

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEDEF KİMYASALA DUYARLI FLORESAN MALZEMELERİN SENTEZİ VE
KİMYASAL SENSÖRLERDE KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

Fehmi KARAGÖZ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEDEF KİMYASALA DUYARLI FLORESAN MALZEMELERİN SENTEZİ VE
KİMYASAL SENSÖRLERDE KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

**Fehmi KARAGÖZ
(509962042)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan GÜNEY

HAZİRAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509962042 numaralı Doktora Öğrencisi **Fehmi KARAGÖZ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**HEDEF KİMYASALA DUYARLI FLORESAN MALZEMELERİN SENTEZİ VE KİMYASAL SENSÖRLERDE KULLANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Orhan GÜNEY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz ŞENKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar YILMAZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet KANDAZ
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : **28 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **26 Haziran 2015**

Eşime ve çocuklarıma,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bana kendisiyle çalışma fırsatı sunan doktora çalışmamın her aşamasında emeği geçen, bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Orhan GÜNEY'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bilgilerinden her zaman yararlandığım, fikirleriyle katkıda bulunan değerli tez izleme jürisi Sayın Prof. Dr. Yaşar YILMAZ ve Sayın Prof. Dr. Filiz ŞENKAL a, ayrıca bu çalışmanın gerçekleşebilmesi için sağladıkları katkıdan dolayı İTÜ Bilimsel Araştırma Birimine (BAP proje no:36236) ve İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne çok teşekkür ederim.

Bu çalışmalarım süresince gösterdikleri hoşgörü ve destekten ötürü değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2015

Fehmi KARAGÖZ
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GENEL BİLGİ	1
1.1 Sol-jel Prosesi	8
1.2 Sol-jel Reaksiyonun Adımları	9
1.2.1 Hidroliz	9
1.2.2 Jelleşme	10
1.2.3 SiO ₂ ağ oluşumu	10
1.3 Sol-jel Prosesini Etkileyen Faktörler	11
1.3.1 Kataliz etkisi	11
1.3.2 Suyun etkisi	13
1.3.3 Çözücünün etkisi	14
1.4 Sol-Jel Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	14
1.5 Sol-Jel Teknolojisinin Uygulamaları	16
1.6 Sol-Jel Prosesli Hibrit Materyaller	18
1.7 Moleküler Baskılanmış Hibrit Sol-Jel Teknolojisinin Tarihi	18
1.7.1 Moleküler baskılama prensibi	19
1.7.2 Moleküler baskılama prosesini etkileyen faktörler	21
1.7.2.1 Hedef molekül (Şablon)	22
1.7.2.2 Fonksiyonel monomer	23
1.7.2.3 Çapraz bağlayıcı	24
1.7.2.4 Başlatıcı	25
1.7.2.5 Solvent	26
1.7.3 Moleküler baskılamanın teknolojisinin uygulamaları	26
1.7.4 Moleküler baskılamanın avantaj ve dezavantajları	27
1.8 Adsorpsiyon İzotermi	28
1.8.1 Fiziksel adsorpsiyonun özellikleri	28
1.8.2 Adsorpsiyon izoterm modelleri	29
1.9 Floresans Spektroskopisi	31
1.9.1 Singlet, triplet ve dublet haller	31
1.9.2 Floresansı etkileyen faktörler	34
1.9.2.1 Madde yapısının etkisi	34
1.9.2.2 Yapısal rijiditenin etkisi	34
1.9.2.3 Sıcaklık ve çözelti etkisi	34
1.9.2.4 pH etkisi	35
1.9.2.5 Çözünmüş oksijen etkisi	35
1.9.2.6 Gelen ışının dalgaboyunun ve şiddetinin etkisi	35
1.9.2.7 Konsantrasyon etkisi	35

2. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR	37
2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	37
2.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	39
2.3 9-amino Akridin (Ac) Eldesi	41
2.4 9-akrilamidoakridin (VAc) Eldesi.....	42
2.5 Ac-ICPTS (AcI) Sentezi.....	44
2.6 Floresans Sol-Jel Malzemelerin Sentezi.....	45
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
3.1 VAc Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	49
3.1.1 AcHCl, Ac ve VAc nin fotofiziksel özelliklerinin karşılaştırılması ..	49
3.1.2 Kuantum verimi hesaplanması.....	55
3.1.3 VAc nin pH a bağlı floresans özelliğinin değişimi	56
3.1.4 Protonlanma sabitinin belirlenmesi	57
3.1.5 Stokiyometri ve kompleks sabitinin bulunması	60
3.1.6 Yabancı metal iyonlarının girişim etkisi	63
3.2 AcI Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	65
3.2.1 Sensör performansı üzerine pH ın etkisi	65
3.2.2 Denge sabiti ve kompleks stokiyometrisi	66
3.2.3 Yabancı metal iyonlarının girişim etkisi	68
3.2.4 Kompleksleşmenin Uv-vis çalışması	69
3.2.5 AcI/ UO_2^{2+} etkileşiminin tersinirliği	71
3.3 Sol-jel Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	73
3.3.1 FFS floresansı ile jelleşme süresinin açığa çıkarılması	73
3.3.2 Sol-jel filmlerin floresans sinyalleri	74
3.3.3 Sol-jel malzemelerin fiziksel ve morfolojik özellikleri	75
3.3.4 Sol-jel filmin pH a bağlı floresansı	80
3.3.5 Sol-jel malzemenin tanıma yeteneği	80
3.3.6 İletkenlik ölçümleri	82
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	87
EKLER	99
ÖZGEÇMİŞ	105

KISALTMALAR

AA	: Akrilik Asit
AA-HEMA	: Akrilamid-Hidroksietil Metakrilat
Ac	: 9-Amino Akridin
AcHCl	: 9-Amino Akridin Hidroklorür
AcI	: AcI ile aşılandırılmış ICPTS
AAM/CA	: Akrilamid/krotonik Asit
AIBN	: α - α' -Azobisisobütironitril
APTES	: (3-Aminopropil) trietoksisilan
A_{örnek}	: Örneğin eksitasyon dalgaboyundaki absorbansı
A_{ref}	: Referansın eksitasyon dalgaboyundaki absorbansı
ATR-FTIR	: Azaltılmış Toplam Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared)
BDDT	: Brunauer, Deming, Deming, ve Teller
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
C₃H₃ClO	: Akriloyil Klorür
CHCl₃	: Kloroform
CH₂Cl₂	: Diklorometan
CHEF	: Şelat Oluşumuna Bağlı Floresans Artışı (Chelation Enhanced Fluorescence)
DBA	: Dibutilamin
DFT	: Yoğunluk Fonskiyon Teorisi (Density Functional Theory)
DLA	: Difüzyon Sınırlı Kümelenme
DMF	: Dimetilformamid
EGDMA	: Etilen Glikol Dimetakrilat
F	: Floresans Şiddeti
FFS	: Floresans Fonksiyonel Silan
FRET	: Förster Rezonans Enerji Transferi (Förster Resonance Energy Transfer)
HEMA	: 2-hidroksietil metakrilat
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ICPTES	: 3-isosiyanatopropiltri-etoksisilan
ICPTS	: 3-isosiyanatopropiltrimetoksisilan
ICT	: Molekül İçi Yük Transferi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K	: Kompleksin Oluşum Denge Sabiti
k	: Solvent Sisteminin Karakteristiği
k_I	: İlgilenilen Enerji Düzeyinden Temel Seviyeye Işımalı Geçiş Yapma Olasılığını
k_T	: İlgilenilen Enerji Düzeyinden Temel Seviyeye Işımalı ve Işımasız Toplam Geçiş Yapma Olasılığını
Ka	: Asitin Dissosiyasyon Sabiti
k₂ (dak⁻¹)	: Gevşeme Hız Sabiti
MIPs	: Moleküler Baskılanmış Polimerler
MIPSG	: Moleküler Baskılanmış Sol-Jel (Molecularly Imprinted Sol-Gel)

MAA	: Metakrilik Asit
M-O-M	: Metal-Oksijen-Metal
MTMOS	: Metiltrimetoksisilan
N	: Avogadro Sayısı ($6,02 \times 10^{23}$)
n	: Polimer Sisteminin Karakteristiği
n_{örnek}	: Örnek için Kullanılan Çözücünün Kırılma İndisi
n_{ref}	: Referans için Kullanılan Çözücünün Kırılma İndisi
n_{yayılan}	: Molekülün İlgili Enerji Düzeyinden Geçişte Gönderilen İlgili Enerji Düzeyine Elektronu Çıkarmak İçin Yayılan Foton Sayısı
n_{yutulan}	: Molekülün İlgili Enerji Düzeyinden Uyarma Anında İlgili Enerji Düzeyine Elektronu Çıkarmak İçin Yutulan Foton Sayısı
P_a	: Ortamın Basıncı
P/P_o	: Rölatif Basınç
PC	: Polikarbonat
PEG	: Polietilen Glikol
PET	: Foto-uyarmalı Elektron Transferi (Photoinduced Electron Transfer)
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PPG	: Polipropilen Glikol
RLCA	: Reaksiyon Sınırlı Kümelenme Topaklanma
RLMC	: Reaksiyon Sınırlı Monomer Küme Büyümesi
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SDT	: Sodyum Ditiyonit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetoksisilan
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
TMOS	: Tetrametilortosilikat
TRLFS	: Zaman Kararlı Lazer İnduktans Floresans Spektroskopisi (Time- Resolved Laser Induced Fluorescence Spectroscopy)
VAc	: 9-Akrilamidoakridin
4-VP	: 4-vinilpiridin
Φ	: Molekülün İlgilenilen Enerji Düzeyine Ait Kuantum Verimi
Φ_{ref}	: Referansın Kuantum Verimi Yapana Kadar Geçirdiği Süreyi (Toplam Yaşam Ömrü)
τ_i	: Elektronun İlgili Enerji Düzeyinde Işımalı Geçiş Yapana Kadar Geçirdiği Süreyi (Işımalı Geçiş Yaşam Ömrü)
τ_D	: Elektronun İlgili Enerji Düzeyinde Işımalı ve Işımasız Tüm Geçişleri Yapana Kadar Geçirdiği Süreyi (Toplam Yaşam Ömrü)

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1 : Sol-jel malzemelerin fizikokimyasal özellikleri.....	78
---	----

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 :	Sol-jel prosesinin gösterimi.....	8
Şekil 1.2 :	Hidroliz reaksiyonun gösterimi.....	9
Şekil 1.3 :	Polikondenzasyon (jelleşme) reaksiyonlarının gösterimi.....	10
Şekil 1.4 :	SiO ₂ ağ oluşumu gösterimi.....	11
Şekil 1.5 :	Geçiş durumunu gösteren asit-katalizli S _{N2} -Si hidrolizi.....	11
Şekil 1.6 :	Baz-katalizli S _{N2} ⁺⁺ -Si ve S _{N2} ⁺ -Si hidrolizi.....	12
Şekil 1.7 :	Jel yapılarının davranışları: (A) asit çözeltisinde çapraz bağlı lineer zincirler, (B) bazik çözeltide dallanmış kümelenme	13
Şekil 1.8 :	Sol-jel prosesinin avantajları ve dezavantajlarının karşılaştırılması	15
Şekil 1.9 :	Sol-jel prosesinin farklı yolları.....	17
Şekil 1.10 :	Sol-jel yönteminin uygulamaları.....	17
Şekil 1.11 :	Moleküler baskılama prensibi.....	20
Şekil 1.12 :	Kovalent/Kolavent olmayan moleküler baskılama prensibi.....	20
Şekil 1.13 :	Kovalent olmayan moleküler baskılamada kullanılan bir dizi fonksiyonel monomerler.....	24
Şekil 1.14 :	Adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması.....	30
Şekil 1.15 :	Temel ve uyarılmış singlet haller ile uyarılmış triplet hal.....	32
Şekil 1.16 :	Jablonski enerji diyagramı.....	33
Şekil 2.1 :	3-izosiyanatopropil trimetoksisilan yapısı (ICPTS)	37
Şekil 2.2 :	3-izosiyanatopropil trietoksisilan yapısı (ICPTES).....	38
Şekil 2.3 :	Tetrametoksisilan yapısı (TMOS).....	38
Şekil 2.4 :	9-AminoakridinHCl yapısı (AcHCl).....	38
Şekil 2.5 :	Akriolil klorür yapısı.....	39
Şekil 2.6 :	Uranil nitrat heksahidrat yapısı.....	39
Şekil 2.7 :	Trietilamin yapısı.....	39
Şekil 2.8 :	9-amino akridin hidroklorür den 9-amino akridin elde edilme reaksiyonu.....	41
Şekil 2.9 :	AcHCl ve Ac nin FTIR spektrumları.....	42
Şekil 2.10 :	VAc nin sentez reaksiyonu.....	43
Şekil 2.11 :	Ac ve VAc nin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 2.12 :	AcI nin sentez reaksiyonu.....	44
Şekil 2.13 :	ICPTS ve AcI nin FTIR Spektrumları.....	45
Şekil 2.14 :	FFS içeren Hg-imp sol-jelin sentezi ve moleküler yapısı.....	46
Şekil 2.15 :	N-imp (A) ve imp (B) Hg(II) hibrit sol-jellerin sentezlendikten sonraki görünüşü.....	47
Şekil 3.1 :	Su içerisinde bulunan AcHCl çözeltisinin değişik konsantrasyonlardaki eksitasyon spektrumları. a) 10 ⁻⁶ , b) 5x10 ⁻⁶ , c) 10 ⁻⁵ , d) 5x10 ⁻⁵ , e) 10 ⁻⁴ , f) 5x10 ⁻⁴ M, λ _{em} =455 nm.....	49
Şekil 3.2 :	Su içerisinde bulunan AcHCl çözeltisinin değişik konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları a) 10 ⁻⁶ , b) 5x10 ⁻⁶ , c) 10 ⁻⁵ , d) 5x10 ⁻⁵ , e) 10 ⁻⁴ , f) 5x10 ⁻⁴ , g) 10 ⁻³ M, λ _{ex} =400 nm.....	50
Şekil 3.3 :	Etanol içerisindeki AcHCl çözeltisinin değişik konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları a) 10 ⁻⁶ M, b) 5x10 ⁻⁶ , c) 10 ⁻⁵ , d) 5x10 ⁻⁵ , e) 10 ⁻⁴ , f) 5x10 ⁻⁴ , g) 10 ⁻³ M, λ _{ex} =400 nm.....	50

Şekil 3.4 :	<i>AcHCl</i> nin 483 nm de konsantrasyona bağlı floresans şiddetinin su ve etanoldeki değişimi.....	51
Şekil 3.5 :	<i>AcHCl</i> nin etanol-su (1:1) karışımı içinde emisyon şiddetinin konsantrasyonla değişimi a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} , g) 10^{-3} M, $\lambda_{ex}=400$ nm.....	51
Şekil 3.6 :	<i>Ac</i> nin etanol-su (1:1) karışımı içinde emisyon şiddetinin konsantrasyonla değişimi a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} , g) 10^{-3} M, $\lambda_{ex}=400$ nm.....	52
Şekil 3.7 :	Farklı konsantrasyondaki <i>VAc</i> nin etanol-su (1:1) karışımında emisyon spektrumları, ($\lambda_{ex} = 400$ nm). a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} ve g) 10^{-3} M, ($\lambda_{em} = 400$ nm)	53
Şekil 3.8 :	<i>VAc</i> nin farklı konsantrasyondaki spektrumlarının maksimum piklerin şiddet değerleri.....	53
Şekil 3.9 :	5×10^{-5} M <i>Ac</i> , <i>AcHCl</i> ve <i>VAc</i> çözeltilerinin 2-metoksi etanol içindeki emisyon spektrumları. ($\lambda_{ex} = 400$ nm.).....	54
Şekil 3.10 :	10^{-5} M <i>AcHCl</i> , <i>Ac</i> ve <i>VAc</i> nin etanol içinde emisyon spektrumları... ..	54
Şekil 3.11 :	10^{-5} M <i>AcHCl</i> , <i>Ac</i> ve <i>VAc</i> nin etanol içinde UV spektrumları.....	56
Şekil 3.12 :	10^{-5} M <i>VAc</i> nin etanol-su çözeltisi (1:1, v/v) içinde pH ın 2,5 dan 7,0 ye kadar değişimine bağlı olarak floresans emisyon spektrumları. İç şekil: pH ın 8,0 den 12,0 ye değişimi. Spektrumlar 365 nm de uyarma ile elde edildi.....	56
Şekil 3.13 :	10 μ M <i>Ac</i> (a) ve <i>VAc</i> (b) nin pH a bağlı floresans cevapları. Emisyonlar 410-600 nm arasında integre edilmiştir.....	58
Şekil 3.14 :	10 μ M <i>VAc</i> nin pH 6,0 da asetat tampon lu (0,1M) etanol-su karışımı içerisinde Hg^{2+} ye karşı floresans cevabı. Spektrumlar 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0, 10, 12, 16 ve 20 μ M Hg^{2+} konsantrasyonunu göstermektedir. İç şekil: Hg^{2+} iyonunu konsantrasyonuna bağlı olarak 10^{-5} M <i>VAc</i> nin 490 nm deki emisyon şiddetindeki değişimi $\lambda_{ex}=365$ nm.....	59
Şekil 3.15 :	İki kompleks yapının çift resiprokal eğrileri. Sağdaki düz çizgi $VAc - 2Hg_2^{2+}$ (1:2) kompleksini göstermektedir.....	61
Şekil 3.16 :	<i>VAc</i> nin d6-DMSO içerisinde (a), 0,5 (b), 1,0 (c) ve 2,0 (d) ekivalent Hg^{2+} nin ilavesine bağlı 1H NMR spektrumları.....	62
Şekil 3.17 :	<i>VAc</i> nin Hg^{2+} ile önerilen bağlanma modeli.....	62
Şekil 3.18 :	10^{-5} M <i>VAc</i> nin pH 6,0 da etanol-sulu tampon çözeltisi içinde (1:1, v/v) $5,0 \times 10^{-5}$ M Hg^{+2} iyonları varlığında zamana bağlı floresans cevabı.....	63
Şekil 3.19 :	10^{-5} M <i>VAc</i> nin pH 6 da etanol-su (1:1) çözeltisi içinde farklı metal iyonları ile spektrofotometrik titrasyonları.....	63
Şekil 3.20 :	10 μ M $VAc - 2Hg_2^{2+}$ kompleksinin pH 6,0 da etanol-su (1:1, v/v) tampon çözeltisi içinde farklı geçiş-metal tuzlarının ilavesine bağlı olarak emisyon spektrumları, $\lambda_{ex} = 400$ nm.....	64
Şekil 3.21 :	Oda sıcaklığında 3 ile 10 pH aralığında uranil iyonu varlığında ve yokluğunda (10 μ M) <i>AcI</i> nin floresans alanının değişimi.....	65
Şekil 3.22 :	pH 4,5 ta etanol-asetat tampon çözeltisindeki (9:1, v/v) UO_2^{2+} iyonlarının ilavesine bağlı olarak 10 μ M <i>AcI</i> nin emisyon spektrumları. İç şekil: UO_2^{2+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak 460 nm deki emisyon şiddetindeki değişim.....	66
Şekil 3.23 :	Kompleks yapılarının dörtlü resiprokal eğrileri. Aşağıda sol alttaki lineer değişim $(AcI)_2(UO_2^{2+})_3$ kompleksini göstermektedir.....	67

Şekil 3.24 :	pH 4,5 ta etanol-asetat (9:1, v/v) tampon çözeltisindeki AcI nin floresans spektrumlarına metal iyonlarının etkisi, $[AcI]=1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}	68
Şekil 3.25 :	10 μM AcI nin UO_2^{2+} iyonlarının ilavesine bağlı olarak etanol asetat tampon içerisinde ölçülmüş UV-vis absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	69
Şekil 3.26 :	10 μM AcI nin Hg^{2+} iyonlarının ilavesine bağlı olarak etanol-asetat tampon içerisinde ölçülmüş UV-vis absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	70
Şekil 3.27 :	UO_2^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak 20 μM AcI nin absorbans değişimi.....	70
Şekil 3.28 :	Etanol-asetat (9:1, v/v) tampon çözeltisi içerisinde pH 4,5 ta 10 μM AcI nin floresans şiddeti (a) ve 50 μM UO_2^{2+} iyonları varlığında (b) ve 50 mM sodium ditiyonit ilavesine bağlı olarak (c).....	71
Şekil 3.29 :	pH 4,5 ta etanol-asetat (9:1, v/v) tampon çözeltisindeki UO_2^{2+} iyonu (a) ve sodium ditiyonit (b) ilavesine bağlı olarak AcI nin zamana karşı cevap eğrileri.....	72
Şekil 3.30 :	AcI nin uranil iyonu ile önerilen bağlanma modeli.....	72
Şekil 3.31 :	Hg^{2+} iyonu yokluğunda (a) ve varlığında (b), TEA ilavesi sonrasında (c) ve (d)→ (i) zamanına bağlı olarak jelleşme öncesi çözeltinin jelleşmesi sırasındaki FFS nin floresans spektrumları, $\lambda_{ex}=365$ nm.....	73
Şekil 3.32 :	N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel matriksi içerisindeki FFS nin zamana bağlı olarak emisyon şiddeti değişimi, $\lambda_{ex}=365$ nm.....	74
Şekil 3.33 :	N-imp ve Hg-imp sol-jel filmleri içerisindeki FFS nin farklı miktarına göre floresans spektrumları.....	75
Şekil 3.34 :	N-imp ve Hg-imp sol-jel malzemelerinin FTIR spektroskopisi.....	76
Şekil 3.35 :	N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	76
Şekil 3.36 :	N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel malzemelerin N_2 gözenek boyutu dağılımları.....	77
Şekil 3.37 :	N-imp (A) ve Hg-imp (B) sol-jel filmlerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 3.38 :	N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel malzemelerin TGA eğrileri.....	79
Şekil 3.39 :	Çözeltinin pH değişimine bağlı olarak sol-jel matriksindeki FFS nin floresans spektrumları. İç şekil: pH a karşı FFS nin emisyon şiddetindeki değişim.....	80
Şekil 3.40 :	Hg^{2+} iyonlarının değişen konsantrasyonlarının varlığında Hg-imp sol-jel filmin floresans spektrumları.....	81
Şekil 3.41 :	Hg^{2+} iyonlarının değişen konsantrasyonlarının varlığında N-imp sol-jel filmin floresans spektrumları.....	81
Şekil 3.42 :	Hg^{2+} konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak N-imp ve Hg-imp filmlerinin emisyon şiddetindeki değişim.....	82
Şekil 3.43 :	25 $^{\circ}C$ de 50 mM HCl ile 0,1 g Hg-imp içeren bir çözeltinin 50 mM KOH ile kondüktometrik titrasyon eğrisi. İç şekil: N-imp sol-jel malzeme için titrasyon eğrisi.....	83
Şekil A.1 :	10^{-5} M VAc (etanol-su, 1:1) içinde Pb^{2+} iyonu ile titrasyonu.....	100
Şekil A.2 :	10^{-5} M VAc (etanol-su, 1:1) içinde Ag^{+} ile titrasyonu.....	100
Şekil A.3 :	10^{-5} M VAc (Etanol-su, 1:1) içinde Ni^{2+} ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumları.....	101
Şekil A.4 :	10^{-5} M VAc (Etanol-su, 1:1) içinde Cd^{2+} ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumları.....	101

Şekil A.5 :	10 ⁻⁵ M VAc (Etanol-su, 1:1) içinde Cu ²⁺ ile titrasyonu sonucunda emisyon spektrumları.....	102
Şekil A.6 :	10 ⁻⁵ M VAc (Etanol-su, 1:1 içinde) Fe ²⁺ ile titrasyonu sonucunda emisyon spektrumları.....	102
Şekil B.1 :	Hg-imp malzeme için elde edilen standart BET eğrisi.....	103
Şekil B.2 :	N-imp malzeme için elde edilen standart BET eğrisi.....	103

HEDEF KİMYASALA DUYARLI FLORESAN MALZEMELERİN SENTEZİ VE KİMYASAL SENSÖRLERDE KULLANIMI

ÖZET

Spektrofotometrik analiz, mikromolar seviyelerin altındaki konsantrasyonların algılanması ve kullanılmasındaki kolaylık nedeniyle etkin bir sensör yaratmak için önemli bir yöntemdir. Floresans sensör en önemli kimyasal sensörlerden biridir ve hedef molekülleri ve iyonları canlı organizma içinde görüntülemek için de güçlü bir alettir. Çünkü yüksek hassasiyet ve aynı anda görüntüleme özelliğine sahiptir. Floresans sensör bir analit ile etkileşimi sonucu algılanabilir spektral değişiklik üreten bir molekül veya polimer olabilmektedir. Floresan bir malzemenin tasarlanması, floresans cevabın algılama elemanının içine yerleştirilmesini gerektirmektedir. Bu yüzden, belirli bir analite sensör yaratmak için hem tanıma hem de floresans sinyalin optimize edilmesine ihtiyaç vardır. Polimer matriks içinde floroforun tuzaklanması, malzeme içinde homojensizlik oluşturacağından ve floresans klavuzun dışa salınması da kararsızlık problemi oluşturacağından, sensörün kullanım ömrü ve tekrarlanabilirlik özelliği azalacaktır. Bu malzemelerin kararlılığını iyileştirmek için polimerik matrikse klavuz molekülünün kimyasal olarak bağlanması alternatif olarak ortaya çıkmaktadır.

Toksik ağır metal iyonlarının belirlenmesi için seçici kemosensörlerin geliştirilmesi, bu metal iyonlarının yaygın kullanımı ve çevresel olarak önemli etkileri sebebiyle özel ilgi çekmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi, indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrofotometri gibi analitik teknikler ve iyon-seçici potansiyometri gibi oldukça hassas elektrokimyasal teknikler metal iyonlarının tayininde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu tekniklerde numune hazırlamanın karmaşık bir prosedür olması, yüksek enstrüman maliyeti ve bir elementin farklı yük durumu için farklı modlar olması gibi birçok dezavantaj meydana getirmektedir. Bu yüzden, basit spektrometrik teknikler ile metal iyonlarının düşük konsantrasyonlarının belirlenmesi önem arz etmektedir. Çeşitli spektroskopik yöntemler arasında, metal iyonlarının tespiti için floresans tekniklerin kullanımı yüksek hassasiyet, seçicilik, hızlı tepki süresi, düşük maliyet ve basit işlem prosedürü açısından sayısız avantajlar sağlamaktadır.

Çalışmanın birinci kısmında, 9-aminoakridin (Ac) ve akriloyil klorür reaksiyonundan 9-acrylamidoacridine (VAc) sentezlendi ve FTIR ve NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. VAc nin fotofiziksel özellikleri UV-vis ve floresans ölçümleriyle açığa çıkarıldı. Kuantum verimi etanol içerisinde hesaplandı ($\phi_f=0,15$). Etanol-su tampon çözeltisi içinde (1:1v/v) pH=6,0 da Hg^{2+} iyonları ile titrasyonuna bağlı olarak VAc nin floresans artışı sergilediği bulundu. Oysa, diğer divalent geçiş-metal iyonlarının ilave edilmesine bağlı olarak VAc floresans emisyonu sönümlendi. Ayrıca, VAc nin pH a bağlı floresans özelliğinde değişim gözlemlendi ve pH a karşı integrasyon yapılan emisyon şiddeti dataları kullanılarak pKa değeri belirlendi. Bu kayda değer özellik hem çözeltinin pH sınırı hem de diğer metal iyonları arasında Hg^{2+} iyonlarının seçici tanınmasının gerçekleşmesine olanak sağlar. Buna ilaveten, VAc ve Hg^{2+} iyonu arasındaki kompleks

stokiyometrisi spektrofotometrik titrasyon uygulanmasıyla $VAc - Hg_2^{2+}$ (1:2) olarak açığa çıkartıldı ve assosiasyon sabiti $K=1,42 \times 10^8 \text{ M}^{-2}$ olarak hesaplandı.

İkinci kısımda, floresans algılayıcı olarak, izosiyanatopropil trimetoksisilan ile aşılındırarak (graft) elde edilmiş 9-amino akridin (*AcI*) sentezlendi ve FTIR ve NMR spektroskopileriyle karakterize edildi. *AcI* nin pH a bağlı floresans davranışı ve fotofiziksel özellikleri araştırıldı ve *AcI* nin uranil iyonu ile kompleks stokiyometrisi açığa çıkartıldı. Çözeltinin pH sı ile *AcI* nin floresans emisyonunda değişim gözlemlendi ve pH a karşı integrasyon ile edilen emisyon şiddeti dataları kullanılarak pKa değeri belirlendi. *AcI* nin floresans emisyonlarının etkilenmediği, etanol-tampon çözeltisi karışımı içerisinde uranil iyonlarıyla titrasyonuna bağlı olarak molekül içi yük transferine (Intra-molecular Charge Transfer) atfedilen *AcI* nin floresans artış sergilediği bulunmuştur. Oysa ki, *AcI* nin floresans emisyonu Civa (II) iyonları hariç diğer divalent geçiş metal iyonlarının ilavesiyle etkilenmemiştir. Diğer taraftan hem floresans hem de UV-vis titrasyon ölçümleri civa (II) iyonlarının girişim etkisi üzerinde uranil iyonları için seçicilik açığa çıkarmıştır. Ayrıca, *AcI* ile uranilin etkileşmesine bağlı denge sabiti $K=7,41 \times 10^6 \text{ M}^{-2/3}$ ve kompleks stokiyometrisinin $(AcI)_2(UR_2^{2+})_3$ (2:3) yapısında olduğu spektrofotometrik titrasyon ile belirlenmiştir. Kompleks tarafından sergilenen floresans artış üzerine bazı katyonların girişim etkisi test edilmiştir.

Üçüncü kısımda, sol-jel prosesinin spin kaplamayla birleştirilmesi sonucunda iyon-imprint floresans sensörü elde edildi. Floresans fonksiyonel silan önce sentezlendi ve sol-jel türevli malzemelerin elde edilmesi için tetrametoksisilan ile reaksiyona sokuldu ve daha sonra sulu çözeltide Hg_2^{2+} nin seçici olarak uzaklaştırılması ve tayini için reseptör olarak kullanıldı. Hg_2^{2+} varlığında sentezlenen iyon-imprint malzeme, FTIR, SEM, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ve termogravimetik analiz ile karakterize edilerek elde edilen sonuçlar Hg_2^{2+} nin bulunmadığı durumda elde edilen non-imprint malzemeyle karşılaştırıldı. Azot adsorpsiyon profilinden, elde edilen malzemelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve çapı analiz edildi. Floresan klavuz molekülü içeren sol-jel filmin Hg_2^{2+} ile etkileşime bağlı olarak floresans emisyonunda ayırt edici değişiklikler sergilediği gözlemlendi. Filmlerin spektral karakterizasyonu için kararlı hal floresans deneyleri yapıldı ve sol-jel reaksiyonun ilerleyişi takip edildi. Farklı matrikslerin emisyon maksimumundaki kayma ve diğer spektral değişiklikler incelenerek sol-jel ağının jelleşme zamanı, pre-jel çözeltisindeki floresans fonksiyonel silanın emisyonunun izlenmesiyle belirlendi. Imprint floresans filminin Hg_2^{2+} nin diğer analoglarına karşılık gelen seçicilik faktörleri açığa çıkartılmıştır.

SYNTHESIS OF FLUORESCENT MATERIALS SENSITIVE TO TARGET CHEMICALS AND USAGE IN CHEMICAL SENSORS

SUMMARY

One of the fundamental goals for chemists is to design and synthesis of a sensitive and selective fluorescent sensor since fluorescent devices for the sensing and reporting of chemical species are currently of significant importance for chemistry, biology, and environmental science. Fluorescence detection with metal ion-responsive chemosensors offers a promising approach for simple and rapid tracking of metal ions for biological, toxicological, and environmental monitoring. Increasing attention has been given to the exploitation of a simple synthesis reagent and the development of a rapid, sensitive, and practical fluorescence analysis method to determine heavy metal ions. An important practical challenge to achieving this goal is devising water-soluble fluorescent dyes that detect metal ions selectively over other competing contaminants of metal ions. Although heavy metal ions are relatively easy to chelate and detect in organic solvents, they are rather difficult to recognize directly in aqueous environments due to their strong hydrations. Concerns over toxic exposure to metal ions provide motivation to explore new methods for monitoring aqueous metal ions from biological and environmental samples. Analytical techniques such as atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, inductively coupled plasma-atomic emission spectro-photometry and highly sensitive electrochemical techniques such as ion-selective potentiometry offer unparalleled sensitivity. However, they bear several disadvantage such as high instrument cost, a complicated procedure for sample preparation, and different modes for different charged states of an element. Therefore, detection of low concentrations of metal ions with simple spectrometric techniques is crucial. Among the various spectroscopic methods, use of fluorescent techniques for the detection of metal ions offers numerous advantages in terms of high sensitivity, selectivity, rapid response time, low cost and simple operation procedure. Most small-molecule based fluorescent detection relies on changes in the signal resulting from metal–ligand binding events.

Mercury and its derivatives threaten the environment and human health because of their durability, easy transference and high biological accumulation. Mercury pollution is a global problem and a major source of human exposure stems from contaminated natural waters. Exposure of mercury ions even at low concentration can damage the heart, stomach, intestine, and kidney. Additionally, Hg^{2+} in aquatic eco systems can be converted into lipophilic, readily absorbed, and poorly excreted organomercury species, such as methyl mercury species, which affect many different areas of the brain and their associated functions. Thus, the development of methods for selective and sensitive determination of Hg^{2+} is very important to understand its distribution and implement more detailed toxicological studies. Fluorescence method is highly sensitive, non sample-destructing or less cell-damaging, and can offer fast analysis with spatial resolution. These unique features make it favorable for both detection and imaging of Hg^{2+} in biological samples. Hg^{2+} is a heavy metal ion that is recognized as a fluorescence quencher due to the

enhancement of spin–orbit coupling commonly associated with the heavy atom effect. Chemosensors that display fluorescence enhancement (fluorescence “turn-on”) upon Hg^{2+} complexation are favored in terms of sensitivity concerns, over those showing fluorescence quenching (fluorescence “turn-off”) depending on binding of Hg^{2+} . In addition, fluorescence “turn-off” probes may report inaccurate results caused by other quenchers in practical samples and are undesirable for practical analytical applications. Therefore, it would be advantageous to design fluorescent sensors that can turn on fluorescence and provide a specific response following Hg^{2+} recognition. Different methods of fluorescence sensing of mercury ion are based on photo induced electron transfer (PET), intra-molecular charge transfer (ICT), chelation enhanced fluorescence (CHEF), excimer/exciplex formation, chemodosimeter, and fluorescence resonance energy transfer (FRET). Most of the Hg^{2+} selective fluorescent probes have suffered at least from one of the following parameters, which hinder them to be a novel fluorescent probe viz. cost of synthesis, number of synthesis steps, selectivity, LOD, detection medium, low binding constant. Spectrofluorimetric methods for the determination of mercury are mainly based on the coordination of Hg^{2+} ion with fluorescent reagents have been examined for fluorescence Hg^{2+} detection. To date, a number of small-molecule Hg^{2+} ion detection methods have been examined. Most of these systems have limitations, which include interference from other metal ions, delayed response to Hg^{2+} , and/or a lack of water solubility, requiring the use of organic solvent. Although there are lots of examples of chemosensors for Hg^{2+} based on fluorescent quenching in organic or aqueous solution, there are less chemosensors with fluorescence enhancement for Hg^{2+} . Therefore, development of selective chemosensors based on the fluorescence enhancement for Hg^{2+} in aqueous solution is the target of the many researchers.

Uranium is a soil and water contaminant at during the processing of uranium mining and nuclear fuel production. Under environmental conditions, uranium typically occurs in the hexavalent form as the mobile aqueous uranyl ion (UO_2^{2+}), which can be found in soils around nuclear waste sites and processing facilities. Uranyl ion is transported through the most soil matrices and the rate of uranyl migration depends on a variety of parameters including soil porosity and composition, water content and temperature. Uranium and its compounds are highly toxic and may lead to kidney failure and death. The inhalation of uranium compounds results in deposition of uranium in lungs, which reach kidneys through the blood stream. There has been a growing interest in low-cost rapid techniques for measuring heavy metal ions and polluting wastes in environmental water. The determination of uranium is crucial in a number of nuclear related applications, such as environmental monitoring, fuel preparation and reprocessing. The sensitive and selective photometric reagents and improving existing procedures have been dedicated to develop simple and accessible procedures for the analysis of uranyl ion. Spectrophotometric methods are still indispensable because of their simplicity, rapidity and wide applications. Spectrophotometric analysis will diminish the demand to apply techniques that require expensive equipment with higher operation costs such as inductively coupled plasma–mass spectrometry, alpha spectrometry, neutron activation analysis, X-ray fluorescence, gamma spectrometry, laser fluorimetry. Although the above methods have good sensitivity, they all have some drawbacks, some of which require extensive chemical manipulation and wellcontrolled experimental conditions, and some may suffer from many types of interferences.

In first part of study, 9-acrylamidoacridine (VAc) was synthesized by the reaction of 9-aminoacrydine (Ac) and acryloyl chloride and characterized by FTIR and NMR spectroscopy. The photophysical properties of VAc were elucidated by UV–vis and fluorescence measurements and quantum yield in ethanol was calculated

($\phi_F=0.15$). We have found that VAc exhibited selective fluorescence enhancement upon titration with Hg^{2+} ion in buffered aqueous-ethanol solution (1:1, v/v) at pH 6.0, whereas the fluorescence emission of VAc was quenched upon addition of other divalent transition metal ions. Further, pH-dependent change in fluorescent property of VAc was observed and pKa value was determined using data of integrated emission intensity versus pH. This unique property allows the evaluation of both pH of the solution and the selective recognition of Hg^{2+} ion among the other metal ions. In addition, the stoichiometry of complex between VAc and Hg^{2+} ion was elucidated as $K=1.42 \times 10^8 \text{ M}^{-2}$. We have described the synthesis and photophysical evaluation of an acridine-derived fluorescent receptor, 9-acrylamidoacridine for sensitive pH and selective screening of mercury metal ion. The pKa value of VAc was found to be 5.76 from fluorescence response curve versus pH and the fluorescence intensity is almost a constant minimal value when $pH > 8.0$ in a solution. The PET chemosensor, VAc for recognition of mercury metal ion displays high selectivity by fluorescence enhancement, and a red shift of about 19 nm were observed in the presence of Hg^{2+} ion by comparison with that of VAc alone. The stoichiometry of coordination complex between VAc and Hg^{2+} ion was found to be $VAc - Hg_2^{2+}$ (1:2). VAc exhibits excellent selectivity for Hg^{2+} over competing environmentally relevant the other transition metal ions, Pb^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} known as fluorescent quenchers. The method developed in this study provides a useful starting point for developing new mercury contamination screens for a wide range of biological, toxicological, and environmental samples.

In second part of study, a fluorescent receptor, isocyanatopropyl trimethoxysilane grafted 9-amino acridine (AcI), was synthesized and characterized by FTIR and NMR spectroscopy. Photophysical properties and pH-dependent fluorescence behavior of AcI were investigated and its complex stoichiometry with uranyl ion was elucidated. Change in fluorescence emission of AcI with pH of the solution was observed and pKa value was determined by using integrated emission intensity versus pH. It was found that AcI exhibited fluorescence enhancement, which can be attributed to an internal charge transfer (ICT) mechanism, upon titration with uranyl ions in mixture of ethanol-buffer solution while the fluorescence emission of AcI was not affected by addition of other divalent transition metal ions except mercury (II) ions. On the other hand, the both fluorescence and UV-vis titration measurements revealed unique selectivity for uranyl ions over the interfering mercury (II) ions. The spectrofluorometric titration clarified that uranyl interacted with AcI to form $(AcI)_2(UO_2^{2+})_3$ (2:3) complex structure with an apparent association constant of $K=7.41 \times 10^6 \text{ M}^{-2/3}$. The interference effect of some cations on fluorescence enhancement exhibited by complex was also tested. The study presents the appropriate selectivity for the determination of UO_2^{2+} ion based on fluorescence enhancement of AcI upon complex formation with uranyl ion. AcI exhibits turn-on type fluorescence phenomena towards uranyl ion in pH-acidic solution. Fluorescence emission intensity of AcI increased upon titration of uranyl ions and red shift of about 7 nm was observed. In order to eliminate the interference effect of mercury (II) ion on assay of uranyl ion, UV-vis titration was carried out. It was observed that peak maximum of AcI in UV-vis spectrum shifted to shorter wavelength region and absorbance value increased upon titration with uranyl ion. These behaviors of AcI, i.e. functioning in a turn-on mode, displaying high selectivity over mercury ion and other cations, and having a unique reversible function, make AcI a promising candidate as a fluorescent sensor for uranyl ion.

In third part of study, an ion-imprinted fluorescent sensor by combining sol-gel processing and spin coating was developed. Fluorescent functional silane was first synthesized and reacted with tetramethoxysilane to obtained sol-gel-derived

materials and then used as a receptor for selective removal and sensing of Hg^{2+} in aqueous solution. Ion-imprinted material synthesized in the presence of Hg^{2+} was characterized by Fourier transform-infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, N_2 adsorption–desorption analysis and thermogravimetric analysis by comparing with non-imprinted material obtained in the absence of Hg^{2+} . Surface area, pore volume and diameter were analyzed from the profile of nitrogen adsorption. It was observed that fluorescent sol-gel film exhibits distinctive change in fluorescence emission upon interaction with Hg^{2+} . Steady-state fluorescence experiments were performed for spectral characterization of the films and the advancement of the reaction was defined. The shift in emission maxima and other spectral changes of the different matrices have been identified and gelation time of sol-gel network was revealed by monitoring the emission of fluorescent silane in pre-gel solution. The corresponding selectivity factors of the imprinted fluorescent film toward Hg^{2+} against the other analogues were evaluated. In summary, we reported the synthesis and characterization of sol-gel derived ion-imprinted materials for Hg^{2+} ion recognition using optical sensing method. Based on the in situ measurement of *FFS* fluorescence during the gelation of the system, duration for sol-gel transition was found to be higher for Hg-imp than that of N-imp since interaction of *FFS* with Hg^{2+} diminish the effect of basic catalyst in the initiation step of sol-gel process. The sol-gel film exhibited a pH sensitive fluorescent behavior with a dual-emission in the range 2.0 to 4.0. Shift in fluorescence response of *FFS* immobilized in sol-gel film indicates the removal of the imprinted Hg^{2+} ion template creating geometrically oriented cavities within the material pore wall with selective rebinding characteristics. By exhibiting higher fluorescence enhancement behavior, Hg-imp sol-gel film showed better selectivity for the targeted Hg^{2+} ions than their non-imprinted analogues. The present study emphasizes problems associated with molecular imprinting as well as the significance of material structural properties. The system not only can detect the presence of Hg^{2+} , but also could be used as an adsorbent for the removal of mercuric ions from contaminated aqueous solutions. The high surface area, thermal stability, easy preparation and high selectivity of the ion-imprinted sol-gel material will lead to the development of sorbents with an ordered microporous structures for a range of applications including selective recognition, separation and sensor devices.

1. GENEL BİLGİ

Kimyagerlerin temel amaçlardan bir tanesi duyarlı ve seçici bir floresans sensör tasarlamak ve sentezlemektir. Günümüzde floresans araç gereçler kimya, biyoloji ve çevre bilimlerine ölçüm ve raporlama alanlarında önemli bir katkı sağlamaktadır. Metal iyonlara karşı cevap veren kimyasal sensörler, metal iyonlarının basit yöntemlerle sürekli takibi hakkında biyoloji, toksikolojik ve çevresel bilimleri ilgilendiren umut verici bir takım veriler sunuyor [1]. Artan ilgi bazı ağır metal iyonlarının tespiti için pratik, hızlı ve duyarlı bir yöntem bulmak üzerine odaklandı [2]. Bunun suda çözünebilen floresan boya ile yinelenen deneyler sayesinde yapılabileceği anlaşılmaktadır [3,4]. En çok kullanılan floresans klavuz maddeler Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} gibi ağır metal analitlerle spesifik olmayan sönmeye maruz kalırlar [5-7]. Organik çözücülerde ağır metal iyonlarının tespiti kolay olmasına karşın oluşturdıkları güçlü hidratasyonlardan ötürü, sulu çözeltilerde tespitleri zordur. Civanın yüksek toksik özelliği hakkındaki bazı endişeler, civanın sulu çözeltilerdeki davranışını incelemede motivasyon kaynağı olmuştur. Civa iyonunun floresans kimyasalları ile koordinasyona dayalı belirlenmesi için spektrofotometrik metotlar, Hg^{2+} nin belirlenmesi için incelenmiştir [8-10]. Civa belirleme metodu için bir kaç moleküller araştırılmış [11], bu sistemlerin birçoğunda diğer metal iyonlarından kaynaklanan girişim [12], civa iyonuna cevapta gecikme [13], organik solvent kullanımı gerektiren, suda çözünürlüğünün az olması [14] gibi sınırlamalar bulunmaktadır. Sulu ya da organik çözeltide floresans sönmeye dayalı Hg^{2+} iyonu için birçok kemosensör örnekleri olmasına rağmen civa iyonu için floresans iyileşmesine dayalı çok az kemosensör vardır [15-18].

Geçtiğimiz onyılda yeni seçici polimerik solventlerin geliştirilmesi için iyon-impirint yapıdaki organik polimer sentezi giderek yaygınlaşmıştır [19-20]. İyon-impirint polimerlerin geliştirilmesi için farklı yaklaşımlar mevcuttur. Ağır metal iyonunun biyolojik, çevresel ve endüstriyel etkileri yüzünden seçici ve ayırıcı yeni solvent malzeme geliştirilmesine olan ilgi giderek artmaktadır [21].

