



NANOCİHAZLAR İÇİN YENİ MOLEKÜLER ROTOR VE MOTORLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Program Kodu: COST

Proje No: 112T507

Proje Yürütücüsü:

Yrd. Doç. Dr. Hadi M. Zareie

Araştırmacı:

Doç. Dr. Deniz Hür

Bursiyer(ler):

Aysel Tomak

Gizem Mendirek

Nisan 2015

ANKARA



ÖNSÖZ

Bir nanocihazın geliştirilmesinde önemli bir aşama; hareketli yapı taşlarını ve hareket kontrolünü istenilen fonksiyonlara sahip cihazlar doğrultusunda birleştirmektir. Bileşenlerin pozisyonunu ve hareketini nano boyutlarda kesinleştirmek nanocihazların nanoelektronikler, optoelektronikler ve nanofotonikler gibi çok sayıda uygulamadaki kapasitelerini büyük ölçüde geliştirir. Bu projede enerjiyi mekanik işe çeviren moleküler motorlar ve ışık aktivasyonuna sahip moleküler rotorlar kullanılarak optoelektronik ve plazmonik uygulamaların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla; moleküler dönme ve hareketlerin tek moleküllerin direkt uyarılmasında kullanılması incelenmiştir. Ayrıca sentetik ve biyolojik moleküller, potansiyel fotovoltaiik ve optoelektronik cihaz uygulamaları için motorların ve rotorların geliştirilmesinde kullanılmıştır. Böylece yeni ve iyileştirilmiş moleküler motor ve rotorların tasarımı ve üretimi için yeni nanomalzemeler ve teknikler geliştirilmesine yönelik önemli bulgular elde edilmiştir.

Bu proje kapsamında yapılan bütün çalışmalar TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	1
2.1 Öz-düzenli tek katmanlar	1
2.2 Moleküler Rotorlar	3
2.3 Taramalı Tünelleme Mikroskobu.....	5
2.4 Motor Proteinler	7
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER	10
3.1 Gereçler	10
3.2 Cihazlar	11
3.2.1 Taramalı Tünelleme Mikroskobu ve Spektroskopisi (STM/STS).....	11
3.2.2 UV-Vis Spektroskopisi	11
3.2.3 Konfokal Lazer Mikroskobu.....	11
3.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	11
3.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	12
3.2.6 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	12
3.2.7 Elipsometre.....	12
3.2.8 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR).....	12
3.2.9 Kontakt Açısı Ölçer	13
3.2.10 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)	13
3.2.11 Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)	13
3.2.12 Florimetre	13
3.3 Yöntemler	14
3.3.1 Organik Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu	14
3.3.2 Moleküllerin Öz-Düzenli Tek Katmanlarının Oluşturulması ve Karakterizasyonu	32
3.3.3 Altın Nanoçubuk Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	33
3.3.4 Altın Nanoçubukların Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	35
3.3.5 Altın Nanoçubukların Kinesin Motor Proteinini ile İşlevselleştirilmesi	36
3.3.6 Tübülün Polimerizasyonu.....	37
3.3.7 Mikrokanalların Oluşturulması	38

3.3.8 Motor Protein ile İşlevselleştirilen Nanoçubukların Mikrokanallar Üzerinden Taşınımı	40
3.3.9 Motor Protein ile İşlevselleştirilen Nanoçubukların Mikrokanallar Üzerinden Taşınımının Fotovoltaik Ölçümleri	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	Error! Bookmark not defined.
4.1 Moleküllerin Öz-Düzenli Tek Katmanlarının Oluşturulması ve STM ile Karakterizasyonu	Error! Bookmark not defined.
4.2 Öz-düzenli Tek Katmanların XPS ile Karakterizasyonu	Error! Bookmark not defined.
4.3 Altın Nanoçubuk Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	Error! Bookmark not defined.
4.3.1 Altın Nanoçubukların Karakterizasyonu	Error! Bookmark not defined.
4.3.2 Altın Nanoçubukların Fonksiyonelleştirilmesi ve Karakterizasyonu	Error! Bookmark not defined.
4.4 Altın Nanoçubukların Kinesin Motor Proteinini ile İşlevselleştirilmesi	Error! Bookmark not defined.
4.5 Tübülün Polimerizasyonu	Error! Bookmark not defined.
4.6 Motor Protein ile İşlevselleştirilen Nanoçubukların Mikrokanallar Üzerinden Taşınımının Görüntülenmesi ve Fotovoltaik Özelliğinin Ölçümü	Error! Bookmark not defined.
5. SONUÇLAR	Error! Bookmark not defined.
6. KAYNAKLAR	Error! Bookmark not defined.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Öz-düzenli tek katman oluşumu.....	2
Şekil 2.2. (A) HB-NPB molekülünün kimyasal yapısı, (B) Dişli-pinyon yapısının makroskopik görünümü (Chiaravalloti vd., 2007).....	4
Şekil 2.3. STM'in şematik görüntüsü (IAP/TU Wein STM Gallery)	6
Şekil 2.4. (A) Kinesin yapısı ve (B) Mikrotübül yolu boyunca ATP yıkımıyla kinesinin vezikül taşıma hareketinin gösterimi (Freeman, 2005)	8
Şekil 3.1. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenetiyol (6) hazırlanması.....	14
Şekil 3.2. 4-(feniletinil)benzaldehit (3) molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	15
Şekil 3.3. 4-(feniletinil)benzaldehit (3) molekülünün ¹³ C NMR spektrumu.	15
Şekil 3.4. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenetiyol (6) molekülünün ¹ H NMR spektrumu.	16
Şekil 3.5. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenetiyol (6) molekülünün ¹³ C NMR spektrumu.	17
Şekil 3.6. 1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) hazırlanması.	18
Şekil 3.7. 4-(metiltiyobenzoik asit (8) molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	19
Şekil 3.8. 1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	20
Şekil 3.9. 1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) molekülünün ¹³ C NMR spektrumu.	21
Şekil 3.10. 2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)-1-(4-(metiltiyofenil)etan-1-on (13) molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.11. 2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)-1-(4-(metiltiyofenil)etan-1-on (13) molekülünün ¹³ C NMR spektrumu.	23
Şekil 3.12. 1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol, 14, molekülünün ¹ H NMR spektrumu.	24
Şekil 3.13. 1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) molekülünün ¹³ C NMR spektrumu.	25
Şekil 3.14. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiyofenil)metanimin (22) hazırlanması. 26	
Şekil 3.15. 4-etinilanilin (18) molekülünün ¹ H NMR spektrumu.	27
Şekil 3.16. 4-etinilanilin (18) ¹³ C NMR spektrumu.	28
Şekil 3.17. 4-(antrasen-9-iletinil)anilin (20) ¹ H NMR spektrumu.	29
Şekil 3.18. 4-(antrasen-9-iletinil)anilin (20) ¹³ C NMR spektrumu.	30

Şekil 3.19. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiyo)fenil)metanimin (22) ¹ H NMR spektrumu.	31
Şekil 3.20. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiyo)fenil)metanimin (22) ¹³ C NMR spektrumu.	32
Şekil 3.21. Altın nanoçubukların sentezleme basamaklarının şematik gösterimi.	34
Şekil 3.22. SU-8 fotodirençinin fotolitografisi.	38
Şekil 3.23. Mikroakışkan aygıtların son hali.	40
Şekil 3.24. Mikrokanallar içerisindeki kinesin motor protein ile fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların taşınımının gösterimi.	41
Şekil 4.1. Altın (111) üzerinde 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil molekülünün STM görüntüleri.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.2. (A-D) Tünelleme akımını arttırdığımızdaki 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil molekülünün rotasyonel mekanizmasının STM görüntüleri.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.3. 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil molekülünün yapısı.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.4. 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil molekülünün işlemsel modeli.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.5. Altın (111) üzerinde N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyo)fenil)metanimin molekülünün (A) yüksek çözünürlük STM görüntüsü (B) taramalı tünelleme spektroskopisi (I-V eğrisi).	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.6. Altın (111) üzerinde 1-((4-(metiltiyo)fenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülünün (A) STM görüntüsü (B) taramalı tünelleme spektroskopisi (I-V eğrisi).	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.7. 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil molekülünün taramalı tünelleme spektroskopisi (I-V eğrisi).	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.8. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyo)fenil)metanimin molekülünün (A) şematik gösterimi, (B) genel XPS taraması, (C) C1s XPS taraması, (D) N1s XPS taraması, (E) S2p XPS taraması, (F) O1s XPS taraması.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.9. 4-((4-(metiltiyo)fenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülünün (A) şematik gösterimi, (B) genel XPS taraması, (C) C1s XPS taraması, (D) N1s XPS taraması, (E) S2p XPS taraması, (F) O1s XPS taraması.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.10. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzentiyoil molekülünün (A) şematik gösterimi, (B) genel XPS taraması, (C) C1s XPS taraması, (D) N1s XPS taraması, (E) S2p XPS taraması, (F) O1s XPS taraması.	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.11. Altın nanoçubukların UV-Vis spektrumu.	Error! Bookmark not defined.

Şekil 4.12. Altın nanoçubukların SERS spektrumu **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.13. Altın nanoçubukların Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.14. (A) Nanokabarcıkların büyük alan SEM görüntüsü, (B) A'daki SEM görüntüsünün büyütülmüş hali (iç resim: nanokabarcıkların UV-Vis spektrumu), (C) Nanokabarcıkların yüksek çözünürlüklü SEM görüntüsü..... **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.15. CTAB (a) ve mPEG-Tiyol (b) bileşiklerinin kimyasal yapıları. **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.16. Fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların absorpsiyon spektrumu. (A) CTAB ile stabilize edilmiş altın nanoçubuklar. (B) PEG-modifiyeli altın nanoçubuklar. (C) PEG-modifiyeli altın nanoçubukların santrifüjünün yüzen fazı. (D) PEG-modifiyeli altın nanoçubukların pelletleri..... **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.17. (A) CTAB-stabilize altın nanoçubukların ve (B) PEG-modifiyeli altın nanoçubukların zeta potansiyeli ölçümleri. **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.18. Altın nanoçubukların PEG ile etkileştirilmeden önce (A) ve sonra (B ve C) SEM görüntüleri. **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.19. (A ve B) Altın nanoçubukların ve (C ve D) PEG ile etkileştirilmiş altın nanoçubukların AFM görüntüleri..... **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.20. BRB80 tamponu içerisindeki (a) ham ve (b) Kinesin motor protein bağlı altın nanoçubukların absorpsiyon spektrumu. **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.21. (A ve B) Kinesin bağlı altın nanoçubukların düşük ve yüksek çözünürlüklü AFM görüntüleri **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.22. Tübülün polimerizasyonun optik yoğunluk grafiği. .. **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.23. Mikrotübüllerin floresans mikroskop görüntüleri (100X büyütme). A) Düşük konsantrasyon B) Yüksek konsantrasyon..... **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.24. (A) Mikrotübüllerin yüksek çözünürlükteki topografik AFM görüntüsü (B) faz görüntüsü. (C) Kinesin motor proteinin büyük alan AFM görüntüsü (D) yüksek çözünürlükteki AFM faz görüntüsü. **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.25. Altın nanoçubukların konfokal mikroskop altında (A) floresans görüntüsü ve (B) DIC görüntüsü (100X büyütme). **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.26. Kinesin motor proteini ile fonksiyonelleştirilen altın nanoçubukların (A) tekil ve (B) yoğun mikrotübül üzerinde immobilizasyonu ile hareketinin floresans mikroskop görüntüleri (100X büyütme)..... **Error! Bookmark not defined.**

Şekil 4.27. Kinesin motor proteini ile fonksiyonelleştirilen altın nanoçubukların mikrotübül üzerinde zamana bağlı hareketinin floresans mikroskop görüntüleri.. **Error! Bookmark not defined.**



Şekil 4.28. Mikrotübüllerin (siyah pik) ve kinesin motor proteini ile fonksiyonelleştirilen altın nanoçubukların ATP varlığında mikrotübüller üzerindeki hareketinin (kırmızı pik) fotovoltaj ölçümleri..... **Error! Bookmark not defined.**

ÖZET

Bir nanocihazın geliştirilmesinde önemli bir aşama; hareketli yapı taşlarını ve hareket kontrolünü, istenilen fonksiyonlara sahip cihazlar doğrultusunda birleştirmektir. Bileşenlerin pozisyonunu ve hareketini nano boyutlarda kesinleştirmek nanocihazların nanoelektronikler, optoelektronikler ve nanofotonikler gibi çok sayıda uygulamadaki kapasitelerini büyük ölçüde geliştirir. Bu projede, moleküler dönme ve hareketlerin tek moleküllerin direkt uyarılmasında kullanılması incelenmiştir. Sentetik ve biyolojik moleküller, motorların ve rotorların geliştirilmesinde kullanılmıştır.

Bu proje iki ana bölümden oluşmaktadır: İlk bölümde, enerjiyi mekanik işe çeviren moleküler motorlar kullanılmıştır. Doğada kinesin gibi motor protein olarak bulunan moleküler motorlar hücre içinde verimli, dayanıklı ve nanoboyutta makinelerdir. Projenin ilk kısmında potansiyel optoelektronik ve plazmonik uygulamalar için mikro ve nanodesenli yüzeylerde altın nanoçubukların kinesin motor proteini ile hareketini sağlayan moleküler taşıyıcıları içeren yeni bir biyomimetik nanocihaz oluşturulması yönünde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda mikrotübüller kullanılarak yüzeyi desenlendirilmiş cam veya silikon yüzeylerden oluşan moleküler taşıyıcılar ve altın nanoçubuk bağlı kinesin motorlar üretilmiştir. Çeşitli dönüştürme mekanizmalarının incelenmesi için, lokalize yüzey plazmon rezonansı ölçümleri, atomik kuvvet ve taramalı tünelleme mikroskobu (AFM/STM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve çeşitli yüzey analiz teknikleri kullanılmıştır. Projenin ikinci kısmında ise alkinil-konjuge aromatik sistemler temel alınarak yeni moleküler rotorlar altın ve yüksek oryantasyonlu ısı grafit (HOPG) gibi yüzeylerde geliştirilmiş ve bu rotorların STM/AFM kullanılarak ışık aktivasyonları incelenmiştir. Genel olarak, bu projenin çıktıları malzeme, biyoteknoloji, tarım, savunma ve diğer benzer endüstrilerde doğrudan uygulamalarda yeni ve gelişmiş nanocihazların üretilmesi için yeni nanomalzemeler ve tekniklerin geliştirilmesi



yönünde önemli bulgular sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanolitografi, Nanocihazlar, Öz-düzenli tek katmanlar, Lokalize yüzey plazmon rezonansı, Taramalı elektron mikroskopisi, Anahtarlar, Optoelektronikler.

ABSTRACT

An important step to generation of nanodevices is to incorporate moving building blocks and control the motion towards constructing devices with the desired function. The accurate positioning and movement of components within the nano-scale range enhances greatly the capabilities of nanodevices in numerous applications such as nanoelectronics, optoelectronics and nanophotonics. In this project, we have explored molecular rotation and motion to facilitate precise direct manipulation of single molecules. Synthetic and biological molecules were used to develop motors and rotors for potential applications in photovoltaic and optoelectronic devices.

This project was composed of two main parts: In the first part molecular motors were used. Molecules converting energy into mechanical work, so-called molecular motors, are excellent tools for the operation of nanomachineries. In nature, molecular motors exist as motor proteins that are efficient, robust, and versatile nanoscale machines in cells. In this part of the project, we designed a novel biomimetic nanodevice combining the motor protein kinesin-driven molecular shuttles with gold nanorods on micro- and nanopatterned surfaces for potential optoelectronic and plasmonic applications. To do this, molecular shuttles were generated by patterning microtubules and gold nanorod-binding kinesin motors on a glass or silicon surface. To investigate different transduction mechanisms, localised surface plasmon resonance measurements, atomic force and scanning tunneling microscopy (AFM/STM), scanning electron microscopy (SEM) and various surface analyses instruments were used. In the second part we developed novel molecular rotors based on alkynyl-conjugated aromatic compounds on substrates, such as gold and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), and investigated the light activation of these rotors using scanning tunnelling and atomic force microscopy (STM/AFM). Overall, the outcomes of this project provide important findings towards generation of new nanomaterials and techniques for development of novel



and improved nanodevices with immediate applications in material, environment, biotechnology, agriculture, defence and other relevant industries.

Keywords: Nanolithography, Nanodevices, Self-assembled monolayers, Localised surface plasmon resonance, Scanning probe microscopy, switches, optoelectronics.



1. GİRİŞ

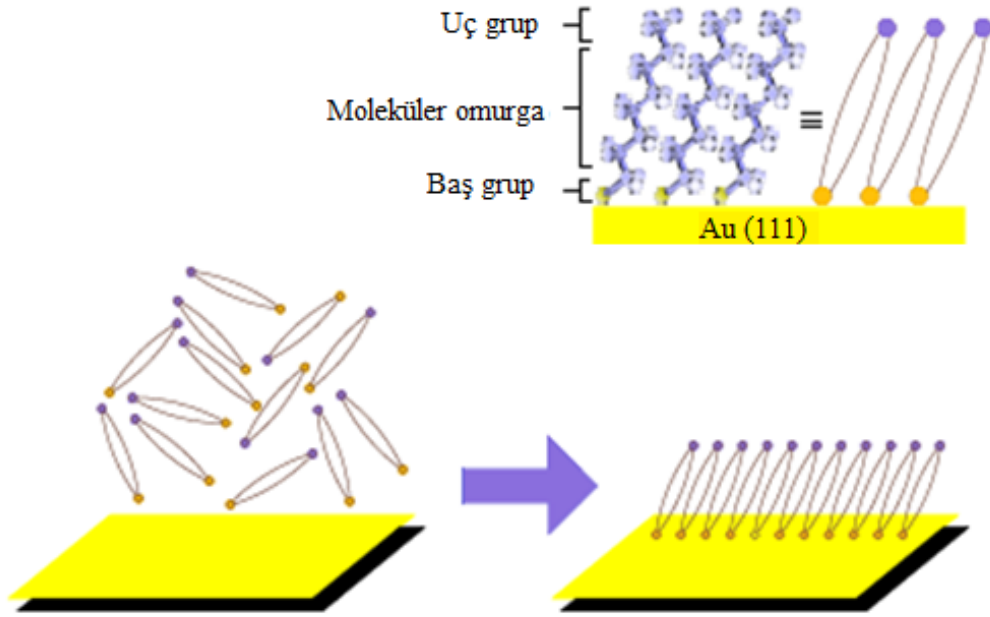
Bu projede, bilimsel ve teknolojik öneme sahip nanomalzemeler ve yeni metotlar geliştirilerek moleküler elektronik ve mekano/opto-elektronik uygulamalarda yeniliklere platform sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla; öncelikle cam ve silikon yüzeylerde fotolitografi tekniği kullanılarak mikron boyutlu kanallarla desenler oluşturulmuştur. Oluşturulan desenli yüzeyler üzerinde, mikrotübüller ve altın nanoçubuk bağlı kinesin motorlu moleküler taşıyıcılar hazırlanmıştır. Ayrıca altın veya yüksek oryantasyonlu ısı grafit (HOPG) yüzey üzerinde alkinil-konjuge aromatik bazlı yeni tip rotor moleküller hazırlanmış ve tek bir molekülün hareketini kontrol etmek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Taramalı uç mikroskobu, lokalize yüzey plazmon rezonansı, yüzey plazmon rezonansı gibi farklı teknikler kullanılarak moleküler rotor ve motorların dizilimleri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Öz-düzenli tek katmanlar

Moleküllerin kararlı şartlar altında yapısal anlamda iyi tanımlanmış şekilde kendi kendilerine bir araya gelmesine moleküler öz-düzen denir (Whitesides vd., 1991). Buradaki amaç, önceden belirlenmiş moleküller arası bağlanma özellikleri ile birlikte, moleküler yapı taşları sentezlemek ve bunları kullanarak istenilen yapısal nano yapılar elde etmektir. Bu yapıların hazırlanması nanoteknolojinin uygulama alanları açısından önemlidir. En başta akla gelen uygulama alanları olarak yüzey fonksiyonelleştirme (Messersmith ve Textor, 2007), biyosensörler (Davis ve Higson, 2005) ve moleküler elektronik (Rosei vd., 2003) sayılabilir. Moleküler öz-düzenli katmanlarda hem molekül-yüzey hem de molekül-molekül etkileşimi önemlidir. Bu nedenle öz-düzenli katmanların temelinde yatan etkileşimlerin anlaşılması ve öz-düzenli katmanlar kavramındaki karmaşıklığın araştırılması, istenilen moleküler yapıların tasarımında ve oluşumunda oldukça etkilidir. Moleküler öz-düzen işlemi metalik yüzeylere absorbe olan moleküller arasındaki kimyasal etkileşimler sonucu oluşmaktadır. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi genel olarak, öz-düzenli tek katman oluşturabilen moleküller üç bölümden oluşur. Bunlar; baş grup, moleküler omurga grubu ve uç grup olarak isimlendirilirler. Baş grubun yüzeye kimyasal bağlanması öz-düzenli tek katman oluşumundaki en önemli basamaktır. Yüzey ile molekül arasındaki güçlü etkileşim sonucu, baş grup ile yüzey

arasında kimyasal bir bağ meydana gelir. Örneğin yüzeyler üzerinde silan bileşikleri bağlı ise kovalent Si-O bağı, altın yüzeyler üzerinde tiyol bileşiği bağlı ise Au-S bağı, gümüş yüzeyler üzerinde karboksilik asit bileşiği bağlı ise $-\text{COO}^-\text{Ag}^+$ bağı oluşmaktadır. Öz-düzenli tek katman oluşumunda, Van der Waals ve London kuvvetleri moleküllerin kendiliğinden bir araya gelmeleri ve yüzeye düzenli şekilde bağlanmalarını sağlar.



Şekil 2.1. Öz-düzenli tek katman oluşumu

Öz- düzenli katmanlar terimi ilk olarak 1983 yılında Nuzzo ve Allara (1983) tarafından altın yüzeyler üzerine alkil disülfidlerin bağlanmasını ve alkantiyollerin yüzeylere kimyasal absorpsiyonunu keşfetmeleri ile ortaya çıkmıştır. Bu keşifle birlikte, organik bileşiklerin farklı metal yüzeyler (Ag (Laibinis vd., 1991), Cu (Rieley vd., 1997), Fe (Lara vd., 1997), Al (Shen ve Nyberg, 1993)) ve yarı-iletken yüzeyler (GaAs (Sheen vd., 1992), InP (Gu vd., 1995)) üzerine bağlanmalarının araştırılması yönünde önemli adımlar atılmıştır.

Bunlarla beraber, tiyollerin Au(111) yüzeyine bağlanma mekanizması ve kinetiği ile ilgili farklı yüzey analiz teknikleri kullanılarak araştırmalar yapılmıştır. Bu tekniklerin başında elipsometre (Bain vd., 1989), yakın kenar X-ışını adsorpsiyonu arıtma yapısı (NEXASF)

(Haehner vd. 1993), yüzey plazmon rezonansı (SPR) (Peterlinz ve Georgiadis, 1996), kütle spektroskopisi (Mrksich, 2008) gelir. İlk olarak Bain ve grubu (1989) Au(111) yüzey üzerindeki tiyollü öz-düzenli katmanların kinetiğini anlamak için çalışmalar yapmıştır. Çoğu çalışmalar alkantiyol film oluşumundan iki farklı kinetik düzenin sorumlu olduğunu göstermektedir. Bunlardan ilkinde tek katman oluşumunun %80'e yakın bir kısmı moleküllerin yüzeye bağlanmasından kaynaklı olarak bir kaç dakika içerisinde gerçekleşir. İlkinden daha yavaş gerçekleşen ikinci kinetik aşamada ise tek katman oluşumu bir kaç saat içinde gerçekleşir ve moleküller yönelimsel düzene geçerler. Moleküllerin yüzeyle etkileşimi difüzyon ve konvektif taşınım ile gerçekleşir. Langmuir kinetik modeline göre moleküllerin yüzeye bağlanma oranı yüzeydeki boş alan ile doğru orantılıdır (Thomas vd., 1991; Buck vd., 1992; Hahner vd., 1993).

Öz-düzenli tek katmanların karakterizasyonunda temas açısı ölçer ya da ıslanabilirlik gibi fiziksel yöntemlerin yanında X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) (Bourg vd., 2000), elipsometre (Porter vd., 1987) taramalı uç mikroskobu (SPM) (Poirier vd., 1997) gibi çeşitli spektroskopik teknikler de kullanılabilir. Bu yöntemlerden SPM öz-düzenli katmanların yapısı hakkında fikir sahibi olunabilmesinde önemli bir rol oynar.

2.2 Moleküler Rotorlar

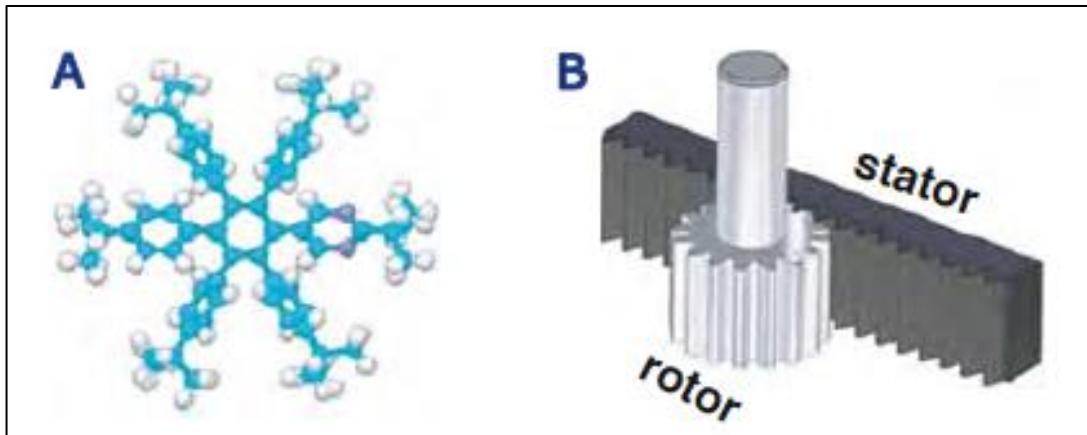
Moleküler düzenekler son yıllarda mekanik sistemlerin minyatürleştirilmesindeki en büyük hedeflerden biri olmuştur. Bu düzenekler fonksiyonel moleküler yapıları sayesinde düşük maliyetli olma, küçük ölçüye sahip olma, düşük değişkenlik, son derece karakteristik özelliklere ve kendi kendine öz-düzenli yapıya sahip olma gibi nedenlerden dolayı ilgi çekicidir (Aviram ve Ratner, 1974; Tao, 2006; Lindsay ve Ratner, 2007; Joachim vd., 2000; Donhauser vd., 2001; Wang vd., 2004).

Moleküler rotorlar ortama göre dönme özelliğine sahip veya bir parçası diğer parçasına göre dönme özelliğine sahip moleküler düzeneklerdir. Farklı tipteki rotorlar özgün dönme ligandlarından dolayı farklı dönme açalarına sahiplerdir. Genelde daha büyük eylemsizlik momentine sahip olan kısım statör, daha küçük eylemsizlik momentine sahip olan kısım ise rotatör olarak adlandırılır. Rotor terimi ise molekülün geneline verilen isimdir.

Moleküler rotorlar çözelti fazındaki, katı fazdaki ve yüzeye-monte fazdaki olarak üç kategoride incelenebilir. Çözelti fazındaki moleküler rotorlar çözültide serbest halde

dolaşırlar. Katı fazdaki moleküler rotorlar katı bir desteğin yüzeyinde konumlanırlar. Yüze-monte moleküler rotorlar ise katı desteğin yüzeyine bağlıdırlar. Çözelti fazındaki moleküler rotorlarda, statör ile rotatör arasındaki fark belirsizdir. Katı faz moleküler rotorlarında molekülün katı desteğe yakın kısmı statördür. Yüze-monte moleküler rotorlarda ise katı desteğe bağlı olan statör kısmı net bir şekilde tanımlanabilir. Bunlara ek olarak, dönme eksenlerine göre yapılan sınıflandırmada; eğer rotatörün döndüğü dönme eksenine yüzeye dik ise azimut rotor, paralel ise yükseltisel rotor olarak adlandırılır.

İlk olarak Gimzewski ve grubu (1998) STM ölçümlerine dayalı moleküler rotor gözlemiştir. Bu çalışmada, heksa-tert-bütidekasiklen (HTB) olarak adlandırılan ve 1.5 nm çapında poliaromatik halka ve 6 tane tert-bütil ayaklardan oluşan bir molekül kullanılmıştır. Çalışmada STM sadece molekülü görüntülemek için değil aynı zamanda molekülü manipüle etmek için de kullanılmıştır. Yine aynı grup tarafından 2006 yılında yeni bir molekül üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiş ve özel dizayn edilen 5 fenil ve bir primidin grubundan oluşan bu molekül (HB-NPB, C₆₄N₂H₇₆) Cu(111) yüzey üzerine kaplanmıştır (Chiaravalloti vd., 2007). Şekil 2.2'de de görüldüğü gibi 6-dişli tekerlek işlevi gören tek bir dönen HB-NPB molekülü pinyon, öz-düzenli moleküler yapılar ise dişli olarak gözlemlendiği için bu yapıyı moleküler-dişli-ve-pinyon olarak adlandırmışlardır. Tek molekül rotasyonunu kanıtlamak için STM tipi ile pinyon molekülünün öz-düzenli moleküler yapı etrafında dönüşünü göstermişlerdir.

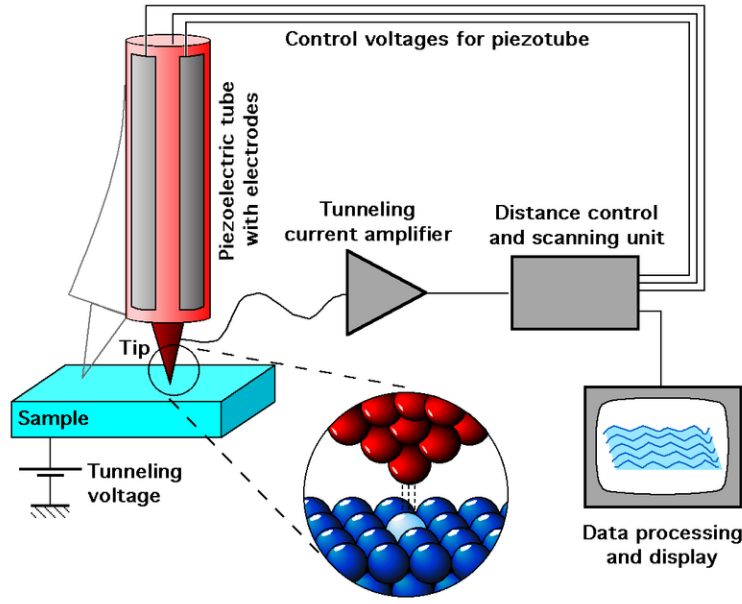


Şekil 2.2. (A) HB-NPB molekülünün kimyasal yapısı, (B) Dişli-pinyon yapısının makroskopik görünümü (Chiaravalloti vd., 2007)

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda yüzeye-monte moleküler rotorların moleküler dönüş oranını ve enerji bariyerlerini hesaplamak için taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) gibi deneysel teknikler kullanılmıştır. Asetilen (Stipe ve Rezaei, 1998; Dunphy vd., 1998; Matsumoto vd., 2005) ve cis-2-bütan (Sainoo vd., 2003; Sainoo vd., 2005) moleküllerinin rotasyonu esnemez elektron tünelleme (IET) deneyleri ile incelenmiştir. Dielektrik karşılık ve STM ölçümleri ile silika yüzeyler üzerinde klorometil- ve diklorometilsilil moleküllerinin rotasyonel dinamikleri hakkında bilgi edinilmiştir (Kottas vd., 2005; Clarke vd., 2002; Wang vd., 2004; Zheng vd., 2004). Cu(111) yüzey üzerindeki halojenize tiyofenol moleküllerinin düşük sıcaklıklarda da dönebildiği gözlenmiştir (Rao vd., 2003; Rao vd., 2004). Metantiyol (MeSH) molekülünün S-Au bağına dönme eksenini kullanarak, böylece altın yüzey üzerinde dönebildiği görülmüştür (Puigmartí-Luis vd., 2014)

2.3 Taramalı Tünelleme Mikroskobu

Taramalı tünelleme mikroskobu yüzey bilgisinin nanometre mertebesinde görüntülenebilmesini sağlar. İlk olarak 1982 yılında Binning ve Rohrer tarafından bulunmuş ve bugüne dek çok sayıda uygulama alanına sahip yaygın olarak kullanılan bir araç haline gelmiştir (Binning vd., 1986). Şekil 2.3'de şematik görüntüsü verilen taramalı tünelleme mikroskobunda metal uçlu (Pt – Ir) tip ile incelenmek istenen örnek arasında bir voltaj oluşturulur ve metal uçlu tipten örneğe elektron geçişi sağlanır. Elektron geçişi ile sağlanan tünelleme akımı yüzey topografi bilgisi elde etmemizi sağlar. Örnek ile metal uçlu tip arasında bu tünelleme akımının oluşabilmesi için örneğin iletken olması gerekmektedir. Bu nedenle STM sadece iletken yüzeylerin incelenmesinde kullanılır.



Şekil 2.3. STM'in şematik görüntüsü (IAP/TU Wein STM Gallery)

Genel olarak STM iki ayrı modda çalıştırılabilir:

- Sabit yükseklik modu
- Sabit akım modu

Sabit yükseklik modunda metal uçlu tip ile yüzey arasında belirli bir mesafe vardır ve tünelleme akımı değerleri kaydedilir. Bu değerler yüzeyin topografisi ile ilgili bilgi verir.

