): δ 7,47 ppm (2H, d); 7,11 ppm (2H, d); 2,33 ppm (3H, s).

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl için 595°C'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlemlendi. Sentezlenen MA6 bileşiminin spektrumunda 600 °C'de % 15,85 bozunma gözlemlenmiştir.

5.3 Fotolüminesans Çalışmaları

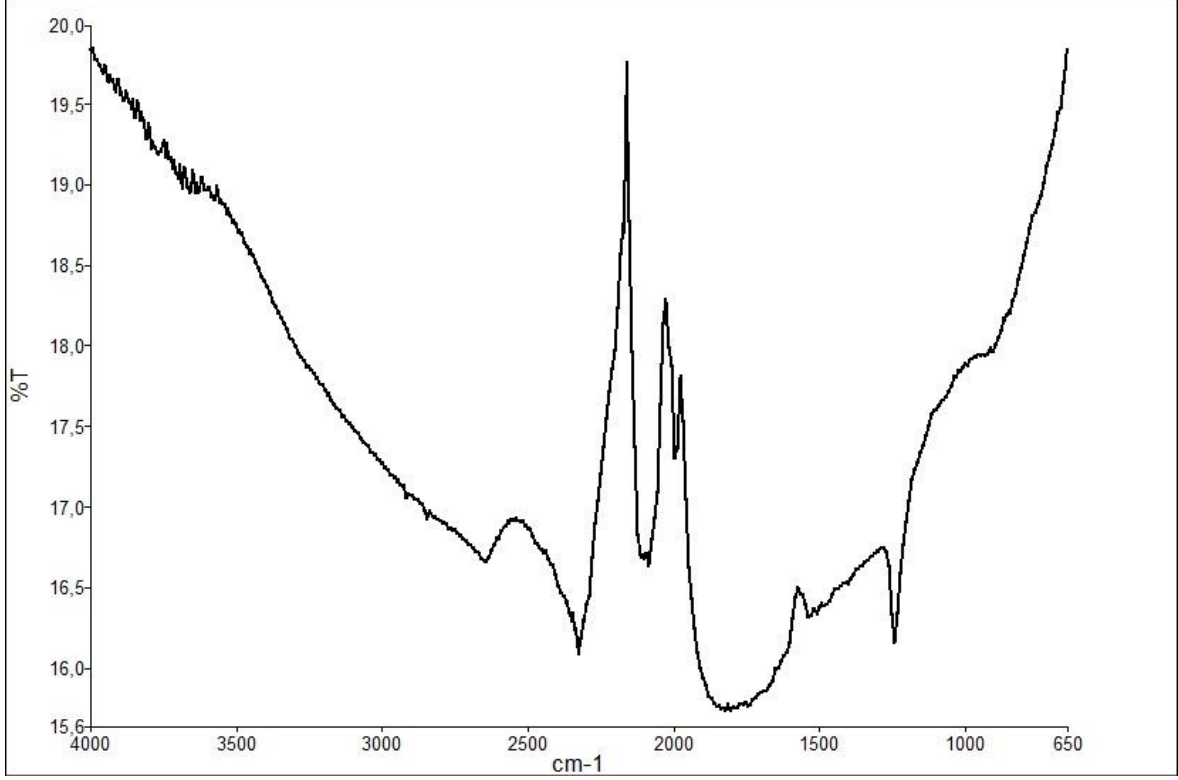
Örneklerin PL spektrumları oda sıcaklığında alınmıştır. Uyarma kaynağı olarak 1 kHz frekansında maksimum 120 μJ ortalama enerjiye sahip 349 nm çıkış dalga boylu frekans üçleyici Nd: YLFQ kitlemeli atma (pulse) lazer (Spectra-Physics) kullanılmıştır. Uyarma güç yoğunluğuna yaklaşık 10 mW/cm^2 değerinde tutulmuştur. Örneklerden yayılan lüminesans spektroskopik sisteme uygun olarak belirlenen mercekler yardımı ile yarı genişliği 0-3mm arasında değiştirilebilen ve 600/1200/2400 çizgi/mm sahip üçlü dağıtıcının (grating) monte edildiği spektrometrenin (Andor Shamrock 500i) girişine odaklanmıştır. Örnek yüzeyinden saçılan lazerin spektrometreye girmesini engellemek için spektrometrenin giriş yarığının önüne 355 nm'in altını geçirmeyen bir düşük-bant filtresi kullanılmıştır. FL ölçümlerinde yeterli düzeyde verimlilik ve çözünürlük sağladığı için spektral dağıtıcı olarak 1200 çizgi/mm'lik dağıtıcı kullanılmıştır. Spektrometre tarafından dağıtılan optik sinyal 256x1024 piksel boyutlarında ICCD detektör dizisinin (Andor iStar 320T) üzerine düşürülerek elektrik sinyallerine dönüştürülür. Spektrometre ve ICDD bir yazılım aracılığı ile sisteme bağlı bilgisayar tarafından kontrol edilmiştir.



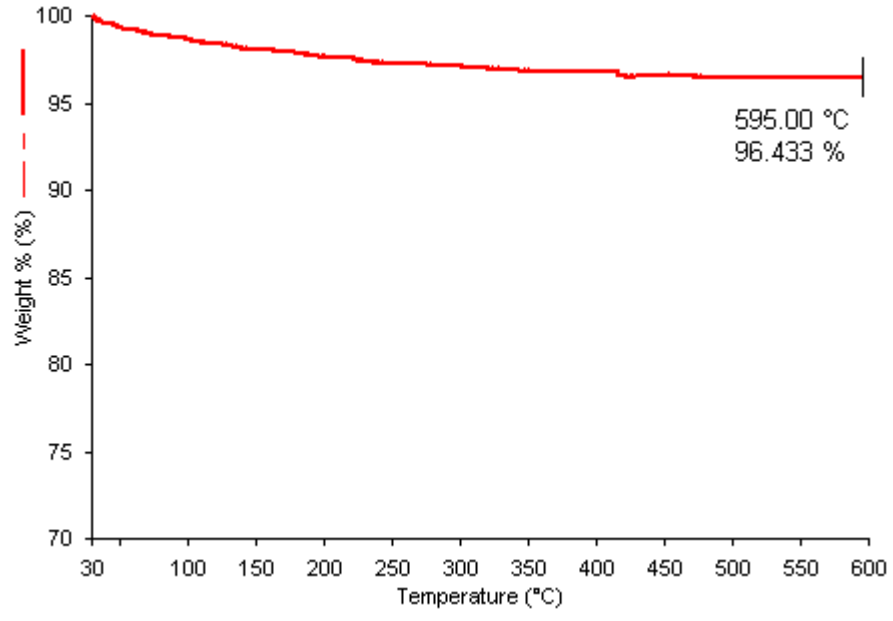
Şekil 5.4: PL deney düzeneği.

6. BULGULAR

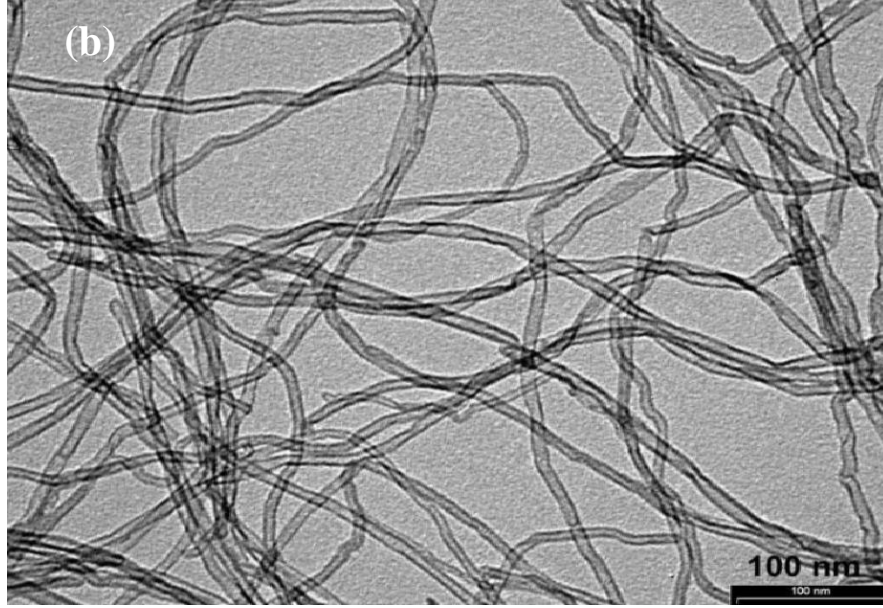
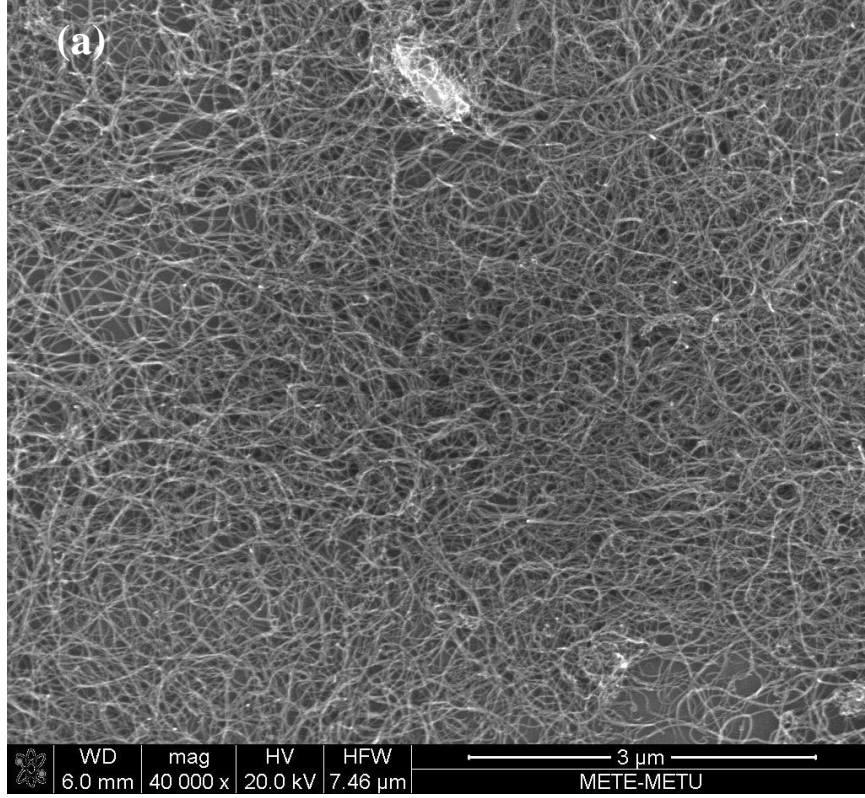
6.1 Sentezlenen Aril Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (MA1-MA6) FT-IR, ¹H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri



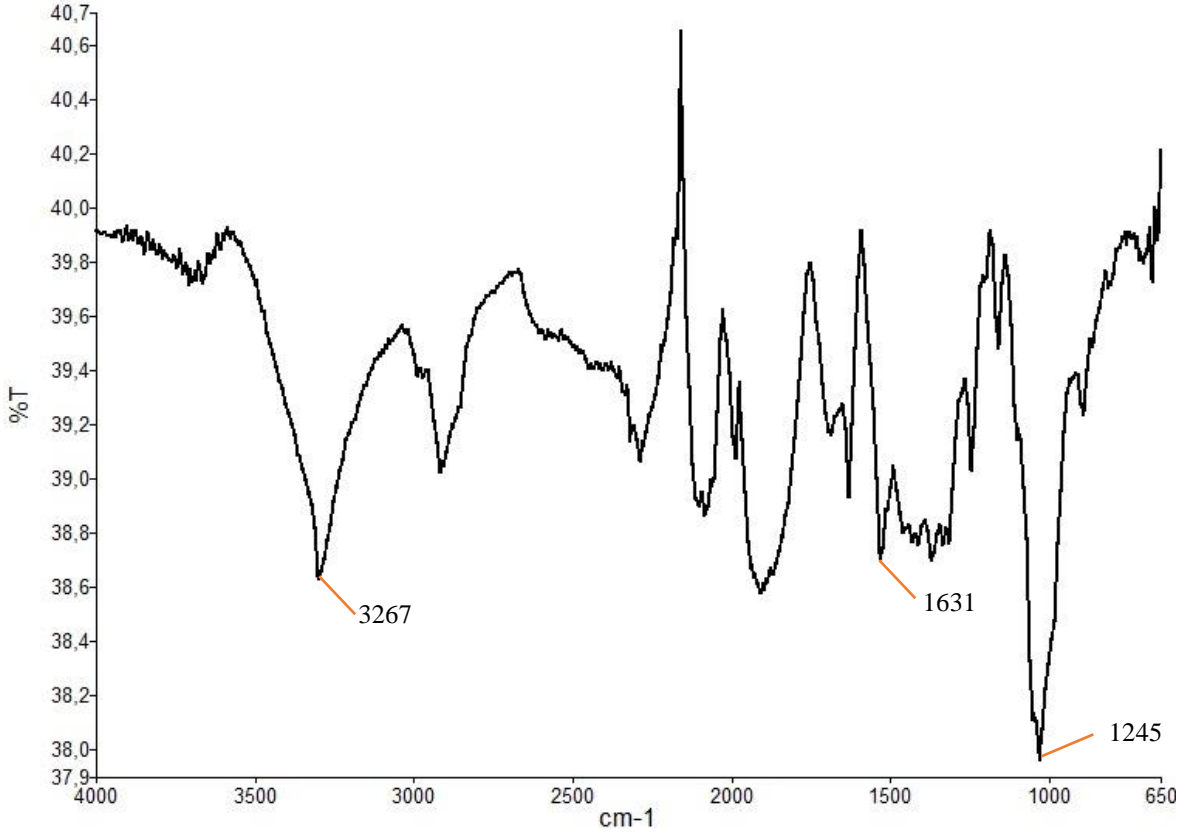
Şekil 6.1: ÇDKNT bileşiğinin FT-IR spektrumu.



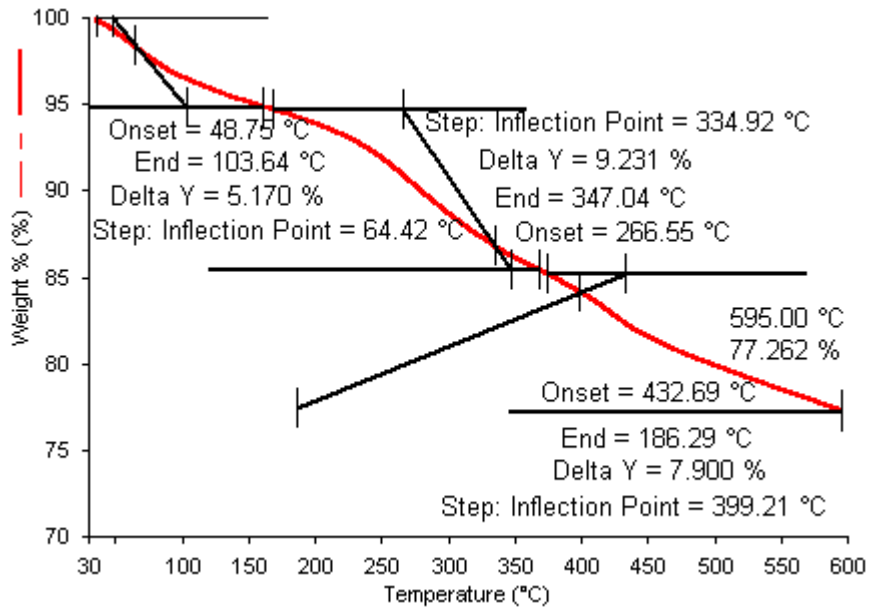
Şekil 6.2: ÇDKNT TGA Spektrumu.