S. Lee ve arkadaşları, piridin birimi içeren yeni ve kolay hazırlanabilen rodamin bazlı bir Hg^{2+} sensörü bildirdiler ve yapısal karakterizasyonunu sundular. Bu

rodamin türevi sensör $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (7:3, v/v) içinde Hg^{2+} yı hem belirgin bir renk değişimi hem de etkinleşen (switch-on) floresans ile saptayabilmektedir [22]. D.-H. Kim ve arkadaşları, $\text{Hg}(\text{II})$ nin suda organik çözeltiler olmadan ve canlı hücrelerde amino asit temelli basit bir floresans sensörle saptanması için umut verici bir analitik yaklaşım sunmuşlardır [23]. H. Zhu ve arkadaşları, civa iyonunun küçük bir miktarda iyonik olmayan yüzey aktif madde içeren sulu ortamda saptanması için duyarlı ve seçici bir floresans metod geliştirmişlerdir [24]. C. Wang ve arkadaşları, Hg^{2+} nın sulu çözeltilerde oran değişimi olan (ratiometric) ve tersinir şekilde algılayabilen yeni tek moleküllü FRET (Förster resonance energy transfer) temelli yeni bir floresans sensör geliştirmişlerdir [25].

A. Han ve arkadaşları, $\text{pH}=5,0$ tampon çözeltisinde Hg^{2+} iyonunu hassas, seçici ve hızlı floresans sönmüleme gösteren suda çözünen yeni bir floresans sensör geliştirmişlerdir [26]. L. Xu ve arkadaşları, Hg^{2+} yı belirgin renk ve floresans değişimiyle algılayabilen fotokromik bistienilen-rodamin 6G çifti esaslı floresans artışına dayanan (turn-on) klavuz molekül geliştirmişlerdir [27]. Li ve arkadaşları, Hg^{2+} iyonunun seçici belirlenmesi için imid azotunda tiyöüre birimi içeren 1,8-naftalimid türevi M1 maddesinin tasarım ve sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca maddenin Hg^{2+} tanıma karakteristikleri UV-vis ve floresans spektroskopisi ile araştırmışlardır [28]. R. Kavitha ve arkadaşları, geçiş metal iyonlarının spesifik olarak belirlenmesinde kullanılabilen basit, düşük maliyetli, verimli ve suda çözünen 2HNQ: β -CD yi kullanan bir kemosenör geliştirmişlerdir. Bu kemosenör nötral sulu ortamlardaki toksik Hg^{2+} iyonlarına karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet göstermektedir [29]. M. Wang ve arkadaşları, Hg^{2+} iyonuna tampon çözeltide seçicilik, duyarlılık gösteren 2,4-dichloroquinazoline temelli yeni bir kemosenör geliştirmişlerdir. Arka plandaki metaller Hg^{2+} iyonu saptanmasında az girişim göstermiştir veya hiç girişim etkisi görülmemiştir [30].

S. Liu ve arkadaşları, bir seri yakın IR floresans klavuzların tasarımı ve sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu klavuzların absorpsiyon ve emisyon bandlarının geniş bir aralıkta değişmesi değişik aromatik substituentlerin aza-BODIPY birimine bağlanması ile mümkündür. Klavuzlar Hg^{2+} varlığında emisyon sönmülemesi ve çözeltide renk değişimi sergilemektedir [31]. D. Udhayakumari ve arkadaşları, duyarlı bir kimyasal sensör olarak işlev gösteren Schiff bazlarını sentezlemişlerdir. Sensörlerin kimyasal özellikleri sulu analit çözeltisi içinde araştırılmıştır. Sensörlerin Fe^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını diğer

metallerin varlığında belirgin renk değişimleri ile belirleyebildiklerini ifade etmişlerdir [32]. N. Wanichacheva ve arkadaşları, yeni bir FRET floresans sensörün tasarımı ve sentezini gerçekleştirmişlerdir. Hg^{2+} iyonu belirlenmesi için iki rodamin B floroforlarını hidrazit kısımlarından bağlamışlar [33] ve Hg^{2+} iyonu belirlenmesinde kullanmak üzere iki yeni floresans sensörü sentezlemişlerdir. Sensörlerin algılama mekanizması 2-[3-(2- aminoetilsülfanil) propilsülfanil] etanamin in rodamin-6G kısımlarının bir ve iki birimine kovalent olarak bağlanması ile gerçekleşmektedir [34]. R. Puingam ve arkadaşları, ağır metal belirlemek amacıyla yeni bir rodamin-6G türevi sensör sentezlemişlerdir. Sensör sulu ortamda başka metaller varlığında Hg^{2+} iyonlarını seçici olarak belirlediğini bildirmişlerdir [35]. X. Wang ve arkadaşları, Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının belirlenmesi için kullanılmak üzere yeni iki tane hidrazid bazlı floresans klavuz molekül sentezlemişlerdir. Bu kemosenörler diğer metal iyonlarına göre Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına daha yüksek ilgi ve seçicilik göstermektedirler [36].

Birçok su örneğinden Hg^{2+} nin ayrılması ve seçici olarak ön-zenginleştirilmesi için iyon-imprint polimerlerin uygulama konusunda çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Xua ve arkadaşları [37], fonksiyonel monomer olarak timin bazı içeren 3-izosiyanatopropiltrietoksilan sentezleyerek daha sonra timin ve Hg^{2+} etkileşimine dayalı Hg^{2+} -iyon imprint polimer elde etmek için bu monomeri kullanmışlardır ve Hg^{2+} iyonlarının seçici olarak su örneklerinde ön-zenginleştirilmesi için uygulamışlardır. Firouzzare ve arkadaşları [38], ikili solvent varlığında çapraz bağlayıcı olarak etilenglikol dimetakrilat ve başlatıcı olarak AIBN kullanarak metakrilik asitli sentezlenmiş olan Hg^{2+} -aminotiyoil monomerinin radikal kopolimerizasyonu ile Hg^{2+} -imprint polimer hazırlamışlardır. Imprint polimer, non-imprint polimer ile kıyaslandığında Cd^{2+} , Zn^{2+} ve CH_3HgCl e göre Hg^{2+} ye karşı iyi bir seçicilik sergilemiştir. Dakova ve arkadaşları [39], aşılama imprint tekniğiyle çekirdek-kabuk tarzında Hg^{2+} iyon-imprint edilmiş sorbentler sentezlemişlerdir. Sol-jel matrisi içerisindeki Hg^{2+} ile 1-pirolidin dikarboksilik asitin kompleksine dayalı olan sorbent, şarap numunelerindeki Hg^{2+} ye karşı yüksek seçicilik, hızlı sorpsiyon/desorpsiyon kinetikleri ve iyi kimyasal-mekaniksel kararlılık sergilemiştir. Fakat civa iyonunun tespiti ve seçici olarak uzaklaştırılması için floresan Hg^{2+} -imprint edilmiş polimerin sentezi ve uygulamaları hakkında birkaç çalışma bilinmektedir. He ve arkadaşları [40], aynı anda serum ve su içerisinde yüksek seçicilik ve duyarlılıkla Hg^{2+} nin ayrılması ve tespiti için tekrar kullanılabilen yeni bir heterojen floresans sensörü tasarlamışlardır. Floresans sensörü tek

basamaklı prosedürle silika matriksin yüzeyine sabitlenmiştir. Sistem sadece Hg^{2+} miktarının varlığını tespit edilmesini sağlamaz aynı zamanda kontamine olmuş sıvı çözeltilerden civa iyonlarının uzaklaştırılması için bir absorbent görevi görmektedir. Tan ve arkadaşları [41], şablon olmayan üç metal iyonlarla birlikte iki şablon metal iyonlarının ayrılması için floresans sensör analizine dayalı orta gözenekli iyon imprint silika geliştirmişlerdir.

Uranyum; nükleer yakıt üretimi ve maden olarak işlenme aşamasında suda ve toprakta kirlenmeye sebep olur [42-44]. Çevre şartları altında uranyum, nükleer atık bölgeleri ve işleme tesisleri etrafındaki toprakta hareket halinde, sulu uranil iyonu (UO_2^{2+}) olarak altıgen formda oluşur. Uranil iyonu, toprak matriksi boyunca taşınır ve yer değiştirme hızı, toprak gözenekliliğine ve bileşimine, su miktarına ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [45-46]. Uranyum ve bileşikler son derece toksiktir ve böbrek yetmezliği ve ölüme yol açabilir. Uranyum bileşiklerinin solunması, kan dolaşımı yoluyla böbreklere ulaşarak akciğerlerde uranyumun birikmesine neden olur [47]. Bu sebeple, çevre sularındaki kirlenici atıklar ve ağır metal iyonlarının ölçülmesi için düşük maliyetli pratik tekniklere giderek artan bir ilgi oluşmaktadır [48-50].

Uranyumun farklı oksidasyon basamakları vardır (III-VI) ve taşınım davranışı oksidasyon basamağına bağlıdır. Uranyum doğada genellikle IV ve VI değerliğini alır. Uranyum VI oktahedral düzende bağ yapar ve molekülün ekvartoryal pozisyonundadır, indirgenme koşullarının geçerli olduğu yeraltı sularında ise uranyum IV formundadır genellikle tetrahedral düzende bağ yapar [51]. Diğer metallerle karşılaştırıldığında uranil iyonu eşsiz bir şekle ve koordinasyon geometrisine sahiptir. Uranil iyonu güçlü bir oksijen bağlayıcı liganthdır ve bu bağlayıcı etki sert-sert etkileşim ilkesine (hard-hard interaction concept) uygun bir şekilde gerçekleşir [52].

Uranyum yüzeylerde hareketli olan bir elementtir. Bu özelliğinin iyi tanımlanabilmesi için jeokimyasal yüzeylerden alınan numunelerde ve sularda, çok az miktarda olsa da ayırt edilebilmesi gerekir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar yerkürenin yüzeyinden ve yeraltı sularından alınan örneklerde uranyum miktarının $0,1-10 \mu g.L^{-1}$ arasında değiştiği görülmüştür [53].

Uranyumun tespiti, çevre temizliğinin izlenmesi, yakıtın üretilmesi ve yeniden işlenmesi gibi nükleer çalışmalarla ilgili uygulamalarda çok önemlidir [54-56]. Duyarlı ve seçici fotometrik reaktifler ve geliştirilmekte olan mevcut prosedürler, uranil iyonun analizi için basit ve erişilebilir prosedürler geliştirmeye hizmet

etmektedir [57-61]. Spektrofotometrik yöntemler, basitliği, hızı ve geniş ölçekteki uygulamalarından dolayı hala vazgeçilmezdir [62-65]. ICP-kütle spektrometresi [66], alfa spektrometresi [67], nötron aktivasyon analizi [68], X-ışını floresansı [69], gama spektrometrisi [70], lazer florimetri [71] gibi yüksek işlem maliyetli ve pahalı donanım gerektiren tekniklerin uygulanmasını spektrofotometrik analiz azaltabilir niteliktedir. Bu yöntemler iyi hassasiyete sahip olsa da, hepsinin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Yöntemlerden bazıları aşırı kimyasal kontrol gerektiren deneysel koşullardan dolayı dezavantajlara sahiptir ve bazıları da diğer iyonlar ile girişim etkisinden dolayı seçicilik yönünden olumsuz etkilenebilmektedir.

Gravimetrik metot girişim yapan maddelerin uzaklaştırılabilmesini veya ortamda bulunmamasını gerektirir. Volumetrik metod birden çok basamakta gerçekleşir ve uygulanabilmesi için fazlaca reaktan kullanılır. Florimetri düşük miktardaki uranyumu bile tayin edebilen hassas bir yöntemdir. Spektrofotometrik yöntemler ise basitliği ve kolay adapte edilebilirliği sayesinde proses kontrolünde daha çok kullanılır [72].

Uranyum stratejik ve ekonomik öneme sahiptir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar maden cevherlerinden ziyade daha farklı kaynaklardan uranyum elde etmeyi amaçlamaktadır. Çünkü yakın gelecekte topraklardaki uranyum kaynaklarının tükeneceği beklenmektedir. Bu farklı kaynaklar kömür, yer altı suları ve özellikle de deniz suyu olarak sıralanabilir. Atom elektrik santralleri sürekli uranyum kaynakları gerektirir ve deniz suyundaki 4,5 milyar tonluk toplam uranyum, atomik güç kullanımı için geri kazanılabilir [73]. Diğer taraftan, sulu ortamlarda çözünen uranyum önemli bir çevresel sorundur.

Katı bir yüzey üzerine florofor molekülünün monte edilmesi ve uranil iyonu ile etkileşimine bağlı olarak hassasiyet sergileyen tabakanın optik özelliğindeki değişimin görüntülenmesiyle, hedef uranil iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak floresans sinyalin değişimine dayanan optik sensörler elde edilebilir. Bu yüzden kromoforik bilgi veren molekülerin imrint sensör tasarımlarına dâhil edilmesi dikkate değer şekilde araştırılmaktadır. Floresans özelliğine dayalı algılama yaklaşımları yüksek hassaslık sunarken, optik algılama yöntemleri kavram olarak sadelik gibi önemli bir avantaja sahiptir ve pahalı bir tayin yöntemi gerektirmez, ayrıca göreceli olarak daha az ölçekte analizi yapılacak numune ile optik tayin yapılmasına olanak sağlar. Bununla birlikte, seçicilik özelliğinin

gerçekleşmesi için hedef uranil iyonuna göre şablon türetilmesi tekniği gereklidir.

İyon imprint polimer esaslı teknoloji, metal iyonlarının seçici olarak uzaklaştırılması yada ayrılması yada önzenginleştirilmesi için yeni adsorbanlar olarak yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. İyon imprint polimerler spesifik kimyasal türleri tanıma kabiliyetine sahip malzemelerin hazırlanması için güçlü bir metod olan imprint tekniği ile hazırlanmaktadır. Bu teknik kullanılarak, belli metal iyonun seçiciliği polimerin sentezi sırasında sağlanabilir. Bu sentez, fonksiyonel grupları içeren monomer bileşeni ile şablon olarak verilen metal iyonunun kompleksi varlığında gerçekleştirilir. Şablon metal iyonun daha sonra uzaklaştırılması, spesifik tanıma bölgeleri olarak kullanılan polimerik yapı içinde boşlukların oluşmasına yol açar [74-76].

Fasihi ve arkadaşları [77], antrakininon temelli iyon-imprint kopolimer kullanılarak uranil iyonu adsorpsiyonu adlı çalışmalarında nano boyutlu uranil iyon-imprint polimer sentezlemişlerdir. Sulu çözeltideki uranil iyonunu etkin bir şekilde ayırabildiği ifade edilen iyon-imprint polimerin sentezinde uranil ile spesifik etkileşim sergileyen fonksiyonel monomer kullanılmamıştır. Ayrıca, seçicilik çalışmalarında belirgin girişim etkisi oluşturacak geçiş elementleri kullanılmamıştır. Bu da adsorban malzemenin seçicilik özelliğinin zayıf kaldığının göstergesidir.

Singh ve Mishra [78], uranil iyonu için seçici imprint polimer sentezi ve karakterizasyonu adlı çalışmalarında, salisilaldoksim ve vinil pridinin fonksiyonel monomer olarak uranil iyonu ile oluşturduğu ternary kompleksin metakrilik asit ile kopolimerize olan ve çapraz bağlayıcı olarak da etilen glikol dimetakrilatın kullanıldığı polimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen iyon-imprint polimer yeniden kullanılabilir özelliktedir ve çözeltide uranil iyonunu başarıyla ayırabildiği ifade edilmektedir. Fakat kullanılan kompleks oluşturma ajanlarından biri olan salisilaldoksimin polimerik ağ yapısı içinde fiziksel tutunması, üretilen malzemenin yeniden kullanılabilirlik performansının olmadığını göstermektedir. Al-Kady [63], 4-kloro-N-(2,6-dimetilfenil)-2-hidroksi-5-sulfamoylbenzamid (xipamide) kullanılarak eser miktardaki uranyum ve toryumun belirlenmesi için spektrofotometrik metodların optimize edilmesine dayanan çalışmada, çeşitli su örneklerindeki uranil iyonunu hassas, basit ve düşük oranlarda belirleme limitine sahip olan bu molekülün, tekrar kullanılabilirlik ve seçici olarak belirleme kapasitesi bulunmamaktadır. Ulusoy ve Şimşek [79] yaptıkları çalışmada,

gallosiyanin dallandırılmış poli(akrilamid) içeren malzeme sentezleyerek sulu çözeltiden uranil iyonunu uzaklaştırmadaki absorban özelliğini incelemişler ve farklı adsorbsiyon izotermi uygulamaları kullanarak, prosesin kinetiğini açığa çıkartarak, sentezlenen absorbanın uranil iyonlarını çözeltiden efektif olarak uzaklaştırdığını belirlemişler. Diğer taraftan bu çalışmada, seçicilik ve uranil iyonunun analizi hususunda herhangi bir deneme gerçekleştirilmemiştir. Monier ve arkadaşları [80] yaptıkları çalışmada, p-aminostiren ve salisil aldehit in kondenzasyonundan türetilen shift bazı esaslı uranil kompleksi sentezlemişler. Bu kompleksi çapraz bağlayıcı varlığında stiren ile kopolimerizasyonunu emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Uranil iyonunun uzaklaştırılması ile uranil imprint mikrokürecikler üretmişlerdir. Seçicilik çalışmaları, iyon imprint mikrokürecik reçinelerin, girişim etkisi oluşturacak metal iyonları varlığında, rastgele sentezlenmiş reçinelerle kıyaslandığında belirgin bir şekilde ilgi sergilediğini açığa çıkartmıştır. Ancak, bu çalışma uranil iyonunun tayinini içermediği gibi sentez koşulları uranil iyonunun koordine kovalent bağlanmasını gerektirmektedir. Bu proses, iyon imprint malzemeden uranil iyonunun uzaklaştırılması sırasında yüksek asidik koşulları gerektirir ki, bu da malzemenin örgü ağının parçalanarak imprint yapının bozulmasına neden olur.

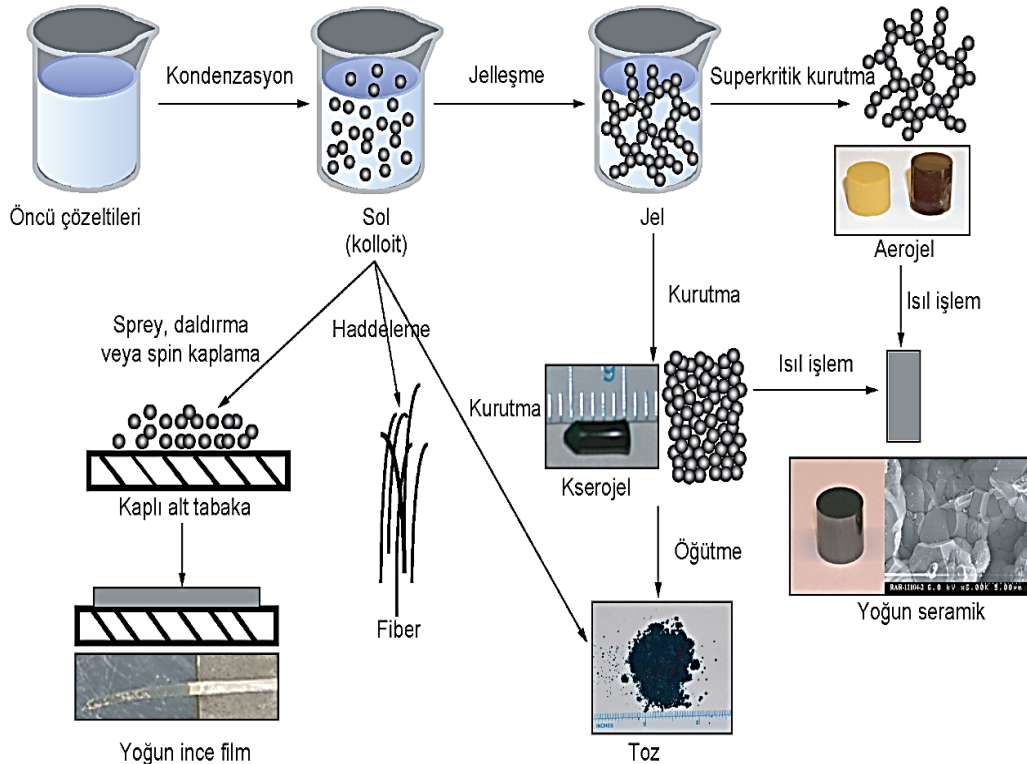
Tashkhourian ve arkadaşları, sodyum dodesil sülfat modifiyeli alüminanın bir Schiff bazı ile uranil iyonu seçici bir adsorbent üretilmesi adlı çalışmalarında, katı faz ekstraksiyonu yöntemini kullanarak U(VI) nın ayrılması ve tanımlanmasını amaçlamışlardır. Sodyum dodesil sülfat modifiyeli alümina kolon ve yeni Schiff baz ligandı, sulu çözelti içindeki uranil iyonunu ayırmak için hazırlanmıştır. SDS kaplı kolon, uranil iyonunu çevresel atıklardan ayırmak için verimli, basit, ekonomik ve kesin bir yöntem sunmuştur. Uranili 2M HCl ile tamamen ayrılmış ve spektrometrik yöntemlerle tanımlanmıştır [81].

Majid ve Azam, 2,2-diamino-4,4-bithazol reaktifiyle katı faz kromatografisi yöntemini kullanarak su örneği içindeki uranil bileşiğinin uzaklaştırılması ve yeniden tutulması adlı çalışmalarında, 2,2-diamino-4,4-bithiazole (DABTZ) ile oktaedersilika kolonu kompleksi ile spektrofotometrik yöntemlerden de yararlanılarak uranil iyonunun ayrılması ve kararlaştırılmasının yeni ve etkin bir yolunu keşfetmişlerdir. Bu yöntemin basitliği, hızlı oluşu, seçiciliği, yeniden kullanılabilirliği ve sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha az organik solvante ihtiyaç duyması avantajıdır [82].

Smith ve arkadaşları, nitrik asit içerisindeki uranil iyonunun floresans ve absorptivite spektroskopisi yöntemiyle proses izleme uygulamaları adlı çalışmalarında, UV görünür bölge spektroskopisi ve zaman kararlı lazer induktans floresans spektroskopisi (TRLFS) yöntemleriyle, uranyum içeren yakıt çevirim tesisi sürecinin izlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın temeli molar absorptivite ve floresans cevabı gibi spektroskopik parametrelere dayandırılmıştır. UV görünür bölge ve TRLFS spektroskopileri süreç içerisindeki uranil konsantrasyonu hakkındaki veriyi doğru bir şekilde sağlamıştır [83].

1.1 Sol-Jel Prosesi

Sol-jel prosesi, optik, elektronik, nanoteknoloji, tıp, biyoloji ve ayırma teknikleri gibi birçok disiplinlerde uygulama alanı bulan, gözenekli cam ve seramik benzeri malzemelerin üretimi için oda sıcaklığında uygulanan bir tekniktir. Sol-jel tekniği ile doğal hammaddelerden elde edilen cam ve seramik gibi refrakter (yüksek sıcaklığa dayanıklı) malzemeler binlerce yıldır günlük yaşantımızın büyük bir bölümünü kapsamaktadır [84,85]. Üstelik bu teknik, çok ince veya küresel şekilli tozlar, ince film kaplamaları, seramik fiberler, mikro-gözenekli inorganik membranlar, yekpare veya aşırı gözenekli aerojeller gibi birçok çeşitli yapıda malzemeler elde edilmesine olanak sağlar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 : Sol-jel prosesinin gösterimi.

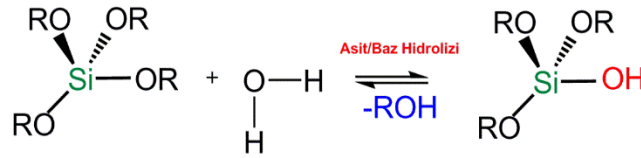
Genel olarak sol-jel prosedürü, alkoksit gibi öncü moleküllerin (precursor) hidrolizi, polikondenzasyon reaksiyonları ve SiO₂ ağ yapısının oluşumu şeklinde üç ana grupta toplanır.

1.2 Sol-Jel Reaksiyonun Adımları

Sol-jel reaksiyonu, bir metal alkoksit su ile reaksiyona girdiği zaman su ve alkolün serbest kalması ile metal-oksijen-metal (M-O-M) sıralaması içine yoğunlaşan bir metalhidroksit oluşturmak için meydana geldiği söylenir. Metal, alüminyum, kalay, sezyum, geçiş elementleri titanyum, zirkonyum, metaloid silikon olabilir. Silikon alkoksitler diğer metal alkoksitlerden daha kontrollü ve daha düşük reaktiviteye sahiptir. Bu yüzden, sol-jel reaksiyonun anlaşılmasının çoğunluğu, silisyum bazlı alkoksitlerden oluşturulan malzemelerden elde edilir. Bu alkoksitler, saflaştırmayı kolaylaştırmak, çeşitliliği, kontrolü mümkünleştirmek ve alkoksit karışımını kolaylaştırmak gibi oksitlerin kimyasal sentezini kontrol etmek için faydalı özellikler sergilerler. Sol-jel kimyası üç reaksiyon adımından oluşur [86,87].

1.2.1 Hidroliz

Hidroliz (sol oluşumu) olarak adlandırılan ilk adım, metal alkoksit olarak genelleştirilmiş bir silan reaksiyonu aşağıda şekil 1.2 de gösterilmiştir:



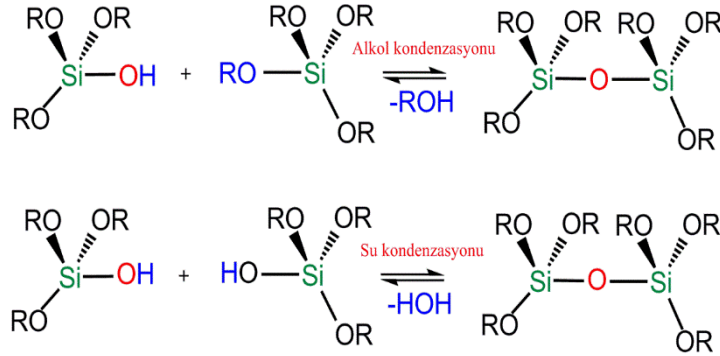
Şekil 1.2 : Hidroliz reaksiyonun gösterimi.

R grubu, metil, etil, izopropil, tert-butyl gibi bir alkil zincirini temsil eder ve bu grubun doğası, hidroliz reaksiyonun hızında (örneğin, sterik ve endüktif faktörler) bir rol oynar. Genellikle, bu gibi küçük gruplar, tetrametoksisilanın (TMOS, R=metil olur), tetraetoksisilan (TEOS, R=etil olur) diğer koşulların aynı olması ile daha hızlı hidrolize uğramasını diye reaksiyonu hızlandırırlar. R grubu, kütleme işlemi sırasında daha fazla hacim kaybetmesi (büyük ROH molekülleri ile) daha fazla büzülmeye neden olduğundan, büzülme için önemlidir. Şekil 1.2 de gösterilen reaksiyonun mekanizması üç aşamada ilerler. İlki, metal alkoksitin metal atomu (bu durumda metaloid silisyum) bir su molekülündeki oksijen atomu ile nükleofilik saldırıya uğrar. Silisyum atomu beşliorganize olmuş

durumda iken, bir proton aynı silisyum atomu üzerindeki su molekülünden bir OR grubuna aktarılır. Sonuçta, ROH molekülü, silisyum atomundan ayrılır [88].

1.2.2 Jelleşme

Sol-jel prosesindeki ikinci adım, şekil 1.3 teki iki alt reaksiyonlarından herhangi birisi tarafından meydana gelebilen polikondenzasyon (jelleşme) aşamasıdır:

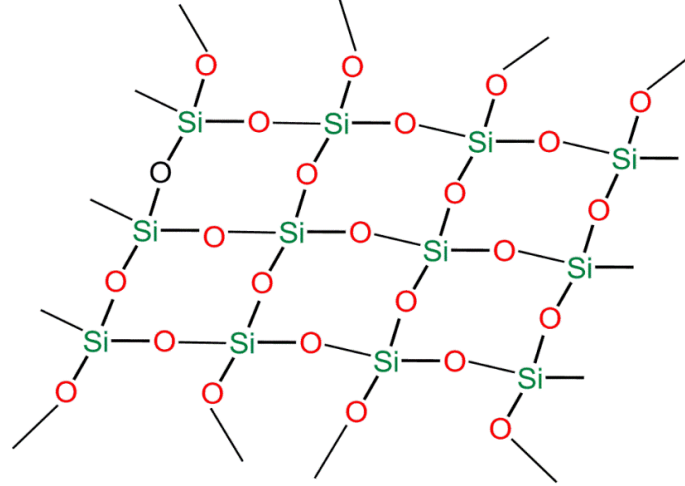


Şekil 1.3 : Polikondenzasyon (jelleşme) reaksiyonlarının gösterimi.

İkinci alt reaksiyonun varlığı, şekil 1.2 de gösterilen hidroliz reaksiyon adımının polikondenzasyon reaksiyonunu başlatması için tamamlanmış olması gerekmez. Her iki alt reaksiyonlar, aynı Si-O-Si köprüsüne yol açar. Şekil 1.3 teki reaksiyon(lar)da bulunan reaktif silanlar, yapının (ağ) gelişmesinde katılabilirliği göstermeyen diğer üç reaktif bölgelere sahiptir. Şekil 1.2 ve şekil 1.3 de gösterilen tüm reaksiyonlar tersinirdir. Evrensel olarak kabul edilmese de, sol-jel reaksiyonunda dört fonksiyonlu alkoksitin her bir molü için iki mol suya gerekli olduğuna birçok bilimadamları tarafından kabul görmektedir. Bunun üzerine önce şu açıklama yapılır, kondenzasyonun başlaması için hidroliz aşamasının tamamlanması gerekmez. Bu durumda, alkolün dört molünün net bir kaybı, amorf silisyum dioksit ağı için dört fonksiyonlu silisyum dioksitin bir molünün dönüşümünün tamamlanması esnasında ortaya çıkar.

1.2.3 SiO₂ ağ oluşumu

Sol-jel prosesindeki son adım şekil 1.4 gösterilen SiO₂ ağ oluşumudur. Reaksiyon ilerlediği zaman, matrisin viskozitesi çapraz bağlayıcının derecesine bağlı olarak yavaş yavaş artar ve sonunda yaşlandırma işleminden sonra, oda sıcaklığında kurutulduğunda birbirine bağlı rijit ve homojen malzemeye dönüşür, nihai ürün (SiO₂) elde edilir.

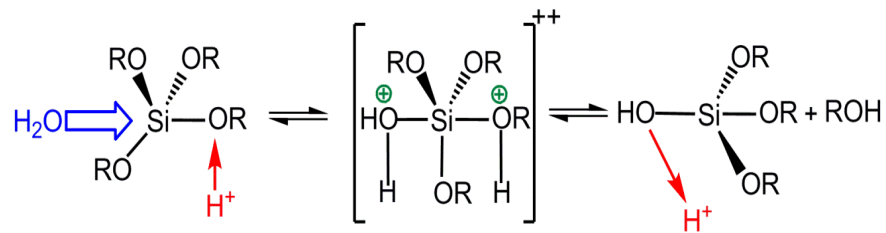


Şekil 1.4 : SiO₂ ağı oluşumu gösterimi.

1.3 Sol-jel Prosesini Etkileyen Faktörler

1.3.1 Kataliz etkisi

Reaksiyon süreçleri basit görünsede, jelleşme aylar sürebilir. Bu yüzden, polimerizasyonu kolaylaştırmak için katalizör kullanılır. Brønsted asitleri ve bazlar, nükleofilik yerdeğiştirme boyunca hem hidroliz hem de kondenzasyon adımlarını katalizlemek için kullanılır. Asitler ve bazlar, hidroliz ve kondenzasyonu katalizlemek için farklı reaksiyon mekanizmalarına sahiptirler. Asit-katalizli reaksiyonda ilk adım, bir alkoksil grubun protonlanmasıdır. Silisyum, protonlanmış alkoksil grubuna elektron yoğunluğu verir ve proses içinde daha elektrofilik hale gelir ve sudan gelen saldırılara da açık olur. Bu reaksiyonu S_N2 mekanizması izler. Bir su molekülü, protonlanmış alkoksil grubunun karşı tarafında bulunan silisyuma saldırır ve pozitif yük kazanır. Protonlanmış alkoksil grubunun üzerindeki yükün büyüklüğü (yoğunluğu), kararsız alkol grubu yapan nihâi etki ile paralel olarak azalır. Alkol ayrıldığında, silisyum yapısal ters dönmeye (inversiyona) uğramaktadır ve su grubu, alkolle birlikte pozitif yük alan bir protonunu kaybetmesini Sommer ve arkadaşları tarafından şekil 1.5 te gösterilmiştir.

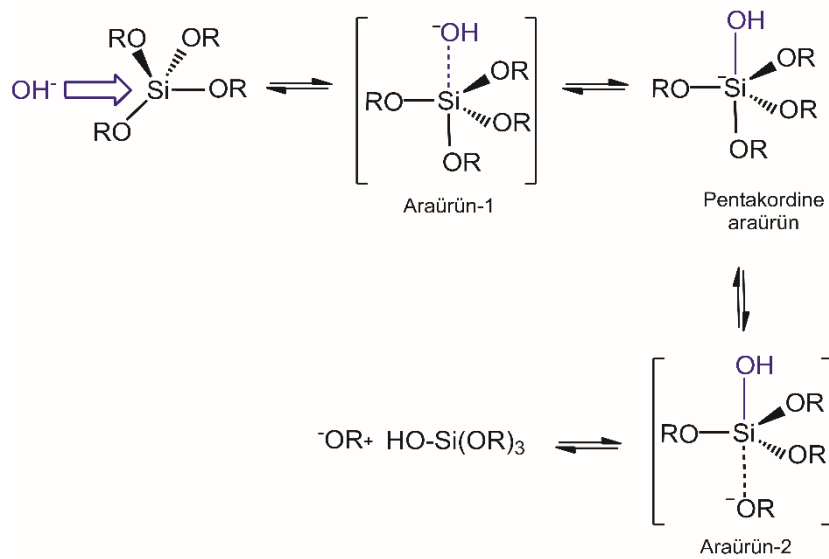


Şekil 1.5 : Geçiş durumunu gösteren asit-katalizli S_N2-Si hidrolizi.

Çalışmalar, silisyum atomu çevresinde sterik engellerin azalmasıyla hidroliz hızında artış göstermiştir. Bu tip bir mekanizma, az bir dallanma ile nispeten uzun polimer zincirleri oluşturan terminal silisyumlarda, küçük kümeler arasında meydana gelen yoğunlaşma (kondenzasyon) reaksiyonundan yanadır. Bu proses, reaksiyon sınırlı kümelenme-topaklanma (Reaction-Limited Cluster Aggregation) adlandırılmaktadır [89].

İlk adım, bazik koşullar altında bir hidroksit iyonu tarafından silisyum üzerine hücum etmesidir. Pohl ve Osterholtz önerdikleri S_{N2}^{**} -Si ve S_{N2}^* -Si mekanizmaları Şekil 1.6 da tanımlamışlardır. Böyle bir durumda stabil bir beşli koordineli arayapı önerilmiştir. Şekil 1.6 da S_{N2}^{**} -Si ve S_{N2}^* -Si, hız belirleyici oluşumu veya sırasıyla arayapı 1 ve arayapı 2 nin bozulmasını temsil eder.

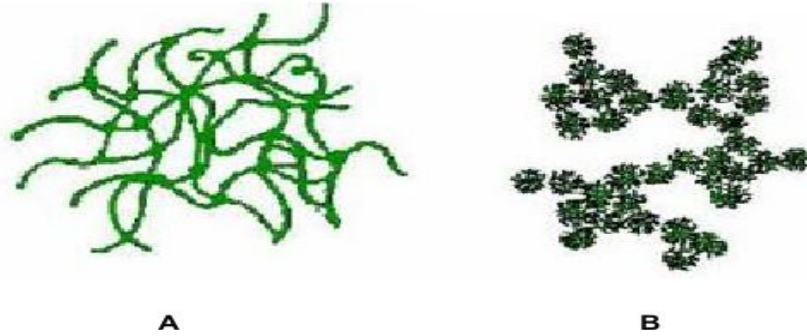
Arayapı 1 ve 2 arasındaki geçiş durumunda hidroksit grubunun elektron çekmesinden kazanılan silisyum üzerindeki formal negatif yük nedeniyle endüktif ve sterik etkilere karşı, hidroliz hızı duyarlıdır. Anlamı, silisyumun bir formal negatif yük steriği kazanması hangi grubun ayrılacağına kararlaştırılmasını etkiler. Şekil 1.6 da OR grubu, hidroksit grubuna göre daha büyüktür ve hidroksit ile negatif yükü alarak yapıyı ilk terkedeceklerdir. Bu önerilen mekanizmada, yapının tersine dönmesi (inversiyonu) gerekli olmadığına dikkat edilmelidir. Asidik koşullar altında, reaksiyon bölgesinin, terminal bölgesi yerine bir kümenin ortasına doğru bulunan silisyuma hareketi kondenzasyon adımını etkiler. Sterik etki, kümelerin birbirleriyle olan kondenzasyonunu engeller.



Şekil 1.6 : Baz-katalizli S_{N2}^{**} -Si ve S_{N2}^* -Si hidrolizi.

Monomerlerden polimer zincirleri oluşumu, reaksiyon-sınırlı monomer küme büyümesi (Reaction Limited Monomer Cluster) veya Eden büyümesi olarak adlandırılır. İki tip reaksiyon mekanizmasının incelenmesiyle, hız sınırlandırıcı adımın, asit ve baz katalizli reaksiyonlar için farklı olduğu görülmektedir. Bu da küme büyümesini etkiler, hidroliz ve kondenzasyonun bağıl hızları tarafından kontrol edilen tüm nihai ağ yapısı olarak bilinir. Özet olarak, asitler polikondenzasyon aşaması üzerinde çok az etkiye sahip iken, alkoksi (OR) grubunun protonlanmasını teşvik etmesiyle beraber hidroliz aşamasının hızını artırma eğilimindedir. Diğer taraftan bazlar, hem hidroliz hem de polikondenzasyon aşamasının hızını artırır. Bu da alkolden daha nükleofilik olan OH⁻ ve Si-O⁻ türlerinden dolayı silisyumun hızlı saldırısına ön ayak olur. Bu koşullar altında, hidroliz ve polikondenzasyon aniden meydana gelir.

Şekil 1.7 asidik ve bazik çözeltideki jel yapılarının davranışlarını göstermektedir. Baz katalizli reaksiyonların sonucu, son ürün genellikle çok dallanmış, yoğun partikül türleridir (reaksiyon-sınırlı, Eden kümelenmesi). Asit katalizli koşullar altında ürün, difüzyon-sınırlı kümelenme (DLA) oluşumu olarak adlandırılan daha çok doğrusal türlerdir. Farklı uzunluk ölçülerinde asit ve bazik katalizli koşullarında oluşan ürünlerinin yapılar fraktal özellik olarak bilinen kendi kendine benzerliğe (özbenzeşlik) sahiptir.



Şekil 1.7 : Jel yapılarının davranışları A-Asit çözeltisinde çaprazbağlı lineer zincirler; B-Bazik çözeltide dallanmış kümelenme.

1.3.2 Suyun etkisi

Su, sol-jel prosesinde bir reaktant olduğundan, varlığı malzemenin nihâi yapısında ve reaksiyon kinetiğinde önemli bir rol oynar. 1951 lerin başında hidroliz reaksiyon hızı, asit katalizi altında su konsantrasyonuna ilişkin olarak 1. dereceden kinetik olduğu gözlenmiştir. Jel yapısı üzerindeki etkilere gelince, yeteri kadar su ilave edilmediğinde lineer (doğrusal) bir yapıya teşvik etme eğilimindedir. Reaksiyondaki suyun miktarının artması, Nogami ve Nagasaki nin

gözlemlemiş olduğu oransal kırılma boyutundaki (fraktal boyut) artış tarafından, yapının sıkılaşması eğilimi olarak kanıtlanmıştır.

1.3.3 Çözücünün etkisi

Sol-jel reaksiyonlarda solvent değiştirilmesi, mevcut etkileşimlerin tiplerini değiştirir. Bu da, tüm reaksiyon hızlarının değişmesine neden olur ve genel anlamda solventin hıza etkisi aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Reaksiyonu çok hızlandıranlar; polar olmayan, aprotik çözücüler (yani dioksan),

Reaksiyonu orta hızlandıranlar; polar, aprotik çözücüler (yani DMF, asetonitril),

Reaksiyonu çok yavaşlatanlar; polar, protik çözücüler (yani metanol, formamid).

Polar, güçlü dipol momentli protik çözücüler, reaktantların yüklerini stabilize ederek ve metal alkoksiti çözerek reaktantları devre dışı bırakma (deaktif yapma) eğilimindedirler. Dolayısıyla, reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Hem de silisyum türleri ve bir polar solvent (yani formamid) arasında hidrojen bağı oluşabilir ve böylece sterik engelleme yoluyla reaksiyonu yavaşlatır. Bu etkiler, polar olmayan ve aprotik solventler olarak zıt uçlara ulaşılmasıyla azaltılır, reaktantların esasen sadece seyreltilmesiyle elde edilir.

1.4 Sol-jel Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Şekil 1.8 de gösterilen birçok avantaj ve bazı dezavantajları olmasına rağmen sol-jel prosesi ilgi çekmektedir:

1. Daha düşük proses sıcaklıkları
2. Ürün materyallerin yüksek homojenlik ve saflıkları
3. Çeşitli şekil verme prosesleri imkanı

Yüksek erime sıcaklıkları gerektiren bileşimlerin üretimi için cam prosesi ilgi çekicidir. Sinterleme işleminin, pratik olarak camsı geçiş sıcaklığının civarında olan cam oluşturu bileşenlerin erime sıcaklığından çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, önemli kazanç sağlayabilir.

Prosesin diğer önemli karakteristiği, nihâi homojenliğin doğrudan moleküler ölçekteki solüsyon içinde elde edilmesidir. Sol-jel işleminde ıslak jel, sadece başlangıç maddelerine bağlı olan bir saflık derecesiyle ve stokiometrik koşullarda prensip olarak hazırlanabilir.



Şekil 1.8 : Sol-jel prosesinin avantajlarının ve dezavantajlarının karşılaştırılması.

Nihâi cam kompozisyonu, çoğunlukla düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme işlemine bağlıdır ve böylece kirletici (contaminant) risklerini ve çok uçucu komponentlerin kaybını azaltır. Klasik şekilde homojen cam hazırlanmasının zorlukları ile karşılaştırılabilir. Özellikle, bileşenlerin uçuculuğu oldukça farklı olduğu zaman ve ortaya çıkan eriyikler, bileşenlerin etkili karışımını engelleyen yüksek bir viskoziteye sahip olmaktadır. Bazı durumlarda, gerekli homojenliğe ulaşması için birçok kez fırında eritilmesi gerekmektedir. Bu da, özellikle yüksek sıcaklıklarda veya tekrarlanan kırma işlemleri sırasında pota duvarlarından bulaşma olasılığını arttırır.

Çalışmaların büyük çoğunluğu, saf jeller ile alakalıdır ve burada elde edilen sonuçlar gerçekten mükemmeldir. Fakat, çok bileşenli jeller dikkate alındığında durum daha olumsuzdur. Çeşitli alkoksit öncümoleküllerin (prekürsörlerin) hidroliz hızındaki fark, mikro heterojenliği ortaya çıkarabilir. Çeşitli cam yapıcıların (şekillendirenlerin/kalıpların) bulunması, camlar için karışık bağ oluşumu oluşturmaz ya da sinterleme aşamasına kadar

geçikebilir. Silikanın alkoksitler ya da kolloidler formunda ve diğer bileşikler inorganik tuzlar (örneğin, nitratlar, asetatlar) girildiğinde, sonuç reaksiyonlar yalnızca tuzların termal bozunması sonrasında oluşur. Kompozisyonel olarak değişimler bazen sinterleme ve kurulum aşamasında, özellikle de solventin kritik üstü uzaklaştırılması sırasında oluşur.

İnce film kaplama ve tozların üretimi için kullanılan sol-jel prosesi, artan proses karmaşıklığının maliyetine rağmen, elyaf üretimi hatta toplu cam objelerin üretimi için uygun olduğu anlaşılmıştır. Sol-jel işleminde enerji tasarrufu sağlaması beklenen daha düşük hazırlama sıcaklığı jel yapmak için gerekli başlangıç maddelerinin yüksek maliyeti ile büyük ölçüde dengelenir. Bazı durumlarda gerekli olan daha egzotik katyonlar için organometalik öncü moleküller her zaman için bulunmaz ve uygun (topaklanmayan) bir jele yol açan çözeltinin başlangıç formülasyonu gerçekten zor bir külfet olabilir. Jelin daha sonraki işlemi, kurutma-kürleme ve sinterleme aşamaları hem uygulamada çok karmaşık hem de klasik cam uygulamasında doğrudan eritme ve inceltmeden daha zaman alıcıdır. Dahası bunlar, belirlenen bileşime özeldirler ve proses her bir durumda tam bir ön çalışma gerektiren her yeni cam için proses adapte edilmelidir. Örneğin elyaf eğirme (fiber spinning) için, jelleşme noktası civarında viskozitesinin doğal olarak hızlı artma eğilimine rağmen çözeltinin viskozitesini sabit tutmak gerekmektedir.

1.5 Sol-jel Teknolojisinin Uygulamaları

Tarihsel olarak sol-jel prosesi çalışmaları iki döneme ayrılabilir; ilk dönem, sol-jel işlemine giriş ve çeşitli katılma reaksiyonların incelenmesi için kullanılan malzemeleri kapsar. Organik-inorganik hibritler, ikinci dönem kapsamındadır. Şekil 1.9 da şematik olarak sol-jel prosesinin en çok kullanılan değişkenlerini göstermektedir.

Sol-jel teknolojisi, partikül boyutu, porozite, ince tabaka kalınlığı, farklı kompozisyonlu partiküllerin ayrılması ve yapıların kontrol edilmesi ve başarılı uygulamalarla elde edilen çeşitli fonksiyonel malzemelerin üretiminde çok etkilidir.



Şekil 1.9 : Sol-jel prosesinin farklı yolları.

Elektroteknik, elektronik, optik, fotonik, yüksek sıcaklık teknolojileri, kimya teknolojileri, biyokimya ve tıpta uygulanan malzemelerin örnekleri şekil 1.10 da özetlenmiştir.