Sabit akım modunda ise ölçümlerde geri-bildirim ünitesi, yüzey tarama işlemi gerçekleşirken tünelleme akımını sabit tutar. Yüzeyin topografisine göre metal uçlu tipin z-ekseni yönünde hareket etmesini sağlayacak bir sinyal piezoelektrik dönüştürücüsüne uygulanır ve böylece metal uçlu tip z-ekseni yönündeki kontrol sayesinde yüzeye yaklaştırılıp uzaklaştırılabilir. Tünelleme akımı sabit kalır.

Her iki mod bize yüzeyin topografisi hakkında bilgi verir. Sabit yükseklik modunda her bir piksele karşılık gelen tünelleme akımı değeri sayesinde, sabit akım modunda ise her bir piksele karşılık gelecek z-kontrol gerilimi değeri sayesinde yüzey topografisi elde edilir.

Taramalı tünelleme mikroskopunun çalışma prensibi elektron tünellemesi üzerine kuruludur. Kuantum tünelleme teorisine göre, bir elektronun potansiyel enerjisi toplam enerjisinden fazla olduğunda tünelleme yapabilir (Wiesendanger, 1994). Başka bir deyişle, iki elektrot arasında



belirli bir potansiyel farkı var ise elektronlar bu iki elektrotlar arasındaki bariyerden tünelleme yaparak geçebilir.

Taramalı tünelleme mikroskopunun icadı ile birlikte yüzey bilimi önemli ölçüde gelişme göstermiştir. Sadece yüzey görüntüleme değil, aynı zamanda yüzey analizlerinde de kullanılan önemli bir araç haline gelmiştir. İlk atomik çözünürlükteki STM görüntüsü Si(111) yüzeyi üzerinde alınmıştır ve Si(111) yüzeyindeki 7x7 dizilimini göstermiştir. Si(111) görüntüsünden sonra çeşitli metal yüzeyler üzerinde STM görüntüleri alınmaya devam edilmiştir (Binnig vd., 1983). 1987 yılında ilk defa Au(111) yüzey üzerindeki altın atomlarının görüntüsü alınmıştır (Hallmark vd., 1987). Taramalı tünelleme mikroskobu yüzey görüntüleme özelliğinin yanında atomik düzeyde manipülasyon yapmak için de kullanılmıştır. Buna verilebilecek en bilinen örnek Eigler ve arkadaşlarının (1990) Ni(110) yüzey üzerine Xe atomları ile IBM logosunu yapmalarıdır.

Kısaca, STM, nanosistemlerin elektron düzenlerini anlamak için önemli bir araçtır. Bu sayede STM elektronik aletlerin minyatürleştirilmesinde önemli rol oynar.

2.4 Motor Proteinler

Bir nanocihazın geliştirilmesinde önemli bir aşama hareketli yapı taşlarını ve hareket kontrolünü istenilen fonksiyonlara sahip cihazlar doğrultusunda birleştirmektir. Moleküler motor adını alan, enerjiyi mekanik işe çeviren moleküller, nanomakinelerin geliştirilmesinde mükemmel araçlardır.

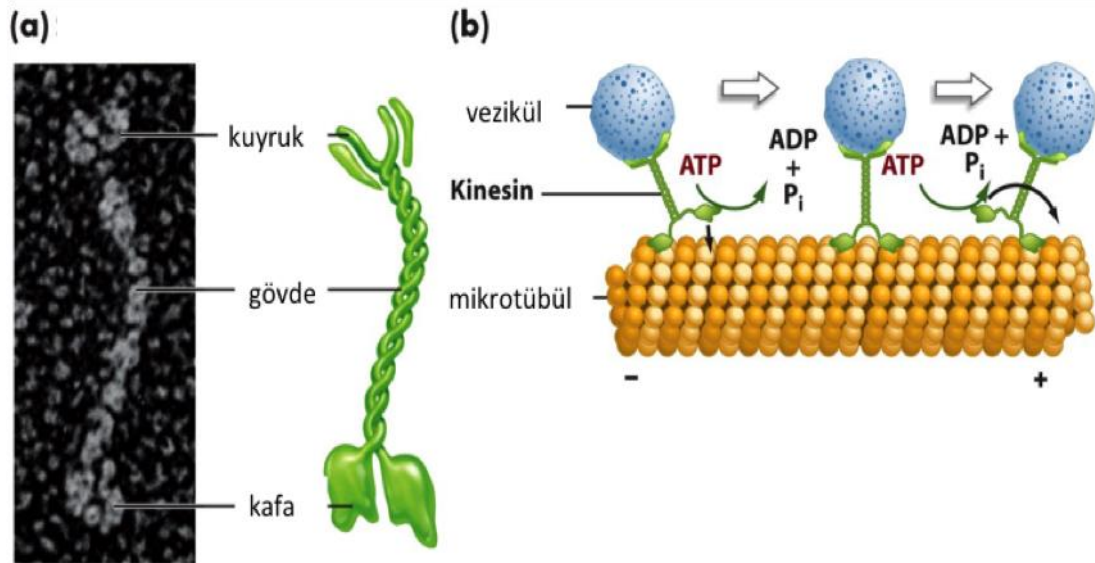
Doğada motor protein olarak bulunan moleküler motorlar hücre içinde verimli, dayanıklı ve çeşitli nanoboyutta makinelerdir. Ökaryotik hücrelerde, motor proteinler hücre iskeleti boyunca hareket ederek hücre içi taşıma görevini ve organellerin hücre içinde bir yerden başka yere taşınmasını gerçekleştirirler. Bu hücre içi taşımaların çoğunu motor proteinlerden biri olan kinesin yapmaktadır. Kinesin, adenosin trifosfatın (ATP) hidrolizi sonucunda çıkan enerjiyi kullanarak kromozomları, vezikülleri, kromozomları ve protein komplekslerini hücre içi boyunca taşımaktadırlar (Hirokawa, 1998).

Kinesin 120-130 kilodalton ağırlığında birbiriyle aynı iki ağır zincir ve 60-70 kilodalton ağırlığında birbiriyle özdeş iki hafif zincirden oluşmaktadır. Ağır zincirler protein aktivitesinden sorumludur. Ağır zincir N-terminal bölgesi, merkez gövde bölge ve C-terminal olmak üzere üç

bölgeden oluşmaktadır. N-terminal bölgesi ana motor bölgesi ve mikrotübül üzerine bağlanmayı sağlayan 340 aminoasite ve mikrotübüllere bağlanmak için önemli elementlere sahip ve bunların yanında ATPaz enzimin aktif olduğu bağlayıcıdan oluşmaktadır. C terminalinin uçları ise hafif zincire ya da kargoya bağlanır. Hafif zincirler de protein aktivitesinin kontrol edilmesinden, kinesinin organelere ve kargoya bağlanmasından sorumludur (Marx vd., 2005).

Motor proteinler vezikül taşınımından, hücre bölünmesinden, hücresel hareketlilikten ve kasların kasılmasından sorumludur. Kinesin hücre etrafında objeler taşıyabilen kullanışlı bir motor protein tipidir. Kinesin mikrotübül olarak adlandırılan doğal filamanlar üzerinde tek yönlü olarak ilerler. Kinesinlerin taşıdığı kargolar kendinden daha küçük veya benzer boyutlardaki proteinler, veya kinesin motordan kat kat daha büyük veziküller de olabilir. Tasarlanmış yüzeylerde kargo taşıyan kinesinden yapılan moleküler taşıyıcılar daha önce rapor edilmiştir.

Kinesinlerin hücre içi taşıma görevlerinin yanı sıra mikrotübüllerin dinamik yapılarını da düzenleme görevi vardır. Kinesin boyutları 7nm*4nm*4nm olan iki kafaya sahiptir (Kull, 1996) ve bu kafalar protein tübülinden elde edilen 25 nm çapında ve onlarca mikron uzunluğundaki silindirik polimer olan mikrotübüller üzerinde yaklaşık 1 µm/s hızda uyumlu hareket ederler, bu sırada kinesinin kuyruğu ise bağlanma yeri gibi davranarak hücre içi kargoya tutunur (Yang, 1989; Howard, 1989).



Şekil 2.4. (A) Kinesin yapısı ve (B) Mikrotübül yolu boyunca ATP yıkımıyla kinesinin vezikül taşıma hareketinin gösterimi (Freeman, 2005)



Bunun yanı sıra mikrotübüller yapısal polariteye sahiptir, başka bir ifadeyle mikrotübüller polar yapıdadır. Mikrotübüllerin pozitif ucu olarak belirtilen bölge negatif uca göre daha hızlı polimerleşme reaksiyonu gösterir. Bu nedenle mikrotübüller pozitif uç bölgelerinden uzar veya kısalır ve kinesinler mikrotübüller üzerinde tek yönlü hareket ettiklerinden dolayı uygun bir yürüme yapabilmeleri için mikrotübüllerin düzgün bir şekilde yüzey üzerine konumlandırılmış olması gerekmektedir (Mitchison, 1984; Vale, 1985). Şekil 2.4'te kinesini oluşturan kısımlar ve mikrotübül üzerinde kinesinin ATP yıkımıyla vezikül taşıma hareketi gösterilmektedir.

Kinesin ve mikrotübüller üzerinde yapılan genel çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir:

Hannock ve Brown (2002) mikrotübülleri iki boyutlu yüzey üzerinde belirli bir hizalanmış sırada üretmek ve yüzeye sabitlemek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem kısa mikrotübül tohumlarının hareketlerinin kısıtlanmasını, tek bir uçtan uzun mikrotübüllerin polimerizasyonunu ve uzatılmış mikrotübüllerin yüzeye bağlanma olaylarını kapsamaktadır. Mikrotübüllerin düzenlenme derecelerini ölçmek için mikrotübüllerin yönelimlerini dört farklı sırada analiz etmişlerdir ve standart sapmayı 12.8° olarak bulmuşlardır. Ayrıca geliştirilen bu yöntem, nano ölçekli birleştirme uygulamalarında ve kinesinin mikro fabrikasyon yapılarına veya partiküllere bağlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler hareket, motor proteinlerin kargoyu tasarlanmış yollar üzerinde taşıma yeteneği ile meydana gelmiştir. Hess vd. (2001) nano ölçekli çalışmalar için önemli olan mikro kanallar kullanarak mikrotübüllerin kinesinler üzerindeki hareketlerinin yönünü kontrol etmek, kargonun mikrotübüllere kovalent olarak nasıl bağlandığını ve UV altında ATP'nin salınımı ile enzimatik olarak ATP'nin heksokinaz tarafından parçalanmasının moleküler hareketi nasıl etkilediğini anlamak için alternatif bir yöntem tanımlamışlardır.

Bu çalışmaya benzer olarak Moorjani vd. (2003) motor proteinlerinden daha fazla yararlanmak için mikrotübülleri kinesin ile kaplı yüzey üzerinde hareket ettirmişlerdir. Moorjani vd. amaçları doğrultusunda fotolitografi yöntemi ile SU-8 fotoresistinin kullanımıyla cam üzerine $1.5 \mu\text{m}$ kalınlığında $10 \mu\text{m}$ ve $20 \mu\text{m}$ genişliğinde mikro kanallar üretmişlerdir. Bu teknik ayrıca litografik olarak enzim aktivitesini modellemede yeni bir yaklaşım sağlamaktadır.

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1 Gereçler

CTAB (Hekzadesiltrimetil amonyum bromür, Sigma Aldrich, Bioextra %99), NaBH₄ (Sodyum Borhidrür, Sigma Aldrich, %99.99 tanecikli, eser metal esaslı), L-AA (Askorbik Asit, Fluka, %99.9998, metal esaslı), AgNO₃ (Gümüş Nitrat, Alfa Aesar, %99.995), HAuCl₄ (Hidrojen Tetrakloraurat (III) Hidrat, Alfa Aesar, %99.999), BDAC (Benzil dimetil amonyum klorür, Sigma Aldrich), APTES (ATES, 3- Aminopropil trietoksisisilan, Sigma Aldrich, %99), NH₄OH (Amonyum hidroksit, Merck, %32), H₂O₂ (Hidrojen peroksit, Merck, %30), H₂SO₄ (Sülfürik asit, Merck, %95-97), CH₂Cl₂ (Diklorometan, Merck, >%99), CHCl₃ (Kloroform, Merck, >%99), Etanol (>%99, Sigma Aldrich), 4-Bromobenzaldehit (%99, Aldrich), Fenilasetilen (%98, Aldrich), Bis(trifenilfosfin)paladyum (II) diklorür (%99,99, Aldrich), Bakır(I)iyodür (%99, Aldrich), Piperidin (%99.5, Aldrich), 4-Aminotiyofenol (%97, Aldrich), 4-Merkaptobenzoik asit (%98, Aldrich), Oksalil klorür (%98, Aldrich), (Klorometil)trimetil silan (%98, Aldrich), 1H-Benzotriazol (%99, Aldrich), Triflormetansülfonik anhidrit (Tf₂O, %99, Aldrich), 2,6-Lutidin (%98, Aldrich), 4-iyodoanilin (%98, Aldrich), Etiniltrimetilsilan (%98, Aldrich), 9-bromoantrasen (%94, Aldrich), 4-(Metiltiy)benzaldehit (%94, Aldrich), THF (Tetrahidrofuran, Sigma Aldrich, >%99.9), Hekzan (Sigma Aldrich, %95, susuz), KOH (Potasyum hidroksit, >%85), Metil iyodür (Sigma Aldrich, >%99), HCl (Hidroklorik asit, Sigma Aldrich, %37), Etil asetat (Sigma Aldrich, %99.5), Sodyum sülfat (Sigma Aldrich, %99), N,N-dimetilformamit (Sigma Aldrich, >%99), Sodyum etoksit (Sigma Aldrich, %95), NaOH (Sodyum Hidroksit, Sigma Aldrich, >%98 asidimetrik), K₂CO₃ (Potasyum karbonat, Sigma Aldrich, >%99), 2-propanol (Sigma Aldrich >%99.5), CDCl₃ (Döteryumlanmış kloroform, Sigma Aldrich, 99.8 %atom). Genel Tübülin Tamponu (Cat. # BST01), Paklitaksel (Taksol - Cat. # TXD01), Tübülin Gliserol Tampon (Cat. # BST05), Tübülin protein (>99% saf - Cat. # TL238), Tübülin Protein (Rodamin işaretli - Cat. # TL590M), Adenozin 5'-trifosfat (ATP - Cat. # BSA04), Ağır zincirli kinesin motor protein alt üniteleri (H.sapiens rekombinant - Cat. # KR01) Cytoskeleton, Inc. tarafından temin edildi. Kazein büyükbaş sütünden (C5890), Etilen glikol-bis(2-aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraasetik asit (EGTA, E3889), Magnezyum klorür heksahidrat (MgCl₂.6H₂O, M2670), DMSO (dimetil sülfoksit, 276855) TCEP (tris(2-karboksietil)fosfin, C4706), Sodyum Hidroksit (NaOH, 655104), L-Glutatyon (G4251) ve PIPES tuzu (P8655) Sigma'dan temin edildi. mPEG-SH (Tiyol fonksiyonlu Polietilen glikol) Laysan Bio'dan tedarik edildi. Au(111)/Mika yüzeyler Phasis, İsviçre'den alınmıştır. Pt/Ir telden olan STM tipleri kesilerek hazırlanmıştır. Bütün kimyasallar alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2 Cihazlar

3.2.1 Taramalı Tünelleme Mikroskobu ve Spektroskopisi (STM/STS)

STM görüntüleri Nanosurf EasyScan kullanılarak uygun ortam şartlarında alındı. STM piezoelektrik taramaları yanlamasına grafit(0001) ve Au(111) kullanılarak, diklemesine ise Au(111) basamaklarının (0.22 nm) yüksekliği kullanılarak kalibre edildi. STM tipi uygun ortam şartlarında Pt/Ir (90%/10%) 0.25-0.2 mm telin kesilmesi ile hazırlandı. Bütün görüntüler sabit akım modu ile alındı. Görüntülemelerde voltaj 0.65 - 1 V arası ve tünelleme akımı 50 pA – 1 nA olarak alındı. STS ölçümlerinde değerler 50 pA ve 1 V olarak sabitlenmiştir. Akım-Voltaj spektrumu alınırken STM tipinin öz-düzenli tek katmanlar üzerinde olmasına dikkat edilmiştir. Geri-bildirim döngüsü kapatıldıktan sonra, tünelleme akımının değişiminin gözlemlenmesi için voltaj değer aralıkları sırasıyla $\pm 1,5$ V, ± 2 V, $\pm 2,5$ V ve ± 3 V olacak şekilde ayarlanıp ölçümler alınmıştır. Görüntüler Scanning Probe Image Processor (SPIP) yazılımı kullanılarak ayarlandı. Teorik çalışmalarda yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan SIESTA yazılımı kullanıldı.

3.2.2 UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis sönmüleme ölçümleri tungsten halojen lamba tarafından sağlanan uzaysızlaştırılmış beyaz ışık ile ışık mikroskobuna bağlı Ocean Optics USB2000 spektrofotometresi ile yapıldı. Bu çalışmada, bütün makroskopik ölçümler standart geçiş geometri modunda gerçekleşti.

3.2.3 Konfokal Lazer Mikroskobu

Mikrotübüllerin morfolojik yapısını görselleştirmek için aydınlık-alan, Diferansiyel İnterferans Kontrast (DIC) ve Floresans modu görüntüleri Andor Revolution Konfokal Lazer Mikroskobu (Olympus IX-71 Floresans Mikroskobu) kullanılarak alındı. Ayrıca moleküler motorların hareketlerini gözlemlenmek amacıyla kullanıldı. Görüntüler Image J programı kullanılarak düzenlendi.

3.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Topografik veri almak için Nanosurf FlexAFM oda sıcaklığında tıklamalı modda ölçüm yapılarak kullanıldı. Bütün görüntüleme farklı tarama hızlarında 512 x 512 veri toplama ile yürütüldü. 42 N/m yay sabitine sahip oksit-sivriltilmiş silikon nitrür tipler ile entegre edilmiş

manivelalar kullanıldı. Bu tiplerin rezonans frekansları 204 ve 497 kHz arasında ve tipin efektif eğrilik yarıçapı 7 nm'den küçüktür. AFM görüntüleri Scanning Probe Image Processor (SPIP) yazılımı kullanılarak hazırlandı. AFM analizleri için örnekler çözültiden cam/silikon yüzeye damlatılıp açık havada kurutulmaya bırakılarak hazırlandı.

3.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM görüntüleri, örneğe göre değişen 2-10 KV çalışma aralığında, mercek içi ikincil elektron detektörüne sahip Zeiss Ultra Plus High Resolution FE-SEM cihazı ile elde edildi. Toplamda 20 µL olan örnek çözeltisi Si alttaşlar üzerine damlatılmış ve atmosfere açık ortamda SEM analizleri için kurumaya bırakıldı.

3.2.6 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Fotoemiyon spektrumları monokromatize edilmiş Al-K α x-ışını kaynağı ile çalışan Thermo Scientific K-Alpha XPS spektrometresi ile kaydedildi. Altın yüzey üzerine bağlanmış moleküllerden oluşan örnekler, arkalarındaki iletken karbon yapışkan bant yardımı ile örnek tutuculara yerleştirildi. Düşük enerjili yüklü parçacık (e^- , Ar $^+$) kaynağı, ölçümler esnasında yük dengelenmesi için kullanıldı. Vakum odasındaki basınç, ölçüm esnasında 2.0×10^{-9} mbar'dan 2.0×10^{-7} mbar'a yükseldi. X-ışını spot çapı yaklaşık olarak 400 µm'dir. Spektrumlar C1s'in 284.8 eV bağlanma enerjisine göre referans alındı. Spektral eşleştirme işlemleri Avantage v5 yazılımı ile gerçekleştirildi.

3.2.7 Elipsometre

Altın (111) yüzeyi üzerindeki öz-düzenli tek katmanların kalınlığı spektroskopik elipsometre (M-2000, J.A. Woollam) ile ölçüldü. Elipsometre ölçümleri, veriler 245 nm ile 1000 nm spektral aralığında olacak şekilde ve 65°'lik açı ile yapıldı. Ölçümler alındıktan sonra öz-düzenli tek katmanların kalınlıkları Cauchy modeline göre fit edilerek bulundu.

3.2.8 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

NMR spektrumu ^1H (500 MHz) iç standardı olarak TMS ile birlikte döteryumlanmış kloroform (CDCl_3) içerisinde ya da ^{13}C (125 MHz) iç standardı olarak bir çözügen içerisinde Bruker UltraShielded NMR cihazı kullanılarak ölçümler alındı.

3.2.9 Kontakt Açısı Ölçer

Temas açısı ölçümleri Attension Theta cihazı ile durağan damla tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Örneğin üzerine 5 μ L hacminde saf su damlatıldı ve bu damlanın görüntüsü üzerine gonyometrenin mikroskobu odaklanarak, yüzeydeki damlanın her iki kenarından temas açısı okundu. Soldan ve sağdan okunan değerlerin ortalaması alındı.

3.2.10 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

Altın nanoçubukların süspansiyonlarındaki Au miktarını belirlemek için Agilent 7500ce Octopole Reaksiyon Sistemi (ORS) kullanılarak indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi gerçekleştirildi. Cihaza ait kullanım koşulları sırasıyla, 1500 W güç, 13 litre/dakikada plazma gaz akışı, 0,2 litre/dakika yardımcı gaz akışı ve 0,92 litre/ dakika nebulizör gas akışı ve peristatik pompanın akış hızı 0,1 rpm' dir.

3.2.11 Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)

Raman spektrumları Xplora Plus Raman Microscope (Horiba, Jobin Yvon) raman spektroskopu ile alındı. Spektroskop 532 nm ve 785 nm lazerlerine sahiptir. CCD detektörü kullanıldı. Oda şartlarında -70°C 'ye düşürüldü. Sisteme entegre olan optik görüntüleme sistemi Olympus BX42 olup üzerinde aynı firmaya ait 10x, 20x, 40x ve 100x büyütmeleme sahip objektifler ile numunelere bakıldı.

3.2.12 Florimetre

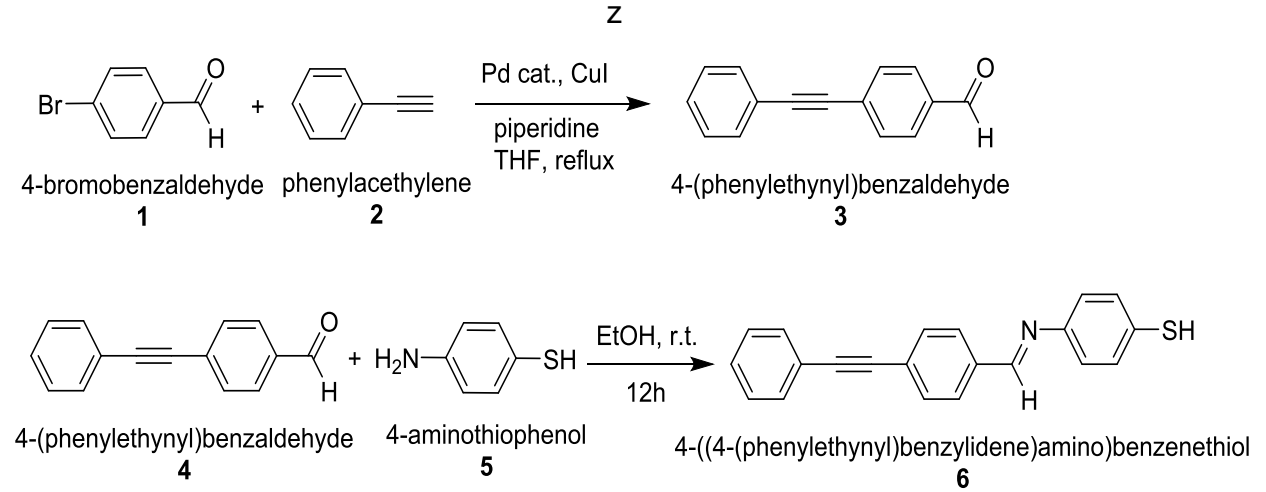
Thermo Scientific Varioskan Flash mikrotübüllerin polimerizasyonunun karakterizasyonu için kullanıldı. Tübülün çözeltisi 96-kuyulu UV-Vis mikroplakasına yerleştirildi ve mikroplaka okuyucu yardımıyla 340 nm'de optik yoğunluk ölçüldü.

3.3 Yöntemler

3.3.1 Organik Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Aşağıdaki bölümlerde kullanılan organik moleküllerin sentez ve karakterizasyon basamakları ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenitiyol molekülünün iki basamaktan oluşan sentez mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenitiyol (6) hazırlanması.

Şekil 3.1'deki 1. basamakta bulunan 4-(feniletinil)benzaldehit (3) molekülünün sentezlenmesinin detayları şu şekildedir; paladyum katalizör ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) (0.1 eşdeğer), CuI (0.1 eşdeğer) ve piperidin (2 eşdeğer), taze hazırlanmış THF içinde (50mL) azot atmosferinde çözüldü. Bu karışıma 4-bromobenzaldehit (1) (1 eşdeğer) eklendi. Oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına damla damla fenilasetilen (2) (1 eşdeğer) eklendi. Bu reaksiyon karışımı azot atmosferinde 16 saat karıştırıldı. Karışım celite üzerinde süzülerek paladyum katalizörden ayrıştırıldı ve çözücü vakum altında uçuruldu. Reaksiyon karışımı, silika jel ile hekzan kullanılarak kolon kromatografisinde saflaştırılarak %86 saflıkta 4-(feniletinil)benzaldehit (3) elde edildi (Arumugasamy vd., 2003).

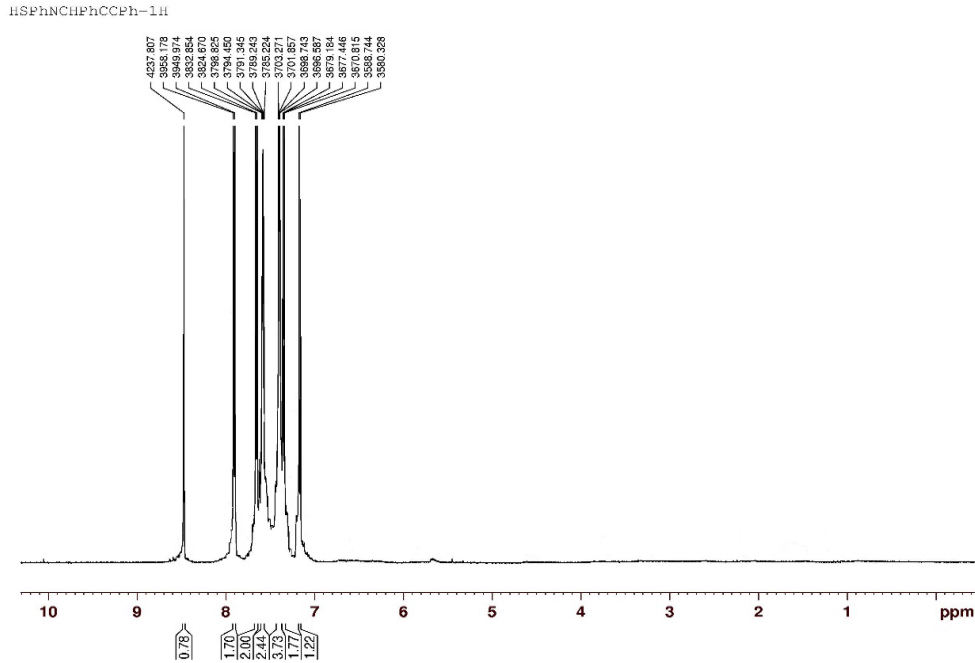
^1H -NMR verileri: 10.10 (s, 1H), 8.00-7.56 (dd, $J= 1.78, 6.61$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J= 8.2$ Hz, 2H), 7.52-5.51 (m, 2H), 7.50-7.35 (m, 3H) ppm.

^{13}C -NMR verileri: 88.5, 93.5, 122.5, 128.5, 129.0, 129.6, 129.7, 131.8, 132.1, 135.4, 191.4 ppm.

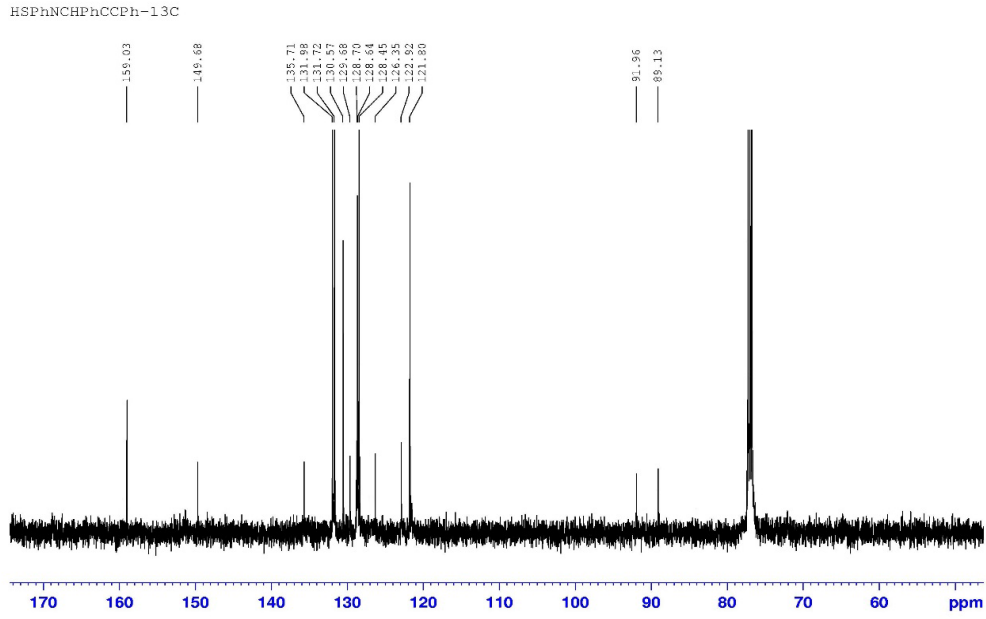
Şekil 3.1'de 2. basamakta hazırlanan 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenetiyo (6) molekülünün sentezi:

Bileşik 3 (1 eşdeğer) ve 4-aminotiyofenol (5) (1 eşdeğer), etanol (30mL) içinde azot atmosferinde çözüldü. Bu reaksiyon karışımı 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çökelen turuncu mikrokristaller vakum altında süzülerek %96 saflıkta Schiff bazı (6) elde etmek edildi (da Silva-Filho vd., 2008).

4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenetiyo (6) molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR sonuçları aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.4. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenetiyo (6) molekülünün ^1H NMR spektrumu.

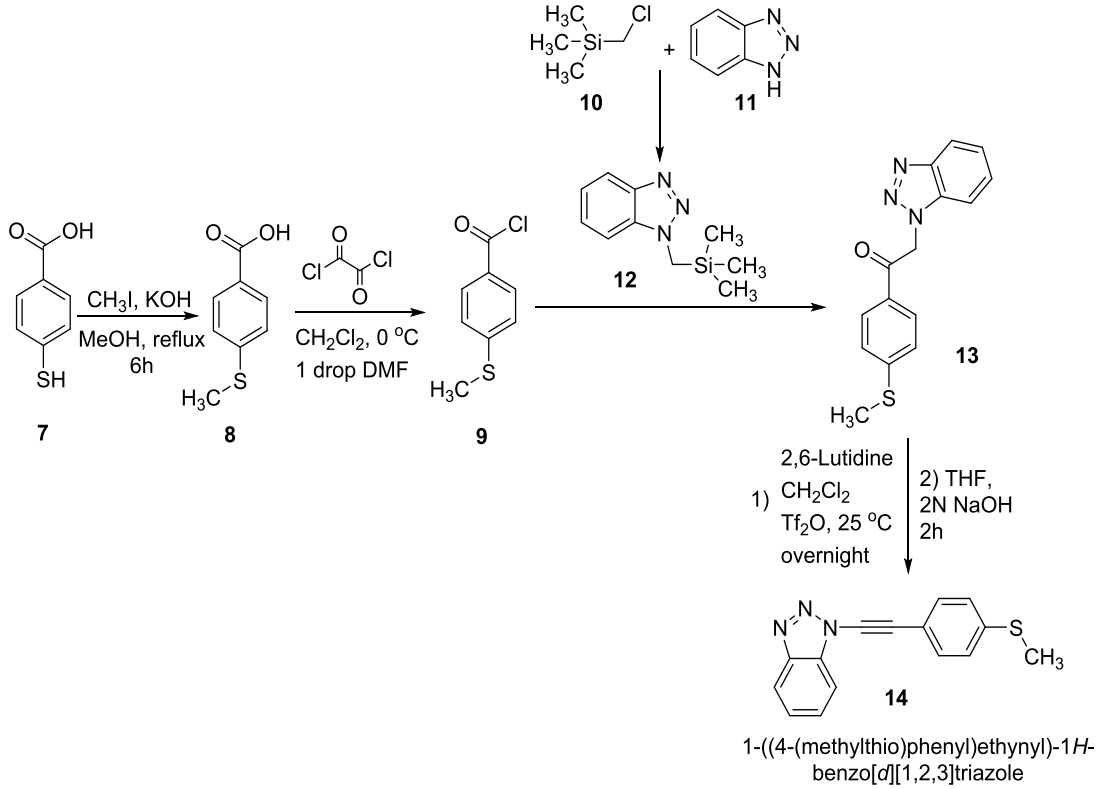


Şekil 3.5. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenetiyol (6) molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.

^1H -NMR verileri: 8.50 (s, 1H), 7.90 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 7.60 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 7.55-7.30 (m, 2H), 7.30-7.20 (m, 6H), 7.15 (d, J= 8.4 Hz, 1H) ppm.

^{13}C -NMR verileri: 89.1, 92.0, 121.8, 122.9, 126.3, 128.4, 128.6, 128.7, 129.7, 130.6, 131.7, 132.0, 135.7, 149.7, 159.0 ppm.