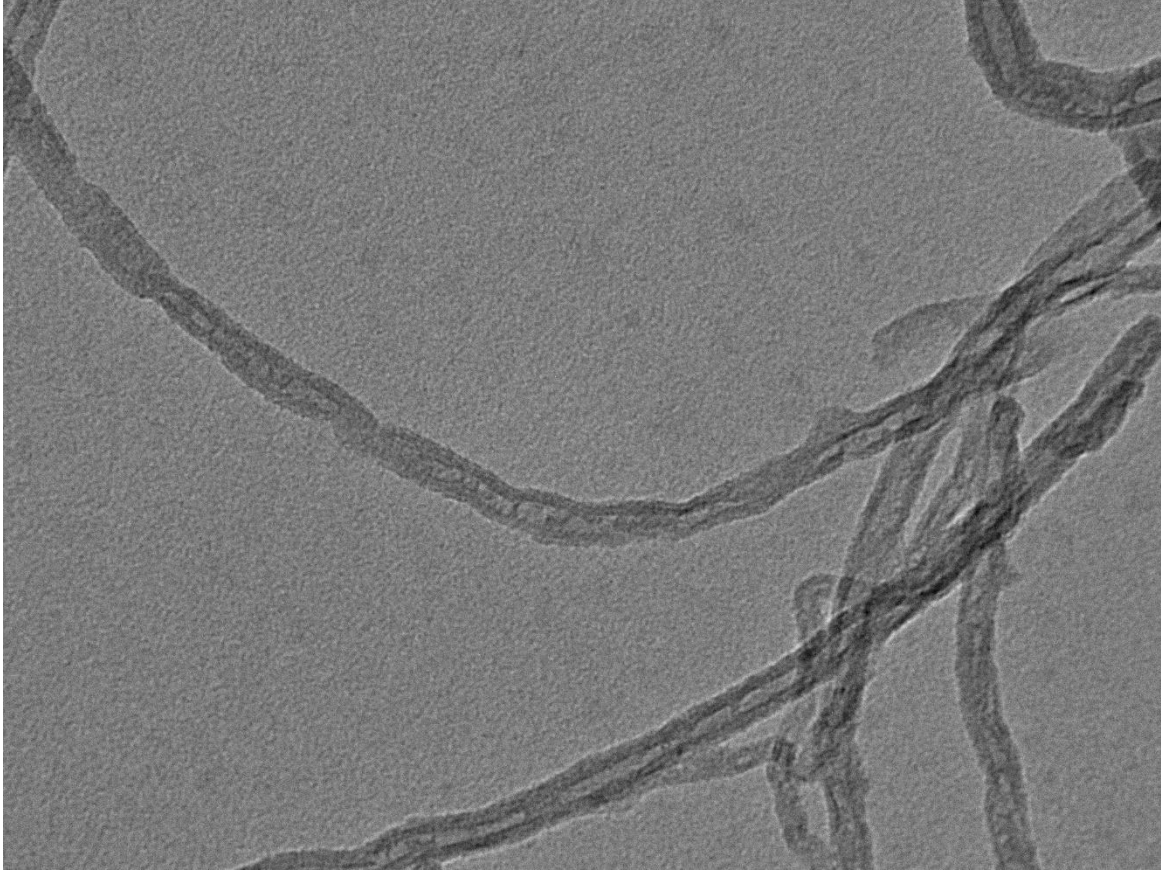
Şekil 6.3: MWCNT bileşiminin a) SEM görüntüsü (3 μ m) ve b) TEM görüntüsü (100 nm) [40].



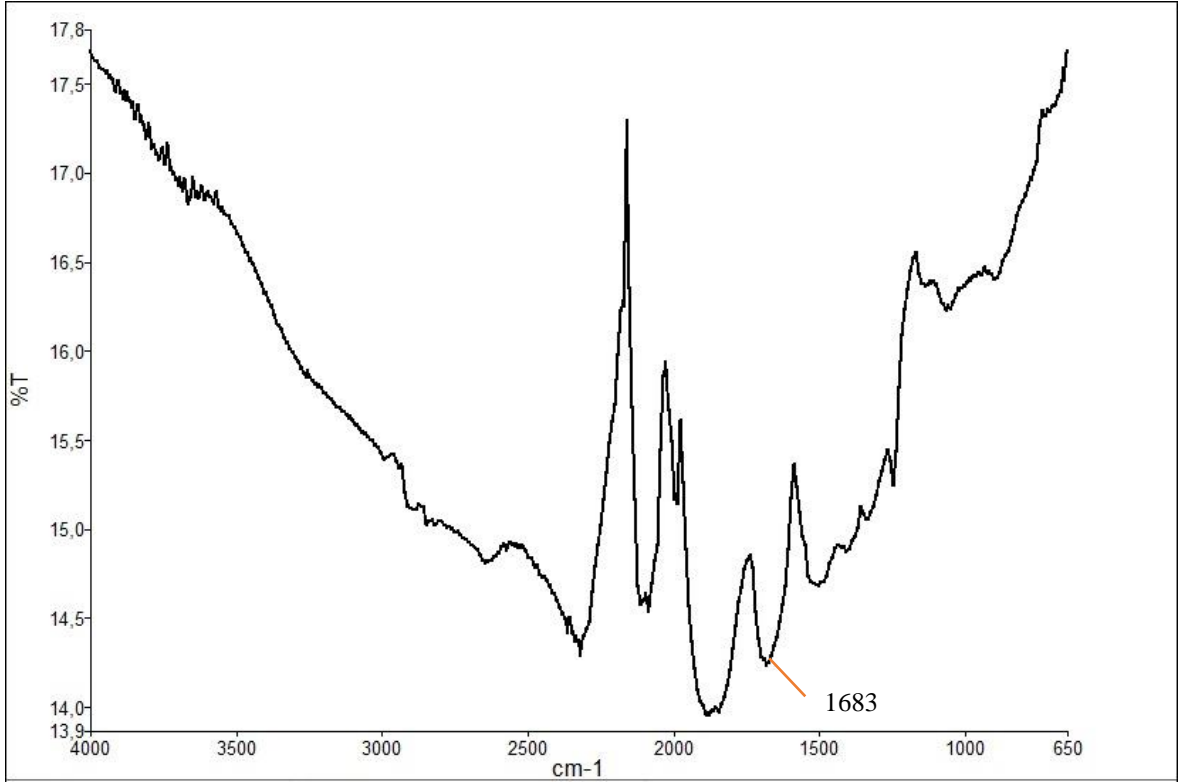
Şekil 6.4: ÇDKNT-COOH bileşiğinin FT-IR spektrumu.



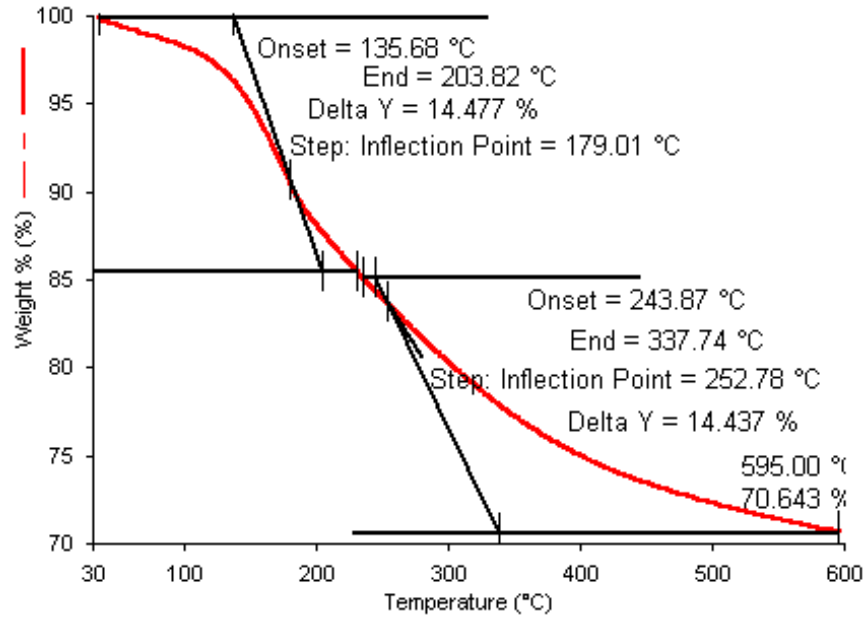
Şekil 6.5: ÇDKNT-COOH bileşiğinin TGA spektrumu.



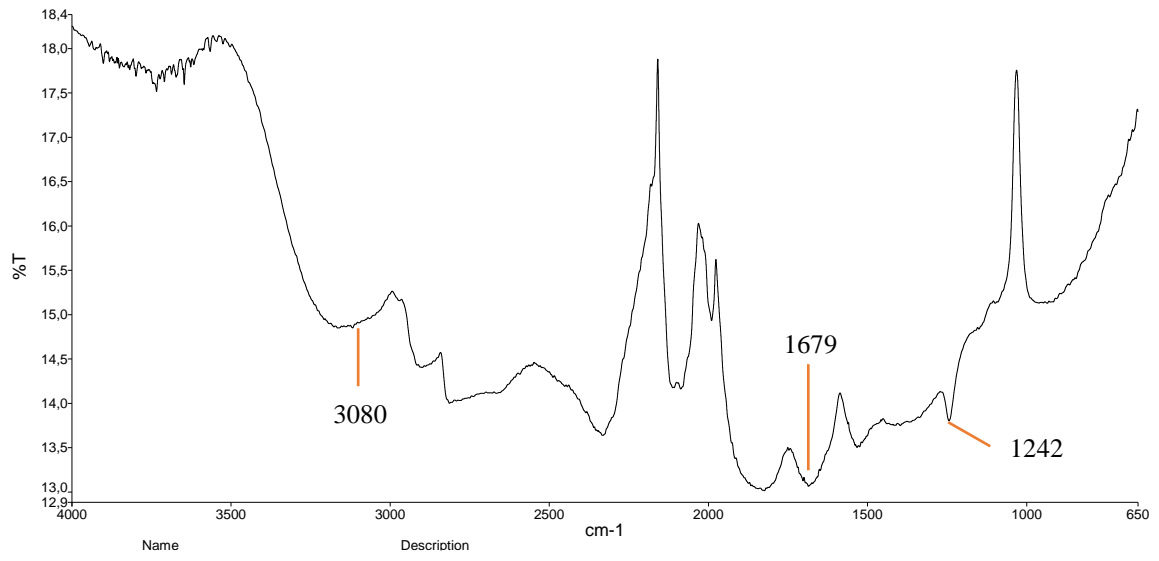
Şekil 6.6: ÇDKNT-COOH bileşiminin TEM görüntüsü (200 nm).



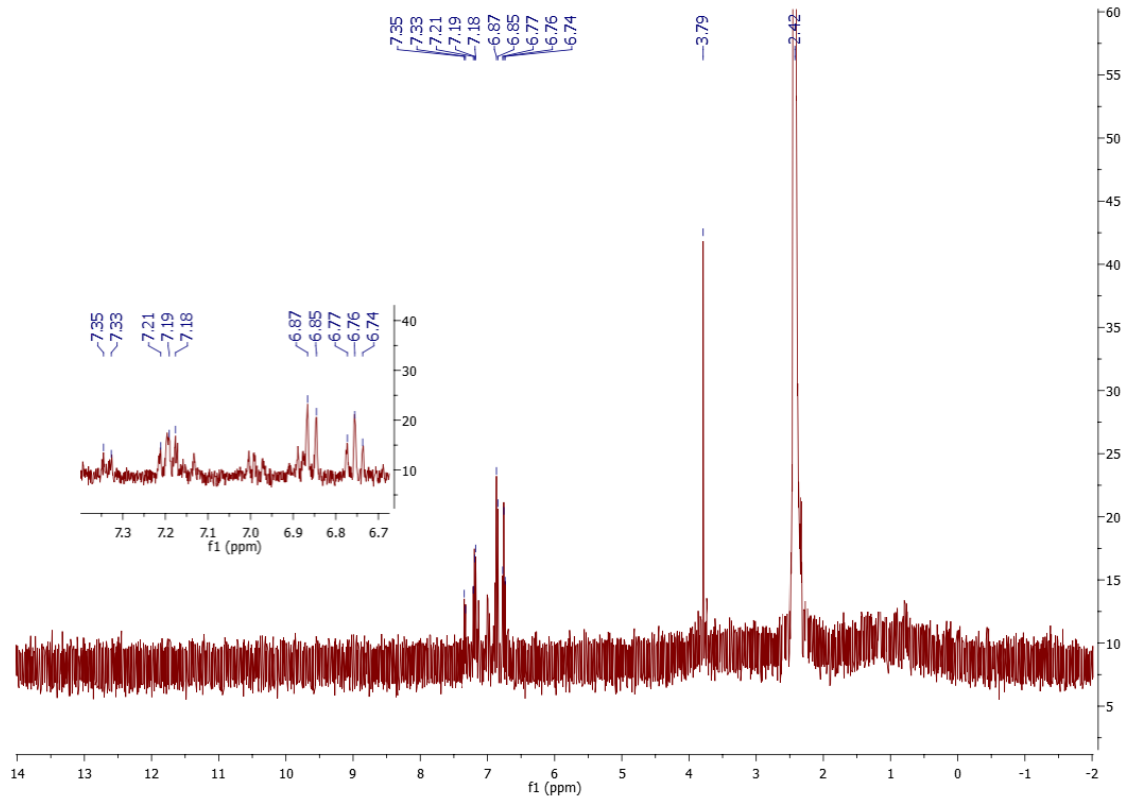
Şekil 6.7: Açıl klorür modifiye MWCNT FT-IR Spektrumu.



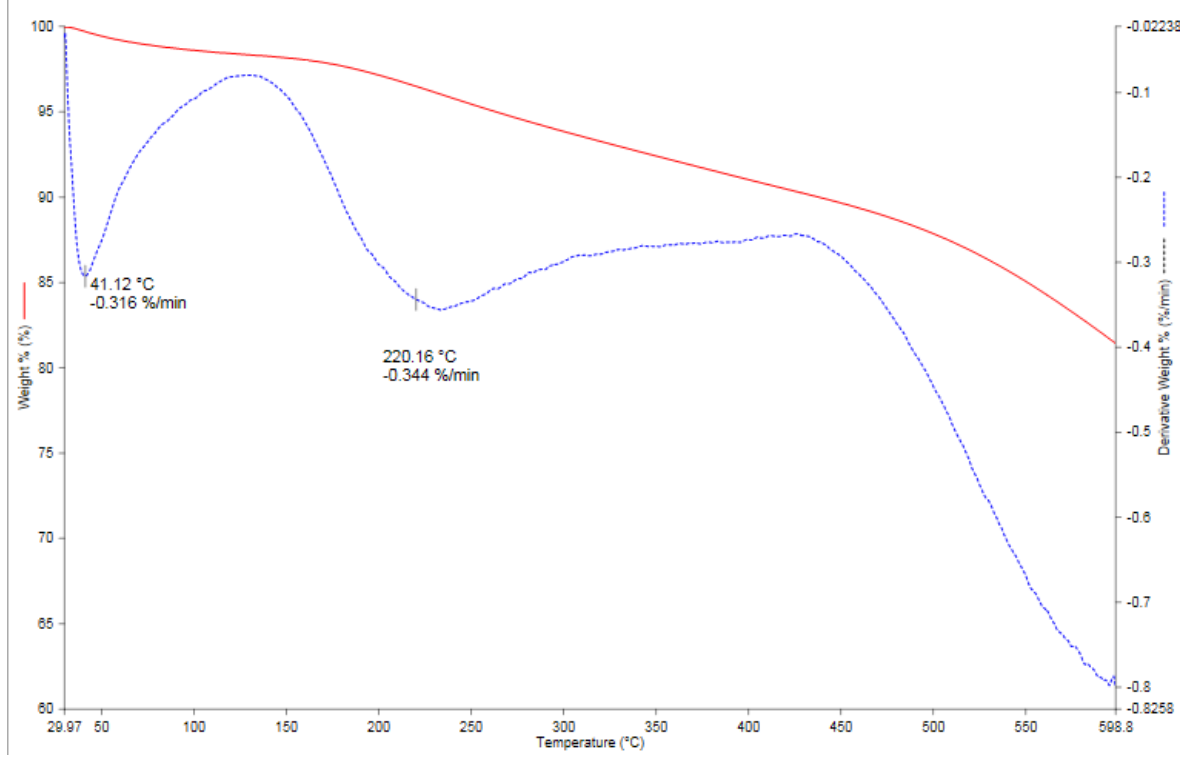
Şekil 6.8: ÇDKNT-COCl bileşiğinin TGA spektrumu [42].



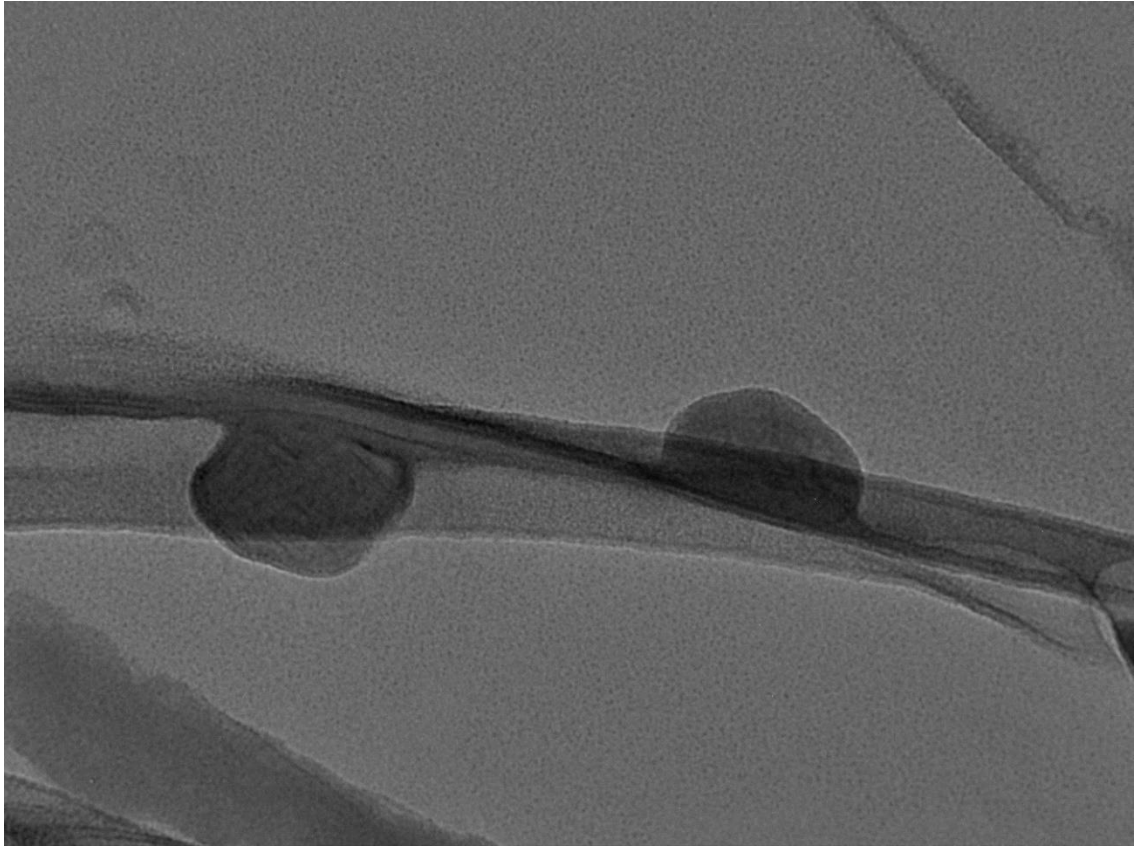
Şekil 6.9: MA1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



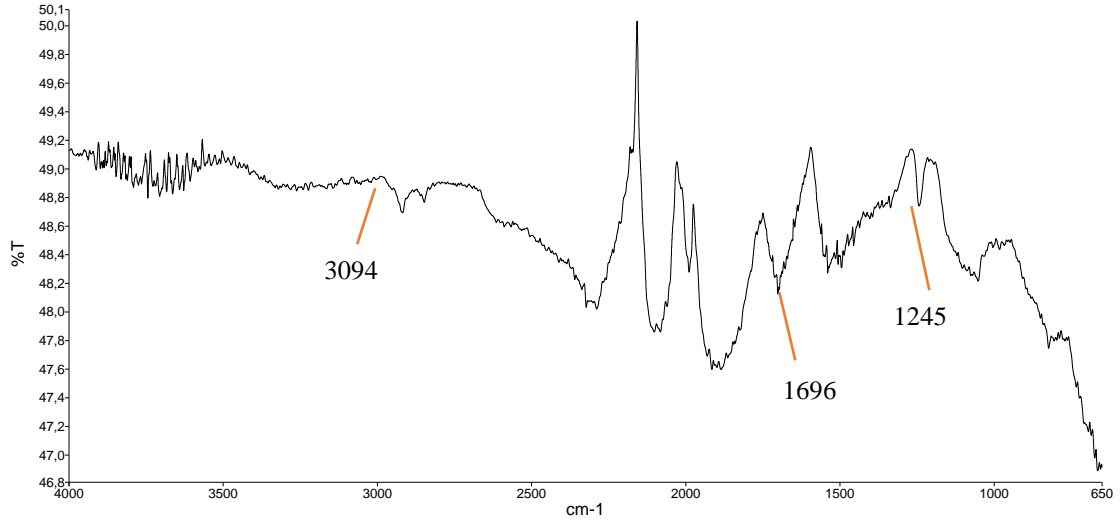
Şekil 6.10: MA1 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).



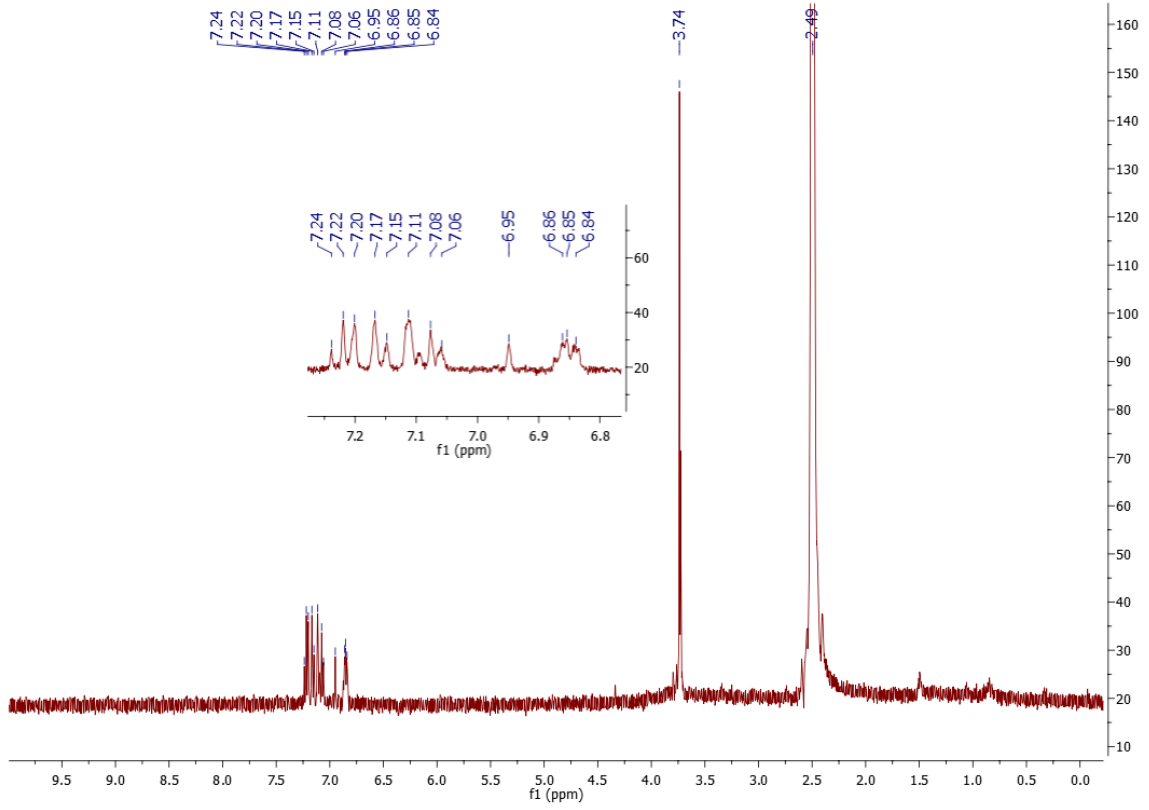
Şekil 6.11: MA1 bileşiğinin TGA spektrumu.



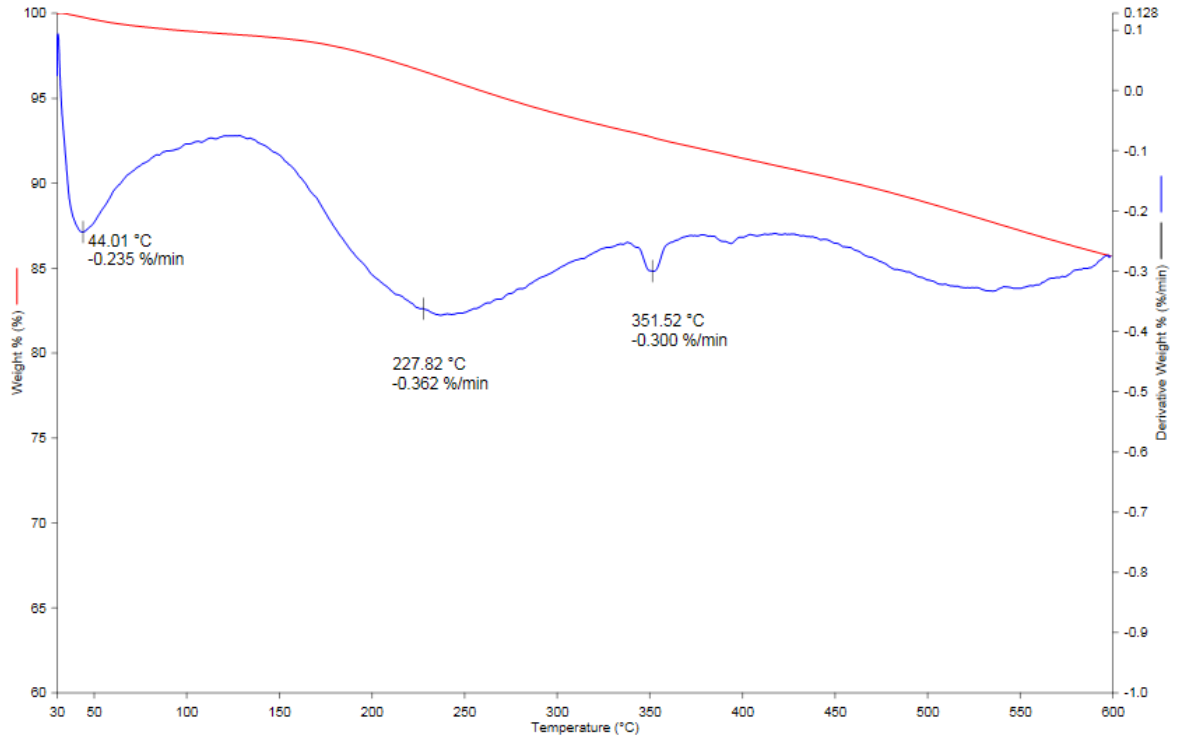
Şekil 6.12: MA1 bileşiğinin TEM görüntüsü (200 nm).



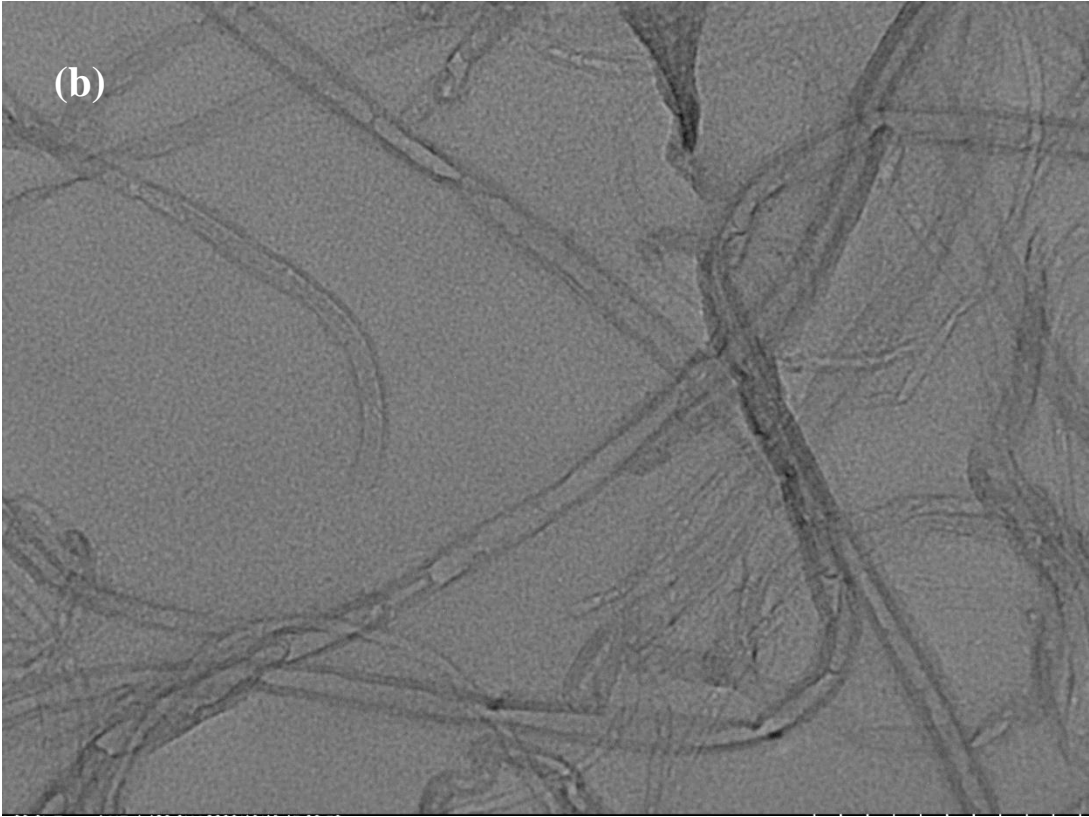
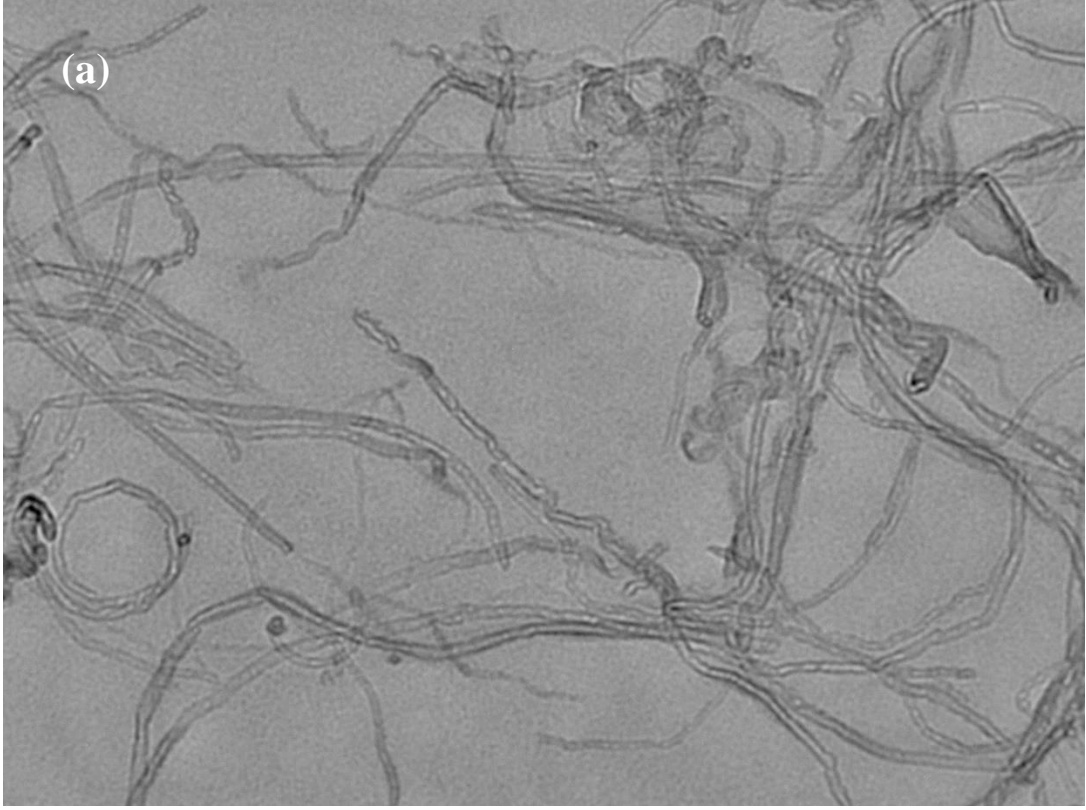
Şekil 6.13: MA2 bileşiminin FT-IR spektrumu.



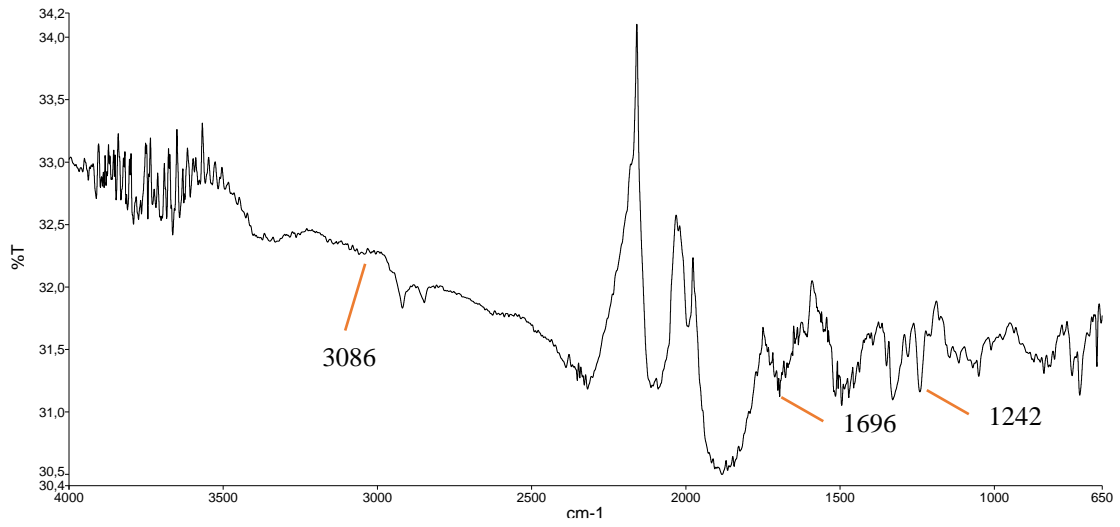
Şekil 6.14: MA2 bileşiminin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).



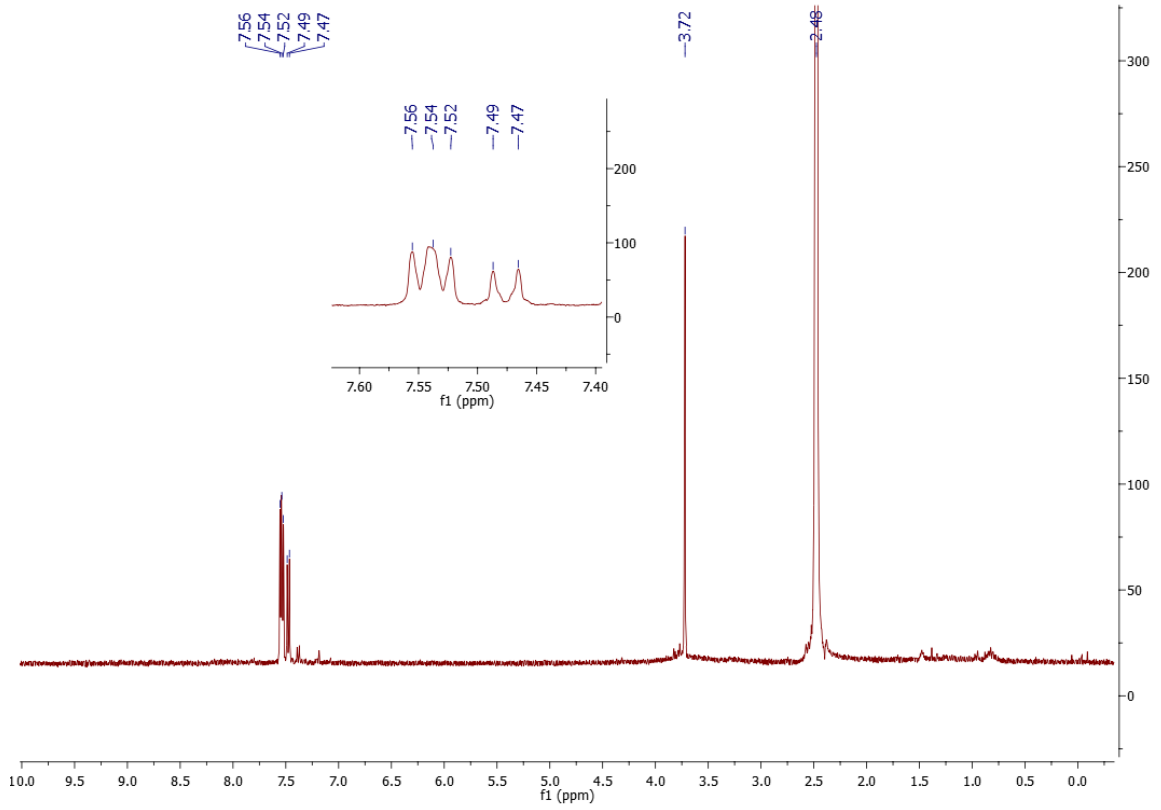
Şekil 6.15: MA2 TGA Spektrumu.



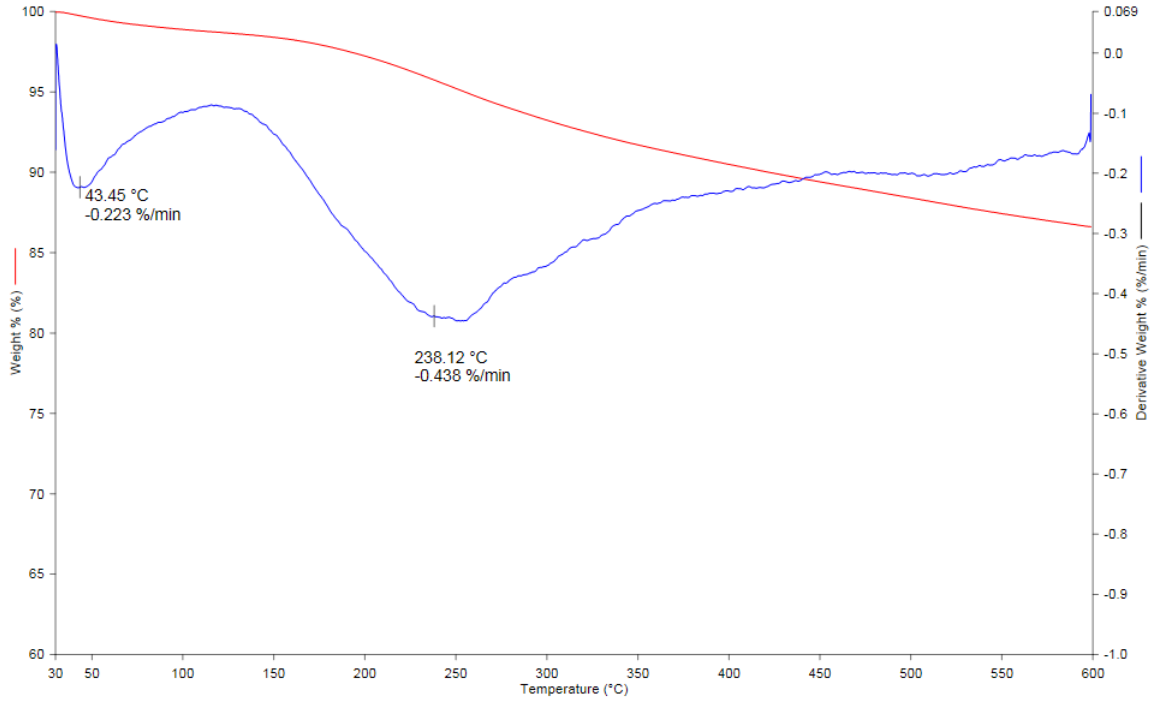
Şekil 6.16: MA2 bileşiminin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).



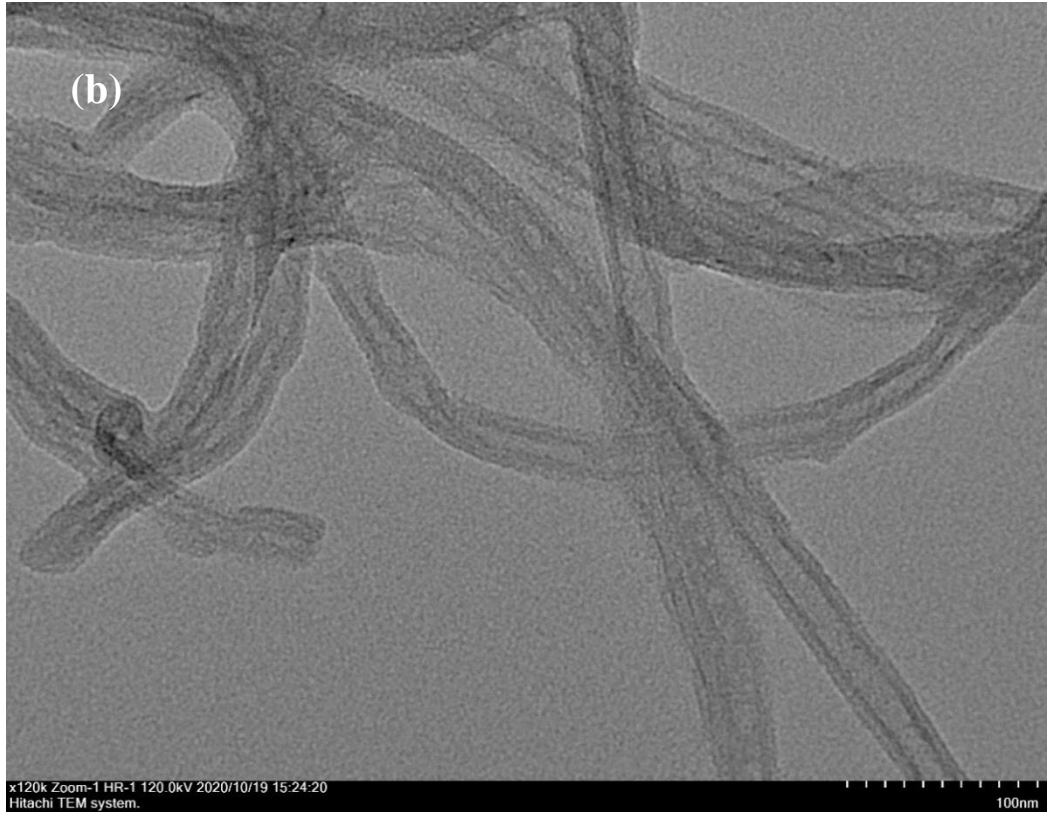
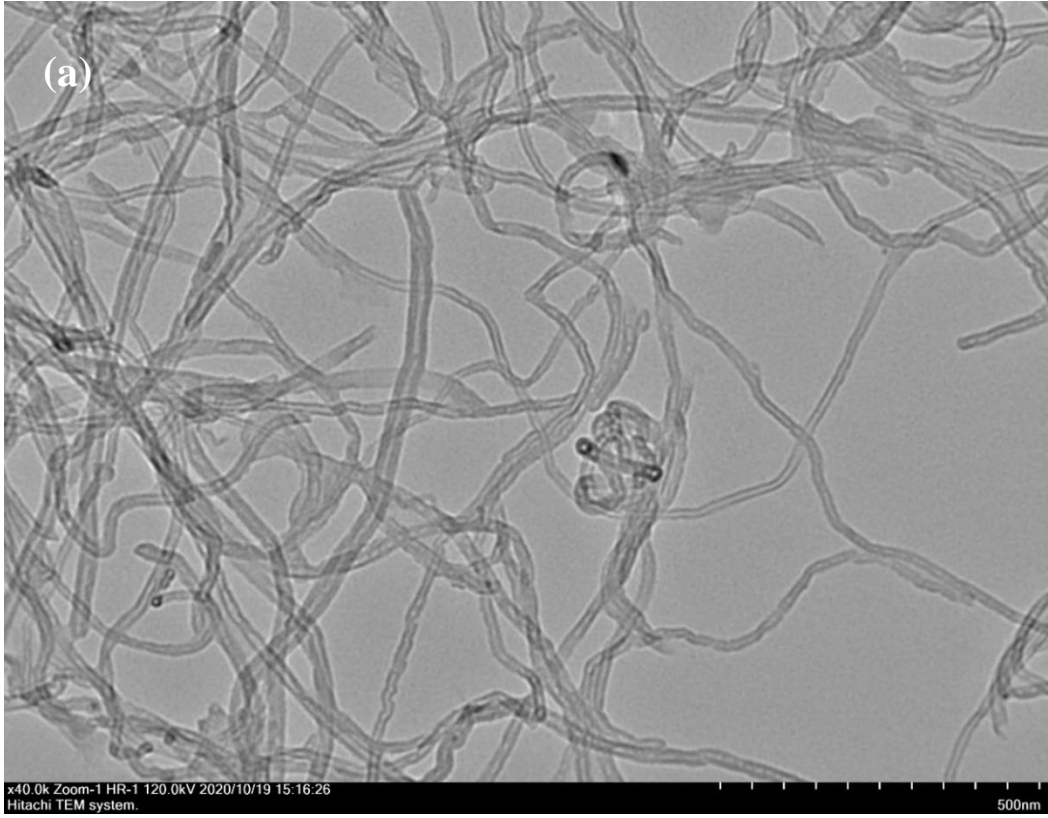
Şekil 6.17: MA3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



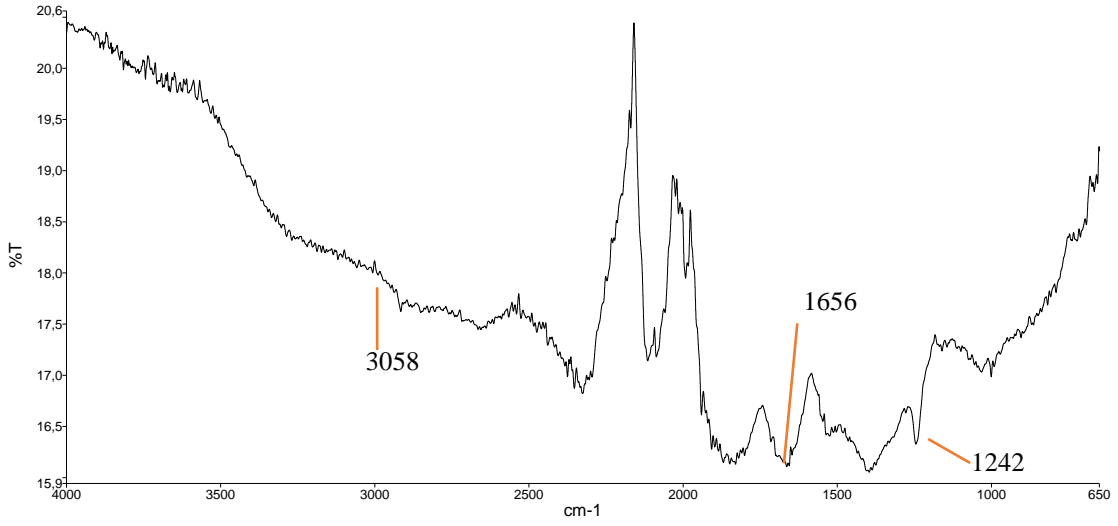
Şekil 6.18: MA3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).



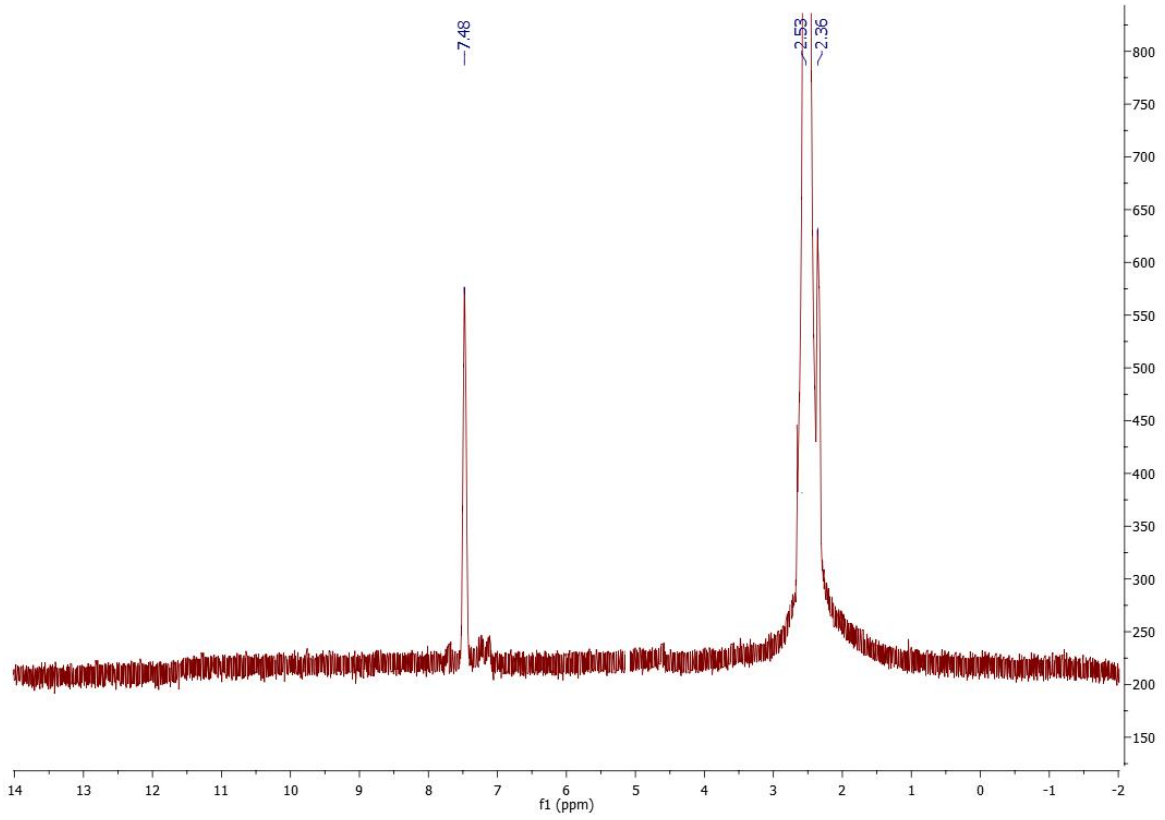
Şekil 6.19: MA3 TGA Spektrumu.



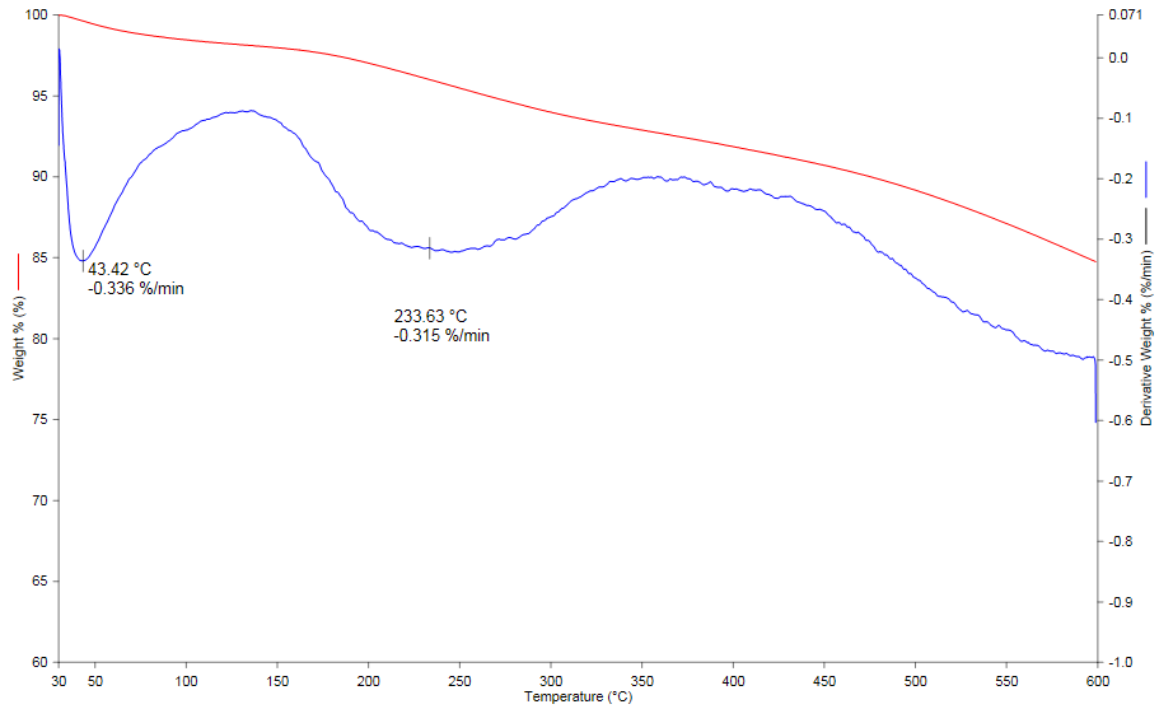
Şekil 6.20: MA3 bileşğinin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).



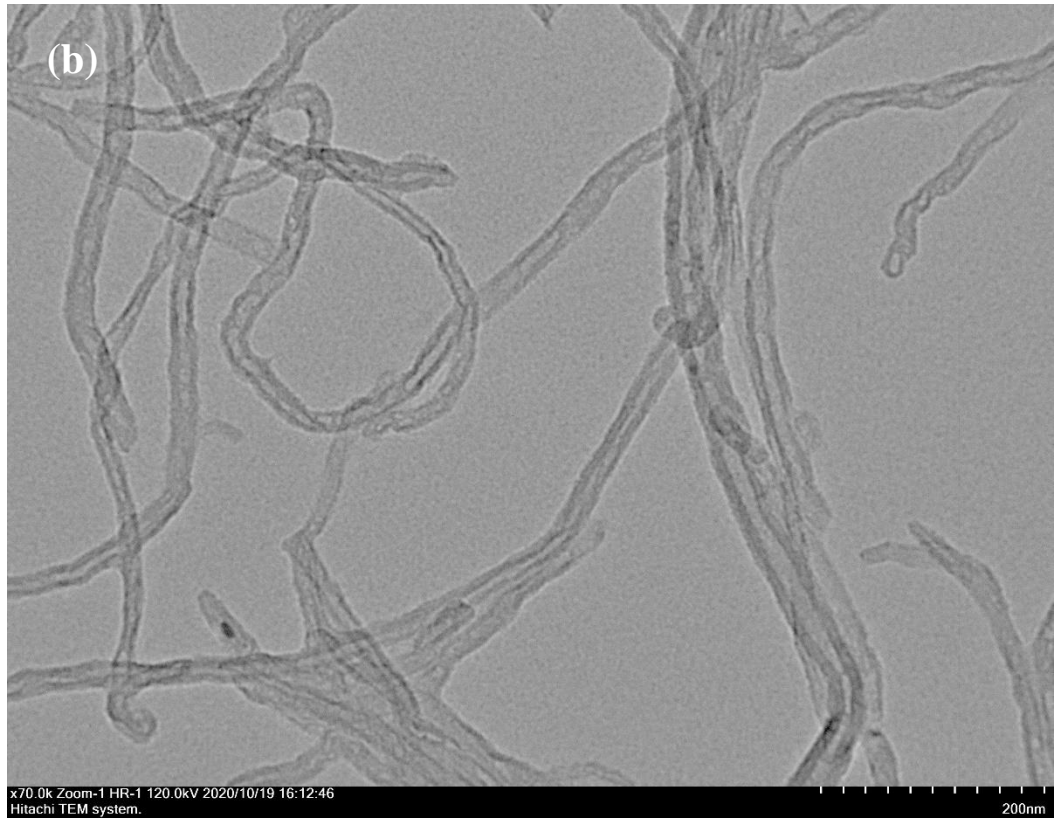
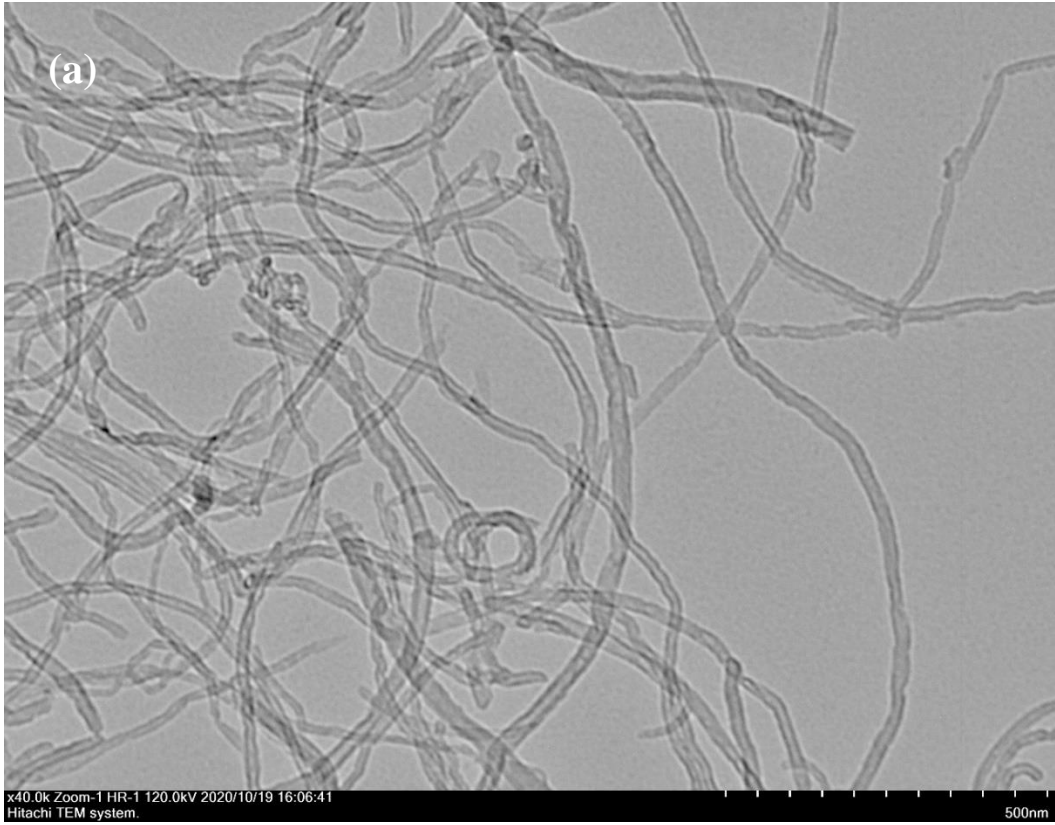
Şekil 6.21: MA4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



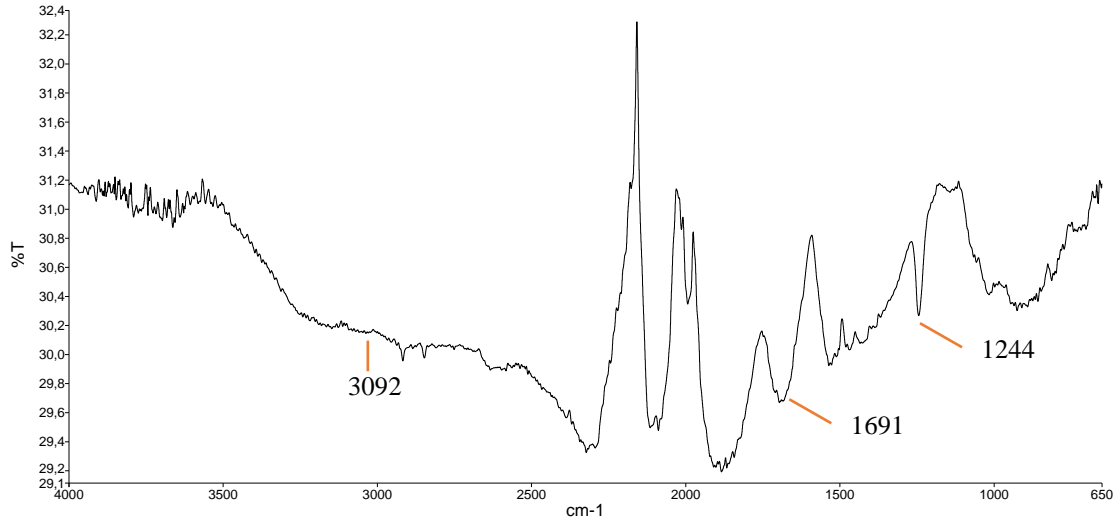
Şekil 6.22: MA4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).



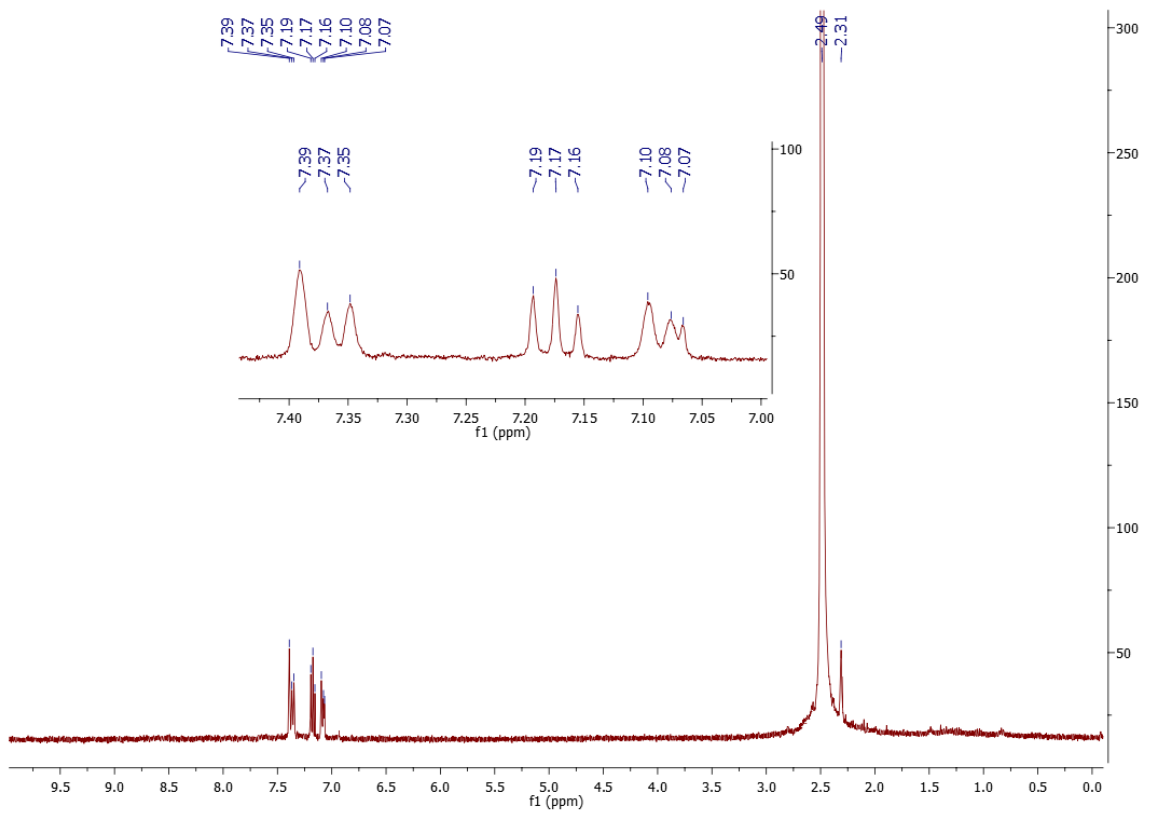
Şekil 6.23: MA4 TGA Spektrumu.



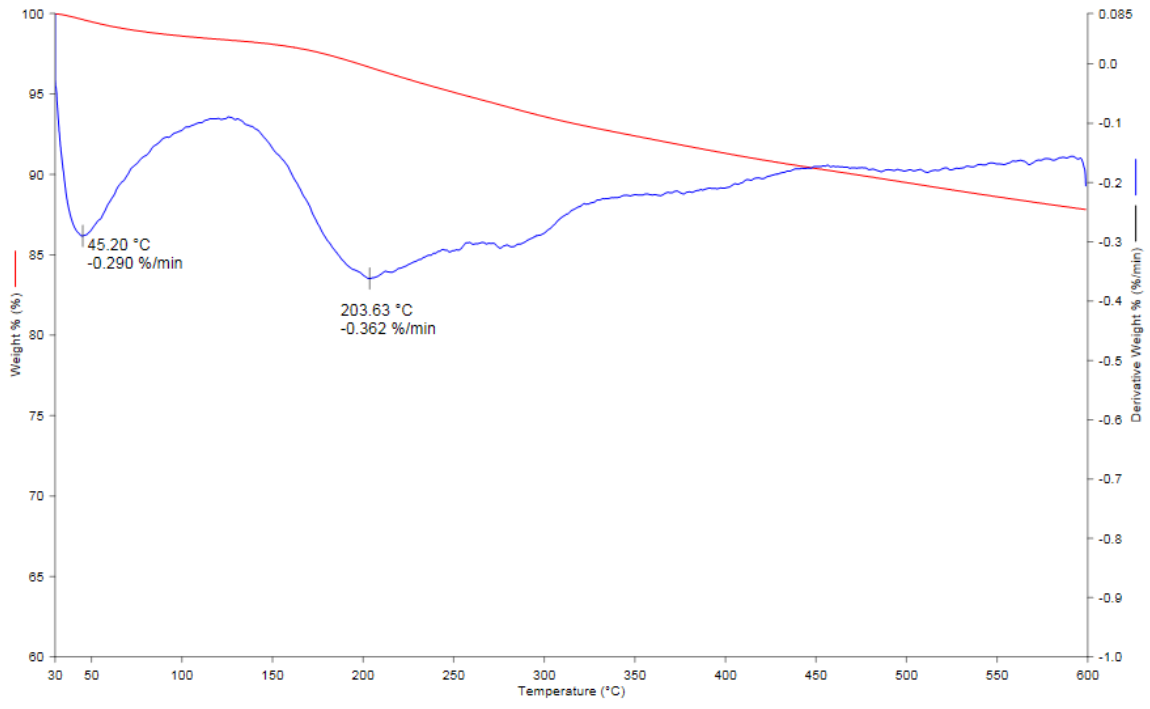
Şekil 6.24: MA4 bileşiminin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).



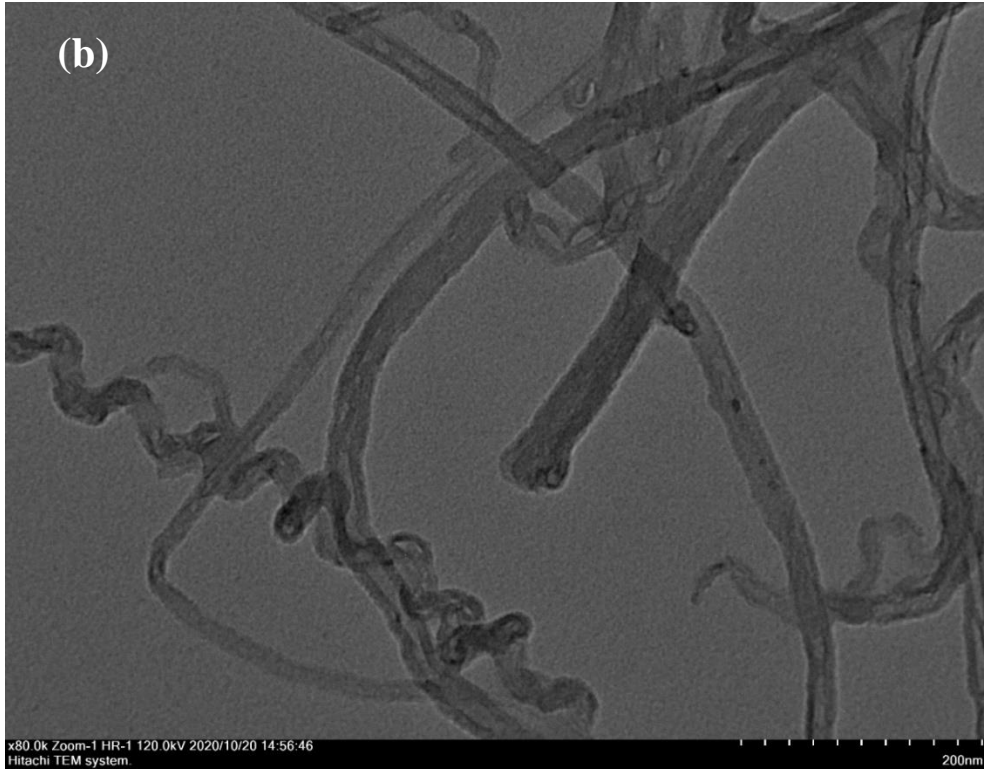
Şekil 6.25: MA5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



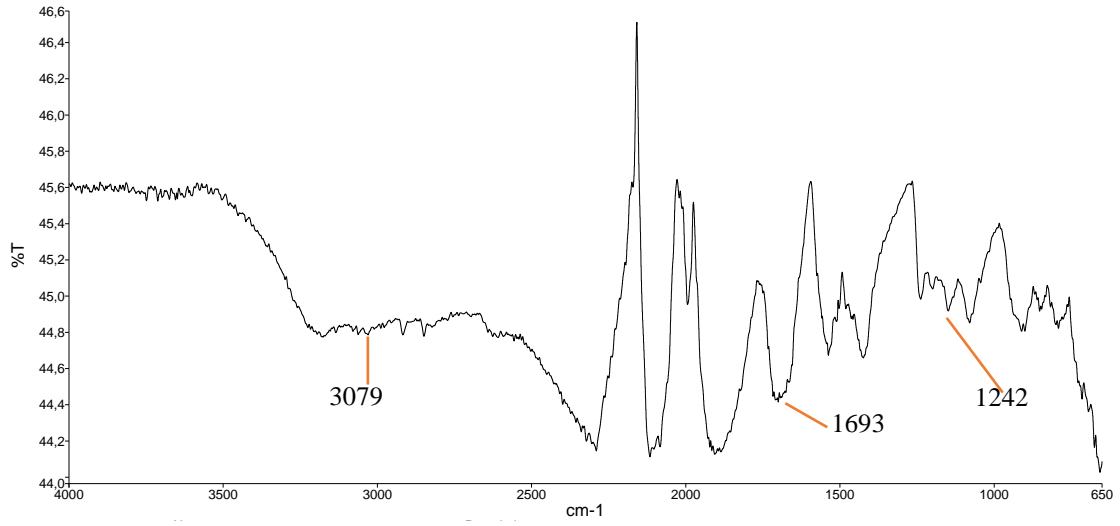
Şekil 6.26: MA5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).



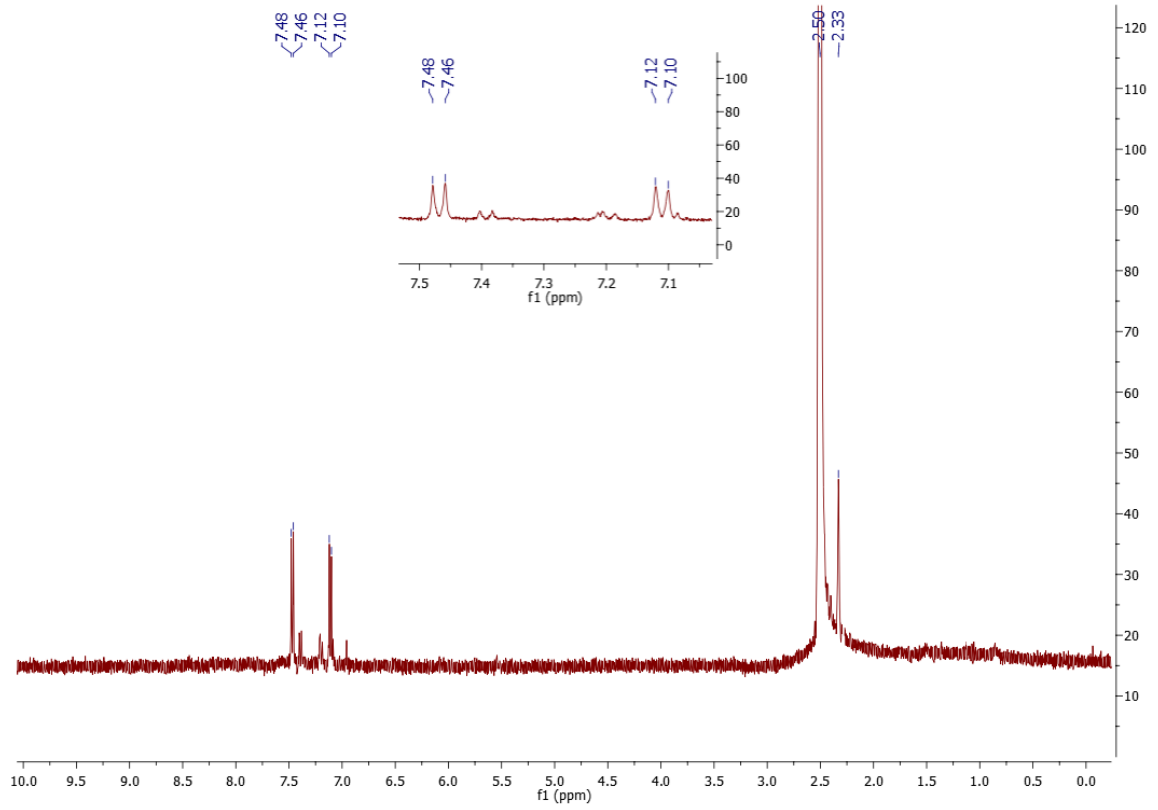
Şekil 6.27: MA5 TGA Spektrumu.



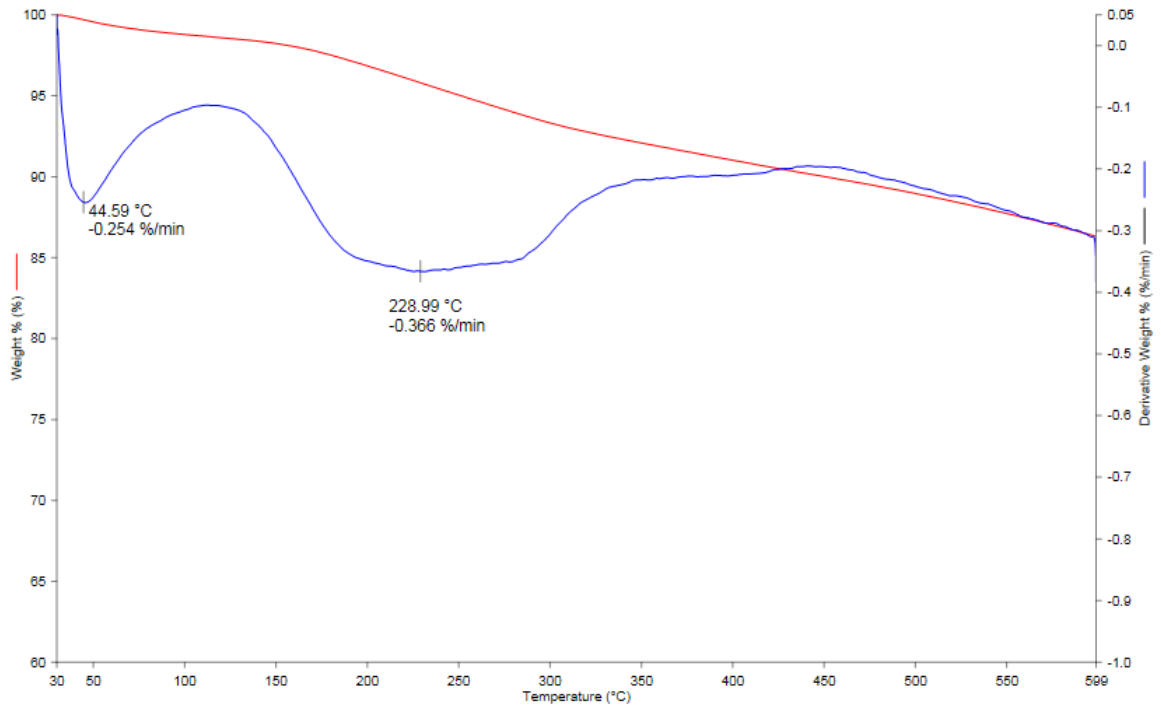
Şekil 6.28: MA5 bileşiğinin a) TEM görüntüsü (500 nm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).



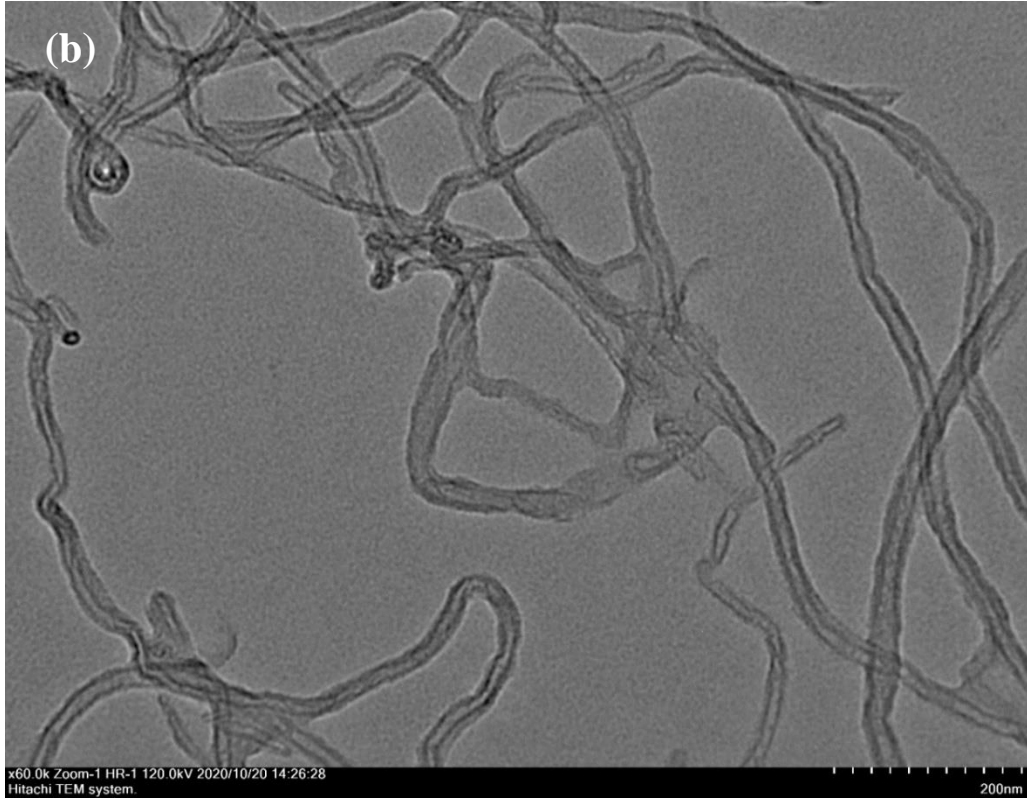
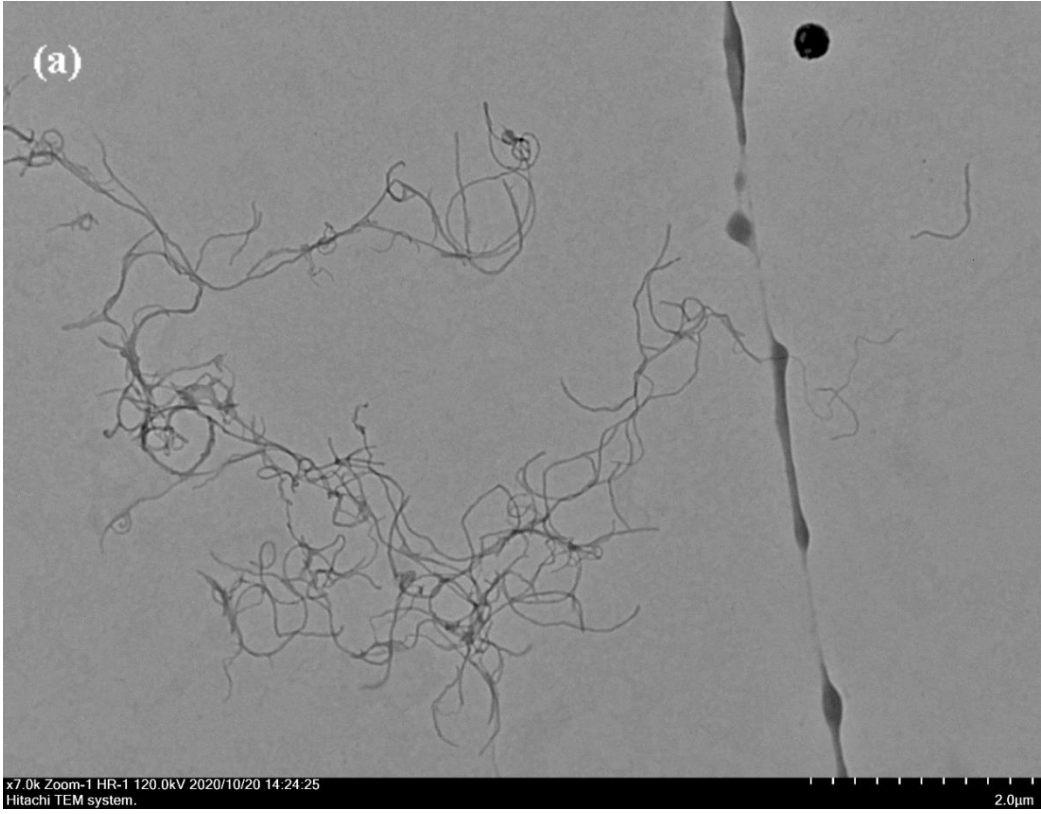
Şekil 6.29: MA6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 6.30: MA6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).

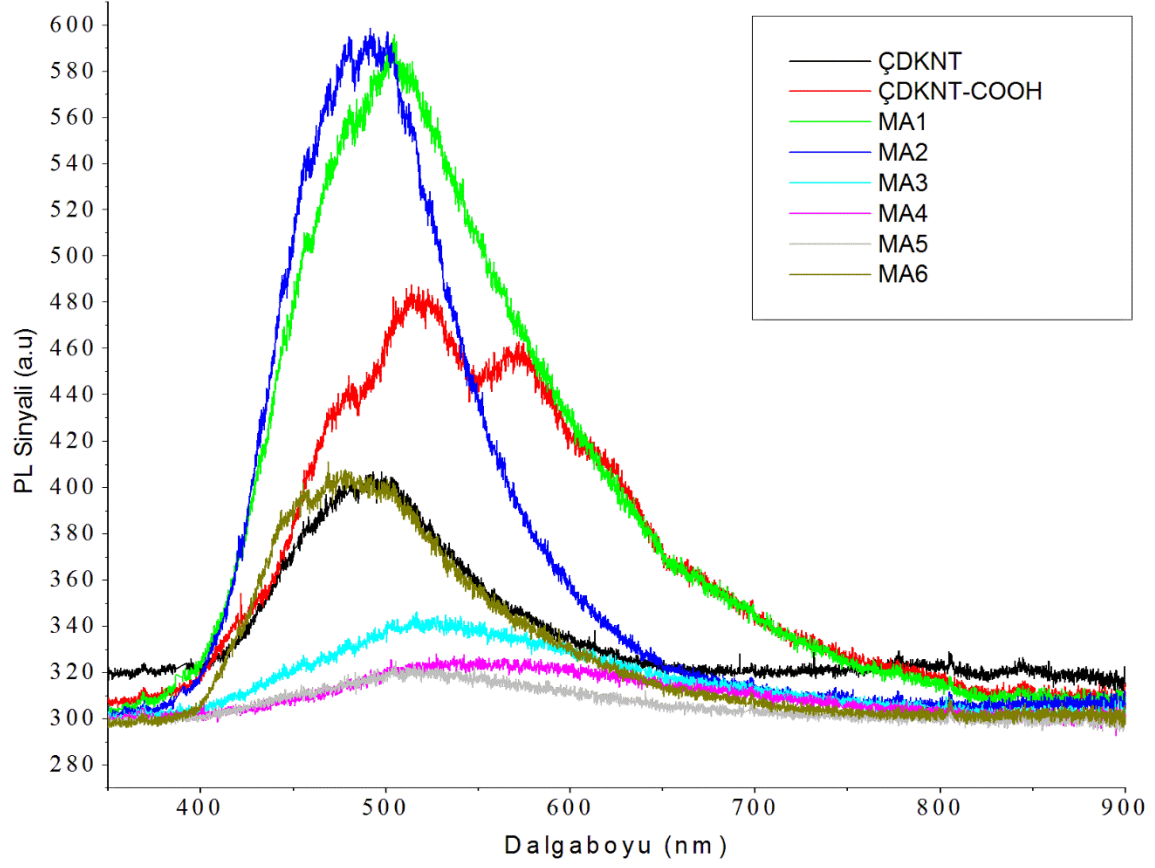


Şekil 6.31: MA6 TGA Spektrumu.

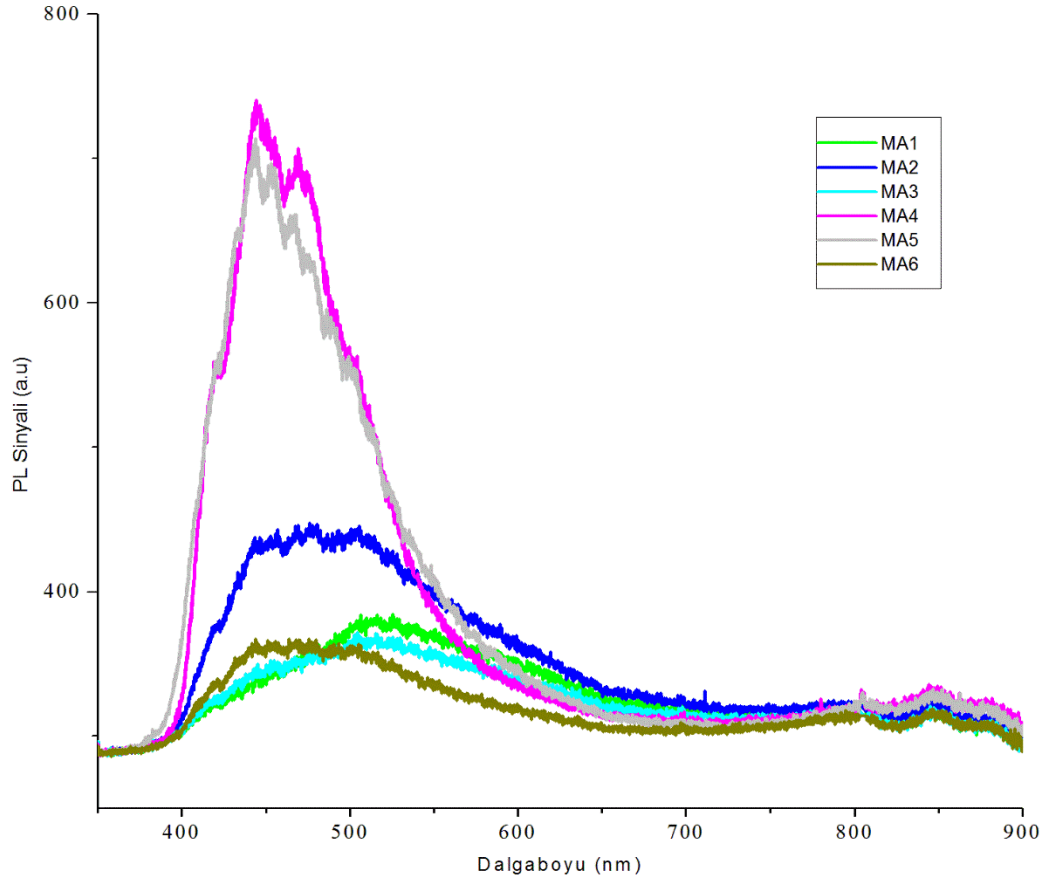


Şekil 6.32: MA6 bileşiğinin a) TEM görüntüsü (2μm) ve b) TEM görüntüsü (200 nm).

6.2 Steglich Esterleşme Reaksiyonu ile Sentezlenen Tiyo Aril Sübstitüe Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fotoluminesans Çalışmaları



Şekil 6.33: Toz ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve MA1-MA6 bileşiklerinin PL spektrumu.



Şekil 6.34: Pelet ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve MA1-MA6 bileşiklerinin PL spektrumu.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çok duvarlı karbon nanotüplerin organo-modifikasyonu üzerine yapılan çalışmalar birçok araştırma grubunun dikkatini çekmekte olup aynı zamanda optik karakterizasyonlarının yapılması bilim camiasında heyecan uyandırmaktadır. Bu lisansüstü çalışma iki bölümden oluşmaktadır. İlk olarak çok duvarlı karbon nanotüpler iki farklı metot kullanarak, tiyo aril organik fonksiyonel gruplarıyla modifiye edilip MA1-MA6 ÇDKNT tiyoester türevleri sentezlenmiştir. FT-IR, ¹H-NMR, TGA ve TEM teknikleriyle yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci kademede ise MA1-MA6 bileşiklerinin toz halinde ve KBr pelet sistemleri kullanılarak fotoluminesans özellikleri üzerinden optik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ticari olarak satın alınan ÇDKNT, amorf karbon, metal kirlilikleri, vb. safsızlıklar içerdiğinden saflaştırılması amacıyla hidroklorik asit çözeltisi (% 10'luk) ile yıkanmıştır.

Çok duvarlı karbon nanotüp, 3:1 (v/v) H₂SO₄ + HNO₃ karışımı kullanılarak karboksilli asit modifiye ÇDKNT bileşiğine okside edilmiştir [41]. Şekil 6.1'de verilen ÇDKNT bileşiğinin FT-IR spektrumuyla, sentezlenen ÇDKNT-COOH bileşiği spektrumu (Şekil 6.4) karşılaştırılmıştır. ÇDKNT-COOH bileşiğininde, 3267 cm⁻¹'de karboksilli asit O-H gerilmesi ile karboksilli asit karbonil C=O gerilmesi 1631 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bununla beraber 2200-2500 cm⁻¹'de -COOH grubu katlı tonları (overtone) olan karakteristik titreşimler, 1245 cm⁻¹'de karboksilli asit C-C-O eğilmesi, 1023 cm⁻¹'de karboksilli asit dimerlerinin düzlem dışı wag hareketi, 1162 - 650 cm⁻¹ arasında da karboksilli asit bileşiğinin parmak izi bölgesi titreşimleri gözlemlenmiştir. Ayrıca ÇDKNT (Şekil 6.2) ve ÇDKNT-COOH bileşiğinin (Şekil 6.5) TGA spektrumları karşılaştırıldığında, ÇDKNT bileşiği kararlı bir yapı olması sebebiyle 595 °C'ye kadar yaklaşık % 3,6 kütle kaybı yaşanırken, ÇDKNT-COOH bileşiğinde 334 °C'de % 9'luk kütle kaybı ile CO₂ grubunun yapıdan ayrıldığını gözlenmiştir. Şekil 6.3'de SEM ve TEM görüntüleri verilen ÇDKNT bileşiğinde düz ve uzun nanotüp türevleri gözlenmiştir. ÇDKNT-COOH bileşiğinin TEM görüntüleri incelendiğinde ise nanotüpler üzerindeki kalınlaşmalar, nanotüplerin kısalması ve -COOH hidrojen bağı dimerleri sebebiyle topaklanmalar görülmesi yapının karboksillendiğini göstermektedir (Şekil 6.6).

Elde edilen ÇDKNT-COOH bileşiği mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak, tiyonil klorür (SOCl₂) ile açıl klorür modifiye ÇDKNT (ÇDKNT-COCl) sentezlenmiştir. Elde edilen ürün

kararsız olması sebebiyle bekletilmeden karakterize edilerek bir sonraki tiyoesterleşme reaksiyonunda kullanılmıştır. ÇDKNT-COCl bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.7); karboksilli aside ait 3267 cm^{-1} 'deki $-\text{COOH}$ gerilmesinin kaybolduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1683 cm^{-1} 'de karbonil gerilmesi ve $550\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilmesi gözlemlenmiştir. TGA spektrumunda (Şekil 6.8), $595\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar % 29,36 kütle katbı gözlemlenmiştir. ÇDKNT-COCl bileşiğinin spektrumunda $179\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %14,48'lik kütle kaybının $-\text{Cl}$ ayrılması sebebiyle oluşması, $252\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki % 14,44'lük ayrılmanın da C=O grubunun ayrıldığını göstermektedir.

Elde edilen ÇDKNT-COCl bileşiği kararsız olması sebebiyle bekletilmeden benzotiyol tiyoester modifiye ÇDKNT'lerin sentezinde kullanılmıştır. Tiyoesterleşme ve Steglich esterleşme yöntemleri üzerinden mikrodalga destekli ve klasik yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir.

ÇDKNT-(CO-S-(o-metoksibenzen))n (MA-1) bileşiği MWCNT-COCl bileşiği ve mikrodalga destekli sentez yöntemiyle ~% 21 (0,229 g) verimle sentezlenmiştir. ÇDKNT-COOH bileşiği üzerinden Steglich esterleşmesi ile ise ~% 11 (0,173 g) verimle sentezlenmiştir. MA1 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.9), ÇDKNT-COCl bileşiğinde gözlenen 1683 cm^{-1} C=O gerilmesinin 1679 cm^{-1} O=C-S gerilmesine kayması; 3080 cm^{-1} C-H (sp^2) gerilmesi, $2900\text{-}2814\text{ cm}^{-1}$ CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, $1539\text{-}1522\text{ cm}^{-1}$ benzen halkasının asimetrik-simetrik gerilmesi, 1416 cm^{-1} metil grubunun ($-\text{CH}_3$) asimetrik eğilmesi, 1337 cm^{-1} metil grubunun ($-\text{CH}_3$) simetrik eğilmesi, 1242 cm^{-1} C-S-C=O gerilmesi, 1089 cm^{-1} ester gerilmesi, 735 cm^{-1} halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) spektrumunda ise $3,79\text{ ppm}$ 'de metil grubuna ait O- CH_3 kimyasal kayması ve $7,35\text{-}6,74\text{ ppm}$ arasında aromatik C-(sp^2)-H kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 6.8). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C 'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenirken sentezlenen MA1 bileşiğinin açıl bileşiğine kıyasla daha çok kararludur. Spektrumda $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de % 22,75 bozunma gözlenmiştir (Şekil 6.11). $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklardaki ~% 2'lik bozunma yapıya tutunmuş veya hapsolmuş çözücü ve su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yaklaşık % 14'lük bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Bu kayıp aromatik grubun ayrılmasıdır. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üstünde yapıdan % 6'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu da karbonil grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. Son olarak TEM görüntülerinde kalınlaşmalar, kısalmalar ve iç boşlukta daralmalar gözlenmiştir (Şekil 6.12).

ÇDKNT-(CO-S-(*m*-metoksibenzen))_n (MA-2) bileşiği MWCNT-COCl bileşiği ve mikrodalga destekli sentez yöntemiyle ~% 21 (0,463 g) verimle sentezlenmiştir. ÇDKNT-COOH bileşiği üzerinden Steglich esterleşmesi ile ise ~% 11 (0,48 g) verimle sentezlenmiştir. MA2 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.13), ÇDKNT-COCl bileşiğinde gözlenen 1683 cm⁻¹ C=O gerilmesinin 1696 O=C-S gerilmesine kayması; 3094 C-H (sp²) gerilmesi, 2918-2848 CH₃ gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1553 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1535 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1455 metil grubunun (-CH₃) asimetric eğilmesi, 1336 metil grubunun (-CH₃) simetric eğilmesi, 1245 C-S-C=O gerilmesi, 1073 ester gerilmesi, 823 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 703 halkanın düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir. ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumunda ise 3,74 ppm'de metil grubuna ait -O-CH₃ kimyasal kayması ve 4,24-6,84 ppm arasında aromatik C-(sp²)-H kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 6.14). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenirken sentezlenen MA2 bileşiğinin kararlılığından dolayı kütle kaybı daha azdır. Spektrumda 600 °C'de % 16,71 bozunma gözlenmiştir (Şekil 6.15). 120 °C'nin altındaki sıcaklıklardaki ~% 2'lik bozunma yapıya tutunmuş veya hapsolmuş çözücü ve su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 450 °C'ye kadar yaklaşık % 10'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu aromatik grubun ayrılmasıdır. 450 °C'nin üstünde yapıdan % 4'lük bir kütle kaybı olmuştur. Bu da karbonil grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. Son olarak TEM görüntülerinde kalınlaşmalar, kısalmalar ve iç boşlukta daralmalar tespit edilmiştir (Şekil 6.16).

ÇDKNT-(CO-S-(*p*-metoksibenzen))_n (MA-3) bileşiği MWCNT-COCl bileşiği ve mikrodalga destekli sentez yöntemiyle ~% 18 (0,124 g) verimle sentezlenmiştir. ÇDKNT-COOH bileşiği üzerinden Steglich esterleşmesi ile ise ~% 10 (0,092 g) verimle sentezlenmiştir. MA3 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.17), ÇDKNT-COCl bileşiğinde gözlenen 1683 cm⁻¹ C=O gerilmesinin 1696 O=C-S gerilmesine kayması; 3086 C-H (sp²) gerilmesi, 2917-2848 CH₃ gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1553 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1518 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1437 metil grubunun (-CH₃) asimetric eğilmesi, 1393 metil grubunun (-CH₃) simetric eğilmesi 1241 C-S-C=O gerilmesi, 1048 ester gerilmesi, 748 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir. ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumunda ise 3,72 ppm'de metil grubuna ait O-CH₃ kimyasal kayması ve 7,56-7,47 ppm arasında aromatik C-(sp²)-H kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 6.18). MA3'ün TGA (TG %) spektrumuna

bakıldığında 600 °C'de % 15,47 bozunma gözlenmiştir (Şekil 6.19). 120 °C'nin altındaki sıcaklıklardaki ~% 2'lik bozulma yapıya tutunmuş veya hapsolmuş çözücü ve su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 450 °C'ye kadar yaklaşık % 9'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu aromatik grubun ayrılmasıdır. 450 °C'nin üstünde yapıdan % 4'lük bir kütle kaybı olmuştur. Bu da karbonil grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. Son olarak TEM görüntülerinde kalınlaşmalar, kısalmalar ve iç boşlukta daralmalar gözlenmiştir (Şekil 6.20).

ÇDKNT-(CO-S-(*o*-metilbenzen))_n (MA-4) bileşiği MWCNT-COCl bileşiği ve mikrodalga destekli sentez yöntemiyle ~% 23 (0,178 g) verimle sentezlenmiştir. ÇDKNT-COOH bileşiği üzerinden Steglich esterleşmesi ile ise ~% 12 (0,170 g) verimle sentezlenmiştir. MA4 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.21), ÇDKNT-COCl bileşiğinde gözlenen 1683 cm⁻¹ C=O gerilmesinin 1656 O=C-S gerilmesine kayması; 3058 C-H (sp²) gerilmesi, 2914-2850 CH₃ gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1553 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1525 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1402 metil grubunun (-CH₃) asimetric eğilmesi, 1359 metil grubunun (-CH₃) simetric eğilmesi 1242 C-S-C=O gerilmesi, 1038 ester gerilmesi, 998 aromatik benzen eğilmesi, 758 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir. ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumunda ise 2,36 ppm'de metil grubuna ait -CH₃ kimyasal kayması ve 7.48 ppm aromatik C-(sp²)-H kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 6.22). TGA (TG %) MA4 Spektrumda 600 °C'de % 18,00 bozunma gözlenmiştir (Şekil 6.23). 120 °C'nin altındaki sıcaklıklardaki ~% 2'lik bozulma yapıya tutunmuş veya hapsolmuş çözücü ve su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 450 °C'ye kadar yaklaşık % 10'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu aromatik grubun ayrılmasıdır. 450 °C'nin üstünde yapıdan % 6'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu da karbonil grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. Son olarak TEM görüntülerinde kalınlaşmalar, kısalmalar ve iç boşlukta daralmalar gözlenmiştir (Şekil 6.24).

ÇDKNT-(CO-S-(*m*-metilbenzen))_n (MA-5) bileşiği MWCNT-COCl bileşiği ve mikrodalga destekli sentez yöntemiyle ~% 27 (0,378 g) verimle sentezlenmiştir. ÇDKNT-COOH bileşiği üzerinden Steglich esterleşmesi ile ise ~% 12 (0,177 g) verimle sentezlenmiştir. MA5 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.25), ÇDKNT-COCl bileşiğinde gözlenen 1683 cm⁻¹ C=O gerilmesinin 1691 O=C-S gerilmesine kayması; 3092 C-H (sp²) gerilmesi, 2916-2848 CH₃ gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 1536 benzen halkasının asimetric gerilmesi, 1510 benzen halkasının simetric gerilmesi, 1471 metil grubunun (-CH₃) asimetric eğilmesi, 1383 metil grubunun (-CH₃) simetric eğilmesi 1244

C-S-C=O gerilmesi , 1021 ester gerilmesi, 923 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 772 halkanın düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir. ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumunda ise 2,31 ppm'de metil grubuna ait -CH₃ kimyasal kayması ve 7,39-7,07 ppm arasında aromatik C-(sp²)-H kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 6.26). TGA (TG %) MA6 bileşiğinin açıl bileşiğine kıyasla daha çok kararlıdır. Spektrumda 600 °C'de % 13,88 bozunma gözlenmiştir (Şekil 6.27). 120 °C'nin altındaki sıcaklıklardaki ~% 2'lik bozulma yapıya tutunmuş veya hapsolmuş çözücü ve su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 450 °C'ye kadar yaklaşık % 9'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu aromatik grubun ayrılmasıdır. 450 °C'nin üstünde yapıdan % 3'lük bir kütle kaybı olmuştur. Bu da karbonil grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. Son olarak TEM görüntülerinde kalınlaşmalar, kısalmalar ve iç boşlukta daralmalar gözlenmiştir (Şekil 6.28).

Sentezi gerçekleştirilen son orgona modifiye ÇDKNT-(CO-S-(*p*-metilbenzen))_n (MA-6) bileşiğinin MWCNT-COCl bileşiği ve mikrodalga destekli sentez yöntemiyle ~% 24 (0,214 g) verimle sentezlenmiştir. ÇDKNT-COOH bileşiği üzerinden Steglich esterleşmesi ile ise ~% 12 (0,144 g) verimle sentezlenmiştir. MA6 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.29), ÇDKNT-COCl bileşiğinde gözlenen 1683 cm⁻¹ C=O gerilmesinin 1693 O=C-S gerilmesine kayması; 3079 C-H (sp²) gerilmesi, 2917-2849 CH₃ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1537 benzen halkasının asimetrik gerilmesi, 1509 benzen halkasının simetrik gerilmesi, 1424 metil grubunun (-CH₃) asimetrik eğilmesi, 1242 C-S-C=O gerilmesi (şp), 1086 ester gerilmesi, 788 halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir. ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumunda ise 2,33 ppm'de metil grubuna ait -CH₃ kimyasal kayması ve 7,48-7,10 ppm arasında aromatik C-(sp²)-H kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 6.30). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenirken sentezlenen bütün yeni bileşiklerde olduğu gibi MA6 bileşiğininde açıl bileşiğine kıyasla daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. TGA spektrumuna bakıldığında 600 °C'de % 15,85 bozunma gözlenmiştir (Şekil 6.31). 120 °C'nin altındaki sıcaklıklardaki ~% 2'lik bozulma yapıya tutunmuş veya hapsolmuş çözücü ve su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 450 °C'ye kadar yaklaşık % 9'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu aromatik grubun ayrılmasıdır. 450 °C'nin üstünde yapıdan % 4'lük bir kütle kaybı olmuştur. Bu da karbonil grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. Son olarak TEM görüntülerinde kalınlaşmalar, kısalmalar ve iç boşlukta daralmalar gözlenmiştir (Şekil 6.32).

Çalışmanın ikinci kısmında, ÇDKNT, sentezlenen ÇDKNT-COOH ve MA1-MA6 benzeniyooester modifiye ÇDKNT'lerin optik karakterizasyonu amacıyla fotolüminesans (PL) özellikleri incelenmiştir. Her bir bileşiğin genel dalga boyu taramaları 25 °C'de toz (Şekil 6.33) ve pelet (Şekil 6.34) olarak gerçekleştirilmiş olup maksimum ışığa gösterdikleri dalga boyu belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin ÇDKNT ve ÇDKNT-COOH bileşiği ile yakın PL gösterdikleri belirlenmiştir. İlk olarak toz numunelerin PL spektrumu (Şekil 6.33) incelendiğinde herhangi bir modifikasyon içermeyen ÇDKNT bileşiğinin 495 nm dalga boyunda $4,0 \times 10^2$ lüminesans şiddetine sahip olduğu, Sentezlenen ÇDKNT-COOH bileşiğinin ise 525 nm'de $4,8 \times 10^2$ PL şiddetine sahip olduğu gözlenmektedir. Şekil 6.33'de toz MA1-MA6 bileşiklerine ait dalga boyu ve fotolüminesans şiddeti spektrumları verilmiştir. En yüksek fotolüminesans şiddeti MA2 bileşiğinde (~ 475 nm'de $6,9 \times 10^2$ a.u.) gözlenmiştir. İkinci en yüksek fotolüminesans şiddeti MA1 bileşiğinde (~ 490 nm'de $6,9 \times 10^2$ a.u.), üçüncü en yüksek fotolüminesans şiddeti MA6 bileşiğinde (475 nm'de $4,1 \times 10^2$ a.u.) gözlenmiştir. Diğer bileşiklerin fotolüminesans şiddeti ÇDKNT bileşiğinden daha düşük olup MA3, MA4 ve MA5 bileşikleri için sırasıyla 525 nm'de $3,4 \times 10^2$ a.u., 540 nm'de $3,2 \times 10^2$ a.u., 510 nm'de $3,1 \times 10^2$ a.u. şeklinde tespit edilmiştir. Sentezlenen MA1, MA2 ve MA3 bileşikleri birbirinin konum izomeri olup sırasıyla orto-meta-para metoksibenzen gruplarını içermektedir. Sentezlenen diğer MA4, MA5 ve MA6 bileşikleri de birbirinin konum izomeri olup sırasıyla orto-meta-para metilbenzen gruplarını içermektedir. Buna göre bileşikler tek benzen halkası içermektedir. Ayrıca bileşiklerde farklılığı oluşturan orto/meta/para konumları ve değişken gruplar olan metil ve metoksidir. Bu veriler ışığında toz numunelerden yapılan PL ölçümleri, orto ve meta metoksi benzen modifiye bileşikler olan MA1 ve MA2 bileşiklerinde düşük dalgaboyları olan 475-490 nm'lere ve yüksek PL değerlerine, para metoksi benzen modifiye ÇDKNT bileşiği (MA3) bileşiğinde yüksek dalga boyu olan 525 nm ve düşük PL değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber orto, meta ve para metil benzen modifiye bileşikler olan MA4-MA6 bileşiklerinde genel olarak ÇDKNT bileşiğinden daha düşük PL değerleri gözlenmiştir. Her bir bileşiğin spektrumunda gözlenen geniş bantlar geçişlerin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve/veya $n \rightarrow \pi^*$ olduğunu göstermektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri konjuge π bağı içeren sistemlerde gerçekleşirken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise daha çok molekülün heteroatom içermesi durumunda gözlenir. MA1-MA6 bileşiklerinde ortak aromatik grup, karbonil ve S heteroatomu bulunmaktadır. Ayrıca MA1-MA3 bileşiklerinde metoksi yer almaktadır. Bu sebeple tüm geçişlerin görülmesi olasıdır. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini metoksi grubunda yer alan oksijen atomundan dolayı yüksek PL değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, bileşiklerin kovalent modifikasyonla modifiye edildiği desteklemektedir [41].

Sonuç olarak mikro dalga destekli sentezle normal esterleşme ve steglich esterleşmesi ile sentezlenen organo modifiye karbon nanotüplerin (MA1-MA6) yapısal karakterizasyonları FT-IR, NMR, TGA ve TEM yöntemleri ile başarılı şekilde gerçekleştirilerek yapıları aydınlatılmıştır. Buna ek olarak optik karakterizasyonları fotoluminesans yöntemi kullanılarak incelenmiş ve özellikle metoksi grubu içeren yapıların iyi seviyede sergilediği fotoluminesans özelliği bu orijinal maddelerin yüksek sıcaklıklarda görüntüleme cihazlarında kullanabileceği öngörülmektedir.

8. KAYNAKLAR

- [1] S.Lijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”,*Nature*, cilt 354, no. 354, pp. 56-57, 1991.
- [2] D. U. Zuru, “Theoretical model for the design and preparation of a CNT–ursonic acid drug matrix as HIV-gp120 entry inhibitor”,*Scientific African*, cilt 6, no. 177, pp. 1-10, 2019.
- [3] H. Kroto , J. Heath , S. O’Brien, R. Curl ve R. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene”,*Nature*, cilt 14, no. 318, p. 162, 1985.
- [4] J. Wang, X. Ma, G. Fang, M. Pan, X. Ye ve S. Wang, “Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions”,*J.hazard Mater*, cilt 186, no. 2-3, pp. 1985-1992, 2011.
- [5] P. K., “Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides”,*Chemosphere*, cilt 83, no. 11, pp. 1407-1413, 2011.
- [6] B. O. Küçükyıldırım ve A. A. Eker, “Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları”,*Mühendis ve Makina*, cilt 53, no. 630, pp. 33-44, 2012.
- [7] B. Bhushan, Springer Handbook of Nanotechnology, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2004.
- [8] V. Ferguson, S. R. P. Silva ve W. Zhang, “Carbon Materials in Perovskite Solar Cells: Prospects and Future Challenges”,*Energy Environ. Mater*, cilt 2, no. 2, pp. 107-118, 2019.
- [9] N. Karousis, N. Tagmatarchis ve D. Tasis, “Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes”,*Chem. Rev.*, cilt 110, pp. 5366-5397, 2010.
- [10] K. Hwang, “Efficient cleavage of carbon graphene layers by oxidants”,*J.Chem.Soc.Chem.Commun*, cilt 4, no. 2, pp. 173-174, 1995.
- [11] S. Tsang, P. Harris ve M. Green, “Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide”,*Nature*, cilt 362, no. 640, pp. 520-522, 1993.
- [12] K. An, et al., “A Diameter-Selective Attack of Metallic Carbon Nanotubes by Nitronium Ions”,*J.Am.Chem.Soc.*, cilt 128, no. 21, pp. 5196-5203, 2005.
- [13] A. Da Silva, H. Dos Santos ve P. Gianozzi, “Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: A theoretical description”,*J.Phys.Chem*, cilt 109, no. 41, pp. 123-128, 2013.

- [14] L. Xing ve T. Imae, "Size-controlled in situ synthesis of metal nanoparticles on dendrimer-modified carbon nanotubes", *J. Phys. Chem.*, cilt 111, no. 6, pp. 2416-2420, 2007.
- [15] K. Coleman, A. Chakraborty, S. Bailey, J. Sloan ve M. Alexander, "Iodination of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Mater.*, cilt 19, no. 5, pp. 1076-1081, 2007.
- [16] S. Kim, et al., "Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers", *Carbon N.Y.*, cilt 50, no. 1, pp. 3-33, 2012.
- [17] L. Cahill, et al., "Polymer-Functionalized Carbon Nanotubes Investigated by Solid-State Nuclear Magnetic", *J. Phys. Chem. B*, cilt 108, pp. 11412-11418, 2004.
- [18] M. Alkan, B. Kalay, M. Doğan ve Ö. Demirbaş, "Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design", *J. Hazard Mater.*, cilt 153, no. 1-2, pp. 867-876, 2008.
- [19] J. Hudson, H. Jian, A. Leonard, J. Stephenson ve J. Tour, "Triazenes as a Stable Diazonium Source for Use in Functionalizing Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions", *Chem. Mater.*, cilt 18, pp. 2766-2770, 2006.
- [20] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra ve M. Mer'eb, "Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents", *Adv. Environ. Res.*, cilt 6, pp. 533-540, 2002.
- [21] A. Hirsch, et al., "Nucleophilic-Alkylation-Reoxidation: A Functionalization Sequence for Single-Wall Carbon Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, cilt 128, pp. 6683-6689, 2006.
- [22] Bachilo S.M, M. Streno, C. Kittrel, R. Hague, R. Smalley ve V. Viesman, "Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes", *Science*, cilt 298, no. 5602, pp. 2361-2366, 2002.
- [23] Y. Xu, et al., "Microwave-induced electrophilic addition of single-walled carbon nanotubes with alkylhalides", *Applied Surface Science*, cilt 254, no. 8, pp. 2431-2435, 2008.
- [24] J. Tessonnier, A. Villa, O. Majulet, D. S. Su ve R. Schlögl, "Defect-Mediated Functionalization of Carbon Nanotubes as a Route to Design Single-Site Basic Heterogeneous Catalysts for Biomass Conversion", *Angew. Chem., Int. Ed.*, cilt 48, no. 35, pp. 6543-6546, 2009.
- [25] H.-J. Lee, S. W. Han, Y.-D. Kwon, L.-S. Tang ve J.-B. Baek, "Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with various 4-substituted benzoic acids in mild polyphosphoric acid/phosphorous pentoxide", *Carbon*, cilt 46, no. 14, pp. 1850-1859, 2008.
- [26] Y.-L. Zhao ve J. F. Stoddart, "Noncovalent Functionalization of Single-Walled", *Acc. Chem. Res.*, cilt 42, no. 8, pp. 1161-1171, 2009.

- [27] M. Un ve G. Temel, "Preparation of water dispersible carbon nanotubes using photoinduced hyperbranched copolymerization and noncovalent interactions", *European Polymer Journal*, cilt 105, pp. 398-404, 2018.
- [28] S. K. Soni, B. Thomas ve V. R. Kar, "A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites:", *Materials Today Communications*, cilt 25, 2020.
- [29] N. M. Bandaru, N. Reta, H. Dalal, A. V. Ellis, J. Shapter ve N. H. Voelcker, "Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivatized single wall", *Journal of Hazardous Materials*, cilt 261, pp. 534-541, 2013.
- [30] H. Veisi ve S. Lotfi, "Synthesis and characterization of novel nanocomposite (MWCNTs/CC-SH)", *Chemical Physics Letters*, cilt 716, pp. 177-185, 2019.
- [31] G. Gabriel, et al., "Preparation and characterisation of single-walled carbon nanotubes functionalised with amines", *Carbon N.Y.*, cilt 44, no. 10, pp. 1891-1897, 2006.
- [32] J. Colomer, R. Meraga, H. Traboulsi, M. Meneghetti, G. Van Tendelo ve D. Bonifazi, "Microwave-assisted bromination of double-walled carbon nanotubes", *Chem. Mater.*, cilt 21, no. 20, pp. 4747-4749, 2009.
- [33] R. Fitzmaurice ve S. Caddick, "Microwave enhanced synthesis," *Tetrahedron*, cilt 65, no. 17, pp. 3325-3355, 2009.
- [34] C. Yuhong ve M. Somenath, "Fast Microwave-Assisted Purification, Functionalization and Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes", *Nanoscience and Nanotechnology*, cilt 8, no. 11, pp. 5770-5776, 2008.
- [35] J. Lefebvre, J. Fraser, Y. Homma ve P. Finnie, "Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes: a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes", *Appl. Phys. A*, cilt 78, pp. 1107-1110, 2004.
- [36] J. Liqiang, et al., "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, cilt 90, no. 12, pp. 1773-1787, 2006.
- [37] M. J. O'Connell ve et al., "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science*, cilt 297, no. 5581, pp. 593-596, 2002.
- [38] G. Prabhavatti, M. Arjun ve R. Yamuna, "Synthesis, characterization and photoluminescence properties of tetra(aminophenyl) porphyrin covalently linked to multi-walled carbon nanotubes", *J. Chem. Sci.*, cilt 129, no. 6, pp. 699-706, 2017.
- [39] F. Mammerra, A. Ballarin, M. Girauda, G. Brusatin ve S. Ammar, "Photoluminescent properties of new quantum dot nanoparticles/carbon nanotubes hybrid structures", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, cilt 439, pp. 138-144, 2013.

- [40] A. Cayuela, S. M. Laura ve V. Miguel , “Photoluminescent carbon dot sensor for carboxylated multiwalledcarbon nanotube detection in river water”,*Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 207, no. Part A, pp. 596-601, 2014.
- [41] Ü. Çalışır ve B. Çiçek, “Synthesis of thiol-glycol-functionalized carbon nanotubes and characterization with FTIR, TEM, TGA, and NMR technics”,*Chemical Papers*, cilt 74, pp. 3293-3302, 2020.
- [42] Ü. Çalışır, “Organo-modifiye karbon nanotüplerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı uygulama alanları”,Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, 2020.
- [43] Y. Tsai, J. Chen ve F. Marken, “Simple cast-deposited multi-walled carbon nanotube/NafionTM thin film electrodes for electrochemical stripping analysis”,*Microchim. Acta*, cilt 150, no. 3-4, pp. 269-276, 2005.
- [44] A. Maquleria, H. Elmahadi ve R. Puchades, “Immobilized Cyaaobacteria for On-Line Trace Metal Enrichment by Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry”,*Anal.Chem.*, cilt 66, no. 21, pp. 3632-3638, 1994.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mehmet ASLAN

Doğum tarihi ve yeri : 26/05/1982-Hamidiye Bigadiç

e-posta : aslanlarmehmet@hotmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Lisans	Gazi Üniversitesi/Gazi Eğitim Fakültesi/ İlköğretim Fen Bilgisi Öğretmenliği	2000-2004
Lise	Balıkesir Ticaret Odası Lisesi	1997-2000