Optik ve Fotonik İşlevler	• Floresans solar kolektör, solar hücre; Lazer element, ışık kılavuzu; optik anahtarlama, ışık güçlendirme, yansıtıcı kaplamalar; lineer olmayan optik etki (ikinci jenerasyon)
Elektronik İşlevler (Ferroelektrik elektronik ve iyonik kondüksiyon)	• Kondensatör, piezoelektrik transfer; Uçucu olmayan bellek, transparan yarıiletkenler; Katı elektrolit (batarya, yakıt hücresi)
Isıl İşlevler	• Isıya dayanıklı seramikler, ahşap lifleri, aerogeller; Düşük genleşmeli seramikler
Mekanik İşlevler	• Sert kaplamayla koruma, güçlü seramik aşındırıcı
Kimyasal İşlevler	• Kataliz, membran, gaz bariyeri, uzaklaştırıcı film
Biomedikal İşlevler	• Enzim yakalama, hücre, kaplanmış implant medikal test

Şekil 1.10 : Sol-jel yönteminin uygulamaları.

1.6 Sol-Jel Prosesli Hibrit Materyaller

Sol-jel tekniği geçmişte kristal ve kristal olmayan seramik oksitler üretmek için kullanılmıştır. Bu tekniğin esnekliğinin fark edilmesiyle organik bileşenler sol-jel ağına dahil edilip hibrit organik-inorganik materyaller üretiminde kullanılmıştır. Sadece organik ve inorganik bileşenlere göre daha ilgi çekici olan spesifik özelliklerde yeni hibrit materyaller üretilmek istenmiştir [84].

Hibrid organik ve inorganik malzemelerin üretilmesini gerçekleştirmek için bilinen üç yol vardır, ilk olarak, sol-jel yaklaşımla oluşturulmuş olan oksit jellerin gözenekli yapısına organik bileşiklerin emdirilmesi ile hibrit elde edilmesidir. Bu yolla oluşturulan hibrit malzemede organik ve inorganik bileşenler arasında kovalent bağlar yoktur. Bu tür bir hibrite rnek Pope ve Mackenzie ve Abramoff ve Klein tarafından hazırlanmıştır. Silikanın gözeneklerine likit metakrilatın emdirilmesi ile şeffaf özellikte bir hibrit film elde etmişlerdir. İkinci yolda, organik madde sol-jel reaksiyonuna jelleşme başlamadan önce karışım hala sıvı haldeyken eklemesidir. İnorganik oksidin jelasyonu organik maddeyi üç boyutlu ağ yapısıyla içine hapseder. Bu şekilde oluşturulan hibritler de iki faz arasında yine kovalent bağlar içermezler. Bu yolla, boyalar, poli(metil metakrilat), polikarbonat (PC), poli(vinil asetat), poli(akrilonitril), poli(2-piridin), poli (vinil alkol) ve poli(etiloksazolin) gibi organik maddeler oksit jellere emdirilmıştır. Sol-jel hibrit oluşumu için nc yol ise, uygun fonksiyonelliğe sahip organik molekülleri direkt inorganik ağa dahil etmektir. Bu yolla organik inorganik bileşenler arasında kovalent bağlar oluşturulur. Bu teknikle üretilmiş hibritler, düşük molekül ağırlıklı organikler içeren ormoser ve ormosiller (organik olarak modifiye edilmiş silikatlar) elde edilmiştir [84].

1.7 Moleküler Baskılanmış Hibrit Sol- Gel Teknolojisinin Tarihi

Moleküler baskılanmış polimerlerin kökeni 1930 lu yılların başlarına dayanmasına rağmen, araştırmacıların ilgisini sadece 1970 li yıllarda çekti. 1970 lerden bu yana bu alana ilgi giderek artmaktadır. Moleküler baskılama, terim olarak ilk 1931 yılında Polyakov tarafından kullanılmıştır [90]. Polyakov, kromatografide kullanılan silika jeller üzerine araştırmalarda bulunmuştur: bir çözücü varlığında silika jelleri hazırlamış ve silika jellerin, bu çözücü için öncelikli bağlanma kapasitesine sahip olduklarını göstermiştir. Bu türde ilk deney olmasına rağmen, Polyakov tarafından önerilen bu mekanizma, bilimsel komite tarafından büyük ölçüde görmezden gelinmiştir [91,92].

1940 yılında ilk defa moleküler baskılama görüşünü anahtar ve kilit mekanizmasıyla ilişkilendiren ve tanıma teorisini açıklayan Pauling tir.

1949 yılında Linus Carl PAULING in danışmanı olduğu Frank Dickey adlı son sınıf öğrencisi, boyaların varlığında silika matrislerde moleküler baskılama gelişimini içeren bir çalışma yapmıştır. Boya kalıbının silikadan çıkarıldıktan sonra diğer boyaların içinde tekrar aynı boya molekülüne bağlandığını rapor etmiştir. Dickey in silikaları, baskılanmış ilk polimer olarak düşünülebilir [92].

Dickey ve Polyakov un yapmış olduğu çalışmalar arasındaki temel fark: Dickey in hedef molekülü, sodyum-silikat ön-polimerizasyon karışımı ile muamele ederek silika yapısında derin bir etki üretmiş, Polyakov ise hedef molekülü silika yapısı oluşturduktan sonra muamele etmiştir. Dickey in çalışmaları mevcut yöntemlere benzemekle birlikte bundan sonraki çalışmalarda bu metod çok kullanılmıştır.

Silika baskılanması, 1950 ve 1960 lara kadar devam etmiş, fakat bu alanda yayın sayısı düşük kalmıştır. Bu alanlardaki çalışmaların çoğu baskılanmış malzemelerin pratiksel ayırma yöntemlerinde (kolon kromatografisindeki sabit faz için) kullanılmasını kapsamıştır. İlginin azalmasının sebebi, baskılanmış silikanın tekrarlanabilirliği ve kararlılığının sınırlı olması ile ilişkilidir.

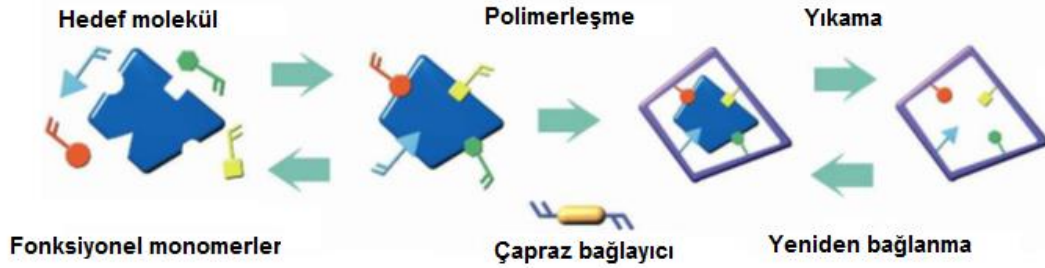
1972 yılına gelindiğinde sentetik polimerlerde moleküler baskılamanın ilk uygulamaları, birbirinden bağımsız olarak hem Klotz hem de Wulff tarafından açıklanmıştır. 1980 lerde moleküler baskılamanın iki tipi tanıtılmıştır: biri Günter Wulff tarafından kovalent bağlı etkileşim diğeri ise Klaus Mosbach tarafından kovalent olmayan etkileşimdir [91].

1.7.1 Moleküler baskılama prensibi

Moleküler baskılama, seçici tanıma yeteneğine sahip yüksek çapraz bağlanmış polimerler sentezlemek için kullanılan bir tekniktir. Moleküler baskılama prosesleri, bir şablona (hedef moleküle), fonksiyonel monomerlere, çapraz bağlayıcı(/lara), başlatıcıya, projenik çözücü ve ekstraksiyona ihtiyaç duyar. Şekil 1.11 de moleküler baskılama tekniği özetlenmiştir:

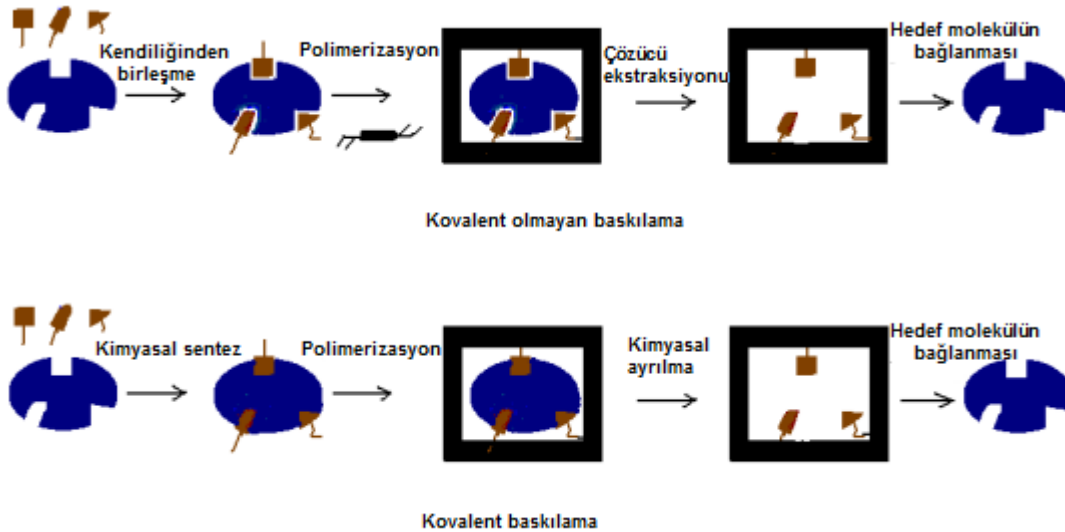
Monomer polimerizasyonu, polimer matrisi içine dahil edilen hedef molekülün varlığında meydana gelir. Proses, hedef molekül, çapraz bağlayıcı ajan, fonksiyonel monomer ve başlatıcının bir projenik çözücü içinde çözülmesi ile başlar. Fonksiyonel monomerler, hedef molekülü ile etkileşime girmesi için seçilir. Çünkü başarılı moleküler tanıma için kararlı bir hedef molekül-monomer

kompleksi oluşumu esastır. Monomerler, hedef molekül (şablon) etrafında konumlandırılır ve pozisyonu, çapraz bağlayıcı monomerlerin kopolimerizasyonu ile sabitlenir.



Şekil 1.11 : Moleküler baskılama prensibi.

Elde edilen polimer, şablonu tamamlayan 3-boyutlu yapı ile mikro-oyuklara sahip makrogözenekli matriktir. Böylece, solvent ile yıkanarak hedef molekülün polimerden kaldırılması ile şablonun şeklini tanıyan bağlayıcı bölgeler oluşur. Sonuçta ortaya çıkan polimer, hedef molekülü seçici olarak tanır ve bağlanır. Polimerizasyon sırasında kurulan etkileşimlere bağlı olarak bağlayıcı bölgeler, farklı karakteristikler sergilerler. Geleneksel olarak, moleküler baskılama, polimerizasyon sırasında monomer-hedef molekülün etkileşimlerin doğasına göre sınıflandırılır [93-95].



Şekil 1.12 : Kovalent/Kolavent olmayan moleküler baskılama prensibi.

Bunlar kovalent ve kovalent olmayan etkileşimlerdir (Şekil 1.12). Kovalent etkileşimde molekül baskılama, büyük ölçüde homojen bağlanma bölgeleri dağılımı ile genişçe benzer bağlanma oyukları sunar. Kovalent etkileşimlere

dayalı olan fonksiyonel monomer ile şablon molekülü arasındaki etkileşim, polimerizasyon şartlarına dayandığından, hedef molekülü için bağlanma katsayıları yüksektir. Kimyasal sentez aşaması, Schiff bazları, boronatlar, ketaller, karboksilik amidler ve esterler gibi bağ türleriyle hedef molekül ile fonksiyonel monomeri bağlamak için gereklidir. Yine de, polimer malzemelerin yüksek ilgi oluşturmalarına rağmen, hedeflenebilir fonksiyonel grupların bölgeleri sınırlıdır ve hedef moleküllerin kaldırılması zordur (kimyasal parçalanma) ve kovalent olarak hazırlanmış moleküler baskılanmış polimerlerin kullanımını sınırlandırır. Üstelik yeniden bağlanma, tersinir kovalent bağlara dayalı ise, düşük bağlanma kinetikleri kovalent olarak hazırlanmış moleküler baskılanmış polimerlerin kullanımını kısıtlar. Alternatif olarak, yarı-kovalent yaklaşımda yeniden bağlanma, daha hızlı bağlanma kinetiklerinin avantajından yararlanan kovalent olmayan etkileşimler sayesinde oluşur.

Kovalent olmayan moleküler baskılamada, kovalent olmayan etkileşimlerle birleştirilen kompleksler, polimerizasyon öncesi karışım içinde oluşur. Kompleks, hedef molekül, fonksiyonel monomer ve çapraz bağlayıcının bir projenik solvent matriks içinde karıştırılması ile elde edilir. Sonuç olarak, polimerizasyon prosesi esnasında bağlayıcı oyuk oluşumunu sağlamak için yeterli kompleks stabilite gereklidir. Kovalent baskılamadan aksine, kendiliğinden birleşme yaklaşımı, daha heterojen bağlanma bölgeleri dağılımı ile ifade edilir. Sonuçta, yüksek ilgi sergileyen bağlanma bölgelerinin karşılaştırılmalı olarak düşük miktarının hızlı doygunluğa ulaşmasından dolayı aşırı yüklenmiş örnek oluşabilir, bu da genel olarak polimer performansının önemli ölçüde azalmasıyla sonuçlanır. Yine de, en azından ilk yaklaşımda basit hazırlık prosedürleri, baskılanabilir bileşiklerin genişliği ve kovalent olmayan etkileşimler (biyomimetik bağlanma) esaslı tersinir ev sahibi-konuk bağlanması, kovalent olmayan baskılama yaklaşımını moleküler baskılanmış polimer hazırlanması için çok yaygın bir metod haline getirmektedir.

1.7.2 Moleküler baskılama prosesini etkileyen faktörler

Moleküler baskılama metodolojisi oldukça basittir. Yine de, çok sayıda deneysel değişkenlerden dolayı örnek olarak şablon (hedef molekül), fonksiyonel monomer(ler), fonksiyonel monomer(ler)in şablona, çapraz bağlayıcı(/lara) oranı, fonksiyonel monomer(ler)in çapraz bağlayıcı(/lara) oranı, polimerizasyon öncesi etkileşimleri, çözücü(ler), başlatıcı, termodinamik hususlar, sıcaklık, basınç, metodolojisi ve polimerizasyon parametreleri dikkate alındığında

moleküler baskılanmış polimerlerin (MIPs) rasyonel tasarımı oldukça karmaşık hale gelmektedir. Bağlanma alanı yönlenmesi, kararlılık ve erişilebilirlik, polimerik matriksin yapısal özellikleri tarafından kontrol edilir ve oluşan polimerlerin tanınması için gereklidirler. Bu sebepten dolayı, hedef molekülün saptama etkilerini attırmak için çeşitli parametrelerin araştırılması ve optimize edilmesi gerekmektedir.

1.7.2.1 Hedef molekül (Şablon)

Şablon türlerinin şekil, boyut ve kimyasal fonksiyonallitesi, baskılama yaklaşımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak, şablon molekülü seçimi ile ilgili olarak, şu tür faktörler dikkate alınmalıdır: organik çözücülerde çözünabilirlik, elektrostatik fonksiyonallitelere sahip olması, serbest radikal polimerizasyonu ile uyumlu olması için polimerizasyon şartları altında kimyasal olarak inert olması. Genel olarak, hedef moleküller analitik proseslerde hedef bileşiklerdir. Özetlenirse, ideal bir şablon aşağıdaki üç gereksinimi karşılaması gerekir. İlk olarak, polimerizasyonu önlememesi veya engeleyen gruplar içermemesi gerekmektedir. İkincil olarak, polimerizasyon reaksiyonu esnasında mükemmel kimyasal kararlılık sergilemesi gerekir. Son olarak, fonksiyonel monomerlerle birleştirmek için iyi adapte olan fonksiyonel gruplar içermelidir. Daha büyük moleküllerin baskılanması zor olabilir. Şablon türlerinin özellikleri baskılama proseslerinin en önemli alanlarından olmasına rağmen, potansiyel varyasyonları açısından çok kısıtlayıcıdır. Hedef molekülün kaldırılması, şablon türlerinin fiziksel ve kimyasal karakteristikleri ile eşleşen bir boşluğun oluşumunu sağlar. Hedef türlerin yapısına herhangi yapısal benzerlik durumları, seçicilik kaybına neden olabilir. Yüksek satınalma maliyetleri veya sahte şablon kullanımı hedef molekülün elde edilmesindeki zorluktan dolayı, istenen şablonun her zaman baskılanması mümkün değildir. Eğer şablon türlerinin polimerizasyon koşullarına hassasiyet göstermesi durumunda sahte şablon kullanılması gerekebilir.

Şablonun kaldırılması, kovalent olmayan moleküler baskılanmış polimerlerdeki bir konudur. Şablon kaldırılması, analit tespitini engelleyen bir oluşum meydana getirebilir. Sahte şablon kullanımı bu tür sorunları elimine etmede yardımcı olabilir.

Moleküler baskılama tekniğinde çeşitli maddeler, hedef molekülü olarak davranabilirler. Örnek olarak, karbonhidratlar, aminoasitler ve türevleri, organik aminler, vitaminler, proteinler ve diğer moleküller, moleküler baskılanmış

polimerlerin hazırlanmasında başarılı olarak kullanılmaktadır. Genellikle, bu moleküller pek çok polar gruplar içerirler (karboksil ve amino gibi). Yüksek-performanslı moleküler baskılanmış polimerler hazırlamak oldukça kolaydır. Çünkü kuvvetli polar gruplar ve fonksiyonel monomer, çok kararlı moleküler kompleksler oluşturabilir. Doygunluk, yönlendirme ve mukavemet açısından hidrojen bağlarının olağanüstü avantajlarını öne çıkarmak için, fonksiyonel monomer ile hidrojen bağları oluşturabilen baskılanmış polimerlerden, yüksek seçicilik ve affiniteli baskılanmış polimerler üretilir. Makromoleküller, çok moleküllü (supramoleküler) hücreler ve hatta metal iyonlarda, hedef molekül olarak kullanılır [96].

1.7.2.2 Fonksiyonel monomer

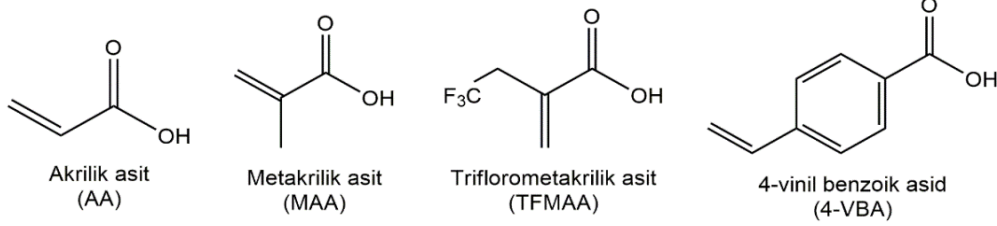
Fonksiyonel monomerin kimyasal özellikleri, baskılama prosesinde birincil öneme sahiptir. Monomerin rolü, kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimler tarafından hedef molekül ile bir kompleks oluşturabilen fonksiyonel gruplar sağlamaktır. Monomer ile şablon molekülü arasındaki etkileşimlerin kuvveti, moleküler baskılanmış polimerlerin bağlama kabiliyetini etkiler ve tanıma bölgelerinin doğruluğunu ve seçiciliğini belirler. Güçlü bir etkileşim, daha kararlı kompleks, moleküler baskılanmış polimerlerin daha yüksek bağlanma kapasitesine neden olur. Bu sebepten dolayı, fonksiyonel monomerlerin seçimi çok önemlidir. Bir takım sıkıcı deneme-yanılma testleri yaparak uygun bir fonksiyonel monomeri seçilebilir.

Şekil 1.13 de asidik, bazik ve nötral özellikte gruplara ayrılan kovalent olmayan bazı fonksiyonel monomerler gösterilmiştir. Moleküler baskılamada yaygın olarak kullanılan monomerler: metakrilik asit (MAA), akrilik asit (AA), 2- ya da 4-vinilpiridin (2- ya da 4-VP), akrilamid, triflorometakrilik asit ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA). Şekil 1.13 deki gösterilen fonksiyonel monomerler arasında metakrilik asit (MAA), bir hidrojen bağı verici ve alıcı olarak hareket etme yeteneğine sahip olması ve iyonik etkileşim için iyi bir uygunluk göstermesi gibi kendine özgü özellikleri nedeniyle, “evrensel” fonksiyonel monomer olarak kullanılmaktadır.

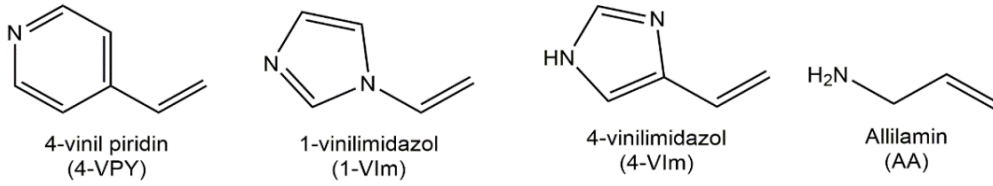
Polimerizasyon işlemi sırasında baskılanmış molekül ve fonksiyonel monomerin mol oranı, spesifik boşlukların oluşumu üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir. Genellikle fonksiyonel monomer/şablon oranı arttıkça, şablon molekülün fonksiyonel monomere birleşmesini kolaylaştırır ve birleşmeyi tamamlar. Bir taraftan, fonksiyonel monomer oranının yüksek oluşu polimerizasyona zarar

verecektir. Çünkü fonksiyonel monomer fazlası, polimerde birleşmeyen fonksiyonel monomer kalıntıları tarafından oluşturulan seçici olmayan bağlama bölgelerinin artışına neden olur. Diğer taraftan, fonksiyonel monomer fazlası, seçici bağlayıcı bölgelerin azalmasına yol açan topaklanmaya neden olabilir. Üstelik, baskılanmış moleküllerin fonksiyonel grupları ve çözücünün özellikleri hazırlık aşamasında göz önünde bulundurulmalıdır.

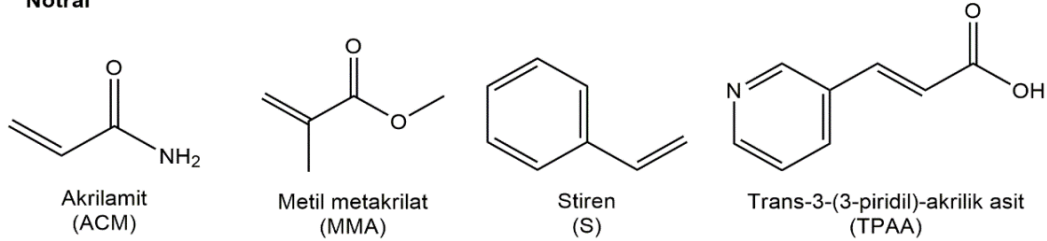
Asidik



Bazik



Nötral



Şekil 1.13 : Kovalent olmayan moleküler baskılamada kullanılan bir dizi fonksiyonel monomerler.

1.7.2.3 Çapraz bağlayıcı

Çapraz bağlayıcılar, moleküller arasında birbirleriyle ağ kurmak amacıyla lineer moleküllerle köprü oluştururlar. Üstelik, çapraz bağlayıcılar, polimer zincir oluşumuna katkıda bulunurlar ya da düzenlerler. Moleküler baskılanmış polimerin sentezinde çapraz bağlayıcı, üç görüş doğrultusunda davranır:

- Moleküler baskılanmış polimerin morfolojisini kontrol eder
- Moleküler tanıma bölgelerini sabitler
- Moleküler dizilimin mekaniksel stabilitesini etkiler.

Aktif fonksiyonel monomerin sayısı ve çapraz bağlama derecesi, moleküler baskılanmış polimerlerin (MIPs) seçiciliği ve bağlama kapasitesini etkilemesine rağmen, çapraz bağlayıcı miktarı doğrudan, baskılanmış polimerin birim kütlesi içindeki aktif fonksiyonel monomerlerin çapraz bağlama derecesini ve sayısını etkiler. Sonuçta, fonksiyonel monomer/çapraz bağlayıcı oranı, moleküler baskılanmış polimerlerin özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Çapraz bağlayıcı miktarı az olduğunda, MIPs boşluk yapısını, yetersiz çapraz bağlayıcı nedeniyle kararlı bir halde muhafaza edemez. Sonuçta, moleküler baskılanmış polimerin tanıma kabiliyetini azaltır. Fakat, çapraz bağlayıcının aşırısı da birim kütle içindeki fonksiyonel monomerin ve tanıma bölgelerinin sayısını azaltır. Özellikle kovalent olmayan moleküler baskılamada, çapraz bağlayıcı MIPs lerin şişmelerini azaltabilir, seçiciliğini geliştirebilir, benzer yapılar içerisinde ayırt etme yeteneğini zenginleştirebilir. Aynı zamanda, polimer zinciri boşluğunun artışı ile analitin tanıma bölgeleri içine difüzyonunu kolaylaştırır. Genel olarak, MIPs lerin çapraz bağlama derecesi %80 den fazla olması gerekir.

1.7.2.4 Başlatıcı

Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında kullanılan başlatıcı metotları, radikal, radyasyon ve elektrokimyasal polimerizasyonu yöntemleri olarak ayrılır.

Radikal polimerizasyon başlatıcı, polimerizasyonda kullanılan serbest radikal başlatıcı olarak bilinir. Vinil radikal polimerizasyonu ve kopolimerizasyonun başlatılması için kullanılabilen serbest radikaller (yani, birincil radikal) içinde termal olarak bozulma eğilimi gösteren bileşiklerdir.

Genellikle, molekül yapısına göre başlatıcılar, örneğin benzoil peroksit (yağda çözünebilir), potasyum persülfat (suda çözünür) gibi peroksit başlatıcı; örneğin azobisisobutironitril (organik çözücünde çözünen), V-50 başlatıcı (suda çözünen) gibi azo bileşik başlatıcı; örneğin, hidrojen peroksit-demir tuzu (suda çözünen) gibi redoks başlatıcı ve benzeri başlatıcılara ayrılabilir.

Azobisisobutironitril radikal polimerizasyonda genellikle başlatıcı olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılan başlatma metotları termal başlatma (60 °C) ve genellikle 0 °C de foto-başlatmadır. Başlatma metotların adaptasyonu büyük ölçüde hedef moleküllerin karakteristiklerine bağlıdır. Kovalent olmayan moleküler baskılamada, düşük sıcaklıkta foto-başlatma ile sentezlenen

polimerler, yüksek sıcaklıklarda termal başlatma ile hazırlanan polimerlerden daha mükemmel özelliklere sahiptirler. Termal başlatma ile karşılaştırıldığında foto-başlatıcılar aşağıdaki avantajlara sahiptirler: hedef molekül-fonksiyonel monomer kompleksleri daha kararlıdır; kararlı olmayan bileşikler, hedef molekülleri olarak kullanılabilir; polimerin fiziksel özellikleri değiştirilerek yüksek seçicilik elde edilebilir.

1.7.2.5 Solvent

Çözücü, gözenekli polimer yapıyı sağlar ve konuk molekülün bağlanmasını teşvik eder. Polimerizasyon sırasında solvent molekülleri, polimer içerisine girer ve sonra yıkama prosesinde uzaklaştırılır. Aslında çözücü molekülleri tarafından doldurulan boşluklar, oyuklar haline gelir ve polimer içerisinde kalır. Bağlanma ve yıkama esnasında hedef moleküllerin difüzyonunun olmamasında, polimerizasyonda çözücünün yokluğu ile elde edilen polimer yoğun olacaktır.

Kovalent olmayan moleküler baskılanmış polimerler için, hedef molekülleri ve fonksiyonel monomer arasındaki etkileşimde çözücünün önemli etkileri vardır. Solvent sadece baskılanmış molekülde yüksek bir çözünürlüğe sahip olmamalı aynı zamanda hedef moleküller ile fonksiyonel monomerler arasındaki etkileşimi de desteklemelidir. Genel olarak polar solvent, hedef moleküller ile fonksiyonel monomerlerin kombinasyonunu azaltabilir ve özellikle kötü durumda olan moleküler baskılanmış polimerlerin tanıma performansını meydana getiren hidrojen bağlarının oluşumunu etkileyebilir. Bu nedenle, benzen, toluen, ksilen, kloroform ve metilen klorür gibi düşük dielektrik sabitli solventler sıklıkla kullanılır.

1.7.3 Moleküler baskılama teknolojisinin uygulamaları

Özel olarak tasarlanan ayırma tekniklerindeki uygulamalara bakıldığında, literatürde yayınlanan moleküler baskılanmış polimerlerle ilgili yapılan çalışmaların neredeyse çoğunun kromatografik yöntemlerde etkili affiniteyi elde etmek için kolon dolgu maddesi olarak hareketsiz katı fazların ayırma/yakalama özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır [97]. Balamurugan ve arkadaşları, yapmış olduğu çalışmada kovalent olmayan moleküler baskılama yoluyla Katin enantiyomerlerinin çözünürlüğünü arttırmak için spesifik bağlanan sorbent (emici madde) malzeme hazırlamışlardır [98]. Çalışmada hedef molekül, metakrilik asit ve etilenglikol dimetaakrilat ile kopolimerleştirmişlerdir. Daha

sonra bu bulk polimerizasyonu, 5 °C de ve UV radyasyonu altında kloroform ile 2,2 azobisisobütironitril başlatıcı içinde gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri moleküler baskılanmış katin polimerini, toz haline getirip, iyi bir saflaştırma/ayırma elde etmek için analitik kolonlar içinde paketlemişlerdir.

Moleküler baskılanmış polimerler, önemli ölçüde ilaç salınımı sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca sunduğu özellikler sayesinde bu alanda popülaritesini hiç kaybetmemektedir. Manuela Curcio ve arkadaşları, sırasıyla metakrilik asit ve etilenglikol dimetilakrilat fonksiyonel monomer ve çapraz bağlayıcı ajanı kullanarak kontrollü/sürekli salınımı için kuarsetinin (quercetin) moleküler baskılı nanokürecikler sentezlemişlerdir [99]. One-pot polimerizasyon yöntemini kullanarak nano boyutta küresel şekilli malzemeler üretmek için kullanmışlardır. Taramalı elektron mikroskobu ile sentezledikleri moleküler baskılanmış kuarsetinin nano boyutlu küresel tanelerinin morfolojik, hidrofilik ve su miktarı ölçümlerini irdemişlerdir. Hedef molekülün seçicilik özelliklerini ise benzer yapılarda moleküller kullanarak test etmişler ve elde ettikleri malzemeleri ilaç iletim cihazları gibi laboratuvar ortamında (in vitro) kullanarak salınım çalışmaları ve sitotoksikite testlerini yürütmüşlerdir.

Moleküler baskılama uygulamasının diğer önemli uygulama alanlarından birisi de biyomedikal alanlarında kullanımıdır. Japon araştırmacılar olan Miyata ve arkadaşları, yüksek ve düşük molekül ağırlıklı çapraz bağlayıcı ajanlarından az miktarda kullanarak, biyomoleküler baskılama yöntemi ile bir tümör spesifik işaretleyici glikoprotein için ligandlar olarak pektin ve antikor moleküllerine sahip olan tümör işaretleyici baskılanmış hidrojel hazırlamışlardır. Daha sonra tümör işaretleyici baskılanmış hidrojellerin, hedef molekül olan glikoproteinlere cevap olarak büzüştüklerini gözlemlemişlerdir. Çapraz bağlayıcıların molekül ağırlıklarının, ligandlar olarak lektin ve antikor moleküllerine sahip tümör işaretleyici baskılanmış hidrojellerin tepki davranışlarının üzerindeki etkilerine odaklanmışlardır ve çapraz bağlayıcının zincir uzunluğunun hedef molekülü tespitinde önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir [100].

1.7.4 Moleküler baskılamanın avantajları ve dezavantajları

Diğer tanıma sistemleri ile karşılaştırıldığında moleküler baskılanmış polimerlerin birçok umut verici özellikleri vardır:

- Yüksek seçicilik ve ilgi
- Düşük maliyet ve kolay sentez

- Zorlu kimyasal ve fiziksel koşullara yüksek kararlılık
- Mükemmel yeniden kullanılabilirlik

Ayrıca polimerlerin tanıma kapasitelerinin oda sıcaklığında birkaç yıl boyunca muhafaza edilmesiyle depolama ömrü artabilir.

Moleküler baskılama tekniğinin birçok faydası bulunmasına rağmen, ciddi zorluklar ile karşı karşıyadır [94]:

- Biyolojik makromoleküllerin baskılanması
- Şablon (hedef molekül) kayıpları
- Düşük bağlanma kapasitesi
- Sulu ortam ile uyumsuzluk.

Yukarıda bahsedilenlere ek olarak, moleküler baskılanmış polimerlerin bir sınırlamasıda: hedef molekül, polimer matrisinin gözenek boyutundan daha küçük olması gerekir. Çünkü hedef molekülün çözücü kullanılarak polimer matriksinden uzaklaştırılması oldukça zordur. Bu sebepten, moleküler baskılanmış polimerlerin proses tasarımı çok zordur.

1.8 Adsorpsiyon İzotermi

- Bir gaz ya da buhar fazı katı bir madde ile temas ettiğinde, gazın bir kısmı katıyı kaplar ve yüzeye bağlanarak dış kısımda kalır.
- Fizisorpsiyonda (fiziksel adsorpsiyonda), yüzeye tutunan (adsorbat) madde ve katı yüzey arasında (adsorbent;yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde, tutan madde) zayıf van der Waals etkileşimi (çekimi) vardır
- Adsorpsiyon, gözenek boyutu dağılımı ve gözenek hacmi, spesifik yüzey alanı belirlenmesine olanak sağlayarak gözenekli malzemelerin karakterize edilmesinde kullanılır.

1.8.1 Fiziksel adsorpsiyonun özellikleri

1. Düşük adsorpsiyon sıcaklığı, sert veya yıkıcı yapısal değişiklikler içermez
2. Çoklu katmanlı adsorban içerebilir. Böylece gözenek ölçümlerine olanak sağlar
3. Yüksek sıcaklıklar, fiziksel adsorpsiyonu engelleme eğilimindedir

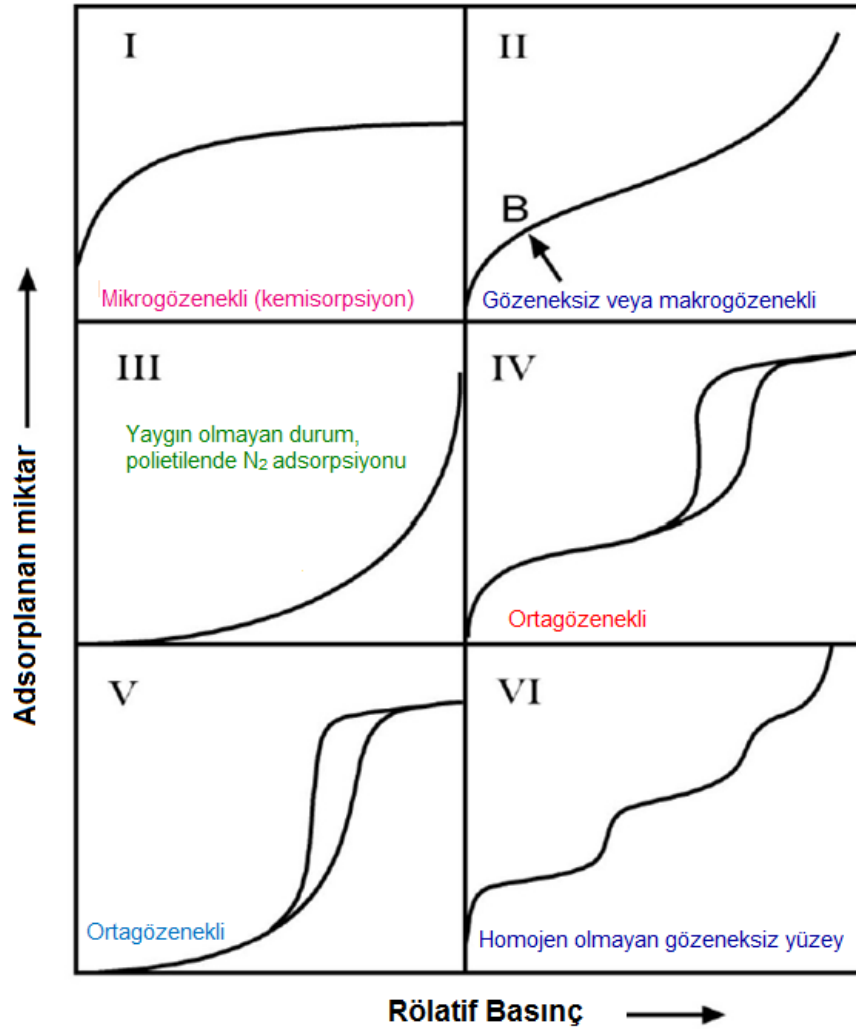
4. Genellikle hiçbir aktivasyon enerjisi gerektirmedinden adsorpsiyon dengesine hızlıca ulaşılır
5. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir, adsorbanın tamamen adsorbe ve desorbe olmasına imkan verir.

Bir adsorpsiyon izotermi sabit bir sıcaklıkta (tipik olarak, sıvı N₂, 77 K de) rölatif basıncın geniş bir aralığına karşın adsorbe edilen gaz miktarının ölçülmesi ile elde edilir. Buna karşılık, desorpsiyon izotermi ise basıncın azalmasıyla uzaklaşan gazın ölçülmesiyle elde edilir.

1.8.2 Adsorpsiyonun izoterm modelleri

Literatürde birçok farklı model veya şekilde adsorpsiyon izotermi ile karşılaşılabilir. Bu izotermi adsorbent ve adsorban türlerine ve yüzey gaz arasındaki moleküllerarası etkileşime bağlı olarak çok farklı şekillerde bulunabilir.

Gaz-katı dengeleri için adsorpsiyon izotermi yorumlamak amacıyla yapılan ilk sistematik girişim Brunauer, Deming, Deming ve Teller (BDDT) tarafından 1940 yılında tanıtıldı. Bu araştırmacılar izotermi 5 grupta sınıflandırmışlardır. BDDT sınıflandırması, adsorpsiyon izotermi modern IUPAC sınıflandırmasının çekirdeği haline gelmiştir. Daha sonra bu BDDT izotermine eklenen bir tane izoterm Sing tarafından tanıtılarak, IUPAC sınıflandırmasını tamamlamıştır (şekil 1. 14). Şekil 1. 14 deki I. model izoterm mikro-gözenekli adsorbentleri karakterize eder. II. ve III. model olan izotermi kuvvetli ve zayıf adsorbent-adsorban etkileşimli makrogözenekli adsorbentlerdeki adsorpsiyonu ifade eder. Sırasıyla IV. ve V. modeller histerezisli adsorpsiyon izotermi temsil eder. Son olarak, VI. Modelin adımları vardır. BDDT ve IUPAC sınıflandırmalarının iki eksiklikleri bulunmaktadır: sınıflandırmaların tamamlanmamış olması ve adsorpsiyon izotermi her zaman basıncın tekdüze fonksiyonu olan yanlış bir izlenim vermeleridir. Çünkü bu kritikaltı sıcaklıklarda IUPAC sınıflandırması sadece adsorpsiyonu göz önünde bulundurmasıdır [101].



Şekil 1.14 : Adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması.

Model 1: Bu model mikrogözenekli bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonla ilişkilidir. Bir gaz molekülü ile katının etkileşim enerjisinin ve komşu duvarların çakışmasına denk gelen potansiyel alanların artışıdır [102]. Bu etkileşim çok düşük rölatif basınçlarda gözeneklerin dolumunun tamamlanmasını sağlayacak kadar güçlü olabilmektedir. Bu etkileşim tek tabakalı kaplamayı ifade etmektedir ve bu tip davranış kemisorpsiyonu tanımlar.

Model 2: Gözeneksiz tozlar veya çapları mikro-gözenekleri aşan tozlarda adsorpsiyon oluştuğunda en sık rastlanan grafiklerdir. Bükülme noktası, ilk adsorbe olan tek tabakanın tamamlanmasına yakın oluşur.

Bu model izotermeler gözeneksiz katılarla gazların fiziksel adsorpsiyonunda gözlenmektedir. İzotermeler çoklu tabakalı ve sigmoid izotermeler olarak ifade edilir.

Model 3: Bu tür grafik, adsorpsiyon ısısının adsorbanın sıvılaştırma ısısından daha az olması ile karakterize edilir (gözeneksiz veya makrogözenekli katılardaki zayıf gaz ve katı etkileşmesiyle oluşan izotermi ifade eder). Adsorpsiyon, adsorblanan katman ile adsorban etkileşimi, adsorbent yüzeyi ile etkileşiminden daha fazla olarak ilerler.

Model 4: Bu eğri gözenekleri 1,5-100 nm aralığında olan gözenekli adsorbentlerde meydana gelir. Yüksek basınçlarda eğim, gözeneklerin dolu hale gelmesiyle adsorban alımının artışı göstermektedir. Bükülme noktası, genellikle ilk adsorbe olan tek tabakanın tamamlanmasına yakın oluşur.

Model 5: Adsorban ile adsorbent arasındaki etkileşimin az olmasında gözlenilmekte, (Model 3 e benzer) ve aynı zamanda 1,5-100 nm aralığındaki gözeneklerle ilişkilendirilmektedir (mikrogözenekli ve orta gözenekli katılarda).

Model 6: Bu tip izotermi, yukarıdaki modellerin iki veya daha fazlasını kapsayabilecek durumdur. Bu modeller basamaklı izotermi ve genellikle homojen olmayan gözeneksiz katı yüzeylerdeki adsorpsiyonla ilişkilidir, bu izotermdeki herbir adım monomoleküler adsorpsiyon tabakasının tamamlanmasının oluşumuna karşılık gelmektedir [103].

1.9 Floresans Spektroskopisi

Birçok madde fotoluminesans özelliği gösterir. Fotoluminesans, bir maddenin absorpladığı ışını aynı veya daha uzun dalga boyunda bir ışın olarak geri vermesi özelliğidir. Bu özellik iki kısma ayrılır;

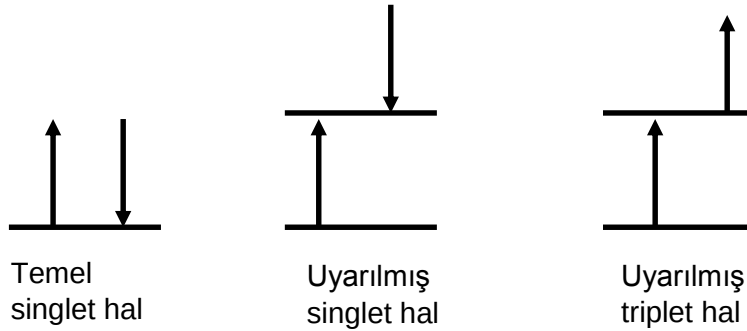
- 1) Floresans
- 2) Fosforesans

Maddenin floresans özelliği üzerine kurulmuş olan tayin metoduna floresans spektroskopisi denir. Floresans spektroskopisi bazı yönleriyle absorpsiyon spektroskopisine benzemekle birlikte hassaslık yönünden ondan çok daha üstündür. Bu metodla birçok madde milyonda birin altında bir hassasiyetle tayin edilir ve seçiciliği çok yüksektir.

1.9.1 Singlet, triplet ve dublet haller

İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan atom ve moleküllerin spektrumları magnetik alan içinde ve dışında aynıdır. Böyle atom ve moleküllere singlet denir. İçinde ortaklanmamış elektron içeren maddelere de dublet denir ve

magnetik alandaki spektrumları alan dışındaki spektrumlarına göre farklılık gösterir. Bu farklılık elektron spininin alan yönünde ve alana zıt yönde olmasından ileri gelir. Temel hali singlet olan bir molekül uyarıldığında zaman, uyarılmış singlet olur. Başka bir deyimle bulunduğu bağ orbitalinden karşı bağ orbitaline geçen elektronların spini bağ elektronla zıt yöndedir. Floresans uyarılmış singletten, fosforesans ise uyarılmış tripletten meydana gelir (Şekil 1.15).

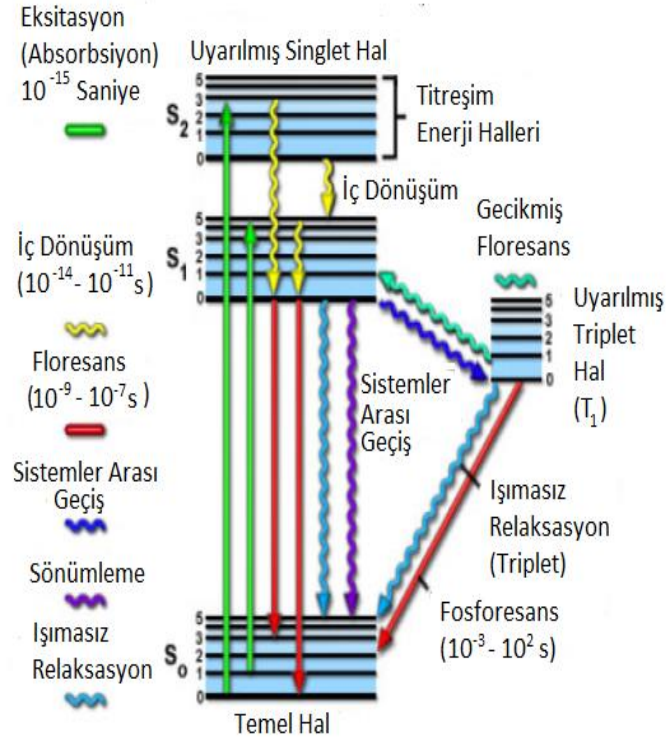


Şekil 1.15 : Temel ve uyarılmış singlet haller ile uyarılmış triplet hal.