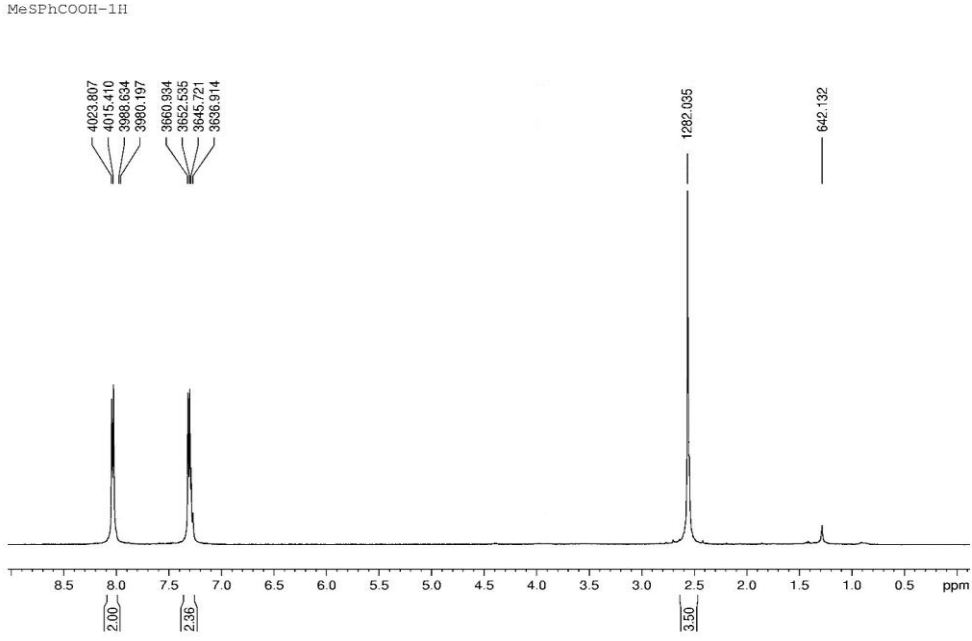
1-((4-(metiltiyo)fenil)etnil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) molekülünün dört basamaktan oluşan sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. 1-((4-(metiltiyo)fenil)etnil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) hazırlanması.

Şekil 3.6'da görülen ilk basamaktaki 4-(metiltiyo)benzoil klorür, (9) molekülünün sentez aşamaları şöyledir; 4-merkaptobenzoik asit (1 eşdeğer) metanol (50 mL) içinde çözüldükten sonra, çözeltinin içine katı KOH (2 eşdeğer) azot atmosferinde eklendi. 30 dakika sonra reaksiyon karışımının renginin siyaha döndüğü gözlemlendi. Metil iyodür (1 eşdeğer) damlatılarak eklendi. 6 saat boyunca reaksiyon karışımı geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süreçten sonra karışım filtre edildi ve süzüntü 2N HCl kullanılarak asitlendirildi. Vakum altında metanol uçuruldu. Ham ürün etilasetat-su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulup, süzüldü ve çözücü vakum altında buharlaştırılarak 4-(metiltiyo)benzoik asit (8) %94 verim ile elde edildi.

4-(metiltiy)benzoik asit (8) molekülünün ^1H NMR sonucu aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.7. 4-(metiltiy)benzoik asit (8) molekülünün ^1H NMR spektrumu.

^1H -NMR verileri: 8.10-7.90 (m, 2H), 7.40-7.20 (m, 2H), 2.55 (s, 3H) ppm.

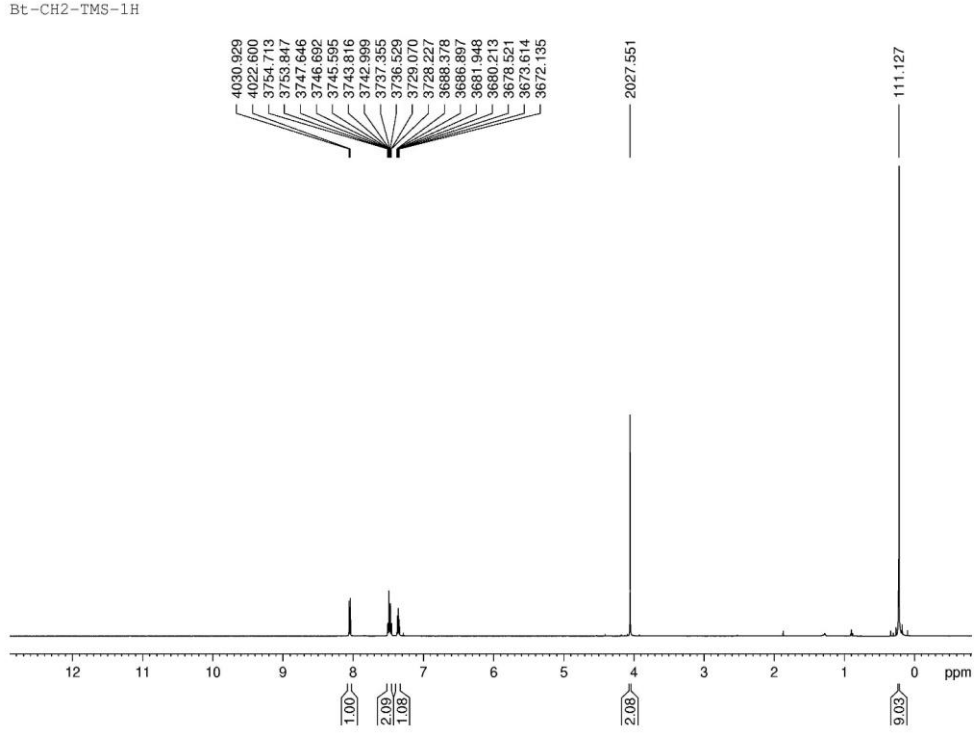
4-(metiltiy)benzoik asit (8) (1 eşdeğer), 1 damla DMF ve CH_2Cl_2 (50 mL) içerisinde çözüldü. Oksalil klorür (2.5 eşdeğer) buz banyosu içinde damla damla karışıma eklendi. 1 saat sonra uçucuların ve çözücülerin vakum altında buharlaştırılması ile 98% verim ile 4-(metiltiy)benzoil klorür (9) ürünü elde edildi. Daha ileri bir saflaştırma işlemi yapılmadan ürün direkt olarak diğer reaksiyonlarda kullanıldı.

2. basamakta 1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) molekülünün sentezlenmesi şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

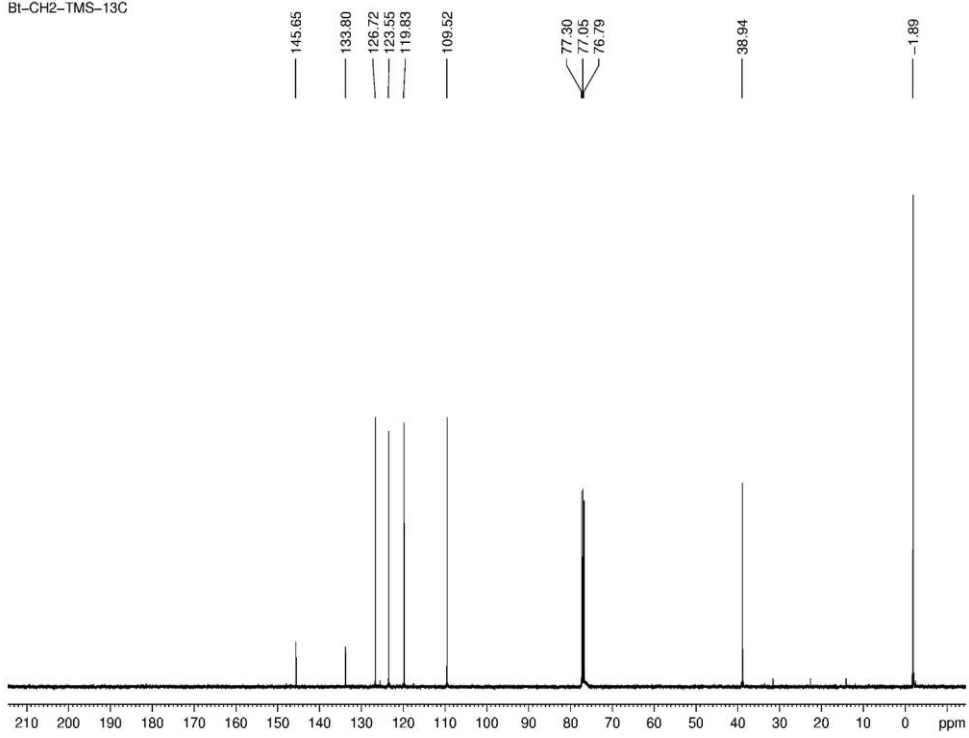
Benzotriazol (11) (1 eşdeğer) etanol (50 mL) içerisinde çözüldü. Sodyum etoksit (1 eşdeğer) azot atmosferi ortamında karışıma eklendi. 30 dakika sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve elde edilen katı, 50 °C vakumlu kurutma fırınında bir gece boyunca kurumaya bırakıldı. Ardından aynı katı, DMF (50 mL) ile çözüldü ve karışıma yavaşça klorometiltrimetilsilan (1 denklik) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Karışıma su eklenip eter (5x25 mL) ile ekstrakte edildikten sonra sodyum sülfat ile

kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasının ardından ham ürün heksandan kristalleştirilip %73 verim ile 1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) elde edildi (Katritzky vd., 2000).

1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) molekülüne ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR sonuçları aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.8. 1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) molekülünün ^1H NMR spektrumu.

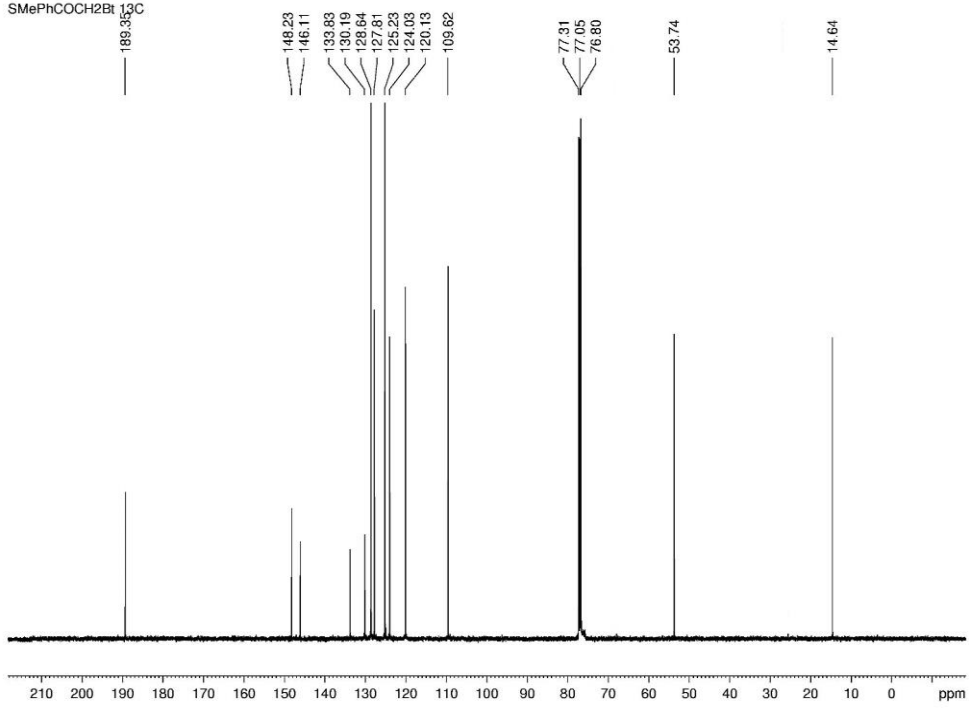


Şekil 3.9. 1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.

^1H -NMR verileri: 8.05 (d, $J= 8.3$ Hz, 1H), 7.52-7.45 (m, 2H), 7.38-7.34 (m, 1H), 4.05 (s, 2H), 0.25 (s, 9H) ppm.

^{13}C -NMR verileri: -1.9, 38.9, 109.5, 119.8, 123.5, 126.7, 133.8, 145.6 ppm.

3. basamakta hazırlanan 2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)-1-(4-(metiltiy)fenil)etan-1-on (13) molekülünün sentezlenmesinin aşamaları şöyledir; 1-(trimetilsililmetil)benzotriazol (12) (1 eşdeğer) ve 4-(metiltiy)benzoil klorür (9) (1 eşdeğer) THF içerisinde çözüldü. Karışım azot atmosferi altında 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücünün uçurulmasının ardından, ürün heksan-etilasetat içerisinde kristallendirilerek %96 verim ile 2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)-1-(4-(metiltiy)fenil)etan-1-on (13) elde edildi (Katritzky, 1990).



Şekil 3.11. 2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)-1-(4-(metiltiy)fenil)etan-1-on (13) molekülünün ¹³C NMR spektrumu.

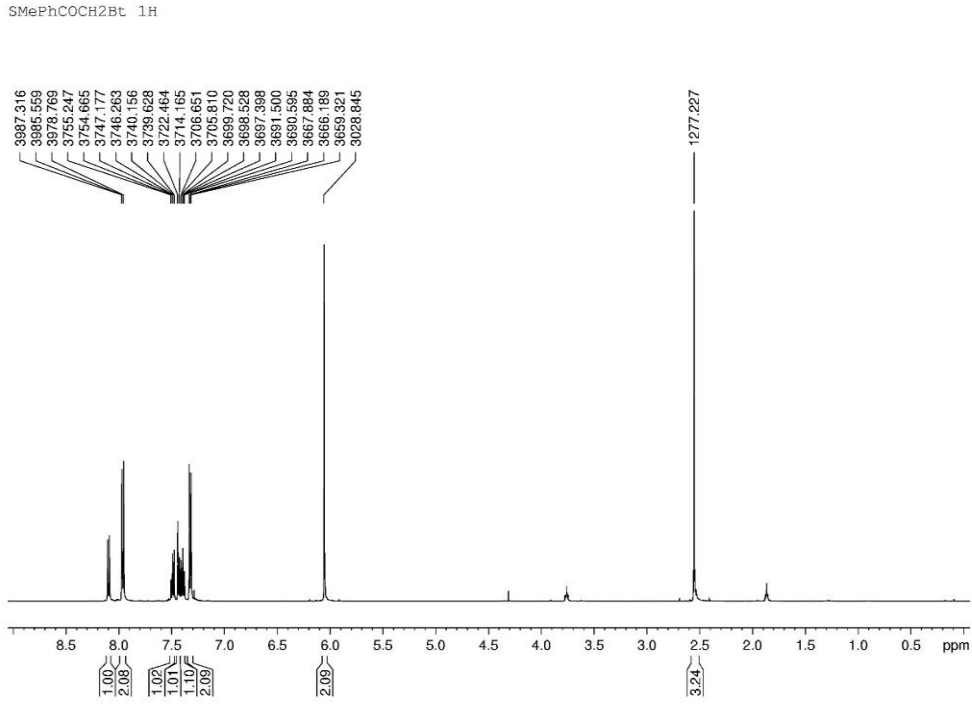
¹H-NMR verileri: 8.10 (d, J= 8.4 Hz, 1H), 7.96 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.48 (d, J= 6.1 Hz, 1H), 7.45-7.37 (m, 2H), 7.32 (d, J= 6.87 Hz, 2H), 6.05 (s, 2H), 2.55 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR verileri: 14.6, 53.7, 109.6, 120.1, 124.0, 125.2, 127.8, 128.6, 130.2, 133.8, 146.1, 148.2, 189.3 ppm.

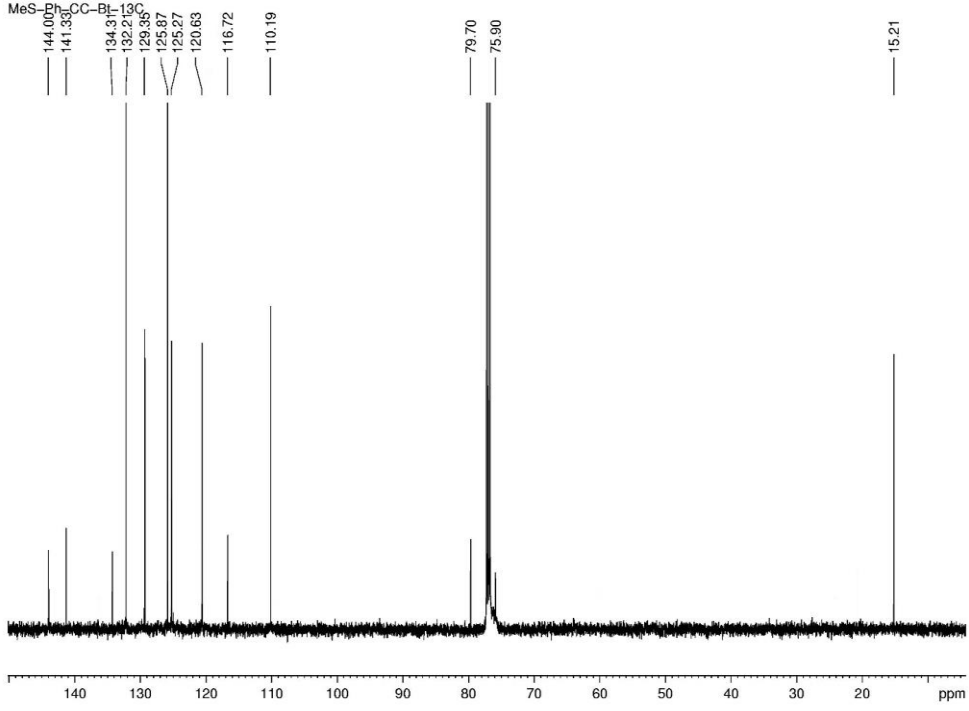
4. basamaktaki 1-((4-(metiltiy)fenil)etininil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) molekülünün sentezlenmesi şu şekildedir; triflorisülfonik anhidrit (1.4 eşdeğer) kuru CH₂Cl₂ (50 mL) içerisinde 0 °C'deki 2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)-1-(4-(metiltiy)fenil)etan-1-on (13) (1 eşdeğer) ve 2,6-lutidin'in (2 eşdeğer) çözeltisine damlatılarak eklendi. Karışım 10 dakika boyunca bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süreçten sonra buz banyosundan alındı ve oda sıcaklığında gece boyunca karışmaya bırakıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham karışım THF (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra oda sıcaklığında 2 N NaOH (10 mL) ile 1 saat boyunca reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonunda etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve çözücü vakum altında buharlaştırılarak elde edilen reaksiyon karışımı etil asetat-heksan yardımıyla kolon kromatografisinde saflaştırılarak %80

verim ile 1-((4-(metiltiy)fenil)etininl)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) elde edildi (Katritzky vd., 2002).

1-((4-(metiltiy)fenil)etininl)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) molekülüne ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.12. 1-((4-(metiltiy)fenil)etininl)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol, 14, molekülünün ^1H NMR spektrumu.

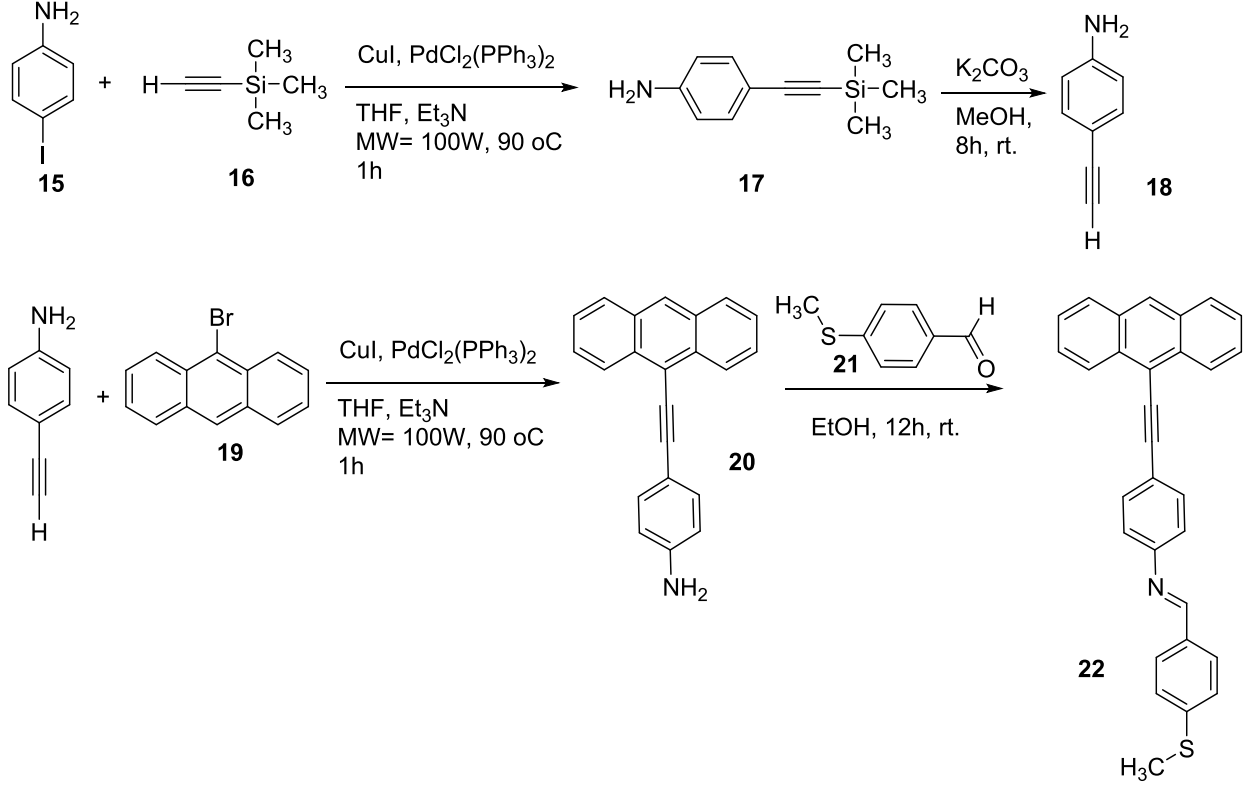


Şekil 3.13. 1-((4-(metiltiyofenil)etynil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol (14) molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.

^1H -NMR verileri: 8.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.66 (dt, $J = 0.7$; 7.2 Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.50 (dt, $J = 0.7$; 7.2 Hz, 1H), 7.30 (dd, $J = 1.8$; 6.9 Hz, 2H), 2.51 (s, 3H) ppm.

^{13}C NMR verileri: 15.2, 75.9, 79.7, 110.2, 116.7, 120.6, 125.3, 125.9, 129.3, 132.2, 134.3, 141.3, 144.0 ppm.

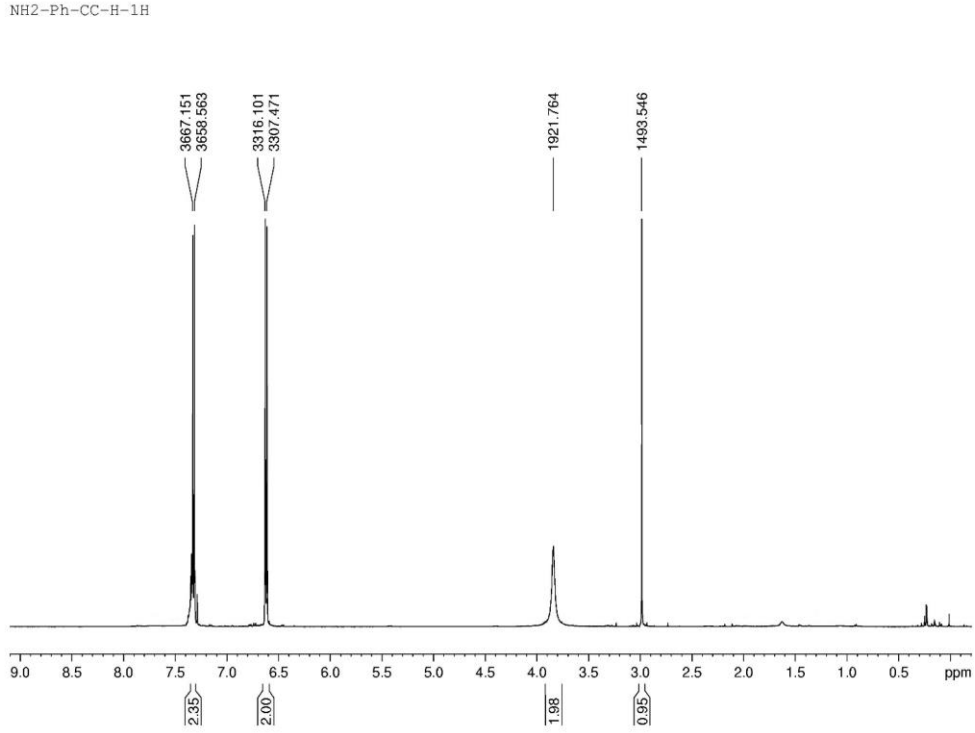
N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiy)fenil)metanimin (22) molekülünün üç basamaktan oluşan sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.14'teki gibidir.



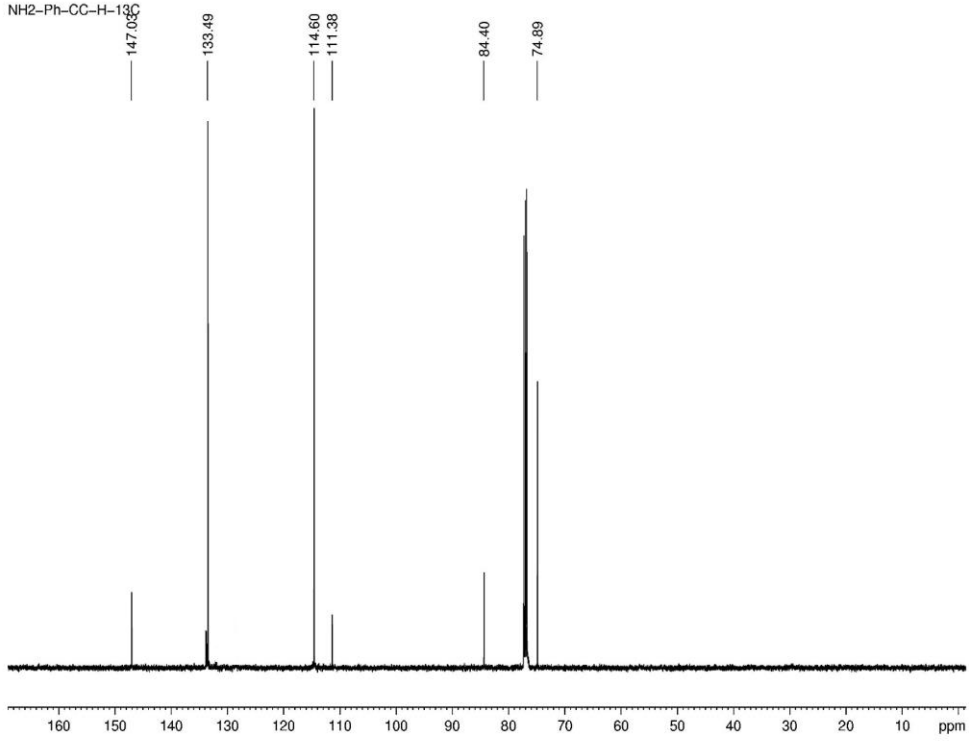
Şekil 3.14. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiy)fenil)metanimin (22) hazırlanması.

Şekil 3.14'te 1. basamakta görülen 4-etinilanilin (18) molekülünün sentezlenmesi şu şekilde gerçekleşmektedir; 4-iyodoanilin (15) (1 eşdeğer) azot atmosferi altında THF (15 mL) içerisinde çözüldü. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.04 eşdeğer) ve CuI (0.04 eşdeğer), Et_3N (15 mL) ile birlikte karışıma eklendi. 10 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra etiniltrimetilsilan (1.2 eşdeğer) eklendi. Karışımın hazırlandığı tüp CEM mikrodalga cihazında 1 saat boyunca 200 MW'lık güç altında 75 °C'de bekletildi. Karışım süzülüp, çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetat-heksan (1:10) yardımıyla silika jel üzerinde kromatografiye tabii tutulup trimetil((4-(metiltiy)fenil)etinil)silan (17) %98 verim ile turuncu mikrokristaller halinde elde edildi. Bileşik 17 (1 eşdeğer) ve potasyum karbonat (0.1 eşdeğer) metanol içerisinde çözüldü. Karışım azot atmosferinde 3 saat boyunca karıştırıldı. Ürün süzüldü, süzüntü vakum altında uçurulup %95 verim ile 4-etinilanilin (18) elde edildi (Flatt vd., 2004).

4-etinilanilin (18) molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR sonuçları aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.15. 4-etinilanilin (18) molekülünün ^1H NMR spektrumu.



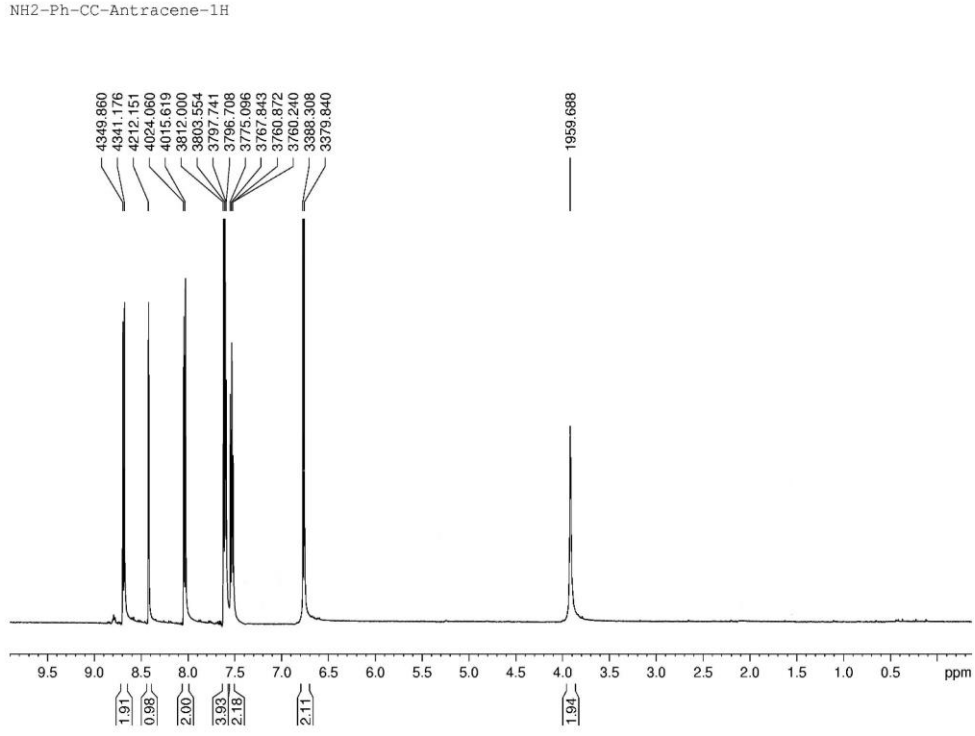
Şekil 3.16. 4-etinilanilin (18) ¹³C NMR spektrumu.

¹H-NMR verileri: 7.30 (d, J= 8.6 Hz, 2H), 6.60 (d, J= 8.6 Hz, 2H), 3.85 (s, broad, 2H), 3.00 (s, 1H) ppm.

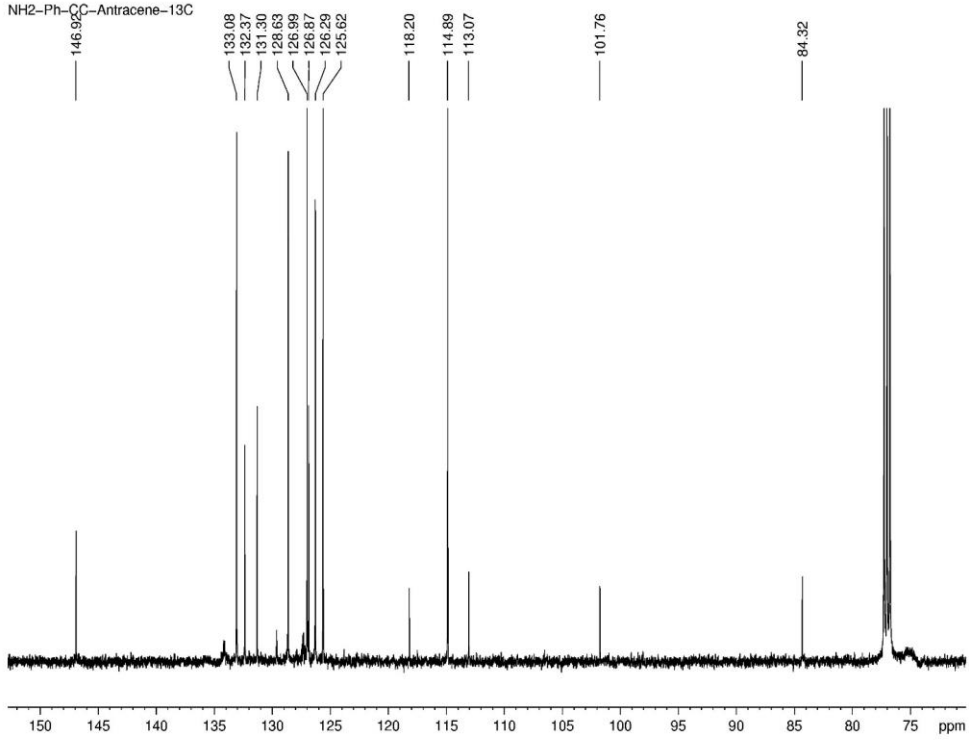
¹³C-NMR verileri: 74.9, 84.4, 111.4, 114.6, 133.5, 147.0 ppm.

2. basamakta bulunan 4-(antrasen-9-iletinil)anilin (20) molekülünün hazırlanma aşamaları şöyledir; Yukarıda anlatılan 4-etinilanilin (18) hazırlanmasında uygulanan yöntemin aynısı uygulanarak, mikrodalga ışınması altında 4-etinilanilin (18) ve 9-bromoantrasen arasındaki reaksiyondan %97 verim ile 4-(antrasen-9-iletinil)anilin (20) elde edildi.

4-(antrasen-9-iletinil)anilin (20) molekülünün ^1H NMR ve ^{13}C NMR sonuçları aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.17. 4-(antrasen-9-iletinil)anilin (20) ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.18. 4-(antracen-9-iletinil)anilin (20) ¹³C NMR spektrumu.

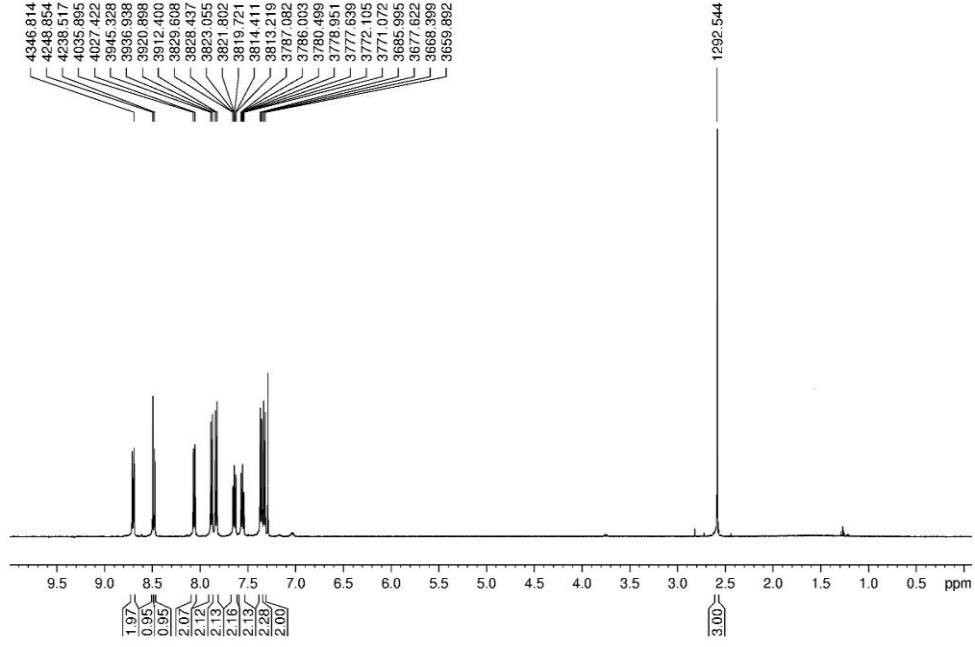
¹H-NMR verileri: 8.68 (d, J= 8.7 Hz, 2H), 8.42 (s, 1H), 8.03 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.63-7.57 (m, 4H), 7.53 (t, J= 7.3Hz, 2H), 6.76 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 3.92 (s, broad, 2H) ppm.

¹³C-NMR verileri: 84.3, 101.8, 113.1, 114.9, 118.2, 125.6, 126.3, 126.9, 127.0, 128.6, 131.3, 132.4, 133.1, 146.9 ppm.

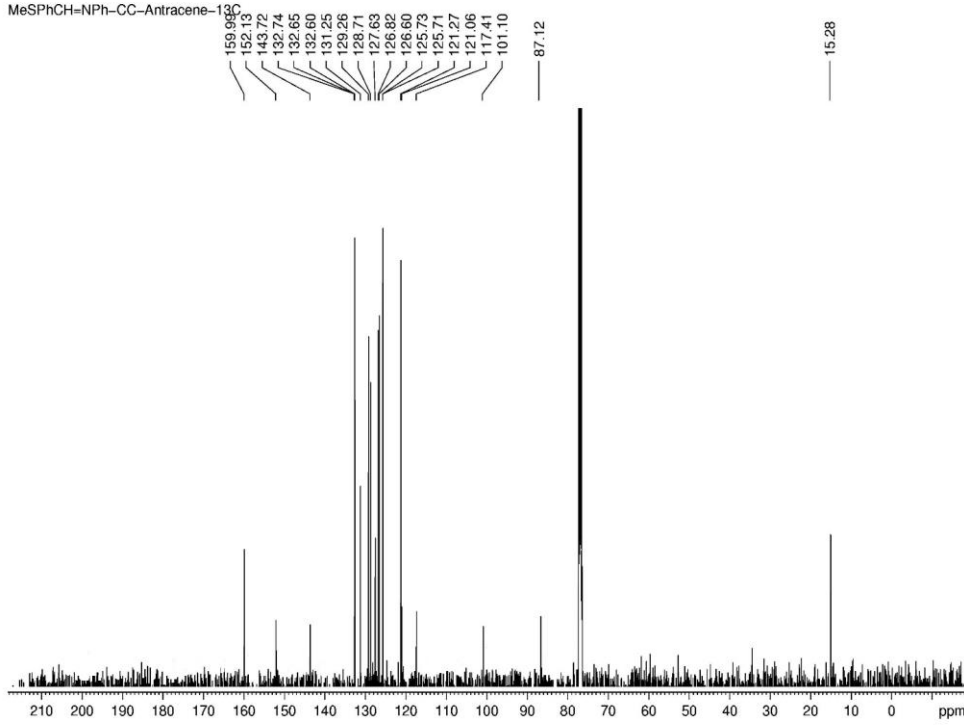
3. basamaktaki N-(4-(antracen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiyofenil)metanimin (22) molekülünün sentez aşamaları şöyledir; 4-(antracen-9-iletinil)anilin (20) (1 eşdeğer) ve 4-(metiltiyofenil)benzaldehit (1 eşdeğer) azot atmosferinde etanol (25 mL) içerisinde çözüldü. Reaksiyon 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken ürün süzülerek % 82 verim ile N-(4-(antracen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiyofenil)metanimin (22) elde edildi.

N-(4-(antracen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiyofenil)metanimin (22) molekülünün ¹H NMR ve ¹³C NMR sonuçları aşağıdaki gibidir;

MeSPhCH=NPh-CC-Antracene-1H



Şekil 3.19. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiyofenil)metanimin (22) ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.20. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiy)fenil)metanimin (22) ¹³C NMR spektrumu.

¹H-NMR verileri: 8.70 (dd, J= 0.7; 8.7 Hz, 2H), 8.50 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.06 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.88 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.83 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.68-7.61 (m, 2H), 7.58-7.53 (m, 2H), 7.36 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.32 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 2.59 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR verileri: 15.3, 87.1, 101.1, 117.4, 121.1, 121.3, 125.71, 125.73, 126.6, 126.8, 127.6, 128.7, 129.3, 131.2, 132.6, 132.65, 132.7, 143.7, 152.1, 160.0 ppm.

3.3.2 Moleküllerin Öz-Düzenli Tek Katmanlarının Oluşturulması ve Karakterizasyonu

Tek katman yapılar önceden KOH/H₂O₂/2-propanol (15/15/1) banyosu ile temizlenen cam şişeler içinde 2-3 mL hacimli CH₂Cl₂ ya da CHCl₃ ile hazırlanan 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino), N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4-(metiltiy)fenil)metanimin ve 1-((4-(metiltiy)fenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol çözeltilerinde (0.1 mM – 1 mM) Au(111) yüzeyin inkübe edilmesi ile gerçekleştirildi. Cam şişelerin ağzı kapatılıp karanlık ortamda 16-72 saat arası muhafaza edildi. Örnekler çözeltiden çıkarılıp çözücüsü ile yıkandı ve azot gazı

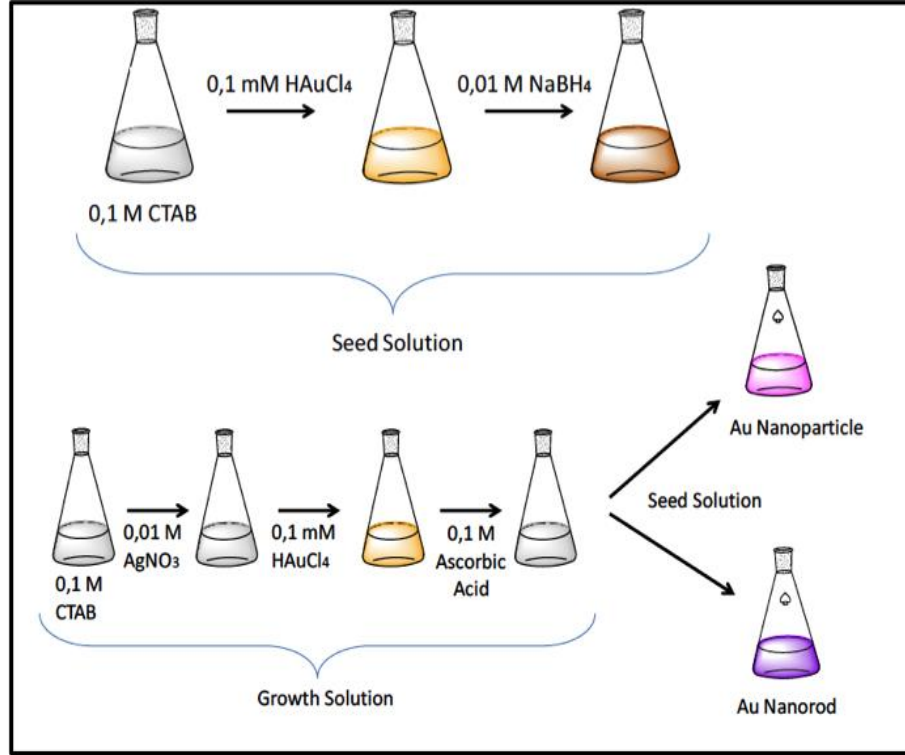
ile kurutuldu.

Öz-düzenli tek katmanların karakterizasyonu sırasında STM/STS, temas açısı ölçer, XPS ve elipsometre gibi cihazlar kullanıldı.

3.3.3 Altın Nanoçubuk Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Altın nanoçubuklar (GNR), çekirdek çözeltisinin sentezlenmesi ve bu basamağı takiben büyütme çözeltisinin sentezlenmesini içeren iki aşamalı bir işlem olan kolloidal çekirdek aracılı yöntem ile üretildiler. Yüksek konsantrasyonlarda ve çeşitli boyutlarda (30-100 nm boyunda ve 10-25 nm çapında) altın nanoçubukların hazırlanması için dört farklı yöntem araştırıldı. Bu yöntemler aşağıda ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

- Smith ve Korgel (2008) yöntemi ile altın nanoçubukların sentezi kısaca şöyledir: İlk olarak çekirdek çözeltisini sentezlemek için soğuk NaBH_4 (0.01 M, 600 μl), CTAB (0.10 M, 9.75 mL) ve HAuCl_4 (0.01 M, 250 μl) içeren çözeltiye eklendi. NaBH_4 çözeltisi Au^{+3} 'den Au^{+1} 'e indirgenme reaksiyonunun yavaş bir şekilde gerçekleşmesi için soğuk olarak reaksiyon ortamına verildi. Karışım 2 dakika boyunca karıştırıldı. Çekirdek çözeltisi hazırlandıktan sonra büyütme çözeltisinin sentezi için sırasıyla AgNO_3 (0.01 M, 50-125 μl), HAuCl_4 (0.01 M, 500 μl), askorbik asit (0.1 M, 55 μl) ve CTAB (0.10 M, 9.50 ml) çözeltiye eklendi. Son olarak, 12 μl altın çekirdek çözeltisi karışımın içine eklendi. Altın nanoçubukların sentezlenmesine ilişkin basamaklar Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Altın nanoçubuklar, istenilen oranlara gelmeleri için bir gece 24°C 'de büyümeye bırakıldı. Çözeltinin gümüş nitrat konsantrasyonu istenilen özelliklere uygun altın nanoçubuklar üretmek için farklı oranlarda kullanıldı. 24 saatlik inkübasyondan sonra altın nanoçubukların UV-Vis spektroskopi ölçümleri yapıldı.



Şekil 3.21. Altın nanoçubukların sentezleme basamaklarının şematik gösterimi.

- Tran (2010) yöntemi ile altın nanoçubukların sentezi kısaca şöyle gerçekleştirildi: Öncelikle çekirdek çözeltisini hazırlamak için, CTAB (0.25 M, 9.75 mL) ve HAuCl₄ (0.01 M, 0.25 mL) karışımı soğuk NaBH₄ (0.01 M, 600 µl) çözeltisine eklenip 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Büyütme çözeltisinin hazırlanması için 0.67 oranında CTAB/BDAC (0.25 M) çözeltisine, 0.01 M HAuCl₄, 0.01 M AgNO₃ ve 0.01 M askorbik asit sırasıyla eklendi. Son olarak, 12 µl çekirdek çözeltisi karışıma eklendi. Sentezlenen altın nanoçubukların UV-Vis ölçümleri t=0-38 saat arasında alındı.
- Green vd. (2011) yöntemi ile altın nanoçubukların sentezi kısaca şöyle gerçekleştirilmiştir: Çekirdek çözeltisinin hazırlanması için HAuCl₄ (1 mM, 2.5 mL) ve CTAB (5 mL, 200mM) karışımına, soğuk NaBH₄ (10 mM, 0.6 mL) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldı. Büyütme çözeltisi ise 17-20 ml HAuCl₄, 17-20 ml CTAB, 80-120 µl 32 mM AgNO₃, 280-360 µl 78.8 mM askorbik asit ve 60-100 µl çekirdek çözeltisi eklenerek hazırlandı. Çözelti oda sıcaklığında bir gece inkübasyona bırakıldı. 24 saat sonra, UV-Vis spektroskopi ölçümleri alındı. Altın nanoçubukların sentezinde rol oynayan kimyasal maddelerin sentez aşamasındaki miktarları değiştirilerek farklı en-boylardaki altın nanoçubuklar elde edildi.

- Sau ve Murphy (2004) yöntemi ile altın nanoçubukların sentezi ise kısaca şöyle gerçekleştirilmiştir: Çekirdek çözeltisini hazırlamak için, soğuk NaBH_4 (0.01 M, 600 μl), CTAB (0.10 M, 7.5 mL) ve HAuCl_4 (0.01 M, 250 μl) çözeltisine eklendi. Karışım 2 dakika karıştırıldı ve 2 saat oda sıcaklığında bekletildi. Büyütme çözeltisi, CTAB (0.10 M, 4.75 ml), HAuCl_4 (0.01 M, 200 μl), AgNO_3 (0.01 M, 30-75 μl) ve askorbik asit (0.1 M, 32 μl) eklenerek hazırlandı. Son olarak, 10-30 μl aralığında çekirdek çözeltisi karışıma eklenerek bir gece 24°C 'de inkübasyona bırakıldı. Farklı özellikte altın nanoçubukların elde edilmesi amacıyla AgNO_3 ve çekirdek çözeltisinin konsantrasyonları değiştirilmiştir.

3.3.4 Altın Nanoçubukların Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Altın nanoçubukların polietilen glikol (PEG) ile fonksiyonelleştirme işleminde 3 farklı yöntem incelendi. Bu yöntemler aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

- **Liao ve Hafner (2005) yöntemi ile altın nanoçubukların PEGleme işleminde;** altın nanoçubuklar PEG ile işlevselleştirilmeden önce saflaştırma işlemi için santrifüj işleminden yararlandı. Santrifüj işlemi 12500 rpm de 10 dakika 3 kez tekrarlandı ve altın nanoçubuk pelletleri 1 ml distile su eklenerek CTAB konsantrasyonu düşürüldü. Santrifüj basamağından sonra, 100 μL 2 mM K_2CO_3 ve 10 μL 1 mM mPEG-SH altın nanoçubuk çözeltisine eklendi. Elde edilen karışım 1 gece boyunca oda sıcaklığında inkübasyona bırakıldı. Karışım içerisinde bulunan fazla CTAB ve mPEG-SH santrifüj ile uzaklaştırıldı, ve pelletler distile su içinde yeniden çözüldü.
- **Liopo vd. (2012)'nin yöntemi ile altın nanoçubukların PEGleme işleminde;** PEG moleküllerinin altın nanoçubuklara kovalent bağ ile bağlanmasından önce, altın nanoçubuklara reaksiyon sırasında oluşan istenmeyen levha ve yıldız gibi yan ürünlerden ayırmak için santrifüj işlemi yapıldı. Daha sonra, pellet üzerine 1 ml distile su, 125 μl 2 mM K_2CO_3 ve 125 μl 0.1 mM mPEG-SH çözeltisi eklendi. Karışım bir gece oda şartlarında inkübasyona bırakıldı. Karışım içerisinde bulunan fazla mPEG-SH uzaklaştırılması için karışıma 3 gün diyaliz işlemi uygulandı.
- **Niidome vd. (2006) nin yöntemi ile altın nanoçubukların PEG'leme işleminde ise;** Altın nanoçubuk çözeltisi santrifüj edildikten sonra, distile su eklendi. 1 ml altın nanoçubuk çözeltisine 200 μl 5 mM mPEG-SH ilave edildi. Karışım 30 dakika oda

sıcaklığında karıştırıldı ve 24 saat inkübasyona bırakıldı. Son olarak, 3 gün boyunca diyaliz işlemi uygulandı.

3.3.5 Altın Nanoçubukların Kinesin Motor Proteini ile İşlevselleştirilmesi

Altın nanoçubukların kinesin motor proteini ile işlevselleştirilmesi iki yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Altın nanoçubuklar Green yöntemi kullanılarak sentezlendi. Fazla CTAB moleküllerini ortamdan uzaklaştırmak için 1.5 mL altın nanoçubuk çözeltisi 20 dakika boyunca 13500 rpm ile santrifüj edildi. Renksiz üst faz atıldı. Katı kalıntı 1.5 mL saf su ile dağıtıldı. Altın nanoçubukları kinesin molekülleri ile işlevselleştirmeden önce, altın nanoçubuk süspansiyonu liyofilize edildi.

Kinesin motor protein bağlı altın nanoçubuklar elde etmek için ilk yöntemde BRB80 tampon çözeltisi (80 mM PIPES, 1mM EGTA, 1 mM $MgCl_2$) hazırlandı. Toz halindeki altın nanoçubuklar BRB80 tampon çözeltisi içinde dağıtıldı. Tampon çözelti içerisinde bulunan altın nanoçubukların yüzeyini pasifleştirmek için 1 mg/ml kazein ile 10 dakika inkübe edildi. Motor proteini konsantrasyonu 5 mg/ml olacak şekilde saf su ile çözüldü ve 1 μ l'lik hacimler 5 ayrı tüpe paylaştırıldı. Bir tüp protein 99 μ l saf su ile seyreltildi. Liyofilize işlemi uygulanmış ATP, 100 mM olacak şekilde 1 mL soğuk saf su ile çözüldü ve 100 μ l'lik hacimler, 10 tüpe paylaştırıldı. 1.32 μ l kinesin çözeltisi 90.9 mM ATP ile karıştırıldı. 10 dakika sonra, kazein ile etkileştirilmiş altın nanoçubuklar, 10 μ M ATP içindeki 0.8 nM kinesin motor protein ile 30 dakika boyunca buzun içinde inkübe edildi. Son olarak, kinesin bağlı altın nanoçubuklar UV-Vis spektroskopisi, AFM ve konfokal mikroskobu ile karakterize edildi (Jia vd., 2004).

Diğer yöntemde ise; saflaştırılan altın nanoçubuklar kinesin molekülleri ile işlevselleştirmeden önce, altın nanoçubuklar fonksiyonelleştirildi. Altın nanoçubukları fonksiyonelleştirmek için ilk olarak yüksek konsantrasyonlu altın nanoçubuk pelleti 200 μ l fosfat tampon çözeltisinde (pH 7.0) çözüldü. Daha sonra TCEP (0.25 M, 200 μ l) ve glutatyon (12.5 mM, 200 μ l) ayrı bir yerde karıştırıldı. Bu karışım altın nanoçubuklar üzerine eklenerek reaksiyon başlatıldı ve bir gece bekletildi. Reaksiyon sonucu oluşan çözeltideki fazla fosfat tampon çözeltisini uzaklaştırmak için evaporatör cihazında bir saat boyunca döndürüldü. Karışım daha sonra 8 nM kinesin motor protein ile 30 dakika boyunca buzun içinde inkübe edildi.

Altın nanoçubukların ve fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların karakterizasyonu AFM, SEM, UV-Vis Spektroskopisi, ICP-MS, Zeta Potansiyeli ve SERS ile yapıldı.

3.3.6 Tübülin Polimerizasyonu

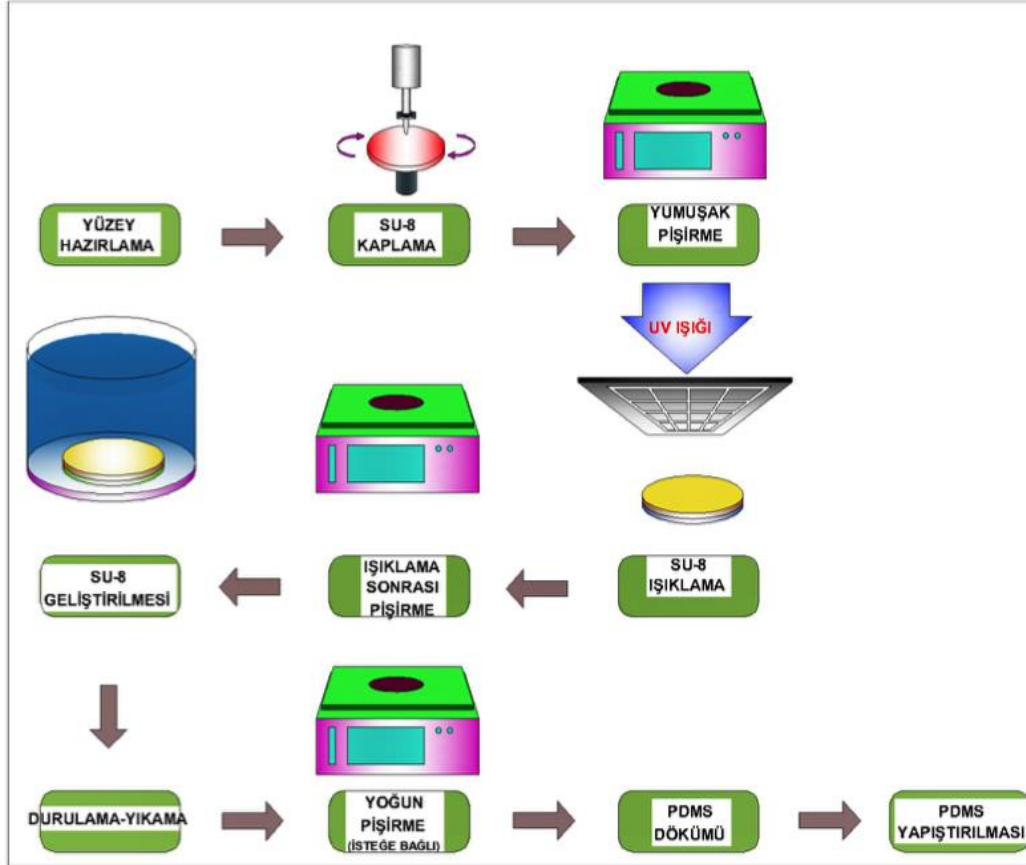
Tübülin polimerizasyon protokolu literatür dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir (Hyman, 1991; Hyman vd., 1993). Polimerizasyon işlemi 3 basamakta gerçekleşmektedir. İlk olarak seyreltik floresans özellikli mikrotübül elde etmek için tübülün konsantrasyonu azaltılır. Daha sonra tübülün polimerizasyonu ile mikrotübüllerin oluşumu sağlanır. Son basamak olarak mikrotübüllerin taksol ile stabilizasyonu sağlanmıştır.

Tübülin polimerizasyon işlemine başlanmadan önce malzemeler sulandırıldı. Genel Tübülin Tamponu (80 mM PIPES, 2 mM MgCl₂, 0.5 mM EGTA), 1X tampon için 10 mL saf su ile tekrardan hazırlandı. Her tüp paklitaksel 100 µl suyu uzaklaştırılmış DMSO ile 2 mM stok çözeltisi elde etmek için tekrardan hazırlandı. Liyofilize edilmiş ATP 1 mL soğuk saf su ile 100 mM olacak şekilde çözüldü.

Deney prosedüründe yer alan üç basamak aşağıda detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Deney basamaklarındaki ilk basamak in vitro olarak tübülünlerin polimerizasyon işlemidir. Polimerizasyon işlemi için ilk olarak bir adet rodamin ile işaretlenmiş olan tübülün buz içine yerleştirildi. Elde edilen işaretli tübülün 4 µl soğuk G-PEM (Genel Tübülin Tamponu, GTP) ile çözülerek 5 mg/ml konsantrasyonda çözelti elde edildi. Daha sonra, 1 µl soğuk GTP eklenmiş Mikrotübül Gliserol Tamponu (80 mM PIPES, 2 mM MgCl₂, 0.5 mM EGTA, 60% gliserol) %12'lik gliserol çözeltisi elde etmek için eklendi. Deney prosedürünün ikinci basamağında floresans tübülün işaretsiz tübülün ile seyreltildi. Floresans tübülünlerin işaretsiz tübülün ile seyreltilmesi işleminde bir şişe işaretsiz tübülün 45 µl soğuk G-PEM ile çözülüp ve buz içine yerleştirildi. Elde edilen karışım üzerine 5 µl soğuk GTP eklenmiş Mikrotübül Gliserol Tamponu eklenip karıştırıldı. Daha sonra 5:1 oranında olmak kaydıyla işaretsiz ve floresans işaretli tübülün çözeltisi karıştırıldı. Deney prosedüründeki son basamak mikrotübüllerin polimerizasyonudur. Polimerizasyon işlemi için ilk olarak buz içerisinde alınan tübülünler 35°C'de 20-30 dakika inkübe edilerek polimerleştirildiler. Polimerizasyon işlemi sırasında, 500 µl genel tübülün tamponu 35°C'de 15 dakika bekletildi ve 2 mM taksol oda sıcaklığında çözdürüldü. 15 dakika sonra 35°C bulunan genel tübülün tamponu içerisine 5 µl taksol eklendi ve oda sıcaklığında bekletildi. Polimerleşmiş olan mikrotübüller 35°C'den alınarak yavaşça hazırlanan 100 µl taksol/mikrotübül tampon çözeltisi ile karıştırıldı. Bu işlem ile hem mikrotübüllerin oda sıcaklığında stabilizasyonu sağlandı hem de seyrelmesi sağlandı.

3.3.7 Mikrokanalların Oluşturulması

Mikroakışkan cihazlar kinesin molekülleri ile eşlenmiş altın nanoçubukların hareketini analiz etmek amacı ile üretilmiştir. Cam alttaşılarıdaki kanalların deneysel aşamaları iki bölüme ayrılmıştır; fotolitografi ve PDMS kalıplama. Bunun için, temiz odada UV litografisi yapılırken, PDMS kalıplaması laboratuvar ortamında normal şartlar altında yapılmıştır.



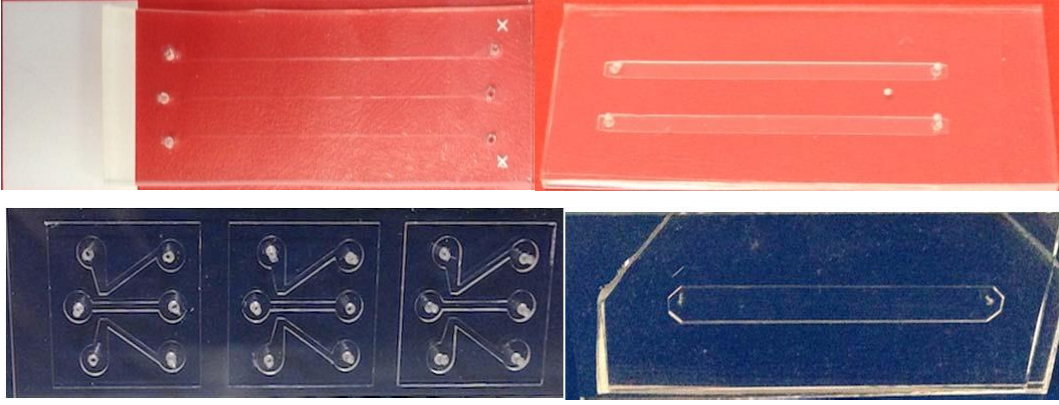
Şekil 3.22. SU-8 fotodirençinin fotolitografisi.

Fotolitografi sürecinde uygulanan basamaklar şunlardır; fotodirenç (SU-8) kaplama, yumuşak pişirme, SU-8 ışıklama, ışıklama sonrası pişirme ve SU-8 geliştirme (Şekil 3.22). Mikrokanal üretimi yapmak için kullanılan SU-8 foto direnci istenilen kalınlıkta ve uygun viskozitede seçildi. Silikon yüzeyi ısıtmak için ısıtıcı 65°C'ye getirildi. Temiz silikon yüzey ısıtıcı üzerine kondu ve yaklaşık 4 ml SU-8 2075, ısıtıcı üzerinde 5 dakika bekletilmiş olan silikon yüzey üzerine damlatıldı. SU-8 ile kaplı silikon yüzey 1000 ya da 3000 rpm ile 30-65 saniye kadar döndürüldü. Daha sonra, örnek ilk önce 65°C'de 10 – 20 dakika kadar pişirildikten sonra 95°C'de 30 – 180 dakika kadar pişirildi. Bu işlemlerden geçirilen yüzey, gün boyunca kapalı ısıtıcı üzerinde soğumaya bırakıldı. Ertesi gün, ısıtıcı yüzeyi 95°C'ye çıkartılıp SU-8 kaplı

yüzey üzerinde kırışıkların olup olmadığına bakıldı. Yüzey, asetat foto maskesi ile direkt olarak temasta duran ve baskı tarafı SU-8'e dönük olan yüzey maske ayarlayıcıya yerleştirildi. Yüzey 20 – 40 saniye kadar 500 watt ile UV ışığa maruz kaldı. Bu işlemde sonra, yüzey 5 dakika bekletilip ışıklandırma sonrası pişirme işlemi için 3 dakika kadar 65°C'de ve 9 dakika boyunca da 95°C'de olmak üzere ısıtıcıda kaldı. Pişirme sonrası geliştirme öncesi oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Geliştirme bölümünde ilk olarak SU-8 geliştirici ve SU-8 ile kaplı silikon yüzey petri kap içerisine alınarak 15 dakika boyunca çalkalandı ve örnek petri içerisinden alınarak bağlanmamış çapraz bağları uzaklaştırmak için izopropil alkol silikon yüzey üzerine damlatıldı ve çeşitli renklerde izopropil alkol gözlemlendi. Test sırasında izopropil alkolün rengi beyaz ise geliştirme aşaması renk gözlemlenmeyene kadar uygulandı. Silikon yüzey 10 dakika boyunca yeni hazırlanan SU-8 geliştirici ve izopropil alkol ile yıkandı ve azot gazı ile kurutuldu.

PDMS (Sylgard 184 silikon baz ve kür malzemesi) 1:10 oranında karıştırıldı. PDMS karışımının gazı desikatör içinde kabarcıkları uzaklaştırmak için giderildi. Daha sonra karışım, tozdan korumak için alimünyum folyoya sarılmış olan SU-8 yüzeyine damlatıldı. SU-8 üzerindeki PDMS karışımı polimerizasyonun tamamlanması için 2 gün boyunca bekletildi. Polimerizasyondan sonra, PDMS kolaylıkla EtOH ile soyuldu ve çeşitli boylardaki silindirik parça alım vuruşları ile uygun bir şekilde boyutlandırılmış delikler açılarak çıkarıldı. PDMS temizliği sterilizasyon için önemli bir ön koşuldur. Bunun için ilk olarak toz partiküller bant ile uzaklaştırıldı ve daha sonra sırasıyla 5 kez ultra saf su ve EtOH ile yıkama, 10 dakika ultra saf su ile sonikasyon, 5 kez UPH₂O ile yıkama, 5 dakika EtOH ile sonikasyon ve son olarak 1 kez EtOH ile yıkama yapıldı ve azot gazı ile kurutuldu.

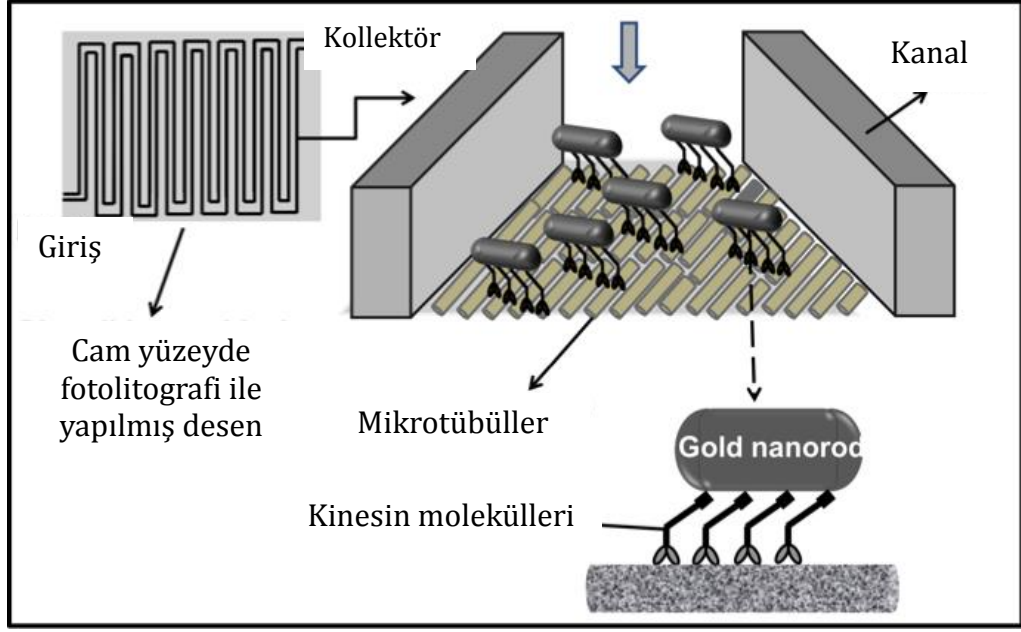
Mikrokanal üretimindeki son aşamada, PDMS ve temiz camın UV altında 5 dakika tutularak birbirlerine yapıştırılmıştır. Böylece, 10 µl hacmi olan ve uzunluğu 50mm, derinliği 100µm ve 200µm genişliği olan üç boyutlu mikro akışkan lineer cihazı elde edilmiştir. Herbir kanal kinesin molekülü için bir girişi ve kinesinlere uygun yönlerde rehberlik edecek ve düzgün hedefe ulaşmasını sağlayacak bir de çıkışa sahiptir. Ayrıca, farklı konsantrasyonlara sahip malzemelerin hedefe ulaşma zamanını ve hareket hızını gözlemlemek için yan yana üç kanal tasarlandı. Bunlara ek olarak, partikülün ivmelenmesi ve yavaşlaması da gözlemlenebilmektedir. Mikroakışkan cihaz tasarlarken basınç etkisi, partikül boyutunun etkisi, partikülün çapraz konumunun etkisi ve kesit alanının etkisini göz önüne alındı.