Temel halde bulunan molekülün bir bağını oluşturan iki elektrondan birinin uygun bir ışın enerjisini absorplayarak bir üst enerji seviyesine çıkmasına molekülün uyarılması denir. Bir moleküldeki enerji seviyeleri sadece elektronik seviyeler ve onların karşı bağ seviyelerinden oluşmamaktadır. Elektronik enerji seviyelerinden başka gruplar halinde ve birbirine daha yakın enerji seviyeleri vardır. Bunlara titreşim enerji seviyeleri denir. Titreşim seviyeleri arasında da aralarındaki farklar çok daha küçük olan dönme seviyeleri bulunur. Titreşim seviyeleri hem temel halin S_0 , hem de uyarılmış veya elektronik hallerin S_1 , S_2 , S_3 .. üzerinde bulunurlar. Temel halde (S_0) bulunan bir molekül uygun dalga boyunda bir ışını absorplayarak S_1 seviyesinin en alt titreşim bölgesine uyarılabildiği gibi, yine uygun bir dalga boyundaki ışını absorplayarak S_3 uyarılma seviyesinin birinci titreşim bölgesine de uyarılabilir. Uyarılma benzer şekilde ikinci, üçüncü vb. titreşim seviyelerine de olabilir.

Uyarılan bir molekül bu halde 10^{-8} sn gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel hale floresans ışını yayarak geri döner. Floresans ışınının enerjisi kendini meydana getiren ışının enerjisinden daha azdır. Şekil 1.16 da enerjinin olası kaybedilme mekanizmaları Jablonski enerji diyagramı kullanılarak gösterilmiştir.

Jablonski Enerji Diyagramı



Şekil 1.16 : Jablonski Enerji Diyagramı.

İç Dönüşüm: $S_1, S_2, S_3, \dots S_n$ gibi enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımasız geçiştir. Molekül temel hale dönerken $S_2 \rightarrow S_0$ gibi bir geçiş yapamaz. İç dönüşümle S_1 enerji seviyesinin 0. titreşim seviyesine kadar iner ve oradan ışımayla temel hale döner.

Titreşim Relaksasyonu: İç dönüşümde molekülün elektronik enerjisinin büyük bir kısmının titreşim enerjisi halinde ortamdaki diğer kinetik taneciklere aktarılması işlemine denir. Bunun sonucunda ortamın sıcaklığı bir miktar artar.

Sistemler Arası Geçiş: Enerjileri aynı uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet hale olan ışımasız geçiştir ($S_1 \rightarrow T_1$).

Sönümlleme: Maddelerin pek çoğu ışın absorpladıktan sonra floresans veya fosforesans göstermeden, enerjisini diğer moleküllere aktararak temel hale dönerler. Bu duruma sönümlleme denir.

Fosforesans: Molekülün uyarılmış triplet enerji seviyesinden temel enerji seviyesine dönerken yaydığı ışına fosforesans denir. Zaman aralığı $10^{-3} - 10^2$ s aralığındadır. Özellikle katı haldeki örneklerde ve düşük sıcaklıklarda daha verimli gözlemlenir.

1.9.2 Floresansı etkileyen faktörler

1.9.2.1 Madde yapısının etkisi

En şiddetli floresans özelliğine içerisinde aromatik halkalar bulunan sistemlerde rastlanır. Bunlarda daha çok ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişleri söz konusudur. Aromatik halkalardan başka karbonil grubu içeren alifatik ve alisiklik bileşikler gibi çok sayıda çifte bağ içeren konjuge sistemler de floresans özelliği gösterir. Azot içeren basit heterosiklik halkalarda ($n \rightarrow \pi^*$) düşük enerjili elektronik geçişleri olduğundan, haller arası geçiş daha kolay olur ve uyarılmış singlet hal uyarılmış triplet hale dönüşür. Triplet halden temel hale dönüş fosforesans yoluyla olur ve fosforesansın olduğu yerde de floresans azalır veya yok olur.

Benzen halkası süstitüsyona uğradığı zaman hem absorpsiyon hem de floresans bandında bir değişme olur. Örneğin halojenler, haller arası geçiş kuvvetlendiren bir etkiye neden olur. Bunun sonucunda singlet hal triplet hale dönüşür. Aromatik halkaya karboksil veya karbonil gruplarından birinin veya ikisinin girmesi floresansı azaltır. Çünkü aromatik halkada uyarılma ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişiyle olurken, bu gruplar girince ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi gerçekleşir. Bu geçişin enerjisi daha küçük olduğundan bundan uyarılmış triplet hal, ondan da floresans meydana gelebilir. Ayrıca uyarılmış triplete geçiş olmasa bile ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi zayıf floresans verir.

1.9.2.2 Yapısal rijiditenin etkisi

Bir molekülün yapısının rijid olması onun floresans olma şansını veya floresansını artırır. Şelat kompleksi veren bir ayraç bir katyonla kompleks verdiği zaman rijiditesi ve dolayısıyla floresans emisyonu artar. Rijid olmayan moleküllerde iç dönüşüm daha kolay olduğundan, ışımasız enerji kaybı olasılığı çok daha fazladır. Bu hal floresans şiddetini azaltır. Diğer bir yandan rijid olmayan bir molekülün bir tarafı, öteki tarafına göre daha zayıf enerjiyle uyarılmış olabilir. Bu da floresans emisyonunu azaltan bir etkidir.

1.9.2.3 Sıcaklık ve çözelti etkisi

Sıcaklığın yükselmesi çarpışmayı arttırdığı ve dönüşmeyi kolaylaştırdığı için floresans ışıması azalır. Çözücünün viskozitesinin düşmesi de çarpışmayı kolaylaştırdığı için aynı etki görülür. Çözücünün polarlığının artması da floresansı etkiler. Çünkü polar çözücüler ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerinde enerji farkını genellikle arttırarak floresans ışımasını büyütür. Buna karşılık ($\pi \rightarrow \pi^*$)

geçişlerindeki enerji farkını azaltarak floresans ışımasını azaltır. Bazı hallerde ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişinin enerjisi ($n \rightarrow \pi^*$) geçişinin bile altına düşer.

1.9.2.4 pH etkisi

Asit veya baz grubu içeren bir maddenin floresansı pH ile değişir. Bu maddelerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış hallerinin floresans ışımalarının dalga boyları ve şiddetleri birbirinden farklıdır.

1.9.2.5 Çözünmüş oksijen etkisi

Çözünmüş oksijen genelde floresans ışımasının şiddetini azaltır. Moleküler oksijen paramagnetik olduğundan, singlet halin triplet hale dönüşmesini kolaylaştırıp floresansı azaltır. Öteki paramagnetik maddeler de benzer şekilde davranırlar.

1.9.2.6 Gelen ışının dalga boyunun ve şiddetinin etkisi

Floresans ışıması meydana getiren dalga boylarının alt sınırı 250 nm kadardır. Ve bu ışınlar ancak ($\pi \rightarrow \pi^*$) ile ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini meydana getirirler. 200 nm lik bir ışının enerjisi 140 kcal/mol kadardır ve bu büyüklükteki enerji floresans ışıması yapan molekülün bağlarından bir kısmını koparır. Gelen ışının şiddetinin (yoğunluğunun) artması floresansı artırır.

1.9.2.7 Konsantrasyon etkisi

Floresans radyasyonunun şiddeti söz konusu maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$F = K'(P_0 - P) \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte F : floresans şiddeti, K' : kuantum verimi sabiti, P_0 : floresans maddeyi içeren çözelti üzerine düşürülen ışın demetinin şiddeti, P : P_0 ışın demetinin çözeltide 1 cm kadar yol aldıktan sonraki şiddeti.

Floresans maddenin absorpsiyonu 0,05 den küçük olduğu sürece floresans, konsantrasyon arttıkça artar. Ancak absorpsiyon 0,05 den büyük olduğu zaman konsantrasyon lineerlikten sapar ve sağa doğru bir bükülme olur. Bunun iki nedeni vardır;

- a) Kendi Kendine Söndürme: Floresans moleküllerin birbiriyle etkileşerek enerjilerini daha düşük taraflara aktarmaları ve böylece radyasyonsuz

bir enerji kaybının ortaya çıkmasıdır. Self söndürme konsantrasyon arttıkça artar.

- b) Kendi Kendine Absorpsiyon: Floresans moleküllerin yaydıkları ışının dalga boyu, bu moleküllerin absorpladıkları ışının dalga boyuyla aynıysa, molekülün yaydığı ışın çözelti içerisinde geçerken öteki floresans moleküller tarafından absorplanır.

Konsantrasyon-floresans grafiği yüksekçe konsantrasyonlarda bir maksimum verir [21,104].

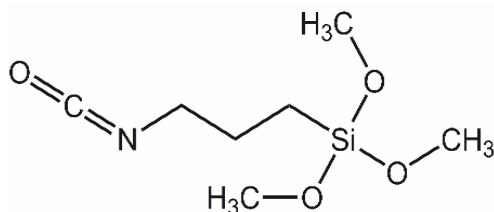
2. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR

2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

HPLC ayarındaki organik solventler; hekzan, 2-metoksietanol, etanol, DMF, aseton, THF, CHCl_3 , metanol, propanol ve diğer kimyasallar (hidroklorik asit, nitrik asit, sodyum hidroksit, asetik asit, trifloro asetik asit, propanol, amonyum klorür, sodyum ditiyonit, kurşun (II) nitrat, gümüş nitrat, nikel nitrat, kadmiyum nitrat, bakır (II) nitrat, civa (II) nitrat, Demir (II) sülfat) Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi ve alınan tüm kimyasallar ileri saflaştırma gerektirmeksizin üretimde kullanıldı. Tezde kullanılan diğer kimyasalların yapısı ve özellikleri aşağıda verilmiştir:

3-izosiyanatopropil trimetoksisilan (*ICPTS*)

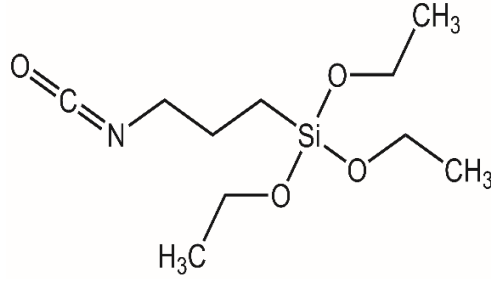
Molekül formülü $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Si}$, molekül ağırlığı 205,28 g/mol, 25 °C de 0,999 g/mL yoğunluğa sahip ve Alfa-Easer (Lancaster, UK) firmasından temin edilen *ICPTS*, *AcI* sentezinde fonksiyonel öncü molekül (prekürsör) olarak kullanıldı.



Şekil 2.1 : 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan yapısı (*ICPTS*).

3-izosiyanatopropil trietoksisilan (*ICPTES*)

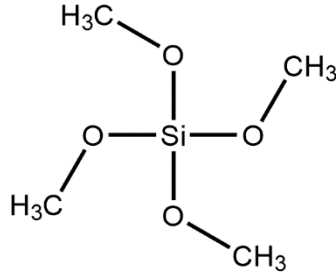
Molekül formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Si}$, molekül ağırlığı 247,36 g/mol, 25 °C de 0,999 g/mL yoğunluğunda ve Alfa-Easer (Lancaster, UK) firmasından temin edilen *ICPTES*, floresans fonksiyonel silan (*FFS*) içeren sol-jel malzemelerin sentezinde fonksiyonel prekürsör olarak kullanıldı.



Şekil 2.2 : 3-izosiyanatopropil trietoksisilan yapısı (*ICPTES*).

Tetrametoksisilan

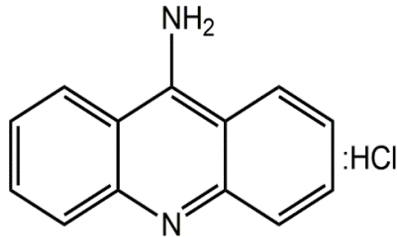
Molekül formülü $C_4H_{12}O_4Si$, molekül ağırlığı 152,2 g/mol, 1,032 g/mL yoğunluğa sahip olan ve Aldrich firmasından satın alınan TMOS, *FFS* sol-jel malzemelerin sentezinde prekürsör olarak kullanıldı.



Şekil 2.3 : Tetrametoksisilan yapısı (*TMOS*).

9-amino akridin hidroklorür monohidrat (*AcHCl*)

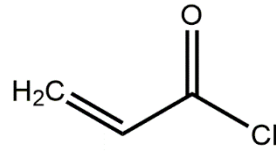
Molekül formülü $C_{13}H_{10}N_2HCl$, molekül ağırlığı 230,73 g/mol. Aldrich firmasından satın alınan *AcHCl*, *AcI* sentezinde floresans klavuz çıkış maddesi olarak kullanıldı.



Şekil 2.4 : 9-AminoakridinHCl yapısı (*AcHCl*).

Akriloil klorür

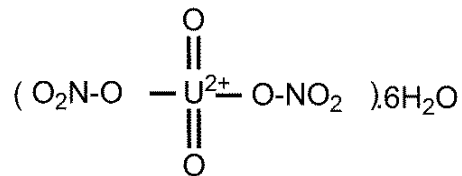
Molekül formülü C_3H_3ClO , molekül ağırlığı 90,51 g/mol, 1,119 g/mL yoğunluğa sahip ve Aldrich firmasından satın alınan Akriloil klorür, VAc sentezinde kullanıldı.



Şekil 2.5 : Akriloil klorür yapısı.

Uranil nitrat hekzahidrat

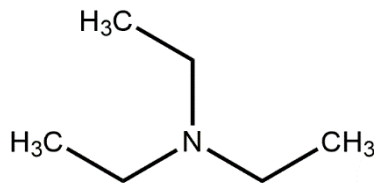
Molekül formülü $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, molekül ağırlığı 502,13 g/mol. Merck (Darmstad, Germany) firmasından elde edildi.



Şekil 2.6 : Uranil nitrat hekzahidrat yapısı.

Trietilamin (TEA)

Molekül formülü $C_6H_{15}N$, molekül ağırlığı 101,19 g/mol, 0,7255 g/mL yoğunluğa sahip ve Merck (Darmstad, Germany) firmasından elde edilen TEA, FFS sol-jel malzemelerin sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı.



Şekil 2.7 : Trietilamin yapısı.

2.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Hassas Terazı: 220 g ağırlık kapasitesine sahip 0,0001 grama duyarlı Precisa XB 220 model elektronik terazı kullanılmıştır.

Hassas Sıcaklık Ayarlı Etüv: 1 °C ye duyarlı 0-100 °C arasında çalışan Heraeus Fuction Line marka etüv kullanılmıştır.

Dijital Kumpas: Silindirik jel örneklerinin çaplarını ölçmede 0,02 mm ye duyarlı 0-150 mm ölçüm aralığına sahip Electronic Digital Caliper model dijital kumpas kullanılmıştır.

ATR-FTIR Ölçümleri: ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Infrared) spektrumları Perkin Elmer Spectrum v5.0.1 FTIR spektrometre cihazıyla kaydedildi.

UV-vis Ölçümleri: Örneklerin UV-vis spektrumları, bilgisayar kontrollü VWR UV-1600 PC marka spektrometreyle kaydedildi.

Floresans Ölçümleri: Floresans ölçümlerinde spektrumlarının kaydedilmesi için A Varian Cary-Eclipse Luminesans Spektrofotometre kullanıldı. Dataların toplanması ve değerlendirilmesi için Cary-Eclipse yazılımıyla donatılmış bir mikro işlemci ile kontrol edildi. Aşağıdaki enstrümental parametreler şu şekilde kullanıldı: eksitasyon ve emisyon aralık genişliği her ikisi de 5 nm ye ayarlandı ve fotoçoğaltıcının voltajı ise 720 V tur.

¹H NMR Ölçümleri: ¹H NMR spektrumları Agilent VNMR5 500 MHz spektrometre ile kaydedildi.

Spin Kaplama: spin kaplamalar, SCS Spincoat G3-8 marka cihaz ile gerçekleştirildi.

Termostatlı su banyosu: VWR marka cihaz kullanıldı.

Vorteks: IKA VORTEX GENIUS 3 marka cihaz kullanıldı.

Ultrasound: BANDELIN SONOREX

pH metre: Tüm pH ölçümleri VWR pH-Meter 730P marka pH metre cihazı ile yapıldı

Viskozimetre: Brookfield programmable DV-II+VISCOMETER marka cihaz kullanıldı.

Hot plate: Heidolph MR 3001K marka ısıtıcı karıştırıcı kullanıldı.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Hg-imp ve N-imp hibrit sol-jel malzemelerin TGA ları sırasıyla, azot ve hava atmosferi altında TA Q50 ve PerkinElmer Pyris1 termogravimetrik analizörleri ile ölçümleri yapıldı. Örnekler 20 °C/dakika lık bir ısıtma hızında, 30 °C den 800 °C a çalıştırıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): İmp ve N-imp hibrit sol-jellerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopuyla (LEO Supra VP35 FE-SEM) görüntüleri değerlendirildi.

Profilometri: Filmin kalınlıkları profilometri (Veeco Dektak 150) ile ölçüldü.

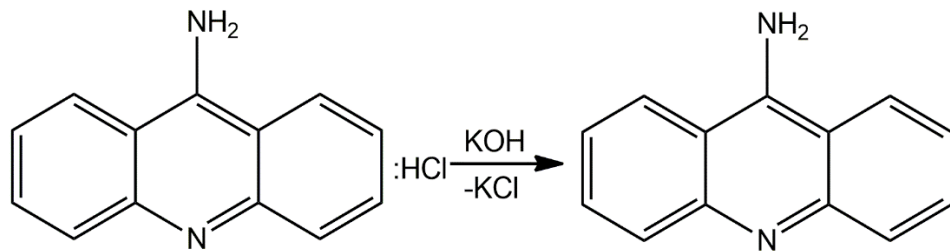
Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Ölçümleri

Nova 4000E (Quantachrome Instruments, Almanya) kullanılarak kaydedildi. Numuneler adsorpsiyon ölçümlerinden önce 5 saat boyunca 120 °C de vakumda gazından arındırıldı. Özgül yüzey alanı ve toplam gözenek hacmini belirlemek için BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yöntemi kullanılmıştır. Numunelerin gözenek boyut dağılımı DFT (density functional theory) yöntemi ile gösterilmiştir. Bağlı basınç P/P_0 a bağlı olarak 77 K de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinin kaydedilmesi ile filmlerin alanları ve gözenek değerleri hesaplandı. Basınca karşı adsorpsiyon grafiği elde edildikten sonra gözeneklerin yüzey alanı ve toplam hacmi adsorban kütlesi esas alınarak direkt hesaplandı. Ortalama gözenek çapı ($4 \times \text{hacim/BET alanı}$) olarak hesaplandı.

İletkenlik Ölçümleri: TetraCon® 325 iletkenlik hücresiyle donatılan bir VWR iletkenlik ölçer 740 kullanılmasıyla gerçekleştirildi.

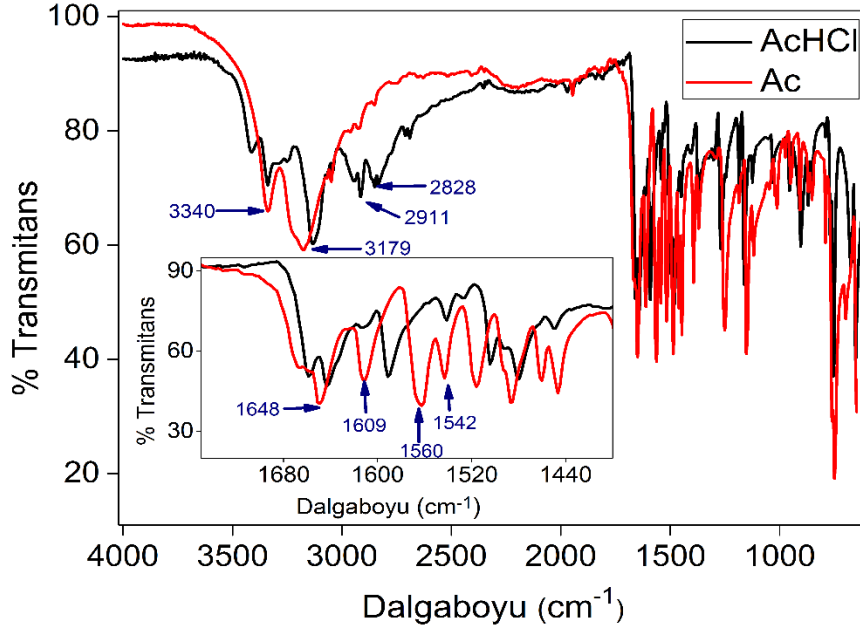
2.3 9-amino akridin (Ac) Eldesi

Şekil 2.8 de 9-amino akridin elde edilmesinde, 2,5 mmol 9-amino akridin hidroklorür (*AcHCl*) suda çözüldükten sonra aynı mol miktarda suda çözülmüş KOH, karıştırma ortamında yavaş yavaş çözeltiye ilave edildi. Çöken kısmı oluşturan 9-amino akridin (*Ac*), süzgeç kağıdından süzüldü ve su ile yıkama sonucunda reaksiyona girmemiş olan KOH, *AcHCl* ve KCl den ayrıldı ve oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.8 : 9-amino akridin hidroklorür den 9-amino akridin elde edilme reaksiyonu.

Şekil 2.9 da görüldüğü gibi 3340 ve 3179 cm^{-1} deki gerilme bandları NH_2 yapısını, 1648 cm^{-1} deki band $\text{C}=\text{N}$ gerilmesini, 1609 ve 1560 cm^{-1} deki bantlar fenil varlığını ve 1542 cm^{-1} deki N-H eğilme bandını göstermektedir. *AcHCl* nin spektrumunda ise HCl nin varlığından dolayı 2911 ve 2828 cm^{-1} aralığında NH^+ ve NH_3^+ yapılarından kaynaklanan kaymalar gözlemlenmektedir.



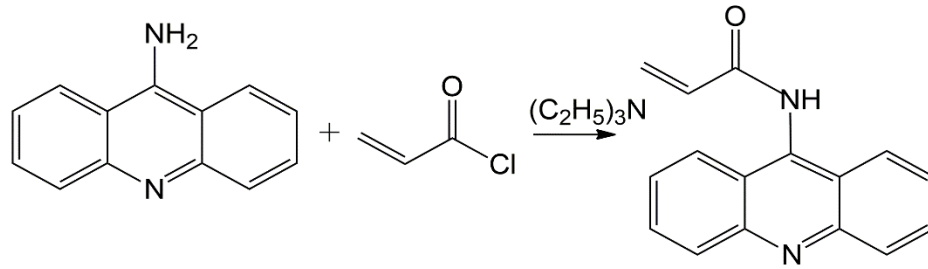
Şekil 2.9 : *AcHCl* ve *Ac* nin FTIR spektrumları.

2.4 9-akrilamidoakridin (*VAc*) Sentezi

Hem *Ac* hem de *VAc* nin diklormetan (CH_2Cl_2) içinde çözünürlüğü çok zayıf olduğundan diklormetan (CH_2Cl_2) yerine THF nin solvent olarak kullanılması ve farklı saflaştırma metodunun uygulanması gibi bazı değişikliklerle daha önce sentezlenen prosedüre [105] göre *VAc* sentezlendi (Şekil 2.10). Oda sıcaklığında azot atmosferi altında damlatma hunisi ve geri soğutuculu üç boyunlu 100 mL lik balon joje içerisinde yaklaşık olarak 2 mmol *Ac* ve trietilamin fazlası, (1,5 mL) si 15 mL THF içerisinde çözüldü. Karışım, 0 °C deki buz banyosuna yerleştirildi. Daha sonra 10 mL kuru THF çözeltisi içerisindeki akriloyil klorür (1,4 mL) fazlası 0 °C deki karışım içerisine damla damla ilave edildi. Karışım, önce 0 °C de 3 saat sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı ve en son azot atmosferi altında 50 °C de 2 saat boyunca ısıtıldı. THF uçurulduktan sonra ham ürün, Akriloyil klorür ve trietilamin fazlasını gidermek için öncelikle hekzan ile yıkandı. Ham ürün, silika jel kromatografisi (CHCl_3 ve sonra 10/1 THF/MeOH) ile saflaştırılarak *VAc* elde edildi. Son olarak, saf ürün vakum içerisinde kurutuldu. Koyu sarı renkli bileşik olan *VAc* li ürün, CHCl_3 ve CH_2Cl_2 içerisinde az çözünürken

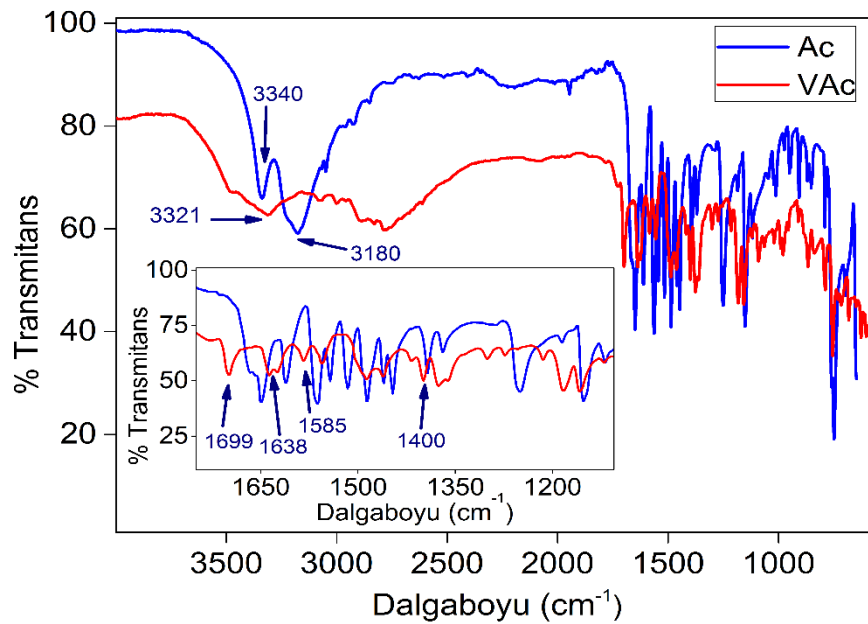
THF, MeOH, aseton, DMF te daha fazla çözünmektedir. Verim: %20,34, erime noktası: 157–158 °C. $C_{16}H_{12}N_2O$ (248 g/mol) (%) için analitik hesap: C, 77,40; H, 4,87; N, 11,28; bulunan (%): C, 77,03; H, 4,56; N, 10,96. 1H NMR (DMSO- d_6) δ : 9,37 (1H, NH, D_2O dönüşümlü), 8,23–7,65 (Ar-H, 4x dd, 8H), 6,55–5,43 (t, (1H), d (2H) alkenil-H). ^{13}C NMR (300 MHz, d, DMSO- d_6): 166,3, C=O), 142,1 (Ar-H, d, orto Ar-N ye), 130,8 (C-CH₂), 128,5, 129,1 (d, Ar-H, Bz), 127,2, 127,4 (d, Ar-H, Ac), 126,5 (C=CH₂, alkenil-H) 126,0, 126,2 (Ar-H, Ac), 113,8, 114,0 (Ar-H, meta Ar-NH a).

Şekil 2.10 da 9-akrilamidoakridin, trietilamin ortamında Ac ile Akriloyil klorür arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmesi gösterilmektedir.



Şekil 2.10 : VAc nin sentez reaksiyonu.

Şekil 2.11 de Ac ve VAc nin FTIR spektrumlarını gösterilmektedir. Şekil 2.11 deki iç şekil, 1699 cm^{-1} daki pik birincil amid bandı, C=O gerilmesini, 1638 cm^{-1} daki pik ikincil amid bandı, N-H bükülmesini ve 1400 cm^{-1} daki ise tersiyer amid bandı, C-N gerilmesini göstermektedir.

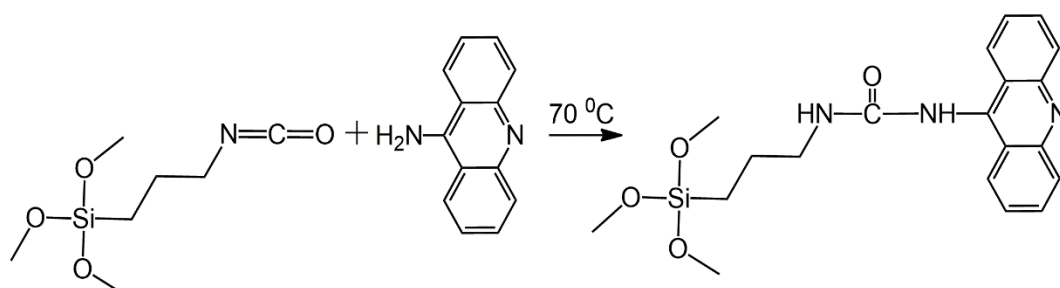


Şekil 2.11 : Ac ve VAc nin FTIR spektrumları.

Ayrıca, 1585 cm^{-1} deki pik C=C gerilmesine aittir ve yapıdaki vinil grubunu göstermektedir. Spektrumlardaki 3340 ve 3180 cm^{-1} deki karakteristik pikler, Ac nin amin gruplarının simetrik ve asimetrik titreşmelerine denk gelmektedir. Ayrıca, 3321 cm^{-1} deki pik, VAc modifikasyonu sonucu ortaya çıkmıştır.

2.5 Ac-ICPTS (AcI) Sentezi

9-amino akridin (Ac), 9-amino akridin hidroklorür (AcHCl) ile suda çözülmüş KOH reaksiyonuyla nötral su ortamında çöktürüldü ve filtrasyon işlemiyle süzme hunisinde toplanarak, çökelti su ile yıkandı ve oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. AcI, saflaştırma yöntemindeki bazı düzenlemelerle literatürde verilen prosedüre [106] göre sentezlendi (Şekil 2.12).

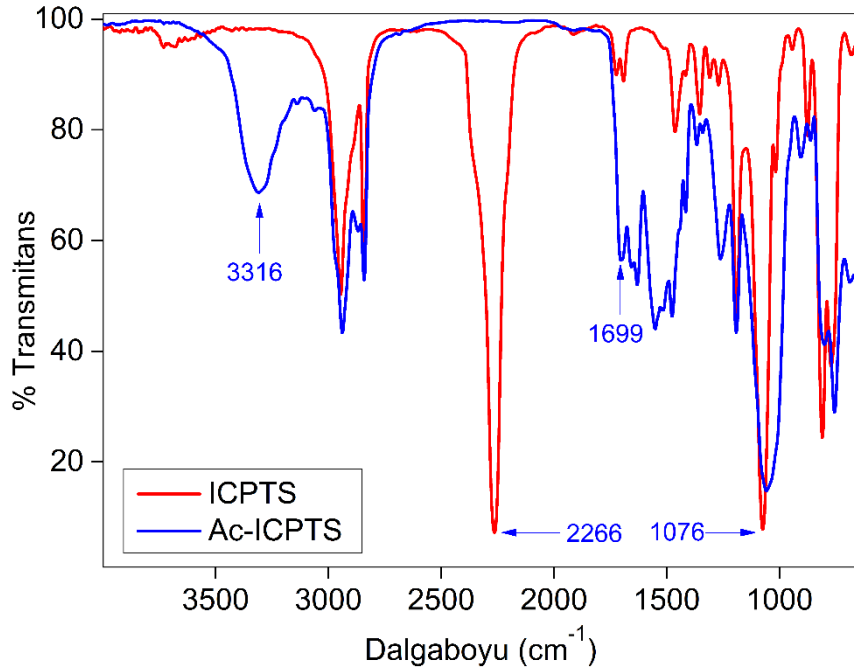


Şekil 2.12 : AcI nin sentez reaksiyonu.

Ac nin yaklaşık 0,388 gramı moleküler elek (molecular sieve) dehidrate edilmiş 10 mL THF içerisinde çözüldü ve sonra 1 mL kuru THF içindeki 2 mmol ICPTS oda sıcaklığında bu karışıma damla damla ilave edildi. Karışım, oda sıcaklığında 1 saat süre ile karıştırıldı ve daha sonra N_2 altında $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 24 saat karıştırıldı. THF uçurulduktan sonra, kalan madde flash kolon kromatografisiyle saflaştırıldı ve sarı renkli AcI (58 mg, %76,2) elde edildi. (silika jel, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 20/1$, v/v). ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 9,13$ (br, 1H, -NH-), 8,25–7,54 (4xdd, 8H, Ar-H), 6,67 (br, 1H, -NH-), 3,75 (m, 9H, -SiO(CH $_3$) $_3$), 3,26 (m, 2H, -NHCH $_2$ -), 1,57 (m, 2H, -CH $_2$ CH $_2$ -), 0,60 (t, 2H, -CH $_2$ Si-).

AcI nin yapısı, hem ICPTS hem de AcI nin fonksiyonel gruplarının biraraya gelmesinden önce ve geldikten sonrasını gösteren FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla teyit edilmiştir (Şekil 2.13). ICPTS spektrumundaki açıkça görülen 2266 cm^{-1} deki güçlü bir titreşim bandı olan siyanat grubunu gösterir ve bu band AcI spektrumunda tamamen kaybolmaktadır. 3316 cm^{-1} ve 1699 cm^{-1} deki pikler sırasıyla AcI de oluşan üre yapısına ait N-H simetrik gerilmesi ve C=O gerilme bandlarını göstermektedir. Ayrıca, 1076 cm^{-1} deki Si-O-R nin

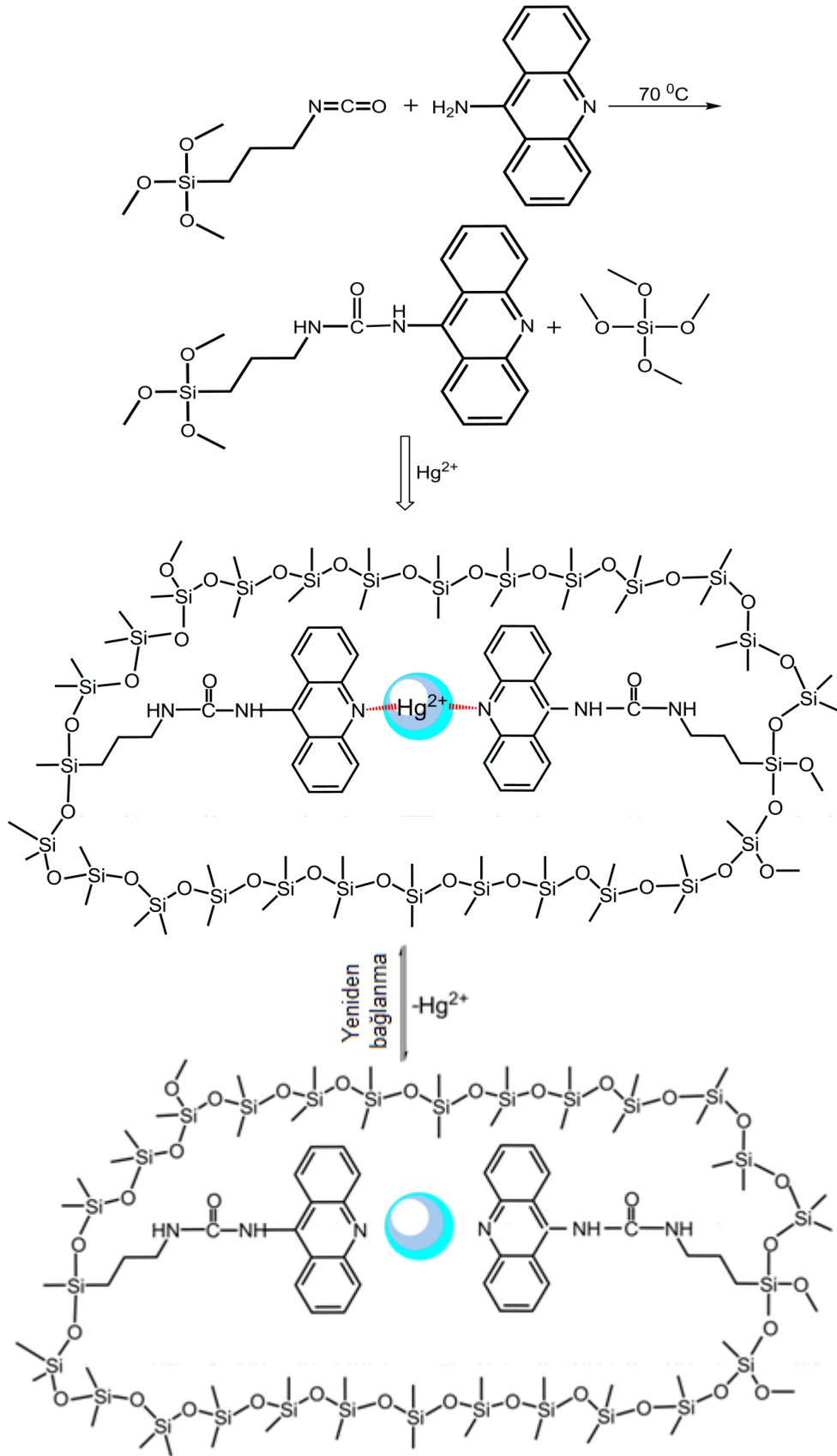
karakteristik gerilme titreşiminin varlığı alkoksisilanın hidrolize olmadığını göstermektedir.



Şekil 2.13 : ICPTS ve AcI nın FTIR spektrumları.

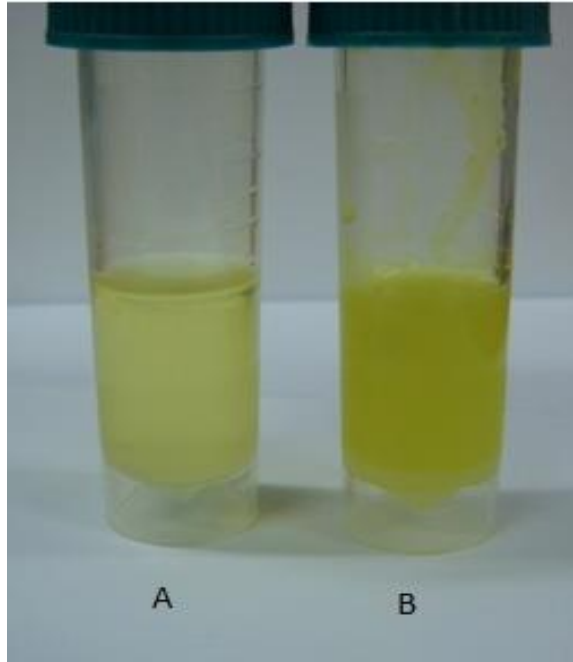
2.6 Floresans Sol-jel Malzemelerin Sentezi

Floresans fonksiyonel silan (FFS) molekülünün sentezinden önce 9-aminoakridin (Ac), su içerisinde çözünmüş KOH ile 9-aminoakridin hidroklorür reaksiyona sokularak nötral sulu ortam içinde çöktürerek elde edilmiştir. Çökelti süzüldü, su ile yıkandı ve oda sıcaklığında vakum içinde kurutuldu. FFS daha önceki çalışmamızda tarif edildiği gibi Izosiyanatopropiltrimetoksisilan (ICPTS) ile 9-aminoakridin in (Ac) reaksiyonu ile sentezlendi [50]. Pre-jel çözeltisi, 20 mmol TMOS, 6 mL propilalkol ve 0,4 mL 0,01 M HCl karıştırılması ile hazırlandı ve daha sonra 3 saat boyunca 70 °C de geri soğutucu altında ısıtıldı. Floresans filmde matriks malzemesi olarak kullanılan TMOS/FFS kompozit sol u 2,0 mmol FFS ile 3,0 mL pre-jel çözeltisi karıştırılarak hazırlanmıştır. Pre-jel çözeltisi, iki kısma ayrıldı ve birinci çözeltiye N-imp eldesi için 0,8 mL lik H₂O ilave edildi ve ikinci çözeltiye Hg-imp sol-jel elde etmek için 0,5 mmol Hg²⁺ sulu çözelti ilave edildi. Son olarak, (etanolda hazırlanmış 0,1 M) TEA nin 0,05 mL si sol-jel reaksiyonunu katalizlemesi için her bir çözeltiye ilave edildi (Şekil 2.14). Elde edilen çözeltiler kapatıldı ve sonra oda sıcaklığında 1 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Alkoksisilanın hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonunu hemen başlamakta ve çözelti viskoz olmaktadır.



Şekil 2.14 : FFS içeren Hg -imp sol-jelin sentezi ve moleküler yapısı.

Sol-jel matriks içinde *FFS* ile Hg^{2+} etkileşimi sebebiyle sentezlenmiş Hg-imp sol-jel malzemenin rengi, N-imp sol-jel malzemenin renginden daha koyu sarı renktedir (Şekil 2.15). Sol-jel hibrid malzemeler iki gün boyunca oda sıcaklığında ve daha sonra da bir gün boyunca 100 °C de yaşlandırıldı. Hg-imp ve N-imp filmler, 10 mm × 25 mm boyutlarındaki cam plaka yüzeyine spin kaplama (4000 rpm, 30 s) yapılmasıyla elde edildi, Cam plakalar kaplanmadan önce konsantre nitrik asit, etanol ve distile suyla muamele edildi ve ardından cam plaka yüzeyindeki silanol gruplarını aktive etmek için 100 °C de kurutuldu. Kaplamadan sonra, bütün filmler, en az 2 gün boyunca oda sıcaklığında kurutuldu ve daha sonra kurutma işlemine 12 saat 100 °C de devam edildi.



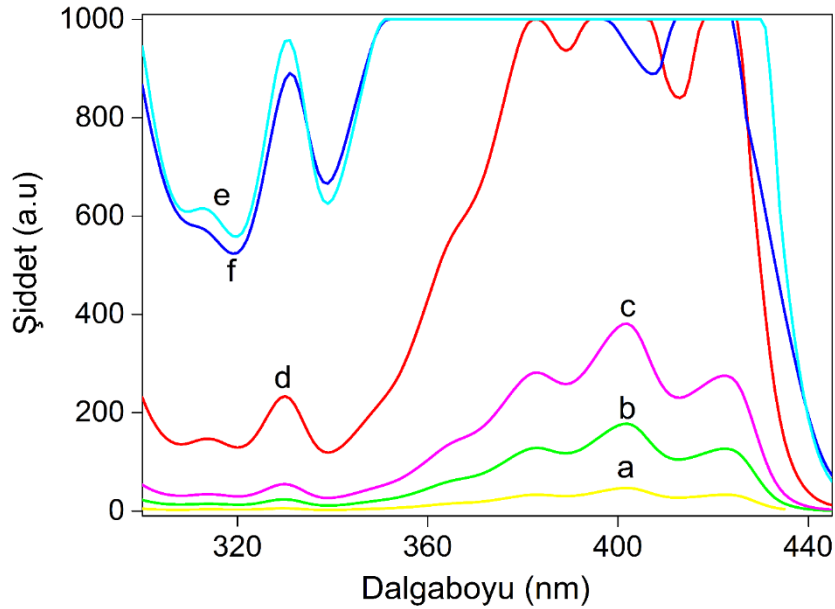
Şekil 2.15 : N-imp (A) ve imp (B) Hg(II) hibrit sol-jellerin sentezlendikten sonraki görünüşü.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 VAc Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

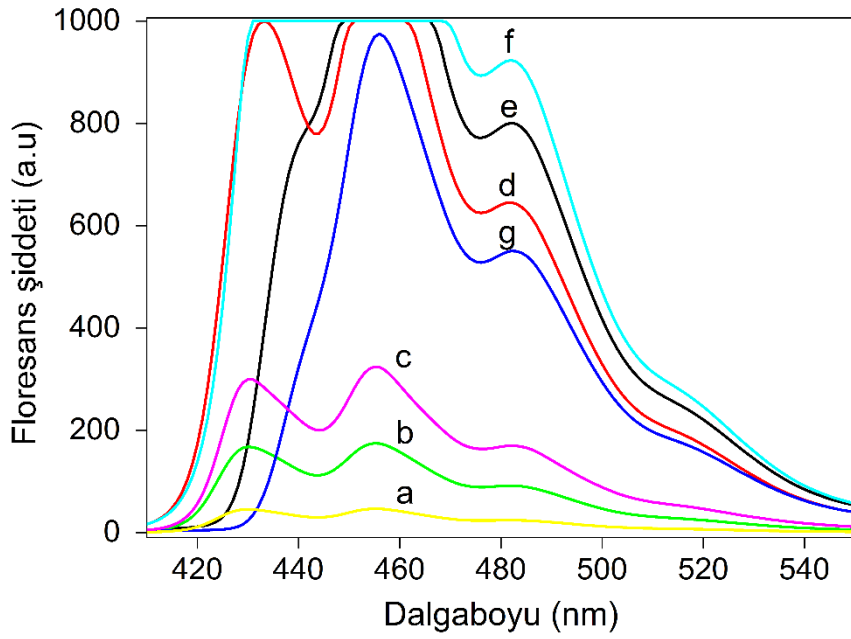
3.1.1 AcHCl, Ac ve VAc nin fotofiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

AcHCl nin konsantrasyona bağlı fotofiziksel özelliklerini incelemek amacı ile sulu çözelti içerisinde eksitasyon spektrumları alınmıştır (Şekil 3.1).



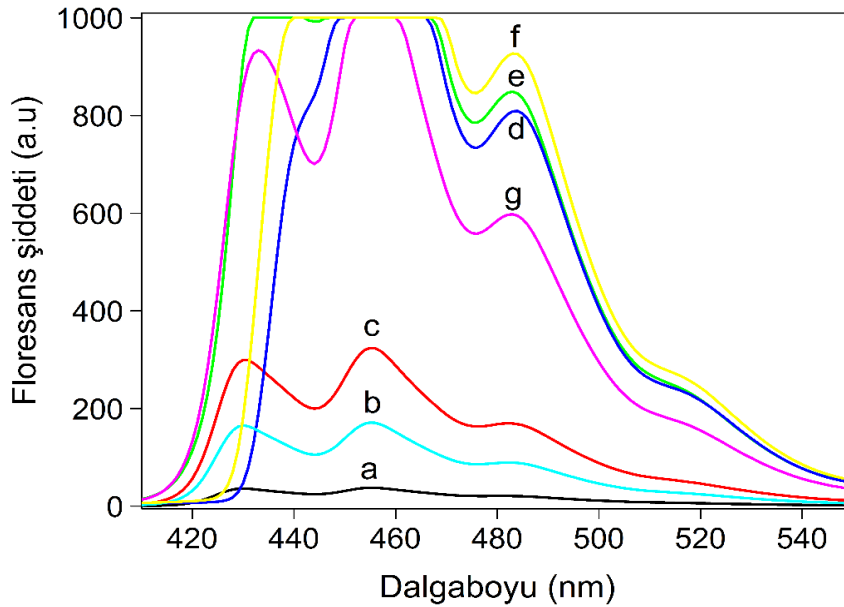
Şekil 3.1 : Su içerisinde bulunan AcHCl çözeltisinin değişik konsantrasyonlardaki eksitasyon spektrumları. a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} M $\lambda_{em}=455$ nm.