Şekil 3.23. Mikroakışkan aygıtların son hali.

3.3.8 Motor Protein ile İşlevselleştirilen Nanoçubukların Mikrokanallar Üzerinden Taşınımı

Motor protein ile fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların mikrokanallar üzerindeki hareketi Şekil 3.24'te şematik olarak gösterilmiştir. Motor proteinler ile fonksiyonelleştirilen altın nanoçubukların mikrotübüller üzerinden yürütülmesi işlemi cam yüzey üzerinde yapıldığı için kullanılan camların temiz olması gerekmektedir. Camlar ilk olarak asidik ve bazik pirana çözeltisi içerisinde temizlendiler ve sonra distile su ile yıkanıp azot gazı ile kurutuldular. Elde edilen temiz camları mikrotübüllerin yüzeye daha iyi absorbe olmaları için APTES çözeltisi ile modifiye edildiler. Modifiye camlar üzerine 25 μ l mikrotübüller eklenerek yüzeye tutunmaları için 5 dakika bekletildiler. Yüzeye tutunmayan fazla mikrotübülleri uzaklaştırmak için 25 μ l yıkama çözeltisi ile yıkama işlemi yapıldı. Daha sonra mikrotübüller üzerine 25 μ l altın nanoçubuklar ile modifiye edilen motor proteinler eklenerek mikroskop altında altın nanoçubuklarla modifiye edilmiş kinesinlerin mikrotübüller üzerinde hareketleri gözlemlendi.



Şekil 3.24. Mikrokanallar içerisindeki kinesin motor protein ile fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların taşınımının gösterimi.

3.3.9 Motor Protein ile İşlevselleştirilen Nanoçubukların Mikrokanallar Üzerinden Taşınımının Fotovoltaik Ölçümleri

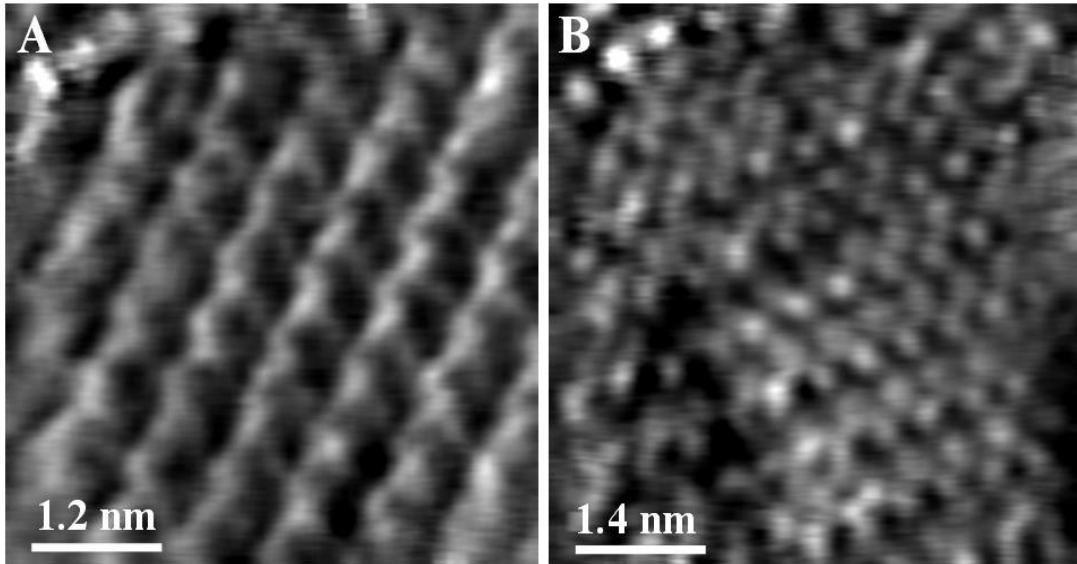
Mikrotübüllerin ve mikrotübüller üzerinde kinesin modifiyeli altın nanoçubukların elektrik alan içerisindeki hareketinin incelenmesi için fotovoltaik ölçüm yöntemi kullanıldı. Ölçüm düzeneğinde mevcut bulunan elektrotlar arasında 18mmX18mm kalınlığında lamel yerleştirilmiştir. Lamel yüzeyi yukarıda bahsedildiği gibi mikrotübüller ve kinesin modifiyeli altın nanoçubuklar ile etkileştirilmiştir. Sistem içerisine mikrotübüllerin tampon çözeltisi eklenmiştir. Elektrota gerilim uygulanarak, ışık kaynağı altında elektrotlar arasındaki gerilimin akıma dönüşümü incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Moleküllerin Öz-Düzenli Tek Katmanlarının Oluşturulması ve STM ile Karakterizasyonu

Burada tartışılan aromatik-tiyol moleküllerinin dizilim tabanı alkentiyollerinkinden farklıdır. Moleküllerin rotasyonunun serbestliğinden kaynaklı olarak güçlü S-Au(111) bağlanması baskın bir rol oynar ve alifatik zincirler arasında sadece zayıf Van der Waals (vdW) bağları bulunur. Diğer yandan, aromatik eşlenik kısımlar arasındaki kısmen güçlü moleküllerarası p-p etkileşimleri baş kısım/alt taş etkileşiminden daha önemli bir role sahiptir.

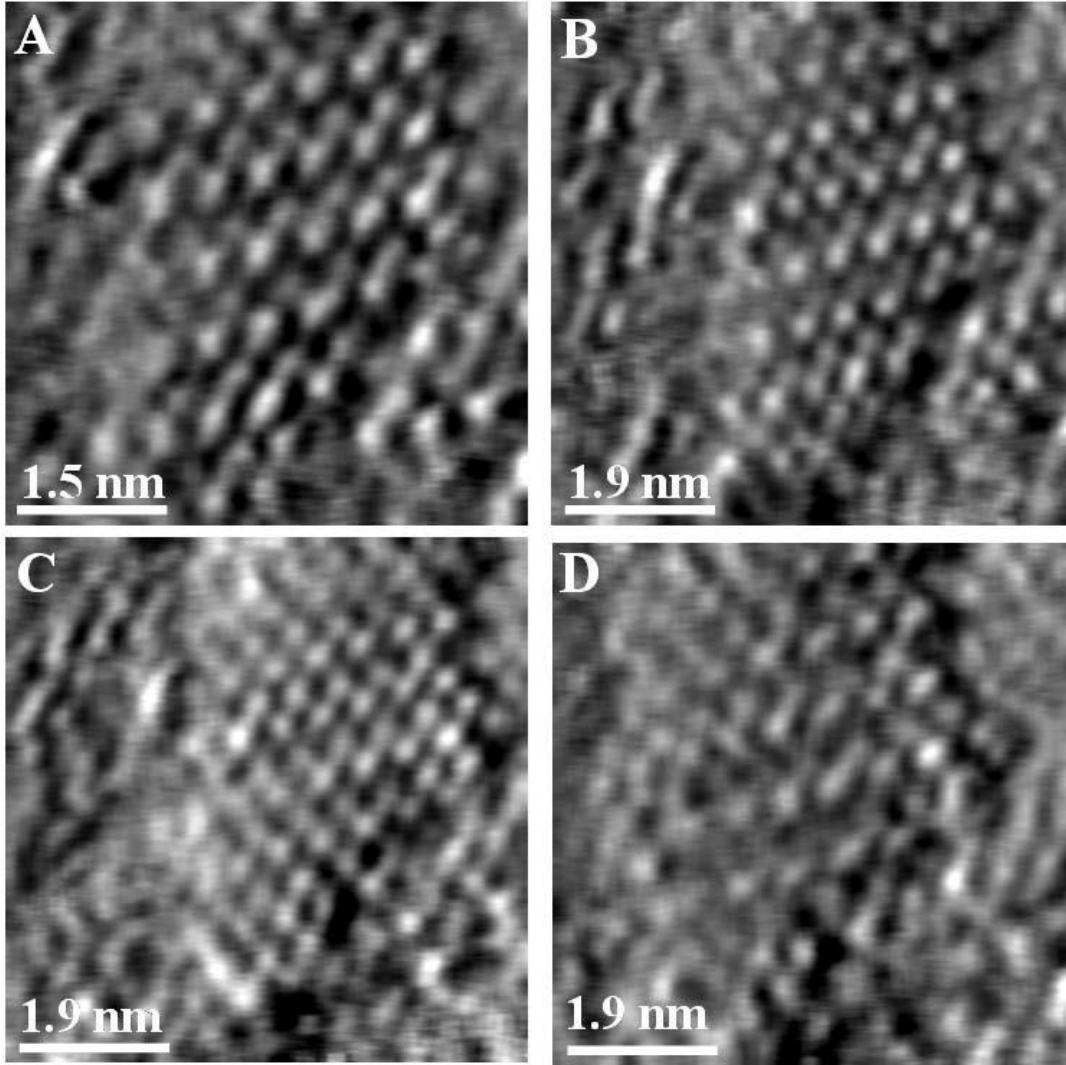
Düzenle oluşmuş aromatik-tiyol moleküllerinin iki boyutlu yapısını incelemek ve bu yapıların elektronik özelliklerinin geometrik dizilimlerindeki olası etkilerini görmek için, önemli ölçüde farklı moleküler yapıya sahip moleküller sentezlenmiştir. Altın altaş üzerindeki 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiylol molekülünü temsil eden STM görüntüsü Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu farklı dizilimler görüntülerde gözlemlenebilir.



Şekil 4.1. Altın (111) üzerinde 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiylol molekülünün STM görüntüleri.

Şekil 4.1A'da çizgi profil hesaplamalarından 8 Å mesafeye sahip paralel sıradaki öz-düzenli

moleküller gözükmemektedir. Bu molekülün morfolojisi Şekil 4.1A'da pek açık şekilde görülmeyebilir. Bunun nedeni STM tarama koşulları, gürültü seviyesi ve/veya moleküler yapıdan kaynaklı olabilir. Şekil 4.1B'deki görüntü ise aynı tarama değerleri ile 1 saat sonra alınmıştır ve organizasyon teorik hesaplandığında daha umut verici olmuştur. Öz-düzenlerin bir satırındaki aralık 1 nm olarak hesaplanmıştır.

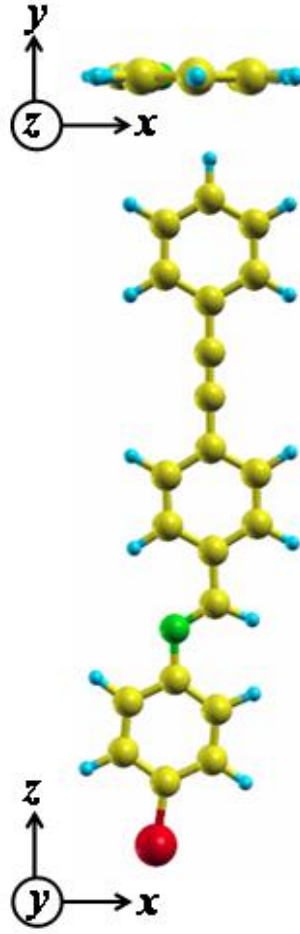


Şekil 4.2. (A-D) Tünelleme akımını arttırdığımızdaki 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiylol molekülünün rotasyonel mekanizmasının STM görüntüleri.

Harici uyarıcı tarafından gerçekleşen molekül rotasyonunu izlemek için akım doğrudan doğruya yükseltilmiştir. Şekil 4.2(A-D), STM tipinden gelen yüksek akım sonrası moleküler diziliminin olası rotasyonunu gösteren STM görüntüleridir. Şekil 4.2A'daki t=0 anında 65 pA

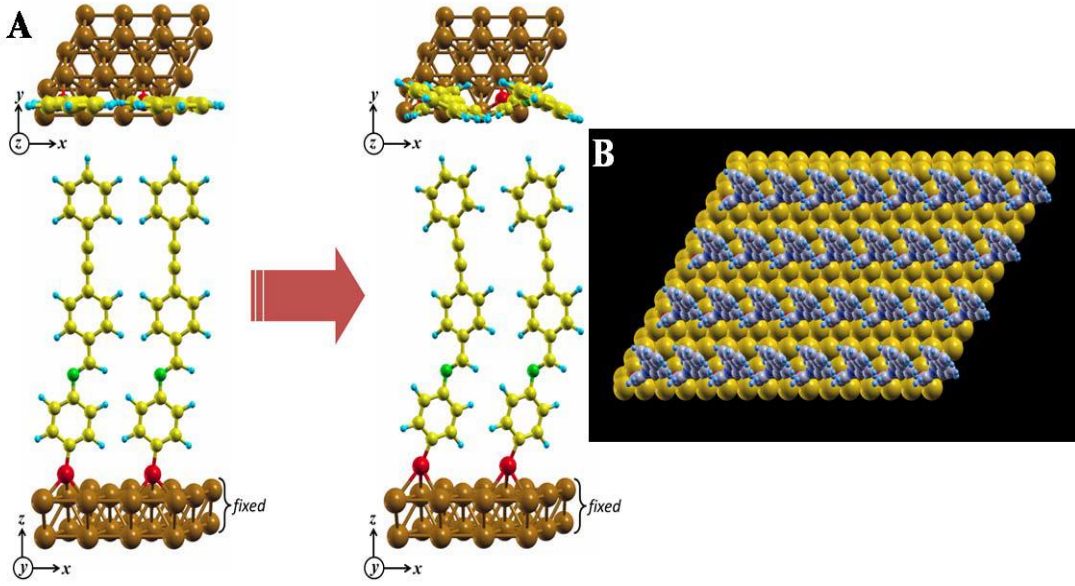
tünelleme akımı ile alınan görüntüden moleküler dizilimin uç grup ile aynı yönde organize olduğu görülmüştür. Yaklaşık 1 dakika sonra 550 pA'e kadar olan akım artışını takiben moleküllerin uçlarında küresel şekilde olan değişimler görülmüştür (Şekil 4.2B). Akımı 550 pA'den 1 nA'e arttırıldığında ise tünelleme akımı altındaki molekül rotasyonundan kaynaklı moleküllerin uç gruplarında belirli değişimler gözlenmiştir (Şekil 4.2C ve D).

Au(111) yüzeyindeki öz-düzenli moleküllerin davranışını daha iyi anlamak için yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan SIESTA yazılımında ab-initio simülasyonu gerçekleştirildi. Perdew, Burke ve Ernzerhof (1996) tarafından parametrelendirilmiş değişim ve korelasyon potansiyeli için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır. Konverjans parametreleri sırasıyla kuvvet ve enerji için $0.04 \text{ eV}/\text{Å}$ ve 10^{-4} olarak seçilmiştir. Altın atomları için Cornell üniversitesindeki bir grup tarafından oluşturulan psödopotansiyel kullanılmıştır. C, S, N ve H atomları için ise Troullier- Martins psödopotansiyelleri kullanılmıştır. İlk olarak, Şekil 4.3 'te gösterilen molekül optimize edilmiştir. Daha sonra, yüzey merkezli kübik (fcc) Au yapısı optimize edilmiş ve Au atomları arasındaki mesafe 2.91 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil molekülünün yapısı.

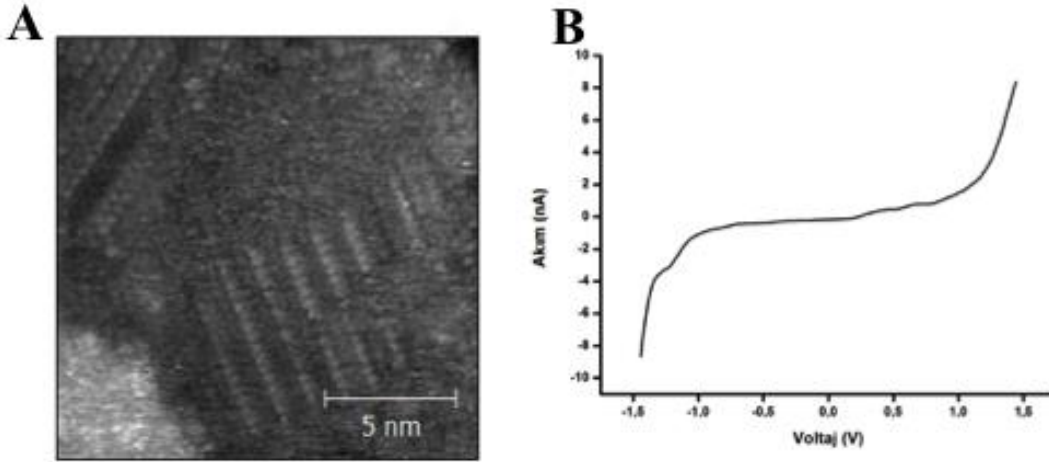
Moleküller arası etkileşimler altında molekülün yapısal formunu anlamak için, Au(111) yüzey formu olan iki katmanlı süper hücre belirlenmiştir. Daha sonra başlangıçta yüzleri y doğrultusuna doğru olan tekil gevşek formundaki iki molekül (Şekil 4.4A) yerleştirilmiştir. Süper hücredeki moleküller arasındaki mesafe STM görüntüleri üzerinden çizgi profili ile hesaplanmıştır. Altın atomları sabitlenmiş olarak, moleküller ise gevşemiş moda organize olmuş olarak kabul edilmiştir. Altın yüzey üzerindeki moleküllerin gevşemesinden sonra elde edilen öz-düzenlerin STM görüntüleri ile uyumlu şekilde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.4. 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiylol molekülünün işlemisel modeli.

Şekil 4.4A öz-düzen olmuş iki molekülünün yukarıdan ve yandan görüntüsünü Şekil 4.4B ise Altın (111) üzerindeki birçok molekülünün öz-düzenini göstermektedir.

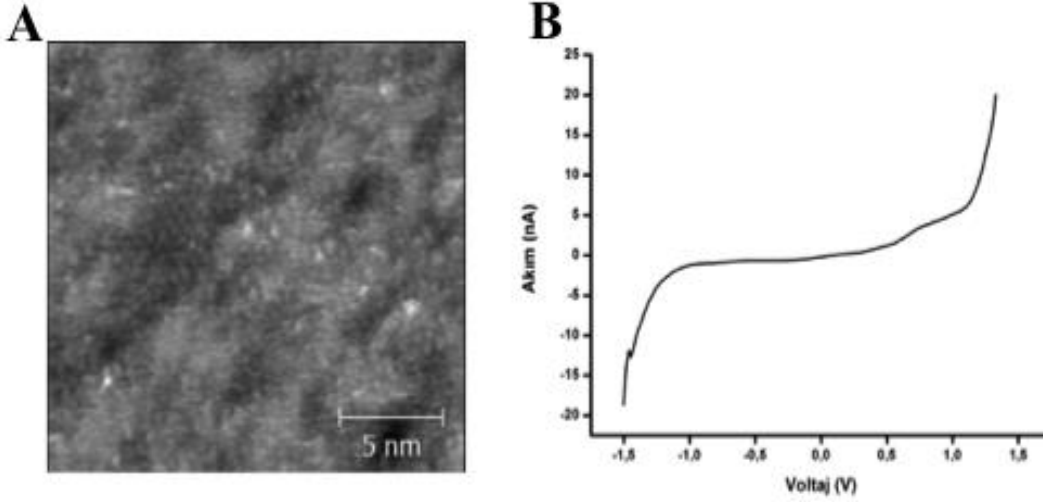
Altın alttaş üzerindeki N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyofenil)metanimin molekülünü temsil eden yüksek çözünürlük STM görüntüsü ve STS spektroskopisi Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Molekül rotasyonunu gözlemlemek için tünelleme akımı artırılarak molekül yönelimindeki değişimler incelenmiştir. Şekil 4.5A, STM tipinden gelen akım sonrası moleküler dizilimi gösteren STM görüntüsüdür. Şekil 4.5A t=0 anında 65 pA tünelleme akımı ile alınan görüntüleri göstermektedir. Yaklaşık 1 dakika sonra 550 pA'e kadar olan akım artışı sonrası, moleküllerin uç gruplarında bulunan 3 benzen halkasının π - π etkileşimlerinden dolayı moleküllerin dönme hareketini engellediği görülmektedir.



Şekil 4.5. Altın (111) üzerinde N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyofenil)metaninin molekülünün (A) yüksek çözünürlük STM görüntüsü (B) taramalı tünelleme spektroskopisi (I-V eğrisi).

Moleküllerin elektronik davranışlarını incelemek için STS ölçümleri yapılmıştır. STS ölçümleri geri bildirim döngüsü kapatılarak sabit tip-örnek mesafesi ile gerçekleştirilmiştir. Her I/V eğrisi on başarılı voltaj ölçümünün ortalaması alınarak yapılmıştır. Bütün spektroskopinin gerçekleşmesi için gereken süre 1 saniye olarak ayarlanmıştır ve bu sayede yanıl kaymanın etkileri ihmal edilmiştir. Moleküllerin gösterdiği elektronik özellikler moleküllerin HOMO(en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO(en düşük boş moleküler orbital) enerji seviyelerine göre değişim göstermektedir. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farklılıklar moleküllerin dizilimleri ile ilgilidir. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyofenil)metaninin molekülüne ait I-V eğrisi Şekil 4.5B'de verilmiştir. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyofenil)metaninin molekülünün I/V eğrisine bakılacak olursa molekül yarı-iletken davranışı göstermiştir.

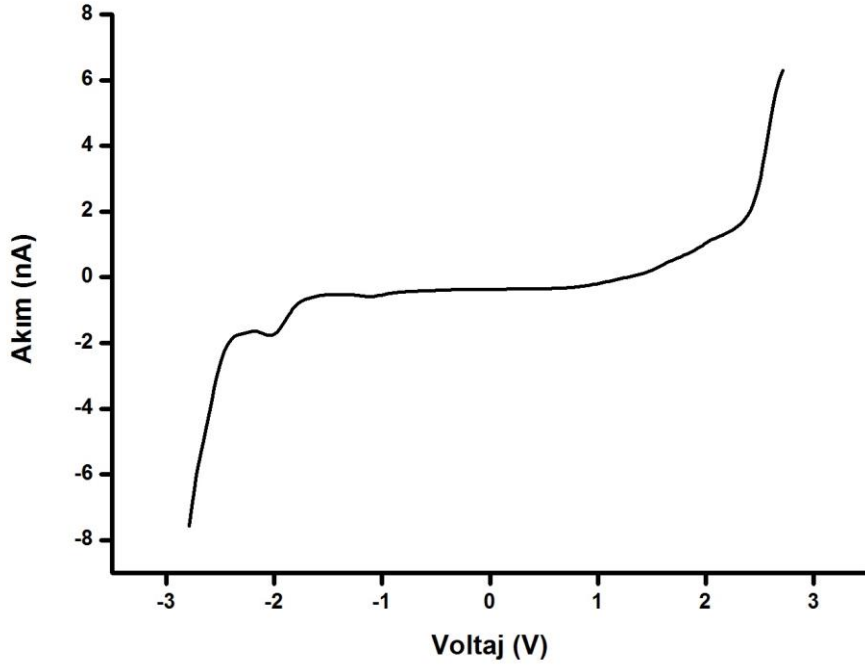
Şekil 4.6A Au(111) yüzey üzerindeki 1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülüne ait STM görüntüsünü göstermektedir. Şekil 4.6A'da $t=0$ anında 50 pA tünelleme akımı ile alınan görüntüler gösterilmiştir. 1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülünün Au(111) yüzey üzerine öz-düzenli tek katmanlı yapılar meydana getirmek için çok farklı denemeler yapılmış olmasına rağmen, moleküllerin çok düzenli bir organizasyon oluşturmamasından ya da oluşan düzenli yapıların sadece çok küçük alanlarda oluşmasından ötürü moleküler rotasyon incelenememiştir. Düzenli yapıların gözlenmemesinin bir diğer nedeni de yüzeyde oluşan oksidasyon tabakasından dolayıdır.



Şekil 4.6. Altın (111) üzerinde 1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülünün (A) STM görüntüsü (B) taramalı tünelleme spektroskopisi (I-V eğrisi).

1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülüne ait I-V eğrisi Şekil 4.6B'de verilmiştir. 1-((4-(metiltiyofenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülünün I/V eğrisine bakılacak olursa bu molekül de yarı-iletken davranışı göstermiştir.

4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzotiyol molekülüne ait I-V eğrisi Şekil 4.7'de verilmiştir. 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzotiyol molekülünün I/V eğrisine bakılacak olursa bu molekül de diğer moleküller gibi yarı-iletkenlik davranışı göstermiştir. Ancak Şekil 4.7'deki I-V eğrisinde gözükten pik negatif diferansiyel direnç (NDR) olarak bilinmektedir. Negatif diferansiyel direnç özelliği rezonans tünellemesinden kaynaklı olabilir. NDR piklerinin sadece grafiğin negatif voltaj ya da pozitif voltaj kısmında kalması yük transferinin sadece tek yönde daha güçlü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7'deki I-V eğrisinde NDR pikinin sadece negatif voltaj bölgesinde olması yük transferinin sadece tek yönde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil molekülünün taramalı tünelleme spektroskopisi (I-V eğrisi).

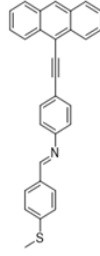
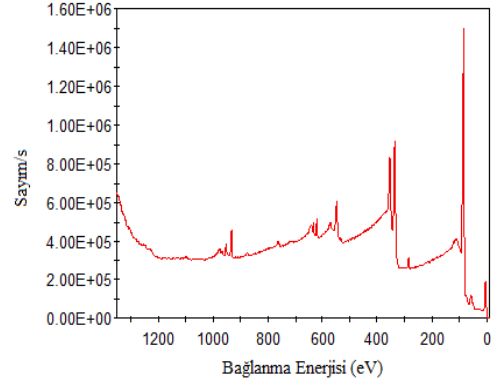
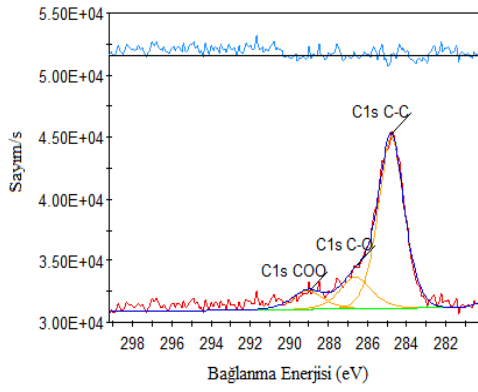
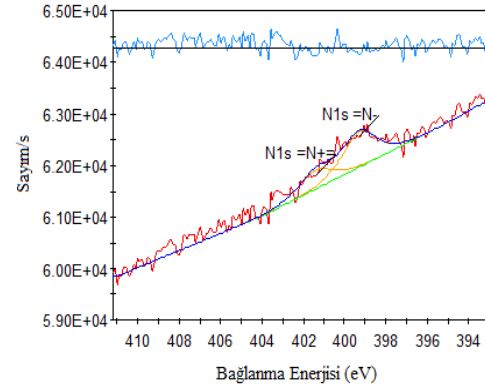
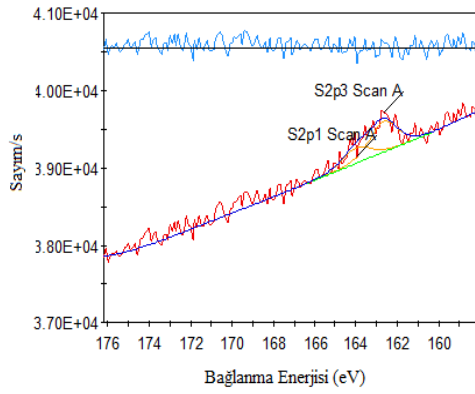
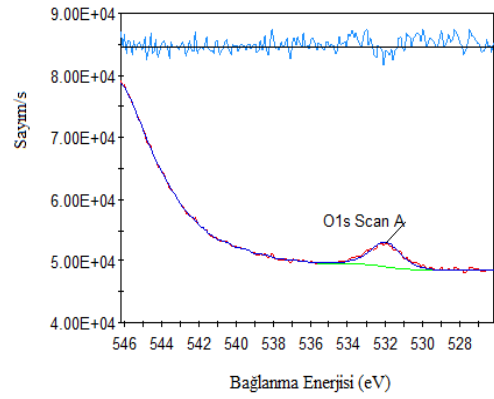
Temas açısı ölçümleri ise Au(111) yüzeyi üzerinde oluşturulan öz-düzenli tek katmanların ıslanabilirliğini tayin etmek için kullanılmıştır. Alınan ölçümlere göre Au(111) yüzeyi üzerindeki 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil, 1-((4-(metiltiyo)fenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol ve N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyo)fenil)metanimin moleküllerinin açıları sırasıyla 70°, 72° ve 71° 'dir. Molekül bağlanmamış Au(111) yüzeyinin açısı ise 64° olarak ölçülmüştür. Temas açısının artması yüzey geriliminin arttığını göstermektedir.

Au(111) yüzey üzerindeki moleküllerin kalınlıkları spektroskopik elipsometre ile ölçülmüştür. Alınan veriler üç katmanlı Cauchy modellemesi kullanılarak fit edilmiştir. Moleküllerin kırılma indeksleri 1.44 olarak alınmıştır. Au(111) yüzeyi üzerindeki 4-((4-(feniletinil) benziliden) amino)benzentiyoil, 1-((4-(metiltiyo)fenil)etinil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol ve N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyo)fenil)metanimin moleküllerinin kalınlıkları sırasıyla 2.12 ± 0.1 nm, 1.52 ± 0.1 nm ve 2.22 ± 0.1 nm olarak hesaplanmıştır.



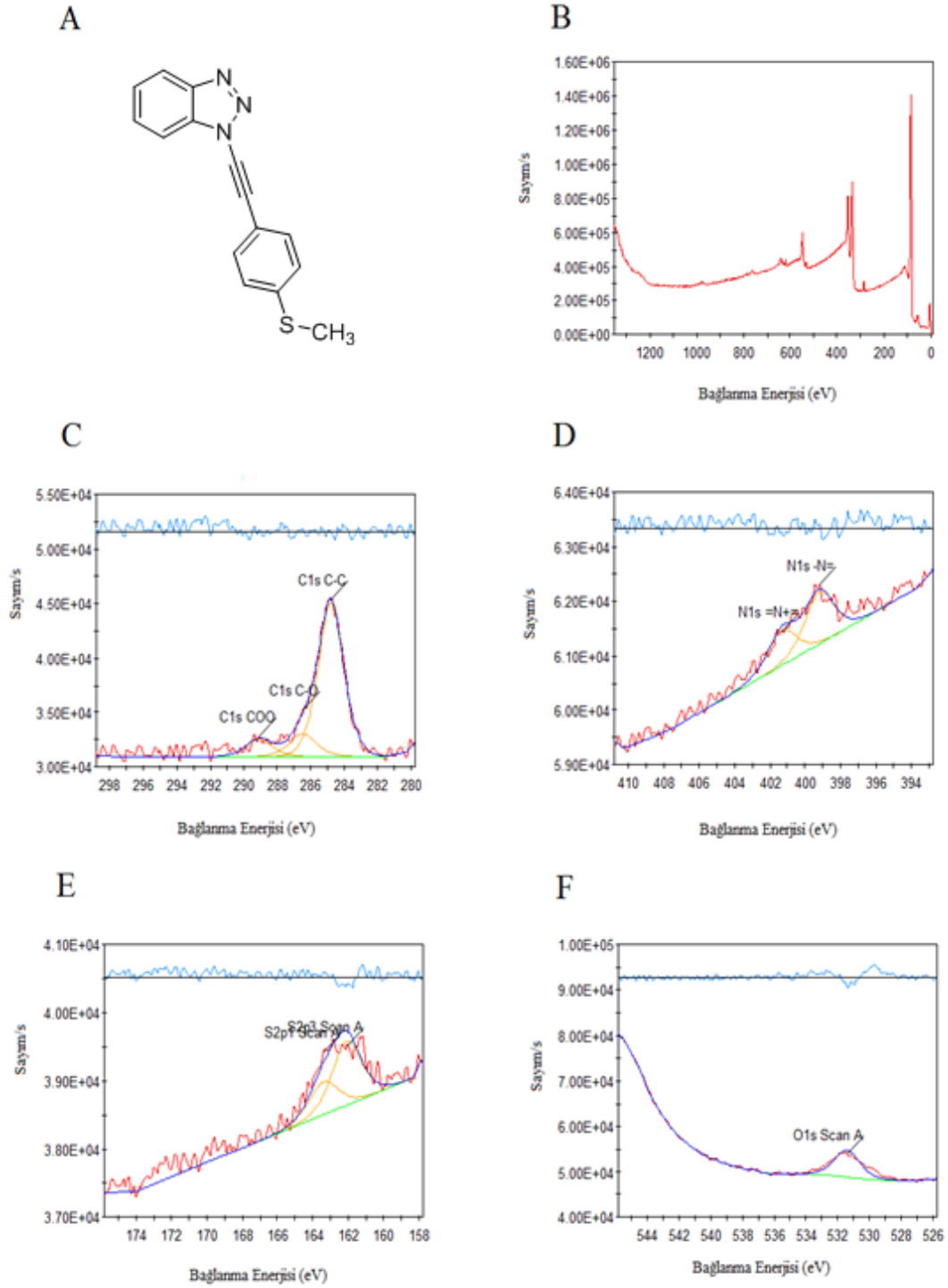
4.2 Öz-düzenli Tek Katmanların XPS ile Karakterizasyonu

Au (111) yüzeyde moleküllerin öz-düzenli tek katmanlar oluşturduğunun ispatlanması için yapılan XPS analizlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

A**B****C****D****E****F**

Şekil 4.8. N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiy)fenil)metanimin molekülünün (A) şematik gösterimi, (B) genel XPS taraması, (C) C1s XPS taraması, (D) N1s XPS taraması, (E) S2p XPS taraması, (F) O1s XPS taraması.

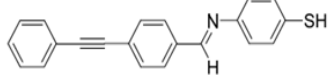
N-(4-(antrasen-9-iletinil)fenil)-1-(4 (metiltiyo)fenil)metanimin molekülü için XPS spektrumları Şekil 4.8'de verilmiştir. C1s spektrumu 284.8 eV'da bulunan genel karbon bileşenleri ve 286,6 ile 289,1'de bulunan iki küçük pikten oluşan 3 ayrı bölüme ayrılmıştır. Piklerin kuvvetlerinin oranı sırası ile 3.4: 1.7: 1.0' dir. Spektrumdaki ana pik molekül içerisindeki aromatik karbon bileşenlerini göstermektedir. 286.6 eV'da bulunan zayıf pik, azot atomlarına bağlanmış karbon atomlarına atanmıştır. Fakat piklerin oranları stokiyomerik ilişkileri desteklememektedir, bu sebeple iki ufak pik yüzeydeki safsızlıklardan kaynaklanan oksitlenmiş karbon bileşenlerine, yani karbonil ve karboksil gruplarına atfedilmiştir. N1s bölgesi 1.8: ile 1:0 oranlarında olan 399.3 eV ve 401.4 eV'da bulunan zayıf ve geniş iki pike ayrılmıştır. Düşük bağlanma enerjisindeki kuvvetli pik molekül içerisindeki azot kısmına karşılık gelirken yüksek bağlanma enerjisindeki zayıf pik oksitlenmiş azot bileşenlerini göstermektedir. Kükürt spektrumu 167.2 eV'da yalnız 2p çift piki ($2p_{3/2}$) göstermektedir ki bu altın altına bağlanmış kükürt atomuyla eşleştirilebilir. O1s bölgesi 521.0 eV'da zayıf ve geniş bir pik vermektedir. Oksijen ve oksitlenmiş azot ve karbon bileşenlerinin varlığı oksitlenmeye olan zayıf eğilimi işaret etmektedir.



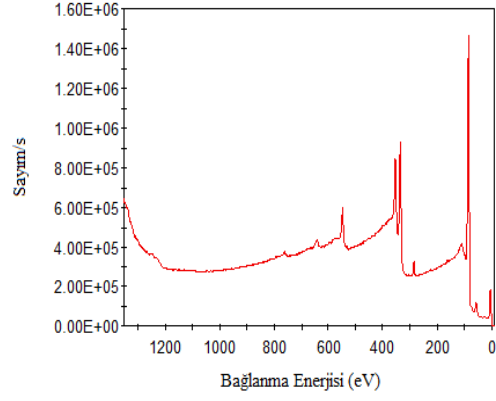
Şekil 4.9. 4-((4-(metiltiyo)fenil)etininl)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülünün (A) şematik gösterimi, (B) genel XPS taraması, (C) C1s XPS taraması, (D) N1s XPS taraması, (E) S2p XPS taraması, (F) O1s XPS taraması.

4-((4-(metiltiyo)fenil)etininil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol molekülü için XPS spektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir. C1s spektrumu 284.8 eV'da bulunan genel karbon bileşenleri ve 286,5 ile 289,1'de bulunan iki küçük pikten oluşan 3 ayrı bölüme ayrılmıştır. Piklerin kuvvetlerinin oranı sırası ile 7.8: 1.3: 1.0'dır. Spektrumdaki ana pik molekül içerisindeki aromatik karbon bileşenlerine atanmıştır. 286.5 eV'da bulunan pik karbon bileşenlerine bağlanmış azota atanırken aynı zamanda safsızlıklardan gelen karbonil gruplarına karşılık gelmektedir. 289.1 eV'daki pikin yüzeydeki kirliliklerin karbonil kısımlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. N1s bölgesi geniş bir pik göstermektedir ki bu pik 1.5 ile 1.0 oranlarında olan 399.2 eV ve 401.3 eV 'da bulunan iki ayrı pike ayrıştırılabilir. Düşük bağlanma enerjisindeki kuvvetli pik molekül içerisindeki azot atomlarından gelmekteyken, yüksek bağlanma enerjisindeki zayıf pikten oksitlenmiş azot bileşiklerinin varlığı anlaşılmaktadır. Kükürt spektrumu 167.1 eV'da yalnız 2p çift piki ($2p_{3/2}$) göstermektedir ki bu altın altına bağlanmış kükürt atomuyla eşleştirilebilir. O1s bölgesi 532.4 eV'da zayıf ve geniş bir pik vermektedir. Oksijen ve oksitlenmiş azot ve karbon bileşenlerinin varlığı oksitlenmeye olan zayıf eğilimi işaret etmektedir.

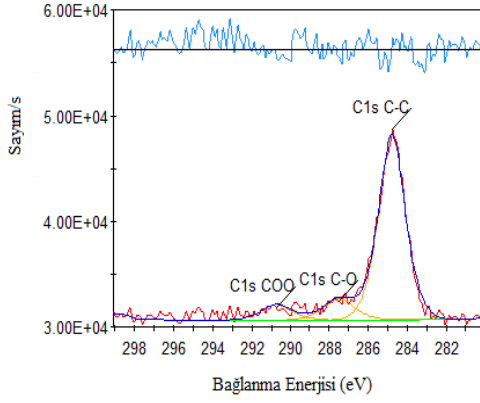
A



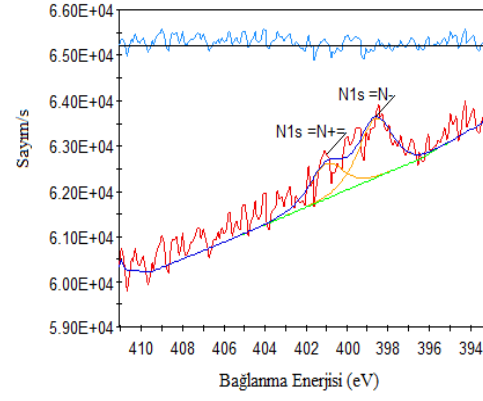
B



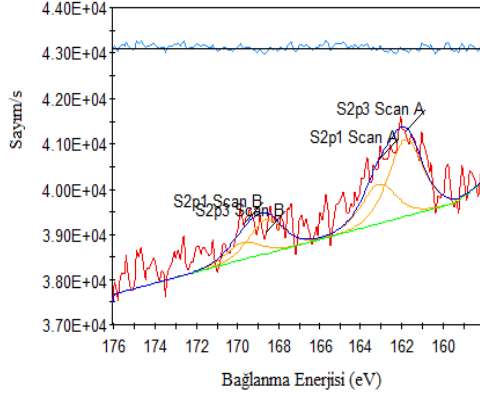
C



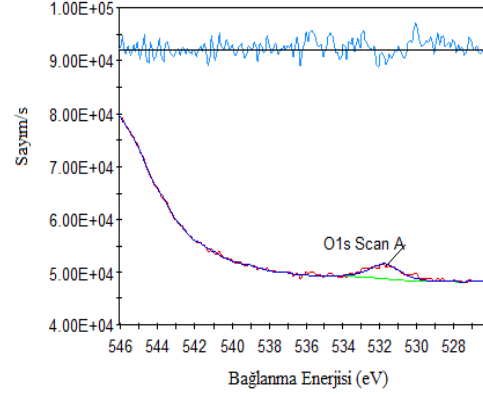
D



E



F



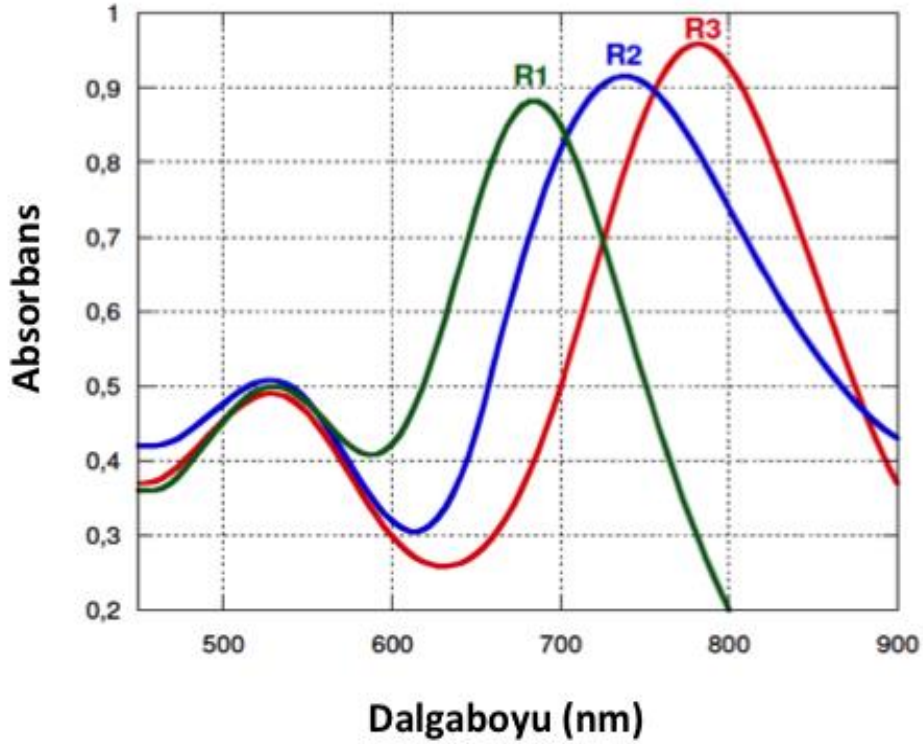
Şekil 4.10. 4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzenitiyol molekülünün (A) şematik gösterimi, (B) genel XPS taraması, (C) C1s XPS taraması, (D) N1s XPS taraması, (E) S2p XPS taraması, (F) O1s XPS taraması.

4-((4-(feniletinil)benziliden)amino)benzentiylol molekülü için XPS spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. C1s spektrumu 284.8 eV'da bulunan genel karbon bileşenleri ve 287,5 ile 290,7'de bulunan iki küçük pikten oluşan 3 ayrı bölüme ayrılmıştır. Piklerin kuvvetlerinin oranı sırası ile 9.6: 1.4: 1.0'dır. Spektrumdaki ana pik molekül içerisindeki aromatik karbon bileşenlerine atanmıştır. 287.5 eV'da bulunan pikin karbonil gruplarından gelmesi muhtemel iken 290.7 eV'daki pikin yüzeydeki safsızlıklarda bulunan O(CO)O tipi kısımlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. N1s bölgesi geniş bir pik göstermektedir ki bu pik 1.7 ile 1.0 oranlarında olan 398.6 eV ve 401.0 eV 'da bulunan iki ayrı pike ayrıştırılabilir. Düşük bağlanma enerjisindeki kuvvetli pik molekül içerisindeki azot atomlarından gelmekteyken, yüksek bağlanma enerjisindeki zayıf pikten oksitlenmiş azot bileşiklerinin varlığı anlaşılmaktadır. Sülfür spektrumu 161.8 eV'da ve 168.6 eV'da bulunan iki adet 2p çift piki ($2p_{3/2}$) göstermektedir. İlk çiftli pik kükürt atomlarının altın altına bağlanmasıyla ilişkilendirilebilirken sonraki pik oksitlenmiş kükürt bileşenlerinden kaynaklanmaktadır. O1s bölgesi 533.7 eV'da zayıf ve geniş bir pik vermektedir. Oksijen ve oksitlenmiş azot, kükürt ve karbon bileşenlerinin varlığı oksitlenmeye olan zayıf eğilimi işaret etmektedir.

4.3 Altın Nanoçubuk Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

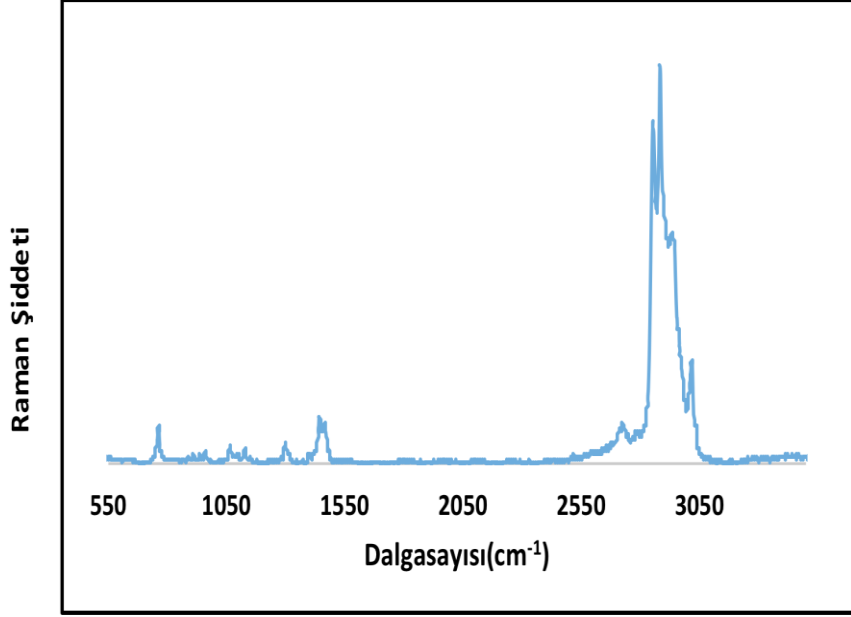
4.3.1 Altın Nanoçubukların Karakterizasyonu

Altın nanoçubuklar 400-1000 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis spektroskopisi kullanılarak karakterize edilebilirler. Altın nanoçubuklar belirli bir biçimde iki absorpsiyon pikine sahiptir. Bunlardan ilki altın nanoçubukların çapı ile ilgili olan enine absorpsiyon pikidir. Diğeri ise boyu ile ilgili olan boyuna absorpsiyon pikidir. Şekil 4.11 farklı uzunluklara sahip altın nanoçubukların UV-Vis spektrumunu göstermektedir. Uzunluk oranlarındaki değişiklikler, büyüme çözeltisindeki $AgNO_3$ konsantrasyonunun artmasından dolayı piklerin sağa doğru kayması ile ilişkilendirilir. İlk pik olan enine plazmon bandı, yaklaşık olarak 530 nm'de gözlenmiş ve uzunluk oranı arttığı halde pikin pozisyonu değişmemiştir. Elde edilen bu sonuçta altın nanoçubukların çapının değişmediğini gösterir. İkinci pik olan boyuna plazmon bandı altın nanoçubukların oluşumunu gösterir. Bu pik, $AgNO_3$ konsantrasyonu değişimi ile birlikte 680 nm'den 780 nm'e kaymıştır. Enine plazmon bandının kırmızıya kayma miktarı gümüş konsantrasyonunun artması ile artar.



Şekil 4.11. Altın nanoçubukların UV-Vis spektrumu. Kaymalar büyütme çözeltisindeki AgNO_3 konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

Şekil 4.12 CTAB kaplı altın nanoçubukların SERS spektrumunu göstermektedir. Spektrum 532 nm dalga boyunda alınmıştır. Bu spektrumdaki CTAB molekülünden gelen temel bantlar, $1000\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ ve $2600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ olmak üzere iki ana bölgede görülmektedir. İlk aralıkta C-C gerinme modlarının iskelet titreşimlerinin baskın geldiği gözlemlenirken ikinci aralık C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu iki spektral bölge de hidrokarbon zincirinin yapısına duyarlıdır. Diğerlerinden ayrı olarak 765 cm^{-1} de gözlemlenen pik C-Br gerinmesine karşılık gelirken $999, 1040, 1110, 1306, 1476$ ve 1600 cm^{-1} pikleri C-C gerinim titreşimleriyle eşleşmektedir. $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesi zincirler arası etkileşimler ve yapısal bozuklukların göstergesidir ve literatürdeki çalışmalarda oldukça iyi açıklanmaktadır (Kaminska vd., 2008).



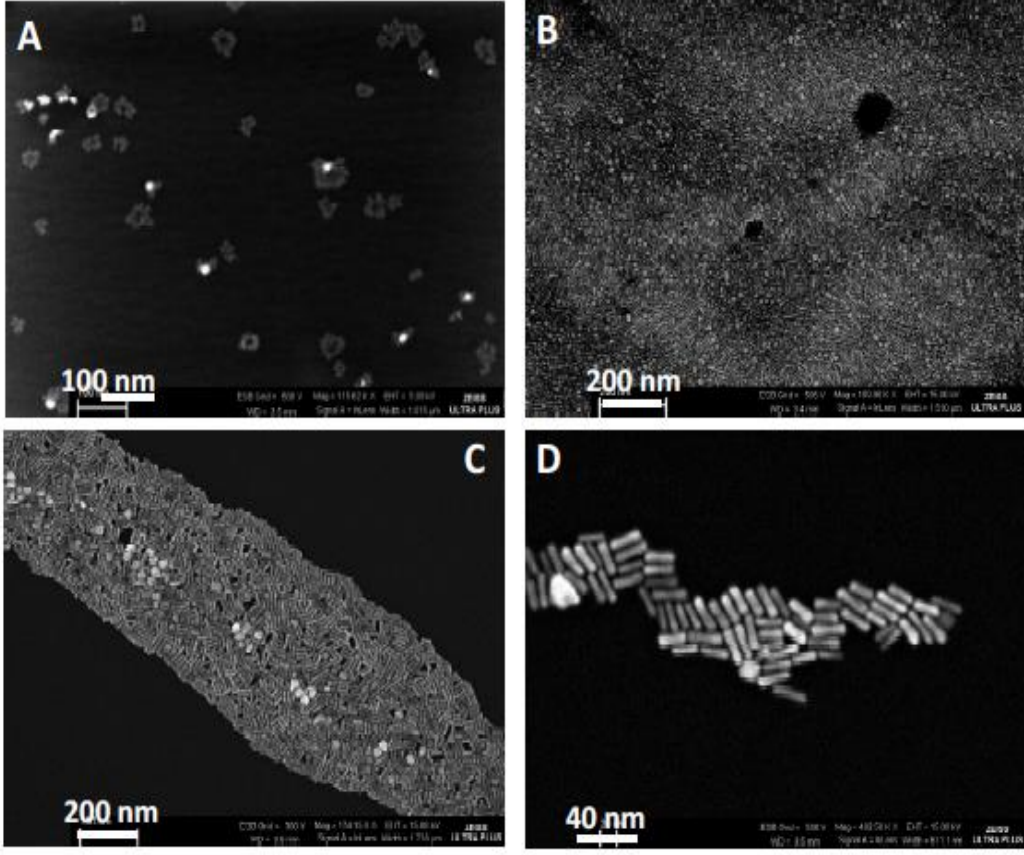
Şekil 4.12. Altın nanoçubukların SERS spektrumu

Altın nanoçubukların SEM görüntüleri Şekil 4.13'te görünebilir. Şekil 4.13A, CTAB içerisinde büyümekte olan altın nanoçubukların görüntüsüdür. Görüntüden CTAB molekülünün misel şekli ve misel içerisindeki altın nanoçubuklar açıkça görülmektedir. Aynı şekilde, bazı altın nanoçubuklar partikül olarak gözükmemektedir ve bunun nedeni tamamlanmamış büyüme sürecidir. Altın nanoçubukların uzunluk oranı aşağıdaki Denklem 4.1'den hesaplanabilir.

$$A. R = \frac{\text{Uzunluk}}{\text{Çap}}$$

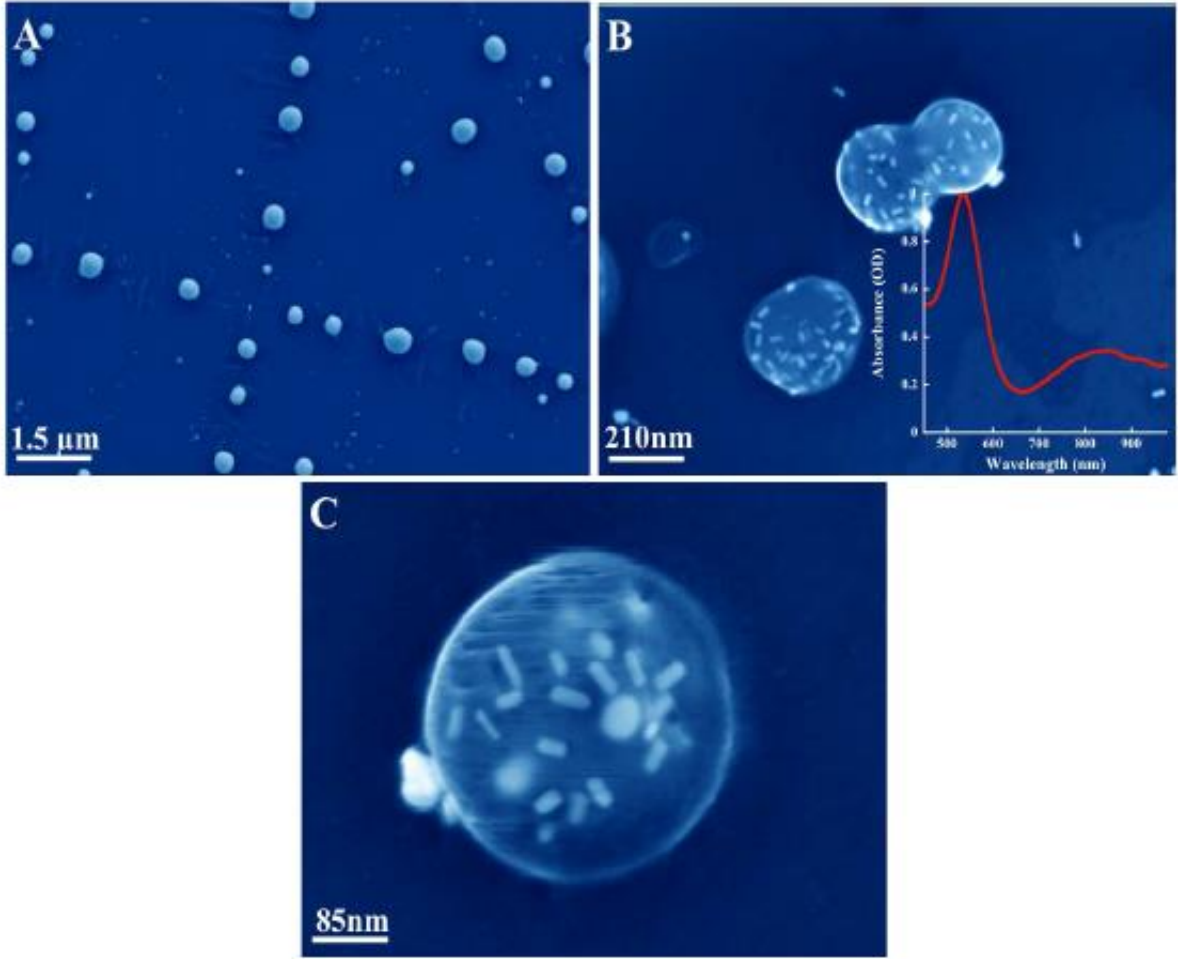
Denklem 4.1

Şekil 4.13(B-D) farklı büyütme oranlarındaki altın nanoçubukların mercek içi SEM görüntülerini gösterir. Görüntülere dayanarak yapılan hesaplama göre altın nanoçubukların uzunluk oranları 3.5 olarak hesaplanmıştır. SEM görüntüleri meydana gelen altın nanoçubukların düzgün şekilde dağıldıklarını göstermektedir. SEM görüntülerinden altın nanoçubukların çapı 10 nm, uzunluğu da 35 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. Altın nanoçubukların Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri

Altın nanoçubukların çekirdek aracılı yöntemiyle sentezlenmesi azot ortamında tekrarlanmış ve azot gazının akışı ile nanoyapıların morfolojisinin kontrolü sağlanmıştır. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, altın nanoçubuk sentezi sırasında azot gazının kullanılması nanokabarcık içine hapsolmuş altın nanoçubuk oluşumunu sağlamıştır. Şekil 4.14B'de sentezlenen nanokabarcık çözeltisinin UV-Vis spektrumu 520 nm ve 800 nm'de olmak üzere iki adet pike sahiptir.



Şekil 4.14. (A) Nanokabarcıkların büyük alan SEM görüntüsü, (B) A'daki SEM görüntüsünün büyütülmüş hali (iç resim: nanokabarcıkların UV-Vis spektrumu), (C) Nanokabarcıkların yüksek çözünürlüklü SEM görüntüsü.

Azot ortamında sentezlenen bu yeni nanoyapılar yüzey aktif madde ile çevrelenmiş azot gazı kabarcıklarıdır. Bu kabarcıklar ortalama 200-600 nm yarıçapına sahiplerdir ve kabarcıkların içinde çok sayıda altın nanoçubuk bulunur (Şekil 4.14C). Altın nanoparçacık içeren bu kabarcıkların hem teşhis hem de tedavi için kullanılacak birçok özelliği vardır. Bunların başında fototermal etki, kemoterapötiklerin kabarcık çeperinde taşınması, bir hücre içerisindeki altın nanoçubukların tespit edilmesi gibi özellikler yer alır.

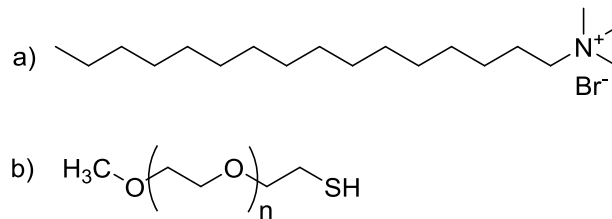
4.3.2 Altın Nanoçubukların Fonksiyonelleştirilmesi ve Karakterizasyonu

Altın nanoçubukların kinesin motor proteinler ile işlevselleştirilmesinden önce, altın nanoçubuklar ile motor proteinler arasındaki konjugasyonun tam olarak sağlanması ve kinesinin motor fonksiyonu üzerindeki yapısal engelleme etkisini azaltmak için altın

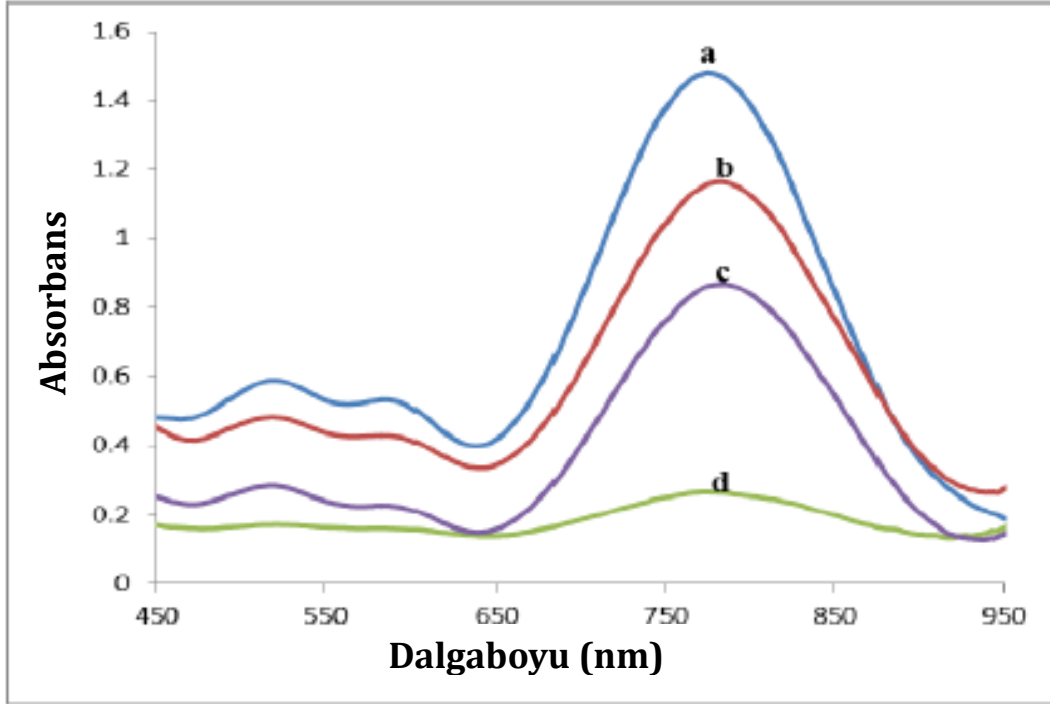
nanoçubuklar ile protein molekülleri arasında uzatıcı kol görevinde PEG molekülleri yerleştirilmiştir. Bunun için COOH-PEG-SH gibi iki fonksiyonlu PEG ve tek fonksiyonlu PEG (mPEG-SH) kullanılmıştır.

Altın nanoçubuklar bilindiği üzere tiyol bileşiklerine afinite gösterirler. Altın nanoçubukların sadece (111) yüzeyinin SAM yapıları kolayca alkantiyollerle veya diğer tiyol uçgruplu biyolojik moleküller ile işlevselleştirilmiştir. Alkantiyol dizilimlerinin oluşması, altın nanoçubuk yüzeylerinin kırılma indislerinin değişmesinden dolayı yüzey plazmon rezonansında kırmızıya kaymaya yol açmıştır (Yu ve Irudayaraj, 2006). Zareie vd. (2008) de biyolojik moleküller ile fonksiyonelleştirilmiş, karışık kendiliğinden oluşmuş teklitabakalar üzerinde altın nanoçubukları uç uca ekleyerek uzun zincirler elde etmek için bir metot geliştirmiştir.

PEG-modifiyeli altın nanoçubuklar, CTAB ile stabilize edilmiş altın nanoçubuklar ile mPEG-SH (Şekil 4.15) karıştırılarak hazırlanmıştır. PEG-modifiyeli altın nanoçubuk çözeltisinin absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektroskopisi ile ölçülmüştür. Şekil 4.16 altın nanoçubuk çözeltisinin mPEG-SH ile etkileşiminden önceki ve sonraki spektrumunu göstermektedir. Spektrum A, nanoçubukların tipik UV-Vis karakteristiğini göstermektedir, elde edilen sonuçlara göre boylamsal olarak 775 nm ve enlemsel olarak 520 nm osilasyon modlarına karşılık gelen iki plazmon bandını göstermektedir. Boylamsal pik PEG ile etkileştirilmeden sonra 775 nm'den 781 nm'ye kayarken, enlemsel pik 520 nm de kalmıştır (Spektrum B). Fonksiyonelleşmeden sonra boylamsal pik kırmızıya doğru 7-9 nm bir kayma göstermiştir ki bu kaymanın sebebi altın nanoçubukların yüzeyindeki PEG tabakalarıdır. Etkileşmeden ortamda bulunan fazla PEG moleküllerinin ve altın nanoçubukların santrifüj ile uzaklaştırılmasından sonra, PEG modifiyeli altın nanoçubukların absorpsiyon şiddeti ciddi miktarda düşüş göstermiştir (Spektrum C ve D). Bunun nedeni hem ortamda serbest halde bulunan bağlanmadan kalan altın nanoçubukların hem de fazla PEG moleküllerinin uzaklaştırılmasından ileri gelmektedir. Bu kısımda dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta da spektrum C ve D'deki piklerin şiddetlerinin toplamı spektrum B'deki pikin şiddetine karşılık gelmektedir.



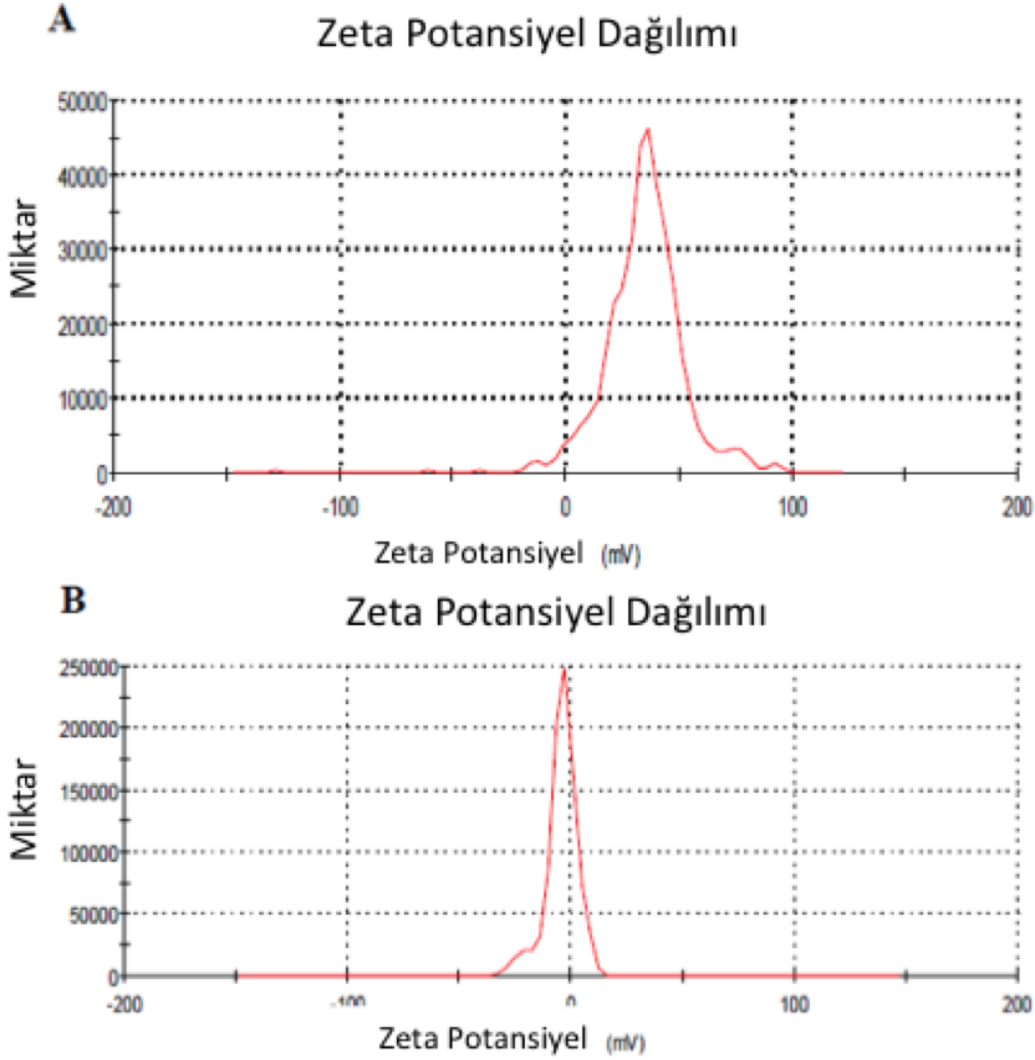
Şekil 4.15. CTAB (a) ve mPEG-Tiyol (b) bileşiklerinin kimyasal yapıları.