Şekilde görüldüğü gibi eksitasyon spektrumlarının maksimum şiddet sergilediği dalgaboyu 400 nm olmaktadır. Bu dalgaboyu ile uyarıldığı zaman AcHCl nin konsantrasyona bağlı emisyon spektrumları sulu çözelti içinde elde edilmiştir (Şekil 3.2). Floresans spektrumlarından da görüldüğü gibi AcHCl, 430 ve 456 nm de iki karakteristik emisyon maksimumu sergilemektedir. Konsantrasyon arttıkça 430 nm deki pik kaybolmakta ve 483 nm deki pik belirginleşmektedir. Aynı şekilde AcHCl nin konsantrasyona bağlı emisyon spektrumları etil alkol içinde alınmıştır (Şekil 3.3). Elde edilen spektrumların 483 nm deki emisyon şiddeti değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak değişimi AcHCl nin hem sulu çözeltide hemde etanol içinde karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.4 te gösterilmiştir.

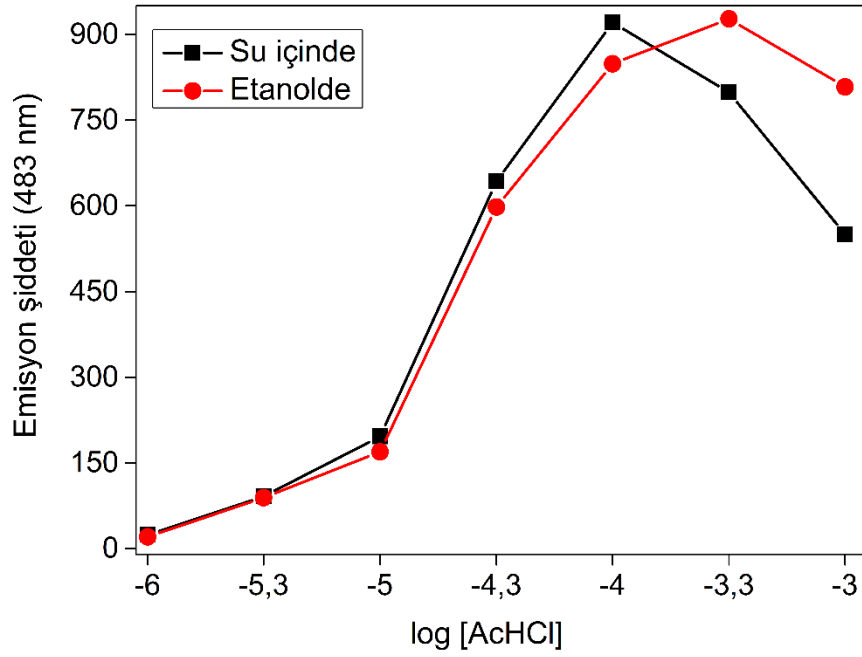


Şekil 3.2 : Su içerisinde bulunan *AChCl* çözeltisinin değişik konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} , g) 10^{-3} M, $\lambda_{ex}=400$ nm.

Şekil 3.4 te görüldüğü gibi su içinde 10^{-4} M, etanol içinde 5×10^{-4} M dan itibaren floresans şiddetinde azalma gerçekleşmektedir. Bunun sebebi yüksek konsantrasyonlarda moleküller arası etkileşmeden kaynaklanan kendi kendini sönmülemekten dolayı emisyon şiddetinde azalma olmaktadır.

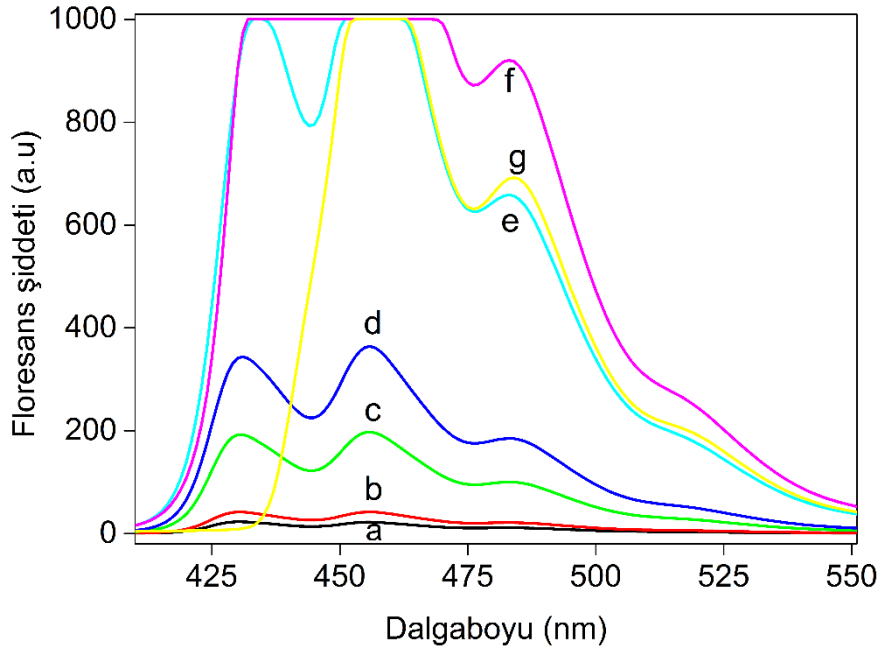


Şekil 3.3 : Etanol içerisindeki *AChCl* çözeltisinin değişik konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} , g) 10^{-3} M, $\lambda_{ex}=400$ nm.



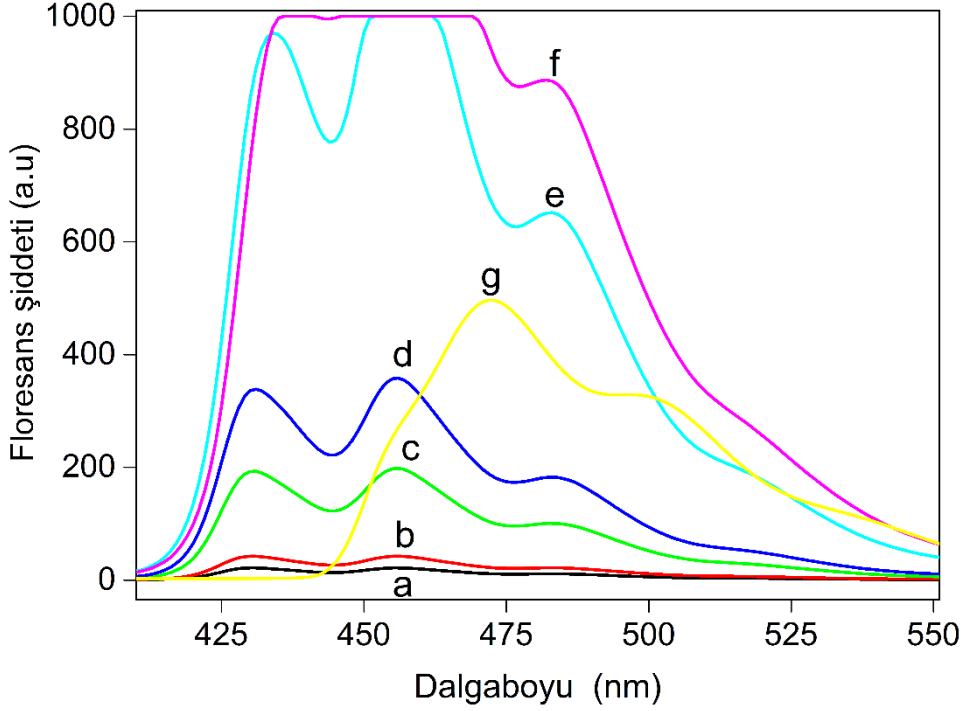
Şekil 3.4 : *AcHCl* nin 483 nm de konsantrasyona bağlı floresans şiddetinin su ve etanoldeki değişimi.

Diğer taraftan kendi kendini sönmülendirme etanolde daha yüksek konsantrasyonda ve daha az şiddette gerçekleşmektedir. Çünkü etanolün hidrofob karakterinin daha fazla olmasından dolayı *AcHCl* deki aromatik yapının hidrofobik etkileşmesi azalmaktadır.



Şekil 3.5 : *AcHCl* nin etanol-su (1:1) karışımı içinde emisyon şiddetinin konsantrasyonla değişimi a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} , g) 10^{-3} M, $\lambda_{ex}=400$ nm.

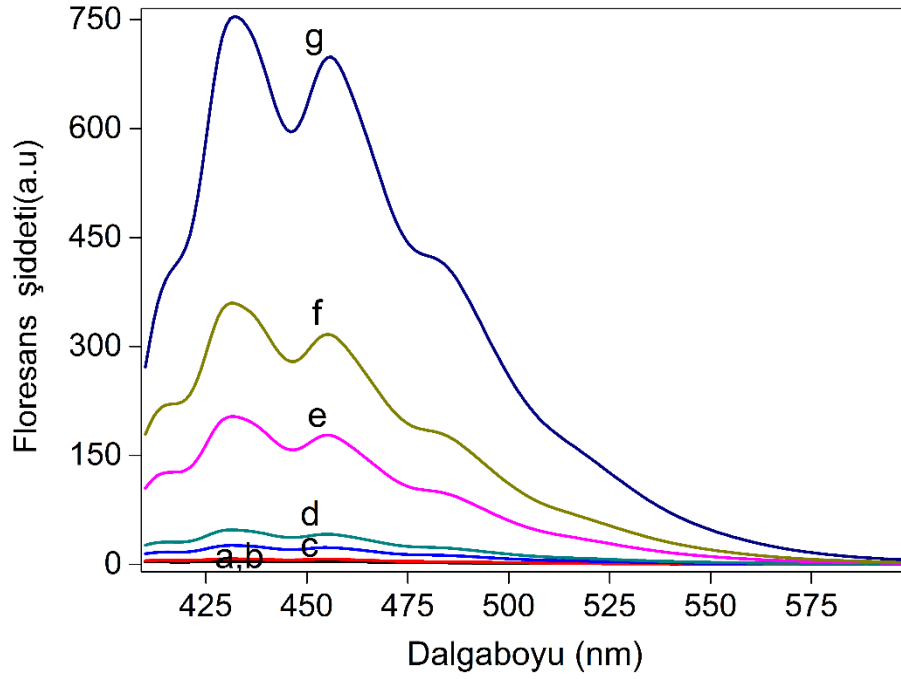
Ayrıca *AcHCl* nin konsantrasyona bağlı floresans davranışını incelemek amacı ile etanol-su (1:1 v/v) karışımı içerisindeki emisyon spektrumları alınmıştır (Şekil 3.5). Şekilden görüldüğü gibi 430 nm deki pik kaybolmakta 483 nm deki daha belirgin olmaktadır.



Şekil 3.6 : Ac nin etanol-su (1:1) karışımı içinde emisyon şiddetinin konsantrasyonla değişimi a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} , g) 10^{-3} M, $\lambda_{ex}=400$ nm.

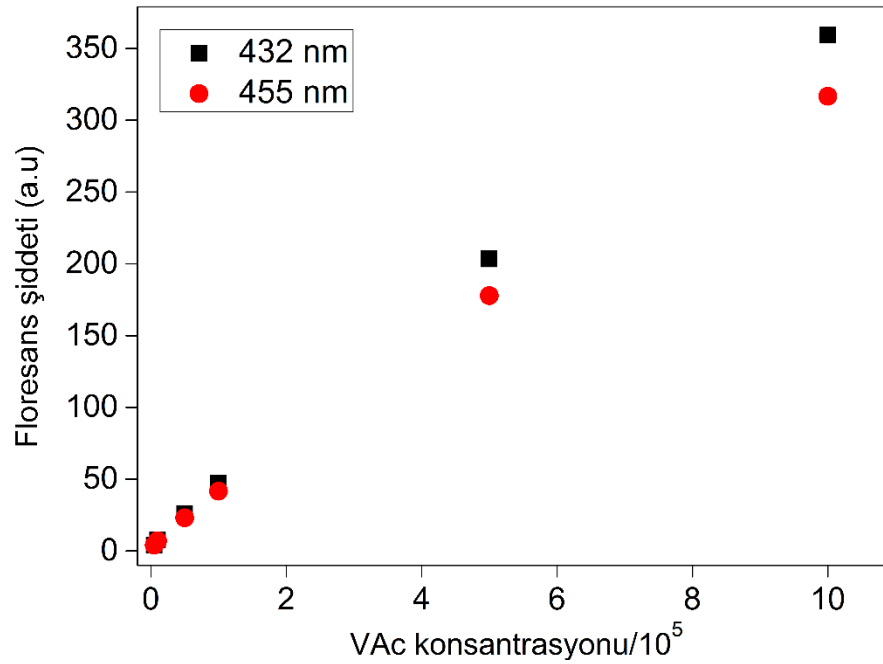
Ac nin konsantrasyona bağlı floresans davranışını incelemek amacı ile etanol-su (1:1) içerisindeki emisyon spektrumları alınmıştır (Şekil 3.6). Şekilden görüldüğü gibi yüksek konsantrasyonlarda 430 nm deki emisyon piki kaybolmakta ve 456 nm deki pik 471 nm ye 483 nm deki pik 501 nm ye kaymaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki piklerin şiddetleri belirgin bir şekilde azalmaktadır. Ac nin floresans davranışı *AcHCl* ile karşılaştırıldığında konsantrasyona bağlı kendi kendini söndürme Ac de daha belirgin olmaktadır. Bu da *HCl* nin yapıda bulunmasının moleküller arası etkileşmeyi azalttığını göstermektedir.

Ac kullanılarak sentezlenmiş olan VAc nin konsantrasyona bağlı floresans emisyon spektrumları (Şekil 3.7) gösterilmiştir.



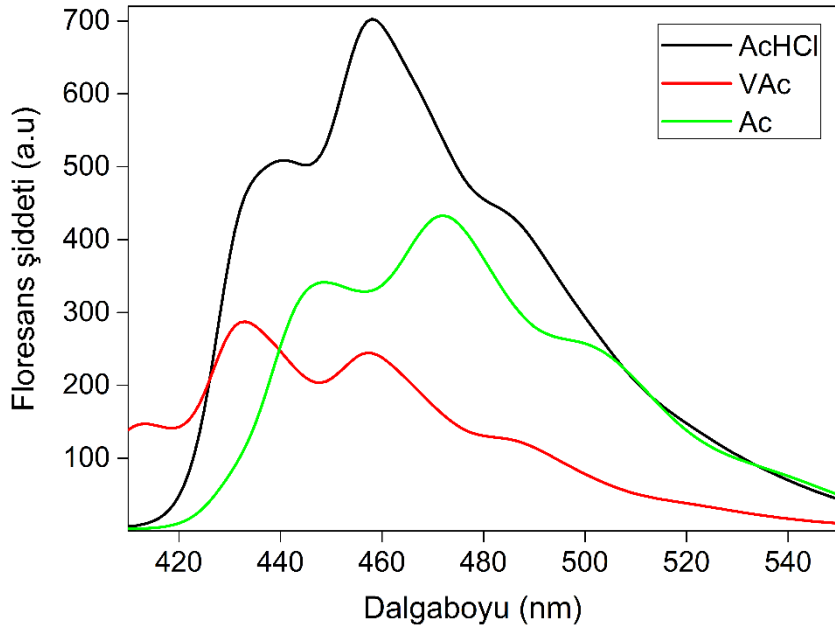
Şekil 3.7 : Farklı konsantrasyondaki VAc nin etanol-su (1:1) karışımında emisyon spektrumları, ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm). a) 10^{-6} , b) 5×10^{-6} , c) 10^{-5} , d) 5×10^{-5} , e) 10^{-4} , f) 5×10^{-4} ve g) 10^{-3} M.

Şekil 3.7 de görüldüğü gibi incelenen yüksek konsantrasyonlarda VAc nin emisyon şiddeti lineerlik sergilemektedir (Şekil 3.8). Bu da VAc nin konsantrasyona bağlı kendi kendini sönmülendirme özelliğinin molekül yapısının sterik etkisinden dolayı minimize olduğunu göstermektedir.



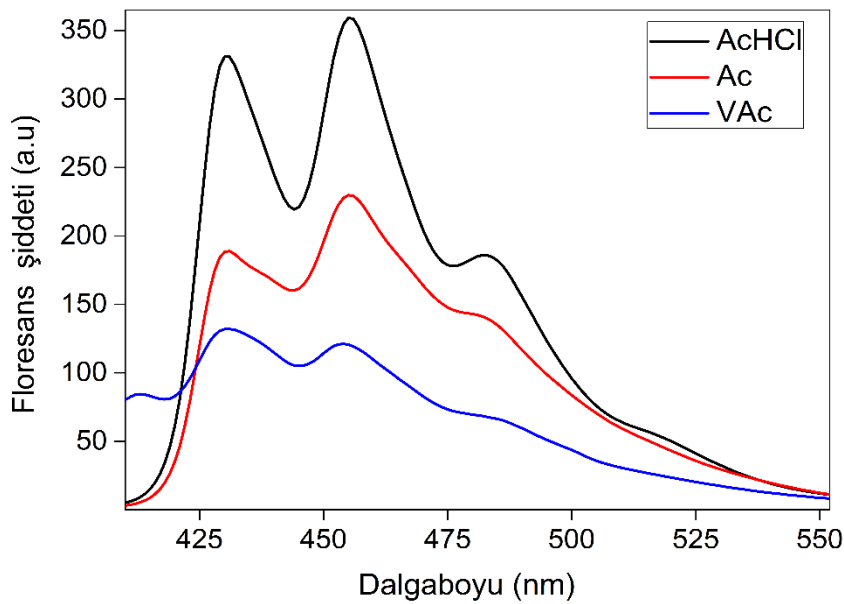
Şekil 3.8 : VAc nin farklı konsantrasyondaki spektrumlarının maksimum piklerin şiddet değerleri.

Her üç moleküler yapının farklı hidroforb karaktere sahip 2-metoksi etanolde emisyon spektrumları karşılaştırılmıştır (Şekil 3.9). Şekil 3.9 dan görüldüğü gibi Ac nin emisyon spektrumu *AcHCl* ve *VAc* ye göre kırmızıya kaymıştır.



Şekil 3.9 : 5×10^{-5} M *Ac*, *AcHCl* ve *VAc* çözeltilerinin 2-metoksi etanol içerisindeki emisyon spektrumları.

Bunun sebebi; *Ac* molekülünün elektron geçiş enerji bandı aralığının daha hidroforb olan çözelti içinde azalmasıdır. Aynı moleküllerin floresans spektrumları etanol içinde alındığında, emisyon spektrumlarının maksimuma karşılık gelen dalgaboyunda herhangi bir kırmızıya kayma sergilemediği görülmüştür (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : 10^{-5} M *AcHCl*, *Ac* ve *VAc* nin etanol içinde emisyon spektrumları.

3.1.2 Kuantum verimi hesaplanması

Bir molekülün floresans kabiliyeti kuantum verimi ile ölçülür. Kuantum verimi; molekül tarafından yayımlanan foton sayısının absorpsiyon esnasında yuttuğu foton sayısına oranıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\Phi = \frac{n_{yayilan}}{n_{yutulan}} = \frac{k_I}{k_I + k_T} = \frac{\tau_D}{\tau_I} \quad (3.1)$$

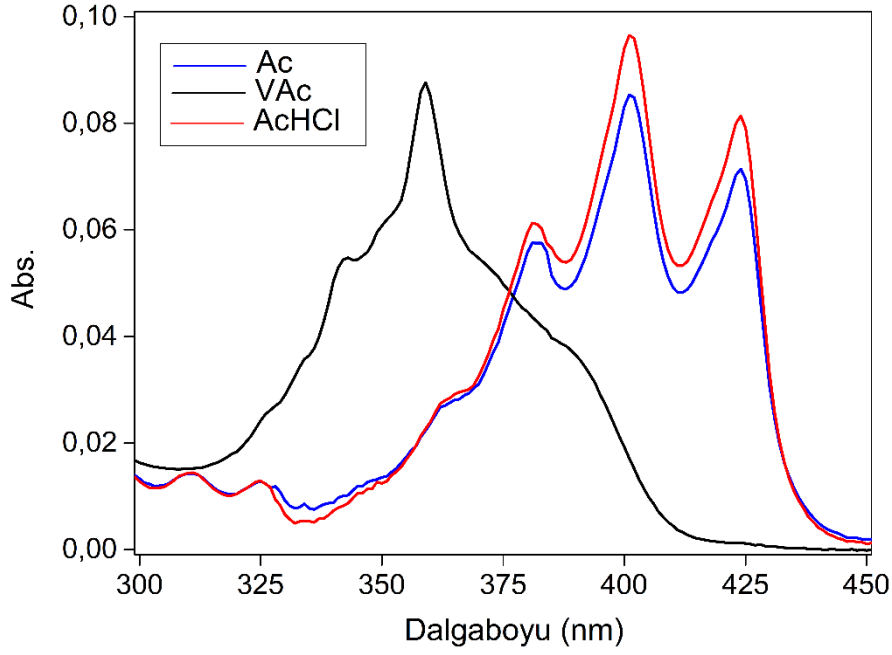
(3.1) bağıntısında Φ ; molekülün ilgilenilen enerji düzeyine ait kuantum verimini, $n_{yayilan}$ ve $n_{yutulan}$; molekülün sırasıyla ilgili enerji düzeyinden geçişte gönderilen ve uyarma anında ilgili enerji düzeyine elektronu çıkarmak için yutulan foton sayılarını, k_I ; ilgilenilen enerji düzeyinden temel seviyeye ışımalı geçiş yapma olasılığını, k_T ; ilgilenilen enerji düzeyinden temel seviyeye ışımalı ve ışımasız toplam geçiş yapma olasılığını, τ_I ; elektronun ilgili enerji düzeyinde ışımalı geçiş yapana kadar geçirdiği süreyi (ışımalı geçiş yaşam ömrü) ve τ_D , elektronun ilgili enerji düzeyinde ışımalı ve ışımasız tüm geçişleri yapana kadar geçirdiği süreyi (toplam yaşam ömrü) ifade etmektedir.

Kuantum verimi ile floresans emisyonu birbirlerine bağlıdır. Bu sebeple referans molekül kullanılarak da kuantum verimi hesaplanabilir [108].

$$\Phi_{\text{örnek}} = \Phi_{\text{ref}} \left(\frac{F_{\text{örnek}}}{F_{\text{ref}}} \right) \left(\frac{A_{\text{ref}}}{A_{\text{örnek}}} \right) \left(\frac{n_{\text{örnek}}^2}{n_{\text{ref}}^2} \right) \quad (3.2)$$

Burada (denklem 3.2 de) $F_{\text{örnek}}$ ve F_{ref} sırasıyla örnek ve referansın ölçülen floresans emisyon spektrumu altında kalan alanı, $A_{\text{örnek}}$ ve A_{ref} sırasıyla örnek ve referansın aynı eksitasyon dalgaboyundaki absorpsiyonları, $n_{\text{örnek}}$ ve n_{ref} sırasıyla örnek ve referans için kullanılan çözünün kırılma indislerini ve Φ_{ref} ise referansın kuantum verimini göstermektedir. Etanol içerisindeki Ac nin floresans kuantum verimi $\Phi_F=0,98$ referans olarak kullanıldı. Örnek ve referans aynı dalgaboylarında uyarıldı. Etanol içerisindeki VAc nin floresans kuantum verimi $\Phi_F=0,15$ olarak bulunmuştur.

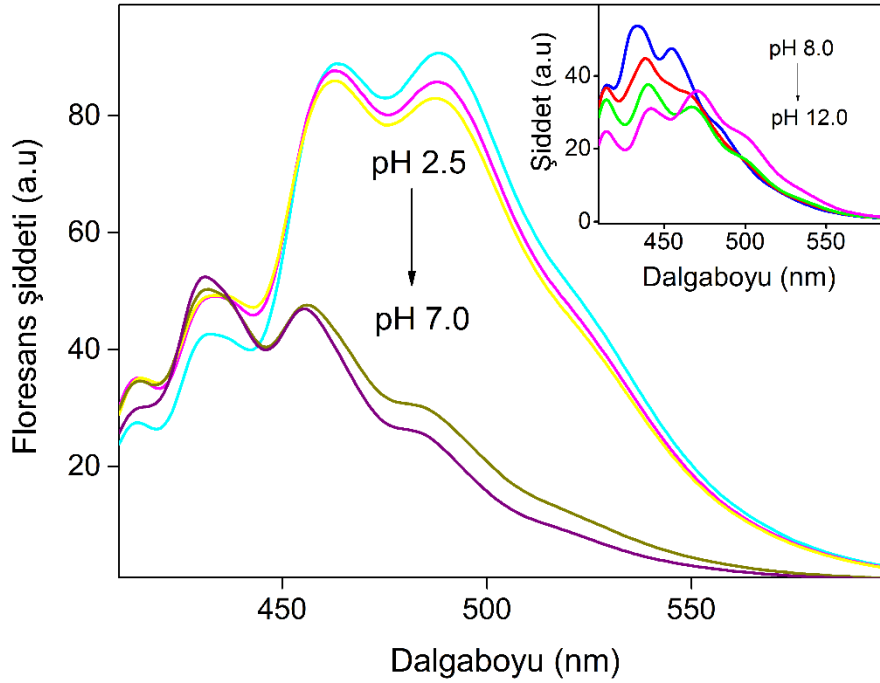
Kuantum veriminin hesaplanması ve karakterizasyonu için etanolde Ac ve VAc nin UV-vis absorpsiyon spektrumları elde edildi (Şekil 3.11). Şekilde görüldüğü üzere, VAc nin ve Ac nin absorpsiyon maksimum pikleri kıyaslandığında maviye kayma gözlenmektedir. Bunun nedeni, akrinin halkasının akriloyil grubuna bağlandığında elektron geçişindeki enerji seviyesinin artmasına neden olan elektron konjugasyonundaki azalmadan kaynaklanmaktadır [106].



Şekil 3.11 : 10^{-5} M *AcHCl*, *Ac* ve *VAc* nin etanol içinde UV spektrumları.

3.1.3 *VAc* nin pH a bağlı floresans özelliğinin değişimi

Farklı pH değerlerinde (1:1, v/v) etanol-su çözeltisinde *VAc* nin floresans spektrumları şekil 3.12 de gösterilmiştir.



Şekil 3.12 : 10^{-5} M *VAc* nin etanol-su çözeltisi (1:1, v/v) içinde pH ın 2,5 dan 7,0 ye kadar değişimine bağlı olarak floresans emisyon spektrumları.
İç şekil: pH ın 8,0 den 12,0 ye değişimi. Spektrumlar 365 nm de uyarma ile elde edildi.

Çözeltinin pH ı 6 ile 8 arasında olduğu durumda 410 ve 600 nm bölgesinde tarandığı zaman, VAc 430 nm de maksimum emisyon sergilemektedir. Bu koşullar altında, tersiyer arilamin algılayıcıdan uyarılmış haldeki florofores Foto-uyarmalı Elektron Transferi (Photoinduced Electron Transfer), PET sönümlenmesinden dolayı VAc nin floresansı “kapalı-durum” (off-state) dadır [109]. Baz ilavesiyle pH 8,0 den 12 ye çözeltinin pH ının artması (Şekil 3.12, iç şekil) ilaveten floresansın sönümlenmesine ve emisyon maksimumunun 470 nm ye kırmızıya kaymasına neden olmaktadır. Çözeltinin pH 5,0 den pH 2,5 a asitlendirmesine bağlı olarak VAc nin emisyon şiddeti artmakta ve emisyon maksimumu 488 nm de kırmızıya kayma sergilemektedir. Bunun sebebi tersiyer arilamin algılayıcısının protonlanmasının PET sönümlenme prosesini engellenmesinden dolayı ileri gelmektedir.

3.1.4 Protonlanma sabitinin belirlenmesi

Henderson– Hasselbalch esitliği

Asit-baz dengesinin düzenlenmesinden önce, Henderson-Hasselbalch eşitliği denklemin elde edilmesi gösterilirse;

Bir asitin H^+ ve bir baz a dissosiyasyon olduğunu ve bu tersinir reaksiyonda da Kütlenin Etkisi Yasasının geçerli bulunduğunu hatırlarsak:



$$pK = -\log Ka \quad (3.2)$$

Ka = Asitin dissosiyasyon sabitidir.

Bu denklemde her iki tarafın logaritmasını alırsak;

$$\log Ka = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3.3)$$

$$-\log [H^+] = -\log Ka + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3.4)$$

$$pK = -\log Ka \quad \text{ise} \quad (3.5)$$

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3.6)$$

(3.6) eşitliği değişik şekillerde yazmak mümkündür;

$$pH = pKa + \log \frac{[Tuz]}{[Asit]} \quad (3.7)$$

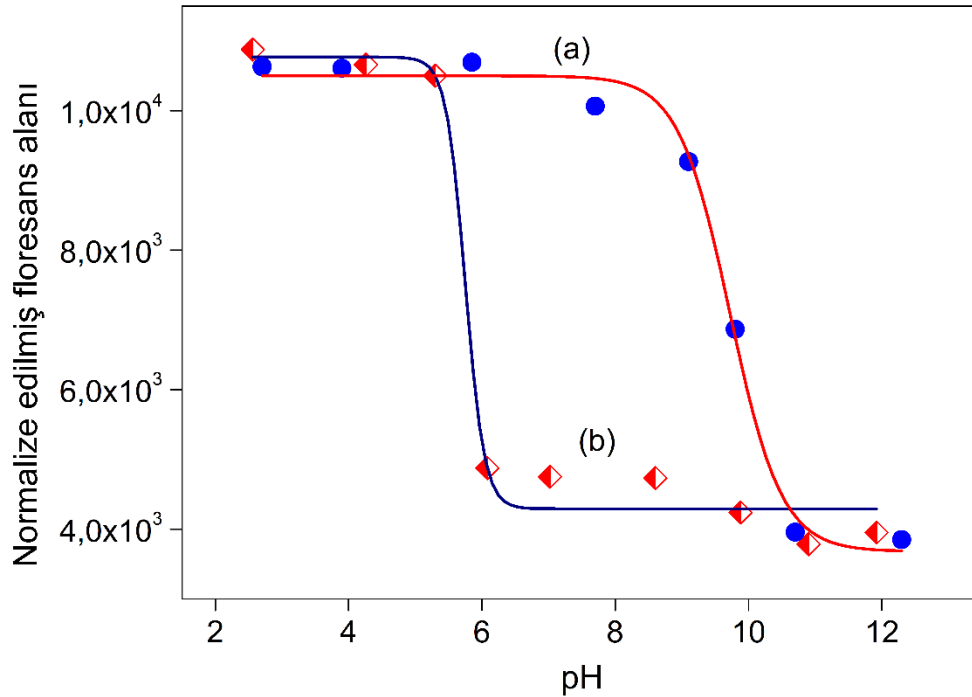
$$pH = pKa + \log \frac{[Baz]}{[Asit]} \quad (3.8)$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Proton_alici]}{[Proton_verici]} \quad (3.9)$$

VAc nin pKa değeri integre edilmiş emisyon şiddetinin 2,5 ile 12 arasındaki pH a karşı grafiğinin çizilmesiyle belirlendi. Floresans şiddetinin pH a bağlı değişimi pKa değerini veren iki numaralı denklemle analiz edilebilir [110]. Bu pKa değeri (3.10) numaralı denklem ile şekil 3.13 deki elde edilen grafiğe göre hesaplanmıştır (pKa=5,76).

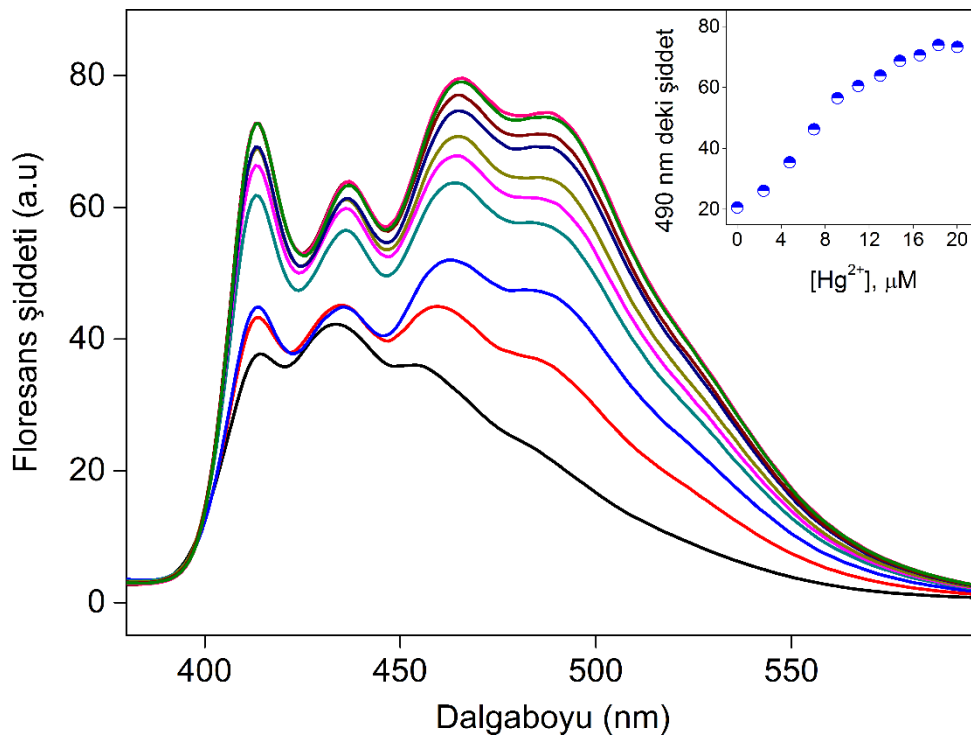
$$pKa = pH + \log \left(\frac{\int F - \int F_{min}}{\int F_{max} - \int F} \right) \quad (3.10)$$

Burada F_{maks} ve F_{min} , pH değerlerinin değişimi sırasında maksimum ve minimum floresans emisyonun değerlerini göstermektedir ve pKa asidik disosiasyon sabitini ifade etmektedir. Her bir pH değerleri için entegre edilen emisyon şiddetlerinin kullanılmasıyla AcI nin pKa değeri belirlendi.



Şekil 3.13 : 10 μM Ac (a) ve VAc (b) nin pH a bağlı floresans cevapları. Emisyonlar 410-600 nm arasında integre edilmiştir.

Piridin kalıntısı tarafından tersiyer amin elektronlarının çekilmesi sonucunda VAc nin pKa değeri Ac nin pKa değerinden ($pK_a=9,9$) daha düşük olmaktadır [111]. Bu şunu göstermektedir ki; yapıdaki azot atomu 5,76 pKa değerine sahip olduğu için nötr pH ta deprotonasyon dengesi etkin bir PET sönümlenmesine izin verir. VAc tek başına 430 nm de maksimum emisyon ve pH 6,0 daki etanol-tampon çözeltisinde düşük bir floresans emisyonu sergilemektedir (Şekil 3.14). VAc nin düşük floresans emisyonu azotun serbest elektron çifti tarafından akrinin emisyonunun PET sönümlenmesinden kaynaklanmaktadır [112]. Hg^{2+} ile VAc nin kompleksleşmesiyle sönümlendirme yolunun engellenmesine bağlı olarak emisyon maksimumu 475 nm ye kırmızıya kaymakta ve floresans emisyonu artmaktadır [113]. Hg^{2+} iyonlarının farklı konsantrasyonları için VAc nin floresans cevabı şekil 3.14 içerisine eklenmiş grafikte görülmektedir ve metal-bağlanma titrasyonu floresans artışının sonucu olarak çözeltide VAc nin Hg^{2+} ile kompleks oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 3.14 : 10 μM VAc nin pH 6,0 da asetat tampon lu (0,1M) etanol-su karışımı içerisinde Hg^{2+} ye karşı floresans cevabı. Spektrumlar 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0, 10, 12, 16 ve 20 μM Hg^{2+} konsantrasyonunu göstermektedir. **İç şekil:** Hg^{2+} iyonunu konsantrasyonuna bağlı olarak 10^{-5} M VAc nin 490 nm deki emisyon şiddetindeki değişimi, $\lambda_{ex}=365$ nm.

3.1.5 Stokiyometri ve kompleks sabitinin bulunması

VAc ve Hg^{2+} iyonları arasındaki koordinasyon kompleksi için muhtemel İki stokiyometri, kabul edilmiştir. VAc, Hg^{2+} ile 1:1 koordinasyon kompleksi oluşturduğunda aşağıdaki eşitlik yazılabilir.



Koordinasyon kompleksinin oluşum denge sabiti K , 4 numaralı denklemde gösterilmektedir.

$$K = \frac{[VAc-Hg^{2+}]}{[VAc][Hg^{2+}]} \quad (3.12)$$

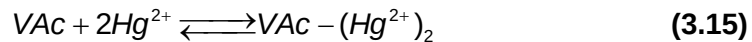
Burada $[VAc]$, $[Hg^{2+}]$ ve $[VAc-Hg^{2+}]$ denge konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Gözlenen floresans şiddetinin artışı $(F-F_0)$ ve Hg^{2+} konsantrasyonu için kullanılan ifadedeki gözlenen floresans şiddeti artışı arasındaki doğrudan ilişki 3.16 numaralı denklemle verilmiştir [114].

$$F - F_0 = \frac{(F_{\infty} - F_0)K[Hg^{2+}]}{(1 + K[Hg^{2+}])} \quad (3.13)$$

Bu eşitlikte F_0 ; ortamda Hg^{2+} bulunmadığı durumdaki VAc nin floresans şiddetini ifade etmekte, F_{∞} ise VAc nin Hg^{2+} iyonları ile tamamen kompleks oluşturduğundaki floresans şiddetini göstermektedir. F , her bir Hg^{2+} iyon konsantrasyonunun test edilmesindeki gözlenen floresansı ifade eder. $(1/(F-F_0))$ karşı $1/[Hg^{2+}]$ karşılıklı-çift eğrilerin (by fitting a double-reciprocal plot) tersinin uygulanmasıyla elde edilen tipik Benesi-Hilderbrand metodu olan karşılıklı-çift eğriler (double-reciprocal plot) şekil 3.15 te gösterilmektedir.

$$\frac{1}{(F-F_0)} = \frac{1}{(F_{\infty}-F_0)K[Hg^{2+}]} + \frac{1}{(F_{\infty}-F_0)} \quad (3.14)$$

VAc ve Hg^{2+} arasındaki 1:2 koordinasyon kompleksi oluştuğunda aşağıdaki eşitlik yazılabilir.



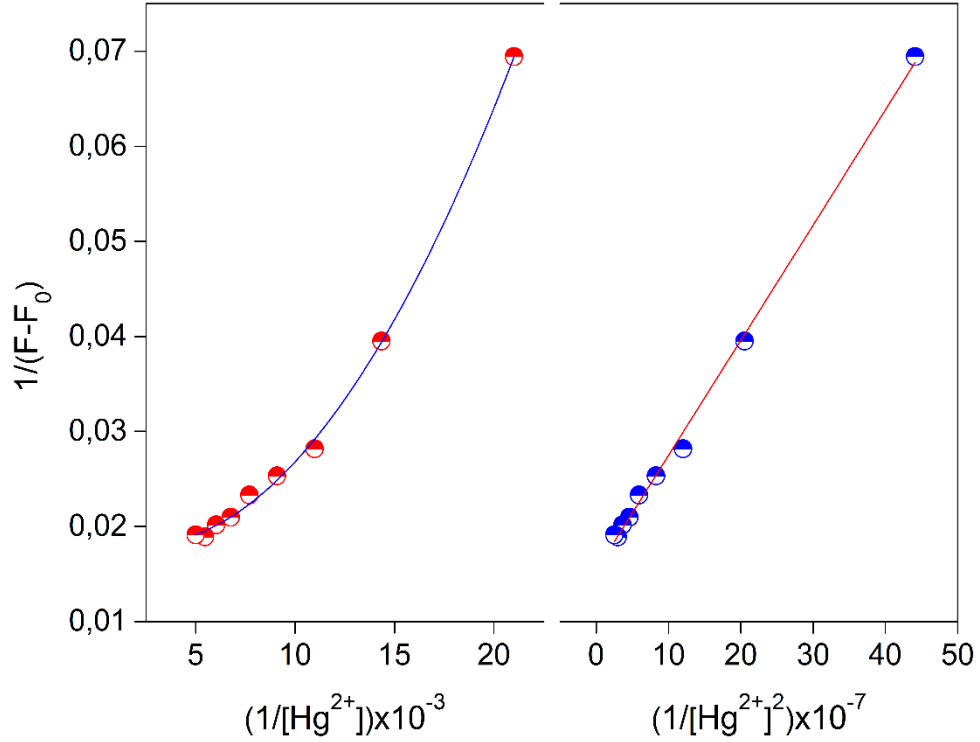
Kompleksin oluşum denge sabiti K , aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir.

$$K = \frac{[VAc-(Hg^{2+})_2]}{[VAc][Hg^{2+}]^2} \quad (3.16)$$

$[Hg^{2+}] \gg [(Hg^{2+})_2 - VAc] \gg [Hg^{2+} - VAc]$ ise aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

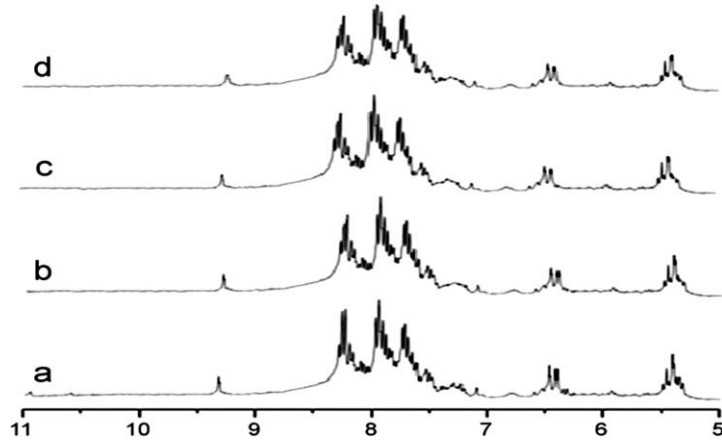
$$\frac{1}{(F - F_0)} = \frac{1}{(F_\infty - F_0)K[Hg^{2+}]^2} + \frac{1}{(F_\infty - F_0)} \quad (3.17)$$

Şekil 3.15 de $(1/(F-F_0))$ karşı $1/[Hg^{2+}]^2$ eğrisi çizildiğinde lineerlik, kompleks stokiyometrisinin 1:2 olduğunu göstermektedir ve denge sabiti $K=1,42 \times 10^8 \text{ M}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.



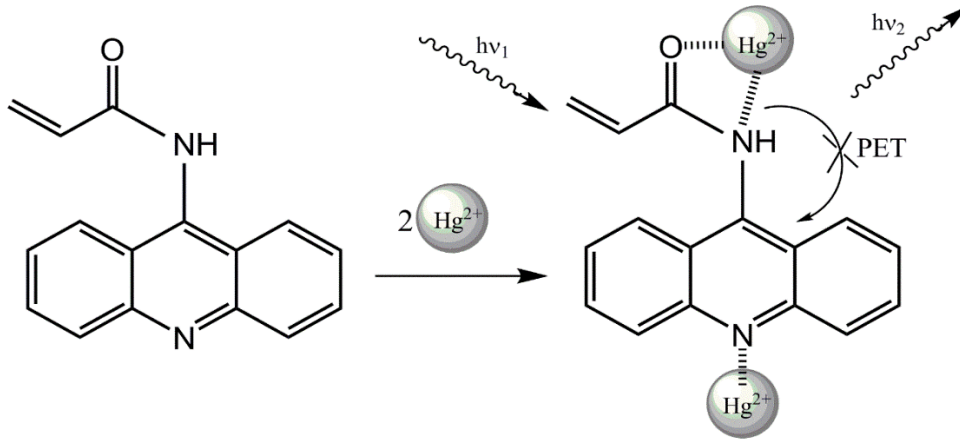
Şekil 3.15 : İki kompleks yapının çift resiprokal eğrileri. Sağdaki düz çizgi $VAc - 2Hg_2^{2+}$ (1:2) kompleksini göstermektedir.

Hg^{2+} ile VAc nin bağlanma şekli, d6-DMSO da 1H NMR titrasyon deneyleriyle araştırılmıştır. Şekil 3.16 da görüldüğü üzere, yaklaşık 9,37 ppm de gösterilen amit proton piki (1H, NH) hafifçe sağa doğru (upfield) kaymakta ve protonlanma olmaksızın NH gruplarına Hg^{2+} nin bağlanmasını ifade eden pikin integrali Hg^{2+} iyonunun eklenmesiyle beraber azalmaktadır. 8,23-7,65 ppm deki VAc nin aromatik gruplarının pikleri (Ar-H, 4 x dd, 8H) hafifçe genişlemektedir. Bunun nedeni, akridin kısımlarının üzerindeki Hg^{2+} nin azotla koordinasyon olduğu izlenimini veren piridin halkasındaki elektron yoğunluğunun düşmesinden kaynaklanmaktadır.



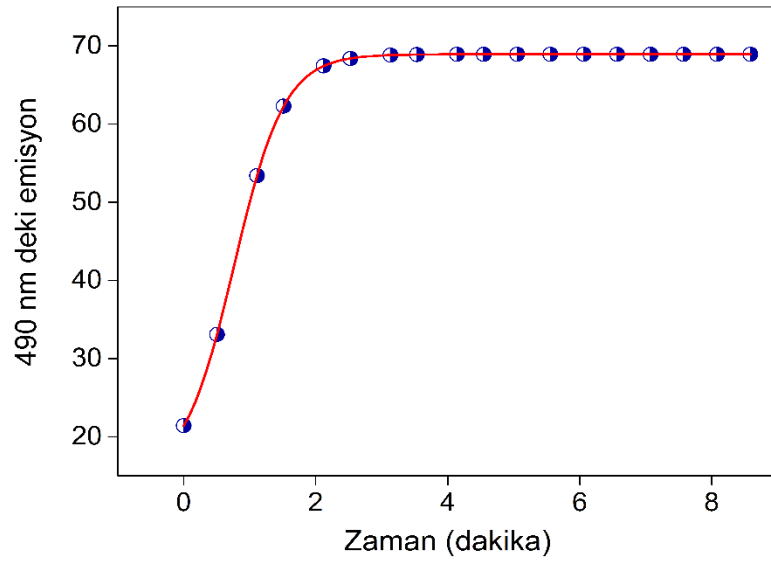
Şekil 3.16 : VAc nin d6-DMSO içerisinde (a), 0,5 (b), 1,0 (c), ve 2,0 (d) ekivalent Hg^{2+} nin ilavesine bağlı ^1H NMR spektrumları.

Kompleksin bağlanma modeli için önerilmiş mekanizma şekil 3.17 de gösterilmektedir. Civa iyonlarından biri, aromatik tersiyer aminin eşlenmemiş elektronuyla koordinasyon olmuştur ve diğerleri amid grubundaki hem azot hem de oksijen atomlarıyla etkileşime girmektedir. VAc nin amid grubundaki azotta eşleşmemiş elektron çiftleri, molekül içi PET prosesiyle akridin grubunun floresansını söndürmek için konumlandırılmıştır. Azot atomuyla koordinasyon bağı yapmış civa iyonları azotun eşleşmemiş elektron çiftlerini çekmesiyle, PET prosesi bloke olur ve VAc nin floresansını artırır. Molekül içi PET prosenin bloke olması VAc nin floresans şiddetini arttırmaktadır [115-118].



Şekil 3.17: VAc nin Hg^{2+} ile önerilen bağlanma modeli.

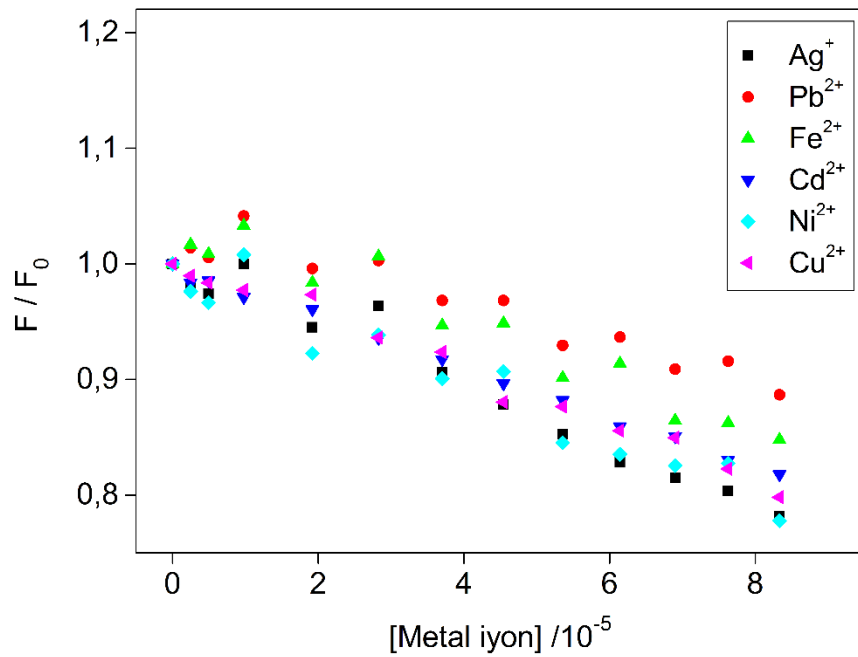
Hg^{2+} ilavesiyle VAc nin zamana bağlı emisyon şiddet (490 nm) eğrisi elde edildi. Şekil 3.18, VAc in 5.0×10^{-5} M Hg^{2+} içeren 1:1 (v/v) oranındaki etanol-su tampon çözeltisiyle etkileştiğinde VAc nin zamana karşı floresans şiddetini göstermektedir. Şekil 3.18 den görüldüğü gibi, Hg^{2+} ilavesiyle 2 dakika içerisinde VAc nin floresans şiddeti maksimuma ulaşmaktadır.



Şekil 3.18 : 10^{-5} M VAc nin pH 6,0 da etanol-sulu tampon çözeltisi içinde (1:1, v/v) $5,0 \times 10^{-5}$ M Hg^{2+} iyonları varlığında zamana bağlı floresans cevabı.

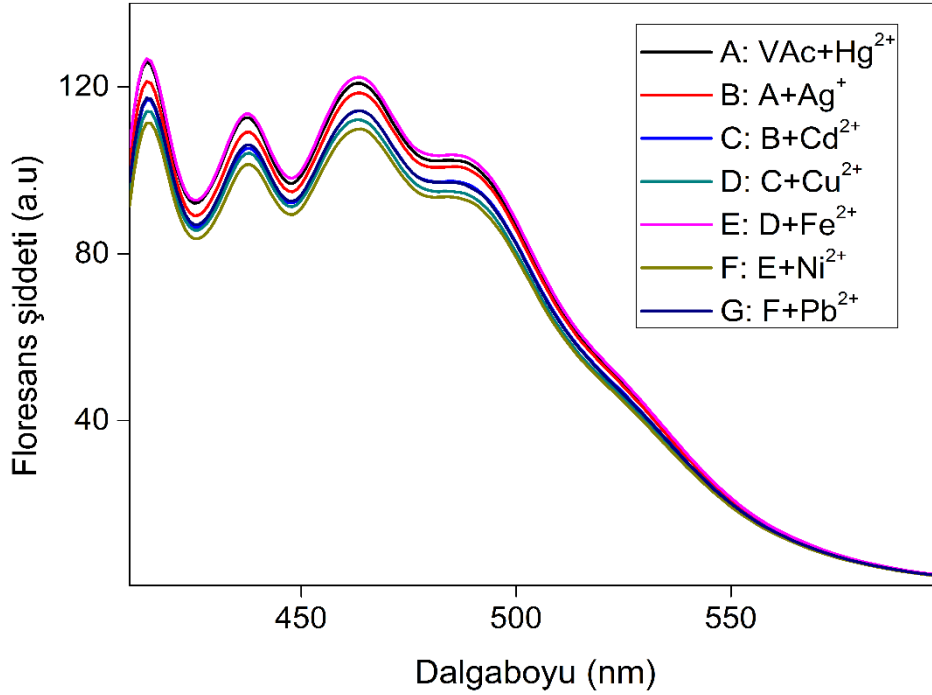
3.1.6 Yabancı metal iyonlarının girişim etkisi

VAc nin floresans emisyonuna birçok geçiş metal iyonlarının etkileri spektrofotometrik titrasyon yapılarak incelenmiştir (Şekil A.1-A.6). Artan metal iyonu katkısı ile gerçekleştirilen titrasyonlarda elde edilen floresans spektrumların emisyon şiddetleri metal konsantrasyonuna göre çizdirilmiştir (Şekil 3.19). Şekil 3.19 dan görüldüğü gibi Hg^{2+} nın bulunmadığı durumda, metal iyonlarının artan miktarının eklenmesiyle VAc floresansının sönümlenmesi gözlenmektedir.



Şekil 3.19 : 10^{-5} M VAc nin pH 6 da etanol-su (1:1) çözeltisi içinde farklı metal iyonları ile spektrofotometrik titrasyonları.

Bununla birlikte Hg^{2+} iyonu durumunda, civa iyonlarının ilavesiyle floresans şiddetinde kayda değer artış olmaktadır. Yabancı metal iyonlarının girişim etkisinin incelenmesi için birbirini takip eden deneyler $2,0 \times 10^{-5}$ M Hg^{2+} iyonu ile birlikte derişimi $5,0 \times 10^{-5}$ M olan Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Ag^+ metal iyonlarının ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 : 10 μM VAc – 2Hg_2^{2+} kompleksinin pH 6,0 da etanol-su (1:1, v/v) tampon çözeltisi içinde farklı geçiş-metal tuzlarının ilavesine bağlı olarak emisyon spektrumları, $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm.

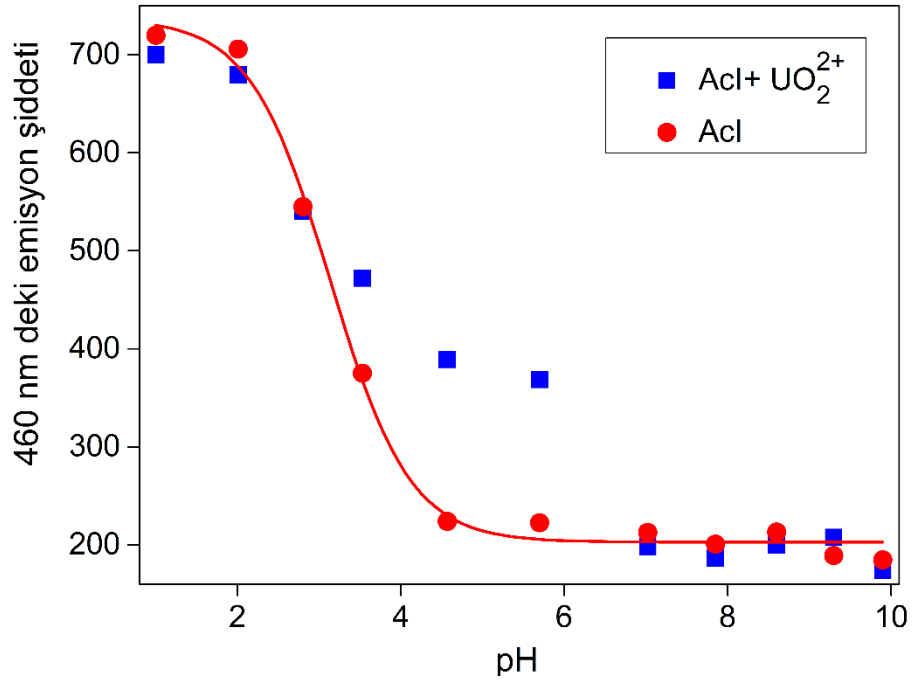
Çözeltide mevcut diğer iyonlara göre VAc nin birincil iyonla göre sergilediği rölâtif cevap olan seçicilik, VAc nin kayda değer bir özelliğidir, bu yüzden seçicilik deneyi sabit bir Hg^{2+} konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. pH 6,0 da tampon civa içeren çözeltisine başka bir interferent (floresansı önleyen) eklenilmesinden önce ve eklenildikten sonra floresans şiddetindeki değişiklikler izlenmiştir.

Şeçicilik çalışmalarının deneysel sonuçları göstermiştir ki; floresans sönümlenmesine sebep olduğu bilinen birçok geçiş metal-katyonları Hg^{2+} analizinde girişim etkisi göstermemiştir. Hg^{2+} nin yanı sıra diğer metal iyonları olmadan yapılan kıyaslamayla floresans şiddetlerinde önemli bir değişiklik saptanmadı. Ayrıca, Metal iyonlarının farklı karışımlarında Hg^{2+} ile gerçekleştirilen titrasyonlarda, belirgin bir girişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, Hg^{2+} için seçiciliğin kayda değer olduğunu ifade etmektedir.

3.2 AcI Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

3.2.1 Sensor performansı üzerine pH in etkisi

AcI ve kompleks yapının floresans özelliğine pH in etkisi 3,0-10,0 aralığında çalışılmıştır ve farklı pH değerlerindeki etanol çözeltisi içerisindeki AcI nin emisyon şiddetindeki değişim elde edildi (Şekil 3.21). Şekil 3.21 den görüldüğü gibi, kompleks oluşumu rölatif olarak 4-7 pH aralığında sabit kalmaktadır. Bununla birlikte 4 den düşük pH değerlerinde AcI ile reaksiyonda UO_2^{2+} ile H^+ iyonlarının rekabet halinde olmasından dolayı yüzde geri kazanım azalmaktadır. Çünkü 4 den yüksek pH değeri amonyum iyonlarına tekabül eden daha bazik pridino azot atomuna dönüştürmek için yeterli olmaktadır. Böylece floresansın 'açık konum' (switch on) durumu proton varlığında meydana gelmektedir. Çünkü pridino azot atomunun elektron çifti ortaklanır. Bu ortaklanma üre azotundan uyarılmış akridin birimine ICT yi engeller ve floresans artışını sağlar [119]. Şekil 3.27 den görüldüğü gibi 7,0 den büyük pH değerlerinde OH^- iyonları ve uranil iyonları arasındaki elektrostatik etkileşiminden dolayı yüzde geri kazanımlar da azalmaktadır.

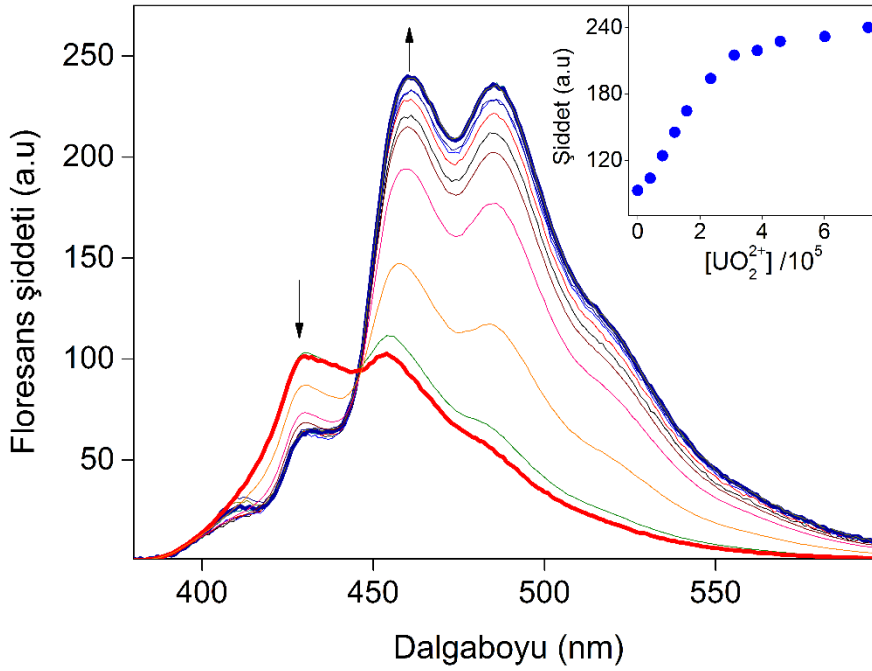


Şekil 3.21 : Oda sıcaklığında 3 ile 10 pH aralığında uranil iyonu varlığında ve yokluğunda (10 µM) AcI nin floresans alanının değişimi.

AcI nin floresans şiddetinin pH a karşı eğrisi şekil 3.29 daki gibi sigmoid profili sergilemektedir. Daha önce verilen denkleme (3.10) göre yapılan analiz AcI nin

asidik disosiasyon sabitini vermektedir [110]. Bu denklemden, $pK_a = 3,12 \pm 0,06$ olarak hesaplandı.

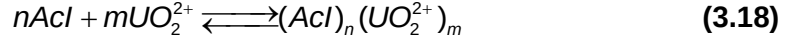
AcI nin tekbaşına floresans spektrumu çözelti içinde 430 nm ve 453 nm de maksimum emisyon sergilemektedir (Şekil 3.22). Çözeltiye uranil iyonlarının ilavesine bağlı olarak 430 nm deki *AcI* nin emisyon şiddeti azalırken 453 nm deki şiddet artar ve 460 nm ye kırmızıya kayar ve aynı zamanda 485 nm de yeni bir maksimum emisyon görülmektedir. Uranil iyonlarının farklı konsantrasyonları için *AcI* nin spektrumlarındaki floresans artışı kompleks oluşmasından dolayı sönümlenmeye sebep olan etkinin bloke olduğunu belirtmektedir (Şekil 3.22, iç şekil). Uranil iyonları olmadan piridino kısmındaki tersiyer amin grubundan üreido kalıntısına hiçbir molekül içi yük transferi olmadığı için *AcI* düşük floresansa sahiptir. Bununla birlikte, tersiyer amin ve üreido kalıntısı ile uranil iyonunun koordinasyonuna bağlı olarak, floresansda kırmızı kaymanın gözükmesiyle birlikte 460 nm de emisyon artışından sorumlu olan ICT faal hale geçer [120].



Şekil 3.22 : pH 4,5 ta etanol-asetat tampon çözeltisindeki (9:1, v/v) UO_2^{2+} iyonlarının ilavesine bağlı olarak 10 μ M *AcI* nin emisyon spektrumları. **İç şekil:** UO_2^{2+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak 460 nm deki emisyon şiddetindeki değişim.

3.2.2 Denge sabiti ve kompleks stokiometrisi

AcI, uranil iyonu ile koordinasyon kompleksi oluşturduğunda, aşağıdaki ifade yazılabilir;



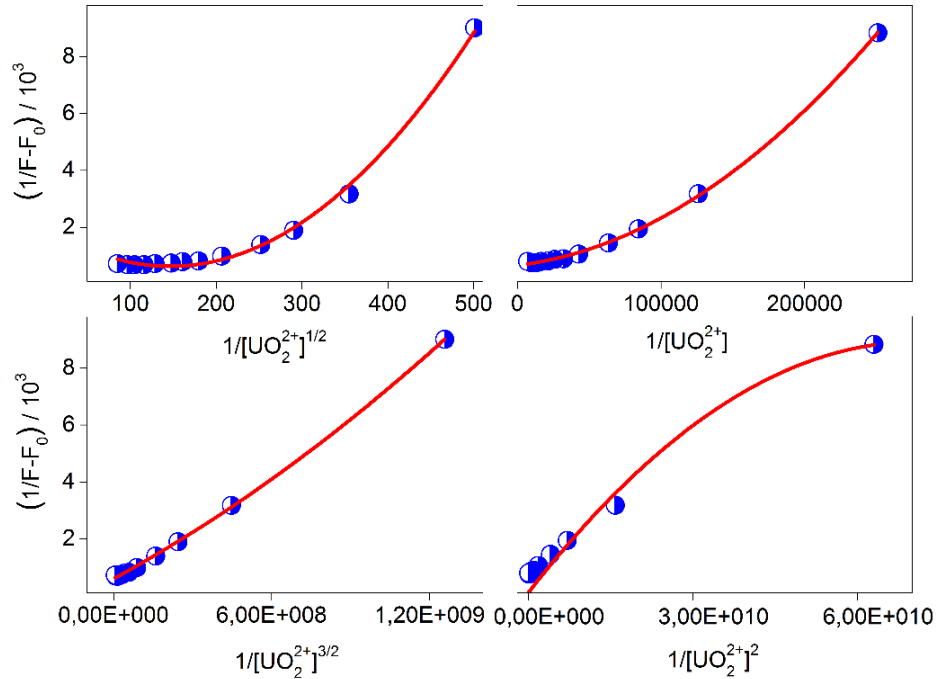
Koordinasyon kompleksinin oluşum sabiti, K aşağıdaki formülle verilmektedir:

$$K = \frac{[AcI_n(UO_2^{2+})_m]}{[AcI]^n [UO_2^{2+}]^m} \quad (3.19)$$

Burada $[AcI]$, $[UO_2^{2+}]$ ve $[AcI_n(UO_2^{2+})_m]$ denge konsantrasyonlarıdır. Gözlenen floresans şiddeti artışı $(F-F_0)$ ve ifadede kullanılan UO_2^{2+} konsantrasyonu arasındaki doğrudan ilişki aşağıdaki formülde gösterilir [114]:

$$F - F_0 = \frac{(F_\infty - F_0)K[UO_2^{2+}]}{(1 + K[UO_2^{2+}])} \quad (3.20)$$

Burada F_0 , UO_2^{2+} iyonlarının bulunmadığı durumda AcI nin floresans şiddetini ifade eder ve F_∞ , burada AcI nin tümü UO_2^{2+} iyonlarıyla kompleks oluşturduğu zamanki floresans şiddetini ifade eder. F , test edilen her bir UO_2^{2+} iyon konsantrasyonundaki gözlenen floresanstır. Karşılıklı dörtlü resiprokal eğrilerin ($1/(F-F_0)$ karşı $1/[UO_2^{2+}]^{m/n}$) fit edilmesiyle elde edilen tipik çift resiprokal grafikleri (Benesi-Hilderbrand yöntemi) şekil 3.23 de görülmektedir.

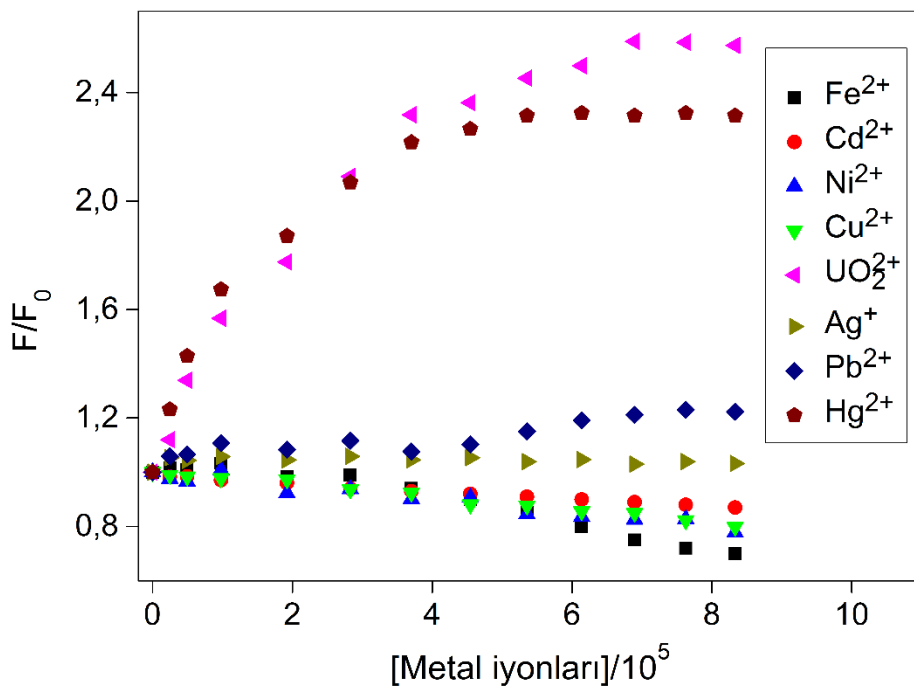


Şekil 3.23 : Kompleks yapılarının dörtlü resiprokal eğrileri. Aşağıda sol alttaki lineer değişim $(AcI)_2(UO_2^{2+})_3$ kompleksini göstermektedir.

m değerini değiştirilerek (m=1, 2, 3, 4) ve n sabit tutarak (n=2), ($1/F-F_0$ karşı $1/[UO_2^{2+}]^{m/n}$) eğrileri çizildiğinde m=3 için lineerlik kompleks stokiyometrisinin 3:2 olduğunu göstermektedir ve denge sabiti $K=7,41 \times 10^6 \text{ M}^{-2/3}$ olarak hesaplanmıştır.

3.2.3 Yabancı metal iyonlarının girişim etkisi

AcI'nin floresans emisyonuna çeşitli geçiş metal iyonlarının girişim etkisi artan metal iyonu ilavesine bağlı olarak incelenmiştir ve floresans spektrumlar pH 4,5'deki etanol-asetat tampon çözeltisi içerisinde kaydedilmiştir. Farklı metal iyonlarına AcI'nin floresans cevabı Şekil 3.24'de gösterilmiştir.

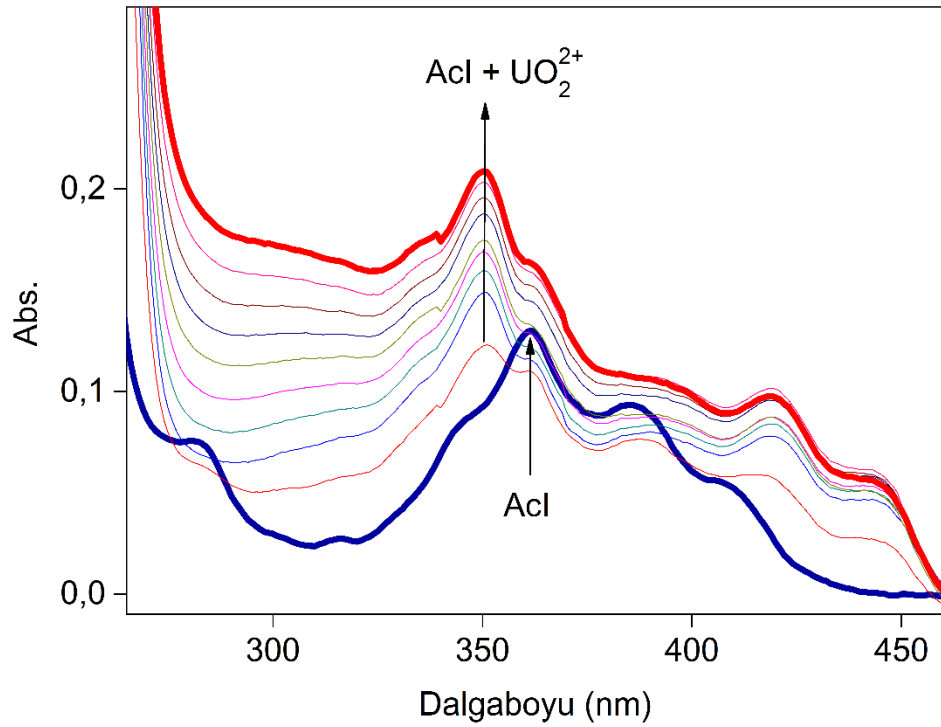


Şekil 3.24 : pH 4,5'te etanol-asetat (9:1, v/v) tampon çözeltisindeki AcI'nin floresans spektrumlarına metal iyonlarının etkisi, $[AcI]=1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Şekil 3.24'de görüldüğü gibi Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , ve Pb^{2+} ilavesiyle AcI'nin floresans emisyonu sönümlenmektedir. Genellikle bazı açık-kabuk geçiş ve sonraki geçiş katyonları genelde floroforların floresansını sönümlendirirler bu sönümlendirme floroforlar ve bu metal katyonlar arasındaki elektron ya da enerji transferi yoluyla gerçekleşir, sonuç olarak floresansda azalma olur [121], oysaki UO_2^{2+} ve Hg^{2+} ilave edildiğinde AcI'nin floresansının artış gözlenmiştir. AcI'nin floresansının artışının sebebi bu katyonlara bağlandığı zaman ICT prosesinin bloke olmasından kaynaklanabilir [4].

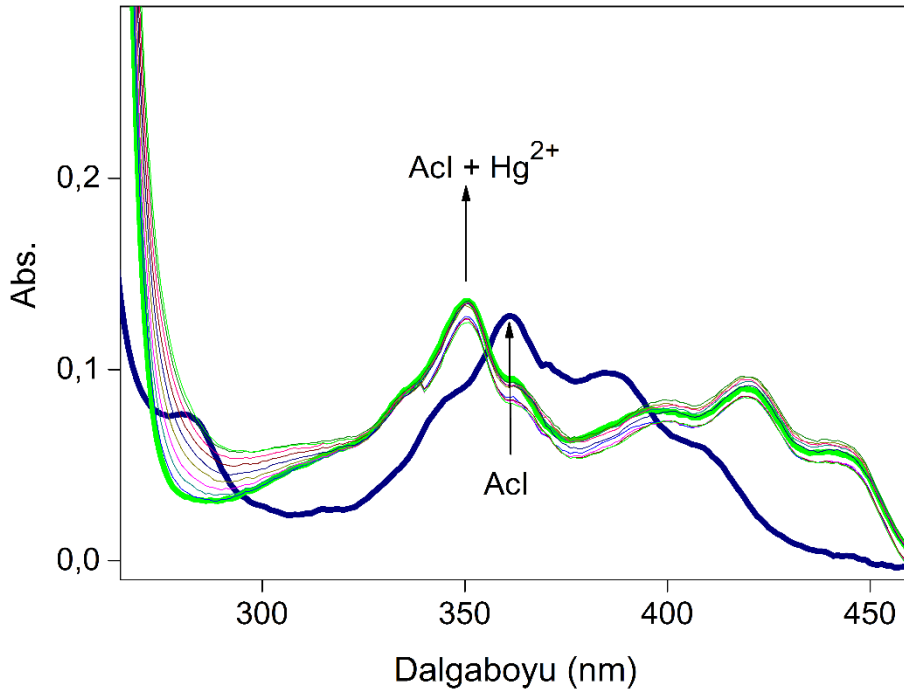
3.2.4 Kompleksleşmenin UV-vis çalışması

Uranil iyonları için algılayıcı bir malzeme olarak *AcI* nin absorpsiyon özelliklerini araştırmak amacıyla test edilen birçok metal iyonları arasındaki ön denemelerde, *AcI* çözeltisine uygun miktarlarda uranil iyonun ilavesinin UV-vis spektrumlarında bir değişikliğe sebep olduğu bulunmuştur ve hipsokromik kayma gözlenmiştir (Şekil 3.25). Maksimum dalgaboyu 360 nm den 350 nm ye kaymış ve uranil iyonları ilavesine bağlı olarak absorbansın şiddeti artmakta ve aynı zamanda 420 ve 445 nm de maksimum olan yeni pikler görülmüştür. Bu *AcI* nin uranil iyonuna bağlandığında elektron geçişinin enerji seviyesinde genişlemeye neden olan akridin halkasındaki π -elektron konjugasyonundaki azalmadan dolayıdır [105].



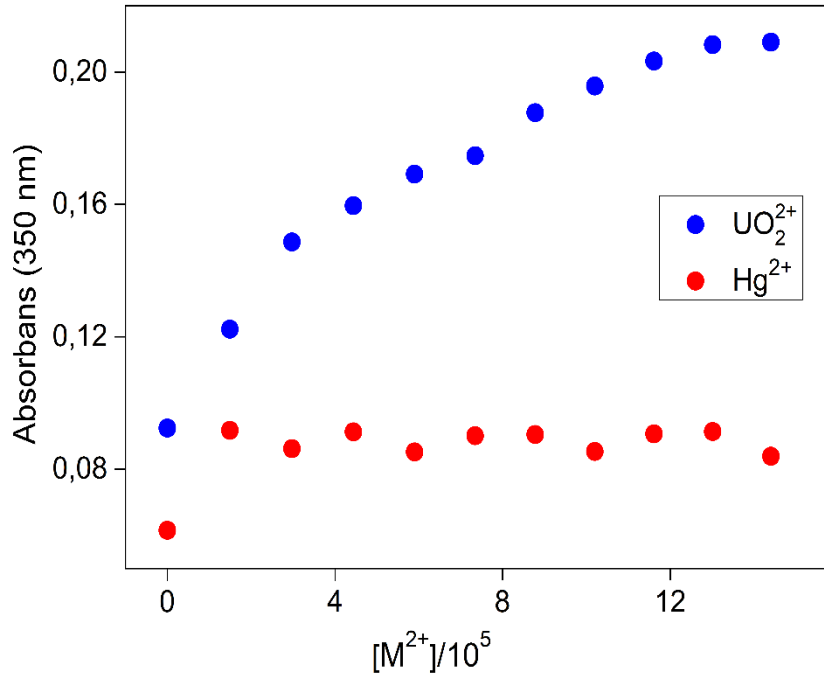
Şekil 3.25 : 10 μ M *AcI* nin UO_2^{2+} iyonlarının ilavesine bağlı olarak etanol-asetat tampon içerisinde ölçülmüş UV-vis absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.

Hg^{2+} varlığında *AcI* nin majör π - π^* elektronik geçişlerinde mavi ye kayma gözlenmesine rağmen, 350 nm de *AcI* nin optik yoğunluğunda artış gözlenmemektedir (Şekil 3.26).



Şekil 3.26 : 10 μM AcI nin Hg^{2+} iyonlarının ilavesine bağlı olarak etanol-asetat tampon içerisinde ölçülmüş UV-vis absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.

Hg^{2+} iyonları ilave edildiği durumla uranil iyonlarının ilave edildiği duruma bağlı olarak AcI nin UV absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında, uranil iyonu varlığında belirgin bir artış olduğu görülmektedir (Şekil 3.27).

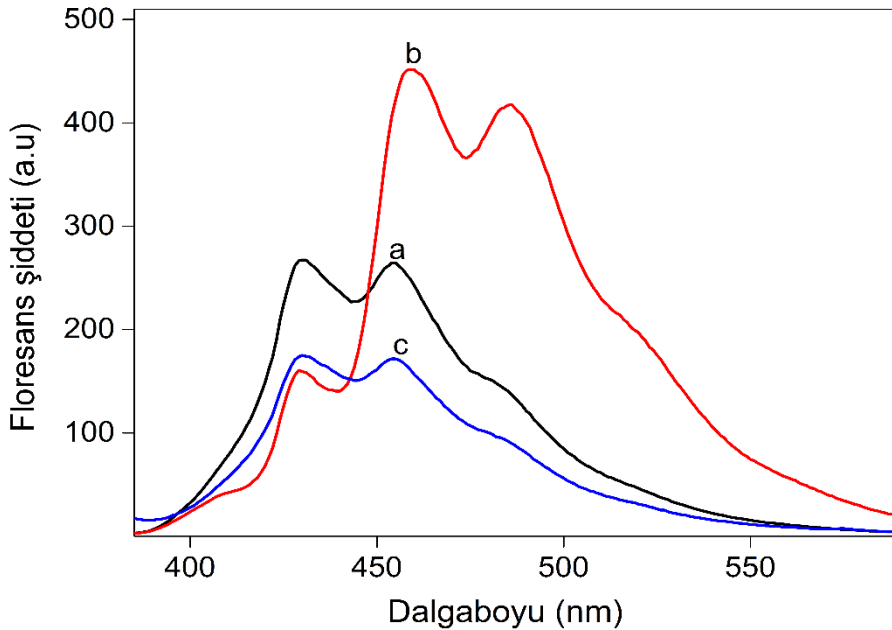


Şekil 3.27 : UO_2^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak 20 μM AcI nin absorpsiyon değişimi.

3.2.5 $Ac//UO_2^{2+}$ etkileşiminin tersinirliği

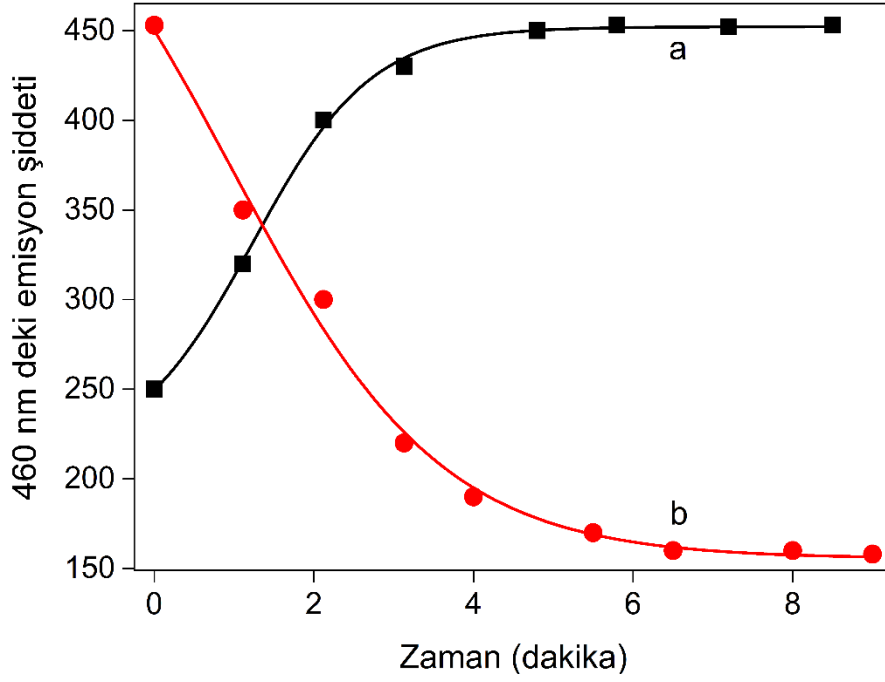
Ortamdaki analit konsantrasyonundaki dinamik değişikliği tersinir kemosensör görüntüleyebildiği için, kemosensörün tersinirliği bazı biyolojik uygulamalar açısından önem arz etmektedir. Kompleks oluşumunun tersinirliği göstermek için $10 \mu M$ AcI ve $50 \mu M$ UO_2^{2+} içeren çözeltiye uranil iyonu için kuvvetli bir ilgiye sahip sodyum ditiyonit eklenmiştir [122].

Kompleks oluşumunun tersinirliği sodyum ditiyonit titrasyonu ile açığa çıkartılmaya çalışıldı (Şekil 3.28). Şekil 3.28 den görüldüğü gibi uranil iyonu ilave edildikten sonra $Ac-ICPTS$ nin emisyon şiddeti artmakta ve pik maksimumu kırmızıya kaymaktadır. Bu çözelti karışımına SDT katılarak yapılan titrasyonda pik şiddeti azalmakta ve başlangıç değerinden daha düşük seviyelere gerilemektedir. Başlangıç değerinden daha düşük değer elde edilememesinin sebebi; SDT kattıkça çözeltinin opaklaşmasıdır.



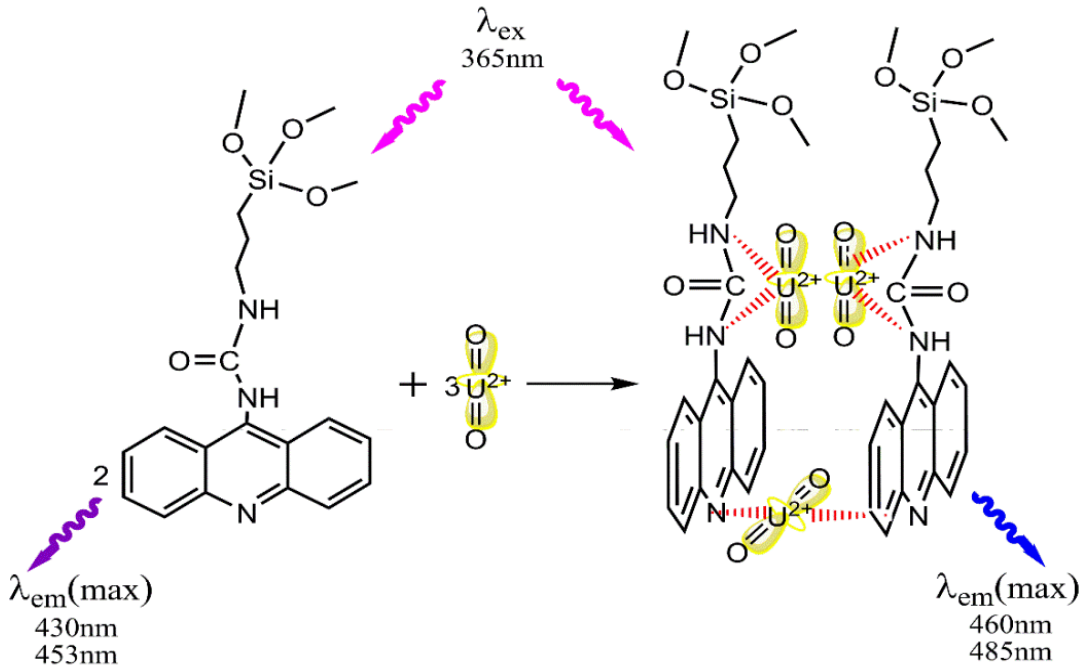
Şekil 3.28 : Etanol-asetat (9:1, v/v) tampon çözeltisi içerisinde pH 4,5 ta $10 \mu M$ AcI nin floresans şiddeti (a) ve $50 \mu M$ UO_2^{2+} iyonları varlığında (b) ve $50 mM$ sodyum ditiyonit ilavesine bağlı olarak (c).

Cevap verme süresi, AcI i ilk önce $5,0 \times 10^{-5} mol/L$ uranil konsantrasyonuna ve sonra $5,0 \times 10^{-2} mol/L$ sodyumditiyonit konsantrasyona maruz bırakıldığında elde edildi. AcI nin floresans şiddetindeki maksimum artış uranil iyonlarının etkileşimine bağlı olarak hemen hemen 2 dakika içerisinde gözlemlenmiştir (Şekil 3.29). Şekil 3.29 da görüldüğü gibi, oluşan kompleks ditiyonit varlığında hemen hemen dört dakika içerisinde bozunmuştur.



Şekil 3.29 : pH 4,5 ta etanol-asetat (9:1, v/v) tampon çözeltisindeki UO_2^{2+} iyonu (a) ve sodyum ditiyonit (b) ilavesine bağlı olarak *AcI* nin zamana karşı cevap eğrileri.

Floresans titrasyonu üç uranil iyonun iki *AcI* molekülüne bağlanmasını ortaya çıkarmıştır (Şekil 3.30). Şekil 3.30 da gösterildiği gibi $(AcI)_2(UO_2^{2+})_3$ kompleks moleküler modeli, uranil iyonlarına bağlanmada, *AcI* nin üretilen ve tersiyer amin kalıntılarına iştirak edebildiğini göstermektedir.

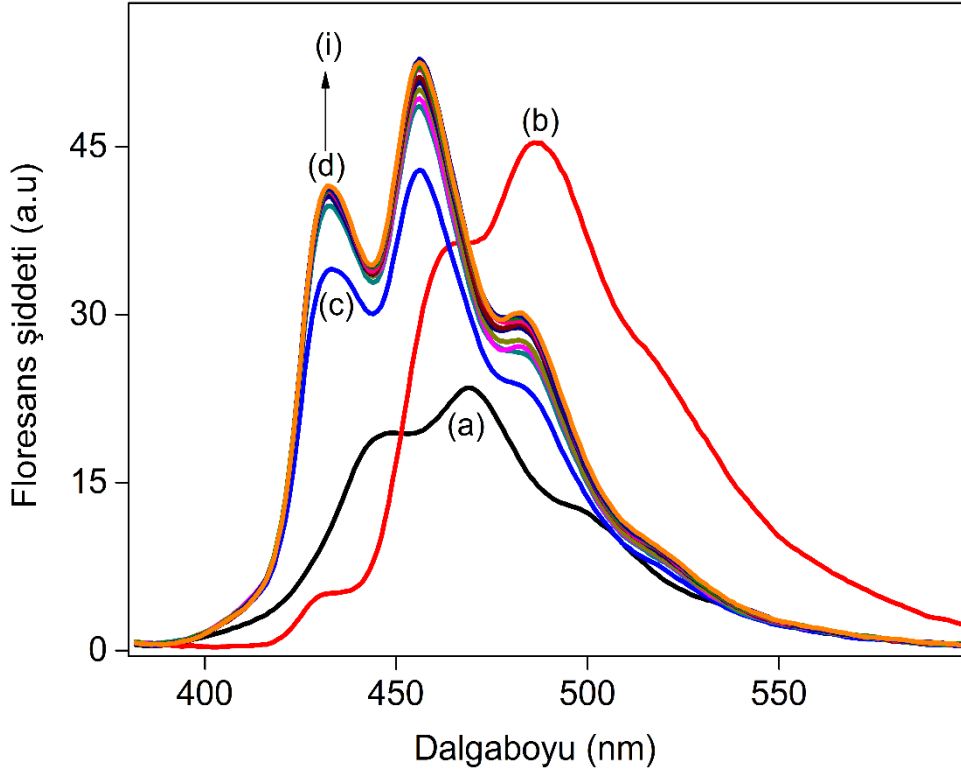


Şekil 3.30 : *AcI* nin uranil iyonu ile önerilen bağlanma modeli.

3.3 Sol-jel Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

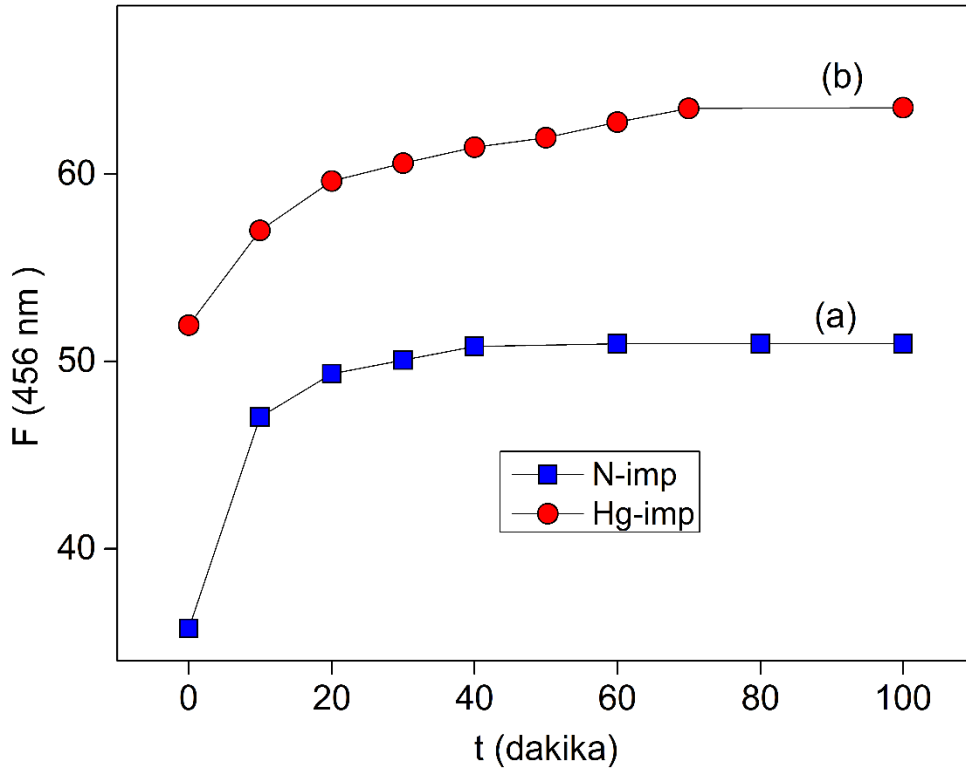
3.3.1 FFS floresansı ile jelleşme süresinin açığa çıkarılması

Cihazın bölmesi içine yerleştirilen pre-jel çözeltisinde Hg^{2+} iyonu varlığı ve yokluğu durumunda FFS'nin zamana bağlı olarak floresans emisyon spektrumları izlenildi (Şekil 3.31).



Şekil 3.31 : Hg^{2+} iyonu yokluğunda (a) ve varlığında (b), TEA ilavesi sonrasında (c) ve (d) → (i) zamanına bağlı olarak jelleşme öncesi çözeltinin jelleşmesi sırasındaki FFS'nin floresans spektrumları, $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm.

Şekil 3.31 den görüldüğü üzere, Hg^{2+} iyonun bulunmadığı durumda FFS 456 nm'de maksimum şiddet sergilemiştir ve emisyon maksimumu Hg^{2+} ilavesine bağlı olarak kırmızı bölgeye kaymıştır. Sol-jel reaksiyonunu katalizlemek için çözeltiye TEA ilave edildiğinde spektrum maksimumu mavi alana kaymakta ve reaksiyon süresinin ilerlemesiyle FFS'nin floresans emisyon şiddeti artmakta ve sonuç olarak maksimuma ulaşmaktadır. Emisyon şiddetindeki artışın sebebi sol-jel yapısındaki FFS molekülünün hareketsizliğinden ve FFS prekürsörünün relaksasyon süresindeki azalmadan kaynaklanmaktadır. Aynı deney, N-imp'in jelleşmesi için tekrar edilmiştir ve FFS'nin maksimum emisyon şiddetinin zamana karşı grafiği çizilmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3.32 : N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel matrisi içerisindeki *FFS* nin zamana bağlı olarak emisyon şiddeti değişimi, $\lambda_{ex}=365$ nm.

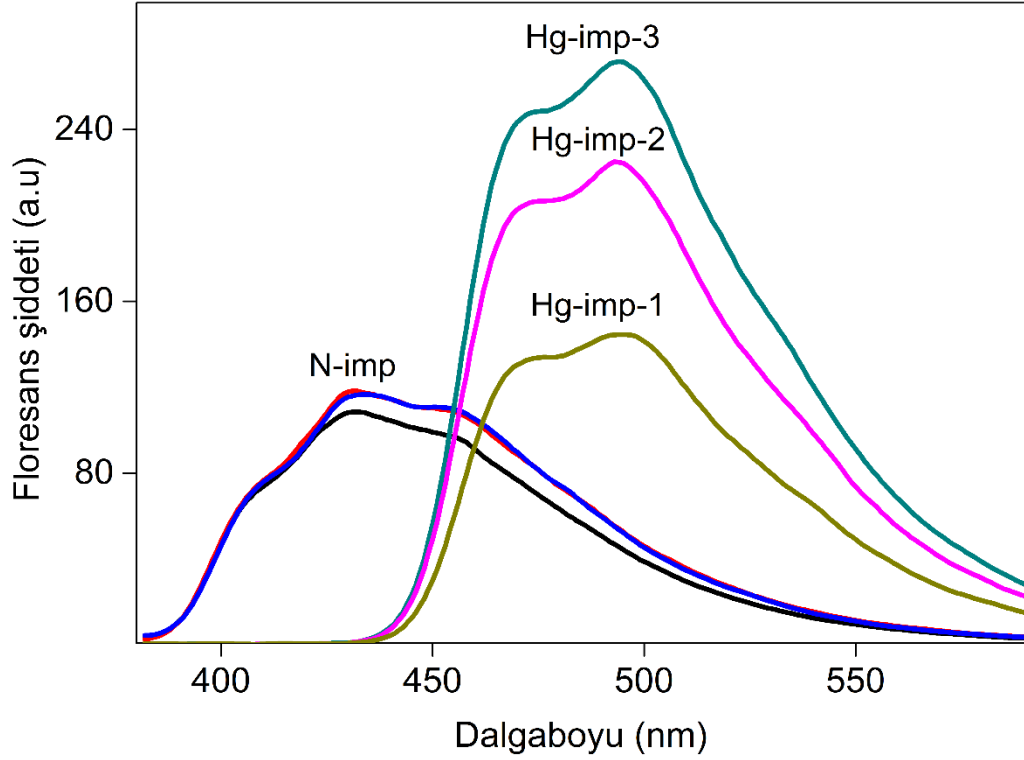
Hg²⁺ iyonunun yokluğunda hibrit jel ağı oluşumu yaklaşık 40 dakika içinde tamamlanmaktadır ancak Hg²⁺ varlığında sol-jel için jelleşme süresi yaklaşık 70 dakika olmaktadır. İmprint jel ağı oluşumunun uzun sürmesinin nedeni sol-jel prosesinin başlaması esnasında *FFS* ile Hg²⁺ etkileşimini bazik kataliz etkisini engellemesinden dolayıdır.

3.3.2 Sol-jel filmlerin floresans sinyalleri

Sol-jel yöntemi floresans sol-jel filmi hazırlamak için kullanıldı. Bu proses, TMOS ve *FFS* nin hidrolizini ve polikondenzasyonunu gerektirmektedir. Oluşturulan Si-OH grupları, cam tabaka için iyi bir ilgiye sahiptir ve floresans film, cam malzeme üzerine spin kaplama tekniğinin kullanılmasıyla üretilmiştir. Hem N-imp hem de Hg-imp saydam filmlerin kalınlıkları profilometri kullanılarak ölçülmüştür ve sırasıyla 0,7 μ m ve 0,8 μ m olarak bulunmuştur.

Şekil 3.33, kalınlığa bağlı olarak sol-jel filmlerin içerisindeki hareketsiz (immobilize) olan *FFS* nin floresans spektrumlarını göstermektedir. Şekil 3.33 den görüldüğü üzere, Hg-imp film içerisindeki *FFS* nin floresans şiddeti, film kalınlığı arttıkça arttarken, N-imp filmin floresans şiddeti film kalınlığından bağımsızdır. Hg-imp filmindeki *FFS* nin emisyonundaki artışı şelat artırıcı etkiye sebep olan *FFS* ile Hg²⁺

koordinasyonundan dolayıdır [49]. Hg^{2+} nin sol-jel filmden uzaklaştırılmasından sonra, *FFS* nin floresans maksimumu sol-jel filmden Hg^{2+} iyonunu uzaklaştırılmasını gösteren mavi bölgeye kaymıştır.

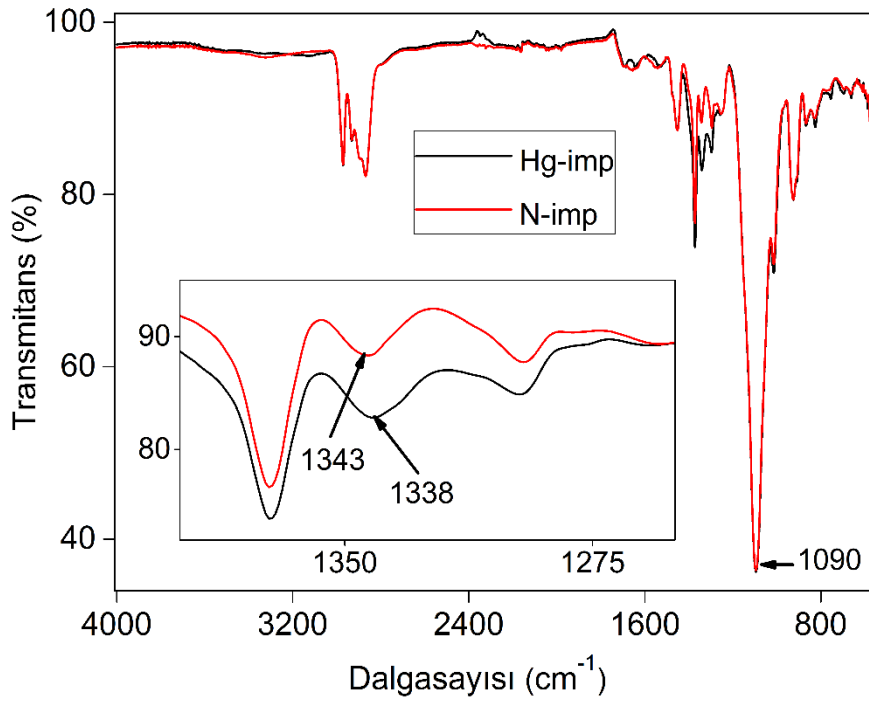


Şekil 3.33 : N-imp ve Hg-imp sol-jel filmleri içerisindeki *FFS* nin farklı miktarına göre floresans spektrumları.

3.3.3 Sol-jel malzemelerin fiziksel ve morfolojiksel özellikleri

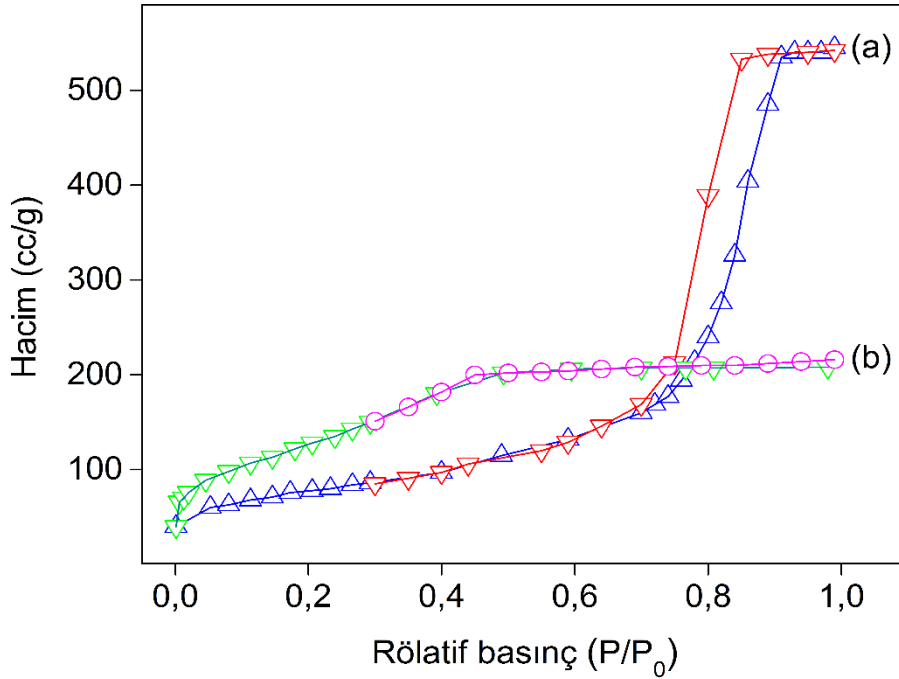
Hg^{2+} imprint ve N-imprint sol-jel malzemeler FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Sol-jellerin oluşumu ile ilgili en belirgin IR absorpsiyon bantları şekil 3.34 de gösterilmektedir.

Her iki örnekte gözlenen 1090 cm^{-1} bandı Si-O gerilmesini [107] gösterirken 925 cm^{-1} deki band ise metil C-H gerilmesini atfedilebilir. N-imp sol-jel malzeme içindeki *FFS* nin akridin kalıntısının C-N titreşim frekansı ile karşılaştırıldığında, Hg^{2+} imprint için C-N pikinin FTIR titreşim frekansları sol-jel matriksteki Hg^{2+} iyonu ile *FFS* kompleks oluşturduğundan dolayı 1343 cm^{-1} den 1338 cm^{-1} e çok az kayma gerçekleşmektedir.



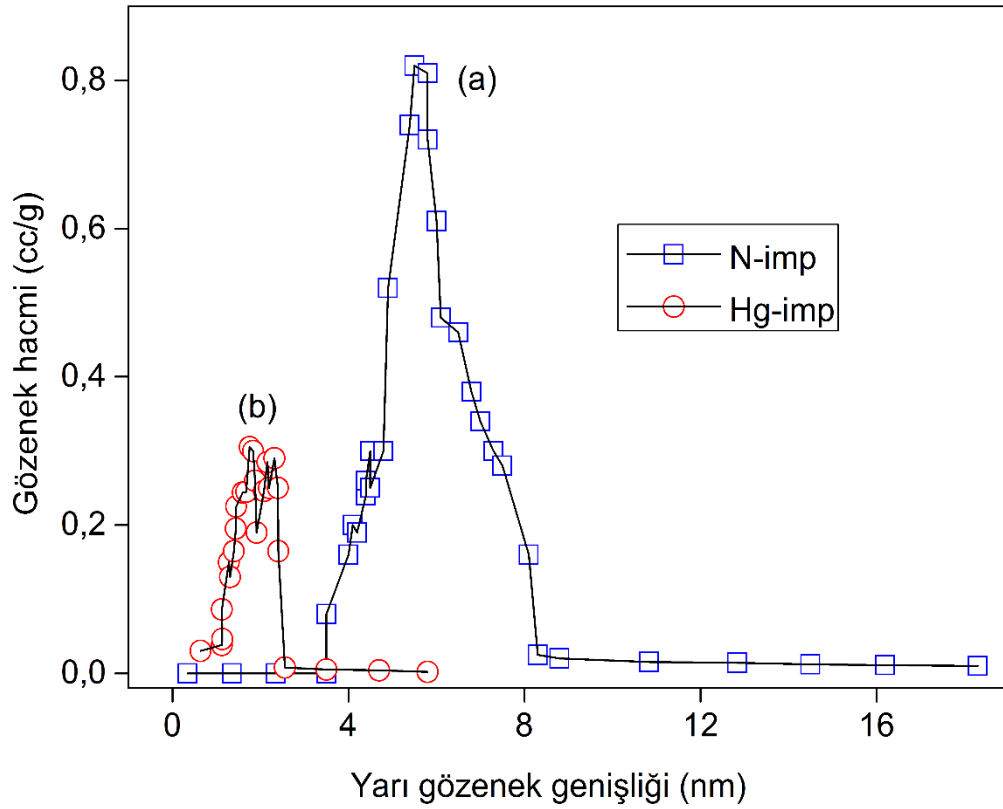
Şekil 3.34 : N-imp ve Hg-imp sol-jel malzemelerinin FTIR spektroskopisi.

Sol-jel malzemelerin gözenek boyutu dağılımı, gözenek hacmi ve BET izotermi N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri ile belirlendi (Şekil B.1-B.2). N-imp ve Hg-imp sol-jel malzemelerin gözenekleri N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi tarafından açığa çıkarılmıştır.



Şekil 3.35 : N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Hg-imp ve N-imp in Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları sırasıyla 482 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ve 282 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ değerlerini sağlayan, azot (N_2) adsorpsiyonu tarafından tespit edilmiştir (Şekil 3.35). Hg-imp ve N-imp örneklerinin Baret-Joyner-Halenda (BJH) uygulanarak elde edilen gözenek boyutu dağılımları sırasıyla 2,67 ve 12,3 nm gözenek çapı değerlerini vermiştir. Hg-imp ve N-imp in gözenek hacimleri sırasıyla 0,322 ve 0,836 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 3.36).



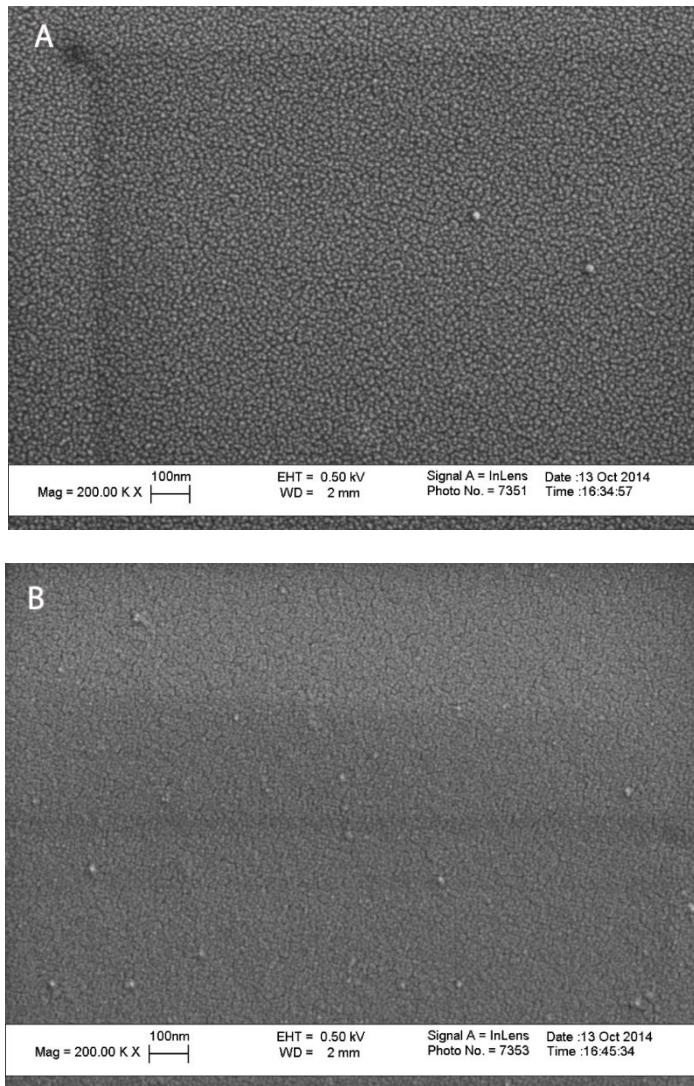
Şekil 3.36 : N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel malzemelerin gözenek boyutu dağılımları.

Tablo 3.1 de sonuçlar göstermiştir ki; Hg^{2+} iyonu imprint yapılması daha büyük gözenek çapı anlamına gelen büyük gözenek hacimli N-imp matriks ile kıyaslandığında geniş yüzey alanı ve küçük gözenekler oluşturmaktadır. Büyük gözenek boyutu iki sebepten dolayı oluşabilir. Birincisi ikili solventin misel organizasyonunu etkileyebilir, çünkü *FFS* prekürsörü propanolde çözüldü ve sol karışımı içine ilave edildi [41]. Burada propanolün *FFS* yapısının hidrofobik alanına girebildiğini düşündüğümüzde, bu da genişletilmiş gözenek hacmiyle sonuçlanan genleşmiş sürfaktan hidrofobik hacmine yol açar. İkincisi kompleksin, *FFS* ile Hg^{2+} nin iştirak etmesi gözenek hacmini etkileyen birçok yapısal kusurları azaltır [123].

Tablo 3.1 : Sol-jel malzemelerin fizikokimyasal özellikleri.

Örnekler	N-imp	Hg-imp
Yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	281	482
Gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	0,836	0,322
Gözenek boyutu (nm)	12,3	2,67

N-imp ve Hg-imp sol-jel filmlerin SEM görüntüleri Şekil 3.37 de gösterilmektedir. SEM görüntüleri, analitlerin yakalanması ve adsorbe olması için yüzey alanı oluşturan nanometrik ölçekte yüzey pürüzlülüğünü açığa çıkarmaktadır.

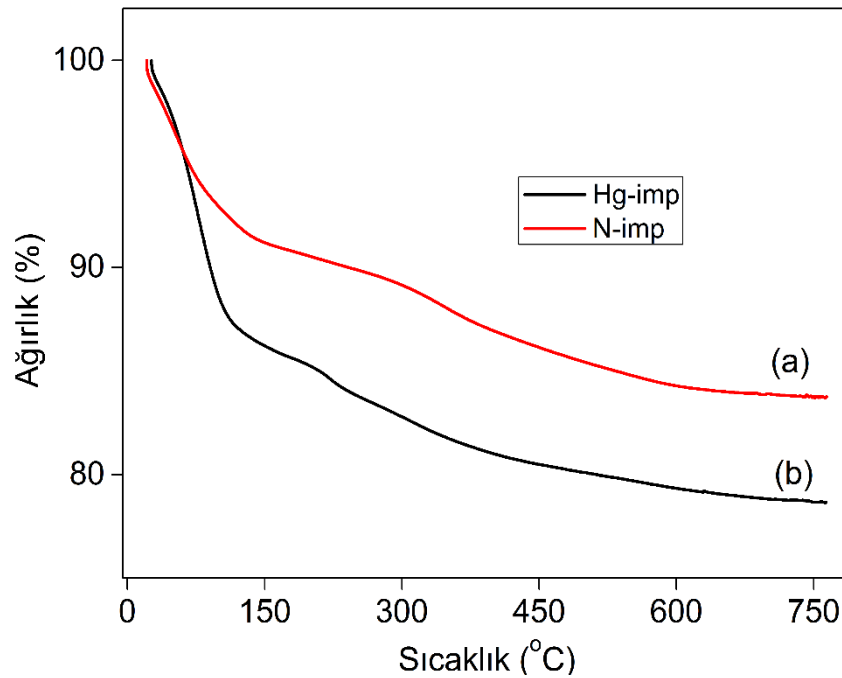


Şekil 3.37 : N-imp (A) ve Hg-imp (B) sol-jel filmlerin SEM görüntüleri.

Sol-jel matriks içinde boşluk (kavite) oluşmasını sağlayan civa iyonunun şablon olma gerçeğinden dolayı moleküler imprint etme bütün bir gözenek üzerinde önemli

bir etkiye sahiptir. Sensör filmlerin içerisindeki analitlerin hızlı kütle transferini sağlamasından dolayı yüksek porozite derecesi avantajdır. Sol-jel malzeme içerisinde *FFS* nın rastgele dağılmasıyla N-imp içerisinde kümelenmiş partiküller arasındaki boşluklardan dolayı nispeten büyük gözenekler oluşur. Şekil 3.37 de gösterilen Hg-imp SEM görüntüsü düzenli bir morfolojiyi ve dar bir partikül boyutu dağılımını göstermektedir. Kurutulmuş monolitik malzemelerin morfolojileri SEM ile incelendiğinde sol-jel partiküllerinin oldukça birbiri içersine geçmiş ağ yapısından oluştuğunu gösterir [124]. Porozite ölçümleri ile korelasyonu oluşturulmuş böyle bir morfoloji civa imprint sol-jellerin mikro gözenekli (microporous) olduğunu, (N-imp) sol-jellerin de mezo-gözenekli (mesoporous) olduğunu göstermektedir.

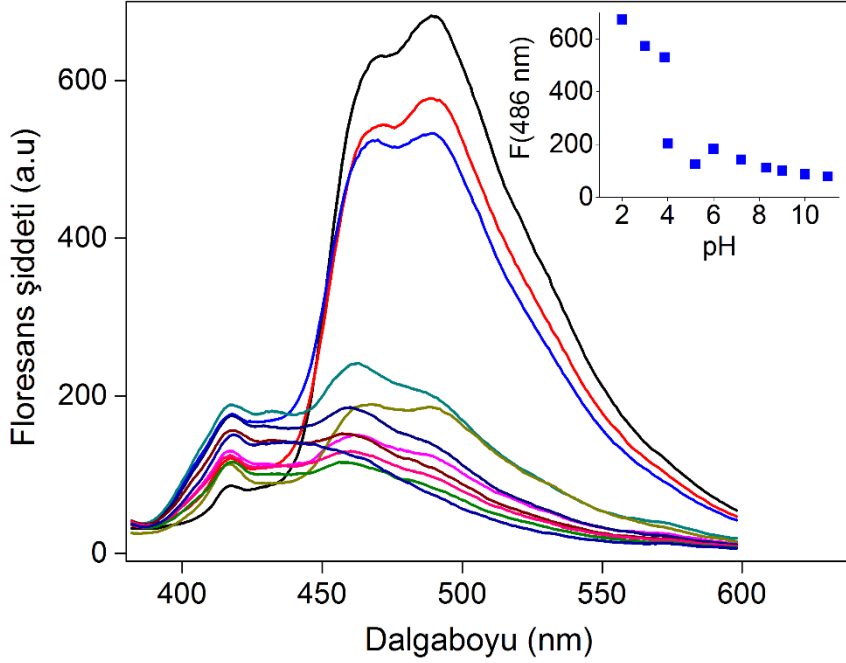
Şekil 3.38, N-imp ve Hg-imp sol-jel malzemelerin termal stabilitesini belirlemede kullanılan TGA eğrilerini göstermektedir. Termogravimetrik ağırlık kaybı eğrilerinden iki ana degradasyon adımları gözlemlendi. 100 °C nin üzerindeki Hg-imp için %13 N-imp için %7 olan ağırlık kaybının birinci basamağı fiziksel absorbe edilen su ve solvent kalıntısının desorpsiyonundan kaynaklanır. 100-340 °C aralığındaki Hg-imp için %23 N-imp için %17 olan ikinci ağırlık kaybı sol-jel ağından organik kalıntının bozunmasına atfedilebilir. Bu aynı zamanda hidroksil gruplarının ve yüzey bölgelerindeki iç küre ve/veya dış küre komplekslerinin salınmasıyla açıklanabilir [125]. Son kısımda, 600 °C ötesindeki az bir ağırlık kaybı aşırı dallanmış polimer dekompozisyonundan ve silika yapısındaki silanol gruplarının katılma kondenzasyon reaksiyonlarıyla ilişkili olabilir.



Şekil 3.38 : N-imp (a) ve Hg-imp (b) sol-jel malzemelerin TGA eğrileri.

3.3.4 Sol-jel filmin pH a bağılı floresansı

Farklı pH değerlerinde sol-jel matrisi içinde *FFS* nin floresans spektrumları değişimi Şekil 3.39 da gösterilmektedir.

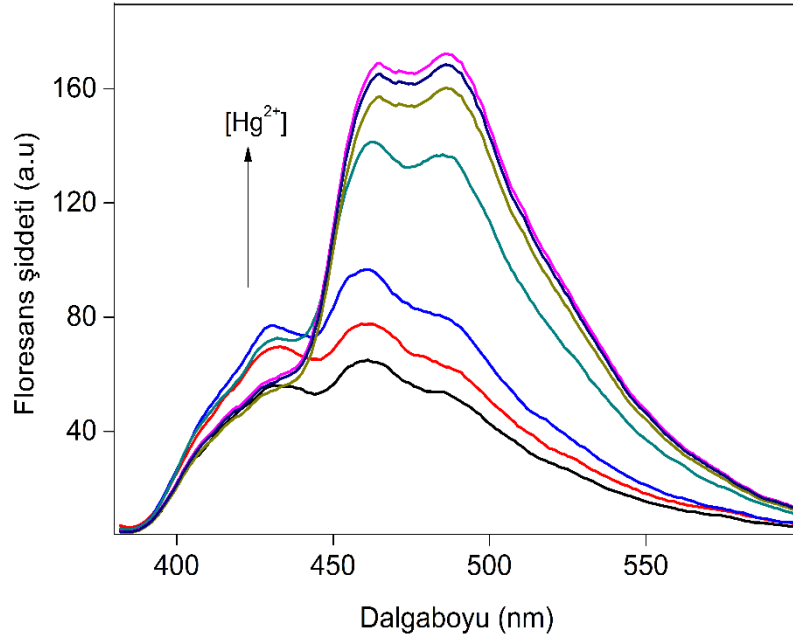


Şekil 3.39 : Çözeltinin pH değişimine bağlı olarak sol-jel matrisindeki *FFS* nin floresans spektrumları. **İç şekil:** pH a karşı *FFS* nin emisyon şiddetindeki değişim.

Sol-jel matrisine kovalent olarak bağlanan *FFS* nin emisyon şiddeti artmaktadır ve çözeltinin pH ının 4,0 den 2 ye doğru değişimiyle çözeltinin asidik karakterinin artmasına bağlı olarak emisyon maksimumu 490 nm kırmızıya kaymaktadır. Bu durum fotoindükleyici elektron transferi sönmülendirme prosesini engelleyen *FFS* reseptörünün protonlanmasından dolayı oluşmaktadır. Bu sol-jel filmin floresans özellikleri daha önce yaptığımız çalışmamızda [50] rapor edilen *FFS* ninkine benzer şekildedir. Bu da mezo- gözenekli silika üzerinde *FFS* nin dallandırılmasından sonra pH algılama karakteristiğinin tamamen korunduğu anlamına gelmektedir.

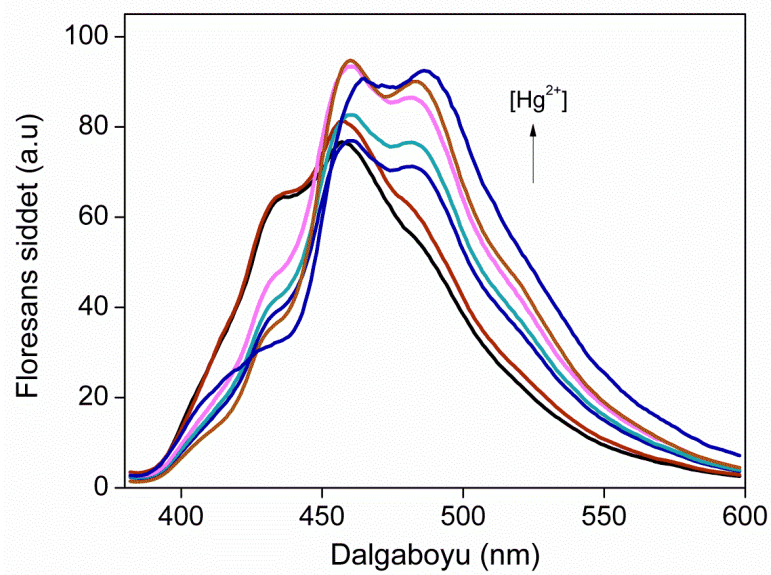
3.3.5 Sol-jel malzemenin tanıma yeteneği

pH 5,0 de asetat tampon çözeltisi içerisinde Hg^{2+} nın farklı konsantrasyonları varlığında elde edilen floresans emisyon spektrumları vasıtasıyla N-imp ve Hg-imp sol-jel filmlerin Hg^{2+} iyonunu bağlama kabiliyetleri araştırılmıştır. Şekil 3.40 dan görüldüğü gibi, Hg-imp film Hg^{2+} ile titre edildiğinde artan konsantrasyona göre floresans emisyon şiddeti artmakta ve maksimum emisyon şiddeti kırmızıya kaymaktadır.



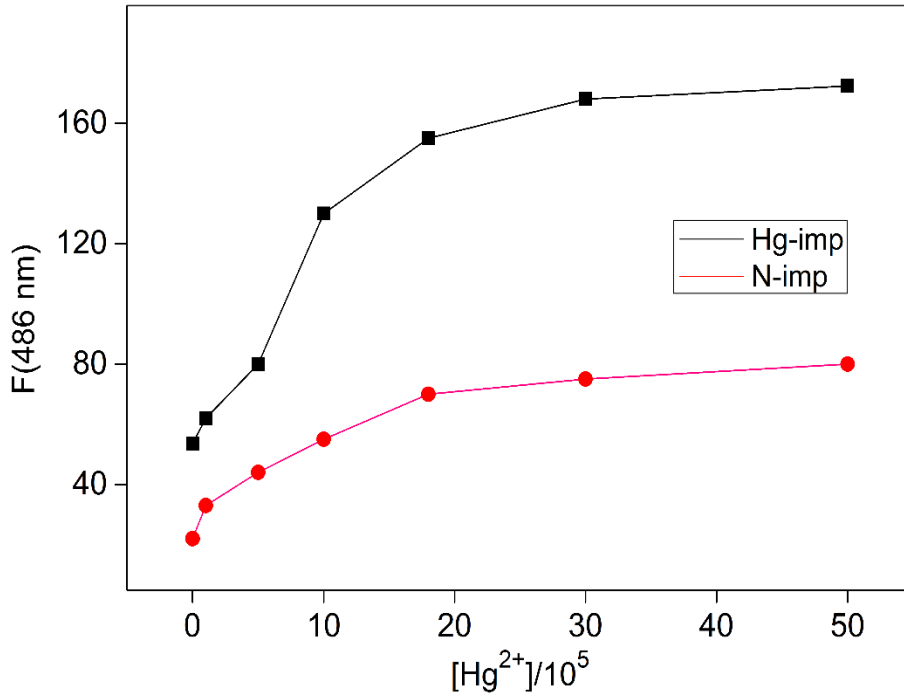
Şekil 3.40 : Hg^{2+} iyonlarının değişen konsantrasyonlarının varlığında Hg-imp sol-jel filmin floresans spektrumları.

Oysa, N-imp filmin titrasyonunda maksimum emisyon şiddeti kırmızıya kaymasına rağmen floresans şiddeti belirgin bir artış sergilememektedir (Şekil 3.41). Hem Hg-imp hem de N-imp filmin Hg^{2+} titrasyonuna bağlı emisyon şiddeti değişimi konsantrasyona göre çizildiğinde (Şekil 3.42) imprint malzeme durumunda belirgin bir artış olduğu görülmüştür.



Şekil 3.41 : Hg^{2+} iyonlarının değişen konsantrasyonlarının varlığında N-imp sol-jel filmin floresans spektrumları.

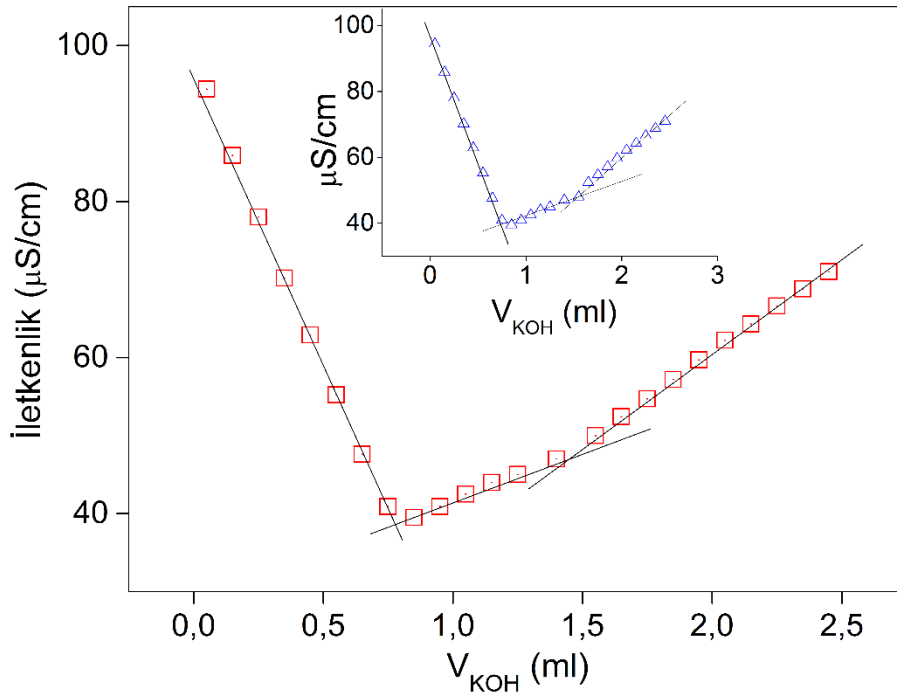
Hg-imp filminin floresans emisyon şiddeti, N-imp filmi (Şekil 3.42) ile karşılaştırıldığında sulu çözelti içinde Hg^{2+} nin farklı konsantrasyonları ilavesiyle önemli ölçüde artmaktadır. Langmuir analizine dayalı titrasyon eğrilerinin non-lineer fit edilmesiyle bağlama sabitini hesaplamak (değerlendirmek) için floresans titrasyon verileri kullanılabilir [126]. Hg-imp deki artış etkisinin daha fazla yükselişi Hg-imp filminin ilave edilen Hg^{2+} yi bağlama kabiliyetini göstermektedir [41].



Şekil 3.42 : Hg^{2+} konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak N-imp ve Hg-imp filmlerinin emisyon şiddetindeki değişim.

3.3.6 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri, hem N-imp hem de Hg-imp sol-jel malzemeleri içerisindeki *FFS* nin gerçek konsantrasyonunu belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, kurutulmuş sol-jel malzemenin 0,1 gramı, 50 mM HCl nin 0,7 ml sini içeren 20 ml su içerisine konuldu ve 25 °C de mekanik olarak karıştırıldı. CO_2 gazını ortamdaki uzaklaştırmak için sistemden sürekli olarak azot gazı (N_2) geçirildi. Termal dengeye ulaşıldıktan sonra çözelti, 50 mM KOH in hacimce standart çözeltisiyle titre edildi. KOH çözeltisinin her ilavesinde 10 dakika beklendikten sonra iletkenlik değeri kaydedildi. N-imp ve Hg-imp sol-jel malzemelerinin kondüktometrik titrasyon eğrileri üç düz çizginin kesişmesiyle iki uç nokta vermektedir (Şekil 3.43). Sol-jel matriks içerisindeki *FFS* nin toplam miktarı, iki uç nokta arasında tüketilen titrantın (KOH) miktarından belirlendi, N-imp ve Hg-imp için sırasıyla 1,83 ve 1,69 mmol olarak bulundu [127].



Şekil 3.43 : 25 °C de 50 mM HCl ile 0,1 g Hg-imp içeren bir çözeltinin 50 mM KOH ile kondüktometrik titrasyon eğrisi. **İç şekil:** N-imp sol-jel malzeme için titrasyon eğrisi.

N-imp filmdeki *FFS* miktarı Hg-imp filmdekinden daha yüksek olmasına rağmen, imprint film tarafından adsorblanan Hg^{2+} nın miktarı, sol-jel matriks içerisinde adsorbe edici *FFS* nın gelişigüzel dağıldığı N-imp filmkinden daha fazladır. Bunun nedeni Hg-imp filmde *FFS* çiftinin oluşmasıdır ve her *FFS* kendi yakınındaki özgün *FFS* çiftine sahiptir. Bu şunu belirtmektedir ki; Hg-imp malzemenin jelleşmesi sırasında aynı sol-jel matriks üzerinde iki *FFS* yer almaktadır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmanın birinci bölümünde, hassas pH tayini ve civa metal iyonlarının seçici algılanması için akridin türevi floresans algılayıcı, 9-akrilamidoakridinin sentezi, fotofiziksel özellikleri ve metal iyon etkileşim çalışmaları tanımlandı. pH a karşı floresans cevap eğrisinden VAc nin pKa değeri 5,76 olarak bulundu ve çözeltinin pH ı 8 den büyük olduğunda, floresans şiddeti hemen hemen sabit bir minimal değerde kaldığı gözlemlendi. Civa metal iyonunun tanınması için PET kemosensör olan VAc, floresans artışıyla oldukça yüksek seçicilik göstermekte ve Hg^{2+} iyonunun bulunduğu durumla ortamda sadece VAc bulunduğu durum karşılaştırıldığında 19 nm kadar kırmızıya kayma sergilemektedir. VAc ve Hg^{2+} iyonu arasındaki koordinasyon kompleks stokiometrisi, spektrofotometrik titrasyon sonucunda $VAc-Hg_2^{2+}$ (1:2) olarak bulunmuştur. Floresans sönmüleyiciler olarak bilinen Pb^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} gibi ortamda bulunan rekabet halindeki geçiş-metal iyonlarına göre Hg^{2+} için VAc seçicilik sergilemiştir. Bu çalışmada geliştirilen yöntem, biyolojik, toksikolojik ve çevre şartlarındaki geniş bir aralıkta kirlenmesi sonucunda oluşan civanın belirlenmesinin geliştirilmesi için faydalı bir başlangıç noktası sağlayacaktır.

İkinci bölümde; uranil iyonlarının seçici olarak algılanması için floresans algılayıcı olarak izosiyanatopropil trimetoksisilan ile aşılandırılmış 9-amino akridin (AcI) sentezlendi ve karakterize edildi. Çalışma, uranil iyon ile kompleks oluşmasına bağlı olarak AcI nin floresans artışına dayalı UO_2^{2+} tespiti için uygun seçicilik sunmaktadır. AcI, asidik çözeltide uranil iyonuna karşı açık-durum (turn-on) tarzı floresans davranışı sergilemektedir. Uranil iyonlarıyla titrasyonu sonucunda AcI nin floresans emisyon şiddeti artmakta ve pik maksimumu yaklaşık 7 nm lik bir kırmızıya kayma göstermektedir. Uranil iyonunun analizinde civa (II) iyonunun girişim etkisini ortadan kaldırmak için Uv-vis titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Uv-vis spektrumdaki AcI nin pik maksimumu daha kısa dalgaboyu bölgesine kaydığı ve uranil iyonu titrasyonuna bağlı olarak absorbans değerinin arttığı gözlenmiştir. AcI nin bu davranışları, yani açık-durum (turn-on) modu fonksiyonuna sahip olması, civa iyonu ve diğer katyonlarının yanında yüksek seçicilik sergilemekte ve AcI yi uranil iyonu için floresans sensörü olarak umut verici bir aday yapmaktadır.

Üçüncü bölümde; optik algılama yönteminin kullanılmasıyla Hg^{2+} iyonun tanınması için sol-jel türevli iyon imprint malzemenin sentezi ve karakterizasyonu açıklanmıştır. Sistemin jelleşmesi sırasında Floresans Fonksiyonel Silan (*FFS*) floresansının ölçümlerine dayanarak sol-jel geçiş zamanının Hg^{2+} iyonu içermeyen imprint edilmemiş (N-imp) sistemine göre Hg^{2+} olduğu durumda daha yüksek olduğu bulunmuştur. Çünkü Hg^{2+} ile *FFS* nın etkileşimi sol-jel prosesin başlangıç basamağı aşamasında bazik katalizörün etkisini azaltmaktadır. Elde edilen sol-jel filmi pH 2,0-4,0 aralığında iki emisyonlu bir pH a duyarlı floresans davranış sergilemiştir. Sol-jel filmine kovalent bağlanan *FFS* nın floresans cevabındaki kayma, şablon olarak imprint edilen Hg^{2+} iyonun uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu da, seçici yeniden bağlanma karakteristiği olan malzemenin gözenek duvarlarında geometrik olarak yönlendirilmiş boşlukların oluşturulduğu anlamına gelir. Daha yüksek floresans artış davranışı sergileyen, Hg-imp sol-jel film, hedef Hg^{2+} iyonları için benzer yapıdaki N-imp filminden daha iyi seçicilik göstermiştir. Bu çalışma, moleküler baskılama ve de malzemenin yapısal özelliklerinin önemi ile ilgili problemlere dikkat çekmektedir. Sistem sadece Hg^{2+} varlığını algılamaz, aynı zamanda sulu çözeltilerdeki civa iyonlarının uzaklaştırılması için bir adsorban olarakta kullanılabilir. İyon-imprint sol-jel malzemenin yüksek yüzey alanı, termal stabilite, kolay hazırlanma ve yüksek seçiciliği; sensör cihazları, seçici tanıma ve ayırmayı içeren uygulamalar için düzenli mikro-gözenekli yapıli sorbentlerin gelişmesine yol açacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Basabe-Desmonts, L., Reinhoudt, D. N., & Crego-Calama, M.** (2007). Design of fluorescent materials for chemical sensing. *Chem. Soc. Rev.*, 36(6), 993–1017.
- [2] **Zhang, J. F., Zhou, Y., Yoon, J., & Kim, J. S.** (2011). Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of precious metal ions (silver, gold and platinum ions). *Chem. Soc. Rev.*, 40(7), 3416–3429.
- [3] **Lu, C., Xu, Z., Cui, J., Zhang, R., & Qian, X.** (2007). Ratiometric and highly selective fluorescent sensor for cadmium under physiological pH range: A new strategy to discriminate cadmium from zinc. *J. Org. Chem.*, 72(9), 3554–3557.
- [4] **Cheng, T., Xu, Y., Zhang, S., Zhu, W., Qian, X., & Duan, L.** (2008). A highly sensitive and selective OFF-ON fluorescent sensor for cadmium in aqueous solution and living cell. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(48), 16160–16161.
- [5] **Rurack, K., Kollmannsberger, M., Resch-Genger, U., & Daub, J.** (2000). A selective and sensitive fluoroionophore for HgII, AgI, and CuI with virtually decoupled fluorophore and receptor units. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(5), 968–969.
- [6] **Kandaz, M., Güney, O., & Senkal, F. B.** (2009). Fluorescent chemosensor for Ag(I) based on amplified fluorescence quenching of a new phthalocyanine bearing derivative of benzofuran. *Polyhedron*, 28(14), 3110–3114.
- [7] **Güney, O., Yılmaz, Y., & Pekcan, Ö.** (2002). Metal ion templated chemosensor for metal ions based on fluorescence quenching. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 85(1-2), 86–89.
- [8] **Güney, S., Yapar, G., Güney, O., & Yıldız, G.** (2009). Elucidation of mercury ion binding property of a new aryl amide type podand by electrochemical and fluorescence measurements. *Anal. Lett.*, 42(17), 2879-2892.
- [9] **Huang, J., Xu, Y., & Qian, X.** (2009). A rhodamine-based Hg²⁺ sensor with high selectivity and sensitivity in aqueous solution: A NS2-containing receptor. *J. Org. Chem.*, 74(5), 2167-2170.
- [10] **Ma, T. H., Zhang, A. J., Dong, M., Dong, Y. M., Peng, Y., & Wang, Y. W.** (2010). A simply and highly selective “turn-on” type fluorescent chemosensor for Hg²⁺ based on chiral BINOL-Schiff’s base ligand. *J. Lumin.*, 130(5), 888-892.

- [11] **Zhang, J. F., Lim, C. S., Bhuniya, S., Cho, B. R., & Kim, J. S.** (2011). A highly selective colorimetric and ratiometric two-photon fluorescent probe for fluoride ion detection. *Org. Lett.*, 13(5), 1190-1193.
- [12] **Al-Sayah, M. H., & El-Chami, T. M.** (2009). Spectroscopic studies on a turn-on fluorescent sensor for transition metals with selective turn-off for mercury (II) ions. *Supramol. Chem.*, 21(7), 650-657.
- [13] **Güney, O., & Cebeci, F. Ç.** (2010). Molecularly imprinted fluorescent polymers as chemosensors for the detection of mercury ions in aqueous media. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117(4), 2373–2379.
- [14] **Costero, A. M., Andreu, R., Martínez-Mañez, R., Sancenón, F., & Soto, J.** (2003). A fluorescent chemosensor able to distinguish between ionic and covalent mercury compounds. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 46(3-4), 121-124.
- [15] **Yoon, S., Albers, A. E., Wong, A. P., & Chang, C. J.** (2005). Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(46), 16030-16031.
- [16] **Feng, L., & Chen, Z.** (2007). Screening mercury (II) with selective fluorescent chemosensor. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 122(2), 600-604.
- [17] **Guo, X., Qian, X., & Jia, L.** (2004). A highly selective and sensitive fluorescent chemosensor for Hg²⁺ in neutral buffer aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(8), 2272-2273.
- [18] **Nolan, E. M., Racine, M. E., & Lippard, S. J.** (2006). Selective Hg (II) detection in aqueous solution with thiol derivatized fluoresceins. *Inorg. Chem.*, 45(6), 2742-2749.
- [19] **Zagorodni, A. A.** (2006). *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*. Elsevier.
- [20] **Alexander, C., Andersson, H. S., Andersson, L. I., Ansell, R. J., Kirsch, N., Nicholls, I. A., ... & Whitcombe, M. J.** (2006). Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003. *J. Mol. Recognit.*, 19(2), 106-180.
- [21] **Metilda, P., Prasad, K., Kala, R., Gladis, J. M., Rao, T. P., & Naidu, G. R. K.** (2007). Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples. *Anal. Chim. Acta.*, 582(1), 147-153.
- [22] **Lee, S., B.A. Rao, ve Y.-A. Son.** (2014). Colorimetric and “turn-on” fluorescent determination of Hg²⁺ ions based on a rhodamine–pyridine derivative. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 196, 388-397.
- [23] **Kim, D. H., Seong, J., Lee, H., & Lee, K. H.** (2014). Ratiometric fluorescence detection of Hg (II) in aqueous solutions at

physiological pH and live cells with a chemosensor based on tyrosine. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 196, 421-428.

- [24] **Zhu, H., Lin, Y., Wang, G., Chen, Y., Lin, X., & Fu, N.** (2014). A coordination driven deaggregation approach toward Hg^{2+} -specific chemosensors based on thioether linked squaraine-aniline dyads. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 198, 201-209.
- [25] **Wang, C., Zhang, D., Huang, X., Ding, P., Wang, Z., Zhao, Y., & Ye, Y.** (2014). A ratiometric fluorescent chemosensor for Hg^{2+} based on FRET and its application in living cells. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 198, 33-40.
- [26] **Han, A., Liu, X., Prestwich, G. D., & Zang, L.** (2014). Fluorescent sensor for Hg^{2+} detection in aqueous solution. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 198, 274-277.
- [27] **Xu, L., Wang, S., Lv, Y., Son, Y. A., & Cao, D.** (2014). A highly selective and sensitive photoswitchable fluorescent probe for Hg^{2+} based on bithienylethene–rhodamine 6G dyad and for live cells imaging. *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 128, 567-574.
- [28] **Li, X., Zheng, C., Yuan, A., Yang, L., Wang, H., & Wang, H.** (2014). A highly selective ratiometric fluorescent sensor for Hg^{2+} based on 1, 8-naphthalimide. *Color. Technol.*, 130(3), 236-242.
- [29] **Kavitha, R., & Stalin, T.** (2014). A highly selective chemosensor for colorimetric detection of Hg^{2+} and fluorescence detection of pH changes in aqueous solution. *J. Lumin.*, 149, 12-18.
- [30] **Wang, M., Yan, F. Y., Zou, Y., Yang, N., Chen, L., & Chen, L. G.** (2014). A rhodamine derivative as selective fluorescent and colorimetric chemosensor for mercury (II) in buffer solution, test strips and living cells. *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 123, 216-223.
- [31] **Liu, S., Shi, Z., Xu, W., Yang, H., Xi, N., Liu, X., ... & Huang, W.** (2014). A class of wavelength-tunable near-infrared aza-BODIPY dyes and their application for sensing mercury ion. *Dyes Pigments*, 103, 145-153.
- [32] **Udhayakumari, D., & Velmathi, S.** (2014). Colorimetric chemosensor for multi-signaling detection of metal ions using pyrrole based Schiff bases. *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 122, 428-435.
- [33] **Wanichacheva, N., Hanmeng, O., Kraithong, S., & Sukrat, K.** (2014). Dual optical Hg^{2+} -selective sensing through FRET system of fluorescein and rhodamine B fluorophores. *J. Photoch. Photobio. A-Chem.*, 278, 75-81.
- [34] **Wanichacheva, N., Praikaew, P., Suwanich, T., & Sukrat, K.** (2014). "Naked-eye" colorimetric and "turn-on" fluorometric

chemosensors for reversible Hg²⁺ detection. *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 118, 908-914.

- [35] **Puingam, R., Chindaduang, A., Tumcharern, G., Phromyothin, D. S. T., & Pratontep, S.** (2014). Theoretical Investigation of Rhodamine6G Derivative as Fluorescence Metal Ion Sensor. *Integr. Ferroelectr.*, 155(1), 126-133.
- [36] **Wang, X., Zhao, J., Guo, C., Pei, M., & Zhang, G.** (2014). Simple hydrazide-based fluorescent sensors for highly sensitive and selective optical signaling of Cu²⁺ and Hg²⁺ in aqueous solution. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 193, 157-165.
- [37] **Xua, S., Chen, L., Li J., Guan Y., Lu H.** (2012). Novel Hg²⁺-imprinted polymers based on thymine–Hg²⁺–thymine interaction for highly selective preconcentration of Hg²⁺ in water samples. *J. Hazard. Mater.*, 237:347-354.
- [38] **Firouzzare, M., Wang, Q.** (2012). Synthesis and characterization of a high selective mercury(II)-imprinted polymer using novel aminothiols monomer. *Talanta* 101:261-266.
- [39] **Dakova, I., Yordanova, T., Karadjova, I.** (2012). Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core–shell ion-imprinted sorbents. *J. Hazard. Mater.*, 231:49-56.
- [40] **He, C., Zhu, W., Xu, Y., Chen T., Qian, X.** (2009). Trace mercury (II) detection and separation in serum and water samples using a reusable bifunctional fluorescent sensor. *Anal. Chim. Acta.*, 651(2):227-233.
- [41] **Tan, J., Wang, H.-F., & Yan, X.-P.** (2009). A fluorescent sensor array based on ion imprinted mesoporous silica. *Biosens. Bioelectron.*, 24(11), 3316-3321.
- [42] **M. Durante, M., Pugliese, M.** (2003). “Depleted uranium residual radiological risk assessment for Kosovo sites”, *J. Environ. Radioactivity*, 64, 237–245.
- [43] **Kratz, S., Knappe, F., Schnug, E.** (2008). “Uranium balances in agroecosystems”, in: L.J. DeKok, E. Schnug, “Loads and Fate of Fertilizer Derived Uranium”, Backhuys Publishers, BV, Leiden, Netherlands, End of March.
- [44] **deLemos, J.L., Bostick, B.C., Quicksall, A.N., Landis, J.D., George, C.C., Slagowski, N.L., Rock, T., Brugge, D., Lewis, J., Durant, J.L.** (2008). “Rapid dissolution of soluble uranyl phases in arid, mine-impacted catchments near Church Rock”, *Environ. Sci. Technol.* 42: 3951–3957.
- [45] **Barsukov, V.L. and Borisov, M.V.,** (2003). Models of Uranium Dissolution in Natural Waters of Various Compositions. *Geochem. Int.*, 41(1), 38-63.

- [46] **Torgov, VG., Demidova, MG., Saprykin, Al., Nikolaeva, IV., Us, TV., Chebykin, EP.** (2002). Extraction Preconcentration of Uranium and Thorium Traces in the Analysis of Bottom Sediments by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. Chem.*, 57: 303.
- [47] **Busby, C.,** (2005). Does Uranium contamination amplify natural background radiation dose to the DNA? *Eur. J. Biol. Bioelectromagnetics*, 1 (2) 120-131.
- [48] **Güney, O., Cebeci, FÇ.** (2010). Molecularly Imprinted Fluorescent Polymer as a Chemosensor for the Detection of Mercury Ions in Aqueous Media. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117: 2373–2379.
- [49] **Karagöz, F., Güney, O., Kandaz, M., & Bilgiçli, A. T.** (2012). Acridine-derivatized receptor for selective mercury binding based on chelation-enhanced fluorescence effect. *J. Lumin.*, 132(10), 2736-2740.
- [50] **Karagöz, F., & Güney, O.** (2014). Elucidation of Selectivity for Uranyl Ions with an ICT Organosilane-Modified Fluorescent Receptor. *J. Fluoresc.*, 24(3), 727-733.
- [51] **Ciavatta, L., Ferri, D., Grenthe, I., Salvatore, F., & Spahiu, K.** (1983). Studies on metal carbonate equilibria. 4. Reduction of the tris (carbonato) dioxouranate (VI) ion, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, in hydrogen carbonate solutions. *Inorg. Chem.*, 22(14), 2088-2092.
- [52] **Saunders, G. D., Foxon, S. P., Walton, P. H., Joyce, M. J., & Port, S. N.** (2000). A selective uranium extraction agent prepared by polymer imprinting. S. N. Port, MJ Joyce, PH Walton and GD Saunders, UK Pat. Appl., 979946.7, 1997; Int. Pat., WO 99/15707, 1998. *Chem. Commun.*, (4), 273-274.
- [53] **Sadeghi, S., Mohammadzadeh, D., & Yamini, Y.** (2003). Solid-phase extraction–spectrophotometric determination of uranium (VI) in natural waters. *Anal. Bioanal. Chem.*, 375(5), 698-702.
- [54] **Arruda, AF., Campiglia, AD., Chauhan, BPS., Boudjouk, P.** (1999). New organosilicon polymer for the extraction and luminescence analysis of uranyl in environmental samples. *Anal. Chim. Acta.*, 396: 263–272.
- [55] **Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Pouyat, D., Couston, L.** (1996). Direct uranium(VI) and nitrate determinations in nuclear reprocessing by time resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chem.* 68: 3204–3209.
- [56] **Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, PB., Mauchien, P., Moulin, PC.** (1998). Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence for lanthanides and actinides analysis. *Anal. Chem.*, 60: 1296.
- [57] **Shahabadi, VZ., Akhond, M., Tashkhourian, J., Abbasitabar, F.** (2009). Characterization of a new uranyl selective bulk optode; utilizing

synergistic effect in optical sensor. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 141: 34–39.

- [58] **Alam, LMN., Rahman, N., Azmi, SNH.** (2008). Optimized and validated spectrophotometric method for the determination of uranium(VI) via complexation with meloxicam. *J. Hazard. Mater.*, 155: 261–268.
- [59] **Jie, C., Zaijun, L., Ming, L.** (2008). Spectrophotometric determination of ultra trace uranium(VI) in seawater after extractive preconcentration with ionic liquid and dimethylphenylazo-salicylfluorone. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 88: 583–590.
- [60] **Madrakian, T., Afkhami, A., Mousavi, A.** (2007). Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium(VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. *Talanta*, 71: 610–614.
- [61] **Nivens, DA., Zhang, Y., Angel, SM.** (2002). Detection of uranyl ion via fluorescence quenching and photochemical oxidation of calcein. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 152:167–173.
- [62] **Das, SK., Kedari, CS., Tripathi, SC.** (2010). Spectrophotometric determination of trace amount of uranium (VI) in different aqueous and organic streams of nuclear fuel processing using 2-(5-bromo-2-pyridylazo-5-diethylaminophenol). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 285: 675–681.
- [63] **Al-Kady, AS.** (2012). Optimized and validated spectrophotometric methods for the determination of trace amounts of uranium and thorium using 4-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-2-hydroxy-5-ulfamoylbenzamide. *Sensor. Actuat. B- Chem.*, 166: 485-491.
- [64] **Wu, M., Liao, L., Zhao, M., Lin, Y., Xiao, X., Nie, C.** (2012). Separation and determination of trace uranium using a double-receptor sandwich supramolecule method based on immobilized salophen and fluorescence labeled oligonucleotide. *Anal. Chim. Acta.*, 729: 80– 84.
- [65] **Smith, NA., Cerefice, GS., Czerwinski, KR.** (2013). Fluorescence and absorbance spectroscopy of the uranyl ion in nitric acid for process monitoring applications. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 295: 1553–1560.
- [66] **Rozmaric, M., Ivsic, AG., Grahek, Z.** (2007). Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection. *Talanta*, 80: 352–362.
- [67] **Benedik, L., Vasile, M., Spasova, Y., Wätjen, U.** (2009). Sequential determination of ²¹⁰Po and uranium radioisotopes in drinking water by alpha-particle spectrometry. *Appl. Radiat. Isotopes*, 67: 770–775.
- [68] **Shinotsuka, K., Ebihara, M.** (1997). Precise determination of rare earth elements thorium and uranium in chondritic meteorites by

inductively coupled plasma mass spectrometry a comparative study with radiochemical neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta.*, 338: 237–246.

- [69] **McMahon, AW.** (1993). Application of analytical methods based on X-ray spectroscopy to the determination of radio nuclides. *Sci. Total. Environ.*, 130: 285–295.
- [70] **Sundar, U., Ramamurthy, V., Buche, V., Raoa, DN., Sivadasan, PC., Yadav, RB.** (2007). Rapid measurements of concentrations of natural uranium in process stream samples via gamma spectrometry at an extraction facility. *Talanta*, 73: 476–482.
- [71] **Ganesh, S., Khan, F., Ahmed, MK., Velavendan, P., Pandey, NK., Mudali, UK., Pandey, SK.** (2012). Determination of ultra traces amount of uranium in raffinates of Purex process by laser fluorimetry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292:331–334.
- [72] **Alam, M. N., Rahman, N., & Azmi, S. N. H.** (2008). Optimized and validated spectrophotometric method for the determination of uranium (VI) via complexation with meloxicam. *J. Hazard. Mater.*, 155(1), 261-268.
- [73] **Choi, S. H., Choi, M. S., Park, Y. T., Lee, K. P., & Kang, H. D.** (2003). Adsorption of uranium ions by resins with amidoxime and amidoxime/carboxyl group prepared by radiation-induced polymerization. *Radiat. Phys. Chem.*, 67(3), 387-390.
- [74] **Branger, C., Meouche, W., & Margailan, A.** (2013). Recent advances on ion-imprinted polymers. *React. Funct. Polym.*, 73(6), 859-875.
- [75] **Monier, M., & Abdel-Latif, D. A.** (2013). Synthesis and characterization of ion-imprinted resin based on carboxymethyl cellulose for selective removal of uranyl ion. *Carbohydr. Polym.*, 97(2), 743-752.
- [76] **Sadeghi, S., & Aboobakri, E.** (2012). Magnetic nanoparticles with an imprinted polymer coating for the selective extraction of uranyl ions. *Microchim. Acta.*, 178(1-2), 89-97.
- [77] **Fasihi, J., Alahyari, S. A., Shamsipur, M., Sharghi, H., & Charkhi, A.** (2011). Adsorption of uranyl ion onto an anthraquinone based ion-imprinted copolymer. *React. Funct. Polym.*, 71(8), 803-808.
- [78] **Singh, D. K., & Mishra, S.** (2009). Synthesis and characterization of UO_2^{2+} ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{2+} . *Anal. Chim. Acta.*, 644(1), 42-47.
- [79] **Ulusoy, H. İ., & Şimşek, S.** (2013). Removal of uranyl ions in aquatic mediums by using a new material: Gallocyanine grafted hydrogel. *J. Hazard. Mater.*, 254, 397-405.

- [80] **Monier, M., & Elsayed, N. H.** (2014). Selective extraction of uranyl ions using ion-imprinted chelating microspheres. *J.colloid interf. Sci.*, 423, 113-122.
- [81] **Tashkhourian, J., Moradi Abdoluofofi, L., Pakniat, M., & Montazerozohori, M.** (2011). Sodium dodecyl sulfate coated alumina modified with a new Schiff's base as a uranyl ion selective adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 187(1), 75-81.
- [82] **Majid, S., & Azam, K.** (2010). Removal and Recovery of UO_2 (II) from Water Samples Using 2, 2'-Diamino-4, 4'-bithiazole as a New Reagent for Solid Phase Extraction. *Chinese J. Chem.*, 28(4), 573—577.
- [83] **Smith, N. A., Cerefice, G. S., & Czerwinski, K. R.** (2013). Fluorescence and absorbance spectroscopy of the uranyl ion in nitric acid for process monitoring applications. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 295(2), 1553-1560.
- [84] **Öner, M.**, (2012). Synthesis and swelling kinetics of organosilica sol-gels. Graduation thesis.
- [85] **Monton, M. R. N., Forsberg, E. M., & Brennan, J. D.** (2011). Tailoring sol-gel-derived silica materials for optical biosensing. *Chem. Mater.*, 24(5), 796-811.
- [86] **Mujahid, A., Lieberzeit, P. A., & Dickert, F. L.** (2010). Chemical sensors based on molecularly imprinted sol-gel materials. *Materials*, 3(4), 2196-2217.
- [87] **Marena, E.** (October 2004). Sol-gel synthesis of functional nanocomposites based on inorganic oxides. *University of Naples Federico II*, (Doctoral dissertaion).
- [88] **Chen, L., Xu, S., & Li, J.** (2011). Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chem. Soc. Rev.*, 40(5), 2922-2942.
- [89] **Url-1** <<http://etd.lib.fsu.edu/theses/available/etd-07162004-131013/unrestricted/Dissertation.pdf>>, alındığı tarih: 31.07.2013.
- [90] **Trotta, F., Biasizzo, M., & Caldera, F.** (2012). Molecularly Imprinted Membranes. *Membranes*, 2(3), 440-477.
- [91] **Martin-Esteban, A., & Casimiro, T.** (2012). Molecular Imprinting: A New Journal, A New Home for Imprinters. *Mol. Imprinting*, 1, 1-2.
- [92] **Walsh, R.** (2010). *Development and characterisation of molecularly imprinted suspension polymers* (Doctoral dissertation, Waterford Institute of Technology).
- [93] **Url-2** <http://www.klausmosbach.com/Principle_molecularimprinting.htm>, alındığı tarih: 31.07.2013.

- [94] **Vasapollo, G., Sole, R. D., Mergola, L., Lazzoi, M. R., Scardino, A., Scorrano, S., & Mele, G.** (2011). Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. *Int. J. Mol. Sci.*, 12(9), 5908-5945.
- [95] **Li, S., Ge, Y., Piletsky, S. A., & Lunec, J. (Eds.).** (2012). *Molecularly Imprinted Sensors: Overview and Applications*. Elsevier.
- [96] **J.Li, et al.** Molecularly imprinted polymers as recognition elements in sensors College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guangxi, China 2012.
- [97] **Xu, Z. X., Gao, H. J., Zhang, L. M., Chen, X. Q., & Qiao, X. G.** (2011). The biomimetic immunoassay based on molecularly imprinted polymer: a comprehensive review of recent progress and future prospects. *J. food Sci.*, 76(2), R69-R75.
- [98] **Balamurugan, K., Gokulakrishnan, K., & Prakasam, T.** (2012). Preparation and evaluation of molecularly imprinted polymer liquid chromatography column for the separation of Cathine enantiomers. *Saudi Pharmaceut. J.*, 20(1), 53-61.
- [99] **Curcio, M., Cirillo, G., Parisi, O. I., Iemma, F., Picci, N., & Puoci, F.** (2012). Quercetin-imprinted nanospheres as novel drug delivery devices. *J. Funct. Biomater.*, 3(2), 269-282.
- [100] **Miyata, T., Hayashi, T., Kuriu, Y., & Uragami, T.** (2012). Responsive behavior of tumor-marker-imprinted hydrogels using macromolecular cross-linkers. *J. Mol. Recognit.*, 25(6), 336-343.
- [101] **Donohue, M.** *A New Classification of Adsorption Isotherms*. Johns Hopkins University, Laboratory sheet (1999).
- [102] **Sing, K. S., & Gregg, S. J.** (1982). Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press, London*, 1-5.
- [103] **Shaw, D. J.** (1983). Introduction to colloid & surface chemistry. 3rd ed., Butterworths, London.
- [104] **Arruda, A. F., Campiglia, A. D., Chauhan, B. P. S., & Boudjouk, P.** (1999). New organosilicon polymer for the extraction and luminescence analysis of uranyl in environmental samples. *Anal. Chim. Acta*, 396(2), 263-272.
- [105] **Guan, X., Liu, X., & Su, Z.** (2007). Synthesis and photophysical behaviors of temperature/pH-sensitive polymeric materials. I. Vinyl monomer bearing 9-aminoacridine and polymers. *Eur. Polym. J.*, 43(7), 3094-3105.
- [106] **Yan, B., Zhou, B., & Wang, Q.-M.** (2007). Novel hybrid materials with covalent bonding and rare earth ions-induced enhancing luminescence of bridged 9-amino acridine. *J. Lumin.*, 126(2), 556-560.

- [107] **Badiei, A., Goldooz, H., & Ziarani, G. M.** (2011). A novel method for preparation of 8-hydroxyquinoline functionalized mesoporous silica: Aluminum complexes and photoluminescence studies. *Appl. Surf. Sci.*, 257(11), 4912-4918.
- [108] **Forgues, S. F., & Lavabre, D.** (1999). Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products. *J. Chem. Edu.*, 76, 1260-1264.
- [109] **Qian, J., Xu, Y., Qian, X., Wang, J., & Zhang, S.** (2008). Effects of anionic surfactant SDS on the photophysical properties of two fluorescent molecular sensors. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 200(2-3), 402-409.
- [110] **áPrasanna de Silva, A., & Rice, T.** (1999). A small supramolecular system which emulates the unidirectional, path-selective photoinduced electron transfer (PET) of the bacterial photosynthetic reaction centre (PRC). *Chem. Commun.*, (2), 163-164.
- [111] **Chiang, C.-C., Mou, C.-Y., & Chang, T.-C.** (1997). Photoreaction of neutral 9-aminoacridine in glycerol: water glass characterized by satellite holes and antihole. *Chem. Phys. Lett.*, 273(3), 153-158.
- [112] **Wang, J., & Qian, X.** (2006). A series of polyamide receptor based PET fluorescent sensor molecules: positively cooperative Hg^{2+} ion binding with high sensitivity. *Org. Lett.*, 8(17), 3721-3724.
- [113] **Yang, Y., Cheng, T., Zhu, W., Xu, Y., & Qian, X.** (2011). Highly selective and sensitive near-infrared fluorescent sensors for cadmium in aqueous solution. *Org. Lett.*, 13(2), 264-267.
- [114] **Nevado, J. B., Pulgarin, J. M., & Laguna, M. G.** (2001). Spectrofluorimetric study of the β -cyclodextrin: vitamin K 3 complex and determination of vitamin K 3. *Talanta*, 53(5), 951-959.
- [115] **Lu, Y., Huang, S., Liu, Y., He, S., Zhao, L., & Zeng, X.** (2011). Highly selective and sensitive fluorescent turn-on chemosensor for Al^{3+} based on a novel photoinduced electron transfer approach. *Org. Lett.*, 13(19), 5274-5277.
- [116] **Ooyama, Y., Matsugasako, A., Nagano, T., Oka, K., Kushimoto, K., Komaguchi, K., . . . Harima, Y.** (2011). Fluorescence PET (photo-induced electron transfer) sensor for water based on anthracene-amino acid. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 222(1), 52-55.
- [117] **Kumaran, R., & Ramamurthy, P.** (2011). Photophysical Studies on the Interaction of Formamide and Alkyl Substituted Amides with Photoinduced Electron Transfer (PET) Based Acridinedione Dyes in Water. *J. Fluoresc.*, 21(6), 2165-2172.
- [118] **Wu, Y., Guo, H., James, T. D., & Zhao, J.** (2011). Enantioselective recognition of mandelic acid by a 3,6-dithiophen-2-yl-9H-

carbazole-based chiral fluorescent bisboronic acid sensor. *J. Org. Chem.*, 76(14), 5685-5695.

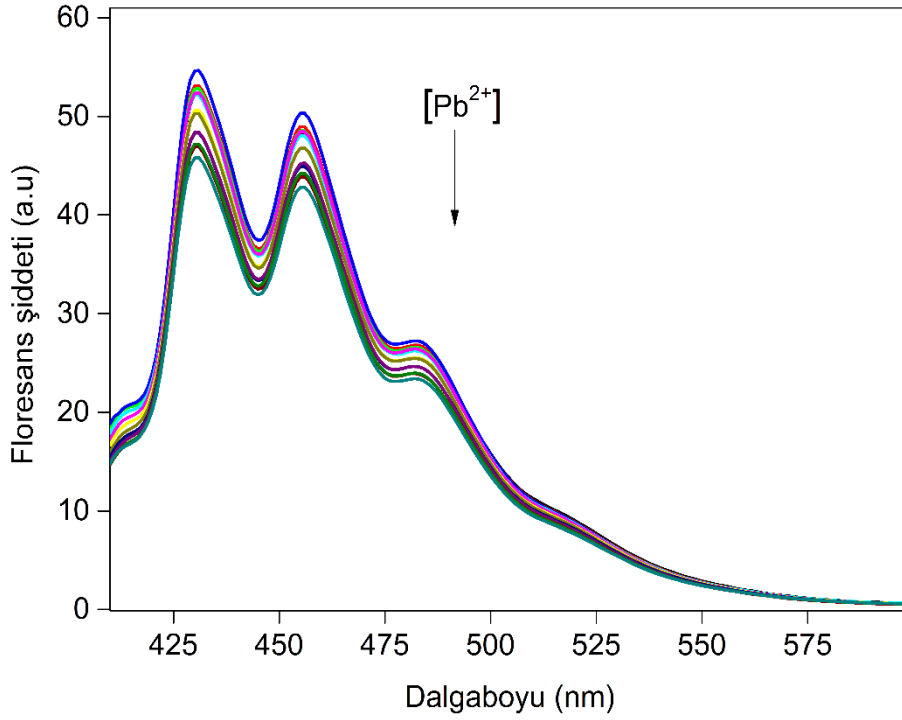
- [119] **Xu, Y., Liu, Y., & Qian, X.** (2007). Novel cyanine dyes as fluorescent pH sensors: PET, ICT mechanism or resonance effect? *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 190(1), 1-8.
- [120] **Kumar, M., Kumar, N., Bhalla, V., & Kaur, A.** (2013). Calix [4] arene-based fluorescent receptor for selective turn-on detection of Hg^{2+} ions. *Supramol. Chem.*, 25(1), 28-33.
- [121] **Wang, Y., Shi, L., Sun, H. S., Shang, Z., Chao, J., & Jin, W.** (2013). A new acridine derivative as a highly selective fluoroionophore for Cu^{2+} in 100% aqueous solution. *J. Lumin.*, 139, 16-21.
- [122] **Bhalla, V., Tejpal, R., & Kumar, M.** (2010). Rhodamine appended terphenyl: a reversible "off-on" fluorescent chemosensor for mercury ions. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 151(1), 180-185.
- [123] **RandalláLee, T.** (2015). Morphological control and plasmonic tuning of nanoporous gold disks by surface modifications. *J. Mater. Chem. C*, 3(2), 247-252.
- [124] **El-Safty, S. A., & Shenashen, M.** (2013). Optical mesosensor for capturing of Fe (III) and Hg (II) ions from water and physiological fluids. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 183(0), 58-70.
- [125] **Tsiourvas, D., Tsetsekou, A., Papavasiliou, A., Arkas, M., & Boukos, N.** (2013). A novel hybrid sol-gel method for the synthesis of highly porous silica employing hyperbranched poly (ethyleneimine) as a reactive template. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 175(0), 59-66.
- [126] **Chen, S.-Y., Ting, C.-C., & Li, C.-H.** (2002). Fluorescence enhancement and structural development of sol-gel derived Er^{3+} -doped SiO_2 by yttrium codoping. *J. Mater. Chem.*, 12(4), 1118-1123.
- [127] **Güney, O.** (2003). Multiple-point adsorption of terbium ions by lead ion templated thermosensitive gel: elucidating recognition of conformation in gel by terbium probe. *J. Mol. Recognit.*, 16(2), 67-71.

EKLER

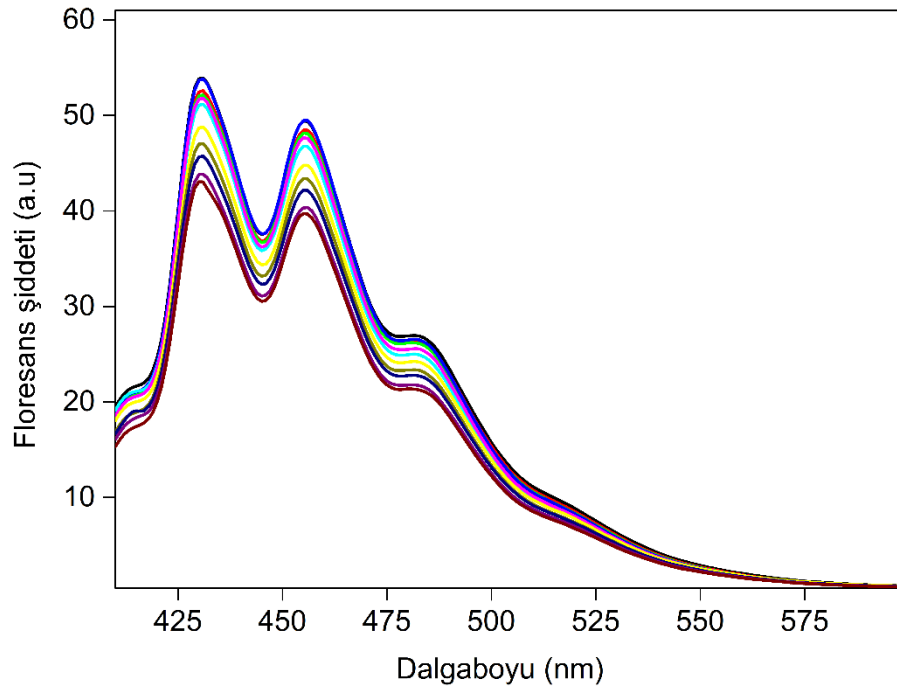
EK A: VAc nin farklı metal iyonları ile titrasyonun floresans spektrumları

EK B: Sol-jel Hg-imp ve N-imp malzemelerin BET eğrileri

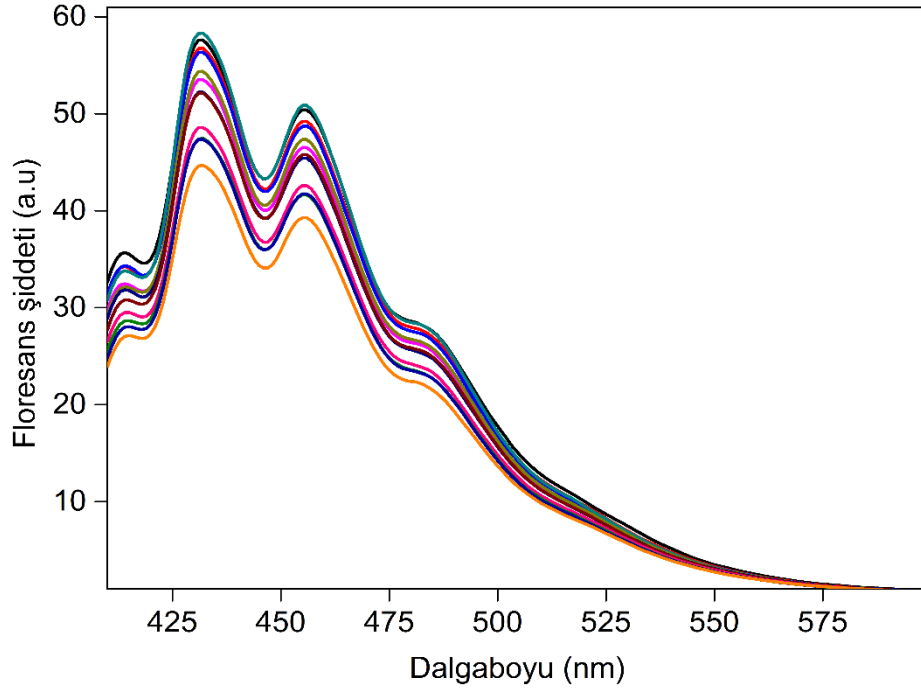
EK A: VAc nin farklı metal iyonları ile titrasyonun floresans spektrumları



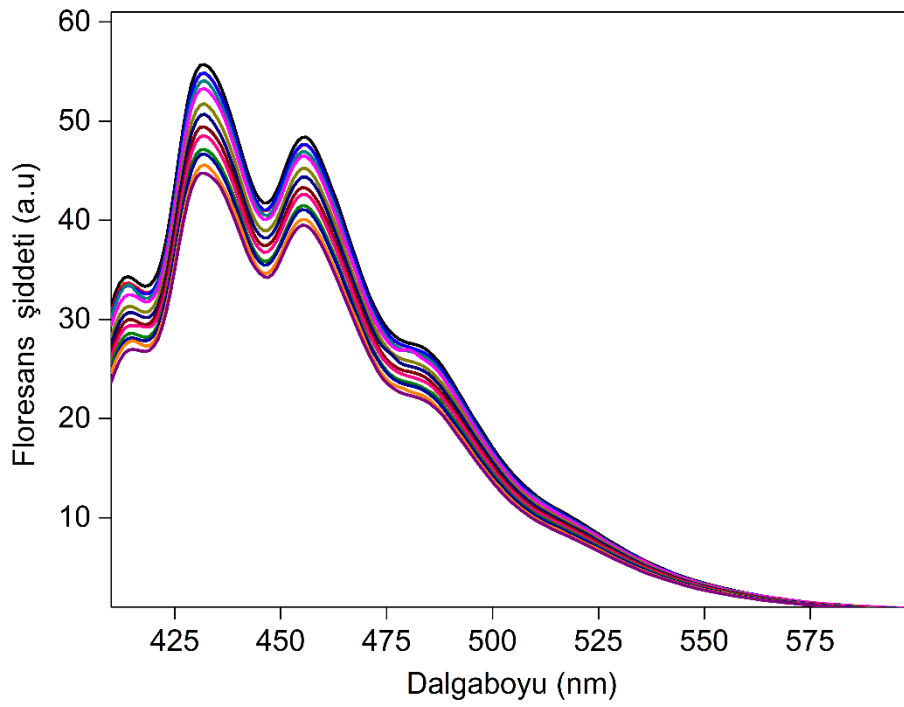
Şekil A.1 : 10^{-5} M VAc (etanol-su, 1:1) içinde Pb^{2+} iyonu ile titrasyonu.



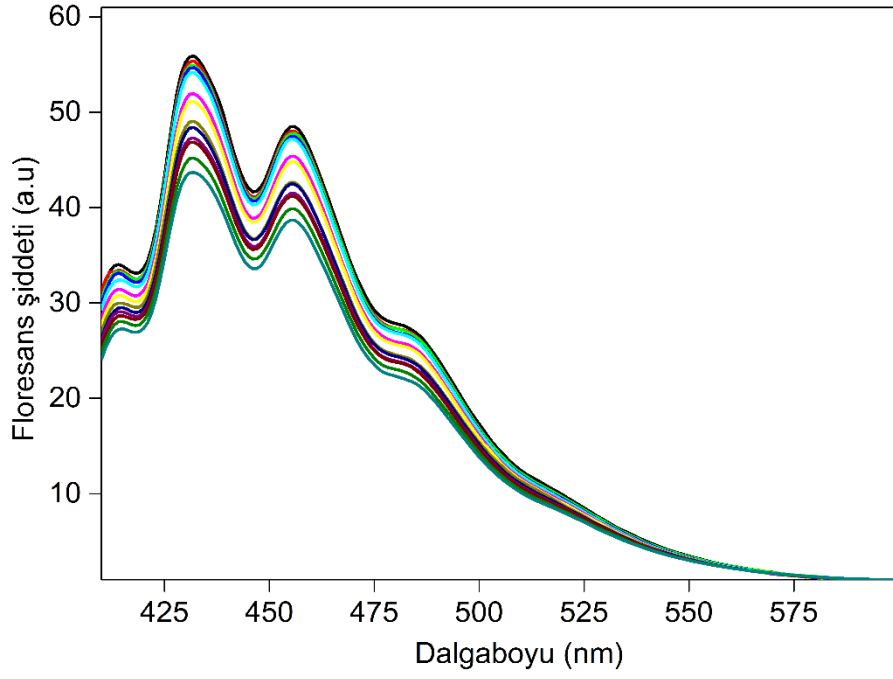
Şekil A.2 : 10^{-5} M VAc (etanol-su, 1:1) içinde Ag^{+} ile titrasyonu.



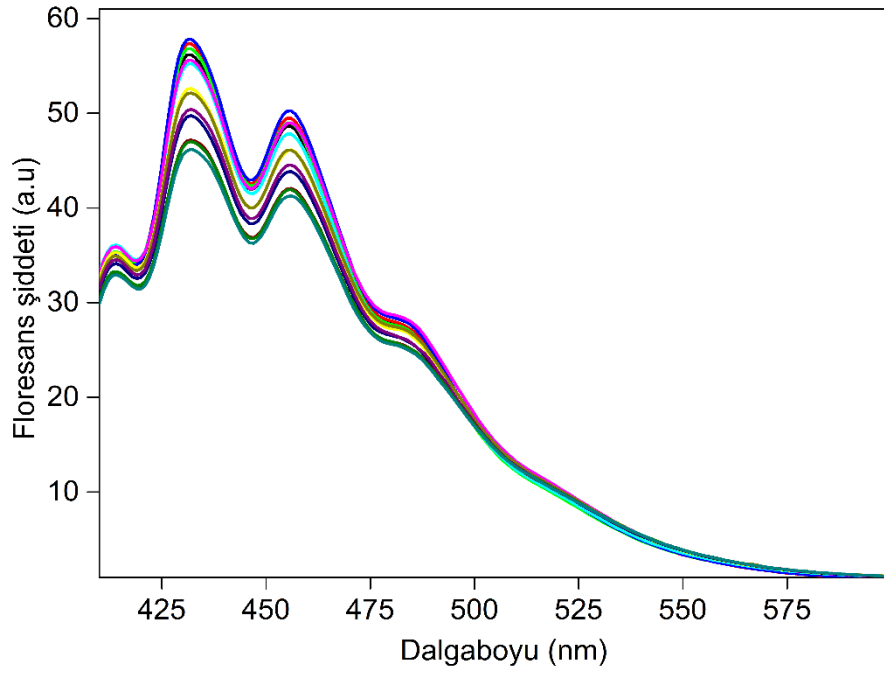
Şekil A.3 : 10^{-5} M VAc (Etanol-su, 1:1) içinde Ni^{2+} ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumları.



Şekil A.4 : 10^{-5} M VAc (Etanol-su, 1:1) içinde Cd^{2+} ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumları.

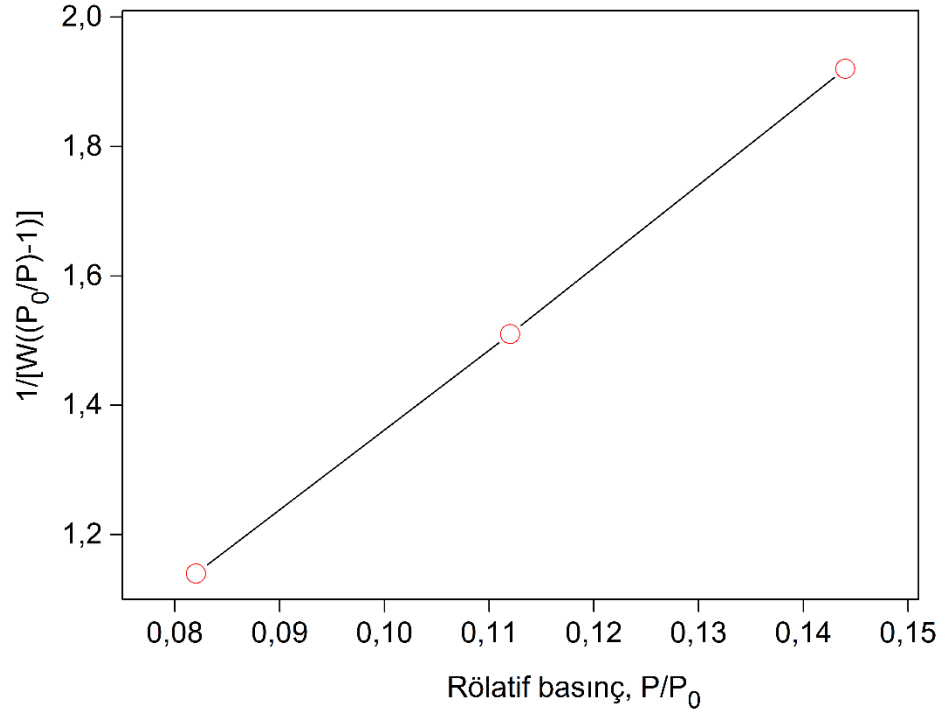


Şekil A.5 : 10^{-5} M VAc (Etanol-su, 1:1) içinde Cu^{2+} ile titrasyonu sonucunda emisyon spektrumları.

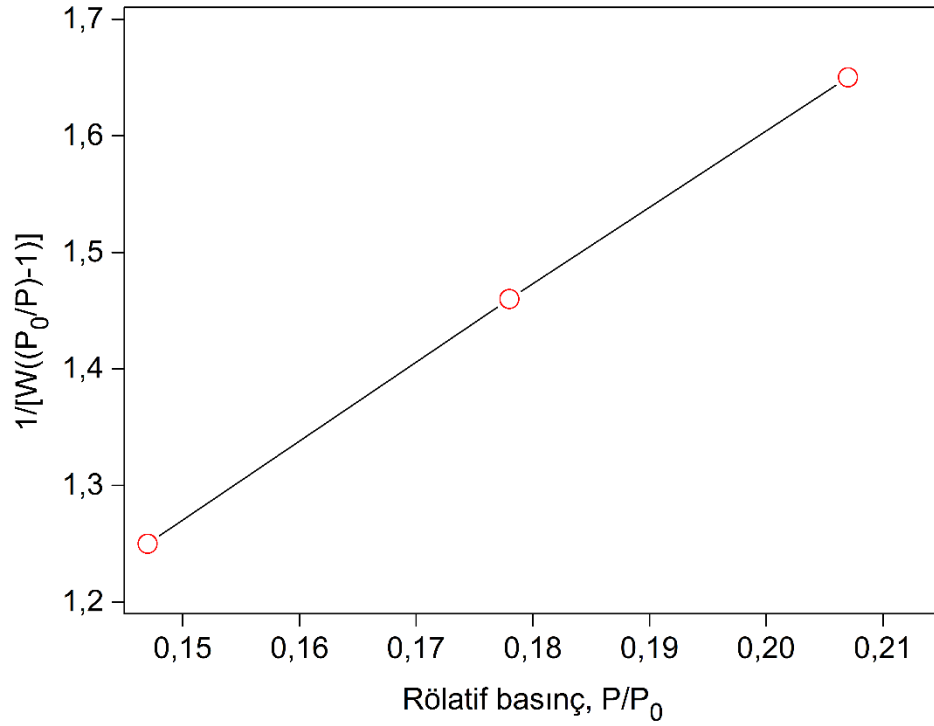


Şekil A.6 : 10^{-5} M VAc (Etanol-su, 1:1) içinde Fe^{2+} ile titrasyonu sonucunda emisyon spektrumları.

EK B: Sol-jel Hg-imp ve N-imp malzemelerin BET eğrileri



Şekil B.1 : Hg-imp malzeme için elde edilen standart BET eğrisi.



Şekil B.2 : N-imp malzeme için elde edilen standart BET eğrisi.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Fehmi Karagöz
Doğum Yeri ve Tarihi : Babaeski/06.04.1967
Adres : Cennet Mah. 611. Sk. No: 27/22 34290
Küçükçekmece/İstanbul
E-Posta : karagozf@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 1989, Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 1995, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya

MESLEKİ DENEYİM:

- 1997 - 2014 Final Dergisi Dershaneleri Bakırköy Şubesi - Kimya Bölüm Başkanı
- 1989 - 1997 Sandoz İlaç Fabrikası - İlaç İmalat Bölüm Şefi

Aldığı Burs : TÜBİTAK (Ocak 1996- Temmuz 1999), İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya

ULUSLARARASI YAYINLAR:

- **F. Karagöz**, O. Güney, M. Kandaz, A.T. Bilgiçli. "Acridine-derived receptor for selective mercury binding based on chelation-enhanced fluorescence effect" *Journal of Luminescence*. 132, 2736-2740 (2012).
- **F. Karagöz**, O. Güney, "Elucidation of Selectivity for Uranyl ions with an ICT Organosilane-Modified Fluorescent Receptor", *Journal of Fluorescence*, 24,727-733 (2014).
- **F. Karagöz**, O. Güney "Development and characterization of ion-imprinted sol-gel derived fluorescent film for selective recognition of Mercury(II) ion", *Journal of Sol-Gel Science and Technology (kabul edildi)*, 2015.

ULUSLARARASI BİLDİRİLER:

- Euro Analysis, 6-10 September, 2009. Innsbruck, Austria. "A New Fluorescent Imprinted Polymers Prepared with Vinyl Group Containnig

Derivative of Acridine as a Signaling Monomer" O. Güney, **F. Karagöz**, M. Kandaz.

- IUPAC 9th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 5-8 September 2011 Cappadocia-Turkey. "Synthesis of Hybrid Sol- Gel Derived Fluorescent Polymers for Optical Chemical Sensing" **F. Karagöz**, O.Güney.
- IUPAC 9th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 5-8 September 2011 Cappadocia-Turkey. "Macromolecular Design for Selective Recognition of Target Molecules or Metal ions with Imprinted Polymers Based on Optical Sensing" O. Güney, **F. Karagöz**.
- The 40th International Conference on Coordination Chemistry, 9-13 September, 2012, Valencia, Spain. "Elucidation of coordination complex stoichiometry between Hg(II) and Acridine-derived receptor by spectrofluorometric titration" **F. Karagöz**, O. Güney, M. Kandaz.
- The 40th International Conference on Coordination Chemistry, 9-13 September, 2012, Valencia, Spain. "Fluorescent Sensors Based on Amplified Signaling Responses upon Coordination with Metal ions" O. Güney, **F. Karagöz**, M. Kandaz.
- The International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 6-9 September, 2013, İzmir, Çeşme-Turkey. "Synthesis and characterization of fluoroprobe labeled mesoporous hybrid materials" **F. Karagöz**, O. Güney.
- The International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 6-9 September, 2013, İzmir, Çeşme-Turkey. "Selective adsorption of targeted metal ions by imprinted polysiloxane gels" O. Güney, **F. Karagöz**.
- The 44th IUPAC World Chemistry Congress, 11-16 August, 2013, Istanbul-Turkey. "Fluorescent Chemosensor for Uranyl ion Based on Intramolecular Charge Transfer Mechanism" O. Güney, **F. Karagöz**, M. Kandaz.
- The 44th IUPAC World Chemistry Congress, 11-16 August, 2013, Istanbul-Turkey. "Synthesis and Characterization of Sol-Gel with Fluorescent Silane for Sensing of Metal ions" **F. Karagöz**, O. Güney.
- 1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive materials (IC3EM) 8-10 September, 2014 Caparica-Portugal, "Synthesis and characterization of imprinted fluorescent ormosil films for recognition of target metal ions" **F. Karagöz**, O. Güney.
- International Symposium on Polymers from Renewable Resources (POLYCHEM2015) 8 May, 2015 Boğaziçi University, Istanbul-Turkey "Synthesis and Characterization of Ion-imprinted Sol-gel Derived Fluorescent Polymer for Selective Determination of Mercury (II) ion" **F. Karagöz**, O. Güney.