Şekil 4.16. Fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların absorpsiyon spektrumu. (A) CTAB ile stabilize edilmiş altın nanoçubuklar. (B) PEG-modifiyeli altın nanoçubuklar. (C) PEG-modifiyeli altın nanoçubukların santrifüjünün yüzen fazı. (D) PEG-modifiyeli altın nanoçubukların pelletleri.

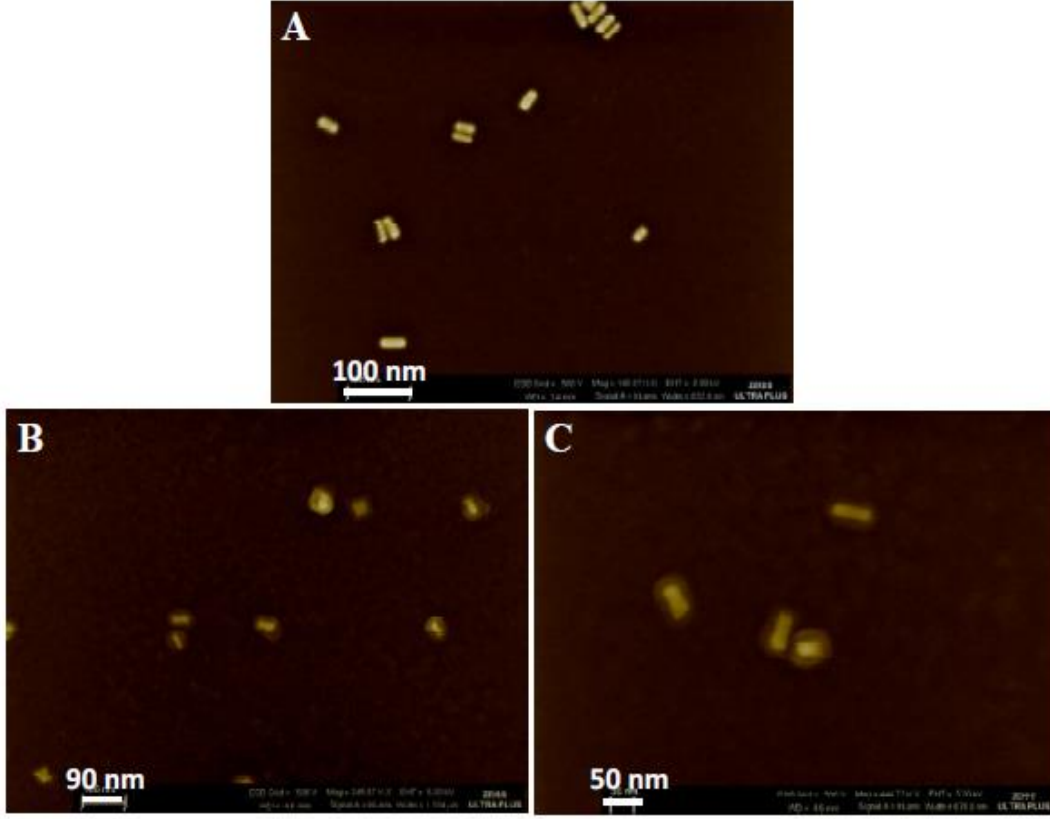
Altın nanoçubukların mPEG-SH ile fonksiyonelleştirme işleminden önce ve fonksiyonelleştirildikten sonra zeta potansiyelleri ölçülmüştür ve Şekil 4.17’de sonuçlar gösterilmiştir. Zeta potansiyel ölçümü altın nanoçubuklar üzerindeki yüzey yükünün belirlenmesinde kullanılır. Buna ek olarak zeta potansiyel ölçümü altın nanoçubuklar üzerine yapılan fonksiyonelleştirme işleminin sonucunu yüzey potansiyelinde meydana gelen değişiklik ile göstererek yapılan fonksiyonelleştirme işleminin başarılı olup olmadığını da göstermektedir. Altın nanoçubuklar fonksiyonelleştirilmeden önce zeta potansiyeli 34.9 mV olarak ölçülmüştür. CTAB katyonik bir molekül olduğu için CTAB ile stabilize edilmiş altın nanoçubuklar katyonik yüzey özelliği göstermiştir. PEG ile etkileşmeden sonra altın nanoçubuklar yüzeylerinde baskın olarak bulunan CTAB moleküllerinin yerini PEG moleküllerinin aldığıın göstergesi olarak, zeta-potansiyeli 34.9 mV’dan (Şekil 4.17A) -4.15 mV’a (Şekil 4.17B) kaymıştır. Zeta-potansiyelinde meydana gelen bu ciddi düşüş, hidrofilik uç grup olarak kuaterner amonyuma sahip CTAB moleküllerinin uzaklaştırılmış olması ile

açıklanır. PEG ile fonksiyonelleştirmeden sonra altın nanoçubuklar beklendiği gibi neredeyse nötr bir yüzeye sahip olmuştur (Liopo, 2012).



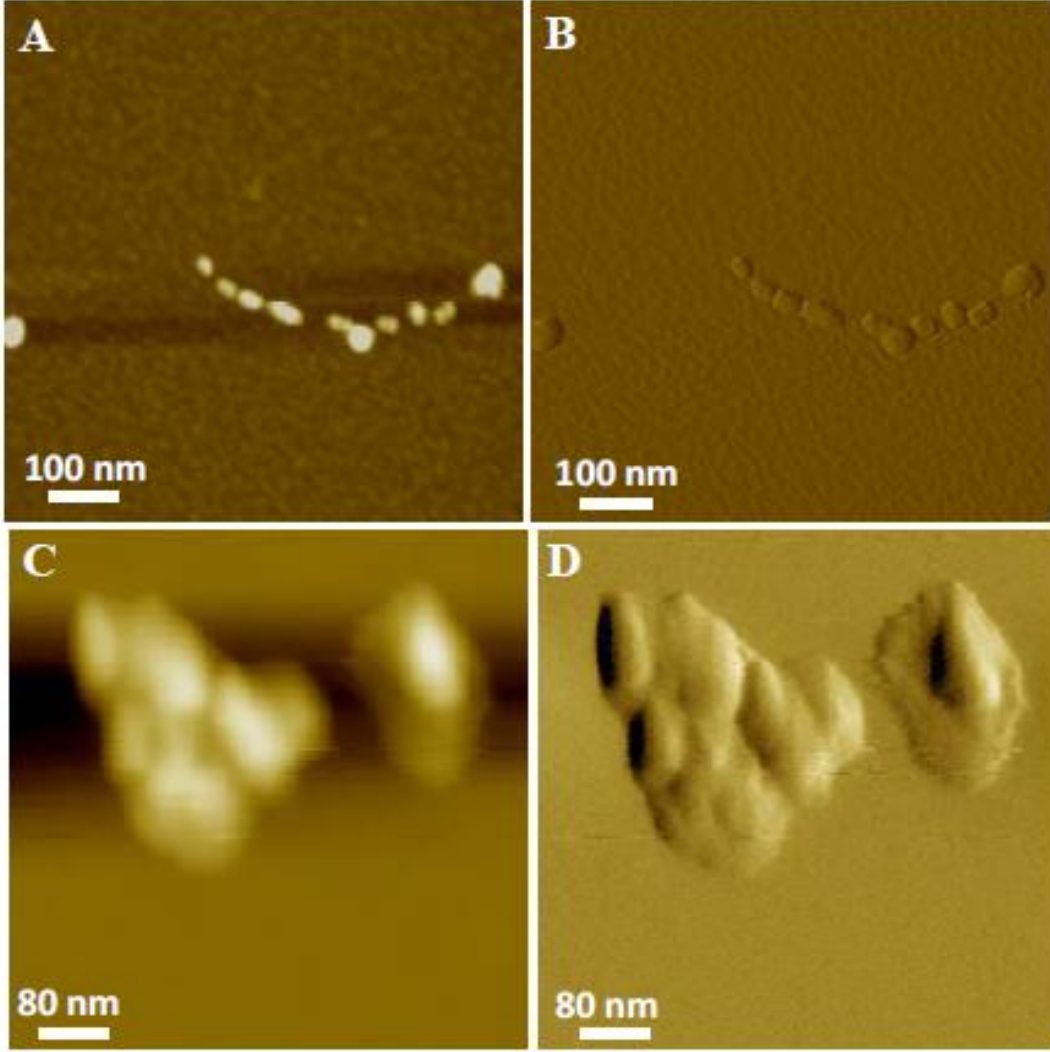
Şekil 4.17. (A) CTAB-stabilize altın nanoçubukların ve (B) PEG-modifiyeli altın nanoçubukların zeta potansiyeli ölçümleri.

Şekil 4.18 altın nanoçubukların mPEG-SH ile fonksiyonelleştirilmeden önce ve sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntülerini içermektedir. Şekil 4.18A'da saf altın nanoçubukların fonksiyonelleştirilmeden önce ortalama 20 nm çapa ve 40 nm uzunluğa sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.18B ve C altın nanoçubukların fonksiyonelleştirilmeden sonraki mikroskop görüntülerini göstermektedir ve altın nanoçubuklar etrafındaki PEG tabakaları net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.18. Altın nanoçubukların PEG ile etkileştirilmeden önce (A) ve sonra (B ve C) SEM görüntüleri.

Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu'ndan elde edilen sonuçları desteklemek için alınmıştır (Şekil 4.19). Altın nanoçubukların mPEG-SH ile işlevselleştirilmesinden önce ve sonra birçok AFM görüntüsü alınmıştır. Altın nanoçubukların çapları ve uzunlukları sırasıyla 40 nm ve 70 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler SEM'den elde edilen değerlerden daha büyüktür. Bu farklılaşmanın sebebi AFM ucunun körelmesi ve SEM görüntülerinde elektron hüzmesi nedeniyle görülmeyen altın nanoçubuk etrafındaki CTAB moleküllerinin bulunması ile alakalıdır. Şekil 4.19C ve D, PEG ile etkileştirilmiş altın nanoçubukların topografi ve faz görüntüleridir. Altın nanoçubukların morfolojisi PEG ile konjuge olmasından sonra tamamen değişmiştir. Altın nanoçubuklar üzerinde bulunan PEG tabakası AFM görüntülerinde açık bir şekilde görülmektedir.

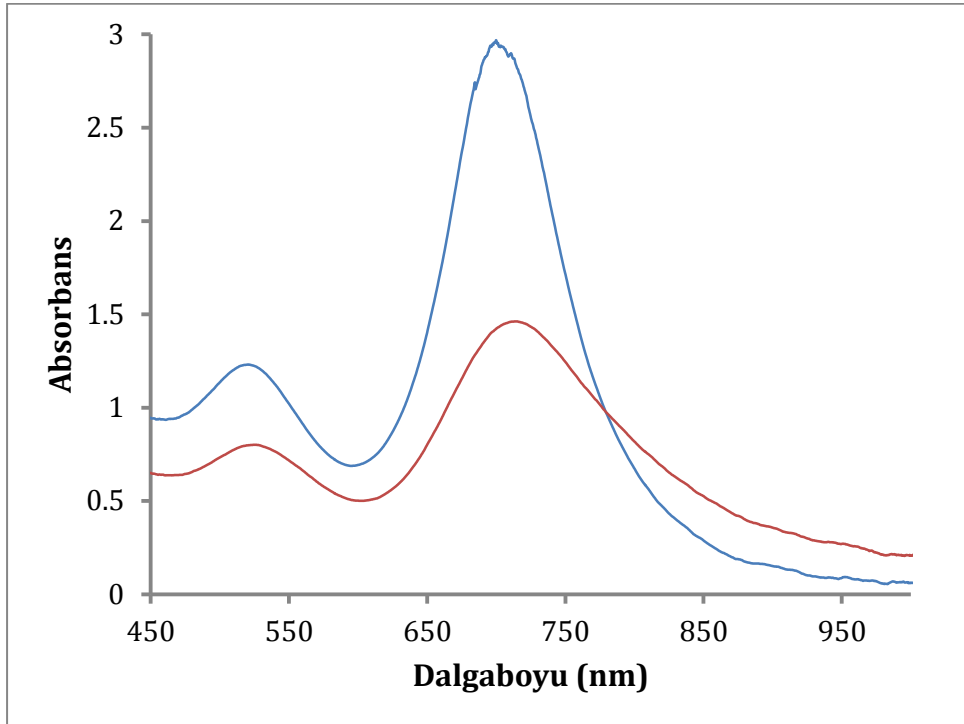


Şekil 4.19. (A ve B) Altın nanoçubukların ve (C ve D) PEG ile etkileştirilmiş altın nanoçubukların AFM görüntüleri

4.4 Altın Nanoçubukların Kinesin Motor Proteini ile İşlevselleştirilmesi

Altın nanoçubukların kinesin molekülleri ile modifikasyonu altın yüzeyin kazein ile pasifleştirilmesi ve ATP varlığında motor proteinlerin altın nanoçubuklara bağlanması ile gerçekleşmiştir. Kinesin molekülleri ile modifiye edilmiş altın nanoçubukların absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektroskopisi ile ölçülmüştür. Şekil 4.20, altın nanoçubuk süspansiyonunun tampon çözelti içerisindeki motor protein ile etkileşiminden önceki ve sonraki absorpsiyon spektrumunu göstermektedir.

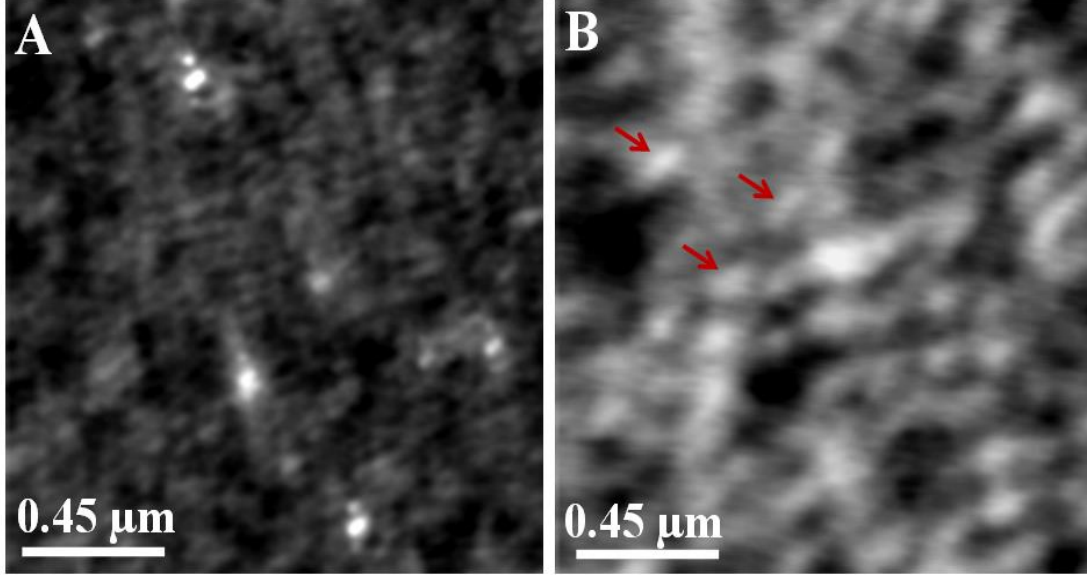
Altın nanoçubuklar motor proteinler ile işlevselleştirilmeden önce, tampon çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Enine ve boyuna pikler sırasıyla 520 nm ve 699 nm'de (mavi pik) gözlenmiştir. Kinesin bağlı altın nanoçubukların boylamsal piki ise 706 nm'ye (kırmızı pik) kaymıştır. Pikteki genişleme ve absorbands şiddetinde meydana gelen azalma altın nanoçubuklar etrafına bağlanan moleküllerin kırılma indisindeki değişimin sonucu olarak açıklanır. Ayrıca boylamsal pikteki belirgin kayma da motor proteinin altın nanoçubuk yüzeyine bağlandığının göstergesidir.



Şekil 4.20. BRB80 tamponu içerisindeki (a) ham ve (b) Kinesin motor protein bağlı altın nanoçubukların absorpsiyon spektrumu.

Kinesin motor protein ile fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların görüntüleri AFM tıklamalı mod kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 4.21). Şekil 4.21A bu bağlanmanın silikon alttaş üzerindeki büyük alan AFM görüntüsüdür. Şekilde altın nanoçubuklar ve protein moleküllerinin az çok bir dizilim simetrisi gerçekleştirdiği ve biraz da alttaş üzerinde düzenlendiği görülüyor. Meydana gelen bu dizilme proteinden ya da kinesin molekülünün alttaş üzerinde fiziksel dizilim oluşturmayı tercih etmesinden kaynaklı olabilir. Şekil 4.21A'daki görüntünün daha yüksek büyütme hali Şekil 4.21B'de gösterilmektedir. Şekil 4.21B üzerinde bulunan oklar, görüntüdeki altın nanoçubukları göstermektedir. Kinesin moleküllerine bağlanmış altın nanoçubukların, kinesin moleküllerine bağlanmamış olan altın nanoçubuklara nispeten boylarında önemli ölçüde artış olmuştur. Altın nanoçubukların

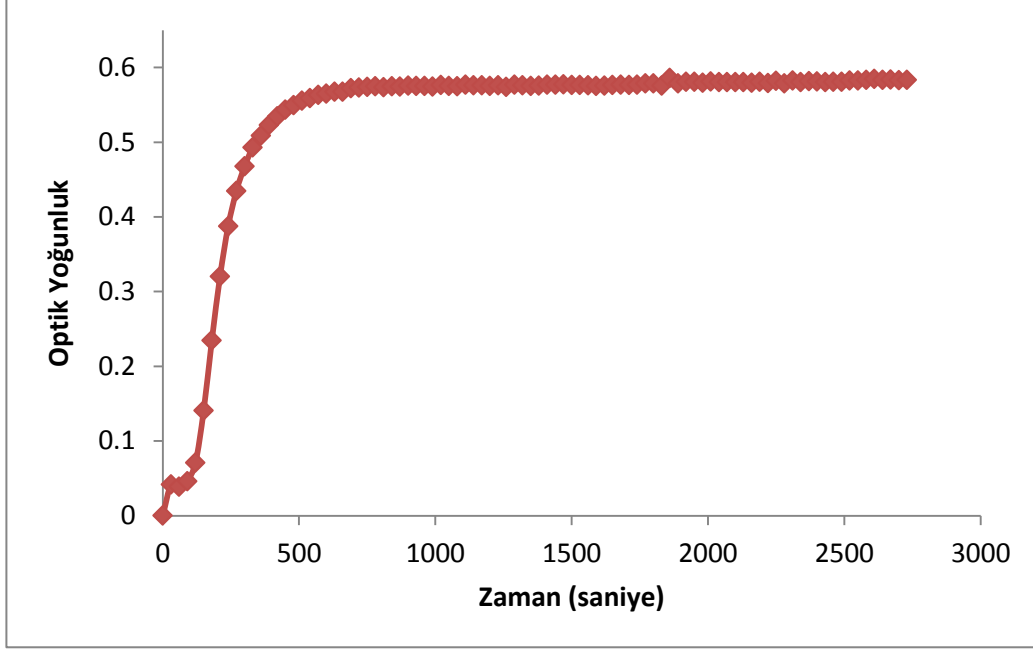
morfolojisi kinesin molekülleri ile eşlenik hale geldiğinde tamamen değişmiştir. Kinesin molekülleri AFM görüntülerinde de açıkça görünmektedir.



Şekil 4.21. (A ve B) Kinesin bağlı altın nanoçubukların düşük ve yüksek çözünürlüklü AFM görüntüleri

4.5 Tübülün Polimerizasyonu

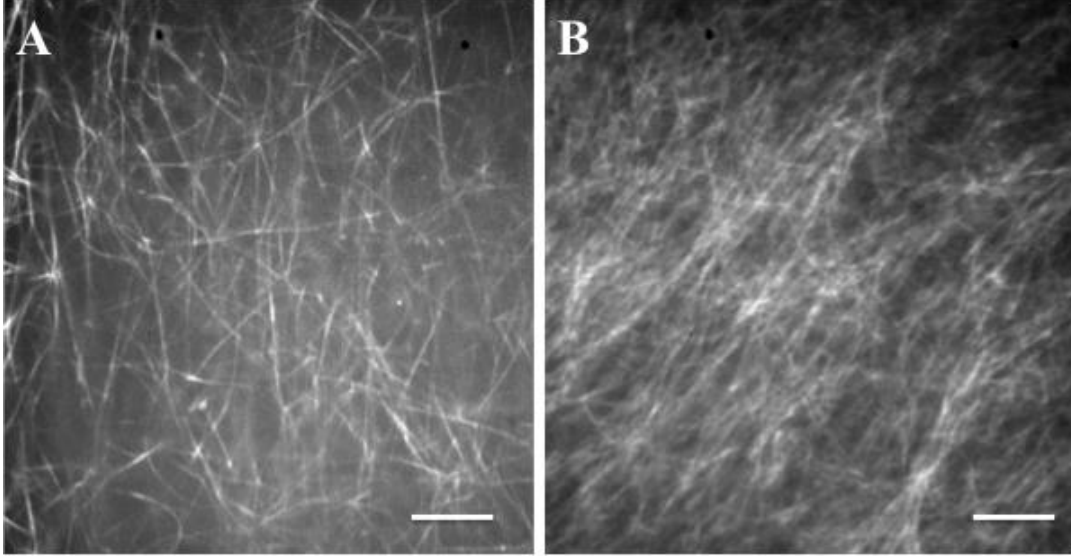
Tübülün biyolojik etkinliği polimerizasyon deneyleri ile incelenmiştir. Tübülün polimerizasyonu ölçümleri 340 nm ve 37°C'de 45 dakika boyunca her 30 saniyede bir olacak şekilde gerçekleştirildi. Polimerizasyonda 3 faz bulunmaktadır. 1. faz çekirdeklenme fazı olup 0-300 saniye arasında, 2. faz büyüme fazı olup 300-1400 saniyeleri arasında son faz olan yani 3. faz ise kararlı durum fazıdır ve 1400-3600 saniyeleri arasında gerçekleşir. Şekil 4.22'de, tübülün çözeltisinin optik yoğunluğunun 340 nm'de artış göstermesi ile polimerleşmiş olan mikrotübüller gösterilmiştir. Ölçüm esnasında çözelti hacmi direkt olarak okunan mesafe uzunluğunu etkilediğinden dolayı düzgün polimerizasyon sinyali almak için yarı alanlı 96 kuyulu plakalar tavsiye edilmektedir. Yarım alana sahip 96 kuyulu plakanın kullanılmasının nedeni normal 96 kuyulu plakalardan %25 daha ince olduğu için arka plandan gelen sinyalleri azaltarak polimerizasyon sinyalinin gücünü arttırmaktadır.



Şekil 4.22. Tübülün polimerizasyonun optik yoğunluk grafiği.

Polimerizasyon metodunda belirttiği gibi 340 nm' deki optik yoğunluk değeri 0.18'dir ve yaklaşık olarak polimerin 1 mL içerisinde bulunan 1 mg polimer ağırlığına eşittir. Şekil 4.22'deki tübülün polimerizasyon grafiğine bakıldığında 0.6 optik yoğunluk değeri hazırlanan başlangıç tübülün konsantrasyonunun %70'inin polimerleştiğini gösterir.

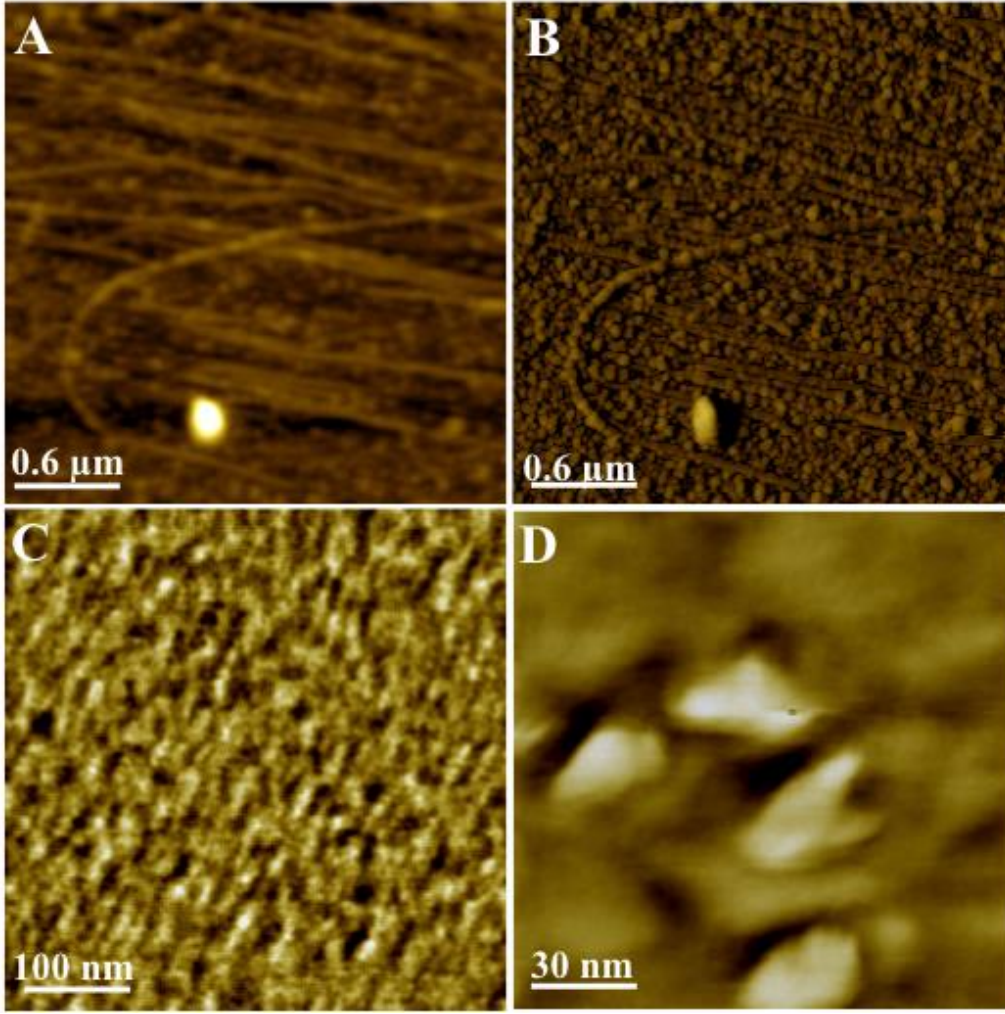
Konfokal mikroskop polimerizasyon sonrası mikrotübüllerin şeklini gözlemlemek için kullanıldı. Şekil 4.23'te mikrotübüllerin floresans görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden mikrotübüllerin uzunluklarının 10 ile 30 μm arasında olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. Mikrotübüllerin floresans mikroskop görüntüleri (100X büyütme). A) Düşük konsantrasyon B) Yüksek konsantrasyon. Ölçü çizgisi 10 µm.

Altın nanoçubuklar ile fonksiyonelleştirilen kinesin motor proteinlerin mikrotübüller üzerindeki hareketinin, mikrotübüllerin konsantrasyonuna bağlı olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaçla mikrotübüller iki farklı konsantrasyonda hazırlanarak floresans mikroskop görüntüleri alınmıştır. Elde edilen farklı konsantrasyonlardaki rodamin boyalı mikrotübüllerin görüntüleri 532 nm dalgaboyundaki lazer kaynağı ile konfokal mikroskop kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 4.23A'da mikrotübüllerin 4 kat seyreltilme sonucu görüntüsü verilmektedir. Mikrotübüllerin cam yüzeye daha iyi tutunmaları için cam yüzeyler APTES ile modifiye edilerek mikrotübüllerin immobilizasyonları sağlanmıştır. Şekil 4.23B ise yüksek konsantrasyonda hazırlanmış mikrotübüllerin görüntüsüdür. Mikrotübüllerin yüksek konsantrasyonda hazırlanması şekil üzerinde de görüldüğü üzere çok yoğun ve ağsı yapıda mikrotübüllerin oluşumuna neden olmuştur. Bu durum sonuçta kinesin moleküllerinin hareketinin kısıtlanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle seyreltilmiş halde immobilize olmuş mikrotübüller bir sonraki adım için avantajlı bulunmuştur.

Şekil 4.24A ve B, tübülün polimerizasyon işleminden sonra oluşan mikrotübüllerin sırasıyla topografik ve faz AFM mikrograflarını göstermektedir. Tüm AFM görüntüleri tıklamalı modda ve sıvı ortamında alınmıştır.

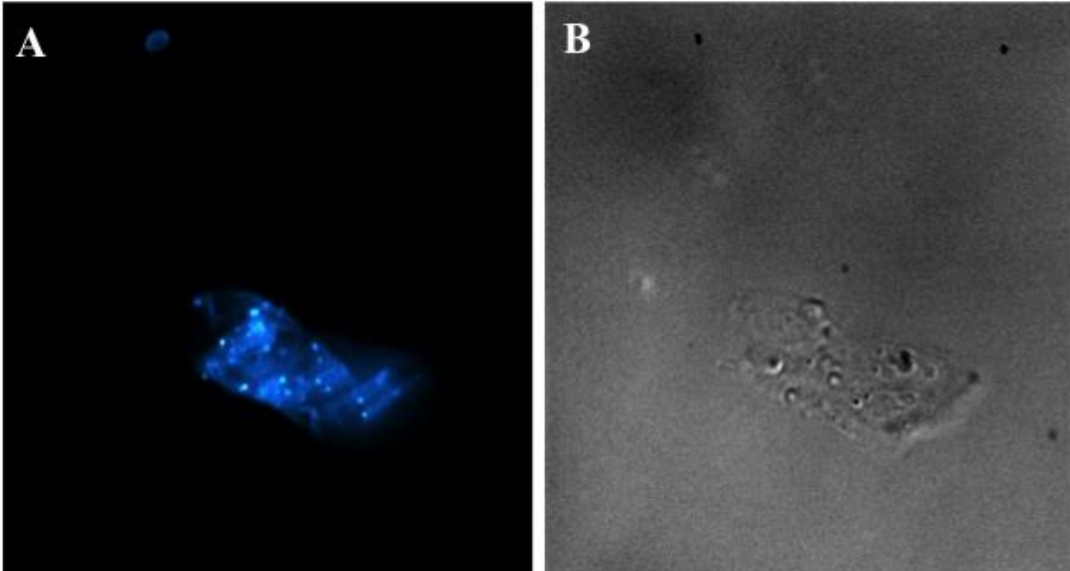


Şekil 4.24. (A) Mikrotübüllerin yüksek çözünürlükteki topografik AFM görüntüsü (B) faz görüntüsü. (C) Kinesin motor proteininin büyük alan AFM görüntüsü (D) yüksek çözünürlükteki AFM faz görüntüsü.

Mikrotübüllerin çapı yaklaşık olarak 40 nm ölçülmüştür ve konfokal mikroskopla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ancak AFM sistemimizin maksimum tarama boyutlarından dolayı mikrotübüllerin tam boyutunu içeren görüntüleme yapılamamıştır. Mikrotübüllerin çapı literatürde bahsedilenden daha geniş ölçülmesinin sebebi ise AFM ucunun genişleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Hem düz hem de yönelimli olarak yüzeye tutunmaları herhangi bir deformasyona uğramadan esnek hareketlerinin göstergesidir. Ayrıca Şekil 4.24B'deki faz görüntüsünde mikrotübülü oluşturan filamentler de ayrıntılı bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.24C ve D ise kinesin proteininin yüksek alan ve yüksek büyütme AFM faz mikrograflarıdır. AFM'de faz görüntüsü alınmasının nedeni ise daha detaylı sonuçlar elde etmemizi sağlamasıdır. Şekil 4.24D'de yüksek çözünürlük faz görüntüsünde kinesinin sahip olduğu 2 ayak ve kafa yapısı görülmektedir.

4.6 Motor Protein ile İşlevselleştirilen Nanoçubukların Mikrokanallar Üzerinden Taşınımının Görüntülenmesi ve Fotovoltaik Özelliğinin Ölçümü

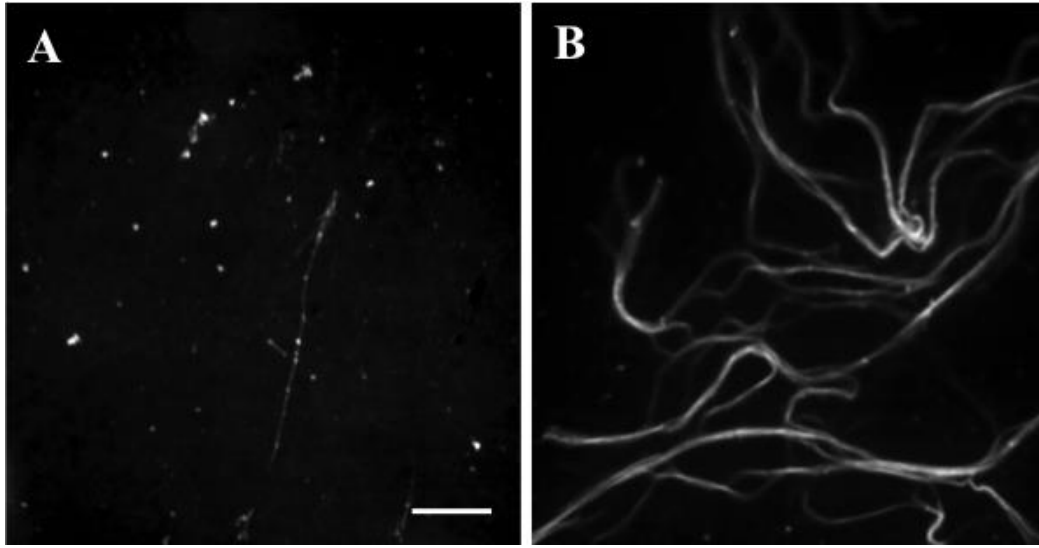
Altın nanoçubukların kinesin motor proteinleri ile işlevselleştirilmesinden önce altın nanoçubukların literatürde belirtildiği gibi floresans özellik gösterdiği Şekil 4.25A'daki görüntüde ispat edilmiştir. Altın nanoçubukların 532 nm dalga boyundaki lazer ile floresans görüntüsü ve beyaz ışık altında DIC görüntüsü alınmıştır. Altın nanoçubukların floresans özelliğe sahip olması, kinesin motor proteinleri ile fonksiyonelleştirildikten sonra mikrotübüller üzerindeki hareketlerinin görüntülenmesi açısından avantaj sağlamaktadır.



Şekil 4.25. Altın nanoçubukların konfokal mikroskop altında (A) floresans görüntüsü ve (B) DIC görüntüsü (100X büyütme).

Altın nanoçubuklarla işlevselleştirilen kinesin motor proteinlerinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan mikrotübüller üzerindeki yerleşimleri de incelenmiştir. Şekil 4.26A'da düşük konsantrasyon metodu baz alınarak hazırlanmış olan ve ortamdaki diğer mikrotübüller ile karmaşık ağı yapı oluşturmeyen tekil mikrotübüller bulunmaktadır ve mikrotübüller üzerinde belirli bir sırada dizilen altın nanoçubuklar ile fonksiyonelleştirilen kinesin motor proteinleri bulunmaktadır. Şekil 4.26B'de yüksek konsantrasyon metodu uygulanarak mikrotübüller elde edilmiştir. Yüksek konsantrasyondaki mikrotübüller üzerinde Şekil 4.26A'da mevcut olan görüntüdeki gibi altın nanoçubuklar ile modifiye edilmiş kinesin motor proteinlerin mikrotübüller üzerinde bağlandığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.26A'da mevcut olan görüntüye

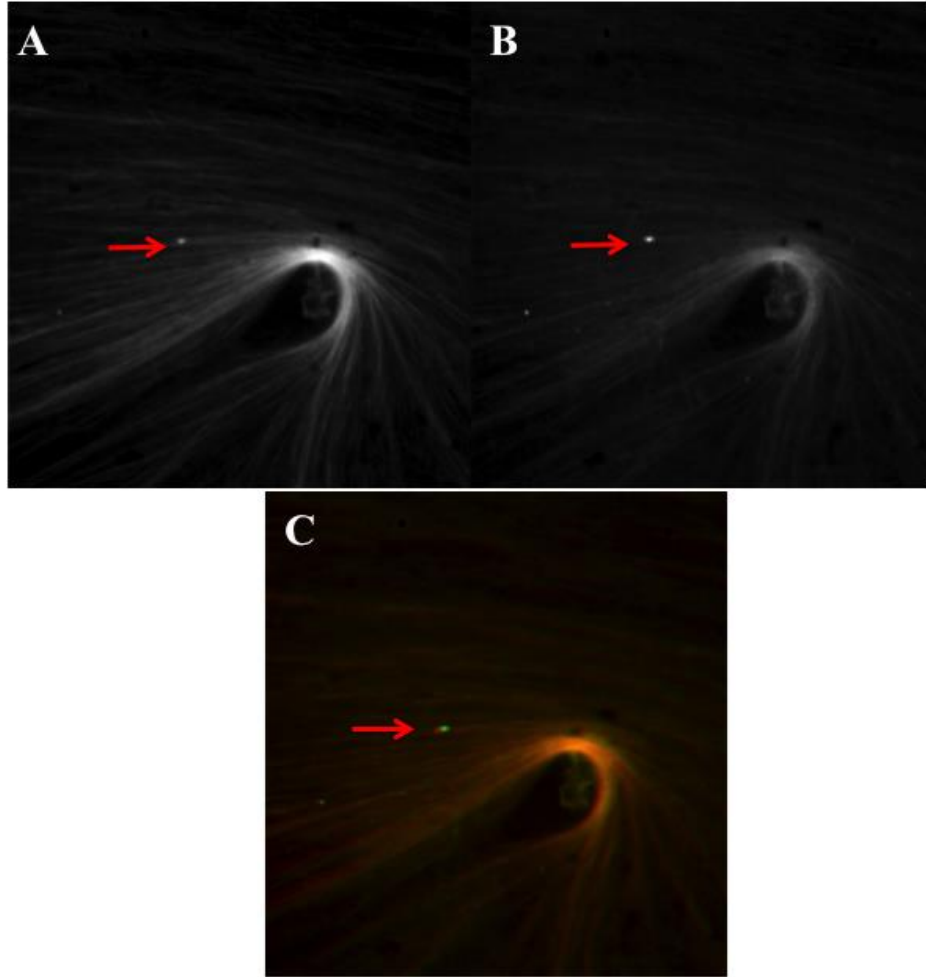
göre daha az altın nanoçubuklar ile modifiye kinesin motor proteinleri gözlenmektedir. Altın nanoçubuklar ile modifiyeli kinesinlerin az miktarda görünmesinin nedeni; mikrotübüllerin yoğun olarak buldukları ortamda üst üste gelerek floresans şiddetini artırması ile yüzeye bağlanan altın nanoçubuk modifiyeli kinesin moleküllerinin hareketini kısıtlayarak yerleşmelerini ve görünmelerini engellemektedir. Altın nanoçubuklar floresans özelliğe sahip oldukları için altın nanoçubuklarla beraber kinesin motor proteinleri floresan mikroskobunda rahatlıkla görüntülenmiştir.



Şekil 4.26. Kinesin motor proteini ile fonksiyonelleştirilen altın nanoçubukların (A) tekil ve (B) yoğun mikrotübül üzerinde immobilizasyonu ile hareketinin floresans mikroskop görüntüleri (100X büyütme). Ölçü çizgisi 10 μm .

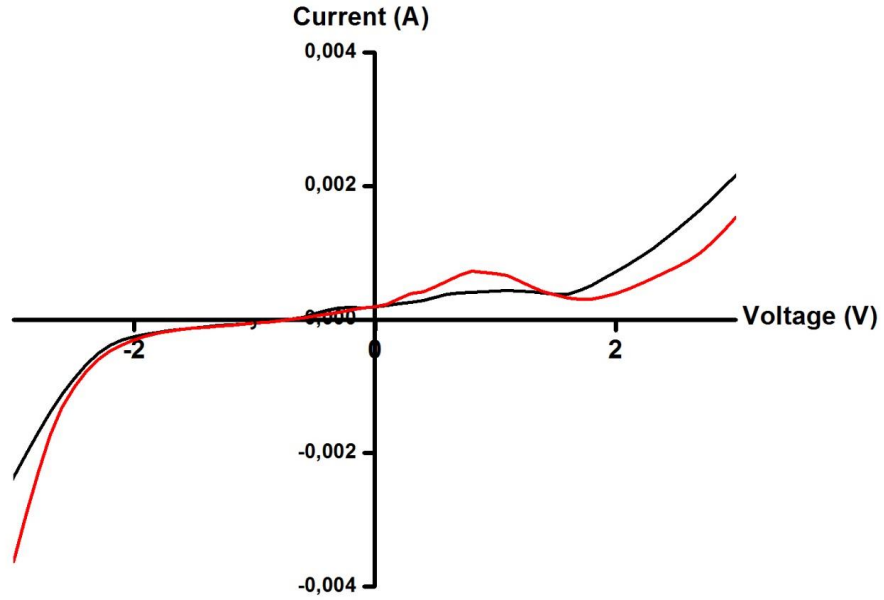
Kinesin ile fonksiyonelleştirilmesi yapılan altın nanoçubukların mikrotübüller üzerindeki zamana bağlı hareketi Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Altın nanoçubuklara bağlanmış olan kinesinlerin mikrotübüller üzerindeki hareketinin gözlemlenmesi için 0-30 dakikalık zaman aralığında 532 nm laser altında konfokal mikroskobunda görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 4.27A'da kinesin motor proteinler ile işlevselleştirilen altın nanoçubuklar mikrotübüller üzerine tutunmuştur. Mikrotübüller üzerinde altın nanoçubuklara bağlı kinesinlerin hareket etmeleri ATP yıkımı ile gerçekleşmektedir. Kinesin motor proteinin dakikada 0.5-1 μm yürüdüğü bilinmektedir. Şekil 4.27B'de ATP'nin altın nanoçubuklar üzerindeki kinesin molekülleri tarafından hidroliz edilmesiyle mikrotübüller üzerinde hareketi gözlemlenmiştir. Floresans özellikli mikrotübüller lazer ışığında sönmülediklerinden zaman bağlı görüntülerin net bir şekilde alınabilmeleri için görüntü alınmadığı zamanlarda lazer kapatılmıştır. Mikroskop

altında görüntü alınacağı zaman lazer kaynağı ışık tekrar açılarak Şekil 4.27B'deki görüntü elde edilmiştir. Şekil 4.27C'de mevcut olan görüntü, Şekil 4.27A ve B'de belirtilen motor proteinler ile fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların mikrotübüller üzerinde sırasıyla ATP yokluğunda (0. dakika) ve ATP varlığında (30. dakika) alınmış görüntülerinin birleştirilmiş halidir. Mevcut olan iki görüntünün birleştirilmesi sonucu, Şekil 4.27A'dan alınan görüntüdeki altın nanoçubuklar kırmızı nokta ile gösterilmiş olup 30 dakikalık zaman aralığından sonra alınan Şekil 4.27B'deki görüntüdeki ise yeşil olarak belirtilmiştir. Şekil 4.27C'de üzerinde görülen sarı bölgeler ise görüntünün yerinin bekleme süresi sonunda değişmediğini gösterir. Elde edilen iki görüntü üst üste koyuldukları zaman 30 dakikalık bekleme süresi sonunda mikrotübüller üzerinde kinesin motor proteinleri ile fonksiyonelleştirilmiş altın nanoçubukların 10 μm hareket ettiği kanıtlanmıştır. Bu elde edilen görüntülere ek olarak hareket olayları uzun süre aralığında video olarak kaydedilmiştir ve bu video Ek'te verilmiştir.



Şekil 4.27. Kinesin motor proteini ile fonksiyonelleştirilen altın nanoçubukların mikrotübül üzerinde zamana bağlı hareketinin floresans mikroskop görüntüleri. Ölçü çizgisi 10 μm .

Fotovoltaik sistemler ışık kaynağından gelen ışınları kullanarak elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Fotovoltaik sistemlerde genel olarak elektrolit içerisinde daldırılmış elektrolitler, ışık kaynağı ve üretilen akımı depolayabilmek için akümülatör bulunmaktadır. Elektrotlar arasındaki gerilim elektrolit üzerine düşen ışıkla arasında doğru orantılı bir ilişki bulunmaktadır. Tampon çözeltisinin sıcaklığı ve pH 'ı mikrotübüllerin ortamdaki hareketlerini etkilediği için yapılan deneyler sonucunda optimum sıcaklık $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak ve optimum pH aralığı 5.1 ve 8.1 arasında bulunmuştur. Düşük pH ve düşük sıcaklarda mikrotübüllerin hareket hızları düşmüştür.



Şekil 4.28. Mikrotübüllerin (siyah pik) ve kinesin motor proteini ile fonksiyonelleştirilen altın nanoçubukların ATP varlığında mikrotübüller üzerindeki hareketinin (kırmızı pik) fotovoltaik ölçümleri.

Mikrotübüllerin enine kesitte görüntüleri incelendiğinde her mikrotübülün duvarı 13 protofilamentten oluşur. Oluşan bağımsız protofilamentlerin alfa ve beta üniteleri protofilament boyunca karşılıklı olarak organize olurlar ve bu sayede mikrotübüller polariteye sahip olmaktadır. Mikrotübüllerin alfa alt üniteleri negatif, beta alt üniteleri pozitif uçludur.

Mikrotübüller sahip olduğu polarite sayesinde potansiyel verildiği zaman eksi ve artı uçlar arasında elektriksel alan oluşturması nedeniyle belirli bir yönde dizilim göstereceklerdir. Şekil

4.28'deki siyah pik mikrotübüllerin bu dizimlerinden yararlanılarak elde edilen akım-potansiyel (I-V) grafiğidir. Literatürde örnekleri mevcut olan grafikler gibi diyot özellik göstermiştir (van den Heuvel vd., 2005). Şekil 4.28'deki kırmızı pik mikrotübüller üzerinde altın nanoçubuklarla fonksiyonelleştirilmiş kinesinin ATP varlığında hareket etmesi sonucu ışık kaynağı altında elde edilen I-V grafiğidir. Bu grafikler -2 – 2 V aralığında kaydedilmiştir. Işıkla etkileşimden sonra pozitif potansiyel bölgesinde ekstra bir çıkıntı pik gözlemlenmiştir. Bunun nedeni; oluşan reaksiyon sonrasında sistemin direnç göstermesi ve iletkenliğin azalmasıdır.

5. SONUÇLAR

Bu projede rotor özelliğe sahip moleküller özel olarak tasarlanıp sentezlenmiştir. Öz-düzenli tek katman yöntemi ile altın (111) yüzeyler üzerine bağlanan bu moleküller taramalı tünelleme mikroskopisi/spektrometresi (STM/STS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), elipsometre ve temas açısı ölçer gibi teknikler ve cihazlar ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen moleküllerin kimyasal yapıları hakkındaki bilgiler NMR spektroskopisi ile desteklenmiştir. Moleküllerin altın (111) yüzey üzerine bağlanmaları X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ile kanıtlanmıştır. Moleküler rotorların taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) yardımıyla, zamanla akım değerlerinin değiştirilmesi ile moleküllerin dönme özelliği olduğu doğrulanmıştır. Öz-düzenli tek katmanların altın (111) yüzey üzerindeki kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüştür ve yüzey ıslanabilirlikleri temas açısı ölçer ile belirlenmiştir. Böylece potansiyel moleküler rotor ve motor uygulamaları yönünde önemli bulgular elde edilmiştir.

Projenin diğer kısmında ise potansiyel optoelektronik ve plazmonik uygulamalar için mikrotübüller ile nano desenlenmiş yüzeyler ve altın nanoçubuk bağlı kinesin motorları birleştiren moleküler taşıyıcılar geliştirilmiştir. Böylece yeni biyobenzer nanocihazlar elde edilmiştir. Moleküler taşıyıcı sistem tarafından gerçekleştirilen taşınım olayları konfokal mikroskop ve fotovoltaj ölçümler ile incelenmiştir. Öncelikle altın nanoçubuklar literatürde mevcut olan metotlar kullanılarak farklı konsantrasyonlarda ve en-boy oranlarında sentezlenmiştir. Üretilen altın nanoçubukların kinesin motor proteinleri ile konjuge edilmesi amacıyla altın nanoçubuklar glutatyon ve polietilenglikolün farklı türevleri ile fonksiyonelleştirilmiştir. Altın nanoçubukların sentezlenmesi ve yüzey modifikasyonları taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskopisi, UV-görünür-yakın kızılötesi spektrofotometrisi ve LSPR ölçümleri gibi farklı teknikler ile doğrulanmıştır. Kinesin motor proteinleri ile işlevselleştirilen altın nanoçubukların mikrotübüller üzerindeki hareketinin gözlemlenmesi için mikro üretim metotlarıyla üretilen mikrokanallar kullanılmıştır. Mikro kanallar içerisinde bulunan kinesin motor proteinleri ile fonksiyonel hale getirilmiş altın nanoçubukların mikrotübüller üzerindeki hareketi konfokal lazer mikroskobu kullanılarak gözlemlenmiştir. Ayrıca literatürde ilk defa mikrotübüllerin yüzey üzerinde dizilimleri sağlanıp altın nanoçubuklar ile fonksiyonelleştirilmiş kinesinin hareketi fotovoltaj ölçümler ile incelenmiştir. Sonuç olarak bu proje ile optoelektronik ve plazmonik uygulamalar için faydalı olabilecek mikrotübüller üzerinde kinesin motor protein ile işlevselleştirilmiş altın nanoçubukların taşınım olayları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca fotovoltaj ölçümlerinin dönüştürme mekanizması olarak kullanımı ortaya konmuştur.

Özetle projede yeni nanocihazların oluşturulmasına yönelik yeni nanomalzeme ve yöntemler geliştirilmesine ilişkin önemli bulgular toplanmıştır.



6. KAYNAKLAR

- Aviram, A., Ratner, M. A. 1974. "Molecular rectifiers", *Chemical Physics Letters*, 29, 277–283
- Bain, C. D., Troughton, E. B., Tao, Y. T., Evall, J., Whitesides, G. M., Nuzzo, R. G. 1989. "Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold", *JACS*, 111, 321-335.
- Binning, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. 1983. "7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space", *Physical Review Letters*, 50, 120.
- Binning, G., Rohrer, H. 1986. "Scanning Tunneling Microscopy-From Birth to Adolescence", Nobel Lecture, 1986.
- Bourg, M. C., Badia, A., Lennox, R. B. 2000. "Gold-Sulfur Bonding in 2D and 3D Self-Assembled Monolayers: XPS Characterization", *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 6562-6567.
- Buck, M., Grunze, M., Eisert, F., Fischer, J., Trager, F. "Adsorption kinetics of n- alkyl thiols on gold studied by second harmonic generation and X- ray photoelectron spectroscopy", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 10, 926.
- Chiaravalloti, F., Gross, L., Rieder, K. H., Stojkovic, S. M., Gourdon, A., Joachim, C., Moresco, F. 2007. "A rack-and-pinion device at the molecular scale", *Nature Materials*, 6, 30.
- Clarke, L. I., Horinek, D., Kottas, G. S., Varaksa, N., Magnera, T. F., Hinderer, T. P., Horansky, R. D., Michl, J., Price, J. C. 2002. "The dielectric response of chloromethylsilyl and dichloromethylsilyl dipolar rotors on fused silica surfaces", *Nanotechnology*, 13, 533.
- Da Silva-Filho, L. C., Lacerda, V. Jr., Constantino, M. G., Jose da Silva, G. V. 2008. "Fast and Efficient Synthesis of Pyrano[3,2- c]quinolines Catalyzed by Niobium(V) Chloride", *Synthesis*, 16, 2527-2536.
- Davis, F., Higson, S. P. J. 2005. "Structured thin films as functional components within biosensors", *Biosensors and Bioelectronics*, 21(1), 1–20.
- Donhauser, Z. J., Mantooth, B. A., Kelly, K. F., Bumm, L. A., Monnell, J. D., Stapleton, J. J., Price, D. W., Rawlett, A. M., Allara, D. L., Tour, J. M., Weiss, P. S. 2001. "Conductance switching in single molecules through conformational changes", *Science*, 292, 2303–2307.
- Dunphy, J. C., Rose, M., Behler, S., Ogletree, D. F., Salmeron, M., Sautet, P. 1998. "Acetylene structure and dynamics on Pd(111)", *Physical Review B*, 81, 1263.
- Eigler, D. M., Schweizer, E. K. 1990. "Positioning Single Atoms with A Scanning Tunneling Microscope", *Nature*, 344, 524.
- Elangovan, A., Wang, Y. H., Ho, T. I. 2003. "Sonogashira coupling reaction with diminished homocoupling", *Organic Letters*, 5(11), 1841-1844.



- Flatt, A. K., Yao, Y., Maya, F., Tour J. M. 2004. "Orthogonally Functionalized Oligomers for Controlled Self-Assembly", *Journal of Organic Chemistry*, 69(5), 1752-1755.
- Freeman, S. 2005. *Biological Science* (2nd edition). Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Prentice Hall.
- Gimzewski, J. K., Joachim, C., Schlittler, R. R., Langlais, V., Tang, H., Johannsen, I. 1998. "Rotation of a single molecule within a supramolecular bearing", *Science*, 281, 531.
- Green, H. N., Martyshkin, D. V., Rodenburg, C. M., Rosenthal, E. L., Mirov, S. B. 2011. "Gold Nanorod Bioconjugates for Active Tumor Targeting and Photothermal Therapy", *Journal of Nanotechnology*, ID 631753.
- Gu, Y., Lin, Z., Butera, R. A., Smentkowski, V. S., Waldeck, D. H. 1995. "Preparation of Self-Assembled Monolayers on InP", *Langmuir*, 11, 1849-1851.
- Haehner, G.; Wöll, C.; Buck, M., Grunze M. 1993. "Investigation of intermediate steps in the self-assembly of n-alkanethiols on gold surfaces by soft x-ray spectroscopy", *Langmuir*, 9, 1955-1958.
- Hallmark, V. M., Chiang, S., Rabolt, J. F., Swalen, J. D., Wilson, R. J. 1987. "Observation of Atomic Corrugation on Au (111) by Scanning Tunnelling Microscopy", *Physical Review Letters*, 59, 2879.
- Hirokawa, N. 1998. "Kinesin and dynein superfamily proteins and the mechanism of organelle transport", *Science*, 279, 519-526.
- Howard, J., Hudspeth, A. J., Vale, R. D. 1989. "Movement of microtubules by single kinesin molecules", *Nature*, 342, 154-158.
- Hyman, A. A. 1991. "Preparation of marked microtubules for the assay of the polarity of microtubule-based motors by fluorescence", *J. Cell Sci.*, 14, 125-127.
- Hyman A. A., Middleton, K. M., Centola, M., Mitchison, T. J., Carbon, J. 1993. "Microtubule-motor activity of a yeast centromere-binding protein complex", *Nature*, 359, 533-536.
- Jia, L., Moorjani, S. G., Jackson, T. N., Hancock, W. O. 2004. "Microscale Transport and Sorting by Kinesin Molecular Motors", *Biomedical Microdevices*, 6(1), 67.
- Joachim, C., Gimzewski, J. K., Aviram, A. 2000. "Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices", *Nature*, 408, 541-548.
- Kaminska, A., Inya-Agha, O., Forster R. J., Keyes, T. E. 2008. "Chemically bound gold nanoparticle arrays on silicon: assembly, properties and SERS study of protein interactions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4172-4180.
- Katritzky, A. R., Abdel-Fattah Ashraf, A. A., Wang, M. 2002. "A Novel Access to Disubstituted Acetylenes", *Journal of Organic Chemistry*, 67(21), 7526-7529.
- Katritzky, A. R., Lam, J. N. 1990. "The Chemistry of N-substituted benzotriazoles. Part 22 [1]: Transformations of 1-(trimethylsilylmethyl)benzotriazole", *Heteroatom Chemistry*, 1, 21-31.



- Katritzky, A. R., Zhang, S., Fang, Y. 2000. "BtCH(2)TMS-assisted homologation of carboxylic acids: A safe alternative to the arndt-eistert reaction", *Organic Letters*, 2, 3789-1791.
- Kottas, G. S., Clarke, L. I., Horinek, D., Michl, J. 2005. "Artificial molecular rotors", *Chemical Reviews*, 105, 1281.
- Kull, F. J., Sablin, E. P., Lau, R., Fletterick, R. J., Vale, R. D. 1996. "Crystal structure of the kinesin motor domain reveals a structural similarity to myosin", *Nature*, 380, 550-555.
- Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Tao, Y. T., Parikh, A. N., Nuzzo, R. G. 1991. "Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold", *JACS*, 113, 7152-7167.
- Lara, J., Blunt, T., Kotvis, P., Riga, A., Tysoe, W. T. 1998. "Fractal geometry in biopharmaceutical sciences", *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 1703.
- Liao, H., Hafner, J. H. 2005. "Gold Nanorod Bioconjugates", *Chemistry of Materials*, 17(18), 4636-4641.
- Lindsay, S. M., Ratner, M. A. 2007. "Molecular transport junctions: Clearing mists", *Advanced Materials*, 19, 23–31.
- Liopo, A., Conjusteau, A., Tsybouski, D., Ermolinsky, B., Kazansky, A., Oraevsky, A. 2012. "Biocompatible Gold Nanorod Conjugates for Preclinical Biomedical Research", *Journal of nanomedicine & nanotechnology*, S2.
- Marx, A., Müller, J., Mandelkow, E. M., Hoenger, A., Mandelkow, E. 2005. "Interaction of kinesin motors and microtubules and MAPs", *Journal of Muscle Research and Cell Motility*, 27, 125-137.
- Matsumoto, C., Kim, Y., Okawa, T., Sainoo, Y., Kawai, M. 2005. "Low-temperature STM investigation of acetylene on Pd(111)", *Surface Science*, 587, 19.
- Messersmith, P. B., Textor, M. 2007. "Enzymes on nanotubes thwart fouling.", *Nature Nanotechnology*, 2, 138–139.
- Mitchison, T., Kirschner, M. 1984. "Dynamic instability of microtubule growth", *Nature*, 312, 237-242.
- Mrksich M. 2008. "Mass Spectrometry of Self-Assembled Monolayers: A New Tool for Molecular Surface Science" *ACS Nano*, 2(1), 7-18.
- Niidome, T., Yamagata, M., Okamoto, Y., Akiyama, Y., Takahashi, H., Kawano, T., Katayama, Y., Niidome, Y. 2006. "PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications", *Journal of Controlled Release*, 114(3), 343-347.
- Nuzzo, R. G., Allara, D. L. 1983. "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481-4483.

- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett*, 77, 3865.
- Peterlinz, K. A., Georgiadis, R. 1996. "In situ kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy", *Langmuir*, 12, 4731-4740.
- Poirier, G. E. 1997. "Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy", *Chemical Reviews*, 97, 1117-1128.
- Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L., Chidsey, C. E. D. 1987. "Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry", *JACS*, 109, 3559-3568.
- Puigmartí-Luis, J., Saletta, W. J., González, A., Amabilino D. B., Pérez-García, L. 2014. "Bottom-up assembly of a surface-anchored supramolecular rotor enabled using a mixed self-assembled monolayer and pre-complexed components", *Chemical Communications*, 50, 82-84.
- Rao, B. V., Kwon, K. Y., Liu, A. W., Bartels, L. 2003. "Measurement of a linear free energy relationship one molecule at a time", *Journal of Chemical Physics*, 119, 10879.
- Rieley, H., Kendall, G. K., Chan, A., Jones, R. G., Lüdecke, J., Woodruff, D. P., Cowie, B. C. C. 1997. "Surface adsorption structures in 1-octanethio self-assembled on Cu(111)", *Surface Science*, 392, 143-152.
- Rosei, F., Schunack, M., Naitoh, Y., Jiang, P., Gourdon, A., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Joachim, C., Besenbacher, F. 2003. "Properties of large organic molecules on metal surfaces", *Progress in Surface Science*, 71(5-8), 95–146.
- Sainoo, Y., Kim, Y., Komeda, T., Kawai, M., Shigekawa, H. 2003. "Observation of cis-2-butene molecule on Pd(110) by cryogenic STM: site determination using tunneling-current-induced rotation", *Surface Science*, 536, L403.
- Sainoo, Y., Kim, Y., Okawa, T., Komeda, T., Shigekawa, H., Kawai, M. 2005. "Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110)", *Physical Review Letters*, 95, 246102.
- Sau, T. K., Murphy, C. J. 2004. "Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution", *Langmuir*, 20(15), 6414-6420.
- Sheen, C. W., Shi, J. X., Maartensson, J., Parikh, A. N., Allara, D. L. 1992. "A new class of organized self-assembled monolayers: alkane thiols on gallium arsenide(100)", *JACS*, 114(4), 1514-1515.
- Shen, W., Nyberg, G. L. 1993, "The adsorption and bonding of methanethiol on aluminium", *Surface Science*, 296, 49-56.

- Smith, D. K., Korgel, B. A. 2008. "The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods", *Langmuir*, 24(3), 644-649.
- Stipe, B. C., Rezaei, M. A., Ho, W. 1998. "Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule", *Science*, 279, 1907.
- Thomas, R. C., Sun, L., Crooks, R. M., Ricco, A. J. 1991. "Real-time measurements of the gas-phase adsorption of n-alkylthiol mono- and multilayers on gold", *Langmuir*, 7, 620-622.
- Tomak, A., Zareie, H. M. 2015. "Gold Nanorods Encapsulated Bubbles", *RSC Advances*, 5, 38842-38845.
- Tran, K. L. 2010. "Synthesis, Characterization, and Self-Assembly of Gold Nanorods and Nanoprisms".
- Vale, R. D., Schnapp, B. J., Mitchison, T., Steuer, E., Reese, T. S., Sheetz, M. P. 1985. "The role of kinesin and other soluble factors in organelle movement along microtubules", *Cell*, 43, 623-632.
- van den Heuvel, M. G. L., Butcher, C. T., Lemay, S. G., Diez, S., Dekker, C. 2005. "Electrical Docking of Microtubules for Kinesin-Driven Motility in Nanostructures", *Nano Letters*, 5(2), 235-241.
- Wang, B., Zheng, X. L., Michl, J., Foley, E. T., Hersam, M. C., Bilic, A., Crossley, M. J., Reimers, J. R., Hush, N. C. "An azanorbornadiene anchor for molecular-level construction on silicon(100)", *Nanotechnology*, 15, 324.
- Wang, W., Lee, T., Kretzschmar, I., Routenberg, D., Reed, M. A. 2004. "Self-Assembled Monolayer Molecular Devices". In *Proceedings of the Technical Digest of the IEEE International Electron Device Meeting San Francisco ABD*
- Whitesides, G. M., Mathias, J. P., Seto, C. T. 1991. "Molecular Self-Assembly and Nanochemistry—A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures", *Science*, 254(5036), 1312–1319
- Wiesendanger, R. 1994. Sayfa 81. "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Methods and Applications" (1. Basım). İngiltere: Cambridge University Press.
- Yang, J. T., Laymon, R. A., Goldstein, L. S. 1989. "A three-domain structure of kinesin heavy chain revealed by DNA sequence and microtubule binding analyses", *Cell*, 56, 879-889.
- Yu, C., Irudayaraj, J. 2006. "Multiplex Biosensor Using Gold Nanorods", *Analytical Chemistry*, 79(2), 572-579.
- Zareie, H. M., Xu, X., Cortie, M. B. 2007. "In Situ Organization of Gold Nanorods on Mixed Self-Assembled-Monolayer Substrates", *Small*, 3(1), 139-145.



Zheng, X. L., Mulcahy, M. E., Horinek, D., Galeotti, F., Magnera, T. F., Michl, J. 2004. "Dipolar and nonpolar altitudinal molecular rotors mounted on an Au(111) surface", Journal of American Chemical Society, 126, 4540.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. HADİ M. ZAREİE
Proje No:	112T507
Proje Başlığı:	Development Of Novel Motors And Rotors For Nanodevices
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	DENİZ HÜR
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/12/2012 - 01/03/2015
Onaylanan Bütçe:	230070.0
Harcanan Bütçe:	206202.42
Öz:	<p>Bir nanocihazın geliştirilmesinde önemli bir aşama; hareketli yapı taşlarını ve hareket kontrolünü, istenilen fonksiyonlara sahip cihazlar doğrultusunda birleştirmektir. Bileşenlerin pozisyonunu ve hareketini nano boyutlarda kesinleştirmek nanocihazların nanoelektronikler, optoelektronikler ve nanofotonikler gibi çok sayıda uygulamadaki kapasitelerini bu/yüksek ölçüde geliştirir. Bu projede, moleküllerin dönme ve hareketlerin tek moleküllerin direkt uyarılmasında kullanılması incelenmiştir. Sentetik ve biyolojik moleküller, motorların ve rotorların geliştirilmesinde kullanılmıştır.</p> <p>Bu proje iki ana bölümden oluşmaktadır: İlk bölümde, enerjiyi mekanik işe çeviren moleküler motorlar kullanılmıştır. Doğada kinesin gibi motor protein olarak bulunan moleküller motorlar hücre içinde verimli, dayanıklı ve nanoboyutta makinelerdir. Projenin ilk kısmında potansiyel optoelektronik ve plazmonik uygulamalar için mikro ve nanodesenli yüzeylerde altın nanoçubukların kinesin motor proteini ile hareketini sağlayan moleküller taşıyıcıları içeren yeni bir biyomimetik nanocihaz oluşturulması yönünde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda mikrotubüller kullanılarak yüzeyi desenlendirilmiş cam veya silikon yüzeylerden oluşan moleküller taşıyıcılar ve altın nanoçubuk bağlı kinesin motorlar üretilmiştir. Çeşitli dönüştürme mekanizmalarının incelenmesi için, lokalize yüzey plazmon rezonansı ölçümleri, atomik kuvvet ve taramalı tünelleme mikroskobu (AFM/STM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve çeşitli yüzey analiz teknikleri kullanılmıştır. Projenin ikinci kısmında ise alkinil-konjuge aromatik sistemler temel alınarak yeni moleküler rotorlar altın ve yüksek oryantasyonlu ısı grafit (HOPG) gibi yüzeylerde geliştirilmiş ve bu rotorların STM/AFM kullanılarak ışık aktivasyonları incelenmiştir. Genel olarak, bu projenin çıktılarını malzeme, biyoteknoloji, tarım, savunma ve diğer benzer endüstrilerde doğrudan uygulamalarda yeni ve gelişmiş nanocihazların üretilmesi için yeni nanomalzemeler ve tekniklerin geliştirilmesi yönünde önemli bulgular sağlamıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Nanocihazlar, Öz-düzenli tek katmanlar, Anahtarlar, Optoelektronikler.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır