İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MİKRO VE NANO BOYUTLU POLİMER ESASLI FLORESANS KEMOSENSÖRLERİN DİZAYNI

DOKTORA TEZİ

Ece AKKOÇ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

EKİM 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MİKRO VE NANO BOYUTLU POLİMER ESASLI FLORESANS KEMOSENSÖRLERİN DİZAYNI

DOKTORA TEZİ

Ece AKKOÇ
(509162213)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bünyamin KARAGÖZ

EKİM 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

DESIGNING OF MICRO AND NANO SIZED POLYMER BASED FLUORESCENCE CHEMOSENSORS

PhD THESIS

Ece AKKOÇ
(509162213)

Department of Chemistry

Chemistry Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. Bünyamin KARAGÖZ

OCTOBER 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509162213 numaralı Doktora Öğrencisi Ece AKKOÇ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "MİKRO VE NANO BOYUTLU POLİMER ESASLI FLORESANS KEMOSENSÖRLERİN DİZAYNI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Bünyamin KARAGÖZ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Muhammet Ü. KAHVECİ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Aydan DAĞ Bezmiâlem Vakıf Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Hakan DURMAZ İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ Gebze Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 27 Temmuz 2023
Savunma Tarihi : 16 Ekim 2023

Sevgili anneme, babama ve eşime,

ÖNSÖZ

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 programı kapsamında 117Z321 numaralı proje ile desteklenmiş olup, verdikleri destek için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam süresince, çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Bünyamin KARAGÖZ'e sağladığı daimi bilgi, motivasyon, yardım ve yol göstericiliği için çok teşekkür ediyor ve saygılarımı sunuyorum.

Değerli hocam Prof. Dr. Aydan DAĞ'a tezim süresince sağladığı yardımlardan dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Saygıdeğer hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a minnetimi sunuyor ve onu rahmetle anıyorum.

Tüm bu süreçte yanımda olan dostlarıma, çalışma arkadaşlarıma ve Fonksiyonel Polimerler Araştırma Laboratuvarı'nda çalışmış ve çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma destekleri , dostlukları ve yardımları için teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak sevgili eşim Berkay AKKOÇ'a, annem Nurten TÜKENMEZ'e, babam Kadir Uğur TÜKENMEZ'e, abim Hasan TÜKENMEZ'e ve AKKOÇ aileme sağladığı tüm güzellikler için kelimelerin anlatmakta yetersiz kaldığı sonsuz sevgi ve minnetimi sunuyorum.

Canım anneciğimi özlemle anıyorum.

Temmuz 2023

Ece AKKOÇ
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **ix**
İÇİNDEKİLER ..... **xi**
KISALTMALAR ..... **xiii**
SEMBOLLER ..... **xv**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xvii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xix**
ÖZET ..... **xxvii**
SUMMARY ..... **xxxi**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amacı 1
1.2 Tezin Konusu 2
2. TEORİK BİLGİ **7**
2.1 Nitroaromatik Bileşikler 7
2.2 Nitroaromatik Bileşiklerin Etkileri ve Tayini 8
2.3 Floresans Kemosensörler 11
2.3.1 Floresans kemosensörlerinin deteksiyon işleyişi 11
2.3.2 Floresans kemosensörlerinin yapısal kurgusu ve literatür örnekleri 15
2.4 Polimerik Floresans Kemosensör Eldesinde Başvurulan Organik Sentez ve Polimerizasyon Teknikleri 20
2.4.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonu 20
2.4.2 Çökelme polimerleşmesi 22
2.4.3 Distilasyon çökelme polimerleşmesi 24
2.4.4 RAFT polimerleşmesi 26
2.4.5 PISA metodu 30
3. MALZEME VE YÖNTEM **35**
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler 35
3.2 Kullanılan Cihazlar 36
3.3 4-(1-Pirenil)-Stiren Monomeri 37
3.4 Bölüm-1: P(PySt-EGDMA) Mikroküreleri 38
3.5 Bölüm-2: POEGMA-*b*-PPySt Amfifilik Diblok Kopolimerleri 40
3.5.1 POEGMA makro-CTA sentezi 40
3.5.2 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimer sentezi 41
3.6 Bölüm-3: POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) Amfifilik Diblok Kopolimerleri 44
3.7 Floresans Deteksiyon Ölçüm Hazırlıkları 47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **49**
4.1 4-(1-Pirenil)-Stiren (PySt) Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 49
4.2 Bölüm-1: P(PySt-EGDMA) Mikroküreleri 51
4.2.1 P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin karakterizasyonu 52
4.2.1.1 FT-IR analizi 53
4.2.1.2 SEM analizi 54

4.2.1.3 DLS analizi 54
4.2.1.4 Absorpsiyon ve emisyon analizi 56
4.2.2 P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin floresans etkinlikleri 58
4.2.2.1 Optimizasyon çalışmaları 58
4.2.2.2 Farklı solvent koşullarında çeşitli nitro patlayıcılarla etkileşim çalışmaları 60
4.2.2.3 P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin fotofiziksel özellikleri 74
4.2.2.4 UV lambası ve gün ışığı fotoğrafları 76
4.3 Bölüm-2: POEGMA-*b*-PPySt Amfifilik Diblok Kopolimerleri 79
4.3.1 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimer sentezi ve karakterizasyonu 79
4.3.1.1 FT-IR analizi 80
4.3.1.2 ^{1}H-NMR analizi 81
4.3.1.3 GPC analizi 83
4.3.1.4 DLS analizi 86
4.3.1.5 TEM analizi 87
4.3.2 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimerlerinin floresans etkinlikleri 90
4.3.2.1 Optimizasyon çalışmaları 91
4.3.2.2 Farklı morfolojilere sahip kemosensörlerin nitroaromatik patlayıcılarla etkileşim çalışmaları 94
4.3.2.3 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimerlerinin fotofiziksel özellikleri 103
4.3.2.4 UV lambası ve gün ışığı fotoğrafları 105
4.3.2.5 Farklı nitro bileşiklerle olan floresans etkileşimleri 106
4.3.2.6 Farklı solventlerde kemosensörün floresans etkinlikleri 108
4.4 Bölüm-3: POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) Amfifilik Diblok Kopolimerleri 111
4.4.1 POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimer karakterizasyonu 111
4.4.1.1 FT-IR analizi 111
4.4.1.2 ^{1}H-NMR analizi 112
4.4.1.3 DLS analizi 116
4.4.1.4 GPC analizi 118
4.4.1.5 TEM analizi 119
4.4.2 POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimerlerinin floresans etkinlikleri 121
4.4.2.1 Optimizasyon çalışmaları 121
4.4.2.2 Farklı piren kontentine sahip kemosensörlerin nitroaromatik patlayıcılarla etkileşim çalışmaları 125
4.4.2.3 Farklı nitro bileşiklerle olan floresans etkileşimleri 131
4.4.2.4 Farklı solventlerde kemosensörün floresans etkinlikleri 136
4.4.2.5 POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimerlerinin fotofiziksel özellikleri 142
4.4.2.6 UV lambası ve gün ışığı fotoğrafları 144
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 149
KAYNAKLAR 155
EKLER 169
ÖZGEÇMİŞ 187

KISALTMALAR

^{1}H-NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans
ACN : Asetonitril, CH_3CN
AIBN : 2,2'-Azobisizobütironitril
$CDCl_3$: Dötoro kloroform
DLS : Dinamik Işık Saçılımı
DM : Seyreltici (Diluting) monomer
DNT : 2,4-Dinitrotoluen
EGDMA : Etilen glikol dimetakrilat
EHA : 2-etil hekzil metakrilat
FL : Floresans
FT-IR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografisi
Makro-CTA : Makro zincir transfer ajanı
MeOH : Metil alkol, metanol
MWCO : Kesilmiş molekül ağırlığı
NB : Nitrobenzen
NE : Nitroetan
NP : 4-Nitrofenol
PA : 2,4,6-Trinitrofenol, TNP, pikrik asit
PISA : Polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine düzenlenme
PMMA : Poli metil metakrilat
POEGMA : Poli oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat
PS : Polistiren
PySt : 4-(1-Pirenil)-stiren
RAFT : Tersinir ekleme-parçalanma zincir transfer
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
THF : Tetrahidrofuran
TNT : 2,4,6-Trinitrotoluen
UV : Ultraviyole

SEMBOLLER

^{o}C	**:** Derece selsius
λ	**:** Dalgaboyu
α	**:** Bağıl bolluk
τ	**:** Bozunma zaman sabiti
a.u.	**:** Atomik birim (unit)
cm	**:** Santimetre
µg	**:** Mikrogram
µL	**:** Mikrolitre
µm	**:** Mikrometre
µM	**:** Mikromolar
mg	**:** Miligram
mL	**:** Mililitre
mmol	**:** Milimol
mM	**:** Milimolar
nm	**:** Nanometre
nM	**:** Nanomolar
ppm	**:** Milyonda bir birim (parts per million)
s	**:** Saniye

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çökelme polimerleşmesi tekniklerinin ayırt edici özellikleri. **24**
Çizelge 3.1 : İkinci seri amfifilik blok kopolimer sentezleri için kullanılan makro-CTA, monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları..... **42**
Çizelge 3.2 : Üçüncü seri amfifilik blok kopolimer sentezleri için kullanılan makro-CTA, monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları. **44**
Çizelge 3.3 : Seyreltici komonomer, 2-etil hekzil metakrilat, içerikli amfifilik diblok kopolimer sentezleri için kullanılan bileşen miktarları. **46**
Çizelge 4.1 : Farklı çözücü ortamlarındaki P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarının nitro bileşiklere karşı gösterdiği floresans sönümlemelerine ait Stern Volmer katsayıları. **69**
Çizelge 4.2 : Farklı çözücü ortamlarındaki P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarının nitro bileşiklere karşı gösterdiği floresans sönümlemelerinin Stern Volmer grafiklerine ait lineer regresyon değerleri. **72**
Çizelge 4.3 : Farklı çözücü ortamlarındaki P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarının nitro bileşiklere karşı gösterdiği floresans sönümlemelerine ait LOD değerleri. **73**
Çizelge 4.4 : Yalın ve 10 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileştirilmiş saf suda dispers P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin zamana bağlı floresans ölçümlerinden saptanan fotofiziksel parametreler..... **74**
Çizelge 4.5 : İkinci ve üçüncü seri blok kopolimerler için ^{1}H-NMR'daki spesifik pik integrallerine göre POEGMA-PySt oranı ile NMR molekül ağırlığı değerleri. **82**
Çizelge 4.6 : İkinci ve üçüncü seri blok kopolimerler için GPC analizine göre elde edilen molekül ağırlığı (Mn, g.mol^{-1}) ve polidispersite indeks değerleri. **85**
Çizelge 4.7 : İkinci seri amfifilik diblok kopolimerlerin sayıca ortalama boyut dağılımı. **86**
Çizelge 4.8 : 2-B3 kodlu numunenin farklı konsantrasyonlardaki DLS ölçüm sonuçları. **86**
Çizelge 4.9 : Floresans etkinlikleri incelenen amfifilik blok kopolimerlerin piren kontenti. **91**
Çizelge 4.10: 2-B2, 2-B3 ve 2-B4 numaralı kemosensörlerin Stern Volmer (Ksv) ve Deteksiyon Limit (LOD) değerleri. **102**
Çizelge 4.11: Yalın ve 100 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileştirilmiş saf suda dispers 2-B3 kodlu POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerinin zamana bağlı floresans ölçümlerinden saptanan fotofiziksel parametreler. .. **104**
Çizelge 4.12: E-40, E-100 ve E-200-2 kodlu amfifilik diblok kopolimerleri için reaksiyon mol oranları, proton NMR analizi üzerinden hesaplanan tekrarlanan ünite sayıları ve NMR molekül ağırlıkları..... **114**

Çizelge 4.13: E serisi amfifilik blok kopolimerlerin ve tezin ikinci bölümünde elde edilen ilgili polimerlerin tekrarlanan ünite sayılarının karşılaştırılması. **115**
Çizelge 4.14: E-40 kemosensörünün saf su dispersiyonuna 30'ar µL 1 mM DNT, 1 mM TNT ve 1 mM PA eklemesi sonrası her 1 dakikalık zaman diliminde saptanan floresans spektrumları üzerinden hesaplanmış yüzdece sönümleme etkinlik değerleri. **124**
Çizelge 4.15: E-40 kemosensörünün farklı sıcaklıklarda 30 µL 1 mM PA ile etkileşimi sonucu sönümlenme yüzdesi. **125**
Çizelge 4.16: E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin Stern Volmer katsayıları (Ksv). **133**
Çizelge 4.17: E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin deteksiyon limiti (LOD) ve kalibrasyon grafiği lineer regresyon (R^2) değerleri. **135**
Çizelge 4.18: E-40 kemosensörünün farklı solventlerdeki dispersiyonlarının DNT, TNT ve PA ile etkileşimleri sonucu bulunan Stern Volmer katsayıları (Ksv) ve Stern Volmer grafiklerinin lineer regresyon (R^2) değerleri. **140**
Çizelge 4.19: E-40 kemosensörünün farklı solventlerdeki dispersiyonlarının DNT, TNT ve PA ile etkileşimleri sonucu bulunan deteksiyon limitleri (LOD) ve kalibrasyon grafiklerinin lineer regresyon (R^2) değerleri. **141**
Çizelge 4.20: Yalın ve 100 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileştirilmiş saf suda dispers E-40 kodlu POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik diblok kopolimerinin zamana bağlı floresans ölçümlerinden saptanan fotofiziksel parametreler. **143**
Çizelge 5.1 : Tez çalışmasından elde edilen kemosensörlerin suda TNT ve / veya DNT çözeltisine karşı elde edilen Ksv ve LOD değerlerine göre literatürdeki örnekleri ile karşılaştırma tablosu. **152**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Tezin birinci bölümünün özet görseli: P(PySt-EGDMA) mikroküre sentezi, SEM görüntüsü ve DNT bileşiğine karşı suda dispersiyonunun UV ışık altındaki floresans sönümleme (turn-off) kabiliyeti. **2**
Şekil 1.2 : Tezin ikinci bölümünün özet görseli: POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimer sentezi, ürünlerin TEM görüntüleri ve nitroaromatik patlayıcılara (DNT, TNT ve PA) karşı suda dispersiyonun UV ışık altındaki sönümleme becerisi. **3**
Şekil 1.3 : Tezin üçüncü bölümünün özet görseli: POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimer sentezi, ürünlerin TEM görüntüleri ve gün ışığı ile UV ışık altındaki (λ=366nm) fotoğrafları. **4**
Şekil 2.1 : PA, TNT ve DNT'nin kimyasal gösterimleri. **7**
Şekil 2.2 : TNT yokluğunda ve varlığında bitki köklerinin (A) ve yapraklarının (b) değişim fotoğrafları ile toprağında TNT var olan bitkinin ortamına eklenen CoI7:mdhar6-1 (sol) ve Nos: mdhar6-2 (sağ) enzimleri ile bitkinin etkileşimi sonucu kök ve yaprak fotoğrafları. **9**
Şekil 2.3 : Floranten, pirimidin, karbazol, porfirin ve piren moleküllerinin kimyasal gösterimleri. **11**
Şekil 2.4 : Deteksiyonda analitin etkileşim noktasının şematize hali: yalnızca sinyal ünitesine sahip (A) hem sinyal ünitesi hem de sinyal ünitesine bağlı ligand grubuna sahip floresans kemosensör (B). **12**
Şekil 2.5 : Floresans kemosensör deteksiyon işleyiş mekanizması: floresans turn-off. **12**
Şekil 2.6 : Piren/PS nanolifin şematik deteksiyon işleyiş görseli (a), Piren/PS/TBAH nanolif filminin mekanizması (b) ve 500 nm ölçekli SEM görüntüsü ile 25 µm ölçekli floresans mikroskop görüntüsü (c). **13**
Şekil 2.7 : Floresans kemosensör deteksiyon işleyiş mekanizması: floresans turn-on. **14**
Şekil 2.8 : Cu^{2+} ve CN^{-} iyonlarının sıralı tespiti esnasında gözlemlenen emisyon değişiklikleri, eksimer kompleksi oluşumu ve tersinirliğin şematik gösterimi. **15**
Şekil 2.9 : Piren enkapsüle edilmiş mezo yapılı silika nanoparçacıklarının eldesinin şematik gösterimi. **16**
Şekil 2.10: Floresan F127 misellerinin kendi kendine düzenlenme ile eldesi ve analitler ile sönümlenmelerinin şematik ve moleküler gösterimi. **16**
Şekil 2.11: Poli(piren-*ko*-fenilenetilen) film kaplı cam yüzeyin yalın ve TNT etkileşimli halinin görseli. **17**
Şekil 2.12: Piren ile dekore edilmiş kendi kendine düzenlenmiş tek tabaka film yapısı ve DNT ile titrasyonundan elde edilen floresans sönümleme grafiği. **17**

Şekil 2.13: Selülozik düz filtre kağıdının (a) poli(HEMA-*ko*-PyMA) polimerinin (e) çözeltisine daldırılması sonucu elde edilen floresans test yüzeyi (b) üzerine NAB çözeltisi damlatılması ile (c) floresans sönümlenmesinin gözlemlenmesinin (d) şematize hali ve TNT ile deteksiyon fotoğrafları (f). **18**
Şekil 2.14: Piren esaslı PBEMA mikroküre lerinin sentezi ile PBEMA-Br ve PBEMA-piren için 5 μm, PBEMA-N_3 için 10 μm ölçekli SEM görüntüleri. **19**
Şekil 2.15: UV ışık altında (λ = 366 nm) piren fonksiyonlu molekül, PBEMA küreleri ve kürelerin patlayıcı etkileşimli halinin fotoğrafları. **20**
Şekil 2.16: Suzuki kenetlenme reaksiyonu genel gösterimi. **21**
Şekil 2.17: Suzuki kenetlenme reaksiyonu katalitik döngüsü (Ln:ligand). **21**
Şekil 2.18: Çökelme Polimerleşmesi reaksiyon işleyişi. **23**
Şekil 2.19: Kütlece %1 (A1) ve %5 AIBN başlatıcı konsantrasyonuna (A5) sahip polidivinilbenzen (PDVB) mikroküre lerinin SEM mikrografikleri. **25**
Şekil 2.20: Polisulfon (PSF) yüzeye zwitter iyonik nanoparçacık entegrasyonu ve ürünün sulu koşulda iyon ayrımının şematik gösterimi. **26**
Şekil 2.21: RAFT polimerizasyon mekanizması. **27**
Şekil 2.22: RAFT ajanı Z grubu yapıları. **29**
Şekil 2.23: Eisenberg yöntemiyle asimetrik blok kopolimerinden morfoloji eldesinin şematik gösterimi. **30**
Şekil 2.24: Asimetrik blok kopolimerlerin sentezinde PISA yaklaşımının şematik gösterimi. **31**
Şekil 2.25: POEGMA-*b*-PST amfifilik blok kopolimer sentezi ve zamana bağlı POEGMA-*b*-PST blok kopolimeri morfolojilerinin görüntüleri. **32**
Şekil 2.26: POEGMA-*b*-P(ST-*ko*-VBA) amfifilik blok kopolimeri morfolojilerindeki segmentlerin genel gösterimi ile POEGMA-*b*-P(ST-*ko*-VBA) yapısına doksorubisin ilaç yüklemesi yapılmasının kimyasal formülasyonu. **33**
Şekil 2.27: Geleneksel RAFT (a) ve PISA RAFT metodu (b) ile PEG makro-CTA, divinilbenzen ve fumaronitrilin polimerleşme reaksiyonları ve ürün fotoğrafları. **34**
Şekil 3.1 : 4-(1-Pirenil)-Stiren (PySt) monomer sentezi. **37**
Şekil 3.2 : P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin sentezi. **39**
Şekil 3.3 : Distilasyon çökelme polimerleşmesi ile elde edilen P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin polimerleşmedeki başlangıç (1), bulanma (2), ilerleme (3) ve sonlanma (4) anı fotoğrafları. **39**
Şekil 3.4 : POEGMA makro-CTA sentezi. **41**
Şekil 3.5 : POEGMA-*b*-PPySt asimetrik blok kopolimer (2-B2 numaralı numune) sentezinin şematik gösterimi. **41**
Şekil 3.6 : İkinci seri amfifilik blok kopolimerlerin reaksiyon sonu görüntüleri soldan sağa doğru sırasıyla 2-B1, 2-B2, 2-B3, 2-B4, 2-B4-2, 2-B5. **43**
Şekil 3.7 : Membrane çıktısı, suda disperse halde bulunan ikinci seri örnekleri. **43**
Şekil 3.8 : POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) asimetrik blok kopolimer (E-40 numaralı numune) sentezinin şematik gösterimi (*y=17). **45**
Şekil 3.9 : Membrane çıktısı, suda disperse halde bulunan E-40,100,200-2 örneklerinin gün ışığı altındaki görüntüleri. **46**
Şekil 4.1 : PySt monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu. **50**
Şekil 4.2 : 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin asetonitril çözeltisindeki absorpsiyon ve floresans (uyarılma ve emisyon) spektrumları. **51**
Şekil 4.3 : P(PySt-EGDMA) mikroküre sentez gösterimi. **52**

Şekil 4.4 : 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomerinin ve PySt mikroküreleri (P(PySt-EGDMA) FT-IR spektrumları. **53**
Şekil 4.5 : P(PySt-EGDMA) mikroküreleri 20 µm (a), 400 nm (b) ve 2 µm (c) skalalarındaki SEM görüntüleri. **54**
Şekil 4.6 : P(PySt-EGDMA) mikroküreleri 2 µm skalalı SEM görüntüsü (a), DLS: sayı (number) ortalamalı (b), hacim (volume) ortalamalı (c) ve yoğunluk (intensity) ortalamalı (d) boyut dağılım grafikleri. **55**
Şekil 4.7 : P(PySt-EGDMA) mikroküreleri uyarılma ve emisyon spektrumları (a). Monomer ve polimerin uyarılma dalgaboyundaki ($\lambda_{uyarılma}$=342nm) emisyon spektrumlarının kıyası (b). **57**
Şekil 4.8 : P(PySt-EGDMA) mikroküreleri farklı çözücü içerisinde elde edilen dispersiyonlarının 100 µL'lik 1 mM DNT (a), 1 mM TNT (b) ve 1 mM PA (c) eklemesine ile meydana gelen zamana karşı yüzdece sönümlenme etkinlikleri. **59**
Şekil 4.9 : P(PySt-EGDMA) mikroküreleri asetonitril çözücüsü içerisinde elde edilen dispersiyonunun yalın ve 100 µL'lik 1 mM PA eklenmiş halinin sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği yüzdece sönümlenme etkinlikleri..... **60**
Şekil 4.10: Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri DNT bileşiği ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları. **61**
Şekil 4.11: Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri TNT bileşiği ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları. **62**
Şekil 4.12: Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri PA bileşiği ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları. **63**
Şekil 4.13: Asetonitrilde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları. **64**
Şekil 4.14: Saf suda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları. **65**
Şekil 4.15: Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri DNT bileşiği ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri. **65**
Şekil 4.16: Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri TNT bileşiği ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri. **66**
Şekil 4.17: Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri PA bileşiği ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri. **67**
Şekil 4.18: Asetonitrilde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri. **67**
Şekil 4.19: Suda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri. **68**
Şekil 4.20: P(PySt-EGDMA) mikroküreleri zamana karşı floresans yarı ömür bozunma (a) ve rezidüel (b) eğrileri. **75**
Şekil 4.21: Saf su ve metanolde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri gün ışığı ve UV ışık altındaki yalın halleri ile 1 mM'lık PA, DNT ve TNT bileşikleri ile ayrı ayrı etkileşimlerinin fotoğrafları. **77**

Şekil 4.22: Asetonitril ve tetrahidrofuranda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin gün ışığı ve UV ışık altındaki yalın halleri ile 1 mM'lık PA, DNT ve TNT bileşikleri ile ayrı ayrı etkileşimlerinin fotoğrafları. **77**
Şekil 4.23: TLC kâğıdı üzerinde suda dispers P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin 1 mM'lık DNT ile sönümlenip, aseton çözücüsü ile floresans etkinliklerinin geri kazandırılması. **78**
Şekil 4.24: POEGMA-*b*-PPySt ve POEGMA'ya ait FT-IR spektrumları. **80**
Şekil 4.25: POEGMA (Makro-CTA) ve POEGMA-*b*-PPySt kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumları. **81**
Şekil 4.26: İkinci seri numunelerin (2-B2→ 2-B7) kromatogramları. **84**
Şekil 4.27: Üçüncü seri örneklerin (3-B1→ 3-B7) kromatogramları. **84**
Şekil 4.28: İkinci Seri B2, B3 ve B4 numaralı örneklerin TEM görüntüleri. **88**
Şekil 4.29: İkinci Seri B5, B6 ve B7 numaralı örneklerin TEM görüntüleri. **89**
Şekil 4.30: Üçüncü Seri B1, B2, B4 ve B5 numaralı örneklerin TEM görüntüleri. **90**
Şekil 4.31: 2-B4 kemosensörüne 30 µL 1 mM DNT (a) ve 30 µL 1 mM TNT (b) eklemesi ile elde edilen spektrumlar; 30 µL 1 mM DNT ve TNT çözeltilerinin 2-B4 kemosensörü ile zamana bağlı floresans sönümleme etkinliği grafiği (c). **92**
Şekil 4.32: 30 µL 1 mM PA çözeltisinin 2-B4 kemosensörü ile verdiği zamana bağlı floresans spektrumu ve zamana bağlı floresans sönümleme etkinliği grafiği. **93**
Şekil 4.33: Kemosensör 2-B2 ve 30 µL 1 mM PA eklenmiş halinin floresans şiddetini sıcaklığa bağlı gösteren grafik. **94**
Şekil 4.34: Saf suda dispers 2- B2 kemosensörünün DNT, TNT, PA çözeltileri ile etkileşiminin eksimer emisyonu (468 nm) üzerine etkileri ve Stern Volmer grafikleri. **95**
Şekil 4.35: Saf suda dispers 2-B3 kemosensörünün DNT, TNT, PA çözeltileri ile etkileşiminin eksimer emisyonu (468 nm) üzerine etkileri ve Stern Volmer grafikleri. **96**
Şekil 4.36: Saf suda dispers 2-B4 kemosensörünün DNT, TNT, PA çözeltileri ile etkileşiminin eksimer emisyonu (468 nm) üzerine etkileri ve Stern Volmer grafikleri. **98**
Şekil 4.37: Saf suda dispers 2-B7 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları. **99**
Şekil 4.38: Eşdeğer voltajda (600V) 2-B2(1:20), 2-B3(1:30), 2-B4 (1:40) ve 2-B7 (1:150) morfolojilerinin yalın hallerinin floresans spektrumlarının kıyaslanması. **101**
Şekil 4.39: 2-B3 kodlu POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerinin yalın ve DNT etkileşimli hallerinin zamana karşı floresans yarı ömür bozunma (a) ve rezidüel (b) eğrileri. **104**
Şekil 4.40: 2-B2, 2-B3 ve 2-B4 numaralı kemosensörlerin blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV lambası ve gün ışığı altındaki fotoğrafları. **105**
Şekil 4.41: 2-B7 numaralı kemosensörün blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV lambası ve gün ışığı altındaki fotoğrafları. **106**
Şekil 4.42: Saf suda dispers 2-B3 kemosensörünün farklı nitro bileşiklerle titrasyonlarının floresans spektrumları (a: NB, b: NP ve c: NE) ve etkileşimlerinin % sönümleme etkinliğine karşı nitro bileşik konsantrasyon grafiği (d). **107**

Şekil 4.43: Metanolde dispers 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları. **108**
Şekil 4.44: Asetonitrilde dispers 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları. **109**
Şekil 4.45: Tetrahidrofuranda dispers 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları. **110**
Şekil 4.46: Saf su, MeOH, ACN ve THF içerisinde hazırlanan 2-B4 kemosensörünün artan PA konsantrasyonuna karşı % sönümleme etkinlikleri grafiği. ... **110**
Şekil 4.47: E-40 kodlu örneğin FT-IR spektrumu. **112**
Şekil 4.48: POEGMA makro-CTA'sı ile E serisi amfifilik blok kopolimerinin ayrıntılı NMR spektrumları **113**
Şekil 4.49: E-40 kemosensörünün 100 nm ölçekli TEM görüntüsü (a) ile sayıya (b), hacme (c) ve yoğunluğa (d) göre Dinamik Işık Saçılımı (DLS) boyut dağılım grafikleri. **117**
Şekil 4.50: E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin GPC kromatogramları. **118**
Şekil 4.51: E-40, E-100 ve E-200-2 kodlu örneklerin TEM görüntüleri. **119**
Şekil 4.52: Saf suda dispers E-40 kemosensörünün çakışık absorpsiyon ($\lambda_{max\ emisyon}$=467 nm) ve emisyon ($\lambda_{max\ uyarılma}$= 346 nm) grafikleri (a) ve 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin ve saf suda dispers E-40 kemosensörünün emisyon grafikleri (b). **122**
Şekil 4.53: E-40 kemosensörünün saf su dispersiyonuna 30'ar µL 1 mM DNT (a), 1 mM TNT (b) ve 1 mM PA (c) çözeltilerinden eklenerek elde edilen zamana bağlı floresans sönümleme etkinliği grafikleri. **123**
Şekil 4.54: E-40 kemosensörü ve 30 µL 1 mM PA eklenmiş halinin floresans şiddetini sıcaklığa bağlı gösteren grafik. **125**
Şekil 4.55: Saf suda dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2). **127**
Şekil 4.56: Saf suda dispers E-100 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2). **128**
Şekil 4.57: Saf suda dispers E-200-2 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2). **129**
Şekil 4.58: Saf suda dispers E-40 kemosensörünün NB (a), NP (b), NE (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2). **132**
Şekil 4.59: Metanolde dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2). **137**
Şekil 4.60: Asetonitrilde dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2). **138**
Şekil 4.61: Tetrahidrofuranda dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2). **139**
Şekil 4.62: E-40 kodlu POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik diblok kopolimerinin yalın ve DNT etkileşimli halinin zamana karşı floresans yarı ömür bozunma (a) ve rezidüel (b) eğrileri. **144**

Şekil 4.63: Saf suda dispers E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensör serilerinin blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV ışığı ve gün ışığı altındaki fotoğrafları. **145**
Şekil 4.64: Saf suda dispers 1 mg/ mL konsantrasyonlu E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensör serilerinin yalın hallerinin gün ışığı ve UV ışığı altındaki fotoğrafları. **146**
Şekil 4.65: Sırasıyla saf su, metanol, asetonitril ve tetrahidrofuranda dispers edilmiş E-40 kemosensörlerinin blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV lambası ve gün ışığı altındaki fotoğrafları. **147**
Şekil 4.66: Saf suda dispers E-100 kemosensörünün TLC kâğıdı üzerinde 1 mM'lık DNT ile sönümlenmesinin 1. ve 3. dakikalarının görüntüleri ile aseton çözücüsü kullanılarak floresans etkinliklerinin geri kazandırılmasının görüntüsü. **148**
Şekil A.1 : PySt monomeri FT-IR spektrumu. **170**
Şekil A.2 : POEGMA makro-CTA'sı FT-IR (a) ve ^{1}H-NMR (b) spektrumları. **171**
Şekil A.3 : Saf suda (a), metanolde (b) asetonitrilde (c) ve tetrahidrofuranda (d) dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün DNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **172**
Şekil A.4 : Saf suda (a), metanolde (b) asetonitrilde (c) ve tetrahidrofuranda (d) dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün TNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **172**
Şekil A.5 : Saf suda (a), metanolde (b) asetonitrilde (c) ve tetrahidrofuranda (d) dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün PA ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **173**
Şekil A.6 : Asetonitrilde dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün NB (a), NP (b) ve NE (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **173**
Şekil A.7 : Saf suda dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün NB (a), NP (b) ve NE (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **174**
Şekil A.8 : 2-B1 (BKG 213) (a), 2-B2 (BKG214) (b) ve 2-B3 (BKG215)(c) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları.. **175**
Şekil A.9 : 2-B4 (BKG216) (a) ve 2-B5 (BKG218) (b) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları. **176**
Şekil A.10: 2-B6 (BKG253) (a) ve 2-B7 (BKG254) (b) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları. **177**
Şekil A.11: 2-B2 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **178**
Şekil A.12: 2-B3 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **178**
Şekil A.13: 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **179**
Şekil A.14: E-40 (BKG462) (a), E-100 (BKG463) (b) ve E-200-2 (BKG465) (c) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları. **180**
Şekil A.15: E-100 kemosensörünün sayıya (a), hacme (b) ve yoğunluğa (c) göre Dinamik Işık Saçılımı (DLS) boyut dağılım grafikleri. **181**
Şekil A.16: E-200-2 kemosensörünün sayıya (a), hacme (b) ve yoğunluğa (c) göre Dinamik Işık Saçılımı (DLS) boyut dağılım grafikleri. **181**
Şekil A.17: E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **182**

Şekil A.18: E-100 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **182**
Şekil A.19: E-200-2 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **183**
Şekil A.20: Saf suda dispers E-40 kemosensörünün NB (a), NP (b) ve NE (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **183**
Şekil A.21: Asetonitrilde (a), metanolde (b) ve tetrahidrofuranda (c) dispers E-40 kemosensörünün DNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **184**
Şekil A.22: Asetonitrilde (a), metanolde (b) ve tetrahidrofuranda (c) dispers E-40 kemosensörünün TNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **184**
Şekil A.23: Asetonitrilde (a), metanolde (b) ve tetrahidrofuranda (c) dispers E-40 kemosensörünün PA ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri. **185**

MİKRO VE NANO BOYUTLU POLİMER ESASLI FLORESANS KEMOSENSÖRLERİN DİZAYNI

ÖZET

Nitroaromatik bileşikler günümüzde tüm dünyada tehdit oluşturan kimyasalların başında gelmektedir. Bunların en yaygın olarak bilinenleri ise 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 2,4,6-trinitrofenol (TNP veya PA, pikrik asit), 2,4-dinitrotoluen (DNT)'dir. Bu bileşikler tüm kullanım alanlarının yanısıra özellikle patlayıcı yapıda olmalarıyla terörist tehditlerin temelini oluşturmaktadırlar. Aynı zamanda kimyasal yapıları ile de ekosisteme, karıştıkları sular aracılığıyla da insan sağlığına doğrudan olumsuz etkiler yaratmaktadırlar. Bu sebeple nitroaromatik bileşiklerin hassas ve güvenilir bir şekilde tespiti büyük önem taşımaktadır. Bu anlamda literatüre kazandırılmış makro molekül veya polimer yapılarında pek çok kemosensör bulunmaktadır. Bunlardan florofor grubu piren olan floresans kemosensörler yüksek kuantum verimine ve kimyasal stabiliteye sahip olmaları nedeniyle en çok tercih edilenlerdir. Ancak piren gruplarının hidrofobik doğası sebebiyle sudaki deteksiyon etkinlikleri organik çözücü koşullarına kıyasla oldukça düşük çıkmaktadır. Bu anlamda piren ünitelerinin sulu koşullarda etkin şekilde kullanılabilirliğinin sağlanması ve içme sularındaki nitroaromatik bileşiklerin (NAB) tayininin en verimli şekilde yürütülebilmesi için sayılı araştırma literatüre kazandırılmıştır.

Bu tezde de mikro ve nano boyutlu polimer esaslı çeşitli floresans kemosensörlerin tasarımlarının, sentezlerinin ve özellikle sulu ortamda nitroaromatik bileşiklere karşı deteksiyon etkinliklerinin incelemelerinin yapılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda her bir kemosensör için ortak floresans etkinliğini sağlayacak bir birimin yapıda olması uygun görülmüştür. Bunun için güçlü elektron delokalizasyonuna sahip, yapısında metilen köprü bağları bulundurmayan stiren esaslı 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomeri, tasarlanan her bir kemosensörün fonksiyonel monomeri olarak tercih edilmiştir. PySt monomeri Suzuki kenetlenme reaksiyonu üzerinden sentezlenmiş ve karakterizasyonu proton nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) ve Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumları üzerinden sağlanmıştır. Ardından tezin ilk bölümüne geçiş yapılmıştır. Mikro boyutlu çapraz bağlı küre eldesi için distilasyon çökelme polimerleşmesine başvurulmuştur. Tez çalışmasının fonksiyonel monomeri PySt'nin ve çapraz bağlayıcı olarak seçilen etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'ın bir saatlik polimerizasyonu neticesinde, 850-1000 nm partikül boyut aralığına sahip homojen dağılım gösteren poli(4-(1-pirenil)-stiren-*ko*-etilenglikoldimetakrilat) mikroküreleri elde edilmiştir. Sentezlenen mikrokürelerin karakterizasyonu için FT-IR, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve dinamik ışık saçılımı (DLS) ile zeta potansiyel ölçümlerine başvurulmuştur. SEM ve DLS analizleri ile yaklaşık bir mikronluk partikül boyutuna sahip olduğu saptanan çapraz bağlı bu kemosensörün yapısal olarak sağladığı önemli avantajlarından bir tanesi hem suda hem de organik çözücü içerisinde homojen dispersiyon göstermesi olmuştur. Bu sayede deteksiyon etkinliklerinin kararlı ve eş koşullarda tespiti mümkün hale gelmiştir. Nitroaromatik bileşiklere karşı deteksiyon tespitinde çözücü ortamı olarak su, asetonitril, metanol ve tetrahidrofuran

seçilmiştir. Tüm süspansiyon sistemler içerisinde mikroküre lerin sudaki dispersiyonun en iyi floresans söndürme aktivitesi gösterdiği Stern Volmer hesaplamaları ile ortaya konmuştur. Ayrıca en hassas ölçüm değerleri için de deteksiyon limit (LOD) hesaplamaları yapılmış ve en düşük nitroaromatik bileşik konsantrasyonunun detekte edilebilirliğinin yine sulu ortamda olduğu kanıtlanmıştır. Bunun yanısıra mikroküre lerin nitrobenzen (NB), nitroetan (NE) ve 4-nitrofenol (NP) gibi diğer nitro bileşiklere karşı verdiği yanıtlar da incelenip hesaplanmıştır. Takiben tüm nitro bileşiklere karşı verilen yanıtlar birbiri ile kıyaslanmıştır. Son adım olarak sentezlenen kemosensörün, P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin, hangi patlayıcıya karşı seçimlilik ve duyarlılık gösterdiği yapılan floresans titrasyon çalışmaları ile ortaya konmuştur.

Tezin ikinci bölümünde polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine düzenlenme (**P**olymerization **I**nduced **S**elf **A**ssembly) yaklaşımı üzerinden nano boyutlu farklı morfolojilerde amfifilik diblok kopolimerlerinin sentezine gidilmiştir. Bunun için ilk olarak fonksiyonel monomerin hidrofobikliğini taşıyacak olan hidrofilik segmentin sentezi ile deneylere başlanılmıştır. RAFT polimerleşmesi üzerinden oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat monomeri (Mw= 300 $g.mol^{-1}$) zincir transfer ajanı kullanılarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen POEGMA makro-CTA'sının karakterizasyonu için FT-IR, ^{1}H-NMR ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerine başvurulmuştur. Sonrasında POEGMA ve farklı mol oranlarında 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin uygun sıcaklıkta 24 saatlik PISA yaklaşımının uygulandığı RAFT polimerleşmesi neticesinde reaksiyon ortamında dispers nanoaggregatlar elde edilmiştir. Membran kullanımı ile sulu ortama geçirilen amfifilik diblok kopolimerlerinin karakterizasyonları için FT-IR, ^{1}H-NMR, GPC, DLS, geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizleri yapılmıştır. TEM analizleri neticesinde elde edilen poli (oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat)-*blok*-poli (4-(1-pirenil)-stiren) (POEGMA-*b*-PPySt) amfifilik diblok kopolimerlerinin misel, misel-solucan tipi ve çubuk tiplerinde olduğu ortaya konmuştur. Bu noktada her bir nanoaggregatın floresans spektrofotometre kullanımı ile nitroaromatik bileşiklerle titrasyon çalışmaları yürütülmüştür. Saptanan veriler üzerinden Stern Volmer grafikleri çizilmiştir ve bu grafiklerin eğiminden Stern Volmer katsayıları bulunmuştur. Ayrıca LOD değerleri hesaplanmıştır. Asimetrik diblok kopolimerlerinin organik çözücü ortamlarındaki ve farklı nitro bileşiklere karşı deteksiyon etkinlikleri yine titrasyon çalışmaları ile ortaya konmuştur. Organik çözücü ve nitroaromatik bileşiklerdeki çeşitlilik birinci bölümde uygulananlarla eş tutulmuştur. Sonuç olarak farklı morfolojilere sahip POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerleri arasından en yüksek deteksiyon kabiliyetine sahip, ideal morfoloji saptaması yapılmıştır. Mikroküre de olduğu gibi, saf suda hazırlanan dispersiyonlara ait analiz sonuçlarının daha hassas gerçekleştiği titrasyon çalışmaları neticesinde belirlenmiştir. Son olarak tüm nitro bileşiklere karşı kemosensörün sönümleme etkinliği sıralanarak seçiciliğin ve duyarlılığın en yüksek olduğu nitro bileşik saptanmıştır.

Tez çalışmasının son bölümünde ise ikinci bölümün çizgisinden ilerlenmiştir ancak farklı olarak hidrofobik segmentin seyreltilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede piren ünitelerine kazandırılacak olan esneklik ile deteksiyon kabiliyetinin daha iyi hale getirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için, POEGMA ve farklı mol oranlarında 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin uygun koşullarda PISA RAFT polimerleşme basamağına seyreltici olarak 2- etil hekzil metakrilat komonomeri eklenmiştir. Elde edilen poli (oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat)-*blok*-(poli (4-(1-pirenil)-stiren)-*ko*-poli (2-etil hekzil metakrilat)) (POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA)) amfifilik diblok kopolimerleri membran üzerinden saflaştırılıp, saf su ortamına alınmıştır. Ürün

karakterizasyonları için yine FT-IR, ^{1}H-NMR, GPC, DLS ve TEM analizlerine başvurulmuştur. Ürünlerin TEM görüntülerinin değerlendirilmesi neticesinde tamamı misel morfolojisinde elde edilmiş EHA içerikli amfifilik diblok kopolimerler serisinin (E serisi) nitroaromatik bileşiklere karşı deteksiyon etkinlikleri floresans spektrofotometresi üzerinden detaylı olarak incelenmiştir. Öncelikli olarak optimizasyon çalışmaları ile ideal floresans ölçüm koşulları yakalanmış, ardından her bir patlayıcı bileşen ile suda dispers kemosensörlerin titrasyonları yapılmıştır. E serisi içerisinden seçilen en küçük boyutlu ve ideal misel formuna sahip kemosensör ile tezin diğer iki bölümünde olduğu gibi nitrobenzen, 4-nitrofenol ve nitroetan bileşiklerine karşı yanıtları titrasyon çalışması üzerinden irdelenmiştir. Devamında farklı solvent (ACN, MeOH ve THF) koşullarının deteksiyon sönümlemesine etkileri de yine aynı kemosensör üzerinden sağlanmıştır. Her bir titrasyon verileri üzerinden Stern Volmer grafikleri çizilmiştir ve Stern Volmer katsayıları ile deteksiyon limit (LOD) değerleri hesaplanıp karşılaştırılmıştır. Böylelikle en iyi deteksiyon kabiliyeti ve en yüksek deteksiyon hassasiyetinin hangi nitro bileşiğe karşı, hangi kemosensör tarafından sağlandığı adım adım ortaya konmuştur.

Ayrıca, tezin her bölümünün üç ana kemosensörü için florometrik çalışma yapılarak deteksiyon mekanizmasının ilerleyişi aydınlatılmıştır. Bunun için ilgili dalgaboylarında her bir kemosensörün zamana bağlı floresans ölçümleri üzerinden yarılanma ömür değerlerine ulaşılmıştır. Saptanan verilerden ortalama yarılanma ömür değerleri, üstel bozunma sayıları, sönümleme hız sabitleri ve sönümlemenin statik veya dinamik olarak ilerleme gösterdiği ortaya konmuştur.

Son olarak, tez çalışmasının üç bölümünde de elde edilen kemosensörlerin UV ışık ve gün ışığı altında yalın ve patlayıcı etkileşimli halleri, sonuçların kalitatif anlamda desteklenmesi amacıyla fotoğraflanmıştır.

Bu şekilde tezi oluşturan üç ana bölüme ait her bir polimerik kemosensör ayrı ayrı sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ek olarak, her biri, nitro bileşiklere karşı floresans aktiviteleri açısından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılan bu kalitatif ve kantitatif çalışmalar sonucunda tez çalışmasına ait ürünlerin, mikro ve nano boyutlu polimer esaslı floresans kemosensörlerin, kullanım kolaylıkları ve algılama aralıkları kıyaslanarak ifade edilmiştir. Bu tez çalışmasının üç ana polimerik malzemesi de özellikle DNT ve TNT bileşiklerine karşı sulu ortamda hedeflendiği gibi, 7 ile 88 nM'lık minimum detekte edilebilir konsantrasyon (LOD, deteksiyon limiti) aralığı ile çok yüksek hassasiyette tespit kabiliyeti ortaya koymuştur.

DESIGNING OF MICRO AND NANO SIZED POLYMER BASED FLUORESCENCE CHEMOSENSORS

SUMMARY

Nitroaromatic compounds (NACs) are the leading chemicals that pose a threat all over the world today. The most widely known of these are 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 2,4,6-trinitrophenol (TNP or PA, picric acid), 2,4-dinitrotoluene (DNT). These compounds form the basis of terrorist threats, especially with their explosive nature, in addition to all areas of use. At the same time, they have direct negative effects on the ecosystem and on human health by being exposed the spring waters with their chemical structures before and after the explosion. For this reason, sensitive and reliable detection of nitroaromatic compounds (NACs) is of great importance. In this sense, there are many sensors in small molecule, macromolecular or polymeric structures that have been introduced to the literature. Among electrochemical sensors, biosensors and optical sensors (including chemosensors; colorimetric and fluorescent), the chemosensors are most applicable, easy and cost-effective systems. Especially the fluorescent chemosensors containing pyrene as the fluorophore group in their structure are the most preferred because of their high quantum efficiency and chemical stability compared to both colorimetric chemosensors and fluorescent chemosensors containing the other fluorophore groups suh as pyrimidine, porphirine and carbazole. However, due to the hydrophobic nature of pyrene group, their detection efficiency in aqueous media is rather low compared to organic solvent conditions. In this regard, few studies have been brought to the literature in order to ensure the effective use of pyrene units in aqueous conditions and to determine nitroaromatic compounds in drinking water in the most efficient way.

In this thesis, it is aimed to investigate the designs and syntheses of various pyrene containing micro and nano-sized polymer-based fluorescent chemosensors. It is not only structurally planned and synthesized, but also their detection capabilities are designed against nitroaromatic compounds especially in aqueous medium in order to provide solutions for the protection of environment and human health. In this context, it has been deemed appropriate to have a common functional monomer, containing pyrene fluorophore group, that will provide fluorescence efficiency for each chemosensor. For this reason, styrene-based pyrene containing monomer (4-(1-pyrenyl)-styrene (PySt)), which has strong electron delocalization and lack of methylene bridge bonds in its structure, was preferred as the functional monomer of each designed chemosensor. PySt monomer was synthesized with using bromo styrene and pyrene boronic acid *via* Suzuki coupling reaction and its characterization was provided by proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectra. Afterwards, each part of the thesis has been progressed.

In the first chapter of this thesis, distillation precipitation polymerization was preferred and applied to obtain micron-sized, crosslinked spheres. Microspheres were obtained as a result of one (1) hour polymerization of the functional monomer of the thesis, PySt, and selected crosslinker, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). For the

characterization of the product, FT-IR, scanning electron microscope (SEM) and dynamic light scattering (DLS) and zeta potential measurements were applied. According to SEM images and DLS measurements, poly(4-(1-pyrenyl)-styrene-*co*-etyleneglycoledimethacrylate) microbeads demonstrated disperse homogeneous distribution and its particle size is found in the range of 850-1000 nm (approximately 1 μm). One of the important structural advantages of this crosslinked chemosensor was that it showed homogeneous dispersion in both aqueous and organic solvent mediums. In this way, it has become possible to analyze detection activities in stable and suitable conditions. In the detection of nitroaromatic compounds, water, acetonitrile, methanol and tetrahydrofuran were chosen as solvent media. Stern Volmer calculations revealed that the dispersion of microspheres in aqueous medium showed the best fluorescence quenching activity among all suspension systems. In addition, the limit of detection (LOD) calculations was made for finding out the lowest detectability and it was proved that the the lowest detectable nitroaromatic compound concentration was again in the aqueous medium. The detection responses of P(PySt-EGDMA) microbeads for all nitroaromatic compounds (TNT, DNT, PA) are compared among themselves. Additionally, the responses of the P(PySt-EGDMA) to nitrobenzene (NB), nitro ethane (NE) and 4-nitrophenol (NP) compounds, which are preferred as other nitro compounds, were also examined and evaluated *via* Stern Volmer equation. Finally, the selectivity and sensitivity of P(PySt-EGDMA) microspheres, which is the output of the first chapter of the thesis, was demonstrated by fluorescence titration studies.

In the second chapter of the thesis, the synthesis of amphiphilic diblock copolymers with nano-sized different morphologies have been synthesized through RAFT mediated the Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) approach. For this purpose, experiments were started with the synthesis of the hydrophilic segment, POEGMA, which will carry the hydrophobicity of the functional polymer block, PPySt. Therefore, oligo (ethylene glycol) methyl ether methacrylate monomer (OEGMA, Mw= 300 g.mol-1) was polymerized using chain transfer agent *via* RAFT polymerization. FT-IR, ^{1}H-NMR and gel permeation chromatography (GPC) analyses were used for the characterization of the obtained POEGMA macro-CTA. Afterwards, disperse nanoaggregates were obtained in the reaction medium as a result of RAFT polymerization mediated PISA approach of POEGMA and 4-(1-pyrenyl)-styrene monomer in different molar ratios at the appropriate temperature and 24-hours conditions. FT-IR, ^{1}H-NMR, GPC, dynamic light scattering (DLS), and transmission electron microscopy (TEM) analyses were performed for the characterization of amphiphilic diblock copolymers transferred to aqueous media using membranes with MWCO 3500. It was revealed that the amphiphilic diblock copolymers of poly (oligo (ethylene glycole) methyl ether methacrylate)-*block*-poly (4-(1-pyrenyl)-styrene (POEGMA-*b*-PPySt) obtained as a result of TEM analyzes were in micelle, micelle-worm like and rod-like morphologies. At this point, fluorescence titration studies of each nanoparticles with related nitroaromatic compounds were carried out using fluorescence spectrophotometer. Stern Volmer graphs were drawn over the determined data, thereafter Stern Volmer coefficients and LOD values were calculated. Detection efficiencies of asymmetric diblock copolymers in organic solvent environments and against different nitro compounds were also demonstrated by titration studies. To investigate the advanced detection abilities of POEGMA-*b*-PPySt amphiphilic diblock copolymers, the responses at different solvent mediums and the responses against different nitrocompounds were examined in detail. As a different solvent media, again acetonitrile, methanol and tetrahydrofuran and as another nitroaromatic compounds nitrobenzene, 4-nitrophenol and nitroethane were preferred. Consequently, the ideal

morphology with the highest detection ability was determined from POEGMA-*b*-PPySt amphiphilic diblock copolymers with different morphologies. Among the morphologies obtained with stable growth, LOD calculations indicate that the rod-like structured POEGMA-*b*-PPySt amphiphilic diblock copolymer had the ability to detect nitroaromatic compounds with the highest susceptibility. As a result of the titration studies, it was also determined that the analyses performed in the aqueous medium as in the microsphere were more sensitive. Finally, the quenching efficiency of the chemosensor against all nitro compounds was ranked and the nitro compound with the highest selectivity and sensitivity was determined.

In the last chapter of the thesis, the line of the second part was chased, but differently, it was aimed to dilute the hydrophobic segment. In this way, it is aimed to improve the flexibility and detection capability that will be brought to the pyrene units. Hence, the diluenting co-monomer 2-ethyl hexyl methacrylate was integrated to the PISA RAFT polymerization step, which was provided under suitable conditions by introducing POEGMA and 4-(1-pyrenyl)-styrene monomer in different molar ratios. The obtained poly (oligo (ethylene glycole) methyl ether methacrylate)-*block*-(poly (4-(1-pyrenyl)-styrene)-*co*-poly (2-ethyl hexyl methacrylate)) (POEGMA-*b*-(PPySt-*co*-PEHA)) amphiphilic diblock copolymers were purified over the membrane with MWCO 3500 and migrated to the aqueous medium. For the asymmetrical diblock copolymers characterizations, FT-IR, ^{1}H-NMR, GPC, DLS and TEM analyses were applied. As a result of the evaluation of the TEM images, it was determined that all POEGMA-*b*-(PPySt-*co*-PEHA) diblock copolymers have micelle morphology. After the structural characterization, the detection efficiency of the EHA-containing amphiphilic diblock copolymer series (E series) against nitroaromatic compounds were examined in detail by fluorescence spectrophotometer. First of all, ideal fluorescence measurement conditions were achieved with optimization studies, then titration studies of chemosensors dispersed in aqueous medium were made with each explosive solution; DNT, TNT and PA, respectively. POEGMA-*b*-(PPySt-*co*-PEHA) amphiphilic diblock copolymer with the smallest size and ideal micelle form was selected from the E series as model chemosensor and this was examined towards nitrobenzene (NB), 4-nitrophenol (NP) and nitroethane (NE) compounds through fluorescence titration study as in the other two parts of the thesis. Afterwards, the effects of different solvent (ACN, MeOH and THF) conditions on the detection, quenching efficiencies, were also studied by the selected chemosensor. By the application of each collected data from titration studies, Stern Volmer plots were drawn. Following that, Stern Volmer coefficients and limit of detection (LOD) values were calculated and compared. Thus, it has been demonstrated step by step the best detection capable amphiphilic diblock copolymer with the highest sensitivity to related nitro compound.

Besides, the progress of the detection mechanism was clarified by performing fluorometric studies for the three main chemosensors of each part of the thesis. For this purpose, the life-time values of each chemosensors at the relevant wavelengths were obtained through time-dependent fluorescence measurements. From the determined data, it has been revealed that the average life-time values, exponential decay numbers, quenching rate constants and quenching progress statically or dynamically.

Finally, in all chapters of the thesis, the bare and explosive interacted states of the chemosensors were photographed under UV light and daylight in order to support the results qualitatively.

In this manner, the each product belonging to the three major parts of the thesis was synthesized and characterized separately. Additionally, each has been studied in detail

regarding their fluorescence activities against explosive nitro compounds. Finally, as a result of these qualitative and quantitative studies, the products of the thesis, micro and nano-sized polymer-based fluorescence chemosensors, are expressed by comparing their ease of use and sensing ranges. These three main polymeric materials of the thesis showed very high sensitivity detection ability, especially against DNT and TNT compounds in aqueous media, with a minimum detectable concetration (LOD, detection limit) range of 7 to 88 nM, as targeted.

1. GİRİŞ

Günümüzde nitroaromatik bileşikler terörist amaçların temelini oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin başlıcaları, 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 2,4-dinitrotoluen (DNT), 2,4,6-trinitrofenol (TNP veya PA, pikrik asit) şeklinde sıralanabilir. Nitroaromatik bileşikler infilakları ile büyük kitleleri yok etme özelliğine sahip olmakla beraber infilak öncesinde de yapıları ile insan sağlığının ve ekosistemin işleyişinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Böylesine tehdit içeren bileşiklerin tespiti de bilim dünyasında büyük önem arz etmektedir. Bununla beraber tehdit oluşturan bu bileşenlerin canlılar için maksimum bulaş olabilme değerleri (minimum risk seviyeleri) Çevre Koruma Kurumu tarafından detaylı olarak saptanmıştır.

Bu bileşenlerin risk analiz seviyelerinde hızlı, hassas ve güvenilir tespitleri için literatüre çeşitli malzemeler kazandırılmıştır ve iyileştirilen tekniklerle kazandırılmaya devam edilmektedir. Bu malzemeler sensör özelliğinde olup deteksiyon etkinliğine göre çeşitlilik göstermektedir. Tüm sensörler arasında en hızlı, etkin, ucuz olmasından ötürü tercih edilen floresans kemosensörlerdir. Floresans kemosensörler moleküler ya da çeşitli polimerik yapılarda, çoğunlukla organik çözücü koşullarındaki nitroaromatik bileşiklerin detekte edilebilmesi için tasarlanmış malzemeler olarak literatürde yer almaktadırlar. Mamafih yapılarının hidrofobik doğası nedeniyle sulu ortamlarda etkili deteksiyon gösterememesi durumu da dikkatleri üzerine toplamıştır. Böylelikle floresans kemosensörlerin geleneksel inceleme-uygulama koşulları olgunlaştırılarak sulu ortama yön çevirmiştir. Bununla ilgili yapılan araştırmalar hızla, günbegün, gelişim göstermektedir.

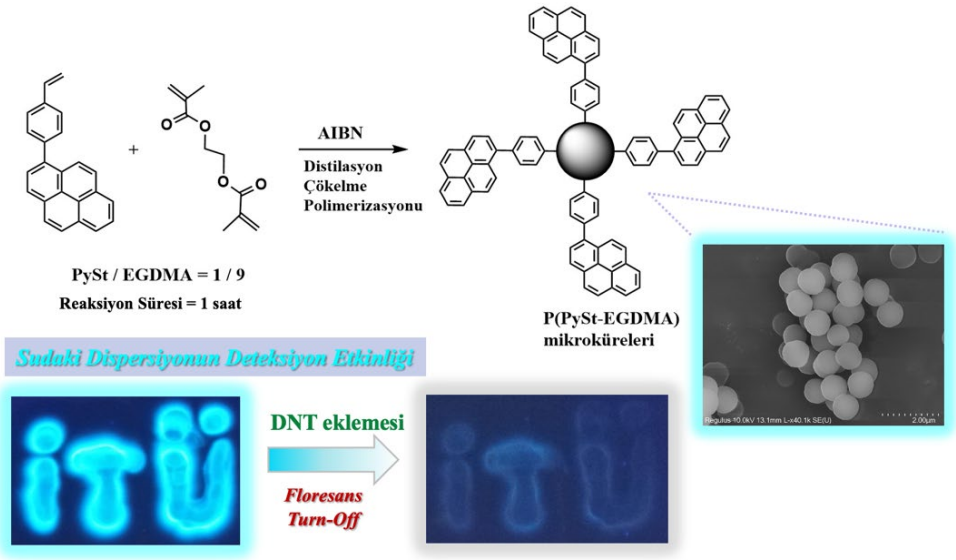
1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının konusu da üç temel nitroaromatik bileşik olan TNT, DNT ve PA'nın deteksiyonunu sağlayacak mikro ve nano boyutlu polimerik floresans kemosensörlerin tasarımını ve sentezini kapsamaktadır. Polimerik floresans kemosensörlerin tasarımında florofor grup olarak en yüksek deteksiyon etkinliğini sağlayan piren üniteleri tercih edilmiştir. Piren ünitelerinin farklı formlarda polimerik

sensörler içerisinde bulunması yerine belirli bir bütünlükte yapıya katılması kurgulanmıştır. Bu noktada amaçlanan sensörlerdeki piren gruplarının bağlı olduğu yapıların kimyasal kararlılıklarında stabilizasyonu yakalamaktır. Bunun için 4-(1-pirenil)-stiren monomeri sentezlenmiştir ve her bir kemosensörün polimerleşme basamaklarında fonksiyonel monomer, ana bileşen, olarak senteze katılmıştır. Böylelikle piren gruplarının yüzey modifikasyonu ile polimerik yüzeye entegre edilmesinin aksine güçlü floresans emisyonuna sahip hidrolize edilemeyen 4-(1-pirenil)-stiren monomeri ile piren ünitelerinin doğrudan yapıda olması sağlanmıştır. Ancak bu durum, nihai ürünlerin özellikle sulu ortamlardaki deteksiyon etkinliğine çözüm getirecek niteliğe sahip değildir. Bu tez çalışmasında doğaya, içme sularına karışarak ekosistemi ve insan sağlığını tehdit eden nitroaromatik bileşiklerin tespit edilmesini sağlayacak polimerik floresans kemosensörlerin eldesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, yapının sulu koşullarda stabil sonuç verebilmesi adına içeriğinde hidrofilik karakteri de barındırabilecek yapılar ve bu yapıların sentezi için uygun polimerizasyon metotları kurgulanmıştır.

1.2 Tezin Konusu

Tez çalışmasında nitroaromatik bileşiklere (NAB) karşı deteksiyon kabiliyetinin kıyaslanılabileceği üç (3) ayrı polimerleşmeye başvurulmuştur:

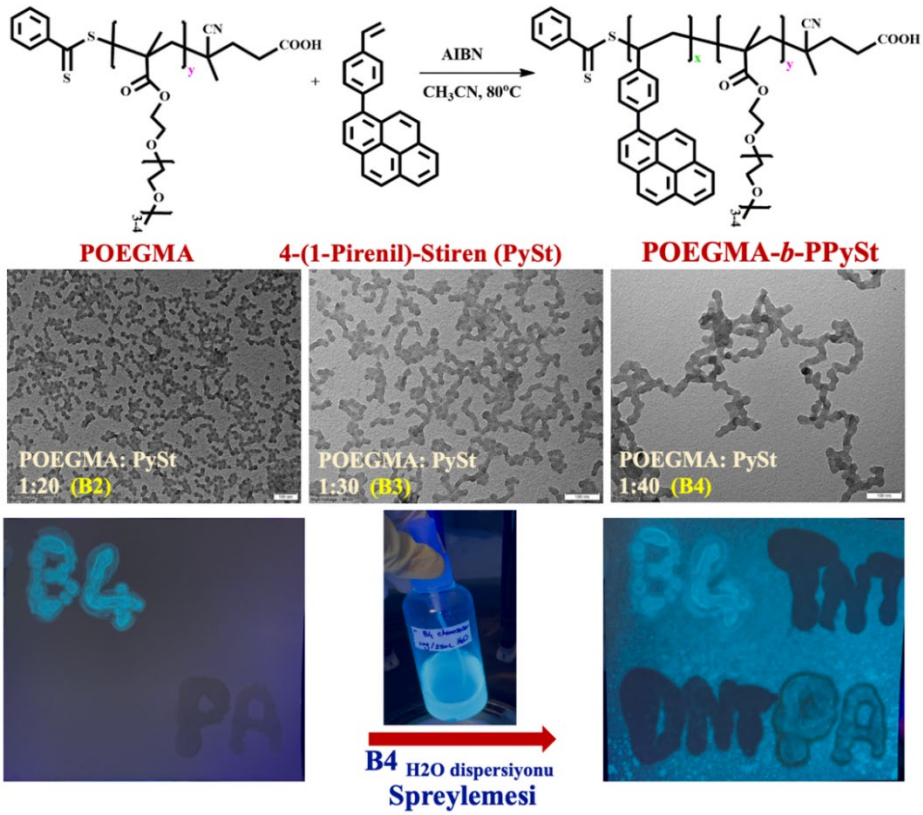


Şekil 1.1 : Tezin birinci bölümünün özet görseli: P(PySt-EGDMA) mikroküre sentezi, SEM görüntüsü ve DNT bileşiğine karşı suda dispersiyonunun UV ışık altındaki floresans sönümleme (turn-off) kabiliyeti.

Tezin ilk bölümünde 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin etilen glikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı ile distilasyon çökelme polimerleşmesi üzerinden mikro boyutta (≈1 µm) homojen dağılıma sahip çapraz bağlı kemosensörlerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Tezin ilk bölümünün özet görseli, mikroküre (P(PySt-EGDMA)) sentezini, SEM görüntüsünü ve patlayıcı (DNT) ile etkileşim neticesindeki sönümlemenin fotoğraflarını kapsayacak şekilde Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

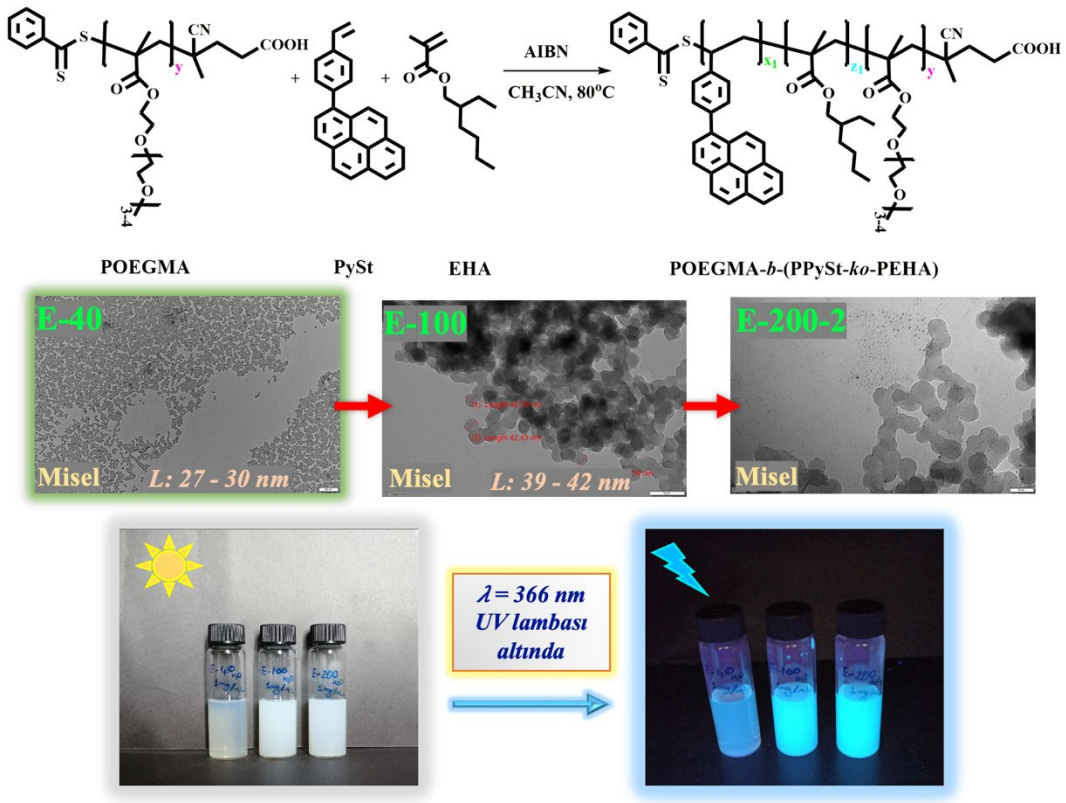
Tezin ikinci bölümünde çapraz bağlı yapı elde etmek yerine kendi kendine düzenlenip belirli morfoloji oluşturan polimerik malzemelerin yapımı amaçlanmıştır. Bunun için RAFT polimerleşmesi üzerinden polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine düzenlenme (PISA) metoduna başvurulmuştur. Hidrofilik segmenti oluşturan POEGMA makro-CTA'sı üzerinde farklı oranlarda kullanılan 4-(1-pirenil)-stiren monomerinden PISA RAFT polimerleşmesi ile hidrofobik segment oluşturulması sonucu misel, solucan tipi ve çubuk tipi gibi morfolojilerde polimerik nano kemosensörlerin eldesi kurgulanmıştır.



Şekil 1.2 : Tezin ikinci bölümünün özet görseli: POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimer sentezi, ürünlerin TEM görüntüleri ve nitroaromatik patlayıcılara (DNT, TNT ve PA) karşı suda dispersiyonun UV ışık altındaki sönümleme becerisi.

Şekil 1.2'de tezin ikinci bölümü kısaca özetlenmiştir. Burada sırasıyla amfifilik diblok kopolimer (POEGMA-*b*-PPySt) sentezine, farklı morfolojide elde edilen ürünlerin TEM görüntülerine ve B4 olarak kodlanmış çubuk tipi morfolojideki POEGMA-*b*-PPySt diblok kopolimerinin DNT, TNT ve PA deteksiyonuna ilişkin sönümleme uygulamasının fotoğrafı paylaşılmıştır.

Tezin üçüncü bölümünde ise ikinci bölümdeki polimerleşme tekniği korunarak reaksiyon ortamına seyreltici komonomer katılması ile hidrofobik segmentin esneklik kazandırılmış kopolimer şeklinde elde edilmesi amaçlanmıştır. Seyreltici komonomer olarak sisteme alkil uç gruplu akrilat esaslı 2-etil hekzil metakrilat monomeri eklenerek yine 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin farklı mol oranlarının yer aldığı polimerleşme sistemlerinden polimerik nano kemosensörler elde edilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 1.3 : Tezin üçüncü bölümünün özet görseli: POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimer sentezi, ürünlerin TEM görüntüleri ve gün ışığı ile UV ışık altındaki (λ=366nm) fotoğrafları.

Tezin üçüncü bölümü de Şekil 1.3'de seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimer (POEGMA-b-(PPySt-ko-PEHA)) sentezi, farklı hidrofobik segment

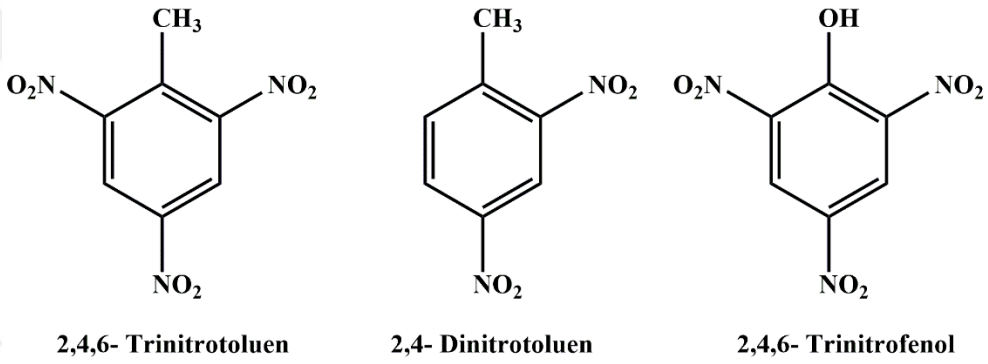
büyüklüğüne sahip yapıların TEM görüntüleri ve bu yapıların gün ışığı ve 366 nm dalgaboyuna sahip UV ışık altındaki görüntüleri ile özetlenmiştir.

Tez çalışmasının her bir bölümünden elde edilen polimerik kemosensör malzemelerin NAB'lere karşı deteksiyon etkinliklerinin detaylı olarak incelemesi ayrı ayrı kurgulanmıştır. Bununla birlikte farklı polimerleşme teknikleri ile elde edilen kemosensörlerin birbirleri arasında kıyaslanması ve aynı polimerleşme tekniğine sahip olup farklı yapıda kurgusu yapılan polimerlerin deteksiyon kabiliyetlerinin karşılaştırılması ile tez çalışmasının tüm ürünlerin bütünüyle irdelenmesi hedeflenmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Nitroaromatik Bileşikler

Nitroaromatik bileşikler, endüstriyel ve insan aktivitelerinde üretilen ve kullanılan önemli kimyasal gruplar olarak bilinmektedir. Bunların başında 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)[1], 2,4,6-trinitrofenol (TNP)[2], 2,4-dinitrotoluen (DNT)[3] gelmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : PA, TNT ve DNT'nin kimyasal gösterimleri.

Bu bileşiklerin kullanım alanları geniş bir yayılım gösterse de en çok savunma sanayiinde tercih edilmektedirler. Bu bileşiklerin tarihsel gelişimi ise aşağıda anlatıldığı gibidir.

İlk kez 1771 yılında İrlanda asıllı İngiliz Kimyager Peter Woulfe tarafından indigo doğal bileşiğinin nitrolanması ile 2,4,6-trinitrofenol bileşiği sentezlenmiştir[4,5]. Ardından bu bileşiğin eldesi ipek, reçine, hayvan boynuzu gibi doğal bileşiklerin nitrolanması ile sağlanmıştır. 1841 yılında ise doğrudan fenol bileşiğinin nitrolanması ile sentezi literatüre kazandırılmıştır. 2,4,6-trinitrofenol bileşiğinin bir diğer adlandırması sahip olduğu acı tat nedeniyle Yunanca "acı" anlamına gelen pikros kelimesinden türetilen pikrik asittir (PA). Başlarda ipek ve yünü sarı renge boyamak için kullanılan[5] pikrik asit, patlayıcı özelliklerinin keşfi ile kullanım amacında değişimlere uğramıştır. Askeri uygulamalarda roket yakıtının bileşeni olarak, araştırma ve endüstride ise pikramik asit ve kloropikrin üretiminde kimyasal ara

madde, fotoğrafik emülsiyonlarda hassaslaştırıcı ve kibrit ile pillerin içeriğinde bileşen olarak kullanımı mevcuttur[6,7].

2,4,6-trinitrotoluen bileşiği de ilk kez J. Wilbrand tarafından sarı renkli boya olarak 1863 yılında hazırlanmıştır[8]. Toluenin dumanlı nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile kaynatılması sonucu elde edilen bu bileşiğin patlayıcı özelliklerinin keşfi ile kullanım alanı askeri uygulamalar üzerine olmuştur[9]. Yapısındaki üç nitro grubu ile yüksek patlayıcı özellik gösteren TNT, I. ve II. Dünya Savaşları sırasında büyük ölçüde tercih edilen bileşik olmuştur[10]. Askeri uygulamalarda mermi, bomba, el bombası, yıkım patlayıcıları ve itici bileşiklerin imalatında kullanılırken, ilerleyen zamanlarda terörist tehditlerin temel aracı olmuştur.

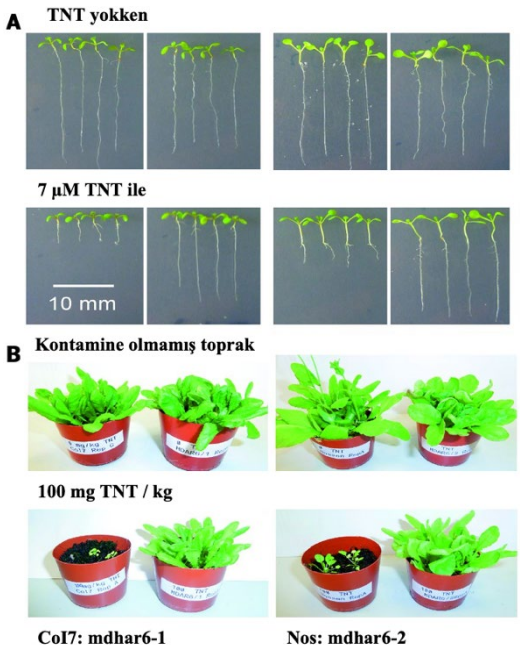
2,4-dinitrotoluen de, TNT bileşiğinin sentezi esnasında oluşan ara bileşendir ve nitrolanması sonucunda TNT oluşmaktadır[11]. DNT bileşiği boya endüstrisinde işlev gösterdiği gibi, plastik endüstrisinde, poliüretan köpük, kaplamalar ve elastomerlerin üretiminde de tercih edilmektedir.[12]. Poliüretan köpük üretiminde DNT bileşiği, ana ürün olan toluendiizosiyanat (TDI) eldesinde kullanılmaktadır. Prosedüre bakıldığında DNT'nin hidrojen altında indirgenmesi ile diaminotoluen yapısı elde edilmektedir. Bu yapı fosgen ile reaksiyona sokularak TDI'ya dönüştürülür ve bu ürün de esnek poliüretan köpüklerin üretilmesinde kullanılmaktadır[13]. TNP bileşiği gibi DNT de en az TNT kadar yüksek patlayıcı etkinliğine sahip bir bileşiktir[12,14].

TNP, TNT ve DNT bileşiklerinin her biri sürtünmeye, ısıya ve şoka karşı yüksek hassasiyete sahiptir. Günümüzde hem zararlı yapıları hem de terörist hedeflerin araçları olmaları nedeniyle bu bileşiklerin detekte edilebilir olması oldukça önem arz eden bir durumdur.

2.2 Nitroaromatik Bileşiklerin Etkileri ve Tayini

Nitroaromatik bileşikler günümüzde tüm dünyada tehdit oluşturan kimyasalların başında gelmektedir. Yapılan detaylı incelemeler göstermektedir ki nitro grubuna sahip bileşikler canlı ve çevre tahribatına yalnızca patlama özelliği ile değil doğal yapısı ile de yol açmaktadır. Teması ve solunması halinde anemi, bağışıklık sisteminde zayıflama, anormal akciğer fonksiyonları gibi insan hayatını olumsuz yönde etkileyen rahatsızlıklara sebebiyet verdiğine dair bulgular bilimsel çalışmalarda yer almaktadır[15,16] Bu bileşiklerin hem üretimi esnasında hem de infilakları sonrasında

çevreye dağılan kalıntıları bitkilerde, balıklarda ve mikroorganizmalarda birikerek ekosistem içinde doğrudan tehlike yaratmaktadır[17]. Bu duruma Johnston ve ekibi tarafından yapılan bir çalışma örnek gösterilebilir. Bu araştırmada toprak suyuna karışan TNT bileşiği neticesinde bitkilerin köklerinde ve yapraklarında meydana gelen yapısal bozukluklar ve gelişmeme durumları ele alınmıştır. Çözüm olarak uygun katalizlerin (monodehidroaskorbat redüktaz 6, MDHAR6-1 ve 2) kullanımı ile bitkilerin yeniden eski haline geri döndüğü ortaya konmuştur[18]. Şekil 2.2-A'da bitki köklerinin toprakta TNT yokken ve 7 µM TNT etkisinde nasıl değiştiği buna karşılık ortama CoI7:mdhar6-1 (sol) ve Nos:mdhar6-2 (sağ) enzimlerinin eklenmesi ile köklerde meydana gelen uzamalara dair fotoğraflar sırasıyla paylaşılmıştır. Şekil 2.2-B'de ise altı haftalık süreçte bu durumun yapraklarda nasıl etki ettiği yine fotoğraflarla gösterilmektedir[18].



Şekil 2.2 : TNT yokluğunda ve varlığında bitki köklerinin (A) ve yapraklarının (b) değişim fotoğrafları ile toprağında TNT var olan bitkinin ortamına eklenen CoI7:mdhar6-1 (sol) ve Nos: mdhar6-2 (sağ) enzimleri ile bitkinin etkileşimi sonucu kök ve yaprak fotoğrafları.

Tüm bu etkilerinden dolayı nitroaromatik bileşikler, Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency, EPA) tarafından oluşturulan 'Öncelikli Kirleticiler Listesi'nde yer almaktadır[19]. Özellikle içme sularına da sızarak insan sağlığı için büyük risk oluşturan TNT patlayıcısı için minimum risk seviye (MRS) değeri EPA tarafından 2 ppb olarak belirlenmiştir[20]. DNT için ise on binde bir (10^{-}

^{4}) ihtimalle kanser riski oluşturma ihtimalinin MRS değeri 5 ppb olarak saptanmıştır[21]. PA ise EPA tarafından kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır ve uzun süre maruz kalınma durumunda insan sağlığını doğrudan olumsuz etkilediği raporlanmıştır[9].

Tüm bu noktalar dikkate alındığında, nitroaromatik bileşiklerin yüksek hassasiyetle tespiti anti-terör faaliyetleri başta olmak üzere, çevre ekosistem güvenliği, insan sağlığı ve muhtemel kontaminasyonların saptanmasında büyük önem arz etmektedir. Bu anlamda bilim dünyası, nitroaromatik bileşiklerin eser miktarının hassas ve güvenilir tespitini mercek altına almıştır. Günümüzde saptanmış analiz yöntemlerinden, uygulanabilirliği az ve oldukça yüksek maliyetli olanlar arasında gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), raman spektroskopisi, X-ışını kırınımı (X-ray difraksiyonu) ve nükleer kuadropol rezonans metotları yer almaktadır[22–25]. Bu yöntemlerin sahip olduğu negatif özellikler göz önüne alındığında araştırmacılar nitroaromatik bileşiklerin saptanması için, daha uygulanabilir ve daha az maliyeti olan biyosensörler, elektrokimyasal sensörler ve optik sensörler tasarlamak için çalışmalarda bulunmuşlardır [26].

Biyosensörler[27,28]; biyokimyasal ve elektrokimyasal özellikteki iki yapının ardışık çalışmasıyla analiz ölçümleri yapan cihazlardır. Biyokimyasal özellikteki kısım biyoreseptör olup analiti algılar ve transdüser üzerinden sinyal oluşumu sağlanır. Buna örnek olarak Tito ve ekip arkadaşları tarafından nitroaromatik bileşiklerin deteksiyonunun, patlayıcı buharlarının enzim içerikli amperometrik biyosensör kullanımıyla saptanması gösterilebilir[29].

Elektrokimyasal sensörler[30,31]; analitle etkileşme sonrası konsantrasyona bağlı olarak elektriksel sinyal ile seçimliliğine göre cevap veren cihazlardır. Çalışma prensiplerine göre akım, iletkenlik ve voltaj ölçümlerine göre sınıflandırılabilirler. 2016 yılında Pumera ve ekip arkadaşları tarafından yapılan çalışmada grafit folyolarının farklı elektrotlardaki pullanma metoduyla elde edilen grafen levhaları elektrokimyasal sensörlere örnek olarak gösterilebilir. Bu makalede deniz suyundaki 2,4-DNT ve 2,4,6-TNT bileşiklerinin elektrokimyasal deteksiyonu voltametrik analiz üzerinden yapılmıştır[32].

Optik sensörler[33,34] ise içeriğinde spektrofotometrik deteksiyon yöntemi bulunduran analiz biçimidir. Bu yöntemlerin başında absorsiyon ve floresans metotları

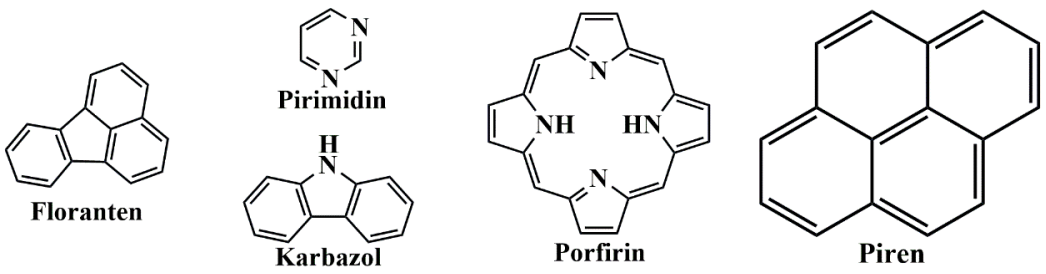
kullanımına dayanan sensörler bulunmaktadır ki bunlar ***optik kemosensörler*** olarak adlandırılırlar. Kimyasal sinyali optik sinyale çevirebilen bu sensörler ucuz ve basit teknikler olarak tercih edilmektedirler. Kemosensörlerin yapıları sinyal ünitesi ve ligand olmak üzere iki (2) ana kısımdan oluşur. Yapıdaki analite seçici ligandın ortamdaki ilgili analitle etkileşmesi neticesinde, bir başka deyişle deteksiyonun aktifleşmesinde ise analitin sisteme tutunması ile, yapı üç (3) ana kısımdan oluşmaktadır. Sinyal üniteleri kromofor veya florofor grupları ifade etmektedir[35]. Optik kemosensörler; sinyal ünitesindeki grubun özelliğine göre de kolorimetrik ve floresans kemosensörleri olmak üzere ikiye ayrılırlar[15]. Kromofor grup etkisiyle analit etkileşimi sonucu renk değişimi veren sensörlere ***kolorimetrik kemosensör*** denir[36]. Sinyal ünitesindeki florofor grupların analit etkileşimi sonucu floresans şiddetinde artış ya da azalma olarak cevap veren sensörlere de ***floresans kemosensör*** denilmektedir[37].

2.3 Floresans Kemosensörler

Nitroaromatik bileşiklerin tayininde ucuz, hızlı ve hassas deteksiyon etkinliği sağlamasıyla floresans kemosensörler diğer sensörlere göre üstünlük göstermektedir ve günümüzde de bu alanda çokça yenilikçi ürünler tasarlanmaktadır. Floresans kemosensörlerin tasarımları yapılarındaki florofor gruplarının çeşitliliği ve ana yapının kurgusuna göre çeşitlilik göstermektedir.

2.3.1 Floresans kemosensörlerinin deteksiyon işleyişi

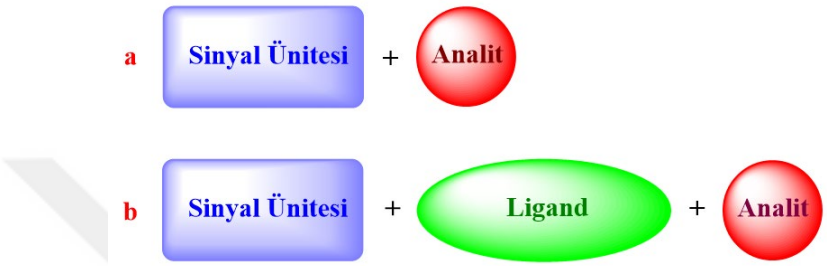
Literatür incelemesi sonucu, nitroaromatik bileşiklerin deteksiyonunda kullanılan floresans kemosensörlerin florofor üniteleri için genellikle piren[38], karbazol[39], porfirin[40], floranten[41], pirimidin[42,43] yapılarının kullanıldığı görülmüştür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Floranten, pirimidin, karbazol, porfirin ve piren moleküllerinin kimyasal gösterimleri.

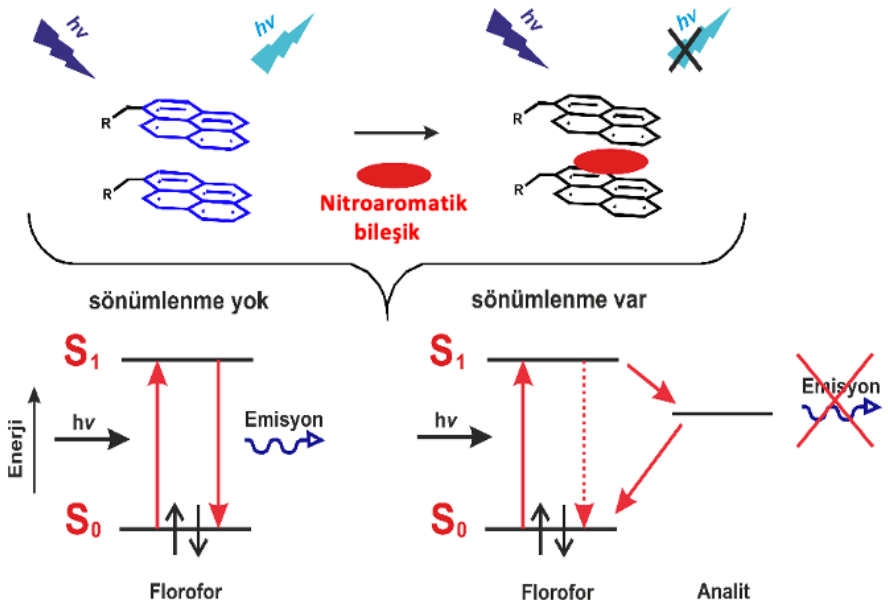
Bunlar arasında piren florofor grubuna sahip yapılar kimyasal kararlılıkları ve yüksek kuantum verimlerinden dolayı diğer florofor üniteli yapılara kıyasla daha çok tercih edilmektedirler[44].

Floresans kemosensörler yapılarındaki florofor gruba ligand bağlı olup olmamasına göre farklı deteksiyon etkinlikleri gösterebilmektedir. Yapıdaki değişime bağlı oluşan bu deteksiyon mekanizmasındaki farklılık Jablonski diyagramı ile kolayca açıklanabilir.



Şekil 2.4 : Deteksiyonda analitin etkileşim noktasının şematize hali: yalnızca sinyal ünitesine sahip (A) hem sinyal ünitesi hem de sinyal ünitesine bağlı ligand grubuna sahip floresans kemosensör (B).

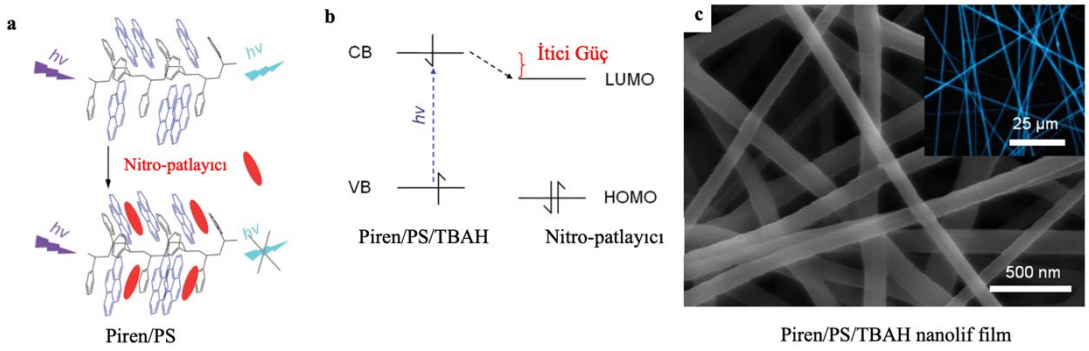
Piren içerikli kemosensörlerin nitroaromatik bileşiklere karşı deteksiyon mekanizması elektron transferi ile beraber Şekil 2.5'te gösterilmiştir[45].



Şekil 2.5 : Floresans kemosensör deteksiyon işleyiş mekanizması: floresans turn-off.

Buna göre, piren gruplarının π- π etkileşiminden öte gelen floresans etkinliği, sisteme eklenen nitroaromatik bileşiklerin piren grupları arasına girmesiyle sönümlenmektedir. Jablonski diyagramına göre, yapısında ligand içermeyen elektron bakımından zengin florofor grubu elektron eksikliği olan analitle etkileşime girdiğinde (Şekil 2.4-A), floroforun gelen ışınla S_0 (HOMO) seviyesinden S_1 (LUMO) seviyesine uyarılmış elektronu, emisyon göstermek yerine analitin enerji seviyesine transfer olarak deaktivasyon gösterir (Şekil 2.5). Analit üzerinden S_0 seviyesine geri döndüğü için piren içerikli yapıda sönümleme meydana gelir. Görülen bu donör-akseptör etkileşimi, ***floresans sönümlemesi (turn-off)*** olarak tanımlanır. Gözlemlenen sönümleme etkinliği, florofor grubu ile etkileştirilen analit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişim göstermektedir[46].

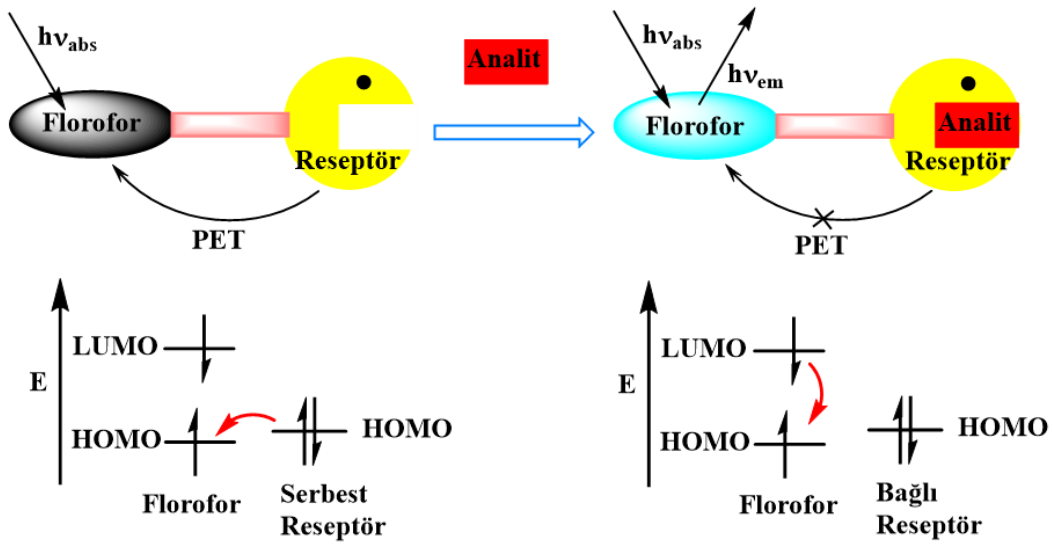
Deteksiyonda floresans sönümlemesine, Lei ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma örnek gösterilebilir (Şekil 2.6 [47]). Burada, tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAH) varlığında pirenin polistiren (PS) ile elektro-eğirmesi üzerinden nanolif filmler elde edilmiştir ve devamında bu nanoliflerin nitro patlayıcılara karşı sönümleme etkinliklerini incelenmiştir.



Şekil 2.6 : Piren/PS nanolifin şematik deteksiyon işleyiş görseli (a), Piren/PS/TBAH nanolif filminin mekanizması (b) ve 500 nm ölçekli SEM görüntüsü ile 25 µm ölçekli floresans mikroskop görüntüsü (c).

Patlayıcı bileşenin sandviç tipi konformasyondaki yalın piren üniteleri arasına girmesi (nanolifin uyarılmış elektronunun analitin LUMO seviyesine transfer olması sonucu) ile emisyonda sönümleme kaydedilmesine (Şekil 2.6-a, b) bağlı olarak sayısal deteksiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.6-c'de Piren/PS/TBAH nanolif filmine ait 500 nm ölçekli SEM görüntüsü ve 25 µm boyutlu floresans mikroskop görüntüsü gösterilmektedir.

Yukarıda belirtilen açıklamalardan farklı olarak deteksiyon işleyişi, sensör sisteminde ligand grubunun var olması ile farklı şekilde ilerleme göstermektedir. Bir başka deyişle, florofor gruba (piren gibi) donör karakterde bir ligand bağlı ise (Şekil 2.4-B), floresans kemosensör uyarıldığında ligandın bağ yapmamış elektronu floroforun temel hal enerji seviyesine (HOMO) transfer olur. Böylelikle, yalın haldeki floresans kemosensörlerde emisyon gözlemlenmez. Sisteme analit eklenmesi ile ligand elektronlarını analite sunar ve ligandın HOMO enerji seviyesinde düşme meydana gelir. Floresans sönümlemesinin bu sayede ortadan kalkması ile florofor grup emisyon yapabilir hale gelir (Şekil 2.7[48]) ve bu durum floresans turn-on olarak adlandırılır [48,49].

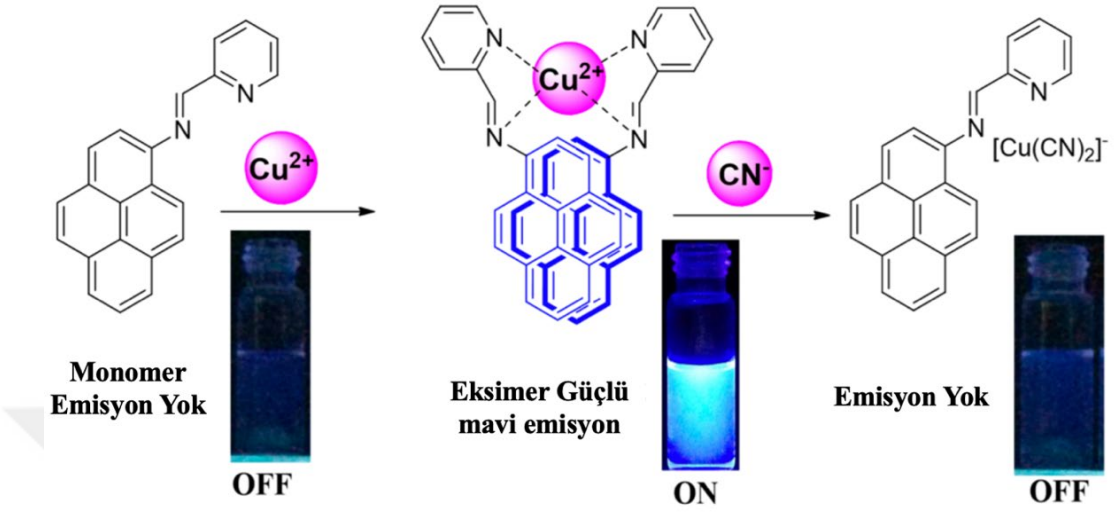


Şekil 2.7 : Floresans kemosensör deteksiyon işleyiş mekanizması: floresans turn-on.

Florofor gruba ligand bağlı olması durumunda analit etkileşimi ile floresans ışımasının gerçekleşmesine ilişkin, Sun ve ekibi tarafından ortaya konmuş çalışma Şekil 2.8'de kısaca özetlenmiştir[50].

Buna göre, 1-aminopiren ve 2-piridinkarboksaldehit'in imin oluşumu ile meydana getirdiği çalışmanın ürünü, piren ekli Schiff bazı probu, UV ışık altında emisyon vermemektedir. Sisteme bakır(II) (Cu^{2+}) iyonlarının eklenmesi ile pirene sunulan ligand elektronları Cu^{2+} iyonları ile kompleksleşme gösterir ve oluşan eksimer kompleksindeki piren üniteleri sağladığı π-π etkileşimi ile UV ışık altında mavi emisyon vermeye başlar. Sistemi tersinir kılmak için eksimer kompleksleşmesi, ortama siyanür (CN^-) iyonları eklenmesi ile bozulur ve bakır(II) siyanür kompleks

formu oluşur. Böylece, piren ekli Schiff bazı probu tekrardan yalın haline dönmüş olur ve ışıma kaybolur. Belirtilen döngü ile, bu çalışmada floresans turn off- on -off sistemi elde edilmiştir.



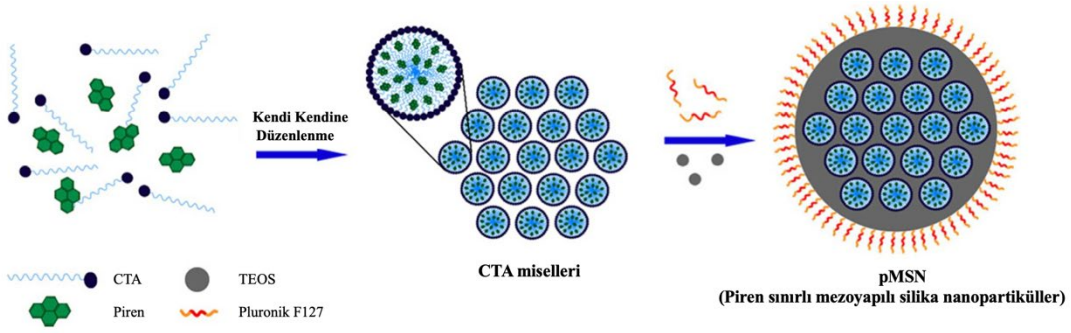
Şekil 2.8 : Cu^{2+} ve CN^{-} iyonlarının sıralı tespiti esnasında gözlemlenen emisyon değişiklikleri, eksimer kompleksi oluşumu ve tersinirliğin şematik gösterimi.

2.3.2 Floresans kemosensörlerinin yapısal kurgusu ve literatür örnekleri

Floresans kemosensörler, sadece daha az maliyetli olmasından değil aynı zamanda, sahip olduğu yüksek hassasiyetli ve hızlı tespit yeteneğinden dolayı kolorimetrik kemosensörlere göre daha fazla ilgi çekmektedirler. Literatürde, sentez esnasında ve/veya sonradan yapıya kazandırılmış (post-modifikasyon) florofor grubuna ve farklı yapıya sahip olan çok sayıda kemosensör mevcuttur. Bu yapılar küçük moleküller[51,52], metal-organik yapılar[53,54], konjuge polimerler[55], nano aggregatlar[56], nanolifler[57], filmler[58] ve mikro/nano küreler[59–61] olarak literatürde yer almaktadır.

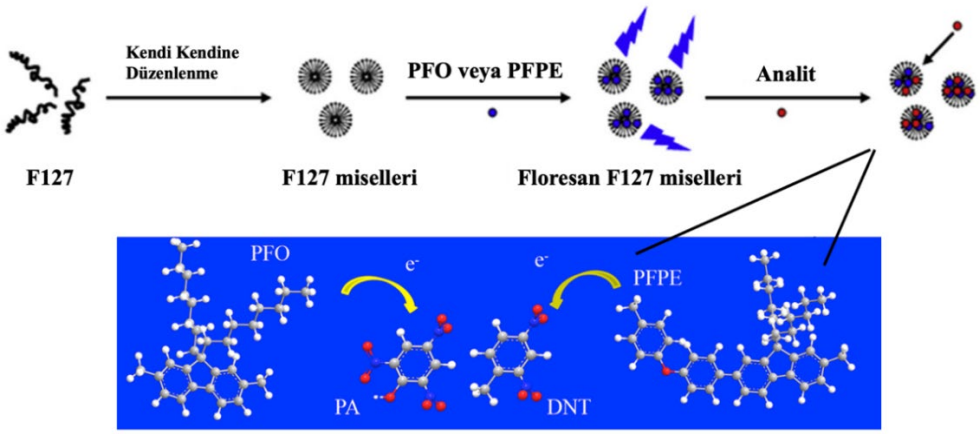
Kemosensör özelliği gösteren piren ve diğer florofor grupların hidrofobik özelliklerinden dolayı nitroaromatik yapıların deteksiyonu, çoğunlukla organik çözücü ortamlarında sağlanmaktadır. Her ne kadar deteksiyon işleyiş mekanizması genellikle nitroaromatik bileşiklerdeki elektron açlığının, elektronca zengin olan floresans malzemelerle etkileşmeleri sonucu giderilmesine dayansa da kemosensörlerin florofor gruplarının hidrofobik özellikte olması, sulu ortamlardaki deteksiyonu sınırlamaktadır. Düşük hassasiyet, deteksiyon limiti ve seçimlilik ile sulardaki sağlığı ve çevreyi olumsuz etkileyen bu tehlikeli nitroaromatik bileşiklerin deteksiyonu ne yazıkki

istenilen verimlerde yapılamamaktadır. Bu olumsuzlukların önüne geçebilmek amacıyla sulu ortamda nitroaromatiklere karşı yüksek deteksiyon limiti (LOD) özelliğine sahip, kolayca uygulanabilen floresans kemosensörleri tasarlamak günümüzde oldukça ilgi çekici bir konudur. Bu konuda, son yıllarda ilgili birçok bilimsel rapor yayınlanmıştır.



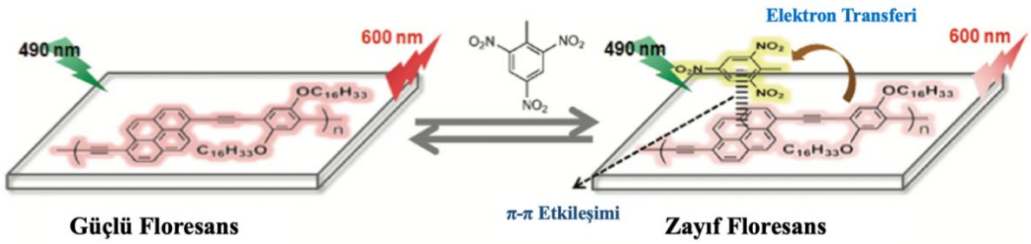
Şekil 2.9 : Piren enkapsüle edilmiş mezo yapılı silika nanoparçacıklarının eldesinin şematik gösterimi.

Literatürdeki sulu ortam deteksiyonu üzerine olan çalışmalardan bir tanesi Bayındır ve ekibine aittir[62]. Bu çalışmada mezo yapılı silika nanoparçacıklarının hidrofobik segmentine enkapsüle edilmiş piren molekülleri üzerinden sulu fazda TNT deteksiyonu ön plana çıkmaktadır. Şekil 2.9'da adım adım, zincir transfer ajanı (CTA) ve pirenin kendi kendine düzenlenmesi ile ilk olarak oluşturduğu CTA miselleri ve ardından bunlar ile TEOS ve pluronik F127'nin enkapsülasyon sürecine dayanarak oluşturduğu piren sınırlı mezoyapılı silika nanopartiküllerinin şematik gösterimi yer almaktadır[62].



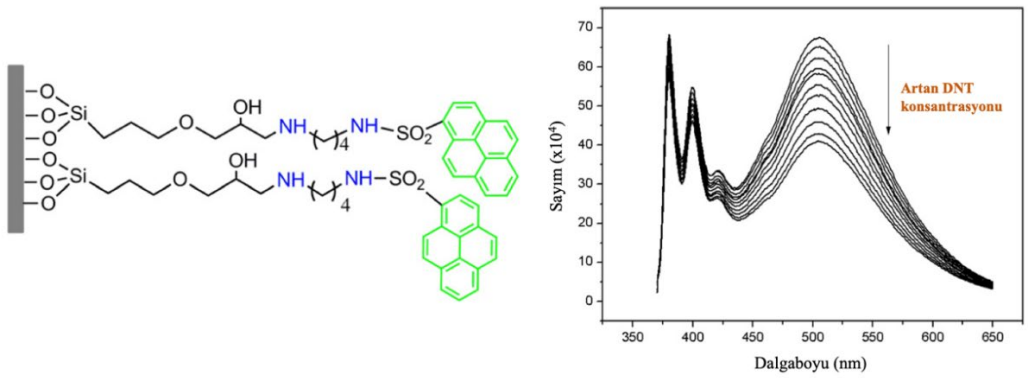
Şekil 2.10 : Floresan F127 misellerinin kendi kendine düzenlenme ile eldesi ve analitler ile sönümlenmelerinin şematik ve moleküler gösterimi.

Bir diğeri, Wang ve grubu tarafından yapılan floresan konjuge polimer esaslı nanomisellerin PA ve DNT'ye karşı floresans sönümlemesidir [63]. Şekil 2.10'da sentez ve deteksiyon işleyişi şematize edilen bu çalışmada[63]; nanomiseller, kendi kendine düzenlenen (self-assembled) F127 misellerine PFO (poli(9,9'-dioktilfloren)) veya PFPE (poli(2,7-(9,9-hekzilfloren)-alt-4,4'-fenileter)) enkapsüle edilmesi ile vesikül morfolojisinde sentezlenmiştir. Elde edilen floresan F127 misellerinin PA ve DNT (analitler) ile etkileşimi neticesinde emisyonu azalma göstermiştir.



Şekil 2.11 : Poli(piren-*ko*-fenilenetilen) film kaplı cam yüzeyin yalın ve TNT etkileşimli halinin görseli.

Fang ve ekip arkadaşları da nitroaromatik bileşiği suda detekte edebilmek için floresans özellikli poli(piren-*ko*-fenilenetilen) polimerinin ön işleme tabi tutulmuş cam yüzey üzerine dökümünü yaparak polimerik film elde etmişlerdir. Elde edilen bu malzeme 490 nm'de uyarılma, 600 nm'de ise emisyon dalgaboyuna sahip olup güçlü floresans göstermiştir. Sisteme eklenen TNT bileşiğinin piren grupları ile yaratmış olduğu π-π etkileşimi neticesinde, malzeme zayıf floresans etkinliğinin oluşmasına yol açmıştır (Şekil 2.11[64]). Bu şekilde Fang ve grubu, TNT bileşiğine karşı seçimli deteksiyon yanıtı veren, uygulama kolaylığı olan sensörü literatüre kazandırmıştır [64].

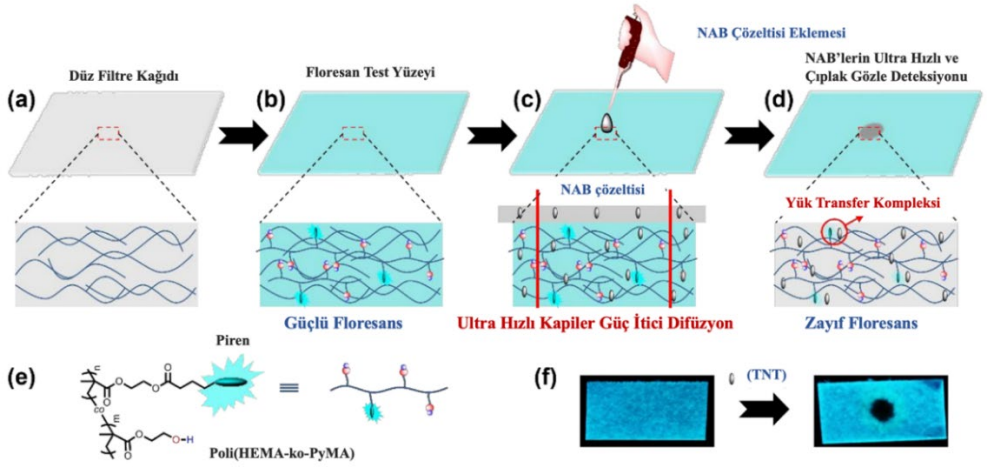


Şekil 2.12 : Piren ile dekore edilmiş kendi kendine düzenlenmiş tek tabaka film yapısı ve DNT ile titrasyonundan elde edilen floresans sönümleme grafiği.

Fang ve ekip arkadaşları bir başka çalışmasında ise, kendi kendine düzenlenmiş tek tabaka (self-assembled monolayer, SAM) tekniğiyle cam yüzey üzerine piren ünitesi getirilerek nitroaromatik (TNT, DNT ve PA) deteksiyonunda geri kazanımlı uygulama kolaylığı olan bir bakış açısı literatüre kazandırılmıştır (Şekil 2.12 [65]).

Sentez içeriğinde, N-1-pirensulfonil-butandiamin eldesi ve bu yapının yüzeyi epoksi ile fonksiyonlandırılmış cam ile reaksiyona sokulması yer almaktadır. Piren fonksiyonlu SAM filminin yapısı ve DNT ile etkileşimi neticesinde gözlemlenen floresans titrasyon grafiği Şekil 2.12'de sırasıyla gösterilmiştir. Bu çalışmada da görülmektedir ki piren üniteleri arasına giren DNT bileşikleri eksimer emisyonunu azaltıcı etki göstermiştir ve artan DNT konsantrasyonu ile sönümleme devamlılığını korumuştur.

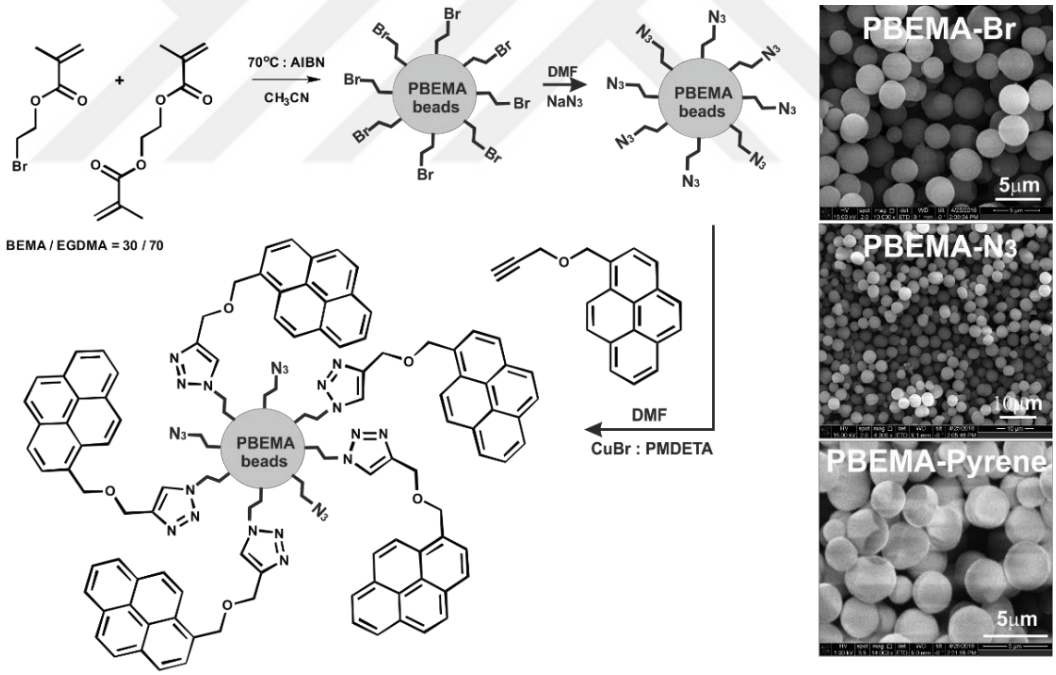
Bir başka çalışmada Lei ve grubu, çeşitli nitroaromatik bileşikleri sulu ortamda detekte edebilmek için piren karışımlı polietersulfon sensörünün elektro-eğirme tekniği ile nanoliflerini sentezlemiştir [66]. Bu çalışmanın hemen ardından Uyar ve ekibi, TNT bileşiğini hem su hem de buhar fazında detekte edebilen piren fonksiyonlu polistiren kopolimerinin nanolif membranlarını elektro-eğirme tekniği ile ortaya koymuşlardır [67]. Her iki araştırma da elektrospun nanolifler üzerindeki piren parçalarının sahip olduğu yüksek floresans şiddeti dayanıklılığını ve sulu ortamda nitroaromatik bileşiklerin (NAB) tespitinde bu nanoliflerin kullanımının kolaylık ve tekrarlanabilirlik sağladığını vurgulamaktadır.



Şekil 2.13 : Selülozik düz filtre kağıdının (a) poli(HEMA-*ko*-PyMA) polimerinin (e) çözeltisine daldırılması sonucu elde edilen floresans test yüzeyi (b) üzerine NAB çözeltisi damlatılması ile (c) floresans sönümlenmesinin gözlemlenmesinin (d) şematize hali ve TNT ile deteksiyon fotoğrafları (f).

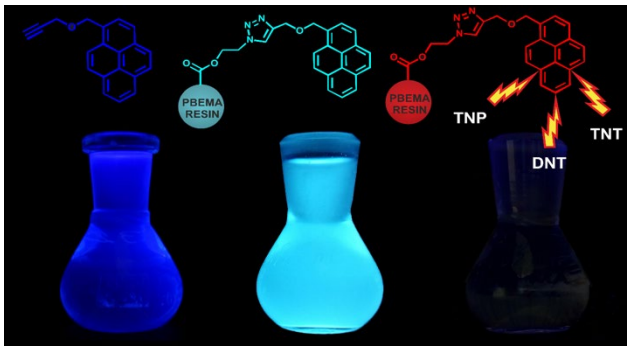
Bir başka yakın zamanlı literatür raporunda Chen ve ekibi tarafından farklı, sentetik ve kullanışlı bir yöntem sunulmuştur[68]. Buna göre, ekibin sentezlediği poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-piren-butirik asit hema) (poli(HEMA-ko-PyMA)) çözeltisi içerisine daldırılan selülozik filtre kağıtlarından, sulu ortamda hızlı TNT deteksiyonunu sağlayan hidrofilik floresan film propları üretilmiştir (Şekil 2.13 [68]).

Literatürde nitro patlayıcıların deteksiyonu için kullanılan piren grupları genellikle yüzey modifikasyonu ya da fiziksel etkileşim ile mikrokürelere takılmıştır. Yüzey modifikasyonuna örnek olarak, ekibimiz tarafından 2018 yılında yapılmış olan piren esaslı PBEMA küreleri verilebilir[45]. Bu yayında 2-bromo etil metakrilat monomerinin etilen glikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı ile çökelme polimerleşmesi yapılmıştır. Elde edilen 2- 5 μm boyutlu kürelerin yüzeyindeki aktif brom uçları azidlemiş ve alkin fonksiyonlu piren üniteleri ile Huisgen reaksiyonu (alkin-azid klik kimyası) yapılmıştır (Şekil 2.14 [45]). Elde edilen ara ve ana ürünlere ilişkin SEM görüntüleri Şekil 2.14'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14 : Piren esaslı PBEMA mikrokürelerinin sentezi ile PBEMA-Br ve PBEMA-piren için 5 μm, PBEMA-N_3 için 10 μm ölçekli SEM görüntüleri.

Takiben piren fonksiyonlu PBEMA mikrokürelerin sulu ortamda PA, TNT ve DNT gibi nitro patlayıcılara karşı hassas ölçümleri ortaya konmuştur. Piren fonksiyonlu molekülün, kürelerin ve patlayıcı etkileşimli kürelerin UV ışık altındaki görüntüleri Şekil 2.15'te yer almaktadır [45].



Şekil 2.15 : UV ışık altında (λ = 366 nm) piren fonksiyonlu molekül, PBEMA küreleri ve kürelerin patlayıcı etkileşimli halinin fotoğrafları.

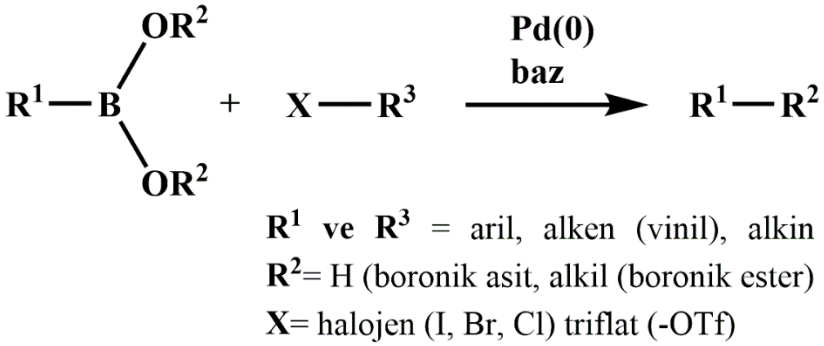
Özetle bu çalışmada, piren florofor gruplarının PBEMA mikroküreleri yüzeyine entegre edilmesi neticesinde sulu ortamda nitroaromatik patlayıcıların floresans sönümlemesi göstererek detekte edilebilirliği başarıyla ortaya konmuştur.

2.4 Polimerik Floresans Kemosensör Eldesinde Başvurulan Organik Sentez ve Polimerizasyon Teknikleri

Bu tez kapsamında sentezlenen üç ana kemosensör de polimerik yapıda olup her biri içeriğinde eş florofor yapıyı bulunduracak şekilde tasarımlar yapılmıştır. Ana bileşen olarak adlandırılan florofor yapısı, stiren esaslı piren fonksiyonlu 4-(1-pirenil)-stiren monomeridir. Bu monomerin sentezi için karbon-karbon kenetlenme reaksiyonu olan Suzuki kenetlenme reaksiyonuna başvurulmuştur. Sentezlenen saf monomer ile ilk olarak distilasyon çökelme polimerleşmesi üzerinden mikro boyutlu kemosensör, ardından PISA RAFT yaklaşımı ile de nano boyutlu kemosensörler elde edilmiştir. Tez içeriğinde uygulanan sentez ve polimerizasyon teknikleri aşağıda başlıklar halinde sınıflandırılarak açıklanmıştır.

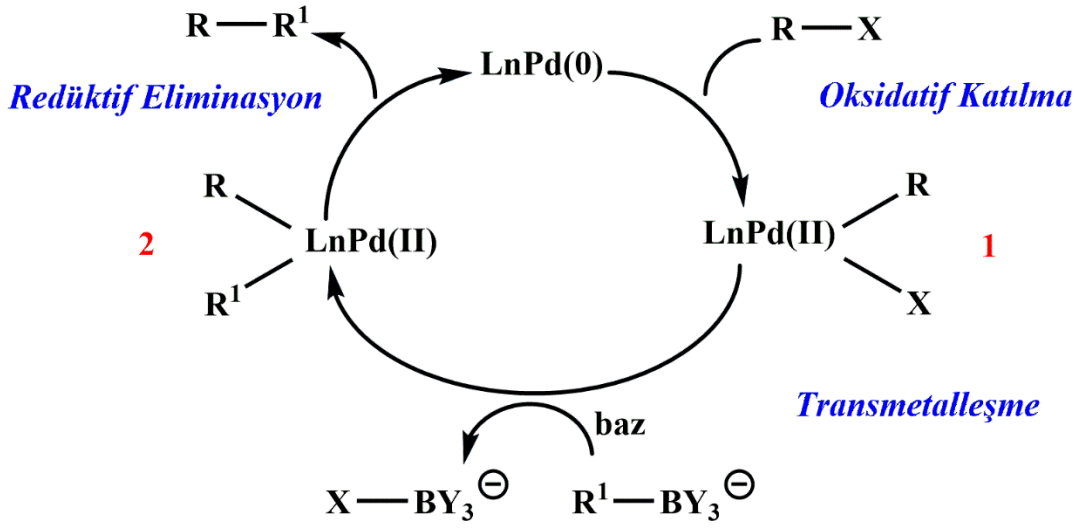
2.4.1 Suzuki kenetlenme reaksiyonu

Suzuki kenetlenmesi, organopaladyum bileşikleri ve aril, alkil halojenürlerin kenetlenmesini kapsayan ve sıklıkla tercih edilen reaksiyondur. Suzuki-Miyaura olarak da bilinen bu reaksiyon paladyum katalizörlüğünde vinil, aril, alkinil organoboran ve halojen veya triflatların bazik koşullarda tepkimeye girmesine dayanmaktadır[69,70]. Nihai olarak konjuge alken, stiren ya da biaril bileşiklerinin elde edilmesi için karbon-karbon bağı oluşturan bir tepkimedir (Şekil 2.16)[71]. İlk olarak fenil boronik asit ve haloarenlerin çapraz kenetlenme reaksiyonu olarak Suzuki ve Miyaura tarafından literatüre kazandırılmıştır[69,72].



Şekil 2.16 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu genel gösterimi.

Mekanizmaya bakılacak olursa, reaksiyonun katalitik döngüsü üç ana basamaktan oluşmaktadır (Şekil 2.17). Bunlar, oksidatif katılma, transmetalleşme ve redüktif eliminasyondur. Oksidatif katılma basamağında ilgili halojenür (R-X), Pd (0) ile kompleksleşir ve Pd (II) ara ürününü (ara ürün 1, LnPd (II)) oluşturur. Transmetalleme basamağı da bazik koşullar altında organoboran bileşiği ve Pd (II) ara ürününün reaksiyona girerek ara ürün 2 (R^1-LdPd (II)-R)'yi oluşturmasını kapsamaktadır. Son olarak 2 numaralı ara ürün indirgeyici eliminasyon tepkimesi ile kenetlenme ana ürününü (R-R^1) ve Pd (0)'ı reaksiyon sistemine verir. Böylelikle Suzuki Kenetlenme reaksiyonunun katalitik döngüsü tamamlanır[71,73].



Şekil 2.17 : Suzuki kenetlenme reaksiyonu katalitik döngüsü (Ln:ligand).

Suzuki kenetlenme reaksiyonuna dengeşik olarak Still kenetlenme, Sonogashira kenetlenme ve Negishi kenetlenme reaksiyonları gösterilebilir[74]. Bakıldığında Still kenetlenme reaksiyonunda Suzuki kenetlenme reaksiyonundan farklı olarak organoboran yerine daha toksik ve maliyetli olan organokalay bileşikleri ile sentez

yürütülmektedir[75,76]. Sonogashira kenetlenmesinde yardımcı katalizör olarak bakır (I) iyodür (CuI) kullanılır ve reaksiyonun gerçekleşebilmesi için organokalay veya organoboran yerine doğrudan hidrojen ile sonlanan grup tercih edilmektedir[77]. Bu reaksiyonun dezavantajları bakır tuzlarının çevreye zararlı olması ile birlikte reaksiyon sonunda sistemden uzaklaştırılmasının zor olması şeklinde sıralanabilir[78]. Negishi kenetlenme reaksiyonunda organoçinko kullanılmaktadır. Burada, reaksiyon koşulları su ve oksijene duyarlı olmakla beraber reaksiyon verimi oldukça düşüktür[71]. Belirtilen tüm kenetlenme reaksiyonlarına bakıldığında Suzuki kenetlenme reaksiyonu düşük toksisite ve maliyet, reaksiyon koşullarının kolaylığı ve ürün verimliliği anlamında dengeşiklerine kıyasla tercih sebebidir[79].

2.4.2 Çökelme polimerleşmesi

Çökelme polimerleşmesi; mikroküre eldesinde kullanılan, reaksiyon sisteminde surfaktan (yüzey aktif madde), stabilizatör gibi malzemelerin kullanımına gerek olmayan bir polimerleşme türüdür[80].

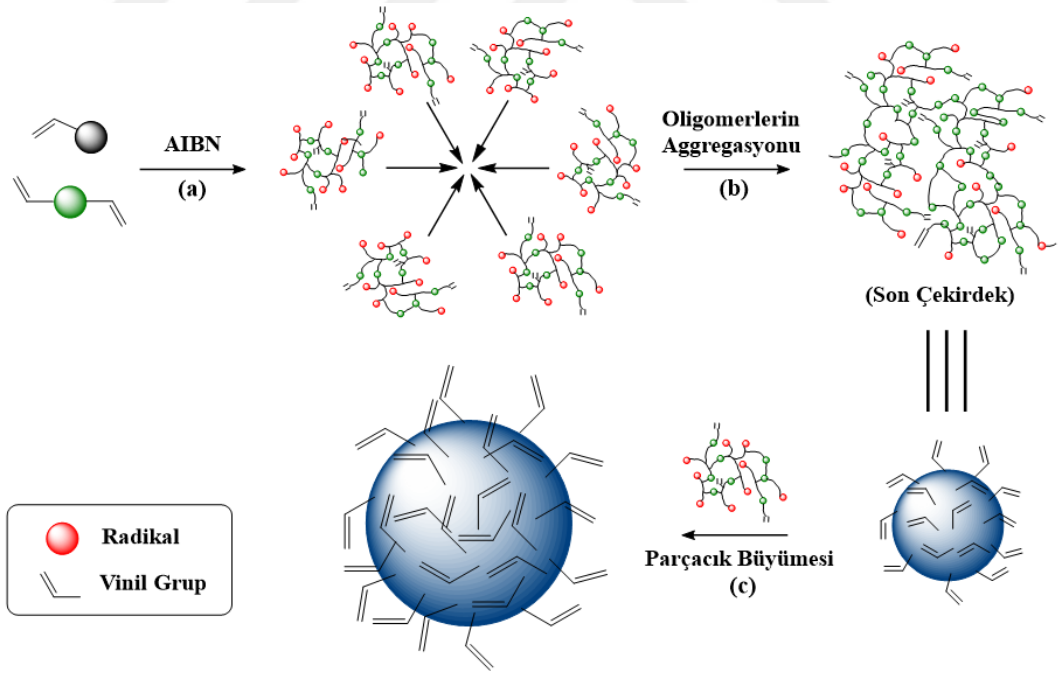
Çökelme polimerleşmesinin deteksiyon etkinlikleri [81,82], kromatografik ayrımlar [83,84], ilaç taşınım sistemleri[85,86] gibi pek çok alanda kullanımı söz konusudur. Endüstrinin de mikro ve nano boyutlu polimerik malzemelere daha kolay ulaşabilme isteği karşısında kullanılan metotların iyileştirilmesiyle çökelme polimerleşmesi ortaya çıkmıştır. Geleneksel yöntemlere süspansiyon[87–93], emülsiyon[94–98], dispersiyon[98–102], tohumlama polimerleşmesi[102–108] örnek verilebilir. Bu metotların uygulamalarında homojen dispersitede küre formunun yakalanabilmesi için sisteme stabilizatör, yüzey aktif maddeler gibi koloidal yapı dağıtıcı malzemeler eklenmektedir[109]. Yalnızca başlatıcı (AIBN), çözücü (ACN) ve monomer (divinilbenzen) kullanılarak homojen dağılıma sahip, yüzeyi temiz mikrokürelerin sentezlendiği çalışma ile yalın reaksiyon koşulları Stöver ve ekibi tarafından sağlanmıştır[110]. Bu çalışma çökelme polimerleşmesi olarak adlandırılmıştır ve mikroküre sentez metotlarına yeni ve pratik bir yöntem olarak eklenmiştir.

Sistem içeriğine bakıldığında sistem çözücüsü olarak genellikle asetonitril tercih edilmektedir. Bu durum asetonitrilin tüm reaktanlar ile homojen karışım oluşturup, elde edilen polimeri çözememesi ile açıklanabilir. Reaksiyon monomer, başlatıcı ve çözücü karışımının azot altında mekanik karıştırıcı kullanımıyla gerçekleşmektedir.

Kurgulanan kürenin özelliğine göre sisteme çapraz bağlayıcı monomer ilavesi de yapmak mümkündür[111,112].

Polimerleşme, ısı etkisiyle radikal başlatıcının homolitik kırılıp ve oluşan radikallerin monomer/çapraz bağlayıcıya atak etmesiyle başlar. Bu aşamada aynı anda maksimum düzeyde polimerleşme kor merkezlerinin (nucleation centers) oluşması en önemli noktadır. Polimer tanecikleri polimerleşmenin ilerlemesi sonucunda kritik boyuta ulaşınca çözücü artık bu büyüklükteki polimer mikro taneciklerini taşıyamaz hale gelir ve polimer çöker. Bu sayede dar boyut dağılımında neredeyse uniform polimerik mikro tanecikler elde edilir[113]. Düşük karıştırma hızında tanecikler küre formunu alır.

Çökelme polimerleşmesi sonucu monodispers küre formunun oluşması, Şekil 2.18'de de gösterildiği gibi çekirdek (kor, nükleus) oluşumu ve büyüme basamakları ile detaylandırılarak şematize edilmiştir. Nükleus basamağı çözünebilir oligomerlerin mikro jeller oluşturmak için toplanmasıyla başlar ve sonrasında bu mikro jeller çözücüyü kusarak topaklanır.



Şekil 2.18 : Çökelme Polimerleşmesi reaksiyon işleyişi.

Büyüme basamağında ise bu topaklanan yapının yüzeyindeki vinil gruplarının çözücü içindeki çözünmüş monomer ve oligomerik yapılarla reaksiyona girmesi sonucu monodispers küre elde edilir. Polimer parçacıkları şişme durumunda iken yüzeyde

oluşan geçici jel etkisinin yarattığı sterik etki ile stabilize olur ve bu şekilde mikroküreler uniform olarak sağlanır (Şekil 2.18[114]).

Çökelme polimerleşmesi de genel işleyişini koruyarak gelişme göstermiş, türevlendirilmiştir. Bu yöntemler distilasyon çökelme polimerleşmesi (DPP), geri akış çökelme polimerleşmesi (RPP), ışıkla uyarılmış çökelme polimerleşmesi (PPP), solvotermal çökelme polimerleşmesi (SPP), kontrollü /yaşayan radikal çökelme polimerleşmesi (CRPP) ve kendi kendini dengeleyen çökelme polimerleşmesi (2SPP) olarak adlandırılmıştır[80]. Bu tekniklerle sağlanan ayırt edici özellikler Çizelge 2.1'de ifade edilmiştir[80,114–118]. Talep edilen koşul veya özelliğe uygun olarak belirtilen yöntemler literatür araştırmalarında kullanılmaktadır.

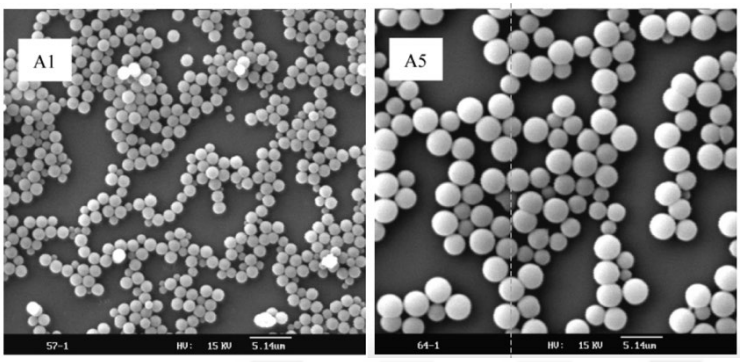
Çizelge 2.1 : Çökelme polimerleşmesi tekniklerinin ayırt edici özellikleri.

PP Yöntemi	Üstünlükleri
DPP	Kullanım kolaylığı, hızlı polimerleşme ve yüksek monomer dönüşümü (> %30)
RPP	Kararlı polimerizasyon, polimerleşme süresinin serbest kontrolü, ürünün reaksiyon kabına yapışmasının önlenmesi
PPP	Oda sıcaklığı veya altındaki sıcaklıklarda polimerizasyon işleyişi
SPP	Yüksek reaksiyon hızı ve yüksek verim, homojen boyut dağılımı
CRPP	Yüzeydeki yaşayan gruplar sayesinde gelişmiş yüzey modifikasyonu yapabilme
2SPP	Tek olefinik monomer veya kompleks olefinik karışımdan fonksiyonel kopolimer partikül eldesi

2.4.3 Distilasyon çökelme polimerleşmesi

Çökelme polimerleşmesi farklı monomerler ile monodispers mikroküre elde edilebilmesi amacıyla zaman içinde serbest radikal polimerizasyon mekanizması üzerinden devinime uğramıştır. Geleneksel metotlar haricinde farklı bakış açısında geliştirilmiş yöntemlerden bir tanesi de distilasyon çökelme polimerleşmesidir (DPP). Bu yöntem polimerizasyon boyunca çözücü damıtması üzerinden mikroküre oluşumunun kontrolüne dayanmaktadır. Buna göre, reaksiyon düzeneği normal

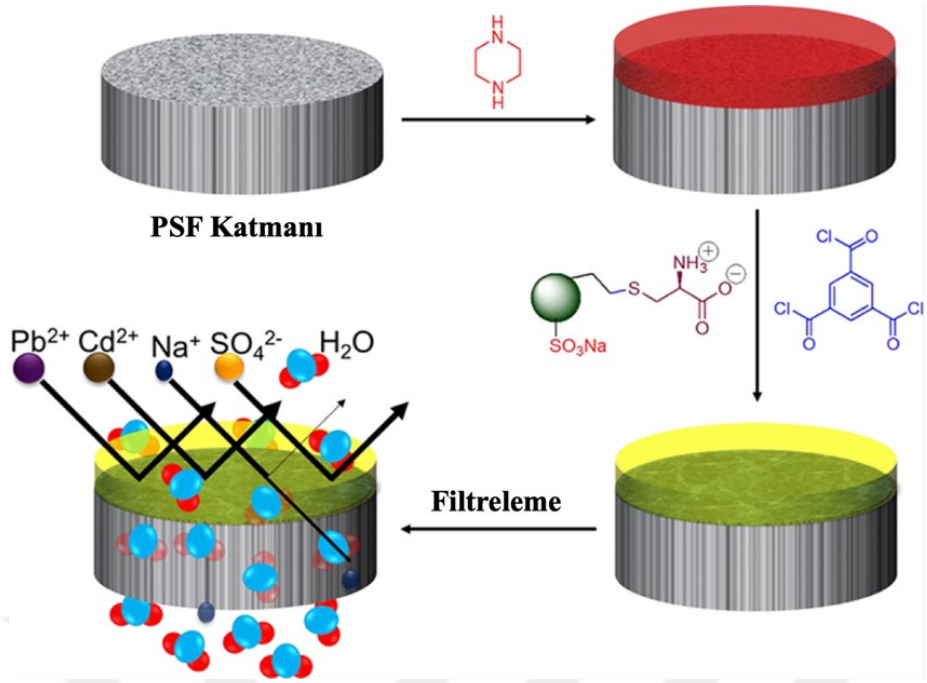
damıtma sistemi şeklinde kurulmaktadır. Polimerizasyon esnasında çözücü sıcaklık artışına bağlı olarak buharlaşarak destilat kabında toplanırken, reaksiyon balonunda reaktanların konsantrasyonunda gitgide artış meydana gelmektedir. Bu durum reaksiyon hızını daha da arttırarak, polimerizasyon süresini aza indirmektedir.



Şekil 2.19 : Kütlece %1 (A1) ve %5 AIBN başlatıcı konsantrasyonuna (A5) sahip polidivinilbenzen (PDVB) mikrokürelerinin SEM mikrografikleri.

Distilasyon çökelme polimerleşmesi ilk defa 2004 yılında Bai ve ekibi tarafından ortaya konmuştur[119]. Bu çalışmada entropik çökelme polimerleşmesi ile çözücü ve çapraz bağlayıcı varlığında mikroküre eldesine gidilmiştir. Zayıf çözücü olarak da nitelendirdikleri asetonitrilin damıtma ile polimerleşme sisteminden uzaklaştırılmasına dayanarak monodispers polidivinilbenzen mikrokürelerinin eldesi sağlanmıştır. Ürünlere (AIBN kütlece %1 ve kütlece %5) ait SEM mikrografikleri Şekil 2.19'da gösterilmektedir [119].

Distilasyon çökelme polimerleşmesinin uygulaması divinilbenzen ile sınırlandırılmamış, farklı monomerler ile uygulanabilirliği de çeşitli çalışmalar ile ortaya konmuştur. Ardışık zamanlarda literatüre kazandırılan bu çalışmalara örnek olarak yalın etilenglikoldimetakrilatın[120], metakrilik asidin[121], EGDMA etkinliğinde hem metakrilik asidin hem de akrilik asidin[122], N,N′-metilenbisakrilamit çapraz bağlayıcısı varlığında ayrı ayrı N-isopropilakrilamidin, N-vinilpirolidonun ve metakrilik asidin[123], çapraz bağlayıcı ile 2-hidroksietilmetakrilat monomerinin[124] distilasyon çökelme polimerleşmesi verilebilir. Fonksiyonel monomerlerin de bu teknik ile verimli şekilde polimerleşebildiğinin kanıtlanması, DPP'nin ilaç (doksorubisin, DOX) salınımı[125,126], boyar madde giderimi[127], iyon ayırımı gibi uygulamalarda da kullanımına yön vermiştir.



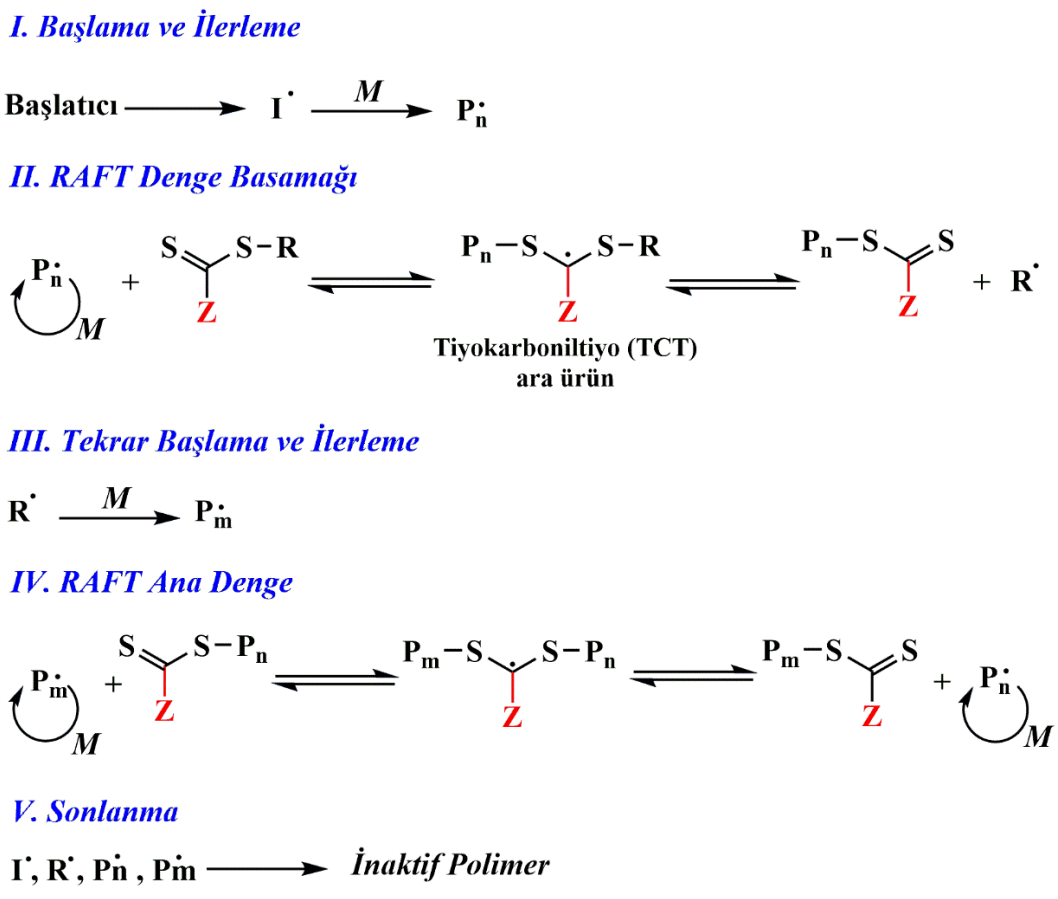
Şekil 2.20 : Polisulfon (PSF) yüzeye zwitter iyonik nanoparçacık entegrasyonu ve ürünün sulu koşulda iyon ayrımının şematik gösterimi.

Literatürde iyon ayrımına ilişkin yapılan çalışmalar arasında Nejati ve ekibi tarafından ortaya konan ince-film nanokompozit (thin-film nanocomposite, TFN) membranları dikkat çekici olmuştur[128]. Bu çalışmada, 4-vinilbenzensülfonat (SVBS) monomeri ve N,N'-metilenbis(akrilamid) (MBAAm) çapraz bağlayıcısının distilasyon çökelme polimerleşmesi üzerinden elde edilen polimer yapısının post-modifikasyonu sonrası oluşturduğu zwitter iyonik nanoparçacıkları, ön hazırlık uygulanmış polisulfon (PSF) üst katmanına arayüzey polimerleşmesi ile entegre edilmiştir. Ardından elde edilen bu fonksiyonel membranın, sulu ortamda kurşun, kadmiyum, sülfat gibi ağır metal ve divalent tuz iyonlarının ayrımında kullanılabilirliği ortaya konmuştur (Şekil 2.20 [128]).

2.4.4 RAFT polimerleşmesi

Tersinir eklenme- parçalanma zincir transfer (Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) polimerleşmesi kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonun (CRP) ortaya konmuş üç metodundan (ATRP, NMP, RAFT) bir tanesidir[129–131]. Birçok fonksiyonel monomere olan uygunluğu sayesinde molekül dizaynında geniş bir perspektif sunarak son yıllarda dikkatleri üzerine toplamıştır[130]. Diğer metotlara kıyasla, sulu ortamda[132] ya da heterojen ortam koşullarında (dispersiyon, süspansiyon, emülsiyon) da polimerizasyon gerçekleştirilebilmektedir[131,133]. Aynı

zamanda polimer molekül ağırlık dağılımı (polidispersite indeksi, PDI) oldukça dardır[133,134]. Böylece elde edilen polimerlerin hem homojen dispersitede olması hem de molekül ağırlıklarının kontrol edilebilir olması[132] büyük ölçekli uygulamalar için de umutlandırıcı sonuçları berberinde getirmektedir[135].



Şekil 2.21 : RAFT polimerizasyon mekanizması.

RAFT polimerleşmesine dair literatürdeki ilk çalışma makromonomer zincir transfer ajanları adı altında 1995 yılında Krstina ve ekibi tarafından ortaya konmuştur[133,136]. Ancak o zamanlarda henüz RAFT adı yayınlarda kullanılmamıştır. RAFT polimerleşmesinin hızla gelişimini destekleyen araştırmaların başında otomotiv kaplamalarında kullanılan polimerlerin çevreye uyumlu hale getirilmesini hedefleyen çalışmalar gelmiştir. İçeriğindeki uçucu organik bileşik değerinin aza indirildiği akrilik bazlı kaplama malzemeleri gibi araştırmaların ardından su bazlı kaplamalar ve pigment dağıtıcılar birçok araştırmacının çalışma konusu olmuştur[133]. Ancak makromonomer zincir transfer ajanlarının sınırlı sayıda monomer ile uyum içinde olması da çalışmalara sınırlama getirmiştir. İlk olarak 1998 yılında Moad, Rizzardo, Thang ve ekibi tarafından tiyokarboniltiyo esaslı RAFT

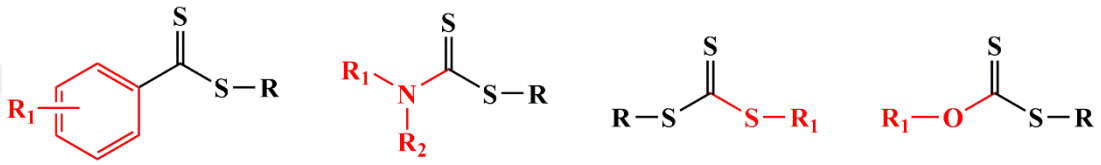
ajanları ile RAFT polimerleşmesinin çok sayıda monomerin radikal polimerizasyonu için uygunluk sağladığı ortaya konmuştur[129,133,137].

Bu polimerizasyon, homojen bir çözücü sisteminde başlatıcı, zincir transfer ajanı (CTA) ve monomer varlığında uygun tetikleyici, genellikle ışık ya da ısı, koşulunca seyrini sağlamaktadır. Geleneksel radikal polimerleşmesinden farklı olarak tiyokarboniltiyo grubuna sahip zincir transfer ajanının reaksiyon sistemine eklenmesi ile polimerleşme kontrollü ve yaşayan şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 2.21). Reaksiyonun başlangıcında ısı ya da ışık etkisinde başlatıcı radikalik olarak parçalanır. Ardından monomere atak eder. Belirli miktarda monomer ilavesiyle büyüyen radikal, zincir transfer ajanına katılır ve tiyokarboniltiyo (TCT) yapısı ara radikalini oluşturur. Bu ara yapı kararlılığını korumak için parçalanma basamağında R grubunu homolitik olarak serbest bırakır ve bu radikalin monomerlerle tepkimesi neticesinde polimerik radikaller meydana gelir. Bu polimerik radikaller RAFT ajanı ile tersinir eklenme göstererek bir başka ara yapıya dönüşür ve zincir dengesi basamağına göre yapı parçalanarak eş radikal zincirlerini oluşturur. Devamında oluşan polimerik radikaller eşleşmeye dayalı olarak sonlanmayı meydana getirir[129,138,139]. Bu mekanizmada TCT ara ürün oluşma ve bu ara yapının parçalanma hızının, iki radikal tür arasındaki bimoleküler sonlanmadan daha hızlı gerçekleştiği belirtilmektedir[134,140]. Bu sebeple zincir transfer ajanı gruplarına sahip polimerler düşük dispersite değerlerine sahiptir ve yeniden reaksiyona konulduğunda aktif şekilde büyümeye hazırlardır[134]. Tanımlanan tüm mekanizmanın ekleme, parçalama ve büyüme basamaklarının doğru senkronda ilerleyebilmesi için polimerleşmesi yapılacak monomere göre uygun zincir transfer ajanının seçilmesi gerekmektedir[139]. RAFT ajanı olarak da bilinen zincir transfer ajanının çeşitliliği ise tiyokarboniltiyo (S-C=S) yapısına bağlı fonksiyonel uç gruplar ile sağlanmaktadır[129,134,139,141]. Yapıdaki zayıf C-S tek bağına sahip kükürt atomuna bağlı olan grup R, parçalanmada ayrılan radikal grup olarak adlandırılmaktadır. C=S çift bağına sahip karbona bağlı grup Z ise reaktiviteyi belirleyen grup olarak isimlendirilmektedir[129,138].

R grubu hem parçalanma hem de ilerleme basamaklarında önemli rol oynamaktadır. Parçalanmanın en rahat şekilde gerçekleşebilmesi için seçilen R yapısının iyi ayrılan grup olması gerekmektedir. İlerleme basamağında ise parçalanmanın hemen ardından polimerizasyonu hızla devam ettirebilecek olan bir yapı tercih edilmelidir. Bu adımın sağlanabilirliği ile tüm zincirler eş zamanda prosese devam ettirilebilecektir ve böylece

dar molekül ağırlığı dağılımında polimer eldesi mümkün hale gelecektir. Bu parametreler ışığında R grubunun kurgusu hem radikal kararlılığın hem de sterik etkilerin doğru konumlanmasını gerektirecek hassasiyete dayanmaktadır[129,134,138,140]. Tercih edilebilecek bir R grubu genellikle monomer radikalini veya termal başlatıcıyı (AIBN, dibenzoilperoksit gibi) taklit eden gruplardır[138].

Z grubu ditiyobenzoat (Z=fenil), ditiyokarbamat (Z=N-alkil), tritiyokarbonat (Z=S-alkil), ksantat (Z=O-alkil) yapıları şeklinde sınıflandırılabilir (Şekil 2.22)[129,138,141].



Ditiyobenzoat (DTB) **Ditiyokarbamat (DTC)** **Tritiyokarbonat (TTC)** **Ksantat**

Şekil 2.22 : RAFT ajanı Z grubu yapıları.

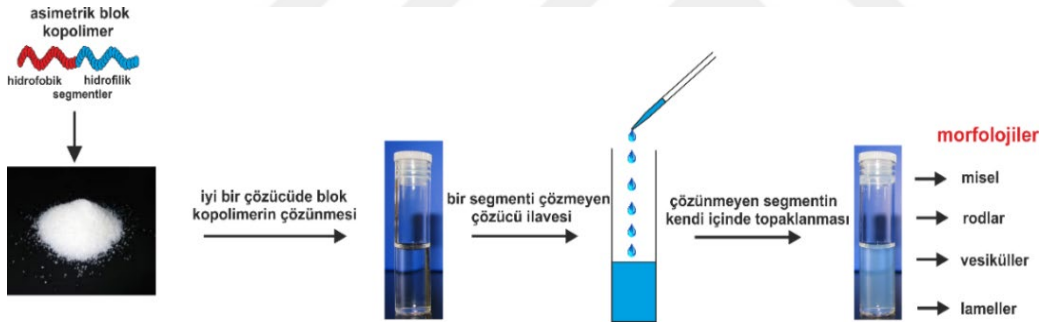
Monomerler, yüksek aktivitede (MAM) ve düşük aktivitede olanlar (LAM) şeklinde iki ana gruba ayrılabilirler[131,138]. Yüksek aktivite gösteren monomerlere örnek olarak metil metakrilat, stiren, akrilamid, akrilonitril, metil akrilat; düşük aktivite gösteren monomerlere ise vinil asetat, N-vinilpirolidon ve N-vinil karbazol örnek gösterilebilir[131,138,142] Polimerleşme esnasında MAM'lar elektronik stabilizasyonları sayesinde daha kararlı radikal üretirler ve bu sebeple C=S yapısına radikal eklemeyi destekleyerek ara yapıyı dengede tutmak için tercih edilen Z grupları tritiyokarbonat veya ditiyobenzoattır[131,138]. LAM'larda ise yüksek reaktivite ile düşük homolitik gruplar meydana gelmektedir. Bu monomerlerin bulunduğu sistemde de ara yapının parçalanmasını destekleyici Z grupları olan ksantat veya ditiyokarbamat gibi yapılar tercih sebebidir[131,138,142]. Spesifik olarak hem MAM hem de LAM'lara karşı dengeleyici özellik gösterebildikleri belirli monomerlerle ortaya konmuş Z grupları ise ditiyokarbamat yapısında olup bu yapıyı taşıyan ajanlara evrensel RAFT ajanı adı verilmiştir[138].

2.4.5 PISA metodu

Yarı dispersiyon polimerleşmesi olarak bilinen PISA metodu, polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine düzenlenme olarak ifade edilir[143,144]. PISA metodu amfifilik blok kopolimerlerin hidrofilik-hidrofobik dengesindeki değişime göre çözücü içinde farklı morfolojiler oluşturmasına dayanmaktadır[145].

Kendi-kendine düzenlenme gösteren asimetrik blok kopolimerinin sentezi literatürde ilk kez Eisenberg ve ekibi tarafından 1990'ların ortalarında ortaya konulmuştur[146].

Eisenberg'in yönteminde asimetrik blok kopolimer, hidrofilik makro-CTA ile hidrofobik monomerin polimerleştirilmesi üzerinden elde edilir. Tam tersi şeklinde de yine asimetrik blok kopolimer eldesi mümkündür. Ardından iki segmenti de iyi çözen çözücü kullanılarak belirli konsantrasyonda polimer çözeltisi hazırlanır ve yalnızca bir segmenti sevmeyen çözücü içerisine damla damla sabit hacim ve zamanda ekleme yapılır. Çözünmeyen segmentin kendi içinde düzenlenmesi sonucu misel, çubuk tipi, vesikül şeklinde morfolojiler elde edilir[146,147]. Yöntem Şekil 2.23'te gösterilmiştir.

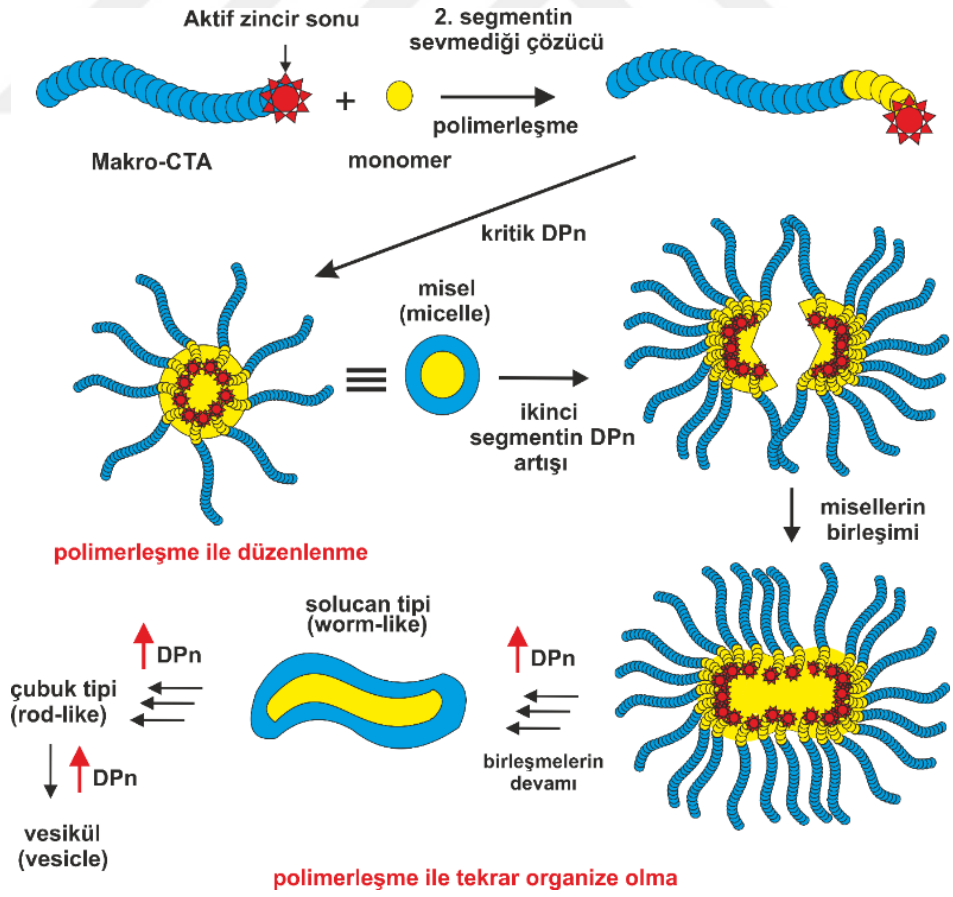


Şekil 2.23 : Eisenberg yöntemiyle asimetrik blok kopolimerinden morfoloji eldesinin şematik gösterimi.

Eisenberg'in ortaya koyduğu bu yöntem ne yazık ki düşük konsantrasyonlar (ağırlıkça birim çözücüde %1 polimer) için uygundur[148]. Bu sınırlamanın önüne Charleux, Armes ve Pan'ın ortaya koyduğu polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine düzenlenme (polimerization induced self-assembly (PISA)) yöntemi ile geçilmiştir[149–158]. Bu yöntem, tersinir katılma ayrılma transfer (RAFT) polimerleşmesi kullanılarak sentezlenen hidrofilik (ya da hidrofobik) segment (Makro-CTA) üzerine uygun çözücü ortamında hidrofobik monomerin yine RAFT polimerizasyonu ile katılmasına dayanmaktadır[159]. Uygun çözücünün seçimi için, makro-CTA'yi çözebilme, nihai asimetrik blok kopolimerin ikinci bloğunu çözmeme kıstaslarına dikkat edilmelidir[160]. Bu sayede polimerleşme esnasında ikinci bloğun

kritik polimerizasyon derecesine göre düzenlenmesi in-situ olarak sağlanabilmektedir ve morfolojisi de kritik polimerleşme derecesi (DPn) seviyesindeki artışa göre değişiklik gösterebilmektedir. Bir başka deyişle artan polimerizasyon derecesiyle, yapı termodinamik olarak en tercih edilen formu yeniden birleşerek oluşturur ve ortamdaki monomere göre farklı zincir uzunluklarını hedefleyerek yapısal kontrolün devamlılığını sağlar[161].

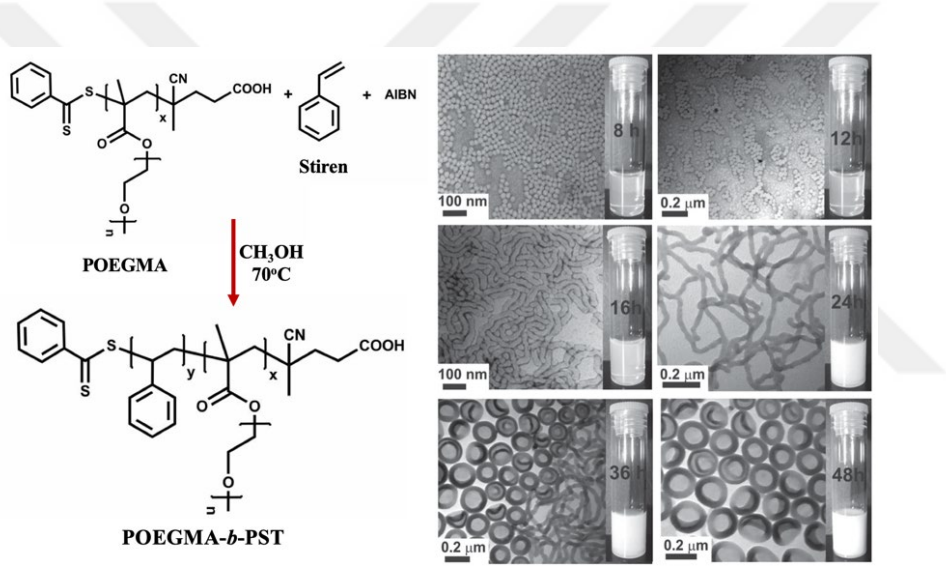
Şekil 2.24'te amfifilik blok kopolimerlerin PISA yaklaşımı ile eldesi şematize edilmiştir[162]. Buna göre, ilk olarak gözlemlenen morfoloji misel iken, sistemdeki monomer difüzyonunun devam etmesiyle ikinci segmentin polimerleşmesi de devam edecektir ve artan DPn sonucu kritik seviyeye ulaşan blok kopolimerler solucan tipi morfolojiye dönüşecektir. Bu sistemin devamlılığı çubuk tipi ve vesikül morfolojilerinin elde edilmesi şeklindedir[163]. Böylece PISA yaklaşımı ile Eisenberg yönteminin sınırlamasının önüne geçilerek yüksek konsantrasyonlarda tek potta amfifilik blok kopolimerlerden oluşan değişik morfolojilerde nanotanecikler elde edilebilmektedir [162,164–166].



Şekil 2.24 : Asimetrik blok kopolimerlerin sentezinde PISA yaklaşımının şematik gösterimi.

PISA yaklaşımlarında genellikle sabit konsantrasyon üzerinden polimerleşme zamanına bağlı olarak morfoloji değişimi incelenmektedir. Literatürden buna örnek olarak, Karagöz ve ekibi tarafından 2014 yılında yapılan çalışma gösterilebilir. Bu çalışmada, Şekil 2.25'te de gösterildiği gibi metanol çözücüsü içerisinde hidrofilik polioligoetilen glikol metakrilat (POEGMA) segmenti üzerinde hidrofobik polistiren segmenti oluşturulmuştur[165].

70°C'de gerçekleştirilen bu polimerleşmede zamana bağlı yüzdece stiren dönüşümü takibi yapılmıştır. 8, 12, 16, 24, 36 ve 48 saat sürelerinde sabit konsantrasyonda ayrı ayrı tek potta konulan reaksiyonlar sonucunda Şekil 2.25'te de görüldüğü gibi misel, solucan tipi (worm-like), çubuk tipi (rod-like) ve vesikül morfolojileri başarıyla elde edilmiştir.

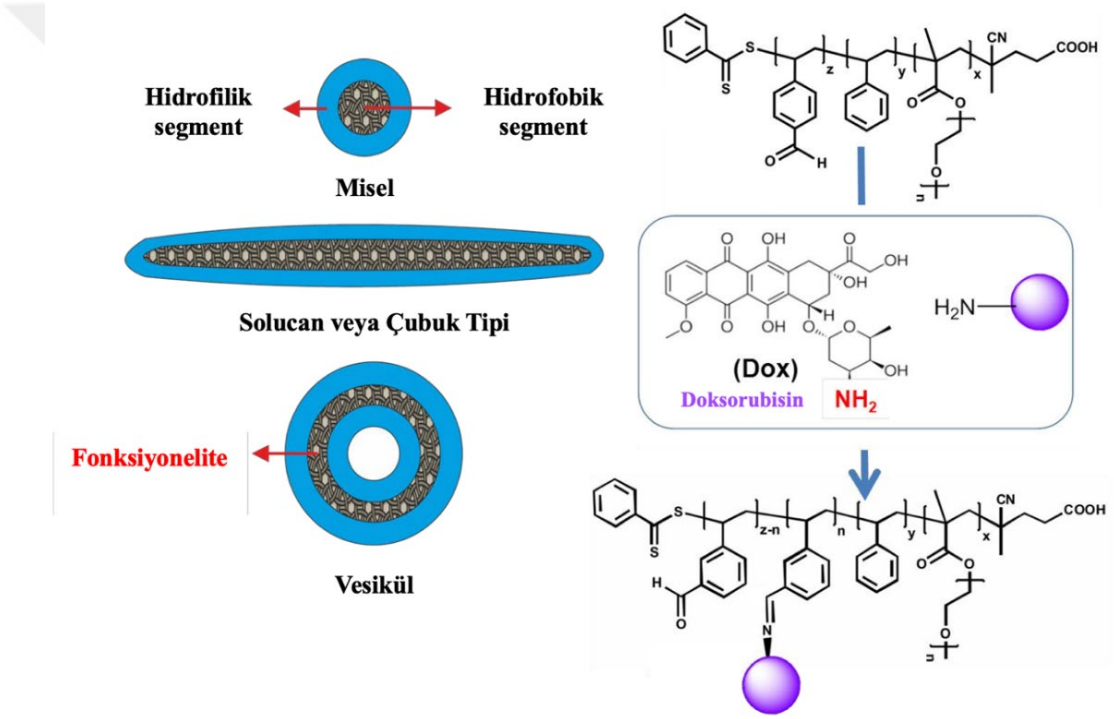


Şekil 2.25 : POEGMA-*b*-PST amfifilik blok kopolimer sentezi ve zamana bağlı POEGMA-*b*-PST blok kopolimeri morfolojilerinin görüntüleri.

Literatürde seyreltici komonomer içerikli amfifilik blok kopolimerlerin PISA-RAFT polimerleşmesi üzerinden sentezlerine ilişkin çeşitli çalışmalar da mevcuttur. Bunlar arasında, PISA yaklaşımı ile POEGMA hidrofilik segmenti üzerinde, ikinci (hidrofobik) segment olarak stiren ve vinil benzaldehit monomerlerinin polimerleştirilmesi (POEGMA-*b*-P(ST-*ko*-VBA)) Karagöz ve arkadaşları tarafından başarıyla sağlanmıştır (Şekil 2.26)[162]. Zamana bağlı olarak gerçekleştirilen PISA RAFT polimerleşmesinde misel, solucan tipi, çubuk tipi ve vesikül morfolojilerinde POEGMA-*b*-P(ST-*ko*-VBA) amfifilik blok kopolimerleri elde edilmiştir. Bu literatür çalışmasının kurgusu Doksorubisin (DOX) ilacının salınımı üzerine olup, sentezlenen

amfifilik blok kopolimerinin aktif ucu olan aldehit grubu üzerine ilaç yüklemesi yapılarak bu çalışma yürütülmüştür (Şekil 2.26).

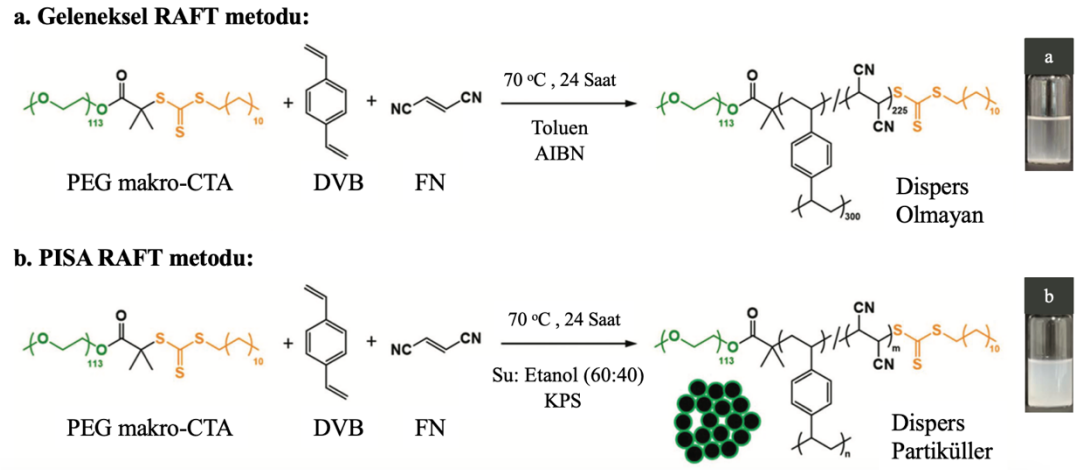
Bir diğer makalede de Boyer ve ekibi seyreltici komonomer katkısı ile amfifilik diblok kopolimerlerin morfolojisinin nasıl etkilendiğini incelemiştir[167]. Bunun için ilk olarak polioligoetilen glikol metil eter metakrilat blok poli 1-piren metil metakrilat (POEGMA-*b*-PPyMA) kopolimerini, ardından ayrı ayrı metil metakrilat ve butil metakrilat katkılı seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimerlerini sentezlemiştir. Elde edilen diblok ve seyreltilmiş diblok kopolimerleri kıyaslanıldığında da seyreltici komonomerlerin hidrofobik segmente esneklik kazandırdığı dolayısıyla morfolojide büyümenin gerçekleştiği ortaya konulmuştur.



Şekil 2.26 : POEGMA-*b*-P(ST-*ko*-VBA) amfifilik blok kopolimeri morfolojilerindeki segmentlerin genel gösterimi ile POEGMA-*b*-P(ST-*ko*-VBA) yapısına doksorubisin ilaç yüklemesi yapılmasının kimyasal formülasyonu.

Literatürde amfifilik blok kopolimer kapsamında kemosensör eldesine ilişkin 2019 yılında Dawson ve ekibi tarafından ortaya konmuş bir çalışma bulunmaktadır[168]. Burada PEG bazlı makro-CTA, divinil benzen ve fumaronitrilin, hem toluen sisteminde geleneksel RAFT metodu ile hem de su/alkol karışımında PISA-RAFT yöntemiyle polimerleri oluşturulmuştur. Kıyaslama amacıyla sürdürülen geleneksel RAFT metodu ile elde edilen polimerin herhangi bir dağılım göstermediği, buna

karşılık RAFT polimerleşmesi üzerinden sağlanan PISA yaklaşımında dispers nanoaggregatların oluştuğu başarıyla ortaya konmuştur (Şekil 2.27-a,b [168]). PISA yaklaşımı ile elde edilen gözenekli polimerik malzemelerin boyutlarının sentetik oranlarda yapılan değişikliklerle ayarlanabilir olması ile de geleneksel yönteme üstünlük gösterdiği ifade edilmiştir. Uygulama alanlarında da çok yönlülük ve kolaylık sağlayabileceği düşünülen bu yöntem ile sentezlenen ürünün floresans kemosensör olarak özellik gösterdiği PA seçiciliği ile belirtilmiştir.



Şekil 2.27 : Geleneksel RAFT (a) ve PISA RAFT metodu (b) ile PEG makro-CTA, divinilbenzen ve fumaronitrilin polimerleşme reaksiyonları ve ürün fotoğrafları.

Bunun dışında literatürde yer alan PISA yaklaşımı üzerinden sentezlenen amfifilik blok kopolimerlerin kurgusu çoğunlukla MRI görüntüleme, ilaç salınımı gibi uygulamalarda kullanılmak üzerinedir[162,164,169–171]. PISA yöntemi, ağırlıkça %50'ye kadar katı bileşen içeriğine sahip sistemlerde farklı morfolojilerde çeşitli blok kopolimer, nano-malzeme sentezi sağlayarak süregelen pek çok yöntemin sınırlamalarının üstesinden gelmesi ile yaklaşık yirmi (20) yıllık süreçte tercih sebebi olmuştur ve uygulanabilirliğindeki çok yönlülük ile olmaya devam etmesi öngörülmektedir[145,148].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Piren-1-boronik asit (%95), 4-bromo stiren (%97), tetrakis(trifenilfosfin) paladyum (0) (%99) ve potasyum fosfat tribazik (K_3PO_4, %98), sodyum sülfat (Na_2SO_4, susuz) Sigma-Aldrich'ten alınmıştır ve herhangi bir saflaştırma gerekmeksizin doğrudan sentez basamaklarında kullanılmıştır.

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA, %98, Sigma-Aldrich) ve oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat (OEGMA) (Mn= 300 $g.mol^{-1}$, Sigma-Aldrich) kullanılmadan önce içeriklerindeki mono metil eter hidrokinon (MEHQ) ve dibutil hidroksi tolüen (BHT) inhibitörleri uzaklaştırmak için bazik alümina dolgulu kolonlardan geçirilmiştir.

Zincir transfer ajanı olarak tercih edilen 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPADB) ve seyreltici komonomer olarak kullanılan stiren, 2-etil hekzil metakrilat (EHA) da Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. 2,2'-azobisizobütironitril (AIBN, %98, Fluka) metanol ile kristallendirilerek kullanılmıştır. AIBN'nin diblok kopolimer sentezlerinde düşük miktarlarda kullanılacak olması sebebiyle asetonitril içerisinde 100 mg/ 100 mL konsantrasyonlu stok çözeltisi (AIBN Stok-1) hazırlanmıştır.

Kolon sabit faz malzemeleri olan diatomit (kieselguhr), silika (por boyutu 60 Å, kolon kromatografisi için) ve bazik alümina (AlO_3, alüminyum oksit) Merck firmasından temin edilmiştir.

2,4,6 - Trinitrotoluen (TNT), 2,4-Dinitrotoluen (DNT, %97), Pikrik asit (PA; 2,4,6-Trinitrofenol, %98), Nitrobenzen (NB), 4-Nitrofenol (NP) and Nitroetan (NE) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır ve bu nitro bileşikler saflaştırma işlemi yapılmaksızın doğrudan kullanılmıştır.

Asetonitril (%99, Merck) CaH_2 üzerinden damıtılmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda çözücü olarak belirtilen su, deiyonize destile sudur. Çözücü olarak tercih edilen metanol, etanol, n-hekzan, etil asetat, tetrahidrofuran, petrol eteri (kaynama aralığı 40-60 °C), dietil eter kimyasalları ise Merck'ten tedarik edilmiştir. Deneysel

basamaklarda kullanılan diğer tüm kimyasallar saflaştırma işlemine tabi edilmeden, doğrudan kullanılmıştır. Amfifilik blok kopolimerlerin saflaştırma işlemleri Cole Parmer Spectra/Por 7, 3500 MWCO diyaliz membranları kullanılarak sağlanmıştır.

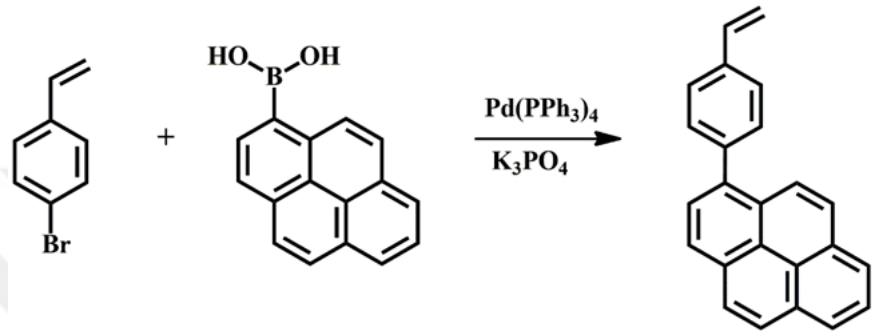
3.2 Kullanılan Cihazlar

İnce tabaka kromatografisi (TLC) takibi ve floresans görüntülemesi için λ = 254 nm ve 366 nm olan UV lambasına sahip Camag UV Cabinet kullanılmıştır. Sentezlenen yapıların FT-IR spektrumları 4000 ile 500 cm^{-1} frekans aralığında Agilent Technologies Cary 630 FT-IR Spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Proton NMR (1H-NMR) spektrumları ise oda sıcaklığında $Si(CH_3)_4$'ın iç standart olarak kullanıldığı dötoro kloroform (CDCl3) çözücüsü içerisinde Agilent VNMRS 500 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre cihazı üzerinden alınan ölçümlerle sağlanmıştır. Hitachi Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak parçacık boyutu ve şekil analizi tayini yapılmıştır. Dinamik ışık saçılımı (DLS) ölçümleri λ = 633 nm ve 25 °C'de çalışan 4 mV He–Ne lazer ile donanımlı Malvern Instruments Zetasizer Nano ZS cihazı üzerinden sağlanmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, bir pompa, refraktif indeks ile UV detektörleri, dört Waters Styragel sütunu (HR 5E, HR 4E, HR 3, HR 2) ve bir Agilent enstrümanı (Model 1100) ile gerçekleştirilmiştir (4,6 mm iç çap, 300 mm uzunluk, 5 μm parçacıklar ile paketlenmiştir). Tetrahidrofuran (THF), 30 ºC'de 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak ve toluen de bir iç standart olarak kullanılmıştır. Polimerlerin moleküler ağırlıkları, doğrusal polimetil metakrilat (PMMA) veya polistiren (PS) standartlarına (Polymer Laboratories) dayanarak hesaplanmıştır. Asimetrik diblok kopolimerlerin morfolojileri, 100 kV'luk bir hızlanma voltajında bir transmisyon elektron mikroskobu JEOL1400 TEM kullanılarak gözlenmiştir. Dispersiyon ortamındaki diblok polimerin çözeltisi doğrudan alınıp, saf su ile seyreltilerek bakır ızgara (ProSciTech) üzerine bırakılmıştır. Uranil asetat boyaması uygulanmamıştır. Floresans ölçümleri ise Agilent Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre cihazı ile kayıt edilmiştir. Ölçümler esnasında 10 mm ışık yolu uzunluğuna sahip kuarz küvetler kullanılmıştır. Cihazın uyarılma ve emisyon slit genişlikleri, voltaj ayarları, ölçüm sıcaklığı, maksimum uyarılma ve emisyon dalgaboyu değerleri ile titrasyon çalışmalarındaki analit cevap süreleri her malzeme için farklı olarak değerlendirilip, saptanmıştır. Uyarılma ve emisyon dalgaboyu analizleri için yine Agilent Cary Eclipse

Floresans Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Zaman çözümlü floresans ölçümleri uyarma kaynağının NanoLED (λ = 390 nm) olduğu Horiba Jobin Yvon SPEX Fluorolog 3-2iHR (Fransa) cihazı üzerinden kayıt edilmiştir.

3.3 4-(1-Pirenil)-Stiren Monomeri

4-(1-pirenil)-stiren monomerinin sentezi için Suzuki kenetlenme reaksiyonu kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : 4-(1-Pirenil)-Stiren (PySt) monomer sentezi.

Bu kenetlenme reaksiyonunda 2,068 gram potasyum fosfat (K_3PO_4) 4,87 mL saf suda çözülmüştür ve schlenk reaktörüne konulmuştur. Hazırlanan 2 molarlık K_3PO_4 çözeltisi içerisine daimi azot akışı sağlandıktan sonrasında 5'er dakika aralıklarla 20 mL tetrahidrofuran (THF), 0,842 gram (3,252 mmol) piren boronik asit ve 0,614 gram (3,252 mmol) bromo stiren sisteme eklenmiştir. Devam eden azot akışı altında sisteme son olarak 0,375 gram (0,352 mmol) tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) katalizörü ilave edilerek toplamda 30 dakikalık azot geçirimi sağlanmıştır. 30 dakika sonrasında sistem havaya tamamen kapatılarak 85 °C'lik yağ banyosuna oturtulmuştur. 16 saatlik şiddetli karıştırma neticesinde sistem soğutulup organik faz (THF fazı) Kieselguhr (celite,7x1,5cm) kolonundan geçirilmiştir. Toplanan elüatın üzerine 40 mL etil asetat eklenip doygun NaCl çözeltisiyle 3 kez ekstraksiyonu yapılmıştır. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulup, bu fazı oluşturan tetrahidrofuran ve etil asetat çözücüleri dönel buharlaştırıcıda vakum altında uçurulmuştur. Kalan açık sarı renkli katı malzeme, flash kolon kromatografisi (Hekzan: mobil faz, silika: sabit faz) kullanılarak saflaştırılmıştır. % 80 verimle 0,79 gram beyaz katı 4-(1-Pirenil)-Stiren monomeri elde edilmiştir.

FT-IR ($\bar{\upsilon}$, cm^{-1}) = 3050, 1600, 1625, 836 (Şekil A.1); ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25ºC): δ (ppm) =7,98- 8,26 (m, $CH_2CHC_6H_4C_{16}\underline{\mathbf{H_9}}$, 9H), 7,63 (d, $CH_2CHC_6\underline{\mathbf{H_4}}C_{16}H_9$, 4H), 6,89 (dd, $CH_2C\underline{\mathbf{H}}C_6H_4C_{16}H_9$, 1H), 5,37 (d,$C\underline{\mathbf{H_2}}CHC_6H_4C_{16}H_9$, 1H) ve 5,91 (d,$C\underline{\mathbf{H_2}}$CHC6H4C16H9, 1H).

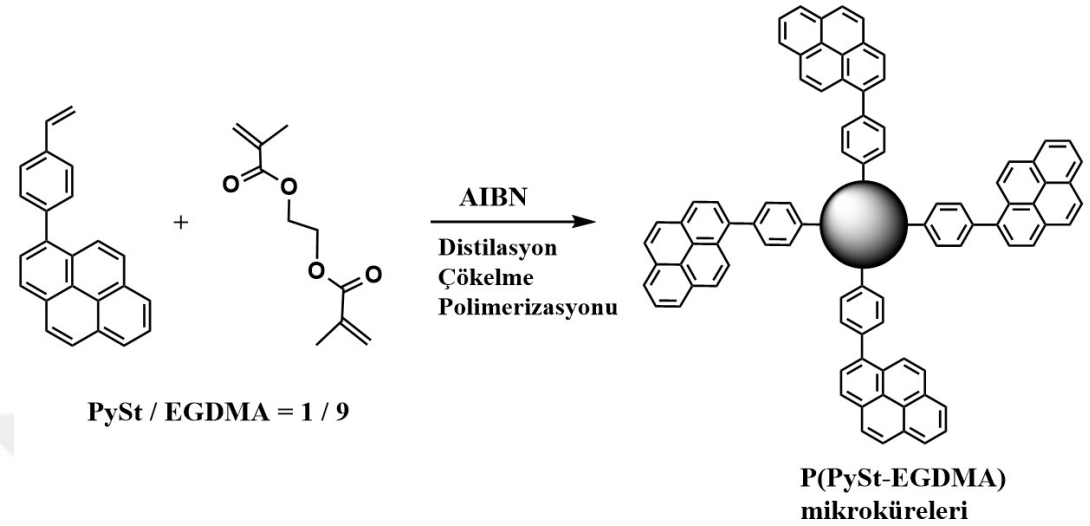
4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomerinin bir diğer karakterizasyon analizi olan maksimum uyarılma- emisyon dalgaboyu grafiği de floresans spektrofotometresi üzerinden saptanmıştır.

3.4 Bölüm-1: P(PySt-EGDMA) Mikroküreleri

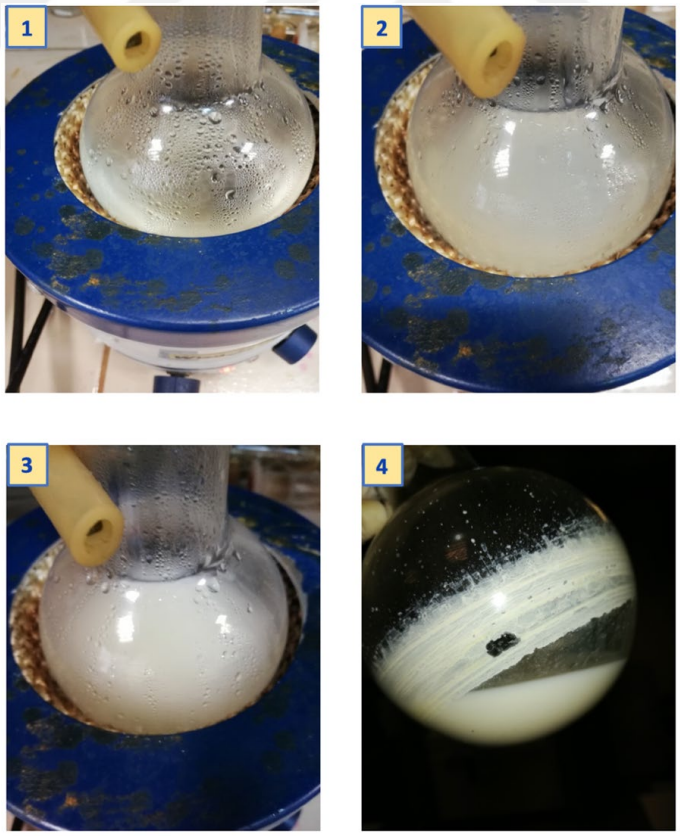
4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomerinin çapraz bağlı monodispers uniform mikroküreleri distilasyon çökelme polimerleşmesi ile elde edilmiştir. Bu yöntemde, çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), başlatıcı olarak ise 2,2' azobisisobutironitril (AIBN) kullanılmıştır (Şekil 3.2). Çözücü ortamı asetonitril olup, polimerleşme manyetik karıştırıcı olmaksızın ilerletildiği için sisteme 10-12 adet kaynama taşı konulmuştur. Öncelikle basit bir distilasyon düzeneği hazırlanmıştır. Isıtıcı olarak kepli ısıtıcı tercih edilmiştir. Reaksiyon balonu içerisine ilk olarak 0,20 gram (0,658 mmol) PySt eklenip üzerine 70 mL asetonitril çözücüsü konulmuştur. Beyaz renkli katı monomer asetonitril içerisinde çözündükten sonrasında sistem içerisine 1,17 gram (5,90 mmol) EGDMA ve kaynama taşları eklenilmiştir. Reaksiyon karışımından 20 dakika azot gazı geçirildikten sonrasında 0,027 gram (0,167 mmol) AIBN 10 mL asetonitril çözücüsünde çözülüp karışıma eklenilmiştir. Başlatıcı eklenmesi sonrası 10 dakika daha sistem içerisinden azot geçirildikten sonra reaksiyon balonu distilasyon düzeneğine takılarak sistem ısıtılmaya başlanmıştır.

8 dakika içerisinde kaynamaya başlayan reaksiyon karışımı (Şekil 3.3-1) 13. dakikada bulanma göstermiştir (Şekil 3.3-2). Polimerleşme ilerledikçe bulanık görünümün yerini beyaz homojen bir karışım almıştır (Şekil 3.3-3). İlk fraksiyon 23. dakikada gelmiştir ve toplamda 41 mL asetonitril sistemden uzaklaştırıldığında kar beyazı renginde dispers homojen karışım elde edilmiştir (Şekil 3.3-4). Toplam polimerleşme süresi 56 dakika olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon karışımı soğutulup 6000 rpm dönüş hızına sahip santirifüjde mikroküreler toplanmıştır. Küreler sırasıyla 80 mL asetonitril, 60 mL metanol ve 25 mL dietil eter kullanılarak yıkanmıştır ve yine her bir yıkama sonrası santrifüj ile mikroküreler ayrılmıştır. Vakum altında 30 ºC'de 16 saat kurutma sonrasında toplamda 0,50 gram P(PySt-EGDMA) mikroküreleri elde edilmiştir.

Mikrokürelerin yapı, parçacık ve boyut analizleri ile floresans özellikleri ve deteksiyon etkinlikleri sırasıyla FT-IR, DLS, SEM ve Floresans Spektrofotometresi kullanımı ile ortaya konulmuştur.



Şekil 3.2 : P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin sentezi.



Şekil 3.3 : Distilasyon çökelme polimerleşmesi ile elde edilen P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin polimerleşmedeki başlangıç (1), bulanma (2), ilerleme (3) ve sonlanma (4) anı fotoğrafları.

3.5 Bölüm-2: POEGMA-*b*-PPySt Amfifilik Diblok Kopolimerleri

Tez çalışmasının ikinci ana başlığında, piren fonksiyonlu stiren esaslı monomer üzerinden PISA yaklaşımıyla RAFT polimerleşme tekniği üzerinden amfifilik diblok kopolimer, POEGMA-*b*-PPySt, sentezi kurgulanmıştır.

Bu anlamda ilk olarak blok kopolimerin hidrofilik segmenti olan POEGMA makro zincir transfer ajanının (CTA) sentezi ile deneysel çalışmalar başlatılmıştır.

3.5.1 POEGMA makro-CTA sentezi

Poli oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat (POEGMA, makro-CTA) literatüre uygun olarak RAFT polimerleşme tekniği üzerinden sentezlenmiştir. RAFT ajanı olarak 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPADB), başlatıcı olarak da 2,2'-azobisizobütironitril (AIBN) kullanılmıştır[162,165]. Bu protokolde, OEGMA monomeri: CTA (zincir transfer ajanı): AIBN (başlatıcı) oranları 1: 50: 0,125 olacak şekilde hazırlanmıştır (Şekil 3.4). Sentez hazırlığı olarak;

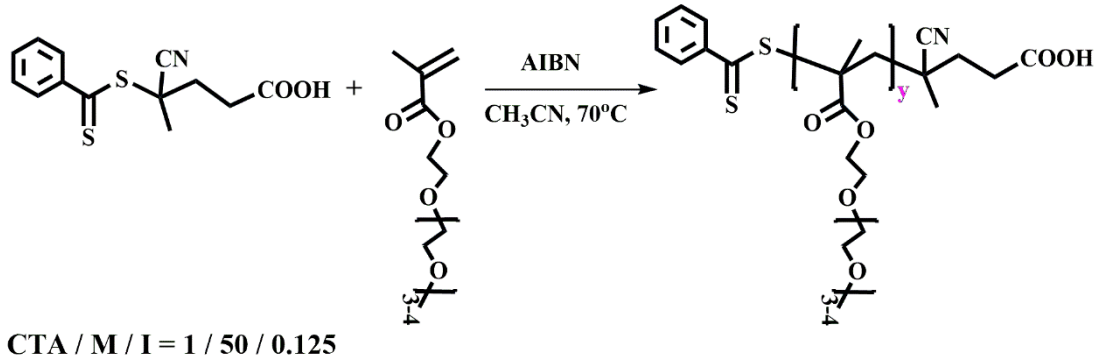
-Oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat (OEGMA) monomeri, inhibitörleri uzaklaştırmak için bazik alümina dolgulu kolondan geçirilmiştir.

-AIBN metanol üzerinden rekristalize edilmiştir.

- Asetonitril (Aldrich, %99) kullanılmadan öncesinde destile edilmiştir ve reaksiyon ortamında kuru olarak kullanılmıştır.

Tüm bu ön hazırlıklar sonrasında; 12 gram (0,04 mol) OEGMA, 0.224 gram (0,8 mmol) 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPADB), 1.64 × 10-2 gram (0,1 mmol) AIBN ve 50 mL asetonitril 100 mL'lik balona konulmuştur. Reaksiyon karışımı buz banyosuna oturtulup, sistem içerisine kesintisiz azot akışı sağlanmıştır. 30 dakikalık azot beslemesi sonrasında, sistem havaya sıkıca kapatılıp 70 ° C'lik yağ banyosuna yerleştirilmiştir. 8 saatlik reaksiyon süresi neticesinde reaksiyon karışımı soğutularak polimerleşme sonlandırılmıştır. 50 mL'lik asetonitril hacmi düşük sıcaklık ve vakum altında (≈150 mmHg) dönel buharlaştırıcıda % 50-60 oranında uçurulmuştur. Kalan ürün dietil eter-petroleum spirit (kaynama aralığı 40-60 °C) (1:1, v/v) karışımında 3 kez çöktürülerek saflaştırılmıştır. İlk çöktürme sonrasında çöken polimeri çözmek için iyi çözücü olarak tetrahidrofuran kullanımına gidilmiştir. Çöktürmeler neticesinde elde edilen pembe renkli ürün vakum altında 40 °C'de kurutulup paketlenmiştir. Ardından sentezlenen POEGMA makroCTA'nın karakterizasyonu için 1H-NMR, FT-

IR spektroskopisi ve GPC analizine başvurulmuştur (M_{NMR} = 5300 g/mol; DPn= 17; PDI=1,10). FT-IR ($\bar{\upsilon}$, cm-1) = 2900, 1700, 1140-1060 (Şekil A.2).

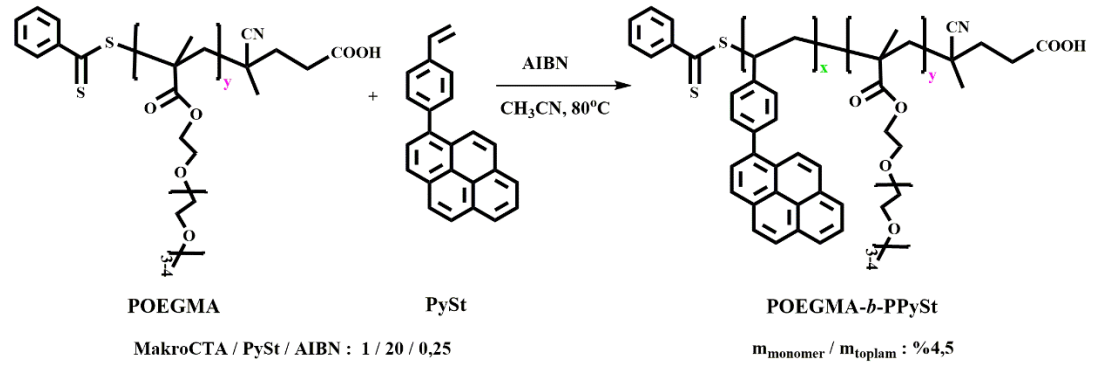


Şekil 3.4 : POEGMA makro-CTA sentezi.

Elde edilen ürün amfifilik blok kopolimer sentezinde hidrofilik segmenti oluşturmak üzere kullanılmıştır.

3.5.2 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimer sentezi

İlk adımda sentezlenen POEGMA makro-CTA'sı ile farklı mol oranlarında kullanılan 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomeri üzerinden POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerleri sentezine geçiş yapılmıştır. Bunun için ilk olarak çeşitli deneysel optimizasyonların yapıldığı bir seri polimer sentez çalışması yapılmıştır ve buradan saptanan değerler üzerinden ana sentezlere başlanılmıştır. Bu sebeple optimize edilmiş deneysel koşullar ile elde edilen POEGMA-*b*-PPySt kopolimerleri ikinci seri olarak adlandırılmıştır. Bunu ifade etmek için numunelerin kodlarının başlarına 2 rakamı getirilmiştir.



Şekil 3.5 : POEGMA-*b*-PPySt asimetrik blok kopolimer (2-B2 numaralı numune) sentezinin şematik gösterimi.

2-B2 kodlu 1:20 oranında hazırlanmış olan POEGMA-*b*-PPySt kopolimerinin sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmiştir (Örnek No: 2-B2 → 1:20'lik).

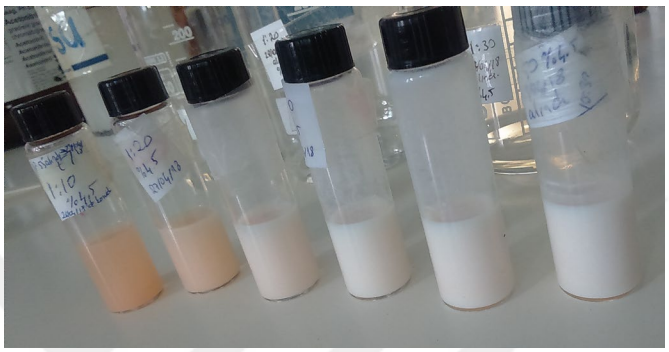
Çizelge 3.1 : İkinci seri amfifilik blok kopolimer sentezleri için kullanılan makro-CTA, monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları.

Örnek No	Makro-CTA : PySt (mol/mol)	m_{POEGMA} (g)	m_{pyst} (g)	V_{AIBN-1} (mL)	V_{ACN} (mL)
2-B1	1:10	0,104	0,060	0,810	4,420
2-B2	1:20	0,070	0,081	0,550	4,060
2-B3	1:30	0,060	0,104	0,470	4,420
2-B4	1:40	0,045	0,104	0,350	4,020
2-B4-2	1:40	0,045	0,104	0,350	4,020
2-B5	1:50	0,040	0,115	0,330	4,180
2-B6	1:100	0,021	0,120	0,160	3,780
2-B7	1:150	0,014	0,120	0,110	3,610

Mmonomer/mtoplam oranı 0,045, başlatıcının makro-CTA'ya oranı ise 0,25 olarak belirlenmiştir. Yalnızca POEGMA: PySt oranları 1:10 (2-B1), 1:20 (2-B2), 1:30 (2-B3), 1:40 (2-B4), 1:40-2 (2-B4-2), 1:50 (2-B5), 1:100 (2-B6) ve 1:150 (2-B7) olarak değiştirilerek POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimerleri elde edilmiştir. İkinci seriyi oluşturan örneklere ait ilgili veriler; POEGMA ve PySt monomer mol oran ve kütleleri ile AIBN ve asetonitril hacimleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Seriyi oluşturan tüm amfifilik diblok kopolimerlerinin deneysel prosedürü (reaksiyon kurulumu, işleyişi, sonlandırması ve saflaştırma basamakları) eş olup, 2-B2 kodlu POEGMA:PySt oranı 1:20 olan numune için bu işlemler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

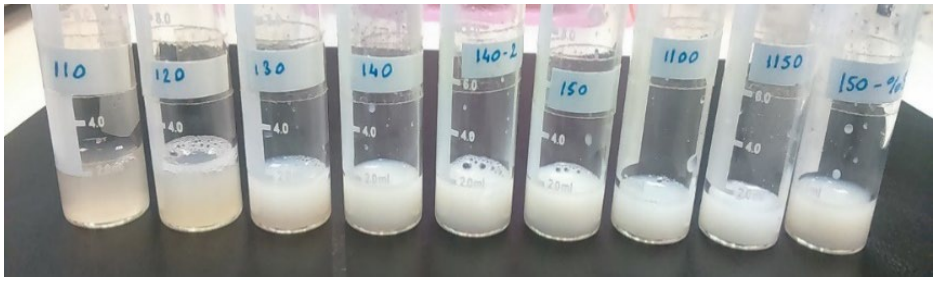
2-B2 kodlu POEGMA: PySt oranı 1:20 olan numunenin sentezinde; 0,07 gram POEGMA 4,06 mL asetonitril içerisinde çözülüp üzerine 0,081 gram 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomeri eklenmiştir. Son olarak 0,55 mL'lik AIBN Stok-1 çözeltisinden eklenip 20 dakika boyunca buz banyosu içerisinde sistemden azot

geçirildikten sonra sistem havaya kapatılıp 80 oC'lik yağ banyosunda 350 rpm'de karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon 24 saat sonrasında sonlandırılıp membran (MWCO=3500) içerisine alınmıştır. Membranın yerleştirildiği çözelti karışımları oranlarıyla birlikte belirtilmiştir. Bunlar sırasıyla; Asetonitril (24 saat x 3 defa), Asetonitril : Su % 90 (v/v) (24 saat), Asetonitril : Su % 70 (v / v) (24 saat), Asetonitril : Su % 50 (v / v) (24 saat), Asetonitril : Su % 20 (v / v) (24 saat) ve saf su (4 saatte 1 x 4 defa) olacak şekilde membran çözeltileri değiştirilmiştir.



Şekil 3.6 : İkinci seri amfifilik blok kopolimerlerin reaksiyon sonu görüntüleri soldan sağa doğru sırasıyla 2-B1, 2-B2, 2-B3, 2-B4, 2-B4-2, 2-B5.

2-B1, 2-B2, 2-B3, 2-B4, 2-B4-2, 2-B5 maddeleri için reaksiyon sonu görüntüleri Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Şekil 3.7'de de membran ile saf su ortamına geçirilmiş ve safsızlıklardan arındırılmış ikinci seri amfifilik blok kopolimerler örneklerinin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.7 : Membrane çıktısı, suda disperse halde bulunan ikinci seri örnekleri.

İkinci serinin tekrarlanabilirliğini kanıtlamak ve sentezi yapılmamış ara POEGMA:PySt oranların % dönüşümlerinin ortaya konması amacıyla benzer ve farklı oranlarda yine mmonomer/mtoplam oranı % 4,5 olacak şekilde üçüncü seri sentezine gidilmiştir.

Üçüncü seri sentezinde; reaksiyon süresi, sıcaklığı, solvent türü, başlatıcı türü ve oranı gibi deneysel veriler ikinci seri ile birebir aynıdır. Bu seride değişkenlik gösteren

POEGMA: PySt oranları olup; 1:20 (3-B1), 1:40(3-B2), 1:60 (3-B3), 1:80 (3-B4), 1:100 (3-B5), 1:200 (3-B6) ve 1:600 (3-B7) olacak şekilde oranlar ayarlanmıştır. Makro-CTA, monomer, başlatıcı ve çözücü miktarlarını içeren deneysel veriler Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2 : Üçüncü seri amfifilik blok kopolimer sentezleri için kullanılan makro-CTA, monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları.

Örnek No+	Makro-CTA : PySt (mol/mol)	m_{POEGMA} (g)	m_{pyst} (g)	V_{AIBN-1} (mL)	V_{ACN} (mL)
3-B1	1:20	0,070	0,081	0,550	4,060
3-B2	1:40	0,045	0,104	0,350	4,020
3-B3	1:60	0,030	0,104	0,233	3,610
3-B4	1:80	0,025	0,115	0,194	3,780
3-B5	1:100	0,021	0,120	0,160	3,620
3-B6	1:200	0,015	0,173	0,117	5,070
3-B7	1:600*	0,003	0,104	0,233	3,610

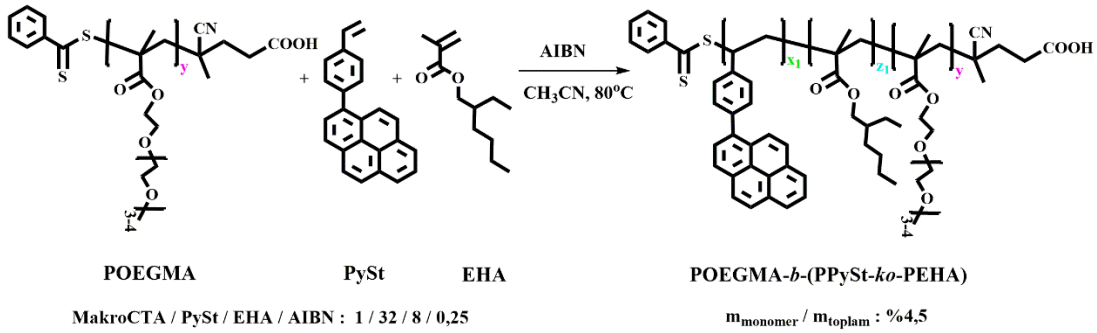
*makro-CTA:başlatıcı oranı 1:2,5
+ Tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla yapılan POEGMA-*b*-PPySt kopolimerleri üçüncü seri amfifilik blok kopolimer olarak adlandırılmış olup numune isim başlarına 3 rakamı getirilmiştir.

3-B7 numaralı örnek için makro-CTA başlatıcı oranı 1: 2,5 şeklindedir. Saflaştırma için, MWCO=3500 olan membran içerisine konulan ürünler öncelikle asetonitrilde (72 saat x 3 defa) ardından metanolde (24 saat x 3 defa) günde iki defa homojen karışımı sağlanacak şekilde muhafaza edilip şişelenmiştir. Saf ürünler metanol dispersiyonları olarak şişelenmiştir.

3.6 Bölüm-3: POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) Amfifilik Diblok Kopolimerleri

Bu aşamada tez çlaışmasının üçüncü ana başlığına geçiş yapılmıştır. Bu anlamda yapılan deneyler aşağıda detaylarıyla anlatılmıştır.

POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) seyreltici komonomer (Diluting monomer, DM) katkılı amfifilik diblok kopolimerleri PISA-RAFT polimerizasyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine düzenlenme (PISA) tekniğinde Armes ve grubunun[172] yaklaşımı uygulanmıştır. Tezin ikinci ana başlığındaki POEGMA-*b*-PPySt kopolimerinin sentezinde optimize edilen deneysel koşullar seyreltici komonomer katkılı amfifilik diblok kopolimerlerinin sentezinde de değiştirilmeksizin uygulanmıştır. Sistemin hidrofobik bloğunu oluşturan piren esaslı poli(4-(1-pirenil)-stiren) segmenti, 2-etil hekzil metakrilat monomerinin polimerleşme sistemine katılmasıyla seyreltilmiştir. %20'lik bir seyreltme oranı* sabit tutularak farklı makro-CTA ve monomer oranlarında deney sistemleri oluşturulmuştur. Bu oranlar 1:40, 1:100 ve 1:200 şeklindedir. 40, 100 ve 200 olarak ifade edilen ekülvalent değerleri 4-(1-pirenil)-stiren monomerini ve seyreltici komonomeri kapsamaktadır. Sentezlenen POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimer serisine E serisi adı verilmiştir.



Şekil 3.8 : POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) asimetrik blok kopolimer (E-40 numaralı numune) sentezinin şematik gösterimi (*y=17).

POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) nanoaggregatlarının sentezinde yer alan makro-CTA, monomer (PySt), seyreltici komonomer, başlatıcı ve çözücü miktarları aşağıda sırasıyla gösterilmektedir. Seriyi oluşturan tüm seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimerlerinin deneysel prosedürü (reaksiyon kurulumu, işleyişi, sonlandırması ve saflaştırma basamakları) aynı olup, POEGMA:PySt:EHA oranı 1:32:8 olan E-40 kodlu polimer için deneysel prosedür aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

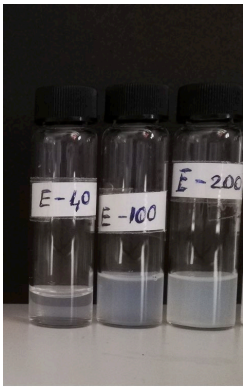
E-40 kodlu polimer (POEGMA:PySt:EHA, 1:32:8) sentezi; belirtilen prosedüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3 : Seyreltici komonomer, 2-etil hekzil metakrilat, içerikli amfifilik diblok kopolimer sentezleri için kullanılan bileşen miktarları.

Örnek No	Makro-CTA : ($PySt_{\%80}$:$DM_{\%20}$) (mol/mol)	m_{POEGMA} (g)	m_{PySt} (g)	m_{EHA} (g)	V_{AIBN-1} (mL)	V_{ACN} (mL)
E-40	1:40	0,030	0,055	0,009	0,230	2,530
E-100	1:100	0,022	0,096	0,016	0,162	3,610
E-200-2	1:200	0,016	0,150	0,024	0,127	5,140

Buna göre; 0,030 gram POEGMA 2,270 mL asetonitril içerisinde çözülüp üzerine 0,055 gram 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) ve 10 µL (9 mg) 2-etil hekzil metakrilat monomerleri eklenmiştir. Son olarak 0,260 mL'lik AIBN Stok-1 çözeltisinden eklenip 20 dakika boyunca buz banyosu içerisinde sistemden azot geçirildikten sonra sistem havaya kapatılıp 80 ^oC'lik yağ banyosunda 400 rpm'de karışmaya bırakılmıştır (Şekil 3.8). Reaksiyon 24 saat sonrasında sonlandırılıp membran (MWCO=3500) içerisine alınmıştır. Membranın yerleştirildiği çözelti karışımları oranlarıyla birlikte belirtilmiştir. Bunlar sırasıyla; Asetonitril (24 saat x 3 defa), Asetonitril : Su % 70 (v / v) (24 saat), Asetonitril : Su % 50 (v / v) (24 saat), Asetonitril : Su % 30 (v / v) (24 saat) ve saf su (4 saatte 1 x 4 defa) olacak şekilde membran çözeltileri değiştirilmiştir.

E-100 ve E-200-2 polimerlerinin POEGMA: PySt: EHA mol oranları sırasıyla 1:80:20 ve 1:160:40 şeklindedir. Bu polimerlerin sentezleri de E-40 polimerinin prosedürü üzerinden sağlanmıştır. Sentezlerde kullanılan ilgili kütle ve hacim değerleri sırasıyla Çizelge 3.3'te sunulmuştur.



Şekil 3.9 : Membrane çıktısı, suda disperse halde bulunan E-40,100,200-2 örneklerinin gün ışığı altındaki görüntüleri.

Elde edilen polimerler membran üzerinden saflaştırılarak suda dispersiyon koşuluna getirilmiştir ve her bir polimerin sudaki dispersiyonu Şekil 3.9'da paylaşılmıştır.

3.7 Floresans Deteksiyon Ölçüm Hazırlıkları

Tezin üç ana bölümünden elde edilen ürünlerin floresans deteksiyon etkinlikleri, Agilent Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre cihazı üzerinden uygun ortam koşullarında irdelenmiştir.

Deteksiyonda analit olarak tercih edilen nitroaromatik patlayıcı bileşiklerin, 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) ve 2,4-dinitrotoluen (DNT) etanolde, 2,4,6-pikrik asit (PA) ise suda olacak şekilde, 1 mM'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü ortamına bağlı olarak karşılaşılan deteksiyon etkinliğine göre DNT bileşiğinin 10 ve 100 µM ve TNT bileşiğinin ise 100 µM konsantrasyonlu etanol çözeltileri de hazırlanmıştır. Bu üç ana nitroaromatik patlayıcıya ek olarak, diğer nitro bileşiklere karşı deteksiyon etkinliklerinin incelenebilmesi amacıyla 4-nitrofenol (NP), nitrobenzene (NB) ve nitroetan (NE) bileşiklerinin 1 mM'lık etanol çözeltileri hazırlanmıştır. Deteksiyon etkinliğinin yüksek olduğu sistem için ise nitrobenzen bileşiğinin 100 µM'lık seyreltilmiş etanol çözeltisi de hazırlanmıştır.

Sentezlenen kemosensörler için ise farklı konsantrasyonlarda stok çözeltiler hazırlanmış ve bunlardan farklı oranlarda seyreltmeler yapılarak dispersiyon çözeltileri floresans şiddet ölçümüne hazır hale getirilmiştir. Bakıldığında;

Tez çalışmasının birinci bölümünde elde edilen P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin 3 mg mikroküre / 30 mL çözücü konsantrasyonlu stok çözeltileri oluşturulmuştur. Saf su, asetonitril, metanol ve tetrahidrofuran çözücüleri ile toplamda dört (4) adet stok çözeltisi hazırlanmıştır. Floresans küvetlerine ise bu stok çözeltilerden 0,2 mL alınıp üzerine 2,8 mL ilgili çözücü ilavesi yapılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde elde edilen POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerleri saflaştırma sonrasında saf suda dispers halde şişelenmiştir. Her bir polimer dispersiyonunun konstrasyonu gravimetrik olarak tespit edilmiştir. Saptanan değerler ışığında 1,5 mg polimer / 30 mL saf su konsantrasyonlu stok çözeltiler hazırlanmıştır. Birinci bölümde olduğu gibi burada da farklı çözücü koşullarını gözetmek amacıyla model kemosensör (2-B4) üzerinden ACN, MeOH ve THF çözücü ortamlarında 1,5 mg polimer / 30 mL çözücü konsantrasyonlu stok çözeltiler

hazırlanmıştır. Floresans ölçümleri esnasında bu çözeltiler herhangi bir seyreltme işlemi yapılmaksızın doğrudan küvetlere aktarılarak (3 mL hacim) kullanılmıştır.

Son olarak tez çalışmasının üçüncü bölümünde elde edilen POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) seyreltici komonomer katkılı amfifilik diblok kopolimerlerinin membran ile saflaştırılması sonrasında saf suda dispersiyonları şişelenmiştir. E-40, E-100 ve E-200-2 kodlu polimer dispersiyonlarının konsatrasyonları gravimetrik olarak belirlenmiştir. Ardından her birinin ana çözeltisinden 3 mg polimer / 30 mL saf su konsantrasyonlu stok çözeltileri hazırlanmıştır. Ayrıca, model kemosensör olarak belirlenen E-40 polimerinin ACN, MeOH ve THF ortamlarındaki eş konsantrasyonlu stok çözeltileri de hazırlanmıştır. Floresans ölçümleri için bu stok çözeltilerinden küvetlere 0,3 mL alınıp üzerine 2,7 mL ilgili çözücü ilavesi yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, öncelikli olarak hedef başlangıç maddesi olarak nitelendirilebilecek piren esaslı monomerin sentezi ile çalışmalara başlanılmıştır. Ardından tezin ana hedefi olan mikro ve nano boyutlu polimerik floresans kemosensörlerin eldesi basamağına geçiş yapılmıştır. Bu basamakta PySt monomeri kullanılarak sırasıyla;

-Bölüm-1: Distilasyon çökelme polimerleşmesi ile mikroküre sentezi,

-Bölüm-2: PISA yaklaşımı ile RAFT polimerleşmesi üzerinden farklı morfolojilerde amfifilik blok kopolimerlerinin eldesi ve

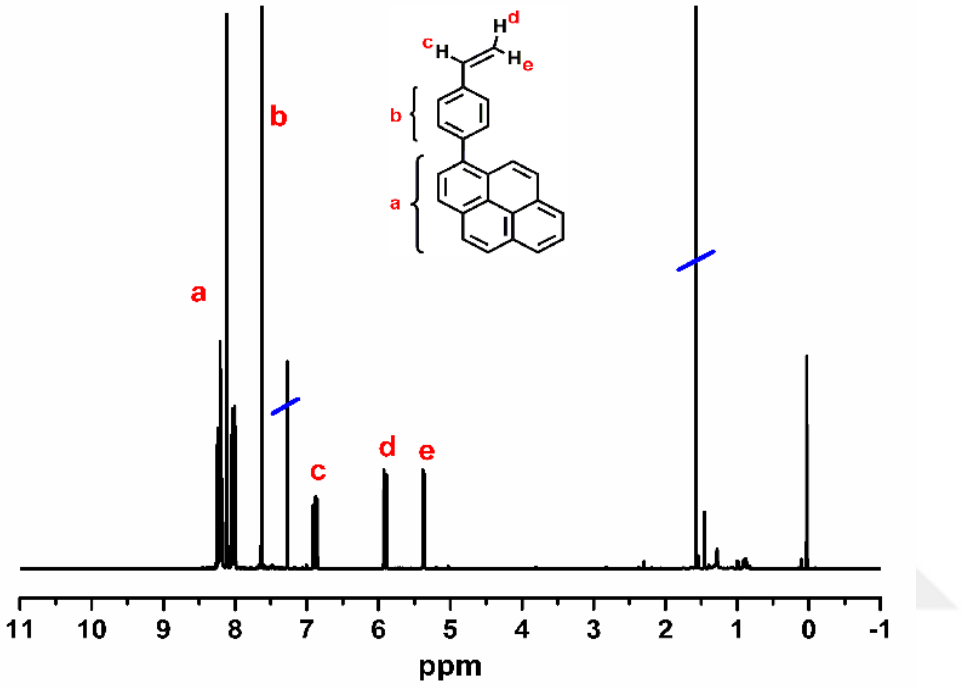
-Bölüm-3: Yine PISA yaklaşımı ile RAFT polimerleşmesini kullanarak seyreltici komonomer varlığında misel morfolojisinde amfifilik diblok kopolimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tezin bu başlığında sentezlenen monomerin karakterizasyon verilerine ve devamında her bir bölüme ait detaylı karakterizasyon ve deteksiyon etkinliği incelemelerine yer verilmiştir.

4.1 4-(1-Pirenil)-Stiren (PySt) Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu tezde hedef başlangıç maddesi olarak 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomeri seçilmiştir. Yapısında, ticari olarak ulaşılabilen 1-pirenmetil metakrilat (PyMA)'ınkinin aksine zayıf metilen-oksi (-OCH_2) köprüsü bulundurmaması nedeniyle tezin tercih edilen temel monomeri olmuştur. Bu bakış açısı zayıf metilen-oksi köprüsü elektromanyetik ışıma altında hidrolize uğraması (fotoliz) ile desteklenmektedir [167]. Bununla birlikte yapıdaki elektron delokalizasyonunun devamlılığının yakalanması da özellikle nihai malzemelerin eksimer emisyonunu şiddetlendirici ve deteksiyonda algılama hassasiyetini arttırıcı etki göstermektedir. PySt monomerinin sentezi için Suzuki Kenetlenme rekasiyonuna başvurulmuştur. Saflaştırılması flash kolon kromatografisi üzerinden sağlanan monomerin karakterizasyonu ^{1}H-NMR analizi üzerinden yapılmıştır. Şekil 4.1'de de gösterildiği

gibi, Agilent VNMRS 500 MHz Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresinde analizi yapılan monomere ait proton pikleri (500 MHz, $CDCl_3$, d): 7,98- 8,26 (m, $CH_2CHC_6H_4C_{16}\underline{\mathbf{H}}_9$, 9H), 7,63 (d, $CH_2CHC_6\underline{\mathbf{H}}_4C_{16}H_9$, 4H), 6,89 (dd, $CH_2C\underline{\mathbf{H}}C_6H_4C_{16}H_9$, 1H), 5,37 (d,$C\underline{\mathbf{H}}_2CHC_6H_4C_{16}H_9$, 1H) ve 5,91 (d,$C\underline{\mathbf{H}}_2$CHC6H4C16H9, 1H) ppm'de spektrumda belirmiştir. 7,26 ppm'de yer alan pik kloroforma ait iken, 1,58 ppm'de beliren pik ise suya ait proton pikidir.



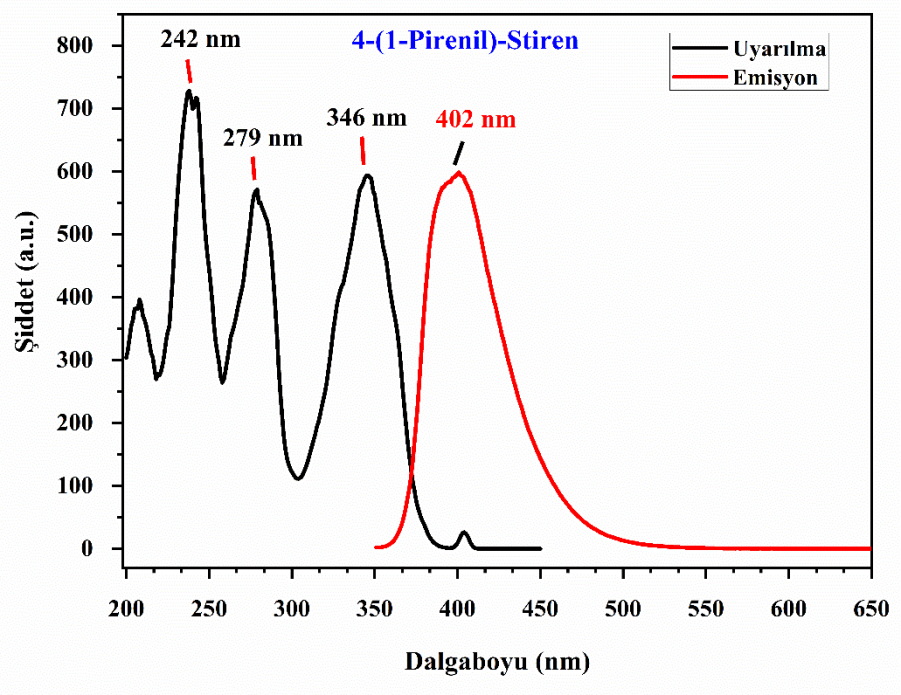
Şekil 4.1 : PySt monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu.

Sentezlenen monomerin absorpsiyon ve floresans spektrumları Agilent Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi cihazı ile saptanmıştır. Ölçümler için, monomerin 2 µM'lık asetonitril çözeltisi kullanılmış olup, dalgaboyuna bağlı uyarılma ve emisyon şiddet spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

Ölçümler için PySt monomerinin asetonitril çözücüsü içerisindeki 2 µM'lık çözeltisi hazırlanıp kullanılmıştır. Hazırlık basamakları aşağıda belirtildiği gibidir:

İlk olarak 0,214 mM konsantrasyonunda PySt çözeltisi elde etmek üzere 1,3 mg PySt monomeri 20 mL asetonitril içinde çözülmüştür. Ardından elde edilen çözeltiden 0,187 mL alınıp asetonitril ile 20 mL'ye tamamlanmıştır.

Spektrumlar, 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin maksimum absorbans dalgaboylarının 242, 279 nm (E bandı) ve 346 nm (B bandı) olduğunu, emisyon şiddetinin ise 402 nm'de maksimum pik yaptığını göstermektedir.

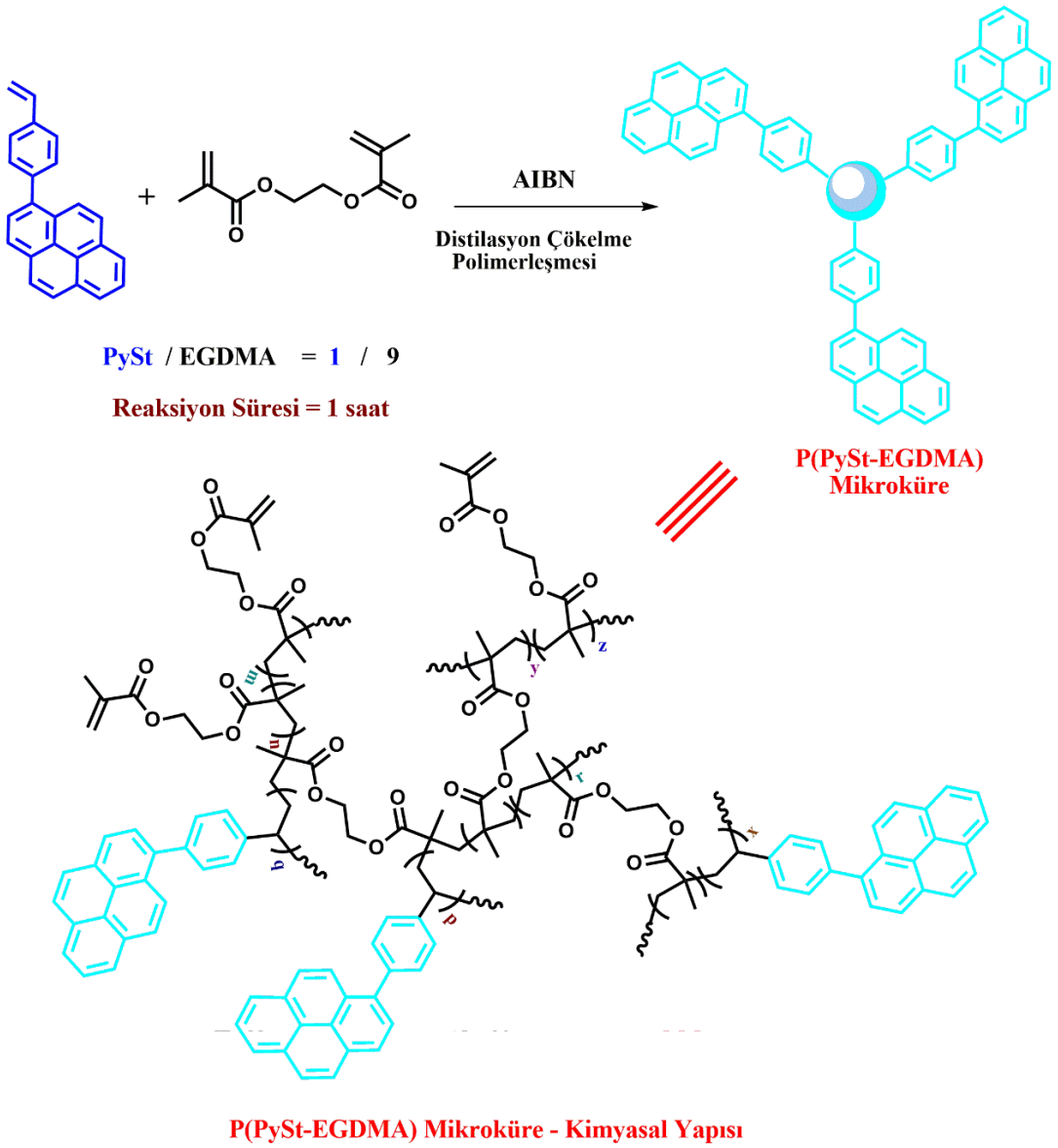


Şekil 4.2 : 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin asetonitril çözeltisindeki absorpsiyon ve floresans (uyarılma ve emisyon) spektrumları.

4.2 Bölüm-1: P(PySt-EGDMA) Mikroküreleri

Tezin birinci bölümünde, hedeflenen mikrokürelerin sentezi için çökelme polimerizasyon tekniğine başvurulmuştur. Bu teknik, dar bir parçacık boyutu dağılımına sahip (≈ 1 µm parçacık boyutu) [83,119], yoğun çapraz bağlı piren esaslı mikroküreler elde edebilmek amacıyla bilinçli olarak seçilmiştir. Dar bir boyut dağılımına sahip küçük partikül boyutlu mikroküreler ile, herhangi bir çözücüde çökelme olmadan homojen ve stabil dağılım elde edilmesi mümkün hale gelmektedir. Bununla beraber birim hacimdeki yüksek yüzey alanına sahip olmaları ile de analite hızlı bir algılama yanıtı sağlamaktadır. Ayrıca, sıkı bir şekilde istiflenmiş hidrolize edilemeyen piren paketleri, güçlü π-π etkileşimi oluşturmaktadır. Çapraz bağlı yapının tercih edilmesi de algılama veya tekrar aktifleştirme işlemleri esnasında bozulma olasılığını göz önünde kaldırıp, kullanım/uygulama kolaylığını beraberinde sunmaktadır. Belirtilen bu avantajlar, floresans kemosensör olarak kullanılacak mikrokürelerin algılama ve detekte etme kabiliyetini arttırmaya yöneliktir. Bu anlamda EGDMA çapraz bağlayıcı kullanımı, ideal sıcaklık ve mol oranları ile yalnızca 1 saat süren distilasyon çökelme polimerleşmesi üzerinden tezin birinci bölüm hedef ürünü olan ***P(PySt-EGDMA) mikroküreleri*** eldesi sağlanmıştır (Şekil 4.3).

Sentezlenen kemosensörün karakterizasyon ve floresans etkinliklerinin incelemeleri alt başlıklar halinde sırasıyla irdelenmiştir.



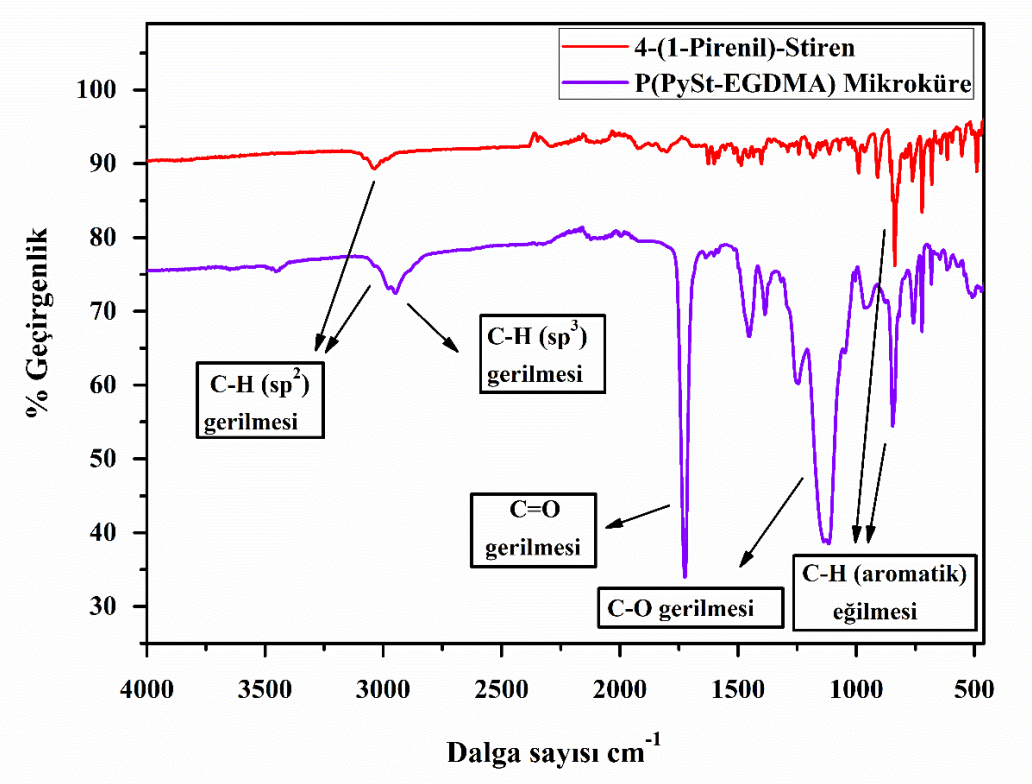
Şekil 4.3 : P(PySt-EGDMA) mikroküre sentez gösterimi.

4.2.1 P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin karakterizasyonu

P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin karakterizasyonu için FT-IR spektrofotometresine, taramalı elektron mikroskobuna (SEM) ve dinamik ışık saçılımı (DLS) ile zeta potansiyeli analizlerine başvurulmuştur. Dalgaboyuna bağlı absorpsiyon ve floresans şiddet grafikleri ile nitroaromatik bileşiklere karşı gösterdiği deteksiyon etkinlikleri Agilent Cary Eclips Spektrofotometresi üzerinden irdelenmiş ve ortaya konulmuştur. İlgili bulgular alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

4.2.1.1 FT-IR analizi

Şekil 4.4'te Agilent Technologies Cary 630 FT-IR Spektrofotometresinde 4000 – 500 cm^{-1} aralığında analizi yapılan PySt monomerinin ve mikroküre lerinin kıyaslamalı spektrumları gösterilmektedir.

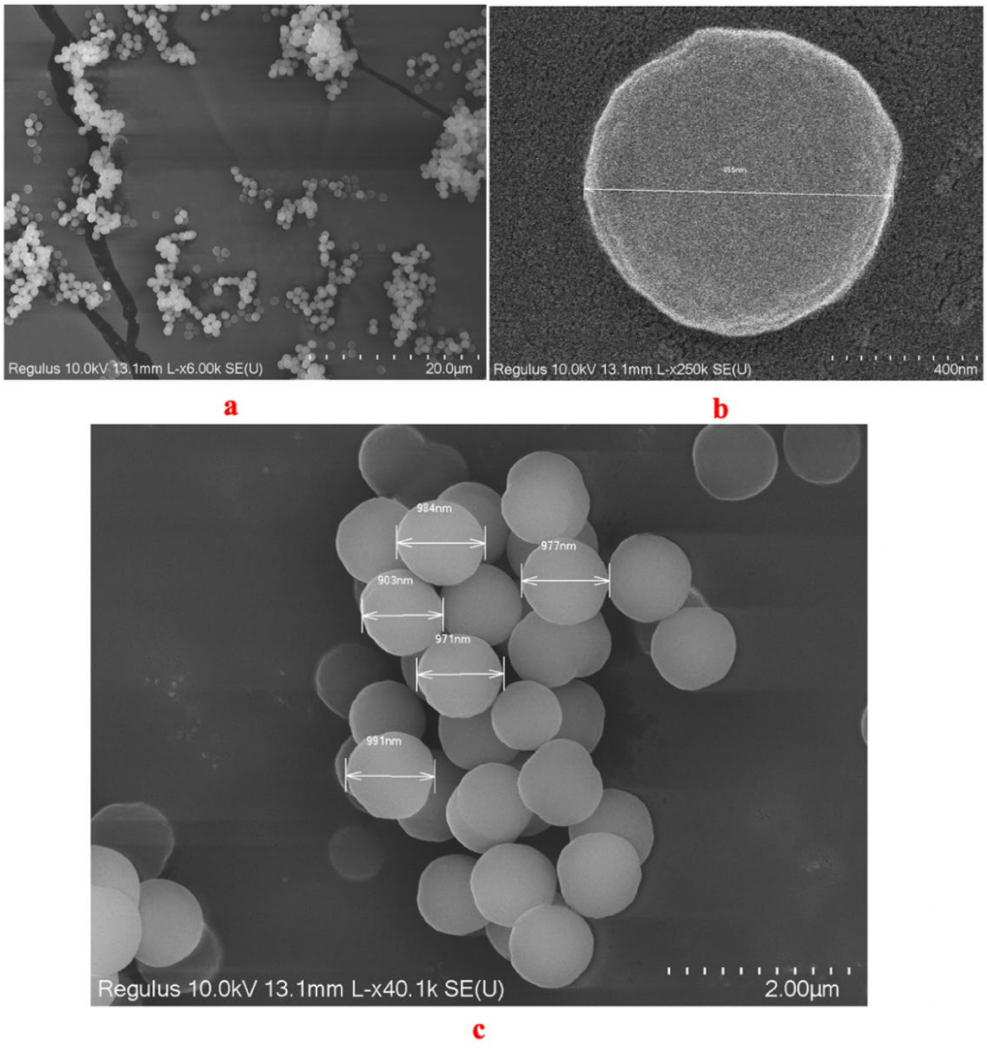


Şekil 4.4 : 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomerinin ve PySt mikroküre lerinin (P(PySt-EGDMA) FT-IR spektrumları.

Bu spektruma göre, kırmızı renk ile belirtilen 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin C-H sp2 titreşim gerilmeleri 3037 cm^{-1}'de ve aromatik C-H eğilmesi ise 836 cm^{-1}'de spesifik pik olarak görülmektedir. Mor renkle gösterilen P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin spektrumunda ise, monomerin spesifik piklerinin bulunmasının yanısıra monomerden farklı olarak EGDMA çapraz bağlayıcısı yapısında bulunan ester ve metil gruplarının pikleri belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. Ester fonksiyonuna ait karbonil (C=O) grubu gerilme titreşimi 1735 cm^{-1}'de, C-O gerilmesi ise 1100-1283 cm^{-1} aralığında şiddetli pik olarak görülmektedir. EGDMA çapraz bağlayıcısında yer alan metil gruplarının C-H (sp3) gerilmeleri de 2850- 2983 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir. P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin spektrumunda hem monomerin piklerinin hem de ester grubuna ait spesifik C=O ve C-O piklerinin gözlemlenmesi PySt-EGDMA polimerleşmesinin oluştuğunu göstermektedir.

4.2.1.2 SEM analizi

P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin Hitachi Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile SEM görüntüleri kaydedilmiştir. 20 µm ölçekte (Şekil 4.5-a) saptanmış SEM görüntüsünde, mikroküreler üzüm salkımını anımsatmaktadır ve homojen tek biçimli küre formunda oldukları görünmektedir. Şekil 4.5-b ve c'de 400 nm ve 2 µm ölçeklenen SEM görüntüleri, yaklaşık 850 nm ile 1000 nm (1 µm) partikül aralığında tek tip küresel şeklin oluştuğunu ortaya koymaktadır.



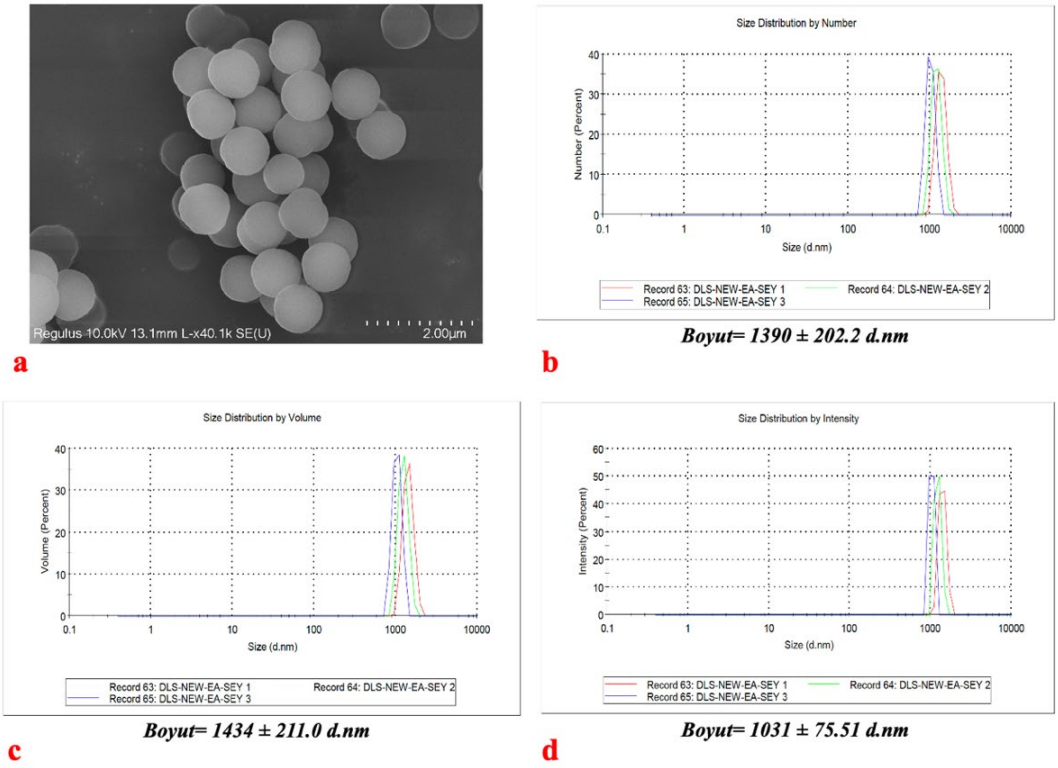
Şekil 4.5 : P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin 20 µm (a), 400 nm (b) ve 2 µm (c) skalalarındaki SEM görüntüleri.

4.2.1.3 DLS analizi

SEM analizine ek olarak P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin boyut ve boyut dağılımları dinamik ışık saçılımı (DLS) ölçümü ile belirlenmiştir. DLS sonuçlarına

göre zeta potansiyeli -24,6 mV olarak bulunmuştur ve bu değer kararlı bir dispersiyon oluşumu için kabul edilebilir seviyededir. Ayrıca, çözeltideki mikrokürelerde herhangi bir çökelme eğilimi/oluşumu, iki saat içinde çıplak gözle gözlemlenmemiştir. Her duruma karşın, floresans ölçümlerindeki tüm analizler sürekli karıştırma ortamında yapılmıştır.

DLS analizine göre mikrokürelerin Z-ortalama boyutu 3200 nm olarak ve polidispersite indeksi (PDI) 0,469 olarak elde edilmiştir. Bunların yanı sıra DLS sonuçlarından mikrokürelerin yoğunluk ortalamalı parçacık boyutu 1031±75.51 d.nm olarak elde edilmiştir. Hacim ve sayı ortalamalı parçacık boyutu da sırasıyla 1431±211.0 d.nm ve 1390±202.2 d.nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6). Saptanan sonuçlar, SEM analizinde bulunan değer aralığı (Şekil 3.6 ve 3.7-a) ile tutarlıdır.



Şekil 4.6 : P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin 2 µm skalalı SEM görüntüsü (a), DLS: sayı (number) ortalamalı (b), hacim (volume) ortalamalı (c) ve yoğunluk (intensity) ortalamalı (d) boyut dağılım grafikleri.

SEM ve DLS analiz sonuçları, literatür verilerinin (2-5 µm boyut aralığında) [45,173] aksine bu çalışmada 850 -1000 nm boyutunda kürelerin distilasyon çökelme polimerizasyonu ile başarıyla elde edildiğini göstermektedir. Daha küçük boyutlu mikroküreler, daha büyük boyutlu olanlara kıyasla eş hacimde daha çok sayıda bulunacaktır. Bu durum beraberinde, küçük boyutlu mikrokürelerin birim hacimde

daha yüksek yüzey alanı gösterme avantajını da desteklemektedir. Ayrıca eş hacimdeki farklı morfolojilerde bulunan yapılara kıyasla küresel form daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu için tercih sebebidir ve sentezlenen P(PySt-EGDMA) mikroküreleri de küre formuyla bu duruma uygunluk göstermektedir. Bu ifadelerin doğruluğu, 1 mL hacim içerisindeki mikrokürelerin oluşturduğu toplam yüzey alanının teorik olarak hesaplanmasıyla kanıtlanabilir.

Bu hesaplama için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$n_{partikül} = V_{birim}/V_{partikül} \quad (4.1)$$

V_{birim} 1mL hacim değerini, $V_{partikül}$ ise her parçacığın ortalama hacmini göstermekte olup, $n_{partikül}$ 1 mL hacim içerisindeki toplam parçacık sayısını ifade eder.

Her bir kürenin hacmi

$$V_{partikül} = 3/4\pi r^3 \quad (4.2)$$

formülünden 5,23x10^{-13} cm^3.parçacık^{-1} (ortalama r= 500 nm) olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, $n_{partikül}$ 1,91x10^{12} parçacık olarak bulunmuştur. Her bir kürenin yüzey alanı

$$A_{partikül} = 4\pi r^2 \quad (4.3)$$

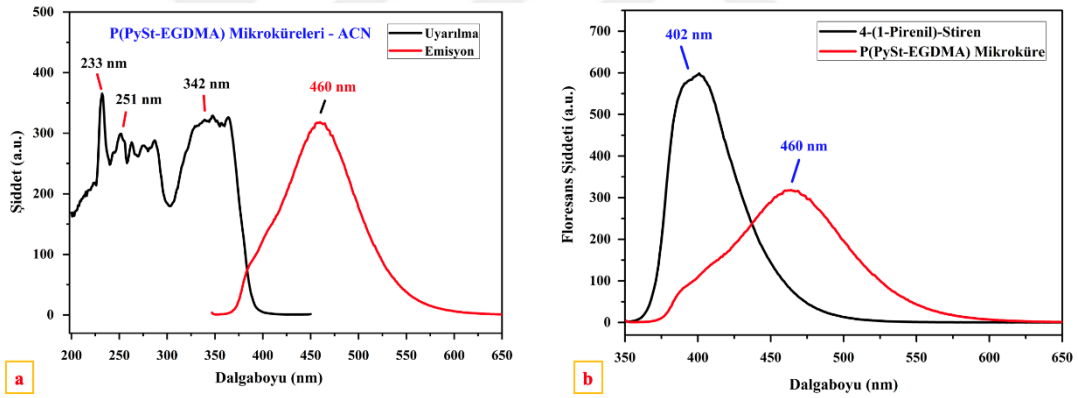
formülü üzerinden 3,14x10^{-8} cm^2.parçacık^{-1} olarak hesaplanmıştır. Birim hacimdeki toplam yüzey alanı ise $A_{partikül}$ ve $n_{partikül}$ değerlerinin çarpılması ile 59,97 $cm^2.mL^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Yapılan bu teorik hesaplamalar 5 µm boyutundaki mikroküreler için uygulandığında, birim hacimdeki toplam yüzey alanı sadece 12,01 $cm^2.mL^{-1}$ olarak bulunmaktadır. Bu teorik sonuçlar, P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin küçük boyutlu olmasının avantaj olduğunu desteklemektedir. Sahip olunan birim hacimdeki yüksek yüzey alanı aynı zamanda etkileşim noktalarında da artışı ifade etmektedir ki bu da hızlı algılamaya olumlu katkı sağlayacak bir olgudur.

4.2.1.4 Absorpsiyon ve emisyon analizi

Yapısal incelemeler ve teorik hesaplamalar sonrasında, mikrokürelerin absorpsiyon ve floresans özellikleri incelenmiş, monomerin değerleri ile bulunan veriler kıyaslanmıştır. Ölçümler için, PySt monomeri ile aynı ölçüm koşulunu elde etmek

amacıyla P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin dispersiyon çözücüsü olarak ACN seçilmiştir. ACN çözücüsünde dispers edilen P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin absorpsiyon ve floresans spektrumları Agilent Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi cihazı üzerinden kaydedilmiştir. Spektrumlar çakışık olarak Şekil 4.7-a'da gösterilmektedir. Buna göre, 233, 251(E bantları) ve 342 nm'de (B bandı) maksimum absorbans gösteren P(PySt-EGDMA) küreleri 460 nm'de yayvan emisyon bandı oluşturmuştur.

Şekil 4.7-b'de ise monomer ve P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin floresans spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Ölçümde, cihaz voltajı 550 V'a ayarlanmıştır). Örtüştürülmüş bu spektrumlarda maksimum emisyon dalgaboyunun polimerleşme neticesinde 402 nm'den 460 nm'ye kaydığı gözlemlenmektedir. Gerçekleşen bu batokromik kayma (kırmızıya kayma), monomerin polimerleştikten sonra yoğun çapraz bağlı uniform küre formu oluşturarak sık piren istiflenmesine neden olup, beraberinde daha güçlü π-π etkileşimi göstermesi ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.7 : P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin uyarılma ve emisyon spektrumları (a). Monomer ve polimerin uyarılma dalgaboyundaki ($\lambda_{uyarılma}$=342nm) emisyon spektrumlarının kıyası (b).

P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin karakterizasyon çalışmaları sonucu distilasyon çökelme polimerleşmesi ile tezin birinci bölümünün hedef ürünü olan yüzey alanı geniş, çapraz bağlı, mikro boyutlu ve piren esaslı kürelerin eldesine başarıyla ulaşılmıştır. Birinci bölümün bir diğer incelemesi de sentezlenen P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin floresans kemosensör olarak uygulanabilirliğine yöneliktir. Bu anlamda P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin floresans etkinlikleri başlığı altında tüm deteksiyon çalışmaları detaylı olarak açıklanmıştır.

4.2.2 P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin floresans etkinlikleri

Bu aşamada elde edilen P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin 4 farklı çözücü içerisinde dispersiyonları hazırlanmıştır. Çözücü olarak asetonitril, su, tetrahidrofuran ve metanol tercih edilmiştir ve bu çözücülerden 30 mL alınarak, üzerlerine 3'er mg P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinden ekleme yapılmıştır. Floresans ölçümleri için Agilent Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ölçümler sırasında uyarılma dalgaboyu 342 nm iken emisyon dalgaboyu 460 nm ve yarık genişlikleri 5 nm/ 5 nm olarak belirlenmiştir. Ölçümler esnasında kullanılan yalın mikroküre çözeltisi için floresans küvete, **3 mg küre / 30 mL çözücü** stok çözeltilerinden 0,2 mL alınıp üzerine 2,8 mL çözücü ilavesi yapılmıştır. Bir başka deyişle toplam 3 mL hacimli **20 µg küre / 3 mL çözücü** nihai konsantrasyonlu dispersiyonlar analiz için kullanılmıştır.

4.2.2.1 Optimizasyon çalışmaları

Floresans sönümleme etkinliklerine geçilmeden öncesinde etkileşim süresi ve sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Şekil 4.8'de her bir nitroaromatik bileşiğin (DNT, TNT ve PA) zamana bağlı P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonları ile olan etkileşimlerinin floresans yanıtları incelenmiştir. Sönümleme etkinliği yüzdesi (% quenching efficiency) y ekseninde, etkileşim süresi de dakika biriminde x ekseninde olacak şekilde her bir nitroaromatik bileşeğe göre ayrı ayrı grafik çizimleri yapılmıştır. Asetonitril, su, tetrahidrofuran ve metanol dispersiyonları için ayrı ayrı gösterimler grafiklerde yer almaktadır. 1 mM'lık DNT, TNT ve PA çözeltilerinden ayrı ayrı 100 µL, yalın P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarına eklenmesi ile 1'er dakika aralıklarla floresans ölçümleri alınmıştır.

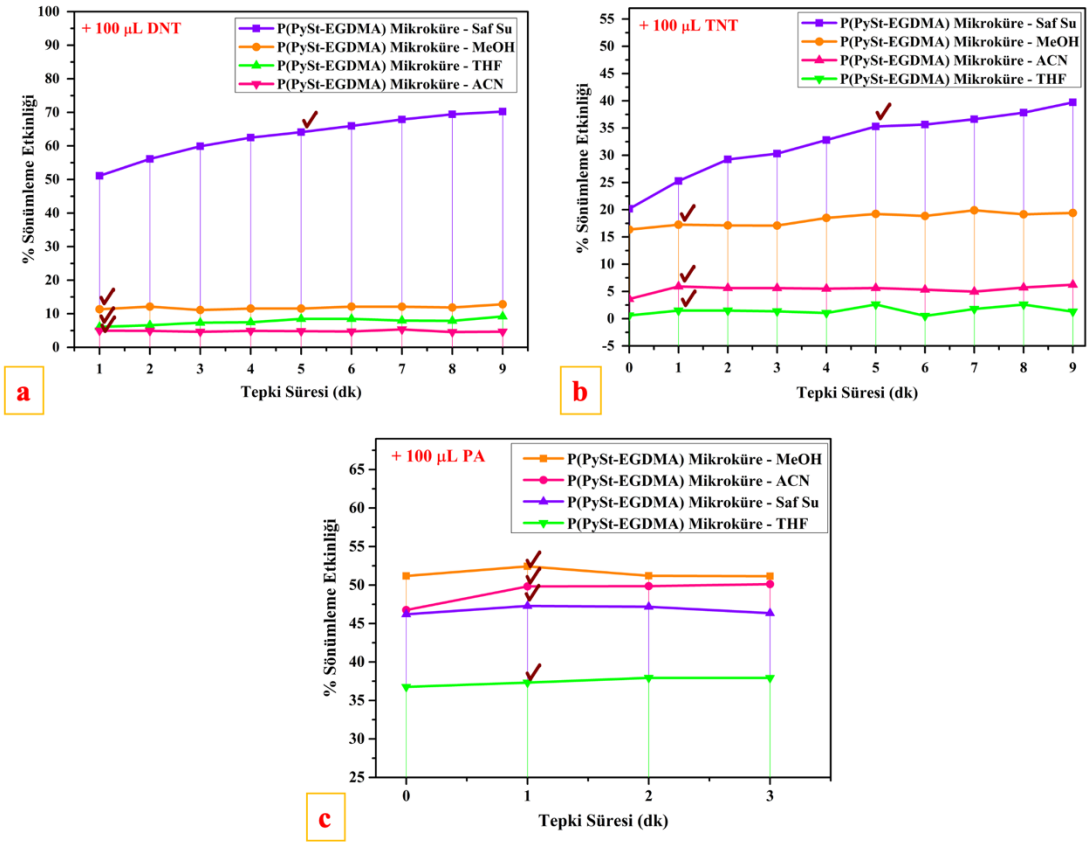
Sönümleme etkinliği, etkileşim sonrası floresans emisyon şiddetinin (I), yalın kürenin verdiği emisyon şiddetine (I_0) oranının 1 tamsayısından çıkartılması **[1-(I/I_0)]** ile hesaplanmıştır. I ile ifade edilen veri analit ile etkileşim sonrası ölçülen floresans emisyon şiddeti olması sebebiyle analitin söndürdüğü floresans şiddeti (I_0-I) olarak bulunmaktadır. Sönümleme etkinliğinin yüzdesel olarak ifadesi için bulunan bu değer kesir formunda hesaplanıp ([1-(I/I_0)] ya da [(I_0-I)/ I_0)]), yüz (100) ile çarpılmıştır.

Elde edilen sonuçlar neticesinde;

DNT ile etkileşimde asetonitril, THF ve metanol dispersiyonlarının sönümleme etkinlikleri zamanla belirgin bir değişim göstermezken, suda dispersiyon için aynısı söylenemez. Çünkü suda dispersiyonda %50 seviyelerinde başlayan etkinlik 10. dakikada %67'lere ulaşmıştır. 5. dakikadan sonra dramatik bir artış gözlemlenmemesi sebebiyle suda dispersiyonun DNT ile etkileşimi için ideal süre 5 dakika; asetonitril, THF ve metanol dispersiyonları için ise bu süre 1 dakika olarak belirlenmiştir.

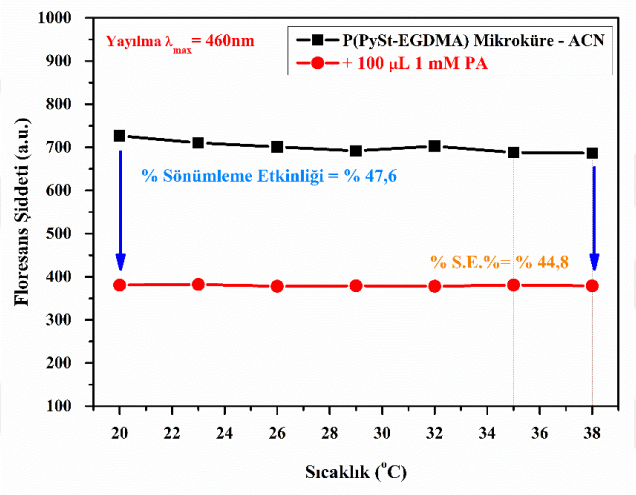
TNT nitroaromatik bileşiğinde de DNT ile etkileşime benzer bir durumla karşı karşıya kalınmıştır. Suda dispersiyon için 5. dakikadan 9. dakikaya kadar geçen sürede belirgin bir artış gözlemlenmemesi sebebiyle (%35'ten %38'e), suda dispersiyon için ideal etkileşim süresi 5 dakika; diğer dispersiyonlar için ise 1 dakika olarak belirlenmiştir.

PA ile etkileşimde ise tüm sönümleme etkinlikleri stabil bir sonuç vermiştir. Bu sebeple PA ile olan etkileşim süresi tüm dispersiyonlar için 1 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8 : P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin farklı çözücü içerisinde elde edilen dispersiyonlarının 100 µL'lik 1 mM DNT (a), 1 mM TNT (b) ve 1 mM PA (c) eklemesine ile meydana gelen zamana karşı yüzdece sönümlenme etkinlikleri.

Şekil 4.9'daki grafik ise sıcaklığa bağlı floresans etkinliğinin nasıl değiştiğini gösteren optimizasyon çalışmasını özetlemektedir. Buna göre, yalın P(PySt-EGDMA) kürelerinin (asetonitrilde dispers) ve 100 µL'lik 1 mM PA eklenmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleriinin farklı sıcaklıklarda floresans ölçümleri kayıt edilmiştir. 20 °C'den 38 °C'ye kadar 3'er °C artışla yalın ve etkileşimli kürelerin floresans ölçümleri üzerinden sönümleme etkinliği yüzdesi hesabına gidilmiştir. Nitroaromatik bileşik olarak pikrik asidin tercih edilmesindeki sebep, zamana bağlı çalışmada elde edilen bulgular ışığında yanıt süresinin hızlı olması ve tüm dispersiyonlar için aynı özelliği göstermesindendir.



Şekil 4.9 : P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin asetonitril çözücüsü içerisinde elde edilen dispersiyonunun yalın ve 100 µL'lik 1 mM PA eklenmiş halinin sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği yüzdece sönümlenme etkinlikleri.

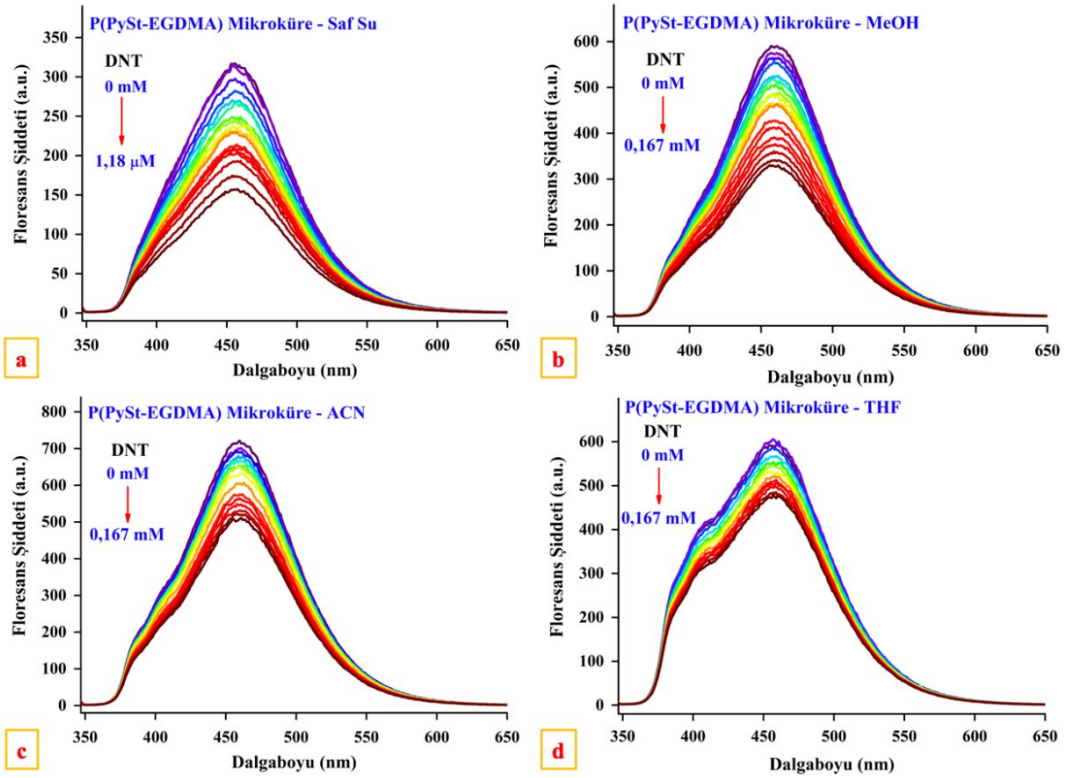
En yüksek sönümleme etkinliğinin % 47,6'lık bir değer ile 20 °C'de olduğu hesaplanmıştır. En düşük değer ise 38 °C'de % 44,8 olarak gözlemlenmiştir. En yüksek sönümleme etkinliğinin görüldüğü sıcaklıkta mikrokürelerin deteksiyon etkinliğinin daha iyi sonuçlar sunması sebebiyle, floresans etkinliklerine dair yapılacak tüm analizlerin 20 °C'de gerçekleştirilmesi uygun bulunmuştur. Artan sıcaklık ile floresans şiddetinde gözlemlenen azalma, ışımasız durulma (sistemler arası geçiş) ihtimalinin artması ile açıklanabilir[174,175].

4.2.2.2 Farklı solvent koşullarında çeşitli nitro patlayıcılarla etkileşim çalışmaları

Belirlenen optimizasyon çalışmaları sonrasında P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin her bir dispersiyonu için DNT, TNT ve PA ile olan floresans sönümlemelerinin titrasyon çalışmaları yapılmıştır. Diğer nitro bileşiklerin gösterdikleri etkinliklerin

incelenmesi amacıyla da asetonitril ve suda dispersiyonlar için ayrıca NP, NB ve NE bileşikleri ile de titrasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Titrasyon çalışmaları öncesinde her bir floresans küvet içerisine konulan yalın P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin dispersiyonları için ardışık çoklu floresans ölçümleri (I0) alınmıştır. Analizler esnasında mikrokürelerin çözücü içerisinde homojen şekilde dağılması cihazın küvet yuvasındaki manyetik karıştırıcı özelliği ile sağlanmıştır. P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin her bir çözücü dispersiyonu için yürütülen titrasyon çalışmalarında kullanılan analit kontrasyonları ve miktarları aşağıda sırasıyla belirtilmiştir.

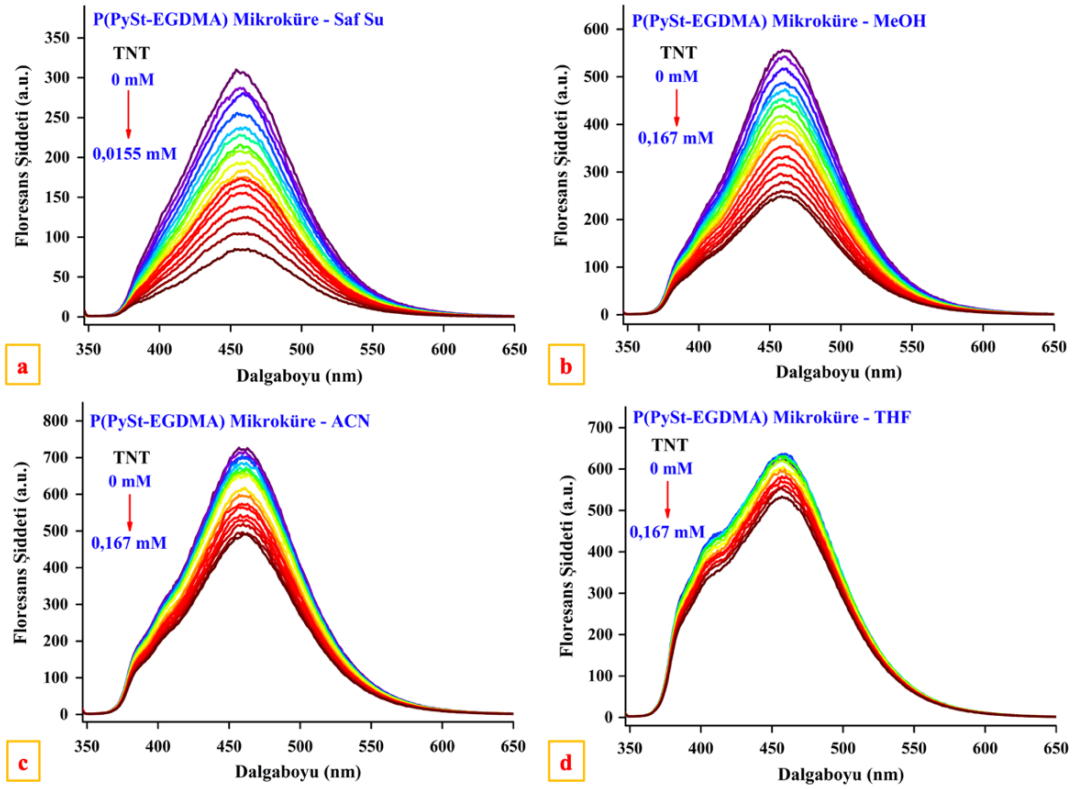


Şekil 4.10 : Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin DNT bileşiği ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları.

Saf suda dispers edilmiş mikrokürelerin floresans sönümleme (turn-off) çalışmalarında yalın mikroküre üzerine 10'ar µL'lik DNT (10 µM), TNT (100 µM), PA (1 mM), NP (1 mM), NB (100 µM) ve NE (1 mM) çözeltilerinden ayrı ayrı eklemeler yapılarak sönümleme etkinlikleri incelenmiştir. DNT, TNT ve NB'e karşı deteksiyon özellikleri incelenirken ilk olarak 1 mM'lık konsantrasyonlarla titrasyona başlanılsa da daha ilk eklemede sönümleme etkinliğinin yüksek olması sebebiyle,

sönümleme titrasyonları 10 µM'lık DNT, 100 µM'lık TNT ve 100 µM'lık NB çözeltileri ile tekrar gerçekleştirilmiştir.

Asetonitrilde dispers edilmiş mikroküre lerin floresans sönümleme (turn-off) çalışmalarında yalın mikroküre üzerine 10'ar µL'lik 1 mM konsantrasyonundaki TNT, PA, NP, NB ve NE çözeltilerinden ayrı ayrı eklemeler, 1 mM'lık DNT çözeltisinden ise 25 µL'lik eklemeler yapılarak sönümleme etkinlikleri incelenmiştir.

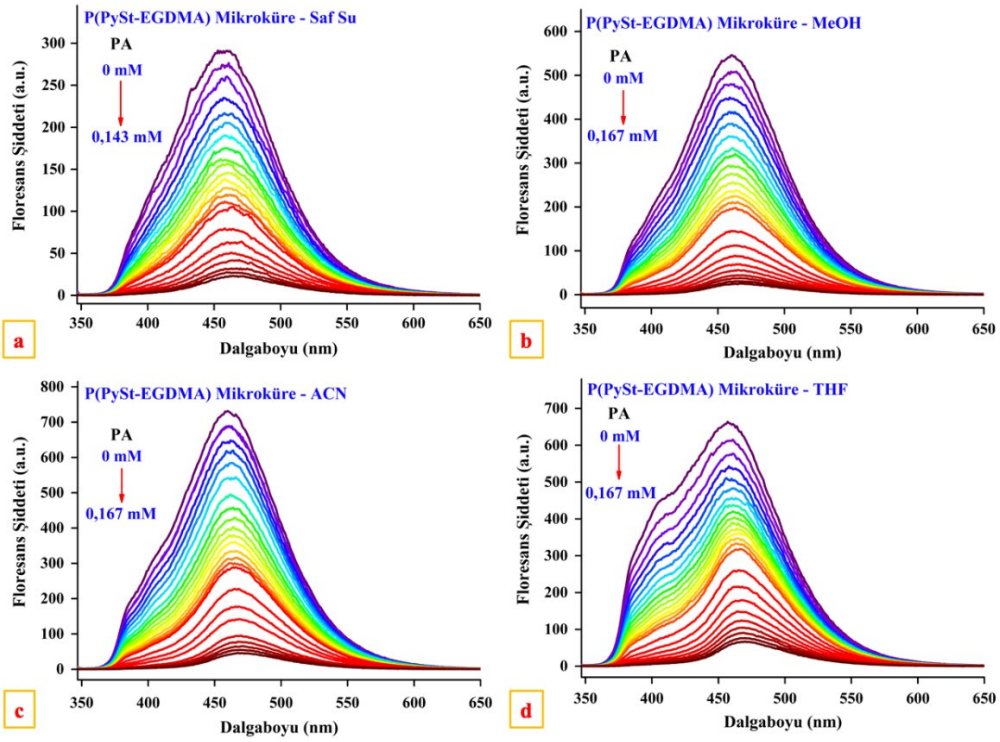


Şekil 4.11 : Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin TNT bileşiği ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları.

Metanolde dispers edilmiş mikroküre lerin floresans sönümleme (turn-off) çalışmalarında yalın mikroküre üzerine 1 mM konsantrasyonundaki DNT, TNT (25'er µL) ve PA (10'ar µL) çözeltilerinden ayrı ayrı eklemeler yapılarak sönümleme etkinlikleri incelenmiştir.

Tetrahidrofuranda dispers edilmiş mikroküre lerin floresans sönümleme (turn-off) çalışmalarında yalın mikroküre üzerine 1 mM konsantrasyonundaki DNT (50'şer µL), TNT (25'er µL) ve PA (10'ar µL) çözeltilerinden ayrı ayrı eklemeler yapılarak sönümleme etkinlikleri incelenmiştir.

P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin farklı çözücü sistemlerindeki dispersiyonlarının titrasyon çalışmaları öncelikli olarak floresans sönümleme spektrumları şeklinde grafiklere aktarılmıştır. Bu grafikler, ilgili patlayıcıya karşı her bir çözücü sistemindeki mikrokürenin verdiği yanıtlar kıyaslanacak şekilde kümelenip incelenmiştir. Bu anlamda ilk olarak Şekil 4.10'da saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve THF (d) içerisinde dispers edilmiş mikrokürelerin DNT bileşiği ile titrasyonlarından elde edilen floresans sönümleme grafikleri bir araya getirilmiştir. Saf sudaki dispersiyonda nihai DNT konsantrasyon değeri 1,18 µM'a ancak ulaşabilmişken, diğer dispersiyonlar için bu değer 0,167 mM'a ulaşmıştır.



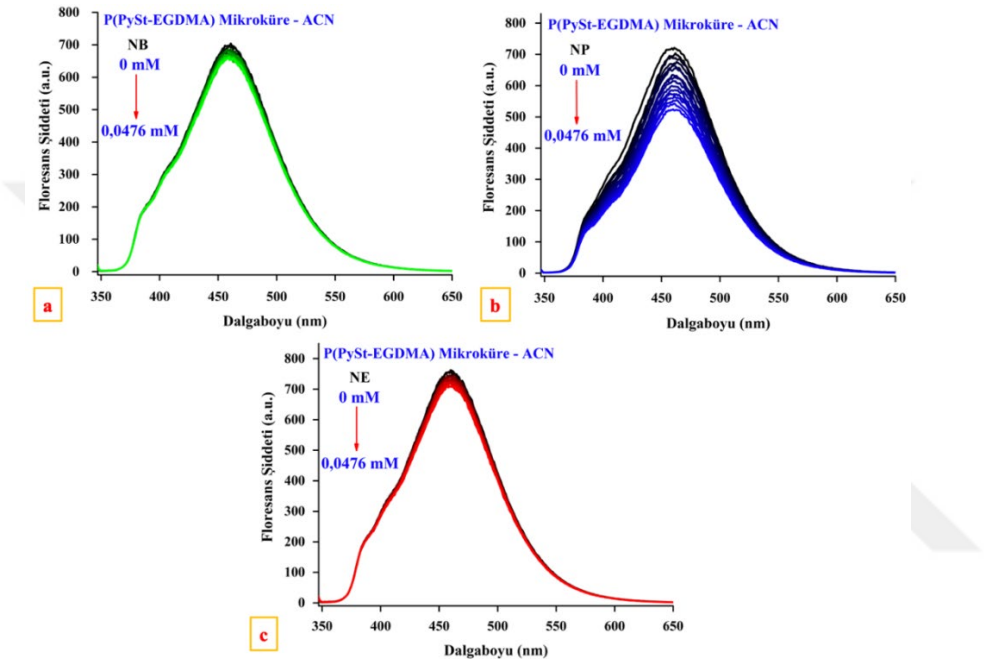
Şekil 4.12 : Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin PA bileşiği ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları.

Şekil 4.11'de ise saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve THF (d) içerisinde dispers edilmiş mikrokürelerin TNT bileşiği ile titrasyonlarından elde edilen floresans sönümleme grafikleri bir araya getirilmiştir. Saf sudaki dispersiyonda nihai TNT konsantrasyon değeri ancak 0,0155 mM'a ulaşabilmişken, diğer dispersiyonlar için bu değer 0,167 mM'a ulaşmıştır.

Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve THF (d) içerisinde dispers edilmiş mikrokürelerin pikrik asit bileşiği ile yapılan titrasyonlarına ait grafikler ise Şekil

4.12'de sunulmuştur. Saf sudaki dispersiyonda nihai PA konsantrasyon değeri 0,143 mM iken, diğer dispersiyonlar için bu değer 0,167 mM olmuştur.

NP, NB ve NE bileşiklerinin asetonitril dispersiyonundaki titrasyonlarına ilişkin bulguların grafikleri Şekil 4.13'te, saf su dispersiyonundan saptananlar ise Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Bu şekillere göre sırasıyla, asetonitril dispersiyonunda yapılan titrasyonlarda NB, NP ve NE bileşiklerinin son konsantrasyonu 0,0476 mM olana kadar eklemeler devam etmiştir.



Şekil 4.13 : Asetonitrilde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları.

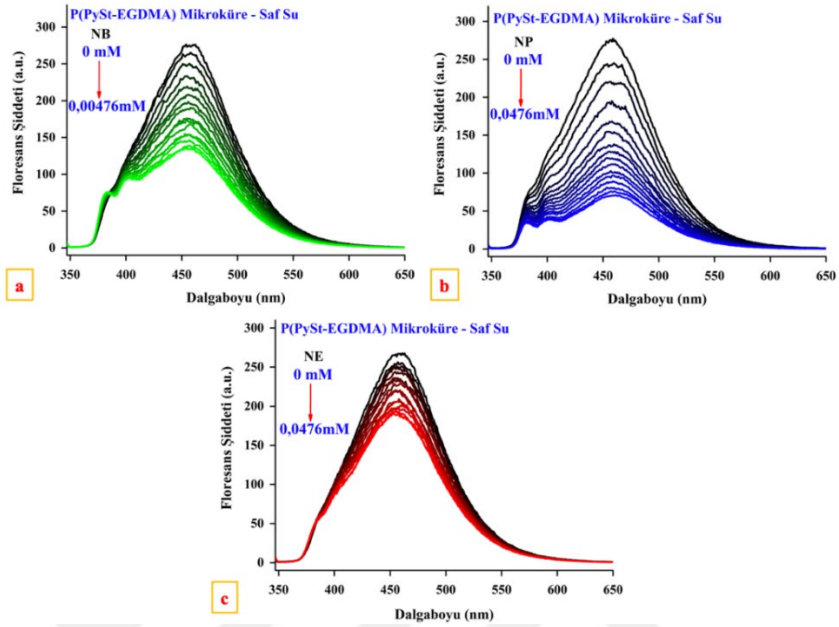
Saf su dispersiyonunda yapılan titrasyonlarda ise NB bileşiğinin nihai konsantrasyonu 0,00476 mM'a ancak ulaşabilmişken, NP ve NE bileşiklerinin nihai konsantrasyonu 10 kat daha fazla olup 0,0476 mM olmuştur.

Elde edilen tüm bu sonuçları daha detaylı yorumlayabilmek için her bir titrasyon bulgusu üzerinden Stern Volmer katsayılarına (Ksv) geçiş yapılmıştır. Bu değerlerin hesaplamaları için aşağıda verilen ***Stern Volmer denklemine*** (4.4) başvurulmuştur.

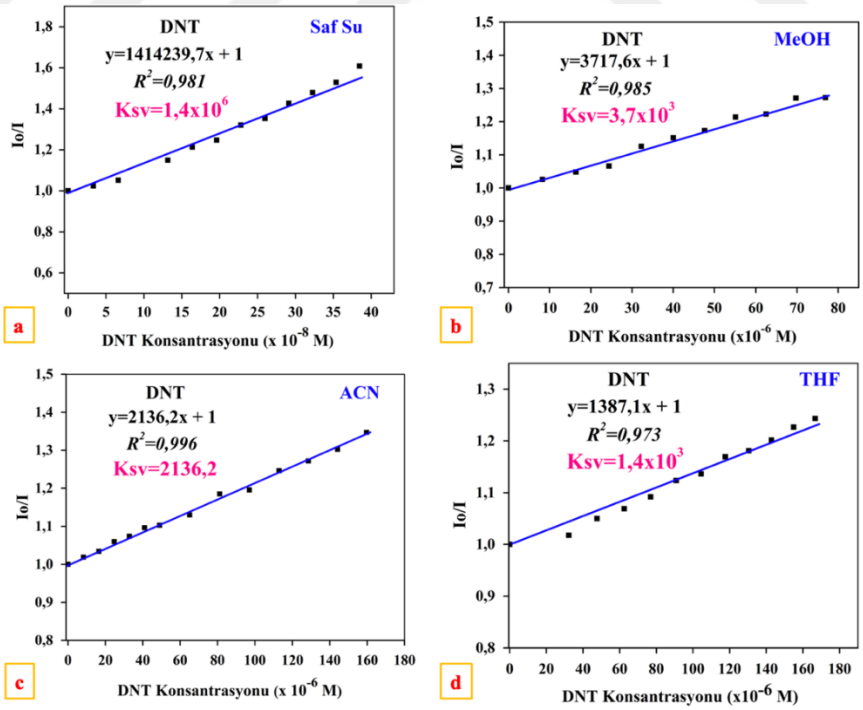
$$I_0/I = K_{sv}[Q] + 1 \qquad (4.4)$$

Bu denklemdeki I_0 bir söndürücü (nitroaromatik) yokluğunda ve I ise söndürücü varlığındaki floresans şiddeti iken, [Q] söndürücü (nitroaromatik bileşik) konsantrasyonunu ifade eder. Ksv, Stern-Volmer sabiti, çözücünün, söndürücünün ve

floresans kaynağının doğasına bağlı olan kompleksleşme sabitidir. Ksv değerleri, kemosensörün yüksek sönümleme kabiliyetinin (analite karşı hassasiyetinin) ölçüsüdür.



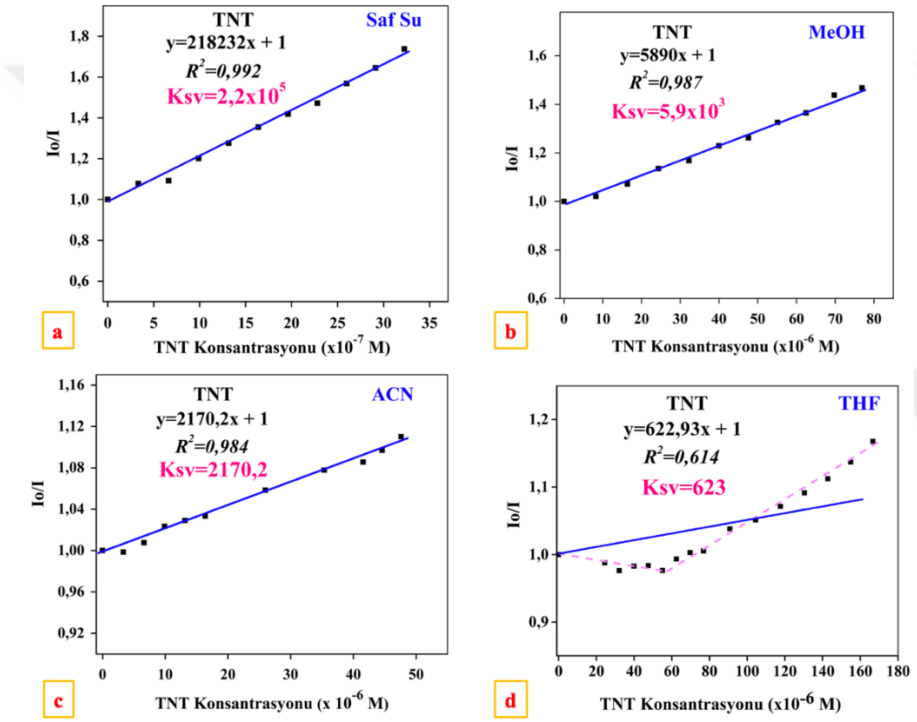
Şekil 4.14 : Saf suda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait floresans sönümleme spektrumları.



Şekil 4.15 : Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin DNT bileşiği ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri.

Floresans sönümlemelerinin titrasyon çalışmalarından Stern Volmer denklemlerine Stern Volmer grafiklerinin çizimi ile geçilmiştir. Stern-Volmer grafikleri x eksenine analit konsantrasyonu, y eksenine I_0/I ifadesi gelecek şekilde çizilmiştir.

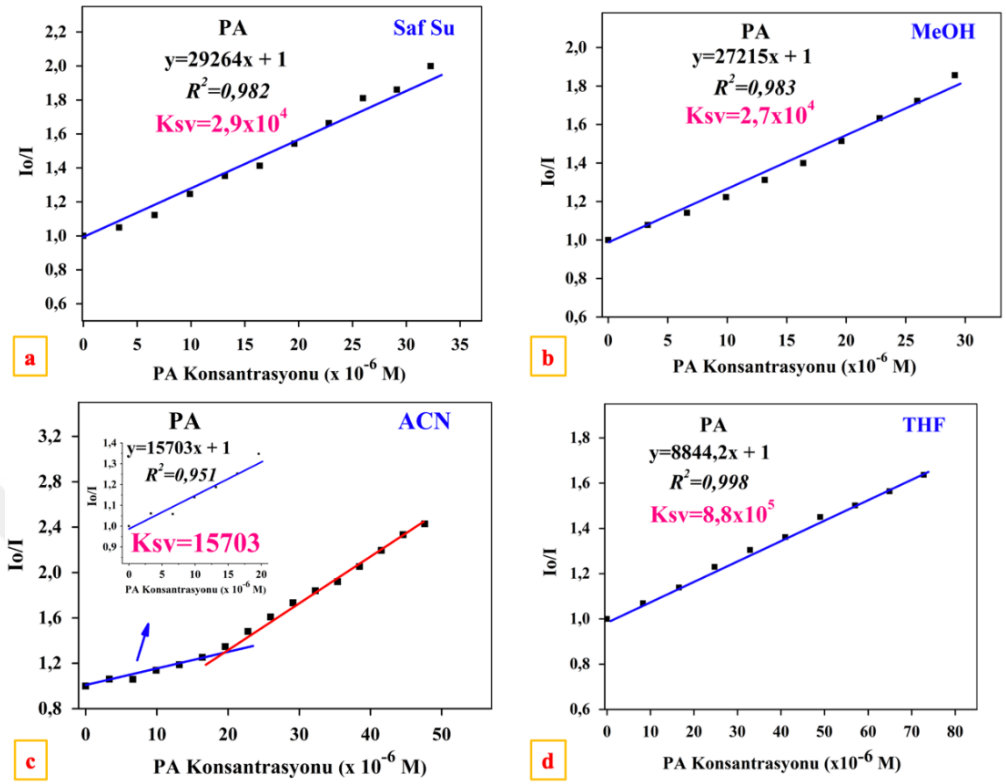
Nitroaromatik bileşiklerinin farklı çözücü ortamlarındaki etkinliklerine ilişkin elde edilen Stern Volmer grafikleri de, patlayıcı türüne göre ayrı ayrı gruplanarak incelenmiştir. Buna göre Şekil 4.15'te DNT bileşiğinin, Şekil 4.16'da TNT bileşiğinin ve Şekil 4.17'de PA bileşiğinin sırasıyla saf su, metanol, asetonitril ve tetrahidrofuran sisteminde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri ile olan titrasyon çalışmalarından elde edilen Stern Volmer grafikleri yer almaktadır.



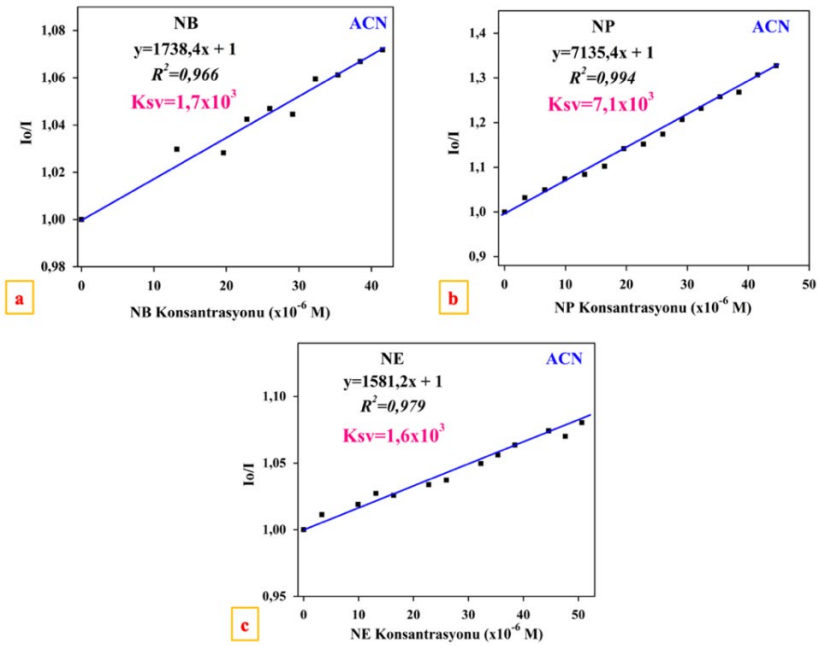
Şekil 4.16 : Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin TNT bileşiği ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri.

Elde edilen grafiklerden ikisinde lineerlik kesişimi gözlemlenmiştir. Bunlardan illki Şekil 4.16-d'de gösterilen, THF çözücüsünde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin TNT çözeltisi ile etkileşiminden elde edilen Stern Volmer grafiğindedir. Bu grafikte kırılma (lineer kesişim) noktasına kadar olan veriler, titrasyon esnasında ölçülen floresans verilerinin lineerlikten sapma göstermesi sebebiyle negatif eğim göstermiştir. Bu durum, THF sistemindeki mikrokürelerin

TNT'ye karşı yüksek hassasiyette tespit etkinliği gösterememesi olarak yorumlanabilir. Bu sebeple hesaplamalar tüm veriler üzerinden sağlanmıştır.



Şekil 4.17 : Saf su (a), metanol (b), asetonitril (c) ve tetrahidrofuran (d) içerisinde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin PA bileşiği ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri.

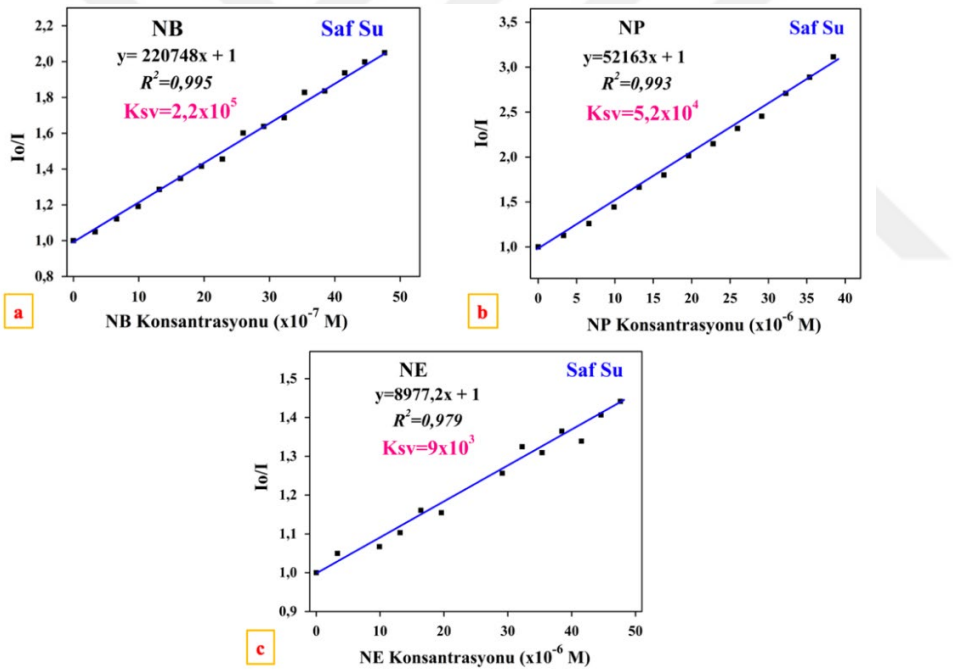


Şekil 4.18 : Asetonitrilde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri.

Bir diğeri de Şekil 4.17-c'de sunulan asetonitrilde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin PA ile etkileşimi neticesinde çizilen Stern Volmer grafiğinde gözlemlenmiştir. Bu grafikte kesişen iki lineerlik de pozitif eğim oluşturmaktadır. İlk etkileşim anını kapsadığı için bu grafiğe ait hesaplamalar, kırılma(kesişim) noktasına kadar olan veriler üzerinden yapılmıştır.

Son olarak asetonitrilde dispers edilmiş mikroküreler ile saf suda dispers edilmiş mikrokürelerim NB, NP ve NE ile titrasyonları sonucu saptanan Stern Volmer grafikleri sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.19'da gösterilmektedir.

Kayımın bir (1) olduğu Stern Volmer grafiklerinin eğim değerinden Stern-Volmer katsayıları doğrudan ortaya konmuştur ve bu katsayılar kıyaslamalı olarak Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Ayrıca grafiklerin lineer regresyon değerleri de saptanmış ve Çizelge 4.2'de belirtilmiştir.



Şekil 4.19 : Suda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin NP, NB ve NE bileşikleri ile titrasyonlarına ait Stern Volmer grafikleri.

Çizelge 4.1'de sunulan Ksv değerlerine göre;

Öncelikli olarak organik çözücü sistemlerinde gerçekleşen floresans tepkileri incelenmiştir. Asetonitril, metanol ve tetrahidrofuran çözücülerindeki mikroküre dispersiyonlarında en iyi söndürme yeteneği PA bileşiğinde elde edilmiştir. Bununla birlikte, PA'e karşı farklı çözücü sistemlerinden elde edilen floresans turn-off aktivitesi $2,9x10^4$ M^{-1}'lik Ksv değerleri ile en iyi sulu sistemde sağlanmıştır. Bu durum

PA bileşiğinin sudaki iyi çözünürlüğü neticesinde polar çözücülerde daha kolay hidrolize olması ile açıklanabilir [176]. Bu nedenle artan solvent polaritesi (su > metanol > asetonitril > tetrahidrofuran) ile birlikte daha iyi söndürme aktivelerinin de gözlemlenmesi beklenmektedir. Elde edilen Ksv sonuçları bu bulguyu desteklemektedir.

Çizelge 4.1 : Farklı çözücü ortamlarındaki P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarının nitro bileşiklere karşı gösterdiği floresans sönümlemelerine ait Stern Volmer katsayıları.

Ksv, M^{-1}	DNT	TNT	PA	NP	NB	NE
Saf Su	$1,4x10^6$	$2,2x10^5$	$2,9x10^4$	$5,2x10^4$	$2,2x10^5$	8977,2
ACN	2136,2	2170,2	$1,6x10^4$	7100	1700	1600
MeOH	3717,6	5890	$2,4x10^4$	-	-	-
THF	1387,1	623	8844,2	-	-	-

DNT ve TNT'nin sönümleme etkinlikleri de ayrı ayrı irdelenmiştir. Buna göre, DNT ve TNT tespitleri için hesaplanan Ksv değerleri arasında sırasıyla $1,4x10^6$ M^{-1} ve $2,2x10^5$ M^{-1}'lik değerler ile saf su ortamında dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri en yüksek deteksiyon kabiliyetini göstermiştir. Hem DNT ve hem de TNT bileşiklerine karşı saf su dispersiyonlarında Ksv sonuçları belirgin bir üstünlük göstermektedir. Her üç bileşenin incelemesinde de organik çözücü ortamlarına karşı saptanan bu üstünlük P(PySt-EDGMA) mikrokürelerinin saf sudaki dispersiyonunun seçiciliğini ortaya koymaktadır. Bu, çözücü polar iken nitro bileşiklerinin ve kemosensörün hidrofobik doğası ile açıklanabilir. Çözücü, NAB'ler için kötü bir çözücü (bad solvent), yani hidrofilik karakterde, olduğunda bu ortamda mikroküreler ve NAB'ler arasında hidrofobik-hidrofobik etkileşimin oluşması nedeniyle mikrokürelerin tespit performansı artar. Tespit solüsyonunda, ilk olarak, NAB'ler mikrokürelere doğru yayılır ve mikrokürelere nüfuz ettikten sonra, mikroküreler üzerindeki elektronca zengin (e^- rich) piren birimleri ile elektronca zayıf (e^- poor) nitroaromatik halkalar arasındaki etkileşim nedeniyle söndürme gerçekleşir. Kötü solventin iyi solventten temel farkı, NAB'lerin difüzyon eğilimidir ve bu davranış, mikrokürelerin algılama performansı üzerinde büyük etkiye sahiptir. İyi bir çözücüde

(örneğin, THF, DNT veya TNT için iyi bir çözücüdür), yalnızca çarpışmalar mikroküreler ve NAB'ler arasındaki etkileşimi sağlar. Kötü çözücüde, NAB'lerin hem çarpışmaları hem de difüzyon eğilimleri tespitten sorumludur. Bu nedenle, kötü solvent sistemleri daha yüksek Ksv değerlerine sahiptir. Diğer bir deyişle, hidrofobik yapıya sahip patlayıcılar, ortamın polaritesi arttıkça benzer yapıya sahip piren birimleri arasında daha kolay difüze olabilmekte ve daha iyi söndürme kabiliyeti gösterebilmektedir.

Diğer nitro bileşikleri (NB, NP, NE) ile yapılan analizde, su ve asetonitril koşullarında söndürme etkinlikleri ayrı ayrı karşılaştırılmıştır. Beklendiği gibi, sulu ortamdaki mikrokürelerin söndürme etkinliği organik çözücü koşullarına göre seçicilik göstermektedir.

Saptanan bu çıkarımlar doğrultusunda, en iyi deteksiyon etkinliklerinin gözlemlendiği suda dispersiyonun her bir nitro bileşiği için verdiği floresans tepkileri değerlendirilip, karşılaştırılmıştır.

- Alifatik- aromatik yapıların deteksiyon etkinliği üzerine etkisi önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Aromatik yapıya sahip DNT, TNT, PA, NB ve NP bileşikleri alifatik yapıya sahip NE bileşiğine göre piren grupları arasında daha yüksek difüzlenebilirlik göstermiştir. Bu durum, P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin genel olarak nitroaromatik bileşiklere karşı duyarlı olduğunu ortaya koymaktadır.

- PA ve NP bileşikleri yapılarındaki hidroksil (-OH) grubu sebebiyle incelenen diğer NAB'lara göre polar özellik göstermektedirler. Bu özellikleri neticesinde daha polar çözücü ortamında iken bu bileşiklerin π-π etkileşiminde olan piren gruplarının arasına difüzlenebilirliği de daha kolay olacaktır. Bu göre, P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin PA ve NP'a karşı deteksiyon kabiliyetleri (Ksv değerleri), çözücü polaritesinin tetrahidrofuran <asetonitril <metanol <saf su şeklinde artmasıyla doğru orantılı değişim (artış) göstermektedir. Yapılarındaki -OH grubunun hidrofilik özellik sağlaması sebebiyle de diğer nitroaromatik bileşiklere (DNT, TNT ve NB) kıyasla daha düşük tespit etkinliği gösterdiği bulunan Ksv değerleri ile doğrulanmaktadır. Bu durum P(PySt-EGDMA) kemosensörünün hidroksil grubu içermeyen NAB'lara karşı seçiciliğini ortaya çıkarmaktadır.

- NP ve PA bileşiklerinin Ksv değerleri kendi incelendiğinde, PA'nın yapısındaki üç nitro grubu -OH grubu içermesine rağmen yapıyı hantal hale getirerek sterik etkiyi arttırmıştır. Sterik engelleme nedeniyle piren birimleri arasındaki difüzibilite azalmış ve Ksv değeri yaklaşık 1,79 kat daha az bulunmuştur.
- Diğer nitro bileşikler birbirleri ile kıyaslandığında, NB bileşiğinin tirasyonundan elde edilen Stern Volmer katsayısı ($2{,}2x10^5$ M^{-1}), yaklaşık 4,23 kat NP'den ve yaklaşık 24,50 kat NE ile elde edilenden daha yüksek bulunmuştur. Bu fark, suda dispersiyondaki P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin NP ve NE'ye kıyasla NB için seçici olduğunu göstermektedir.
- DNT, TNT ve NB bileşiklerinden elde edilen Stern Volmer katsayıları karşılaştırıldığında en düşük değerin NB ile yapılan titrasyon sonucu saptandığı görülmektedir. Bu durum NB bileşiği yapısındaki metil grubu ($-CH_3$) eksikliği ile açıklanabilir. DNT ve TNT bileşiklerinin yapılarındaki metil grupları hidrofobikliği arttırarak piren üniteleri arasında daha yüksek oranda difüzlenebilirliği sağlamıştır.
- Son olarak, DNT ve TNT bileşiklerinin detekte edilebilirliği incelendiğinde, DNT'nin P(PySt-EGDMA) mikroküreleriinde TNT'den 6,4 kat daha yüksek seçicilikte sönümleme etkisi gösterdiği ortaya çıkmıştır. Bu durum DNT bileşiğinin yapısında TNT'ye kıyasla bir nitro grubunun eksik olması ve bu sebeple de daha az sterik etkiye sahip olması ile açıklanabilir[177]. Böylece, DNT yapısının TNT bileşiği gibi hidrofobik ama TNT'den farklı daha az sterik engelde olması ile DNT bileşiğinin piren üniteleri arasına difüzlenebilirliği daha kolay gerçekleşmektedir.
- DNT ile yapılan titrasyon sonucu hesaplanan $1{,}4x10^6$ M^{-1}'lik yüksek Ksv değeri, diğer nitro bileşiklere göre DNT bileşiğinin deteksiyonda saf suda dispers edilmiş mikroküreleriin piren üniteleri ile çok daha güçlü etkileşimi olduğunu da göstermektedir.

[Q]'a karşı I_0/ I grafiğinin doğrusallığı bir başka deyişle lineer regresyon değerinin 1'e yakınlığı da Stern-Volmer sönümleme mekanizmasının söndürücüler için geçerliliğini ifade etmektedir. Buna göre, Çizelge 4.2'de sunulan lineer regresyon değerlerinin* 0,951-0,998'lik değer aralığında olması, P(PySt-EGDMA) mikroküreleriinin nitroaromatik bileşiklerle sönümlenmesinin Stern-Volmer mekanizması üzerinden

geçerliliğini ortaya koymaktadır. **THF çözücüsündeki P(PySt-EGDMA) mikroküreleri için bu durum sapma göstermektedir.*

Çizelge 4.2 : Farklı çözücü ortamlarındaki P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarının nitro bileşiklere karşı gösterdiği floresans sönümlemelerinin Stern Volmer grafiklerine ait lineer regresyon değerleri.

R^2	DNT	TNT	PA	NP	NB	NE
Saf Su	0,981	0,992	0,982	0,993	0,995	0,979
ACN	0,996	0,984	0,951	0,994	0,966	0,979
MeOH	0,985	0,987	0,983	-	-	-
THF	0,973	0,614	0,998	-	-	-

P(PySt-EGDMA) mikroküre kemosensörünün deteksiyon kabiliyetinin ortaya konulması ardından, nitro bileşiklere karşı ne kadarlık bir hassassiyette deteksiyon işlemini gerçekleştirdiğini ortaya koymak için ayrı ayrı deteksiyon limit değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3'te tüm floresans etkinliklerine ait deteksiyon limit (LOD) değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Deteksiyon limiti olarak adlandırılan *LOD değeri*, bir söndürücünün (analitin) ilgili kemosensör tarafından *tespit edilebilecek en düşük konstrasyonunu* ifade etmektedir. Aşağıda verilen denklem 4.5 üzerinden deteksiyon limiti hesabı yapılmaktadır:

$$LOD = 3\sigma/m \tag{4.5}$$

σ analitin eklenmediği kemosensör dispersiyonunun standart sapmasıdır ve m ise söndürücü ile yapılan titrasyonun maksimum emisyon dalga boyundaki floresans şiddetlerine göre çizilen kalibrasyon eğrisinin eğimidir. σ değeri titrasyon çalışmaları öncesinde alınan çoklu ardışık yalın küre floresans grafikleri üzerinden bulunan maksimum emisyon şiddetlerinin standart sapmasının hesaplanması ile bulunmuştur. m değerleri ise her bir titrasyon için ayrıca çizilen kalibrasyon grafiklerinin eğimi üzerinden bulunmuştur. İlgili kalibrasyon grafikleri her bir patlayıcı türüne göre (DNT, TNT, PA) ayrı ayrı gruplandırılarak Şekil A.3, A.4 ve A.5'te sunulmuştur. Diğer nitro bileşikler ise asetonitril dispersiyonundaki ve saf su dispersiyonundaki yanıtlarına göre kategorize edilmiştir ve sırasıyla Şekil A.6 ve A.7'de ilgili grafikler

gösterilmektedir. Her bir kalibrasyon grafiğinde belirtilen lineer regresyon değerlerinin* 0,967- 0,996 aralığında bulunması, analit konsantrasyonu ile kemosensörün floresans sönümlenmesinin doğrusallığını ortaya koymaktadır. *THF çözücüsünde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) kürelerinin TNT ile etkileşiminden elde edilen kalibrasyon grafiğinin lineer regresyon değeri, cihaz okumasındaki değişken şiddet değerleri nedeniyle doğrusallıktan uzaklaşmıştır ve 0,815 bulunmuştur.

Çizelge 4.3 : Farklı çözücü ortamlarındaki P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarının nitro bileşiklere karşı gösterdiği floresans sönümlemelerine ait LOD değerleri.

LOD, M	DNT	TNT	PA	NP	NB	NE
Saf Su	$7{,}63\text{x}10^{-9}$	$8{,}81\text{x}10^{-8}$	$1{,}51\text{x}10^{-6}$	$1{,}05\text{x}10^{-6}$	$1{,}11\text{x}10^{-7}$	$3{,}91\text{x}10^{-6}$
ACN	$3{,}15\text{x}10^{-6}$	$1{,}32\text{x}10^{-6}$	$3{,}29\text{x}10^{-7}$	$9{,}35\text{x}10^{-7}$	$3{,}52\text{x}10^{-6}$	$5{,}72\text{x}10^{-6}$
MeOH	$1{,}28\text{x}10^{-6}$	$1{,}74\text{x}10^{-6}$	$1{,}02\text{x}10^{-6}$	-	-	-
THF	$5{,}76\text{x}10^{-6}$	$6{,}53\text{x}10^{-6}$	$9{,}26\text{x}10^{-7}$	-	-	-

Çizelge 4.3'teki sonuçlara göre, **PA, NP ve NE** için belirlenen deteksiyon limitleri P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin tüm çözücü dispersiyonlarında µM seviyesindedir. Bu durum deteksiyonun µM konsantrasyon seviyelerine kadar mümkün olduğunu ancak çözücü sistemi farketmeksizin PA, NP ve NE patlayıcıları için herhangi bir *seçimliliğin olmadığını* göstermektedir.

Sulu ortamda **NB** için belirlenen deteksiyon limiti (LOD:$1{,}11\text{x}10^{-7}$ M) asetonitrilde belirlenenden (LOD:$3{,}52\text{x}10^{-6}$ M) yaklaşık 32 kat daha düşüktür. Bu da sudaki deteksiyonun daha yüksek hassasiyette gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bir başka deyişle, suda dispers P(PySt-EGDMA) mikroküreleri polaritesi daha düşük olan çözücülerdeki dispersiyonlarına göre NB deteksiyonunda seçimlilik göstermektedir.

TNT ve DNT analitlerinin deteksiyon etkinliğinde de NB bileşiğindekine benzer bir durum gözlemlenmiştir.

Sulu ortamda **TNT** için belirlenen deteksiyon limiti (LOD:$8{,}81\text{x}10^{-8}$ M) diğer çözücülerde belirlenenden yaklaşık **15 ile 74 kat daha düşüktür.** Bu da sudaki

deteksiyonun daha yüksek hassasiyette ve daha düşük konsantrasyonlara kadar gerçekleşebildiğini ortaya koymaktadır.

Bunların arasında; **DNT** nanomolarlık (nM) seviyelerde diğer çözücülerde belirlenenden yaklaşık **168 ile 755 kat daha düşük konsantrasyon değeri ile** en yüksek hassasiyeti göstermiştir. $7{,}63 \times 10^{-9}$ M'lık bu hassasiyet, DNT'nin minimum tespit seviyesinin yaklaşık 1,39 ppb'ye eşit olduğunu açıkça belirtmektedir. Saptanan bu değer DNT'nin içme sularından 10^{-4}'lük kanser seviyesi olan 5ppb'den daha düşüktür[21]. Elde edilen tüm bu LOD sonuçları Ksv değerleri ile tutarlı olup, deteksiyondaki seçiciliği onaylamaktadır.

4.2.2.3 P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇nin fotofi̇zi̇ksel özelli̇kleri

Yalın ve DNT ile etkileşmiş P(PySt-EGDMA) mikrokürėlerinin fotofiziksel özellikleri zamana bağlı floresans ölçümleri üzerinden incelenmiştir. Buna göre, ölçülen ve hesaplanan fotofiziksel parametreler Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

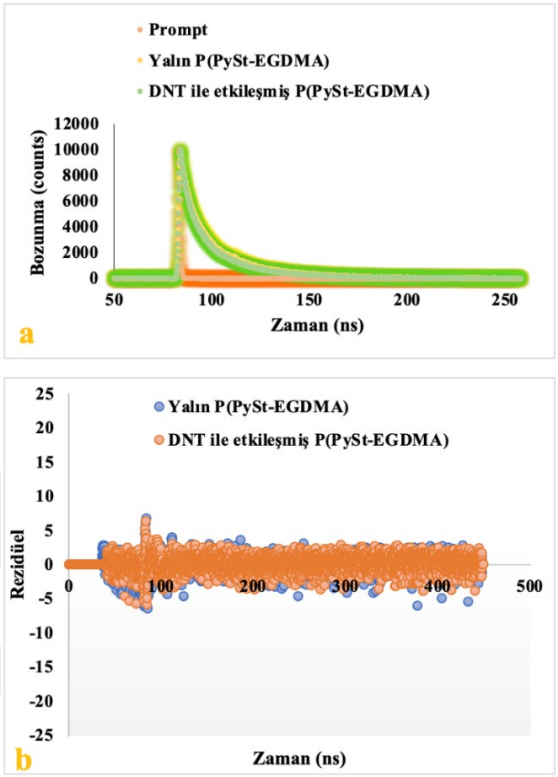
Çizelge 4.4 : Yalın ve 10 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileştirilmiş saf suda dispers P(PySt-EGDMA) mikrokürėlerinin zamana bağlı floresans ölçümlerinden saptanan fotofiziksel parametreler.

	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	τ_3 (ns)	α_3	τ_0 (ns)
Yalın P(PySt-EGDMA)	17,35 ±0,29	57,35	3,96 ±0,06	14,24	46,33 ±0,26	28,41	33,14
Etkileşimli P(PySt-EGDMA)	14,92 ±0,23	54,71	3,16 ±0,05	13,34	40,13 ±0,21	31,95	29,79

Floresans yarı ömür bozunması ve rezidual eğrileri Şekil 4.20'de sırasıyla gösterilmiştir. Zamana bağlı floresans ölçümlerine göre, saf suda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri üç üstel bozunma göstermiştir. Bu durum monomer kalıntılarının, mikroküre içine gömülü olan piren ünitelerinin ve mikroküre yüzeyindeki aktif piren gruplarının varlıkları ile açıklanabilir.

Buna göre, yalın P(PySt-EGDMA) mikroküreleri için bileşenlerin bozunma zaman sabitleri 17,35±0,29 ns (τ_1, %57,35 bağıl bolluk ile), 3,96±0,06 ns (τ_2, %14,24 bağıl bolluk ile) ve 46,33±0,26 ns (τ_3, %28,41 bağıl bolluk ile) bulunmuştur.

Mikroküreleri̇n 400 µL 10 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileşimi sonrasında ise bileşenlerin bozunma zaman sabitleri 14,92±0,23 ns (τ_1, %54,71 bağıl bolluk ile), 3,16±0,05 ns (τ_2, %13,34 bağıl bolluk ile) ve 40,13±0,21 ns (τ_3, %31,95 bağıl bolluk ile) olarak değişmiştir.



Şekil 4.20 : P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇nin zamana karşı floresans yarı ömür bozunma (a) ve rezidüel (b) eğrileri.

Deteksiyon mekanizmasını elde edilen sonuçlara dayanarak açıklamak adına, yalın ve etkileşimli P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇nin ortalama yarıömür değerleri aşağıda verilen denklem 4.6 kullanılarak hesaplanmıştır [178,179].

$$\tau_0 = \sum_i \alpha_i \tau_i^2 / \sum_i \alpha_i \tau_i \qquad (4.6)$$

α_i üstel faktörü (bağıl bolluk değeri) gösterirken, τ_i floresans yarıömür (bozunma süresi sabiti) değerini ve τ_0 da ortalama yarıömür değerini ifade eder. Hesaplamalar sonucunda yalın ve DNT ile etkileşimli P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇n ortalama yarıömür değerleri sırasıyla 33,14 ns ve 29,79 ns bulunmuştur. Bu iki değerin oranı 1,11 olup mekanizmanın statik sönümleme (static quenching) şeklinde ilerlediğini göstermektedir [180]. Bu hipotezi doğrulamak için Stern-Volmer denklemi (formül

4.4) üzerinden sönümleme hız sabiti kq değeri hesaplanmasına gidilmiştir(4.7a) [179,181];

$$I_0/I = K_{sv}[Q] + 1 = k_q\tau_0[Q] + 1 \quad (4.7a)$$

Buna göre, kq değeri takip eden denklem kullanılarak bulunmuştur (4.7b);

$$K_{sv} = k_q\tau_0 \quad (4.7b)$$

Burada τ_0 yalın haldeki mikroküreleri ortalama yarılanma ömrünü belirtir. DNT ile yapılmış titrasyon sonucu mikroküreleri Ksv değerinin $1{,}4 \times 10^6$ M^{-1} ve yalın kürelerin ortalama yarıömür değeri $33{,}14 \times 10^{-9}$ s olarak hesaplanıp, belirtilmişti. Bu iki değerin denklemde yerlerine yazılması ile de sönümleme hız sabiti, kq, değeri $4{,}22 \times 10^{13}$ M^{-1} s^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değer dinamik sönümleme için sınır olarak ifade edilen maksimum saçılım çarpışma sönümleme sabitinden, 2×10^{10} M^{-1} s^{-1}[180,181], çok daha büyüktür. Böylece, deteksiyon mekanizmasının statik sönümleme ile ilerlediği hipotezi doğrulanmıştır.

4.2.2.4 UV lambası ve gün ışığı fotoğrafları

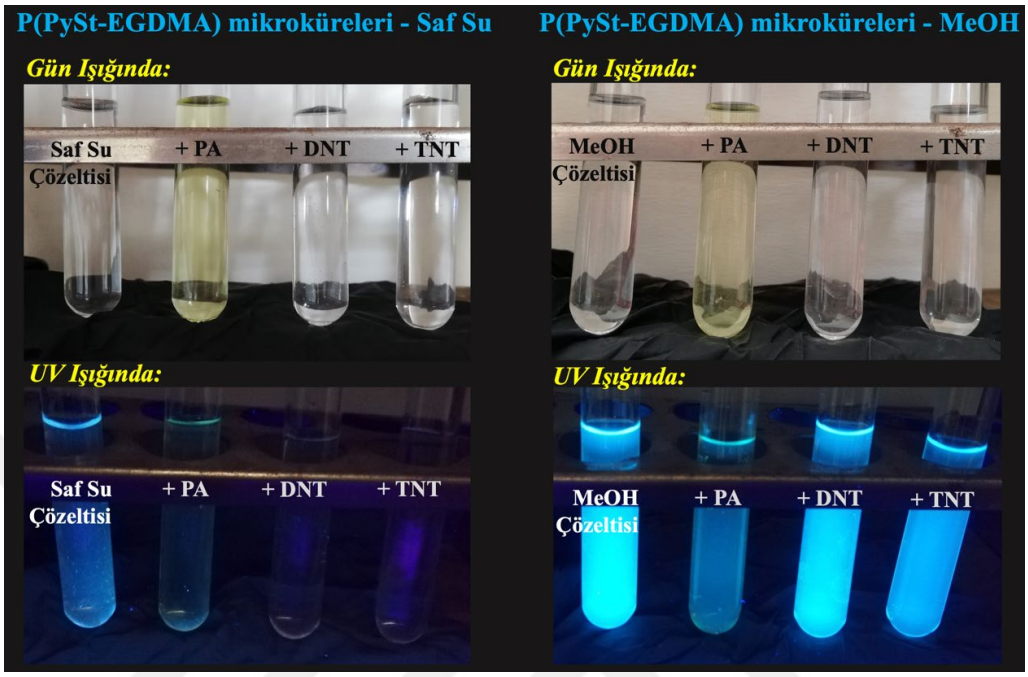
Şekil 4.21'de saf su ve metanolde, Şekil 4.22'de de asetonitril ve tetrahidrofuranda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri nin gün ışığı ve UV ışık altındaki (Fotoemisyon: 366 nm) yalın halleri ile nitroaromatik bileşiklerle etkileştiği hallerinin kıyaslaması fotoğraf olarak gösterilmektedir.

Buna göre her bir deney tüpünde ilgili 3 mg/ 30 mL çözücü konsantrasyonuna sahip stok çözeltilerden 0,2 mL alınıp üzerlerine 2,8 mL çözücü eklemesi yapılmıştır.

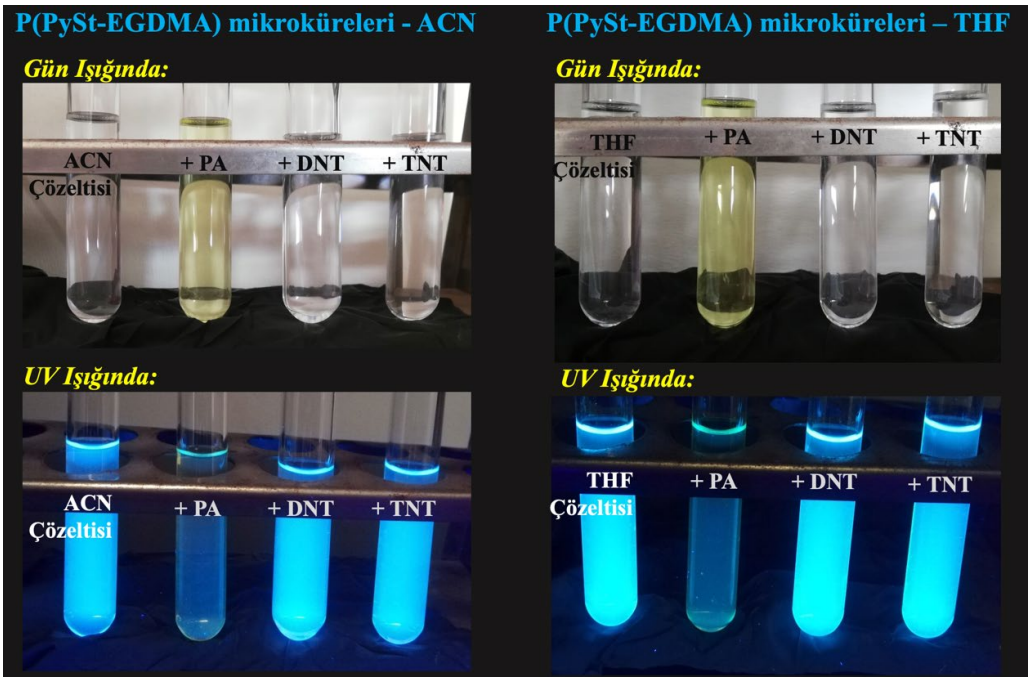
Yalın mikroküre dispersiyonunu içeren deney tüpüne 0,5 mL çözücü, diğerlerine ise sırasıyla 1 mM'lık PA, DNT ve TNT çözeltilerinden 0,5 mL ekleme yapılmıştır. 5 dakikalık bekleme sonrası UV ışık altında çekilen fotoğraflara göre; her bir çözücü sistemindeki P(PySt-EGDMA) mikroküre dispersiyonlarının, PA'ya karşı belirgin bir sönümleme gösterdiği gözlemlenmektedir.

DNT ve TNT için ise P(PySt-EGDMA) mikroküre lerinin yalnızca suda dispersiyonunda turn-off oluştuğu yine UV ışığı altındaki fotoğrafta görülmektedir. UV ışığı altında çekilen fotoğrafların aksine, gün ışığı altında çekilen fotoğraflarda herhangi bir kolorimetrik değişim söz konusu değildir. Bu, P(PySt-EGDMA)

mikroküreleriniin görünmez bir lüminesans sensörü (invisible luminescent) olduğunu göstermektedir. PA eklenmiş çözeltilerin renklerindeki farklılık ise pikrik asidin sulu çözeltisinin renginden (sarı) gelmektedir.



Şekil 4.21 : Saf su ve metanolde dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin gün ışığı ve UV ışık altındaki yalın halleri ile 1 mM'lık PA, DNT ve TNT bileşikleri ile ayrı ayrı etkileşimlerinin fotoğrafları.

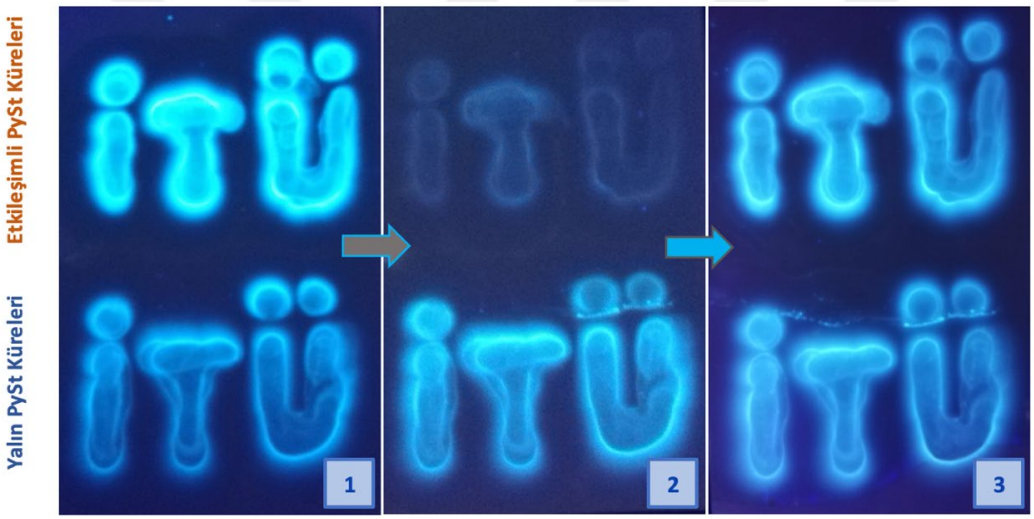


Şekil 4.22 : Asetonitril ve tetrahidrofuranda dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleriniin gün ışığı ve UV ışık altındaki yalın halleri ile 1 mM'lık PA, DNT ve TNT bileşikleri ile ayrı ayrı etkileşimlerinin fotoğrafları.

P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇nin re-aktivasyonu

Geri kazanım temel prensipte piren üniteleri arasına girerek sönümleme oluşturan nitroaromatik bileşiklerin piren üniteleri arasından uzaklaştırılması ile gerçekleşmektedir. Bunun için aseton çözücü kullanılabilmektedir.

P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇nin floresans şiddetinin oldukça yüksek olması neticesinde ölçümler için hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları çok düşük hale getirilmiştir. Deneysel anlamda bu durum 850-1000 nm boyutlu mikroküreleri̇n kemosensör olarak kullanıldıktan sonrasında saf küre halinde geri kazanımını zor hale getirmiştir. Bu sebeple bir başka bakış açısıyla Şekil 4.23'te, mikroküreleri̇n floresans etkinliklerinin (π-π etkileşiminin) geri kazanımı TLC kağıdı (Yüzeyi F254 indikatörlü silikajel kaplı alüminyum) üzerinde yapılan çalışma ile gösterilmiştir.



Şekil 4.23 : TLC kâğıdı üzerinde suda dispers P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇nin 1 mM'lık DNT ile sönümlenip, aseton çözücüsü ile floresans etkinliklerinin geri kazandırılması.

TLC kâğıdı üzerine P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇nin suda dispersiyonu ile (3mg küre / 30 mL su) üst üste iki adet "İTÜ" yazılmıştır (Şekil 4.23-1). Alt sırada yazılı olan "İTÜ" yazısı kontrol grubu olarak yalın P(PySt-EGDMA) mikroküreleri̇ni temsil etmektedir. Ardından üstteki yazının üzerinden 1 mM'lık DNT çözeltisi ile geçilmiştir. 5 dakikalık bekleme neticesinde İTÜ yazısının floresans etkinliğinin sönümlendiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.24-2). Son olarak sönümlenen yazı üzerinden aseton çözücüsü ile geçilmiştir ve yazının ilk hali gibi yeniden belirgin hale geldiği ortaya konmuştur (Şekil 4.24-3).

4.3 Bölüm-2: POEGMA-*b*-PPySt Amfifilik Diblok Kopolimerleri

Tezin ikinci bölümünde, saf suda dispers olabilen farklı morfolojilerde amfifilik blok kopolimerlerin eldesi için RAFT polimerleşmesi üzerinden polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine düzenlenme (PISA) metoduna başvurulmuştur. Armes ve grubunun yaklaşımına uygun olarak sisteme eklenen tüm monomerin maksimum dönüşümünün hedeflendiği bu yöntemde, reaksiyon süresi 24 saat olarak sabit tutulmuştur. Bu teknikle, amfifilik yapıdaki hidrofilik segmentin saf su ortamında yarattığı kolloidal stabilite üzerinden ikinci segmenti oluşturan piren ünitelerinin hidrofobluğuna rağmen yapının çökelme oluşturmaksızın homojen ve stabil dağılım göstermesi mümkün olabilmektedir. Böylece, çapraz bağlayıcı kullanmaksızın doğrudan lifofilik dengenin yarattığı yeniden düzenlenme olgusuna dayanarak homojen dispersiyonda farklı morfolojilerin elde edilmesi hedeflenilmiştir. Artan piren ünitelerine bağlı olarak değişen morfoloji neticesinde de analitin polimerik yapıya difüzlenebilirliğinin daha uygun hale geldiği öngörülmektedir. Tüm bu olgular, tez çalışmasının ikinci ana floresans kemosensörünü oluşturacak amfifilik diblok kopolimerlerin yüksek deteksiyon becerilerini destekleyici niteliktedir. Bu bakış açısıyla sürdürülen deneysel çalışmalara ilişkin karakterizasyon ve ilgili kemosensör (POEGMA-*b*-PPySt) için floresans incelemeleri alt başlıklar halinde sırasıyla açıklanmıştır.

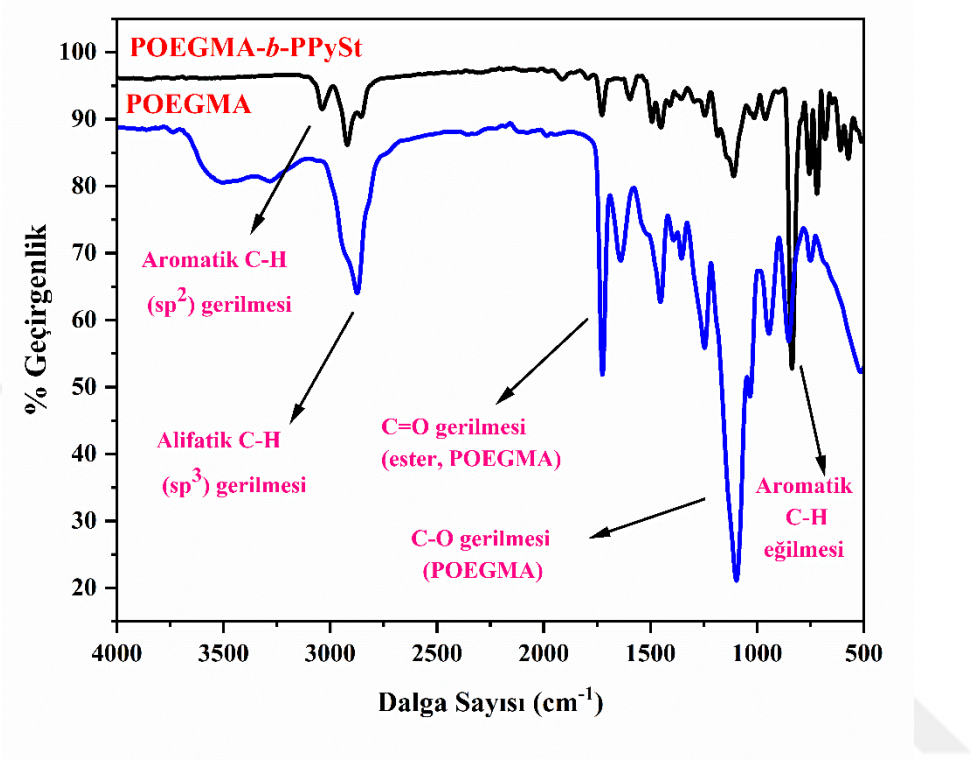
4.3.1 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimer sentezi ve karakterizasyonu

Amfifilik diblok kopolimerler üç seri halinde sentezlenmiştir. İlk seri PISA metodunun oturtulması amacıyla yapılmıştır. Bu serinin sentezi esnasında saptanan ideal deneysel koşullar üzerinden elde edilen polimerler ise ikinci seri POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerleri olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen ikinci seri ve kontrol grubu olarak da adlandırılabilecek olan tekrarlanabilirliğini kanıtlamak ve sentezi yapılmamış ara POEGMA:PySt oranlarına sahip kopolimerleri elde etmek amacıyla sentezleri yapılan üçüncü seri POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerlerinin karakterizasyonları bu başlık altında detaylı olarak incelenmiştir.

Buna göre, POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerlerinin yapı ve molekül ağırlığı analizleri için FT-IR, ^{1}H-NMR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerine, kopolimerlerin nanoparçacık boyutlarını ve morfolojilerini ortaya

koymak için ise dinamik ışık saçılımı (DLS) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizlerine başvurulmuştur. İlgili sonuçlar alt başlıklar halinde sunulmuştur.

4.3.1.1 FT-IR analizi



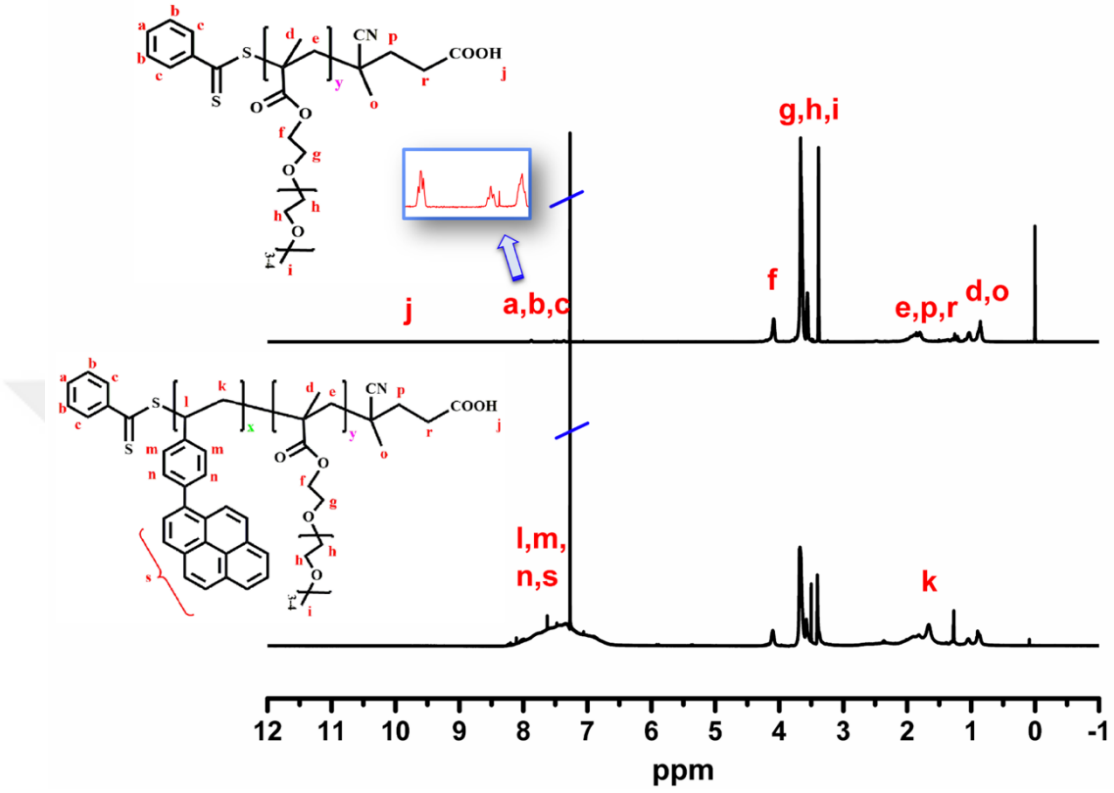
Şekil 4.24 : POEGMA-*b*-PPySt ve POEGMA'ya ait FT-IR spektrumları.

POEGMA (makro-CTA) ve POEGMA-*b*-PPySt (amfifilik diblok kopolimeri) yapılarına ait FT-IR spektrumları Şekil 4.24'te gösterilmektedir. POEGMA ve POEGMA-*b*-PPySt spektrumları kıyaslanıldığında, POEGMA'ya takılan piren esaslı monomere ait aromatik grupların spesifik titreşim piklerinin ve eğilme bandlarının belirgin bir şekilde siyah renk ile gösterilen POEGMA-*b*-PPySt spektrumunda ortaya çıktığı gözlemlenmektedir.

Bu pikler sırasıyla 3040 cm^{-1}'de (aromatik sp2 hibritleşmesine sahip karbon atomu ve ona bağlı olan hidrojenin (C-H) yaptığı gerilme titreşimi) ve 836 cm^{-1} bölgesinde (aromatik C-H eğilme piki olarak) çıkmıştır. Bu piklerin şiddetinin yüksek olması, yapıdaki piren gruplarının tekrarlanan ünite sayılarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra; mavi ile gösterilen POEGMA'nın ester grubuna ait –C-O-C gerilme titreşim pikinin 1140-1060 cm^{-1} bölgesinde, -C=O gerilme titreşiminin ise 1700 cm^{-1} bölgesinde çıktığı gözlemlenmektedir. POEGMA yapısının

ana zinciri üzerindeki metil grubuna ait sp3 hibritleşmesine sahip C-H gerilme titreşimi de 2900 cm^{-1} bölgesinde belirgin bir şekilde görülmektedir.

4.3.1.2 ^{1}H-NMR analizi



Şekil 4.25 : POEGMA (Makro-CTA) ve POEGMA-*b*-PPySt kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumları.

POEGMA makro-CTA'sı ve asimetrik diblok kopolimerinin proton NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.25'te gösterilmiştir.

POEGMA polimerine ait proton NMR spektrumuna göre (Şekil 4.25 ve Şekil A.2), 7,26 ppm'deki pik kloroform çözücüsünden gelen piktir. g, h ve i ile gösterilen oligo etilen glikolün karbonuna bağlı protonlar 3,16- 3,95 ppm aralığında çıkmıştır. f ile gösterilen ester grubuna bağlı metilen protonları (2 H) 4,09 ppm'de belirmiştir. Benzen halkasına ait a, b ve c protonları ise 7- 8 ppm aralığındadır. RAFT ajanına bağlı ditiyobenzoat grubunun aromatik protonlarına ait pikin açık şekilde görülmesi de Makro-CTA'nın aktif uçlu olduğunu ve blok kopolimerde kullanılabileceğinin kanıtıdır. POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimerine ait proton NMR spektrumunda ise, PySt tekrarlanan ünitesine ait stiren (m, n) ve piren (s) protonları 6,5 – 8,4 ppm arasında çıkmıştır.

Elde edilen spektrumlar üzerinde yapılan integral hesapları ile hem ikinci hem de üçüncü seri diblok kopolimerleri için sırasıyla NMR molekül ağırlığı ve tekrarlanan ünite sayıları hesaplanmıştır ve bu sonuçlar Çizelge 4.5'te sunulmuştur. İlgili verilerin hesabı aşağıda anlatılmıştır.

Çizelge 4.5 : İkinci ve üçüncü seri blok kopolimerler için ^{1}H-NMR'daki spesifik pik integrallerine göre POEGMA-PySt oranı ile NMR molekül ağırlığı değerleri.

Örnek No	POEGMA: PySt (n/n)	P(OEGMA)y-b-P(PySt)x (y:x)	M_{NMR} (g/mol)
2-B1	1:10	17:6	7124
2-B2	1:20	17:16	10164
2-B3	1:30	17:26	13204
2-B4	1:40	17:29	14116
2-B5	1:50	17:36	16244
2-B6	1:100	17:53	21412
2-B7	1:150	17:83	30532
3-B1	1:20	17:15	9860
3-B2	1:40	17:28	13812
3-B3	1:60	17:39	17156
3-B4	1:80	17:59	23236
3-B5	1:100	17:68	25972
3-B6	1:200	17:81	29924

POEGMA (makro-CTA) için yapılan tekrarlanan ünite hesabı Şekil 4.25'te gösterilen f protonlarının (birim ünite 2 H içerir) integralinin a, b, c protonlarının (5 H) integrallerine oranı hesaplanarak bulunmuştur. Ardından sentezlenen her bir polimerik bloğun NMR spektrumunda (Şekil A.8-A.10) f protonlarının integrali ile –PySt-

ünitelerine ait aromatik protonlarının integralinin (l, m, n ve s protonları toplamda 14 H bulundurur) oranından ikinci segmentin tekrarlanan üniteleri hesaplanmıştır. Bu değerler dötoro kloroform'un proton pikinin (7,26 ppm) integrali 6,5 – 8,4 ppm bölgesinin toplam integralinden çıkartılarak yapılmıştır. Hesaplanan değerler, çözücü pikinin stirenik bölgeye gömülü olması sebebiyle ortalama değerlerdir.

Proton NMR sonuçlarına göre ikinci ve üçüncü seri için bulunan PySt tekrarlanan ünite sayıları ve beraberinde hesaplanan M_{NMR} değerleri örtüşen POEGMA:PySt oranları arasında 1:20 ve 1:40 için birebir uyumluluk göstermiştir. 1:100 oranı için ise her iki serinin sonuçlarında farklılık söz konusudur. 1:50 oranı (2-B5) sonrası PySt tekrarlanan ünite sayısında beklenilenin altında bir artış söz konudur. Bu durum, *4-(1-pirenil)-stiren monomerinin rigid ve güçlü π-π etkileşimi oluşturan yapısı sebebiyle polimerizasyon sisteminde agglomerasyona giderek difüzyonu zorlaştırması ile açıklanabilir.* Bir başka deyişle, *bu monomer dönüşümündeki azalan artış misel morfolojisine kadar polimerizasyonun kendi kendine düzenlenme ile yürüdüğünü, misel morfolojisi sonrası ulaşılan doygunluk (artan polimerleşme derecesi, DPn) sonucu morfolojinin solucan (worm-like), çubuk (rod-like) tipi yapılara geçiş yapması ile difüzyon kontrollü ilerleme göstermekte olduğunu ortaya koymaktadır.*

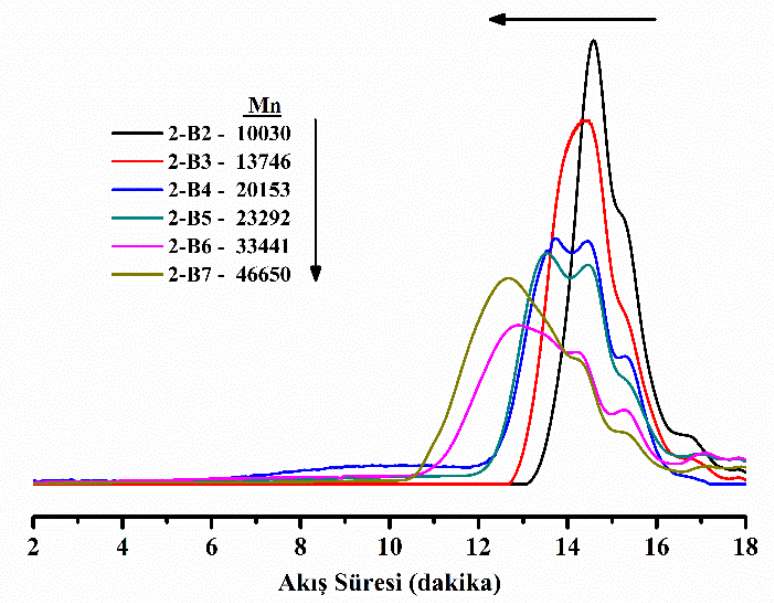
4.3.1.3 GPC analizi

İkinci ve üçüncü seride elde edilen POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerlerinin polidispersite indeksleri ve moleküler ağırlıkları (NMR haricinde) geleneksel jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri üzerinden ortaya konulmuştur.

Elde edilen GPC sonuçları Çizelge 4.6'da sırasıyla gösterilmektedir. Şekillerde her bir örneğin molekül ağırlığı $g.mol^{-1}$ biriminde belirtilmiştir.

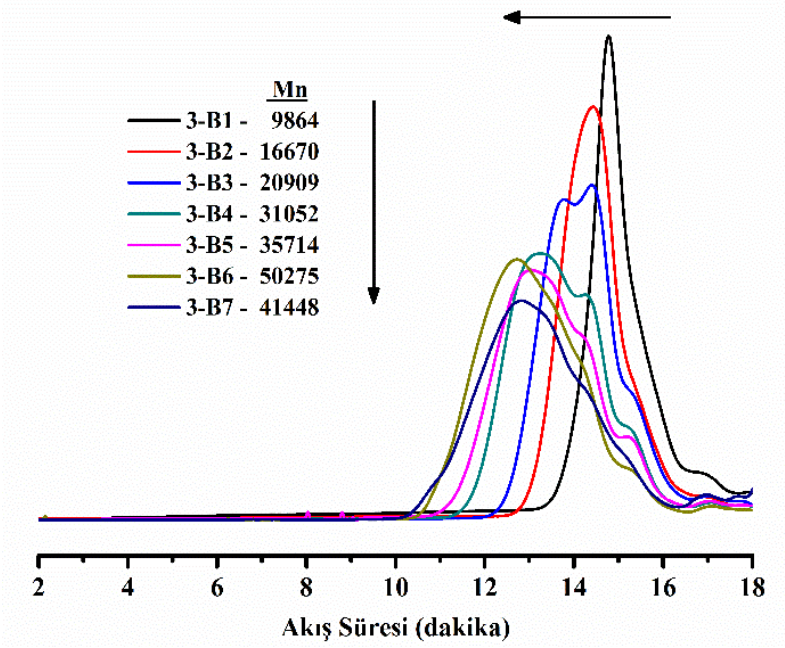
Şekil 4.26'da molekül ağırlıklarının ikinci seri 2-B2 numaralı örnekten 2-B7 numaralı örneğe doğru artış göstermesi amfifilik blok kopolimerinin ikinci segmentindeki PySt ünite sayısının artışıyla doğrudan ilişkilendirilmektedir.

Şekil 4.27'de bu durum beklenildiği gibi seyrini korumuştur. Yalnız üçüncü seri 3-B7 numaralı örnek için molekül ağırlığı beklenenin altında çıkmıştır ki bunun sebebi, sistemdeki başlatıcı oranının optimize değerden 10 kat fazla kullanılması ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.26 : İkinci seri numunelerin (2-B2→ 2-B7) kromatogramları.

GPC sonuçlarında gözlemlenen yayvan (broad) pikler literatürde de görüldüğü gibi RAFT polimerleşmesinde karşılaşılan genel bir durum olup karbon karbon kenetlenmesinden kaynaklanmaktadır[165].



Şekil 4.27 : Üçüncü seri örneklerin (3-B1→ 3-B7) kromatogramları.

Bununla beraber asimetrik blok kopolimerlerin GPC analizlerinde kullanılan elüentin, THF, kopolimerin her iki segmentini de eş oranda çözme eğilimi göstermemesi

sebebiyle hidrodinamik hacimde değişimler gözlemlenebilmektedir[182]. Bu durum da kromatogramlarda omuzların oluşmasına sebebiyet vermektedir.

Çizelge 4.6 : İkinci ve üçüncü seri blok kopolimerler için GPC analizine göre elde edilen molekül ağırlığı (Mn, $g.mol^{-1}$) ve polidispersite indeks değerleri.

Örnek No	POEGMA: PySt (n/n)	P(OEGMA)y-b-P(PySt)x (y:x)	Mn(GPC) (g/mol)	PDI
2-B2	1:20	17:16	10030	1,79
2-B3	1:30	17:26	13746	1,99
2-B4	1:40	17:29	20153	1,91
2-B5	1:50	17:36	23292	1,98
2-B6	1:100	17:53	33441	3,19
2-B7	1:150	17:83	46650	3,46
3-B1	1:20	17:15	9864	1,52
3-B2	1:40	17:28	16670	1,61
3-B3	1:60	17:39	20909	1,84
3-B4	1:80	17:59	31052	2,43
3-B5	1:100	17:68	35714	2,71
3-B6	1:200	17:81	50275	3,15

GPC analizi ile hem akrilat ve hem de stirenik yapıyı içeriğinde bulunduran amfifilik blok kopolimerlerinin molekül ağırlıkları doğrusal polimetilmetakrilat (PMMA) standartlarına göre hesaplandığı için bulunan değerler NMR molekül ağırlığı değerlerine göre sapmalar göstermiştir. Bu duruma örnek olarak 1:40 oranında hazırlanan 2-B4 ve 3-B2 numuneleri gösterilebilir. M_{NMR} değerleri sırasıyla 14116 ve 13812 $g.mol^{-1}$ olarak hesaplanan 2-B4 ve 3-B2 numunelerinin, benzer şekilde GPC analizinde saptanan molekül ağırlığı değerlerinin de kendi içinde uyumlu olması beklenirken sonuçlar 20153 ve 16670 $g.mol^{-1}$ şeklinde çıkarak belirgin bir sapmayı

ortaya koymuştur. Hidrofobik segmentin büyümesi ile bu durum belirgin bir hal almıştır. 1:40 oranındaki numunelerin aksine düşük PySt tekrarlanan ünite sayısına sahip 1:20 oranlı 2-B2 ve 3-B1 örneklerinde bulunan değerler hem kendi içinde hem de NMR'dan hesaplanan molekül ağırlığı verileriyle uyumluluk göstermiştir.

Polidispersite indeks (PDI) değerlerinde gözlemlenen artış ise, ^{1}H-NMR analizi başlığında belirtildiği gibi 2-B5 sonrasındaki örneklerin PySt tekrarlanan ünite sayılarının (DPn) beklenenin aksine daha az olması yani polimerleşmenin difüzyon kontrollü ilerleme göstermesi ile açıklanabilir.

4.3.1.4 DLS analizi

FT-IR, ^{1}H-NMR ve GPC analizleri sonrasında suda dispers halde tutulan ikinci seri amfifilik blok kopolimerlerin boyut analizleri için dinamik ışık saçılımı (DLS) ölçümüne başvurulmuştur.

Çizelge 4.7 : İkinci seri amfifilik diblok kopolimerlerin sayıca ortalama boyut dağılımı.

Örnek No	Ölçüm için Hazırlanan Konsantrasyon (mg/mL)	POEGMA:PySt (n/n)	Boyut dağılımı (nm)
2-B1	2	1:10	23,25
2-B2	2	1:20	32,13
2-B3	2	1:30	171,23
2-B4	2	1:40	447,00
2-B5	2	1:50	442,73

DLS ölçümleri öncesi polimer serisinin çözelti konsantrasyonu 2 mg/mL olacak şekilde dispersiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin DLS sonuçları (sayıca ortalama boyut dağılımı değerleri) Çizelge 4.7'de verilmiştir.

DLS sonuçları blok kopolimere ait tanecik boyutunun ortalama 23 nm'den başlayıp ikinci segmentin tekrarlanan ünite sayısıyla doğru orantılı artarak 447 nm boyutlarına ulaştığını göstermektedir (2-B1→ 2-B5)Bu ölçümlerin yanısıra 2-B3 kodlu polimerin

farklı konsantrasyonlardaki parçacık boyut dağılımı analizlerine dair veriler Çizelge 4.8'de paylaşılmıştır.

0,8 mg/mL'den 5 µg/mL konsantrasyonuna seyreltilen 2-B3 kodlu polimerin boyut dağılımındaki standart sapma 28,66 nm olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8 : 2-B3 kodlu numunenin farklı konsantrasyonlardaki DLS ölçüm sonuçları.

2-B3 kodlu ürün konsantrasyonu (mg/mL)	Boyut Dağılımı (nm)
0,8	145,1
0,4	172,1
0,2	176,7
0,02	154,0
0,01	145,8
0,005	221,0

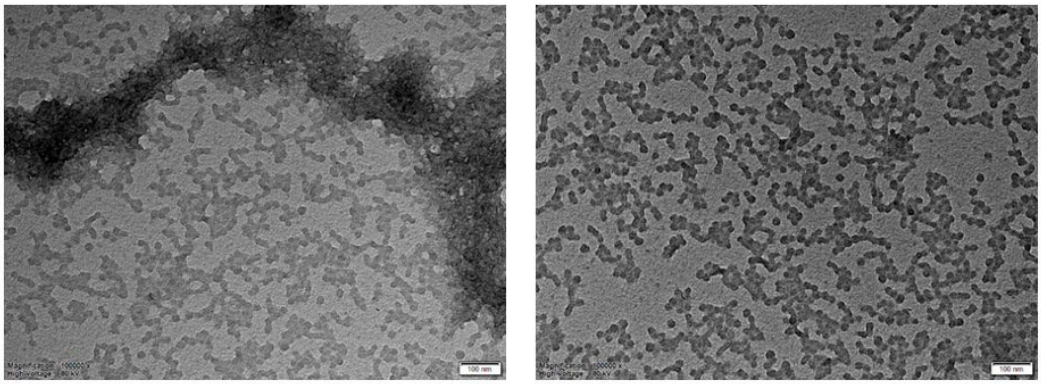
4.3.1.5 TEM analizi

Şekil 4.28 ve 4.29'da ikinci seri örneklerinden B2 (1:20), B3 (1:30), B4 (1:40), B5 (1:50), B6 (1:100) ve B7 (1:150)'ye ait TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre, misel oluşumu polimerleşme sırasında kendiliğinden düzenlenme (self- assembly) ile B2 (1:20) numaralı örnekte gözlemlenmiştir ve misel morfolojisi elde edilmiştir.

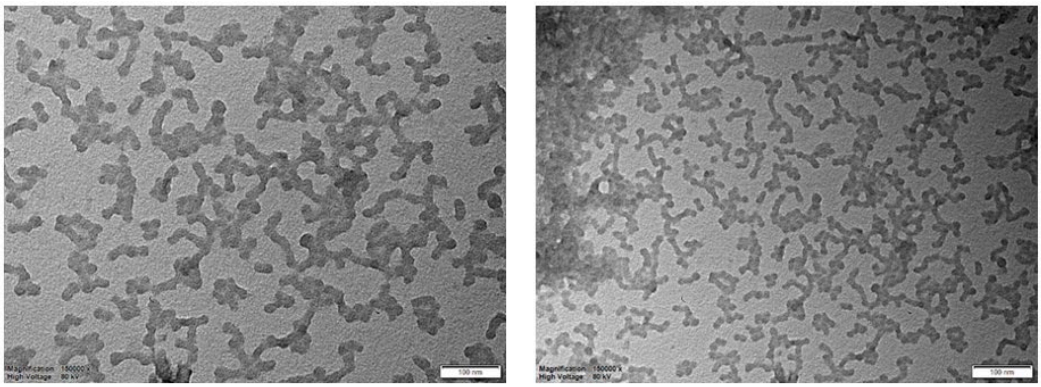
Asimetrik diblok kopolimerin 2. segmentinin uzamasına bağlı olarak gerçekleşen morfoloji değişimi, 2-B4 numaralı örnekte görülmektedir. 2-B3 aslında misel ve solucan-tipi (worm-like) morfoloji karışımlarındadır. Bu morfoloji değişimine aynı zamanda polimerleşmenin tetiklediği kendi kendine tekrar organize olma da denmektedir. Buradaki morfoloji değişiminin sebebi hidrofobik segmentin büyüyerek misel formasyonunu bozması ve blok kopolimeri ikinci ve daha kararlı bir morfoloji oluşturmaya itmesinden kaynaklanmaktadır. 2-B4, 2-B5, 2-B6 ve2-B7 numaralı örneklerde ise çubuk (rod-like) tipi morfoloji gözlemlenmiştir.

Çalışmanın tekrarlanabilirliğini ortaya koymak adına sentezlenmiş olan üçüncü seri örneklerinden B1 (1:20), B2 (1:40), B4 (1:80) ve B5 (1:100)'e ait TEM görüntüleri de Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Üçüncü seri için metanol (1mg/mL) ile seyreltme yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, 3-B1 (1:20) örneğinde beklenildiği gibi misel morfolojisi yakalanmıştır. 3-B2 (1:40) örneğinde misel-solucan ve çubuk tipi morfolojilerin üçü de gözlemlenirken, 3-B4 (1:80) ve 3-B5 (1:100) örneklerinde öncekilere kıyasla morfoloji değişimi tamamlanmış olup yalnızca çubuk tipi morfoloji gözlemlenmiştir.

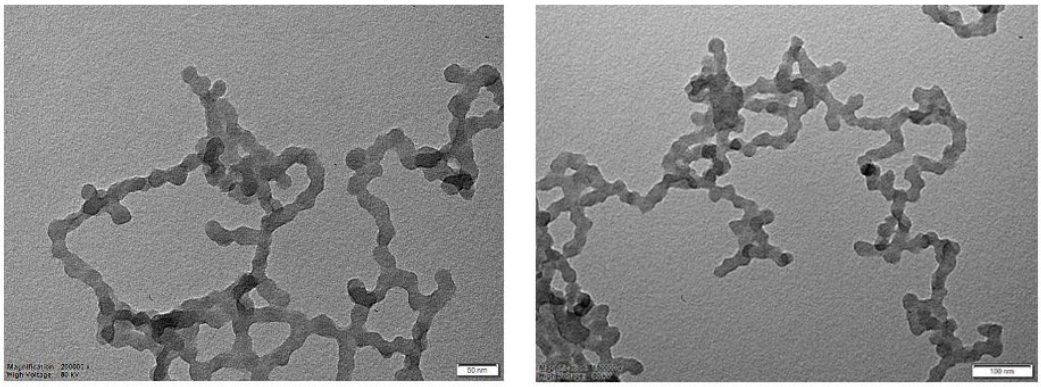
İkinci Seri B2 numaralı (1:20) örneğe ait TEM görüntüleri (bar skalaları 100 nm, 100 nm)



İkinci Seri B3 numaralı (1:30) örneğe ait TEM görüntüleri (bar skalaları 100 nm, 100 nm)

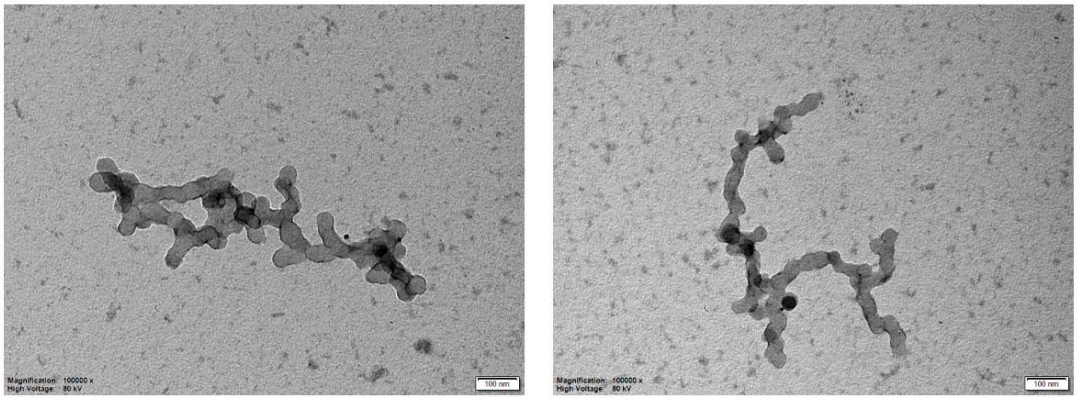


İkinci Seri B4 numaralı (1:40) örneğe ait TEM görüntüleri (bar skalaları 50 nm, 100 nm)

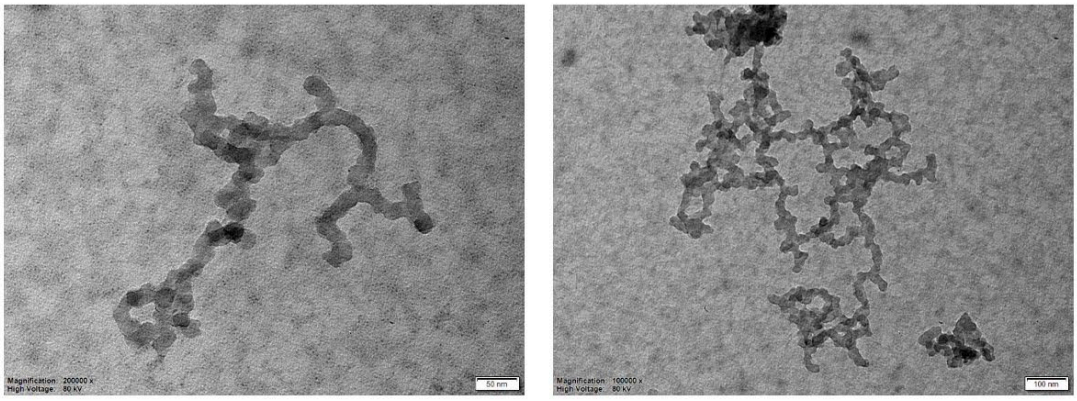


Şekil 4.28 : İkinci Seri B2, B3 ve B4 numaralı örneklerin TEM görüntüleri.

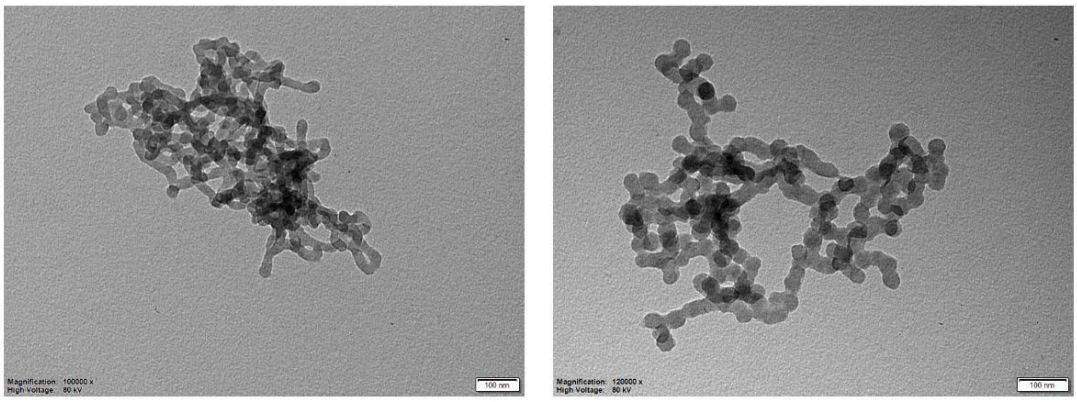
İkinci Seri B5 numaralı (1:50) örneğe ait TEM görüntüleri(bar skalaları 100 nm, 100 nm)



İkinci Seri B6 numaralı (1:100) örneğe ait TEM görüntüleri(bar skalaları 50 nm, 100 nm)

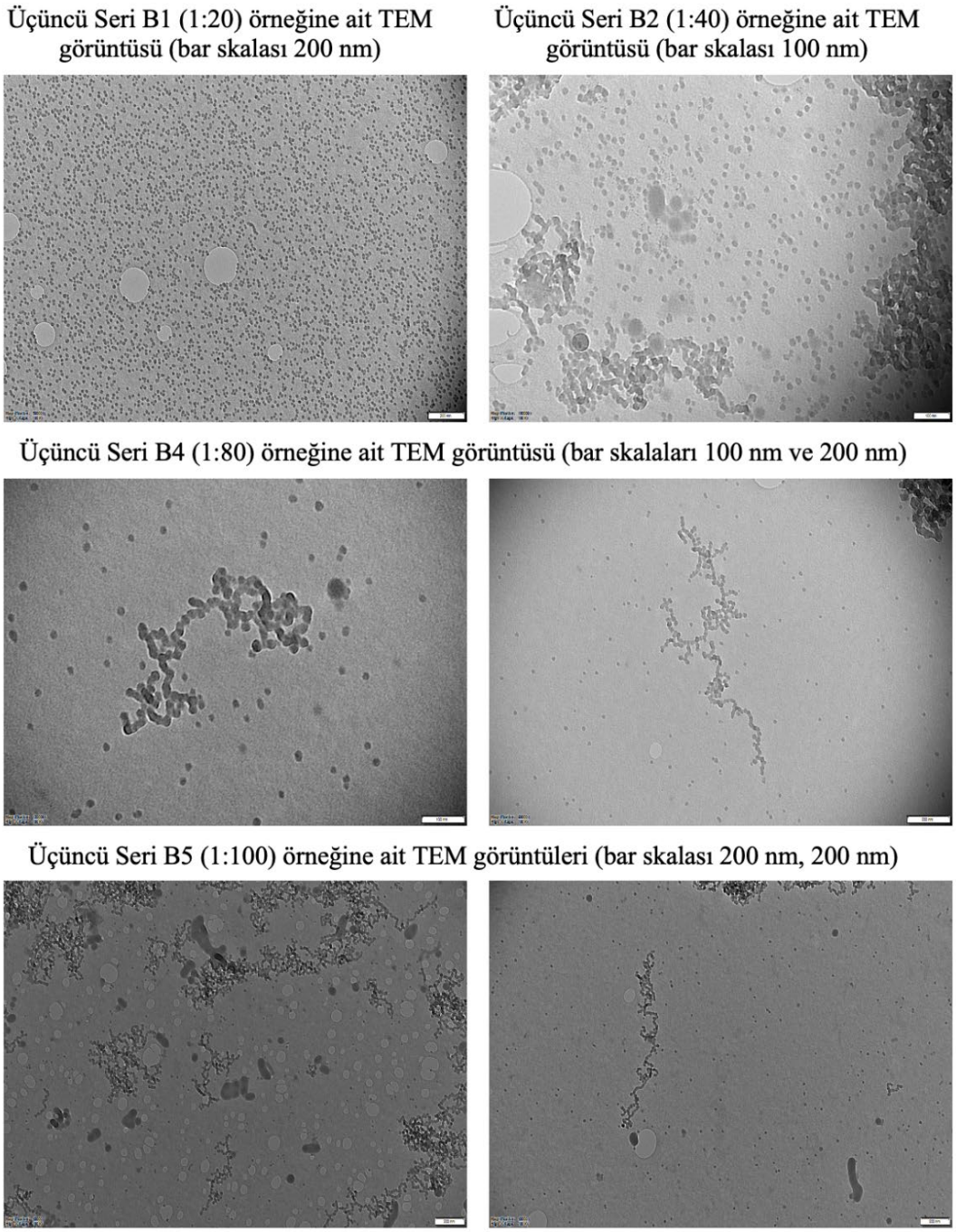


İkinci Seri B7 numaralı (1:150) örneğe ait TEM görüntüleri(bar skalaları 100 nm, 100 nm)



Şekil 4.29 : İkinci Seri B5, B6 ve B7 numaralı örneklerin TEM görüntüleri.

İkinci ve üçüncü seriye ait TEM sonuçlarının nihayetinde 3 farklı morfoloji; misel, solucan tipi ve çubuk tipi ayrı ayrı başarıyla gözlemlenmiştir. PySt oranı arttırılarak elde edilen bu 3 morfolojinin devamında yapı vesikül formuna dönüşmek yerine kapana kısılmış çubuk tipi morfolojide (2-B5 sonrası örnekler) kalmıştır. Bu durum aynı zamanda PDI değerlerinin yüksek çıkmasına da açıklık getirmektedir.



Şekil 4.30 : Üçüncü Seri B1, B2, B4 ve B5 numaralı örneklerin TEM görüntüleri.

4.3.2 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimerlerinin floresans etkinlikleri

Tez çalışmasının ikinci ana başlığını oluşturan POEGMA-*b*-PPySt kopolimerlerinin floresans etkinlikleri ve deteksiyon kabiliyetleri bu başlık altında detaylı olarak incelenmiştir. Buna göre floresans kemosensör olarak kurgulanan asimetrik blok kopolimerlerin, beklenildiği gibi nitro bileşiklere karşı floresans sönümleme (turn-off) tepkimesi verdiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.9 : Floresans etkinlikleri incelenen amfifilik blok kopolimerlerin piren kontenti.

Örnek No	POEGMA : PySt	Morfoloji	Piren Kontenti (M)
2-B2	1:20	Misel	$1,28x10^{-2}$
2-B3	1:30	Misel-Solucan Tipi	$1,54x10^{-2}$
2-B4	1:40	Çubuk Tipi	$1,54x10^{-2}$

Bu tepkilerde öncelikli olarak hedeflenen, nitro patlayıcılara karşı seçici deteksiyon kabiliyetlerini, floresans emisyon şiddetindeki tepki değişimine bağlı olarak incelemektir. İkinci ulaşılmak istenen hedef ise, değişen morfolojilerin nitroaromatik bileşiklere (NAB) karşı nasıl deteksiyon etkinliği gösterdiğini ortaya koymaktır. Bu anlamda, ikinci seride sentezlenen amfifilik blok kopolimerlerden 2-B2, 2-B3 ve 2-B4 numaralı numuneler (sırasıyla misel, misel-solucan tipi ve çubuk tipi) farklı morfolojilere sahip olmaları nedeniyle doğrudan deteksiyon etkinliği incelemelerinde kullanılmıştır. Çizelge 4.9'da bu üç (3) örneğin morfoloji ve piren içeriği (mol/mL) bilgileri yer almaktadır.

Piren kontent hesabı 2-B2 numaralı numune üzerinden anlatılırsa;

Birim hacimdeki 2-B2 polimerinin gravimetrik çalışma sonucu konsantrasyonu 8,15 mg/mL bulunmuş ve M_{NMR} değeri 10164 g/mol olarak hesaplanmıştı. Buna göre bu iki değer oranlandığında birim hacimdeki 2-B2 konsantrasyonu mol/mL biriminde $8,02x10^{-7}$ olarak bulunur. Bir önceki çalışmada, 2-B2 kemonsensörü içerisindeki hidrofobik segmentin polimerleşme derecesi 16 olarak NMR sonuçları üzerinden hesaplanmıştı. Buna göre, 2-B2 kemosensörünün içerisindeki piren kontentinin birim hacimdeki mol değeri de 16 ile 8,02 $x10^{-7}$ mol/mL'nin çarpılmasıyla bulunur ki bu da $1,28x10^{-2}$ mmol/mL (ya da mol/L, M)'ye eşit olur. Floresans ölçümlerine başlamadan hemen öncesinde ideal koşullar için ön denemeler yapılmıştır.

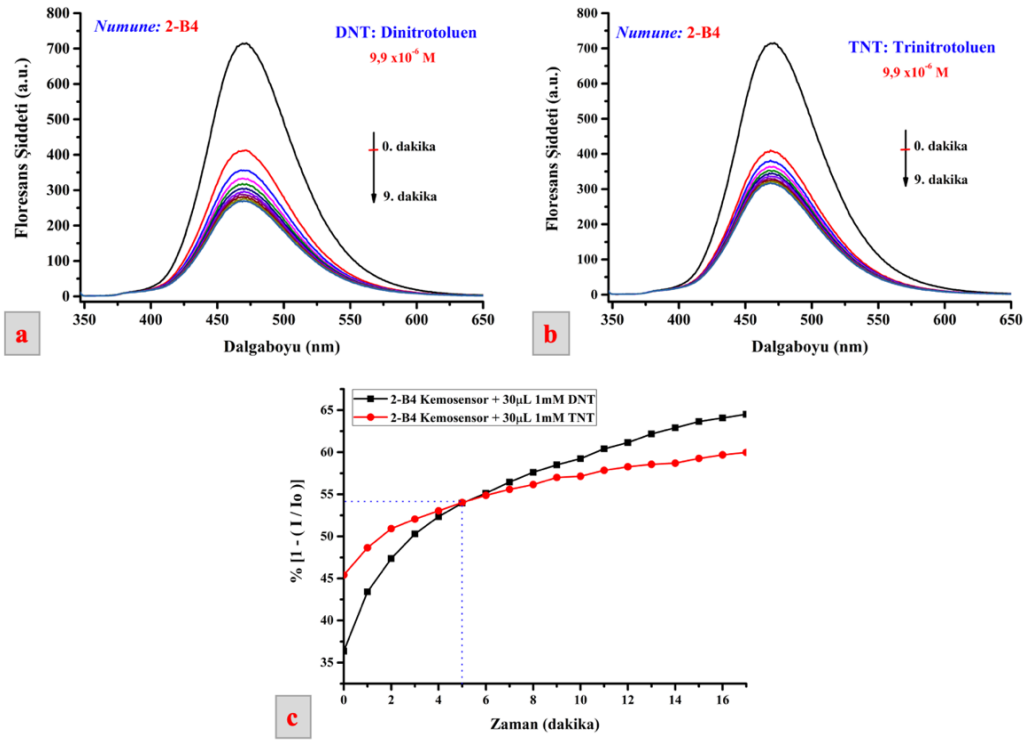
4.3.2.1 Optimizasyon çalışmaları

Polimerik nanotaneciklerin nitroaromatik patlayıcılar (TNT, DNT ve PA) varlığında floresans sönümleme etkinliklerinin ortaya konulabilmesi için belirli deneysel koşullar üzerinde ön çalışmalar yapılmıştır. POEGMA-*b*-PPySt asimetrik blok

kopolimerlerinin dispersiyonlarının tüm floresans ölçümlerinde uyarılma dalgaboyu 342 nm, uyarılma ve emisyon slit aralıkları da 5 nm olarak ayarlanmıştır. Maksimum emisyon dalgaboyu da 468 nm olarak bulunmuştur. Bu genel değerler sonrasında, ölçümler için ideal sıcaklık değeri ve her bir patlayıcı için ideal etkileşim süreleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalara ilişkin tüm detaylar aşağıda açıklanmaktadır.

İdeal etkileşim süresi

2-B4 kodlu numunenin sulu stok çözeltisi kullanılarak her bir nitroaromatik bileşiğe karşı ideal etkileşim süresi saptamasına gidilmiştir. Bunun için 3 mL 2-B4 çözeltisinden floresans küvete konulmuştur ve etkileşim öncesi yalın halinin floresans ölçümü yapıldıktan sonra küvet üzerine 30 µL PA stok çözeltisinden ilave edilerek 1'er dakika arayla 9 dk'ya kadar ölçüm alınmıştır.

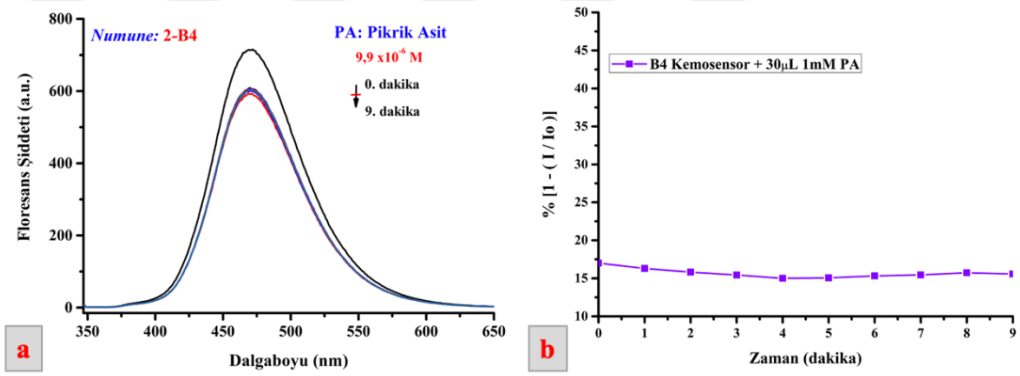


Şekil 4.31 : 2-B4 kemosensörüne 30 µL 1 mM DNT (a) ve 30 µL 1 mM TNT (b) eklemesi ile elde edilen spektrumlar; 30 µL 1 mM DNT ve TNT çözeltilerinin 2-B4 kemosensörü ile zamana bağlı floresans sönümleme etkinliği grafiği (c).

Yine aynı prosedür ile sırasıyla, 30 µL DNT ve TNT stok çözeltisinden kemosensör çözeltisinin üzerine ilave edilip 1'er dakikalık aralıklarla 17 dakikaya kadar floresans emisyon şiddetindeki azalma ölçülmüştür. Her bir dakikada kaydedilen dalgaboyuna karşı floresans şiddetinin gözlemlendiği spektrumlar üst üste çakıştırılarak çizilmiştir.

Ayrıca emisyon şiddetindeki zamana bağlı azalmalar, yüzde sönümleme etkinliği (% Q.E.) değerine dönüştürülerek grafiğe aktarılmıştır.

Şekil 4.31-a ve b'de sırasıyla 30 µL 1 mM DNT ve TNT analitlerinin ayrı ayrı 2-B4 kemosensörüyle etkileşimleri sonrası saptanan spektrumların çakışık halleri gösterilmektedir. 2-B4 kemosensörünün DNT ve TNT ile etkileşiminin zamana bağlı göstermiş olduğu sönümleme verimlilikleri ise Şekil 4.31-c'de belirtilmiştir. Bu grafik genel olarak değerlendirildiğinde azalarak artan bir eğim göstermektedir. 0. Dakika olarak grafiğe işlenen değerler, DNT ve TNT'nin kemosensör ile ilk etkileşim anındaki floresans emisyonunun sönümleme yüzdelerini belirtmektedir. Bu değerler sırasıyla % 45 ve % 35 oranındadır. Grafiğin geneline bakıldığında her iki bileşen için de ideal etkileşim süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir ki bu dakikadan sonra her iki patlayıcı için de sönümleme etkinlikleri durağan bir artış göstermiştir.



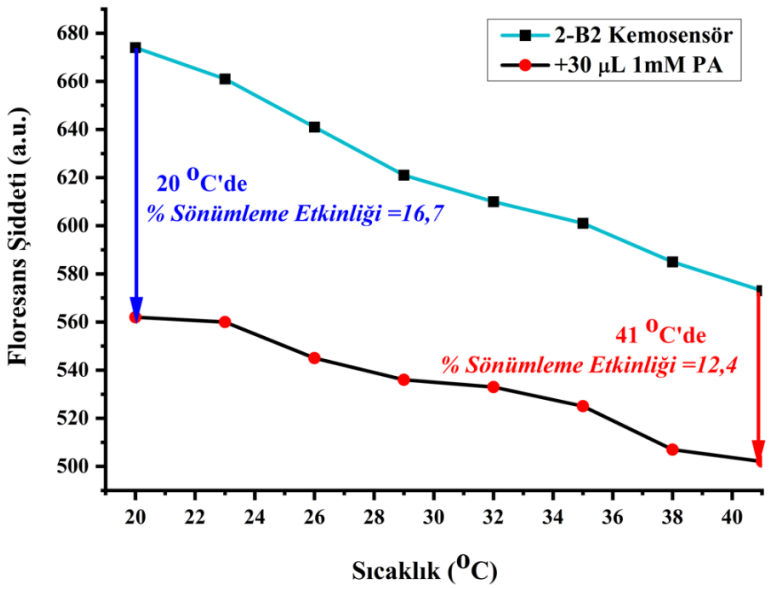
Şekil 4.32 : 30 µL 1 mM PA çözeltisinin 2-B4 kemosensörü ile verdiği zamana bağlı floresans spektrumu ve zamana bağlı floresans sönümleme etkinliği grafiği.

Bir başka deyişle 5. dakikada hesaplanan % Q.E. değerleri % 54 seviyesine yükselmişken, 17. dakika sonunda sırasıyla bu değerler % 65 ve % 60 seviyelerine ancak ulaşabilmiştir. Bu anlamda DNT ve TNT analitlerinin kemosensör ile optimum etkileşim süreleri 5 dakika olarak kaydedilmiştir.Pikrik asit için ise sönümleme hızı DNT ve TNT'ye kıyasla çok hızlıdır. Elde edilen sonuçlar neticesinde ideal etkileşim süresi PA için 1 dk olarak bulunmuştur. Şekil 4.32'de verilen floresans spekturumunda (a) ve floresans sönümleme etkinliği grafiğinde (b) 1. dakikadan itibaren floresans emisyon şiddetinin sabit bir değerde ilerlediği görülmektedir.

İdeal sıcaklık

Bir diğer optimizasyon çalışması ise sıcaklığa bağlı floresans etkinliğidir. Bu çalışmada, 3'er santigrat derecelik aralıklarla 20 °C'den 41 °C'ye kadar önce yalın

kemosensörün, ardından 30 µL 1 mM PA eklenmiş halinin floresans ölçümleri alınmıştır. Kemosensör olarak 2-B2 numunesi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar sıcaklığa karşı floresans şiddetini gösterecek şekilde grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.33).



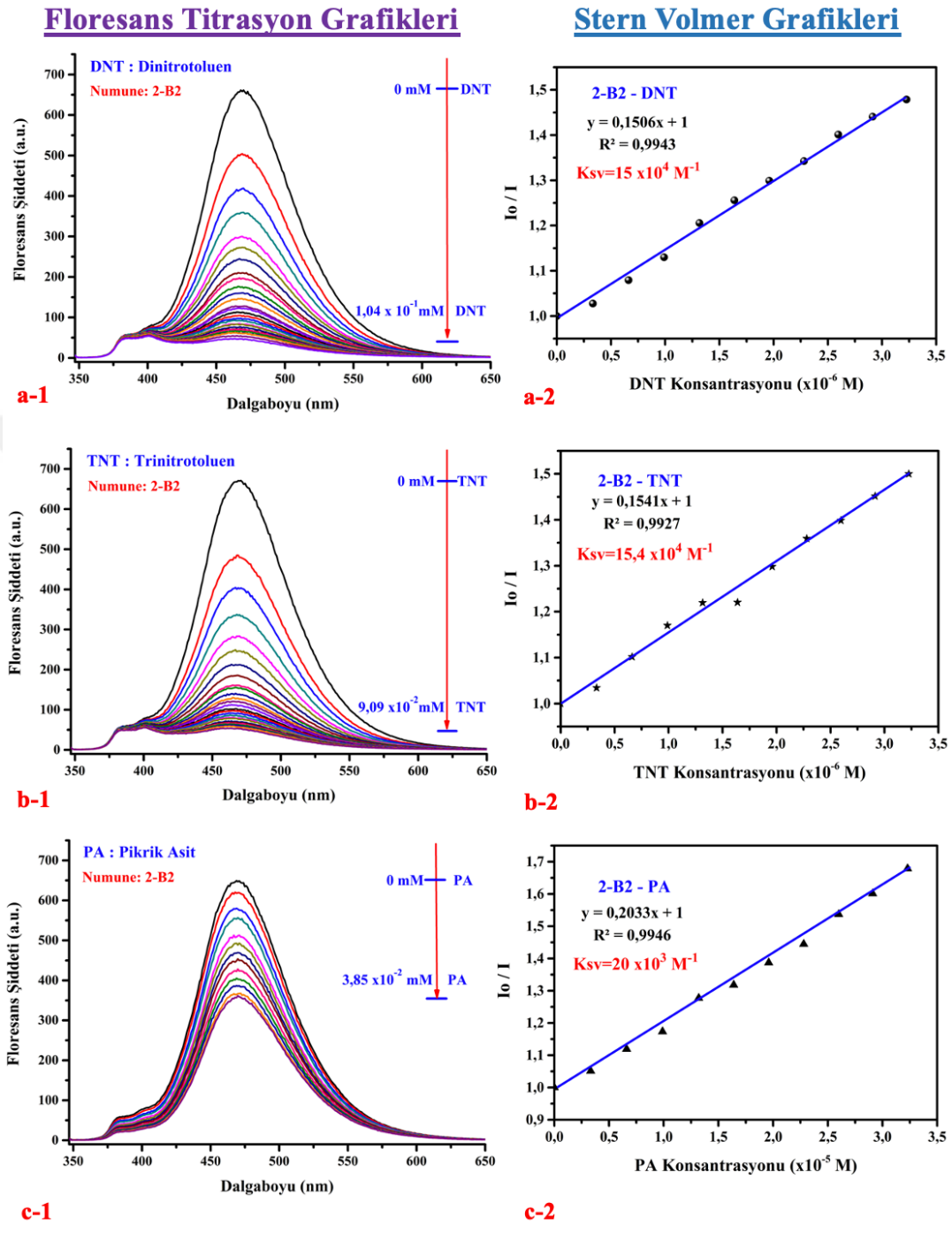
Şekil 4.33 : Kemosensör 2-B2 ve 30 µL 1 mM PA eklenmiş halinin floresans şiddetini sıcaklığa bağlı gösteren grafik.

Her bir sıcaklık için, etkileşimli ve yalın halden ölçülen floresans şiddetlerine göre yüzde sönümleme etkinliği hesabı yapılmıştır. Buna göre en yüksek sönümleme veriminin % 16,7 (% sönümleme etkinliği) ile 20 °C'de gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 4.33). Bu deneyde nitroaromatik bileşikler arasından pikrik asit, hızlı ve stabil yanıt vermesi nedeniyle tercih edilmiştir.

4.3.2.2 Farklı morfolojilere sahip kemosensörlerin nitroaromatik patlayıcılarla etkileşim çalışmaları

Optimizasyon çalışmaları sonrası seçilen her bir kemosensör (2-B2, 2-B3 ve 2-B4) sırasıyla DNT, TNT ve PA stok çözeltileri ile ayrı ayrı titre edilmiş ve floresans emisyon şiddetindeki değişimler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışma basitçe, kemosensörlerin 1,5 mg / 30 mL saf su ile hazırlanan stok çözeltilerinden 3'er mL floresans küvetlere konulup ardından her bir kemosensörün ayrı ayrı nitroaromatik patlayıcılarla (TNT, DNT, PA) titrasyonlarına dayanmaktadır. Titrasyonlar 10'ar mikrolitre nitroaromatik bileşiklerin stok çözeltilerinden ilave ile floresans

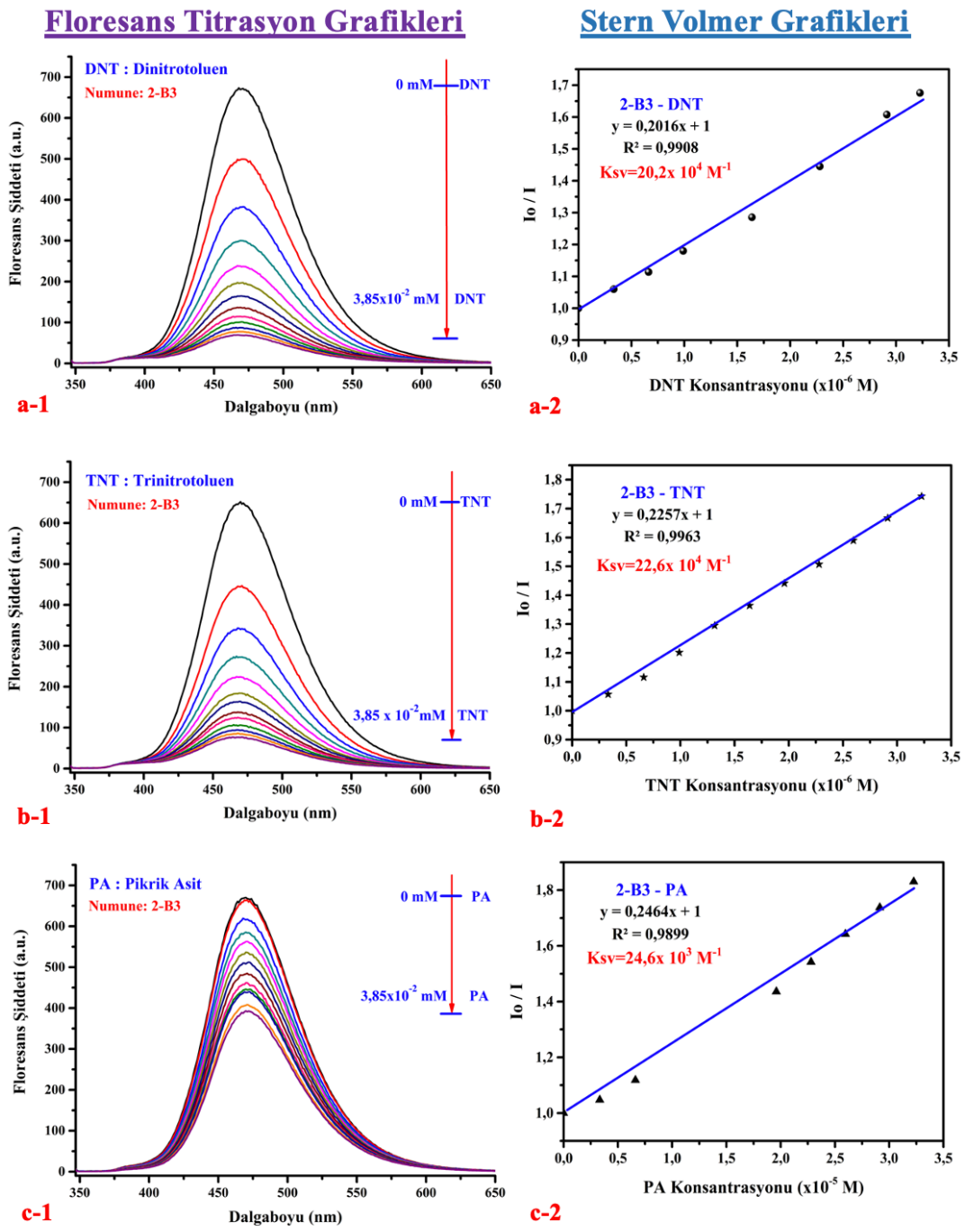
küvetindeki toplam nitroaromatik bileşiğin hacmi 120 µL oluncaya kadar devam ettirilmiştir.



Şekil 4.34 : Saf suda dispers 2- B2 kemosensörünün DNT, TNT, PA çözeltileri ile etkileşiminin eksimer emisyonu (468 nm) üzerine etkileri ve Stern Volmer grafikleri.

Tüm bu gözlemlerin verilerle açıklanabilmesi için Stern Volmer denklemi (denklem 4.4) kullanılarak her bir sistem için Stern Volmer grafikleri çizilmiştir ve Stern Volmer katsayıları saptanmıştır. Bunun yanısıra minimum detekte edilebilecek analit

konsantrasyonu değerini saptayabilmek için tüm analitlerin her bir kemosensördeki deteksiyon limit değerleri (LOD, limit of detection) 4.5 no'lu denklem üzerinden hesaplanmıştır.



Şekil 4.35 : Saf suda dispers 2-B3 kemosensörünün DNT, TNT, PA çözeltileri ile etkileşiminin eksimer emisyonu (468 nm) üzerine etkileri ve Stern Volmer grafikleri.

2-B2 numaralı misel morfolojisine sahip nanoagregatlar diğerlerine kıyasla daha az piren kontenti (1,28 x10^{-2} mmol/mL) içermektedir. Bu kemosensör ile yapılan titrasyon çalışmalarında nitroaromatik bileşiklerin çözeltilerinin (TNT ve DNT için)

miktarı 120 µL ile sınırlandırılmamış, sönümlemenin üst sınırının izlenebilmesi için daha yüksek miktarlara kadar çıkılmıştır. Buna göre DNT çözeltisinin konsantrasyonu 1,04 x 10^{-1} mM, TNT çözeltisinin konsantrasyonu 9,09 x10^{-2} mM ve pikrik asit konsantrasyonu ise 3,85x10^{-2} mM oluncaya dek titrasyona devam edilmiştir. 2-B2 kemosensörünün DNT ve TNT ile olan titrasyonlarında neredeyse tamamen turn-off'a gittiği (sönümlendiği) Şekil 4.34'teki dalgaboyuna karşı çizilen floresans şiddeti grafiklerinde (a1 ve b1) görülmektedirPikrik aside karşı kemosensörün verdiği yanıt ise aksine daha düşüktür (Şekil 4.34-c1). Bu durum pikrik asidin daha hidrofilik karakterde olması ve sulu ortamda nanoagregatların çekirdeğine difüze olma isteksizliği ile açıklanabilir.

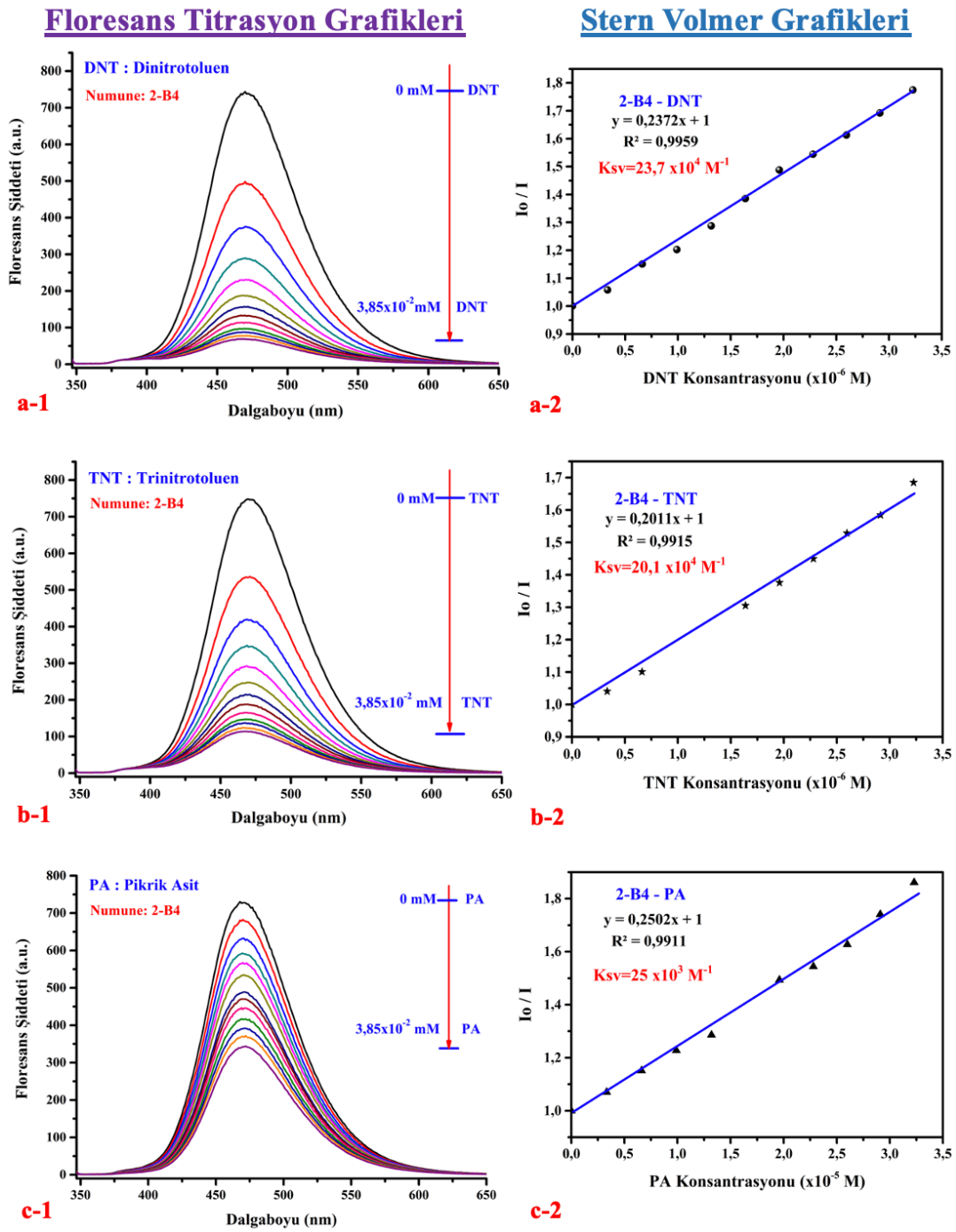
Ölçümler için titrasyonlarda her ne kadar 1 mM'lık NAB çözeltiler kullanılsa da TNT ve DNT için elde edilen sonuçlarda lineer aralığı yakalayabilmek için titrasyonlar 100 µM'a seyreltilmiş çözeltiler ile tekrarlanmıştır. Toplam hacmi 100 µL olacak şekilde 10'ar µL'lik eklemeler ile yeniden yapılan titrasyonlarda lineerlik yakalanmıştır ve ilgili Stern Volmer (2) grafikleri yine Şekil 4.34'te verilmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlar üzerinden yapılan hesaplamalar neticesinde 2-B2 numaralı kemosensörün DNT, TNT ve PA için Stern Volmer katsayıları sırasıyla 150600 M^{-1}, 154100 M^{-1} ve 20330 M^{-1} bulunmuştur. LOD (limit of detection) değerleri ise 6,64x10^{-8} M, 7,75x10^{-8} M ve 5,81x10^{-7} M olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, misel morfolojisindeki 2-B2 kemosensörünün hassasiyetinin DNT ve TNT için daha yüksek olduğunun ve dolayısıyla nitroaromatik patlayıcı deteksiyonunda başarı ile kullanılabileceğinin göstergesidir.

2-B3 kodlu POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimeri misel-solucan tipi morfolojisine sahip 1,54 x10^{-2} mmol/mL piren kontenti içeren bir kemosensördür. Bu kemosensör ile ilgili yapılan titrasyon çalışmalarında nitroaromatik bileşiklerin çözeltilerinin hacmi 120 µL oluncaya dek yani toplam nitroaromatik konsantrasyonu 3,85x10^{-2} mM olacak şekilde ekleme yapılmıştır (Şekil 4.35, floresans titrasyon grafikleri).

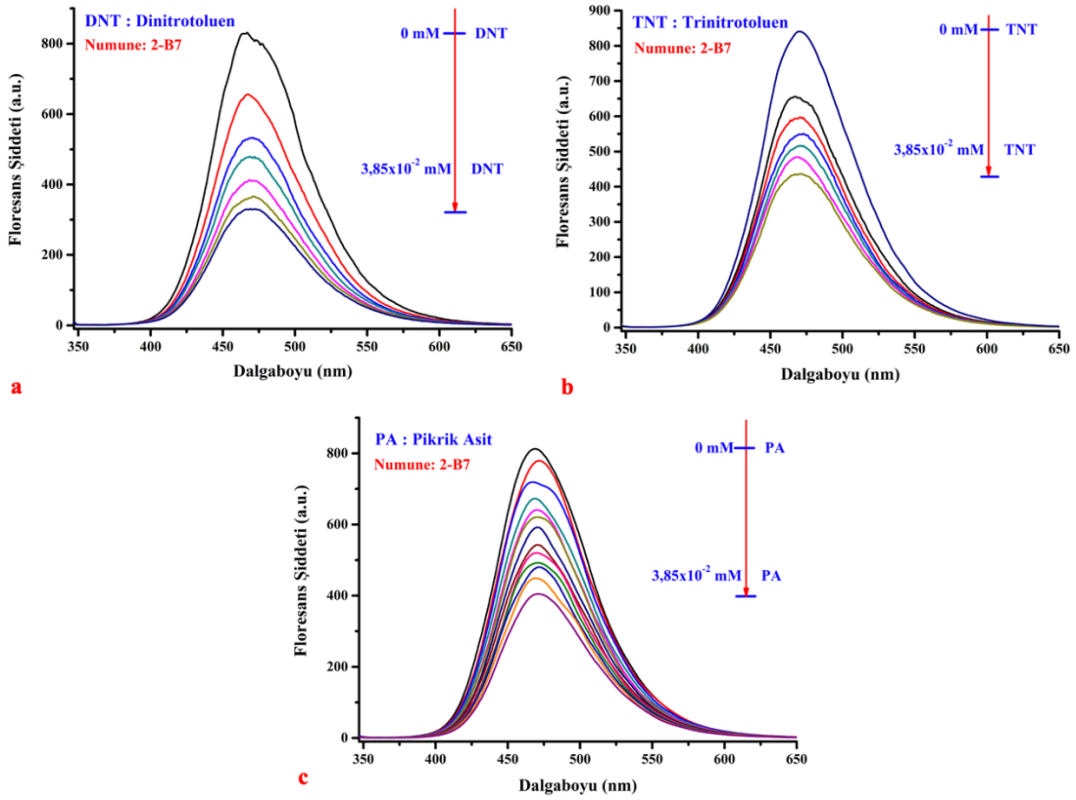
Stern Volmer ve LOD hesaplamaları için ise lineer aralık arandığı için titrasyonlar 100 µM'lık TNT ve DNT çözeltileri ile tekrarlanmıştır. Elde edilen bulgulara göre 2-B3 numaralı kemosensörün DNT, TNT ve PA için Stern Volmer katsayıları Stren Volmer grafiklerinin eğimlerinden sırasıyla 201600 M^{-1}, 225700 M^{-1} ve 24640 M^{-1}

bulunmuştur (Şekil 4.35: a-2, b-2, c-2). LOD değerleri ise 6,69x10^{-8} M, 5,94x10^{-8} M ve 5,35x10^{-7} M olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, misel-solucan tipi morfolojisindeki 2-B3 kemosensörünün hassasiyetinin DNT ve TNT için daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.36 : Saf suda dispers 2-B4 kemosensörünün DNT, TNT, PA çözeltileri ile etkileşiminin eksimer emisyonu (468 nm) üzerine etkileri ve Stern Volmer grafikleri.

2-B4 kodlu POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimeri çubuk tipi morfolojisine sahip, 2-B3 numunesinde olduğu gibi 1,54 x10^{-2} mmol/mL piren kontenti içeren bir kemosensördür. Bu kemosensör ile ilgili yapılan titrasyon çalışmalarında nitroaromatik bileşiklerin konsantrasyonu 3,85x10^{-2} mM (toplamda 120 µL) olacak şekilde ekleme yapılmıştır (Şekil 4.36-1). 2-B4 numaralı kemosensör için de Stern Volmer ve LOD hesaplamalarındaki lineer aralığı yakalamak adına titrasyonlar 100 µM'lık TNT ve DNT çözeltileri ile tekrarlanmıştır. Elde edilen bulgulara göre 2-B4 numaralı kemosensörün DNT, TNT ve PA için belirlenen Stern Volmer katsayıları sırasıyla 237200 M^{-1}, 201100 M^{-1}ve 25020 M^{-1}'dir (Şekil 4.36-2). LOD değerleri ise 5,09x10^{-8} M, 5,09x10^{-8} M ve 4,58x10^{-7} M olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, çubuk tipi morfolojisindeki 2-B4 kemosensörünün de deteksiyon hassasiyetinin DNT ve TNT için daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.37 : Saf suda dispers 2-B7 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları.

Floresans incelemelerinde farklı morfolojiler değerlendirilirken, çubuk tipi morfolojiler arasından piren kontenti fazla olan (1,94 x10^{-2} mmol/mL) 2-B7 (1:150) kodlu örnek de DNT, TNT ve PA bileşikleri ile ayrı ayrı titre edilmiştir. Böylelikle kapana kısılmış çubuk tipi morfolojide deteksiyon etkinliğinin nasıl işleyebileceği

ortaya konmuştur. Buna göre floresans titrasyonlarında NAB nihai konsantrasyonu $3,85x10^{-2}$ mM olana dek eklemelere devam edilmiştir, ilgili grafikler Şekil 4.37'de verilmiştir.

Bu kemosensörün, TEM görüntüleri ve NMR sonuçlarında belirtildiği gibi, morfolojisinin kapana kısılmış çubuk tipinde kalması, polimerizasyonun belirli bir doygunluk sonrası difüzyon kontrollü ilerlemesiyle açıklanmıştı. Bu sebeple, 2-B7 kemosensörünün yapısındaki piren kontenti beklenilenin aksine daha düşük mol değerinde kalmış ve yapı yeteri kadar büyüme gösteremeyip fazla sayıda düğüm noktaları oluşturmuştur. 2-B7 kemosensöründe karşılaşılan bu sterik engel etkisi, 2-B4'te görülenin çok daha ötesindedir. Yapıdaki düğüm noktalarının fazlalığı sebebiyle DNT ve TNT bileşiklerinin piren üniteleri arasına difüzlenme gücü, 2-B4 kemosensörüne göre kıyaslanamayacak seviyede azalma göstermektedir. DNT ve TNT ile yapılan titrasyonların spektrumlarında (Şekil 4.37-a ve b) floresans şiddetinin 2-B3 ve 2-B4 kemosensörlerinde gözlemlendiği gibi tamamen turn-off'a eğilimli olma durumu söz konusu değildir. Bu nedenle, 2-B7 kemosensörü üzerinden detaylı deteksiyon etkinliği hesaplamalarına geçiş yapılmamıştır.

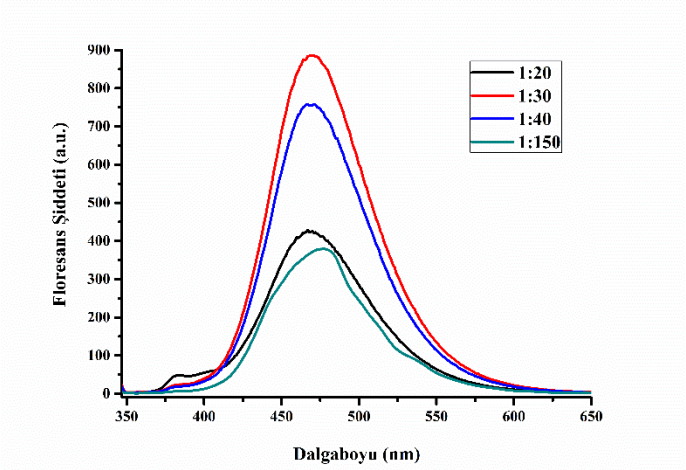
İstisnai olarak 2-B7 kemosensörünün pikrik asit ile titrasyonundan elde edilen grafik (Şekil 4.37-c), diğer kemosensörlerle benzerlik göstermiştir. Bu da yapısındaki -OH grubu nedeniyle su çözücüsü içerisinde pikrik asidin TNT ve DNT'den farklı olarak kolayca taşınabilmesi ile açıklanabilir.

Yalın hal floresans etkinliği kıyaslaması

Floresans ölçümleri esnasında floresans şiddet değerini 0- 1000 a.u. aralığında elde edebilmek için cihazın voltaj değerleri her kemosensör için uygun şekilde ayarlanmıştır. Buna göre 2-B2 için 600 V, 2-B3 için 575 V, 2-B4 ve 2-B7 için 550 V ile ölçümler alınmıştır. Bu çalışmada ise, her bir yalın kemosensörün eşdeğer voltaj (600V) ve konsantrasyondaki (0,25 mg / 30 mL saf su) floresans şiddetleri kıyaslanmıştır (Şekil 4.38). Burada amaçlanan, yapıdaki piren kontentinin ve morfolojinin floresans etkinliğini nasıl değiştirdiğini saptamaktır.

Elde edilen sonuçlara göre; 2-B2 (1:20) en düşük piren kontenti ile 400 a.u. seviyesinde emisyon verirken, 2-B3 (1:30) kemosensörü artan piren içeriğiyle en yüksek floresans etkinlik gösteren (900 a.u.) malzeme olmuştur. Bu yapı misel-solucan tipi morfolojisine sahip olup yapısında çok az aggremerasyon bölgeleri içermektedir.

2-B3'ü takiben eş piren kontentine sahip 2-B4 (1:40) kemosensörü için de benzer şiddet değeri beklenilse de yapının çubuk tipi morfolojiye dönüşmüş olması ve beraberinde gözlenen düğüm noktaları nedeniyle floresans şiddeti 750 a.u.'lik seviyede ölçülmüştür. 2-B7 (1:150) kemosensörü en yüksek piren kontentine sahip olsa da yapısında yer alan yüksek orandaki düğüm noktaları nedeniyle 2-B2'den de az floresans emisyonu vermiştir. Bu çalışma da 2-B7 kemosensörünün deteksiyon özelliğinin etkin seviyede olmadığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.38 : Eşdeğer voltajda (600V) 2-B2(1:20), 2-B3(1:30), 2-B4 (1:40) ve 2-B7 (1:150) morfolojilerinin yalın hallerinin floresans spektrumlarının kıyaslanması.

Özetle, 2-B7'ye ilişkin yapılan deteksiyon çalışmaları ve yalın kemosensörlerin floresans şiddetlerinin kıyaslanması neticesinde, deteksiyon için uygun olan morfolojik yapıların 2-B2 (misel), 2-B3 (misel-solucan tipi) ve 2-B4 (çubuk tipi) kemosensörlerinde gözlendiğine karar verilmiştir.

Floresans etkinlik değerleri hesaplamaları

Floresans etkinliklerini detaylı olarak ortaya koymak için ayrıca saptanan tüm Stern Volmer katsayıları ve LOD değerleri kıyaslama halinde Çizelge 4.10'da sunulmuştur. Bu verilerle birlikte kalibrasyon eğrisi ve Stern Volmer grafiklerinin lineer regresyon (R^2) değerleri de tabloda gösterilmektedir. Bu değerler 0,99'luk seviye ile ölçümlerdeki doğrusallık ve tutarlılığı ortaya koymaktadır. Kalibrasyon grafikleri de Şekil A.11, A.12 ve A.13'te gösterilmektedir.

Misel, solucan ve çubuk tipi morfolojilerin üçü birbiriyle LOD değerleri üzerinden kıyaslandığında;

- Misel morfolojisine sahip 2-B2 kemosensörü en düşük deteksiyon hassasiyetinde olup PA için 581 nM, DNT için 66,4 nM ve TNT için 77,5 nM'lık LOD değerlerine sahiptir.

Çizelge 4.10 : 2-B2, 2-B3 ve 2-B4 numaralı kemosensörlerin Stern Volmer (Ksv) ve Deteksiyon Limit (LOD) değerleri.

Stern Volmer	PA		DNT		TNT	
Kemosensör	Ksv (M^{-1})	R^2	Ksv (M^{-1})	R^2	Ksv (M^{-1})	R^2
2-B2	20330	0,9946	150600	0,9943	154100	0,9927
2-B3	24640	0,9899	201600	0,9908	225700	0,9963
2-B4	25020	0,9911	237200	0,9959	201100	0,9915
Deteksiyon Limiti	PA		DNT		TNT	
Kemosensör	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2
2-B2	5,81E-7	0,9919	6,64E-8	0,9905	7,75E-8	0,9911
2-B3	5,35E-7	0,9955	6,69E-8	0,9955	5,94E-8	0,9895
2-B4	4,58E-7	0,9914	5,09E-8	0,9886	5,09E-8	0,9937

- Misel-solucan tipi morfolojiye sahip 2-B3 kemosensörünün PA (535 nM) ve DNT (66,9 nM) için gösterdiği LOD değerleri 2-B2'dekine benzer seviyededir. TNT için hesaplanan LOD değeri daha yüksek hassasiyette olup 59,4 nM'dır.
- Her üç NAB için de en yüksek deteksiyon hassasiyeti çubuk tipi morfolojiye sahip olan 2-B4 kemosensöründe elde edilmiştir. Buna göre en düşük detekte edilebilir konsantrasyon değerleri sırasıyla PA için 458 nM, TNT ve DNT için ise 50,9 nM olarak bulunmuştur.

2-B2 misel morfolojisiyle, her üç NAB için de en düşük deteksiyon kabiliyetine (Ksv) sahip kemosensördür. Kendi içinde, DNT ve TNT bileşiklerine karşı gösterdiği deteksiyon kabiliyeti, PA bileşiğine göre seçimlilik gösterse de, 2-B2 kendi başına 2-B3 ve 2-B4 kemosensörlerine göre yetersiz kalmaktadır.

2-B3 ve 2-B4 örneklerinde de benzer şekilde DNT ve TNT, PA'e karşı seçimlilik göstermektedir. Bu iki kemosensör Ksv değerleri üzerinden kendi içinde kıyaslandığında ise, elde edilen sonuçlar arasında belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bu iki kemosensörün Ksv değerlerinin birbirleriyle yakın sonuçlar göstermesi yapılarındaki piren kontentinin eşdeğerliği ile açıklanabilir. Detaylara inildiğinde ise 2-B3 için en yüksek Ksv değeri TNT (225700 M^{-1})'ye karşı iken 2-B4 için bu değer DNT bileşiğine (237200 M^{-1}) karşı bulunmuştur. Bu farklılık hem kemosensörün hem de patlayıcıların yapılarındaki sterik etki ile açıklanabilir. TNT bileşiği DNT'ye kıyasla yapısındaki bir nitro grubu fazlalığı ile daha hacimli (bulky) bir iskelete sahiptir ve bu durum da nitroaromatik bileşiğin difüzlenebilirliğini doğrudan etkiler niteliktedir. Bununla beraber, 2-B4 kemosensörü de çubuk tipi morfolojide olup içerisinde az oranda düğüm noktaları bulundurarak 2-B3'e göre daha hacimli bir yapı sergilemektedir. Bu anlamda, hacimli yapıdaki TNT bileşiği sterik açıdan daha az engel gösteren 2-B3 kemosensörünün yapısındaki piren üniteleri arasına daha kolay difüzlenebildiği için, en yüksek Ksv değeri 2-B3'te hesaplanmıştır. 2-B4 için en yüksek sönümleme kabiliyeti de esnek yapılı çubuk tipi morfoloji arasına daha rahat difüzlenebilen DNT bileşiğine karşı bulunmuştur.

4.3.2.3 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimerlerinin fotofiziksel özellikleri

Yalın ve DNT ile etkileşmiş 2-B3 kodlu POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerinin fotofiziksel özellikleri zamana bağlı floresans ölçümleri üzerinden incelenmiştir. Bu ölçümler neticesinde saptanan ve hesaplanan fotofiziksel parametreler Çizelge 4.11'de sunulmuştur. Floresans yarı ömür bozunması ve rezidüel eğrileri de Şekil 4.39'da yer almaktadır.

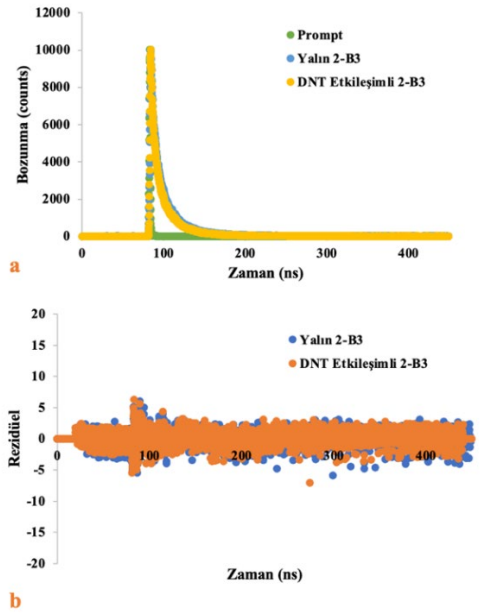
Zamana bağlı floresans ölçümlerine göre saptanan verilere göre, 2-B3 kodlu POEGMA-*b*-PPySt kopolimeri üç üstel bozunma göstermiştir. Bu durum monomer kalıntılarının ve polimer (misel-solucan tipi yapının) çekirdeğindeki hem deaktif hem de aktif piren ünitelerinin varlıkları ile açıklanabilir. TEM görüntülerinde (Şekil 4.28) de gözlemlenen yapıda çok az miktarda oluşmuş düğüm noktalarındaki piren grupları, sterik engel neticesinde deteksiyonda deaktif rol almaktadır. Çekirdekteki diğer piren grupları ise deteksiyonu sağlayan aktif uçları oluşturmaktadır. Saptanan ilgili verilere göre; yalın 2-B3 amfifilik blok kopolimeri için bileşenlerin bozunma zaman sabitleri

14,04±0,26 ns (τ_1, %56,39 bağıl bolluk ile), 2,93±0,05 ns (τ_2, %13,91 bağıl bolluk ile) ve 37,17±0,20 ns (τ_3, %29,70 bağıl bolluk ile) bulunmuştur.

Çizelge 4.11 : Yalın ve 100 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileştirilmiş saf suda dispers 2-B3 kodlu POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerinin zamana bağlı floresans ölçümlerinden saptanan fotofiziksel parametreler.

	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	τ_3 (ns)	α_3	τ_0 (ns)
Yalın 2-B3	14,04± 0,26	56,39	2,93± 0,05	13,91	37,17± 0,20	29,70	26,99
Etkileşimli 2-B3	14,02± 0,22	57,89	2,93± 0,04	17,49	37,01± 0,23	24,63	25,51

2-B3 kemosensörünün 100 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileşimi sonrasında ise bileşenlerin bozunma zaman sabitleri 14,04±0,26 ns (τ_1, %57,89 bağıl bolluk ile), 2,93±0,04 ns (τ_2, %17,49 bağıl bolluk ile) ve 37,01±0,23 ns (τ_3, %24,63 bağıl bolluk ile) olarak değişmiştir.



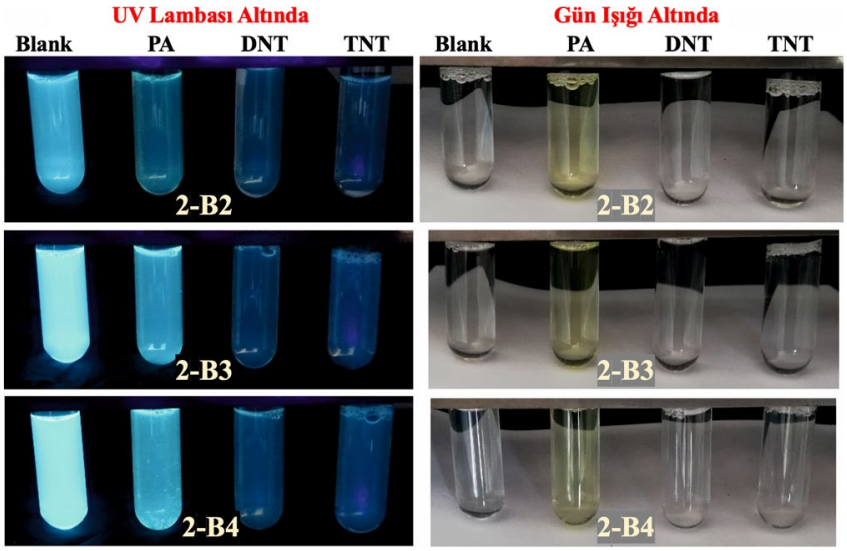
Şekil 4.39 : 2-B3 kodlu POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerinin yalın ve DNT etkileşimli hallerinin zamana karşı floresans yarı ömür bozunma (a) ve rezidüel (b) eğrileri.

POEGMA-*b*-PPySt asimetrik blok kopolimerinin yalın ve etkileşimli hallerinin ortalama yarıömür değerleri denklem 4.6 kullanılarak sırasıyla 26,99 ns ve 25,51 ns olarak hesaplanmıştır. Bu iki değerin oranı 1,06 olup, 2'den küçük olması sebebiyle

mekanizmanın statik sönümleme (static quenching) şeklinde ilerlediğini göstermektedir[180]. Bu olguyu desteklemek için Stern-Volmer denklemi üzerinden türetilen 4.7b numaralı denklem kullanılarak sönümleme hız sabiti kq değerine, $7{,}47 \times 10^{12}$ $M^{-1}s^{-1}$, ulaşılmıştır. Hesaplanan bu değer, maksimum saçılım çarpışma sönümleme sabitinden (2×10^{10} $M^{-1}s^{-1}$) bir başka deyişle dinamik sönümleme sınırından 373,5 kat daha büyüktür. Bu bulgu da deteksiyon mekanizmasının statik sönümleme ile ilerlediğini doğrulamaktadır.

4.3.2.4 UV lambası ve gün ışığı fotoğrafları

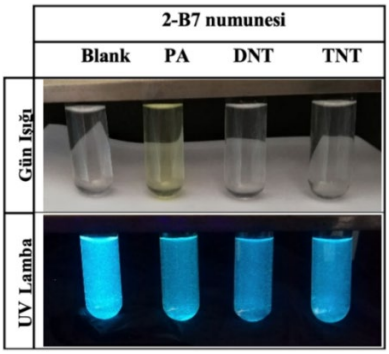
Burada 1,5 mg / 30 mL saf su içerikli kemosensörlerden 1 mL alınıp üzerlerine 1 mL saf su eklenerek %50 seyreltme yapılmıştır. Ardından ilgili deney tüplerine 1 mM'lık nitroaromatik bileşiklerin çözeltilerinden 150 µL, blank olarak tutulacak olanlara ise 150 µL saf su eklenerek 5 dakika beklenilmiş ve fotoğraf çekimleri yapılmıştır.



Şekil 4.40 : 2-B2, 2-B3 ve 2-B4 numaralı kemosensörlerin blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV lambası ve gün ışığı altındaki fotoğrafları.

Buna göre, TNT ve DNT çözeltilerine karşı her üç kemosensör de belirgin bir şekilde sönümleme etkinliği göstermektedir (Şekil 4.40). Pikrik asit çözeltisine karşı olan hassasiyet ise DNT ve TNT'ye kıyasla oldukça azdır. Bununla birlikte, deteksiyona ilişkin değişim yalnızca UV lamba altında gözlemlenmekte olup, gün ışığı altındaki fotoğraflarda kolorimetrik bir değişim söz konusu değildir. PA eklenmiş çözeltilerin renklerinde oluşan farklılık pikrik asidinin sulu çözeltisinin renginden (sarı) gelmektedir. 2-B7 kemosensörünün deteksiyon etkinliğindeki yetersizliği, UV lamba

altında çekilen fotoğraflarda da gözlemlenmiştir. 2-B2, 2-B3 ve 2-B4 kemosensörlerinin aksine 2-B7 numunesinin NAB'larla etkileşimi belirgin bir floresans turn-off göstermemektedir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 : 2-B7 numaralı kemosensörün blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV lambası ve gün ışığı altındaki fotoğrafları.

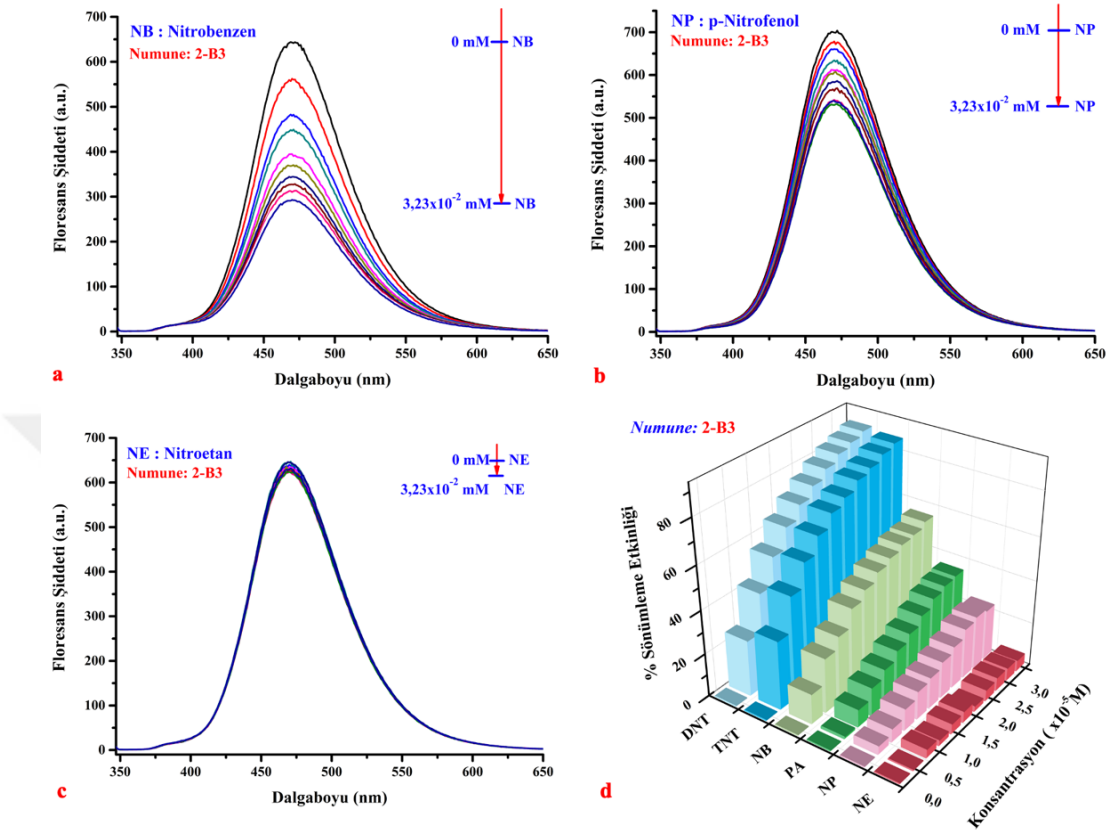
Gün ışığı altındaki fotoğraflarda beklenildiği gibi kolorimetrik bir değişim söz konusu değildir. Bu durum kapana kısılmış çubuk tipi morfolojide artan düğüm sayısı nedeniyle gözlemlenen sterik engelin deteksiyon kabiliyetini belirgin bir şekilde azalttığını gözler önüne sermiştir.

4.3.2.5 Farklı nitro bileşiklerle olan floresans etkileşimleri

Farklı morfolojilere sahip amfifilik blok kopolimerlerin (2-B2, 2-B3 ve 2-B4) TNT, DNT ve PA ile yapmış oldukları floresans etkileşimlerini inceleyip morfoloji kıyaslamasını yaptıktan sonrasında, seçicilik adına diğer nitro grubu içeren bileşiklerin sentezlenen kemosensörler üzerine etkilerinin nasıl olacağı yönünde titrasyon çalışmaları ile incelemelere devam edilmiştir.

Bu çalışmada irdelenen, aromatiklik ile alifatiklik ve fenolik ile benzil gruplarının floresans emisyon şiddeti üzerindeki etkinliğini nasıl değiştirdiğini gözlemlemektir. Bu sebeple seçilen farklı nitro bileşikler nitroetan, nitrobenzen ve nitrofenol olmuştur. Şekil 4.42'de 2-B3 kemosensörünün bu 3 nitro bileşiğin 1 mM'lık çözeltileri ile titrasyon sonuçlarının spektrumları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, nitroetan çözeltisinin floresans emisyon şiddetinde sönümleme etkisi neredeyse hiç yoktur. Bu durum nitro aromatik bileşiklerin nitro alifatik bileşiklere kıyasla kemosensörlerimizde seçimlilik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bir diğer yandan nitrofenol ve nitrobenzen bileşiklerinde belirli seviyeye kadar sönümleme etkinliği gözlenilmiştir. Bu iki nitro bileşiğin arasından nitrobenzen'in sönümleme etkinliğinin

nitrofenol'e kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu noktada nitrobenzen ile TNT ve DNT, nitrofenol ile de PA kıyaslaması yapılmıştır. Bu karşılaştırma Şekil 4.42-d'de, bar grafiği üzerinden gösterilmiştir.



Şekil 4.42 : Saf suda dispers 2-B3 kemosensörünün farklı nitro bileşiklerle titrasyonlarının floresans spektrumları (a: NB, b: NP ve c: NE) ve etkileşimlerinin % sönümleme etkinliğine karşı nitro bileşik konsantrasyon grafiği (d).

Sonuçlara bakılınca DNT ve TNT en yüksek sönümleme etkinliklerini göstermekte olup, arkasından NB'in TNT'yi takip ettiği görülmektedir. NB'nin PA'den daha iyi sonuç göstermesi yapısında –OH grubu içermemesi sebebiyle piren grupları arasına difüzlenebilirliğinin daha kolay olmasıyla açıklanabilir. PA ile nitrofenol incelendiğinde, sönümleme yüzdeleri birbirine yakınlık gösterse de PA'in yapısında üç nitro grubu bulunması onun sönümleme etkinliğini NP'e göre daha yüksek (%55 seviyesinde) kılmıştır.

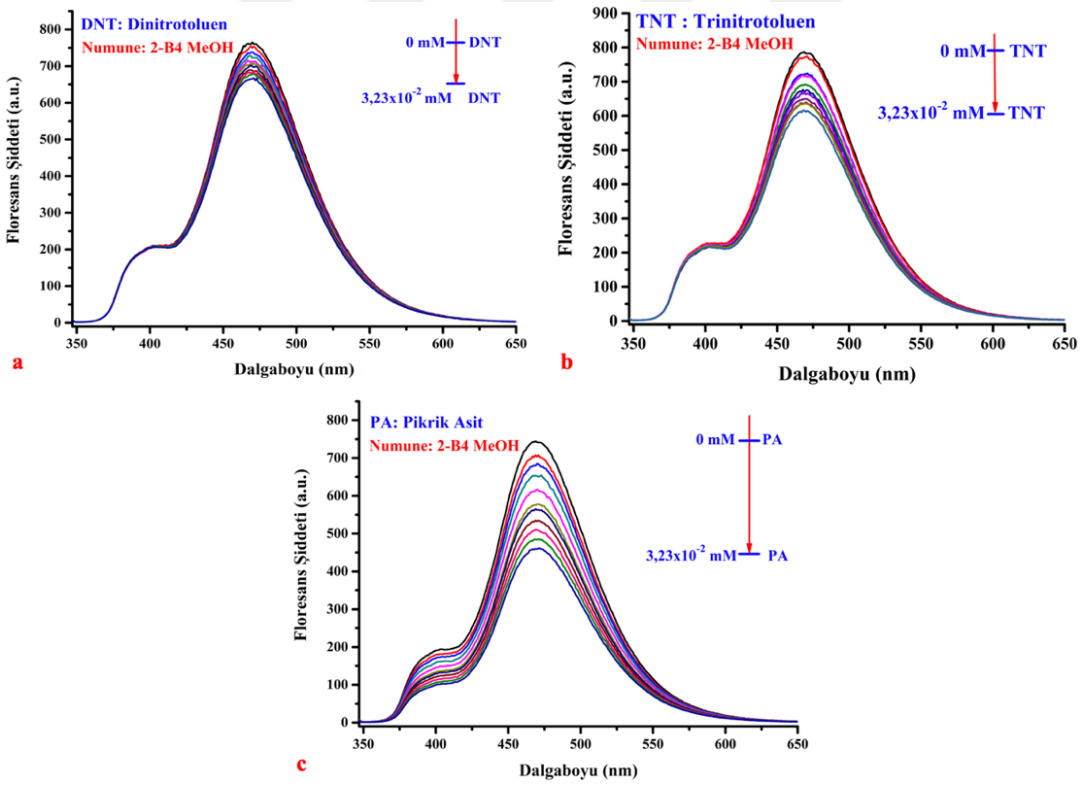
Sonuç olarak piren esaslı kemosensör 2-B3'ün, yapısında –OH grubu içeren nitroaromatik bileşiklere karşı deteksiyonunun orta seviyede kaldığı (%35-55), fakat DNT ve TNT'ye karşı %85'e varan deteksiyon etkinliği gösterdiği ispatlanmıştır. Tez

çalışmasının ikinci ana başlığı kapsamında sentezlenmiş olan kemosensörler, TNT ve DNT'ye karşı seçimli deteksiyon özelliği göstermektedir.

4.3.2.6 Farklı solventlerde kemosensörün floresans etkinlikleri

Çalışmanın bu aşamasında tercih edilen saf suyun yerine kullanılabilecek diğer çözücülerin deteksiyonu nasıl etkilediği irdelenmiştir.

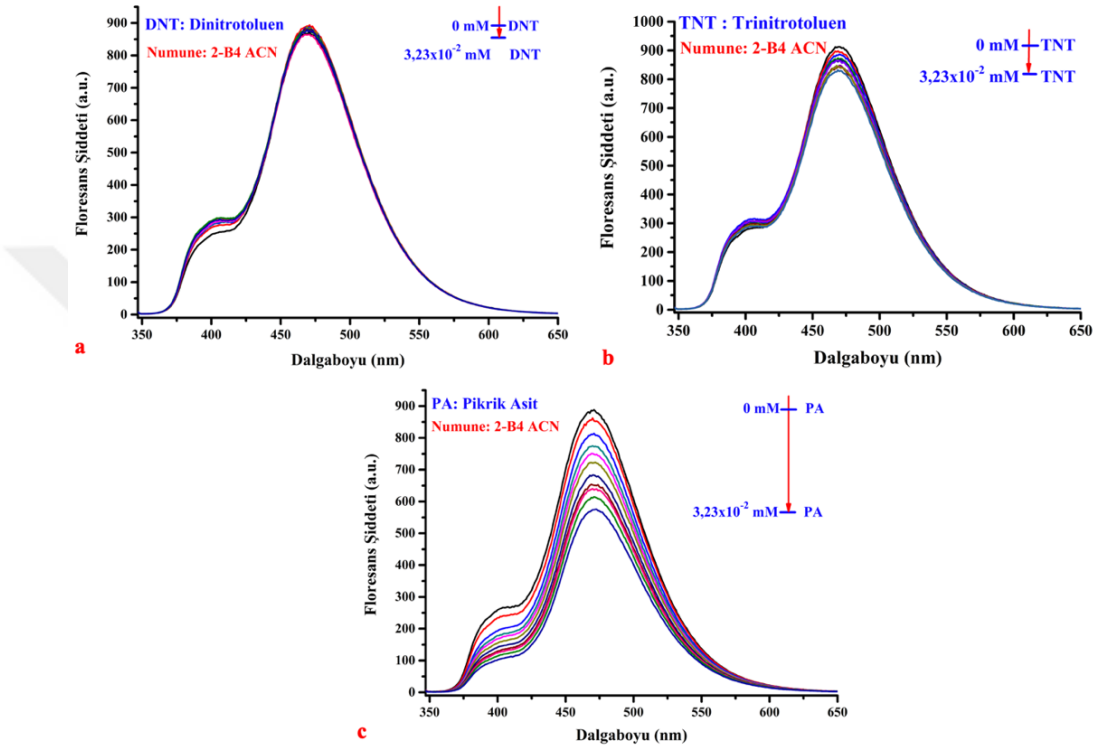
Ölçümlerde hassasiyeti yakalamak için sönümleme şiddetinin en yüksek olduğu çözücü ile çalışmak oldukça önemlidir. Bu amaçla farklı polaritelerde 4 ayrı çözücü kullanılarak 2-B4 kemosensör çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin (MeOH, ACN, THF) nitroaromatik bileşiklerle yaptığı floresans emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.43, 4.44 ve 4.45'te verilmiştir.Tüm spektrumlar incelendiğinde, PA çözeltisi ile etkileşim sonucu eksimer emisyon değeri üzerindeki sönümlemenin TNT ve DNT'ye göre daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.43 : Metanolde dispers 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları.

2-B4 kemosensörünün hazırlanmasında saf suyun aksine organik çözücüler tercih edildiği durumda DNT ve TNT'nin sönümleme etkinliği neredeyse yok denilecek seviyelere gerilemiştir. İstisnai olarak saf suyun polarite değerine yakınlığından dolayı

metanol içerisinde hazırlanmış 2-B4 kemosensörünün DNT ve TNT' ye karşı ACN ve THF'ye kıyasla az da olsa yanıt verdiği görülmektedir. Ancak bu seçimli bir sönümleme değildir. Bu durum da organik çözücülerde (MeOH, ACN ve THF) hazırlanan piren içerikli amfifilik diblok kopolimerin (2-B4) yalnızca PA'e karşı seçici olduğunu göstermektedir. Bu, elde edilen bir başka önemli sonuçtur ki tekli seçiciliğin (PA için) çözücü değişimi ile başarılabileceğinin kanıtıdır.

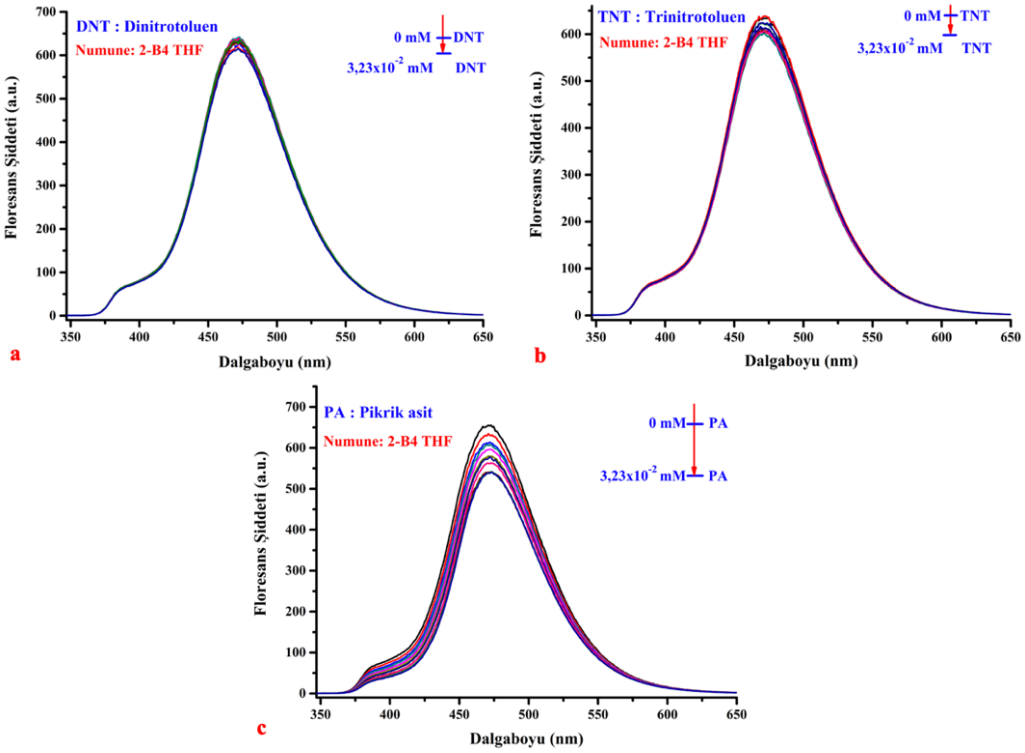


Şekil 4.44 : Asetonitrilde dispers 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları.

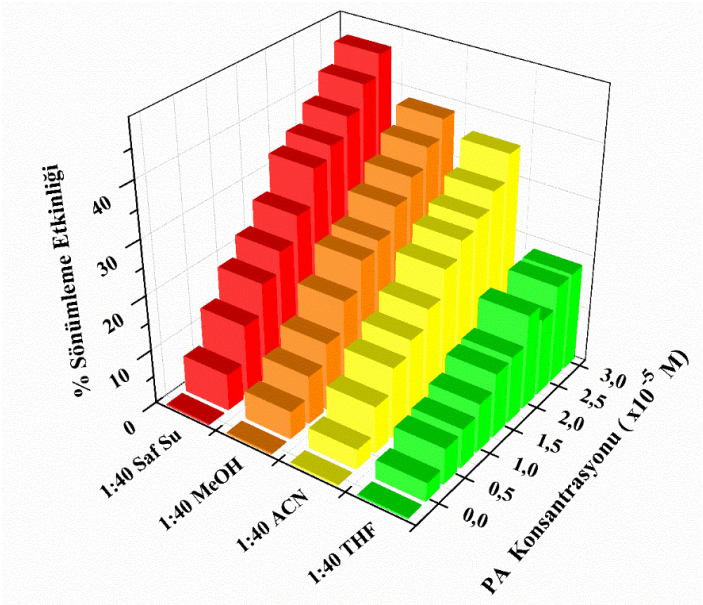
Dört ayrı çözücüde hazırlanan 2-B4 kemosensörünün yalnızca PA' e karşı sönümleme etkinlikleri karşılaştırıldığında çözücü polaritesinin artması ile (saf su>metanol>asetonitril) deteksiyon kabiliyetinin de doğru orantılı olarak değişim gösterdiği Şekil 4.46'da ortaya konmuştur. Çünkü pikrik asidin solventteki taşınımı polarlık arttıkça artmakta olup, amfifilik blok kopolimerin çekirdeğine difüzlenebilirliği kolaylaşmaktadır.

THF ise blok kopolimerin her iki segmentini de çözdüğü için morfolojinin bozunmasına yol açmaktadır ve bu sebeple polarite ile söndürme etkisi sıralamasına konulmamıştır. THF içerisinde piren içerikli çekirdeklerin bozunup pirenlerin rastgele (random) dağılım göstermesi floresans eksimer emisyonunun sönümlenme gücünü azaltıcı özellik göstermektedir. Bu sebeple en düşük sönümleme etkinlikleri THF

ortamında gözlemlenmiştir. THF'te hazırlanan 2-B4 kemosensörünün verdiği sonuçlar, sentezlenen piren içerikli amfifilik blok kopolimerlerin saf su içerisinde sahip olduğu morfolojilerinin, (bir başka deyişle PISA yaklaşımının) floresans deteksiyon seçimliliği açısından önemini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.45 : Tetrahidrofuranda dispers 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA çözeltileri (c) ile titrasyonlarının floresans spektrumları.



Şekil 4.46 : Saf su, MeOH, ACN ve THF içerisinde hazırlanan 2-B4 kemosensörünün artan PA konsantrasyonuna karşı % sönümleme etkinlikleri grafiği.

4.4 Bölüm-3: POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) Amfifilik Diblok Kopolimerleri

Tezin üçüncü bölümünde, piren fonksiyonlu stiren esaslı monomer üzerinden PISA-RAFT metoduyla seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimerler (POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) sentezlenmiştir. Yine Armes ve grubunun yaklaşımına uygun şekilde sisteme belirlenen miktarda konulan monomer ile 24 saatlik reaksiyonda maksimum dönüşüm hedeflenmiştir. Tezin ikinci bölümünden farklı olarak sistemlere eklenen seyreltici komonomer EHA olmuştur. Bu monomerin tercih edilmesinin genel sebebi polimerinin polistirene (TgPS=100 ºC) kıyasla daha düşük Tg değeri göstermesidir (TgPEHA= -10 ºC). Tez çalışmasının ikinci ana başlığında sentezlenen amfifilik diblok kopolimerin (POEGMA-*b*-PPySt) hidrofobik segmentini oluşturan poli(4-(1-pirenil)-stiren)'in yapısı polistirene benzerlik gösterdiği için rijidite ve Tg kıyaslamasında PS'e ait değerler üzerinden kıyaslamaya gidilmiştir. Bu anlamda rijit hidrofobik segmentin esneklik kazanabilmesi için π-π etkileşimine katılmayacak, alifatik yapılı, polimeri düşük Tg değeri veren monomer tercih edilmiştir. Tüm bu bakış açısında, tezin ikinci bölümünde elde edilen deteksiyon üstünlüklerine ek olarak üçüncü bölümde sisteme eklenen seyreltici komonomer etkisinde yapının esneklik kazanarak ideal morfolojide daha yüksek deteksiyon etkinlik becerisi göstermesi öngörülmektedir. Seyrelme ile yüksek deteksiyon hassasiyetine de sahip olacağı düşünülen tez çalışmasının üçüncü bölümünden elde edilen kemosensörlerin karakterizasyon incelemeleri ve floresans etkinlikleri alt başlıklar halinde sırasıyla açıklanmıştır.

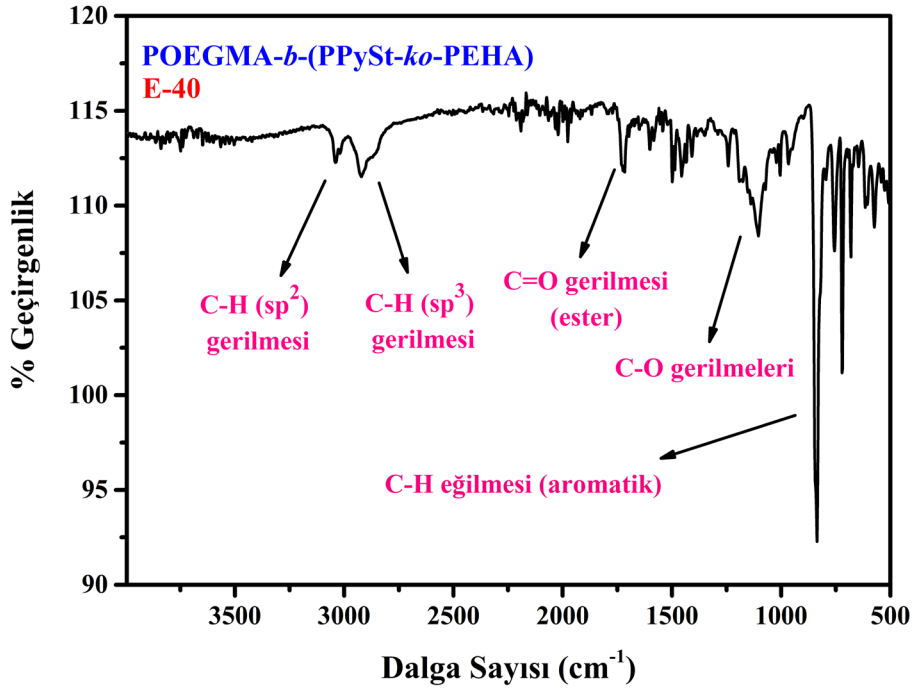
4.4.1 POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimer karakterizasyonu

Etil hekzil metakrilat komonomeri içerikli POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA), E serisi, amfifilik diblok kopolimerlerinin yapı ve morfoloji analizleri için FT-IR, proton NMR, DLS, GPC ve TEM analizlerine başvurulmuştur. Saptanan sonuçlar alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

4.4.1.1 FT-IR analizi

POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) asimetrik blok kopolimerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.47'de sunulmuştur. Buna göre, POEGMA ve PEHA'nın ester grubuna ait –C-O-C gerilme titreşim pikinin 1140-1060 cm^{-1} bölgesinde, -C=O gerilme titreşiminin

ise 1700 cm^{-1} bölgesinde çıktığı gözlemlenmektedir. Baskın olarak PEHA'nın etil ve hekzil saçaklarına ait C-H (sp^3) gerilmesi 2900 cm^{-1} bölgesinde ortsaya çıkmıştır.



Şekil 4.47 : E-40 kodlu örneğin FT-IR spektrumu.

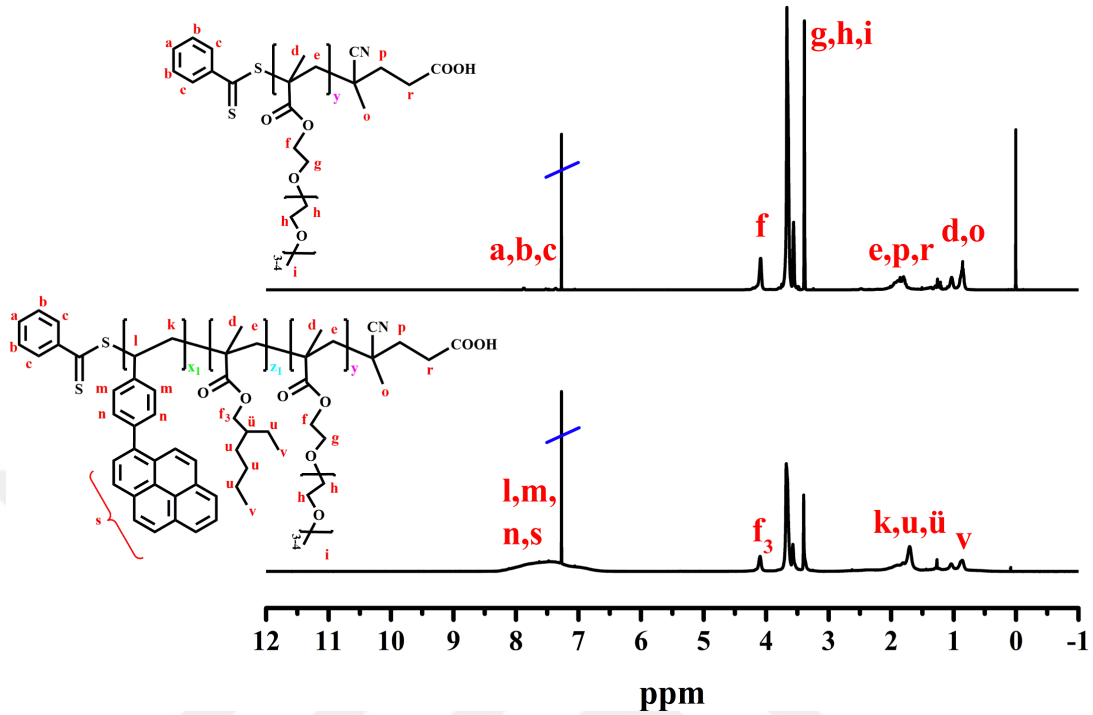
PPySt 'nin yoğun aromatik gruplarına ait spesifik pikler ise sırasıyla 3040 cm^{-1}'de (aromatik sp^2 hibritleşmesine sahip karbon atomu ve ona bağlı olan hidrojenin (C-H) yaptığı gerilme titreşimi) ve 836 cm^{-1} bölgesinde (aromatik C-H eğilme piki olarak) çıkmıştır.

4.4.1.2 ^{1}H-NMR analizi

Şekil 4.48'de makro-CTA ve seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

POEGMA makro zincir transfer ajanı polimerine ait proton NMR spektrumuna göre, 7,26 ppm'deki pik kloroform çözücüsünden gelen piktir. Polimerin ana zinciri ve uç grubunda yer alan d ve o, -CH_3 grubu protonları, 0,9 – 1,1 ppm'de belirirken, ana zincir üzerindeki e, p ve r ile gösterilen -CH_2 protonları 1,8-2,2 ppm aralığında yayvan olarak görülmektedir. g, h ve i ile gösterilen oligo etilen glikolün karbonuna bağlı protonlar 3,16- 3,95 ppm aralığında çıkmıştır. f ile gösterilen ester grubuna bağlı metilen protonları (2 H) 4,09 ppm'de belirmiştir. Benzen halkasına ait a, b ve c protonları ise 7- 8 ppm aralığındadır. RAFT ajanına bağlı ditiyobenzoat grubunun aromatik

protonlarına ait pikin açık şekilde görülmesi de Makro-CTA'nın aktif uçlu olduğunu ve blok kopolimerde kullanılabileceğinin kanıtıdır.



Şekil 4.48 : POEGMA makro-CTA'sı ile E serisi amfifilik blok kopolimerinin ayrıntılı NMR spektrumları.

POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik diblok kopolimerine ait proton NMR spektrumunda ise, PySt tekrarlanan ünitesine ait stiren (m, n) ve piren (s) protonları 6,5 – 8,4 ppm arasında çıkmıştır. Bu bölgede ayrıca ana zincirde yer alan l ile belirtilen stirene bağlı -CH grubu protonu da yer almaktadır. Polietil hekzil metakrilat yapısındaki -CH_2 (u) ve -CH (ü) protonları 1,5- 1,8 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Etil ve hekzil gruplarının uçlarındaki -CH_3 protonları (v) ise 0,9 ppm'de görülmektedir.Yapıda f_3 ile betimlenen -OCH_2 ester grubu protonları ise 4,0- 4,3 ppm aralığında yer almaktadır.

POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) asimetrik blok kopolimerleri için tekrarlanan ünite sayılarının hesaplanmasında POEGMA-*b*-PPySt diblok kopolimerinde uygulanan yöntem geçerliliğini korumuştur. Ancak bu çalışmada kullanılan seyreltici komonomer yapılarının pikleri POEGMA yapısı ile örtüşme gösterdiği için hesaplamalarda ek incelemeler de söz konusu olmuştur. Aşağıda hesaplamalara ilişkin detaylar adım adım açıklanmıştır.

POEGMA (makro-CTA) için yapılan tekrarlanan ünite hesabı Şekil 4.48'de gösterilen f protonlarının (birim ünite 2 H içerir) integralinin a, b, c protonlarının (5 H) integrallerine oranı hesaplanarak bulunmuştur.

Tezin ikinci bölümünde, PySt ünite sayılarına ulaşmak için f protonları oranlayıcı olarak tercih edilmişti. Ancak burada spektruma bakıldığında PEHA yapısının f3, olarak adlandırılan protonları f ile aynı integral alanını paylaşmaktadır. Bu durum, i protonlarının integral alanı üzerinden oranlamanın ilerletilmesi ile çözüme kavuşturulmuştur. POEGMA'nın i ile ifade edilen proton (-OCH_3, 3H) sinyali spektrumda 3,45-3,29 ppm aralığında singlet olarak belirmektedir. Buna göre amfifilik blok kopolimerler içerisindeki PySt ve EHA (E serisi) tekrarlanan ünite sayılarına ulaşabilmek için, bu pik integral oranlayıcı pik olarak tercih edilmiştir ve i protonlarının integral alanına 51 (17 tekrarlanan ünite sayısı x 3H) denilmiştir.

E serisi için 4,01-4,27 ppm aralığının integrali f ve f3 protonları toplamına eşit olduğu için bulunan integral alandan f protonlarının integrali, 34, çıkartılarak f3'e ait integral alanları bulunmuştur. Birim ünitede f3 protonu 2 hidrojene karşılık geldiği için hesaplanan değerin ikiye bölünmesi ile PEHA için tekrarlanan ünite sayıları hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12 : E-40, E-100 ve E-200-2 kodlu amfifilik diblok kopolimerleri için reaksiyon mol oranları, proton NMR analizi üzerinden hesaplanan tekrarlanan ünite sayıları ve NMR molekül ağırlıkları.

Örnek No	POEGMA: PySt:EHA (n/n/n)	P(OEGMA)y-b-(P(PySt)x-ko-P(EHA)z) (y:x:z)	M_{NMR} (g/mol)
E-40	1:32:8	17:26:3	13799
E-100	1:80:20	17:64:7	26144
E-200-2	1:160:40	17:79:8	30902

Son olarak tezin ikinci bölümündekine benzer olarak 6,5 – 8,4 ppm bölgesinin toplam integralinden dötoro kloroform'un proton pikinin (7,26 ppm) integrali çıkartılmıştır. Saptanan integral değeri de bölgenin l,m, n ve s protonlarını (14 H, PySt ünitesine ait protonlar) ifade etmesi sebebiyle 14'e bölünmüştür. Nihai sonuç PPySt segmentinin

tekrarlanan ünite sayısını ifade etmektedir. Hesaplanan bulgular, çözücü pikinin stirenik bölgeye gömülü olması sebebiyle ortalama değerlerdir.

Elde edilen spektrumların analizi sonucu spesifik pikler üzerinden E-40, E-100 ve E-200-2 amfifilik diblok kopolimerleri için sırasıyla tekrarlanan ünite sayıları ve NMR molekül ağırlığı hesaplanmasına gidilmiştir. Saptanan sonuçlar Çizelge 4.12'de sunulmuştur. E-40, E-100 ve E-200-2 amfifilik diblok kopolimerlerinin integre edilmiş ^{1}H-NMR spektrumları Şekil A.14'te ayrıca gösterilmektedir.Tezin ikinci bölümünde sentezlenen 2. Seri blok kopolimerleri ile polimerleşme verimliliğine ilişkin yaklaşık bir kıyaslama yapılmıştır ve ilgili veriler Çizelge 4.13'te sunulmuştur. Buna göre, reaksiyona konulan molce PySt oranlarının uyum ya da yakınlığına göre irdeleme yapılmıştır.

Çizelge 4.13 : E serisi amfifilik blok kopolimerlerin ve tezin ikinci bölümünde elde edilen ilgili polimerlerin tekrarlanan ünite sayılarının karşılaştırılması.

Tez İkinci Bölüm 2. Seri		Tez Üçüncü Bölüm E Serisi	
Örnek No	P(OEGMA)y-b-P(PySt)x (y:x)	Örnek No	P(OEGMA)y-b-(P(PySt)x-ko-P(EHA)z) (y:x:z)
2-B3 (1:30)	17:26	E-40	17:26:3
2-B5 (1:50), 2-B6 (1:100)	17:36, 17:50	E-100	17:64:7
2-B7 (1:150)	17:75	E-200-2	17:79:8

E-40 için PySt oranı seyreltici komonomer nedeniyle hidrofilik segmente karşı konan monomer oranı molce 1:40 olarak ayarlanmış olsa bile, 32 olmuştur. Bu sebeple 2-B3 örneği ile E-40 kıyaslanmıştır. Sonuçlar her iki örnek için de sabit çıkmıştır. E-40 örneğinde PySt takılma yüzdesi 81,25 hesaplanmıştır ve bu POEGMA segmentinin hidrofobik ünite taşıma kapasitesinin uygun seviyede olduğunu gösterir niteliktedir.

E-100 için PySt mol oranı POEGMA'ya karşı 80 olduğu için 1:50 ve 1:100 oranlarına sahip 2-B5 ve 2-B6 örnekleri ile kıyaslaması yapılmıştır. İkinci seriye ait bu iki örnek için saptanan PySt tekrarlanan ünite sayıları 36 ve 50 olmuştur. E-100'de ise %80 takılma yüzdesiyle PySt tekrarlanan ünite sayısı yaklaşık 64 olarak hesaplanmıştır.

Saptanan bu değerler üzerinden, π-π etkileşiminden kaynaklanan agglomerasyonun EHA kullanımı ile sağlanan seyrelmeye bağlı olarak 2-B5, 2-B6 kopolimerlerine kıyasla E-100 dibloğuna daha fazla PySt takılabilmesine olanak sağladığı sonucuna ulaşılabilir.

E-200-2 sentezinde sisteme konulan PySt molce 160 oranında olup, zincire takılan miktar yaklaşık yarı değerde kalarak 79 olarak hesaplanmıştır (%59 takılma yüzdesi). Tezin ikinci bölümünde sentezi yapılmış 2-B7 kodlu 1:150 oranlı en yakın orana sahip polimer olup 75 tekrarlanan ünite sayısına sahip olmuştur (%50 takılma yüzdesi). Takılma yüzdelerindeki bu yakınlık, POEGMA'nın taşıyabileceği hidrofobluk oranının en yüksek seviyeye ulaşması sonrasında reaksiyon veriminin düşmesi şeklinde açıklanabilir.

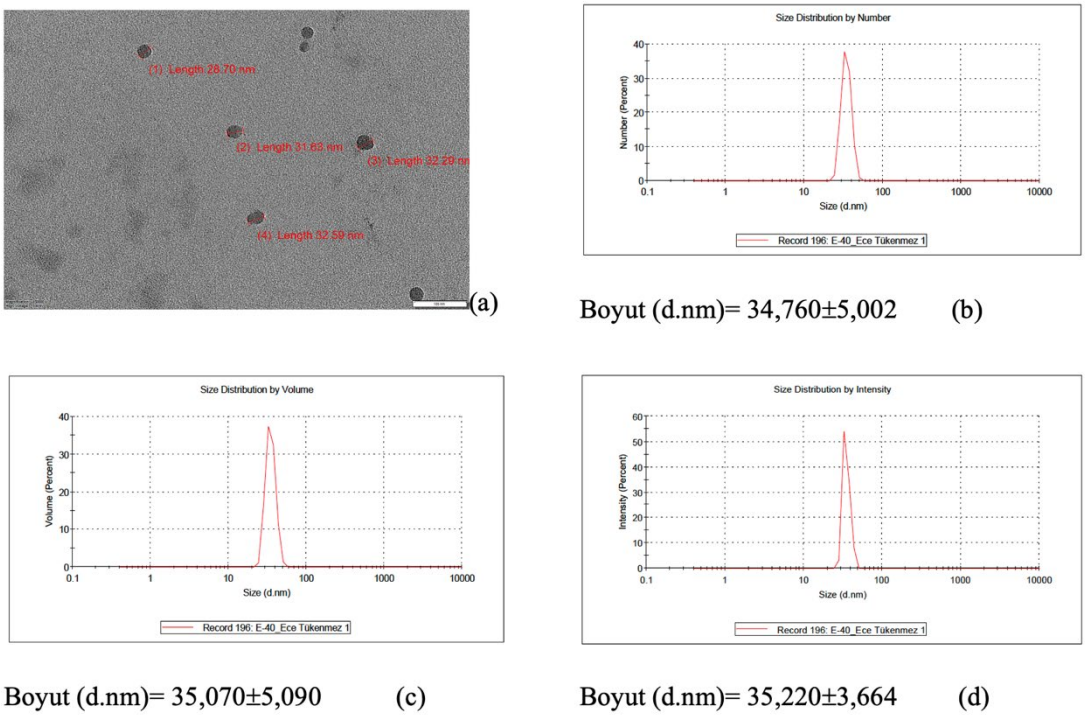
NMR sonuçlarında yapılan bu kıyaslamaya göre, E-40 asimetrik blok kopolimerinin sentezi beklenen reaksiyon ilerlemesini gösterirken, E-100 asimetrik blok kopolimeri için EHA monomeri polimerin büyümesine dair iyileştirici bir etki göstermiştir.

4.4.1.3 DLS analizi

E-40, E-100 ve E-200-2 amfifilik blok kopolimerlerinin boyut ve boyut dağılımları dinamik ışık saçılımı (DLS) ölçümü ile belirlenmiştir. DLS sonuçlarına göre zeta potansiyeli E-40 için -21.0 mV, E-100 için -18,2 mV ve E-200-2 için -16,3 mV olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler saf su sisteminde E serisi kemosensörlerin stabil-kararlı bir dispersiyon eğiliminde olduğunu göstermektedir. Bununla beraber E serisinin dispersiyonları birkaç saatlik süre zarfında çıplak gözle incelenmiştir. Bu sürede dispersiyonlarda herhangi bir çökme ya da çökme eğilimine ilişkin bir oluşuma rastlanılmamıştır. Yine de tüm ihtimaller göz önünde bulundurulmuştur ve floresans sönümleme çalışmaları daimî karıştırma sisteminde gerçekleştirilmiştir.

DLS analizine göre E-40 kemosensörünün Z-ortalama boyutu 1169 d.nm olarak ve polidispersite indeksi (PDI) 0,975 olarak elde edilmiştir. Bunların yanı sıra DLS sonuçlarından E-40 kemosensörünün sayı ortalamalı parçacık boyutu 34,760±5,002 d.nm, hacim ortalamalı parçacık boyutu 35,070±5,090 d.nm ve yoğunluk ortalamalı parçacık boyutu 35,220±3,664 d.nm olarak elde edilmiştir (Şekil 4.49 b-d). Saptanan bu sonuçlar, Şekil 4.49-a'da gösterilen boyut ölçümlü TEM görüntüsünde hesaplanan parçacık boyutu değerleri ile tutarlıdır.

E-100 kemosensörünün DLS ölçümlerinde Z-ortalama boyutu 2563 d.nm olarak ve polidispersite indeksi (PDI) 0,256 olarak bulunmuştur. Sayı ortalamalı parçacık boyutu 2620±723,8 d.nm, hacim ortalamalı parçacık boyutu 2793±781,9 d.nm ve yoğunluk ortalamalı parçacık boyutu 2676±683,7 d.nm şeklinde elde edilmiştir. Şekil A.15'de de gösterildiği gibi ortalama parçacık boyut grafiklerinde saptanan pikler geniş alanlıdır. Bu durum yapıdaki artan piren kontenti neticesinde doğru orantılı artış gösteren π-π etkileşiminden kaynaklı agglomerasyon ile açıklanabilir. Ayrıca artan PySt oranı ile floresans şiddetinde meydana gelen artış, ölçümler esasında sapmalara sebebiyet vermiş olabilir.



Şekil 4.49 : E-40 kemosensörünün 100 nm ölçekli TEM görüntüsü (a) ile sayıya (b), hacme (c) ve yoğunluğa (d) göre Dinamik Işık Saçılımı (DLS) boyut dağılım grafikleri.

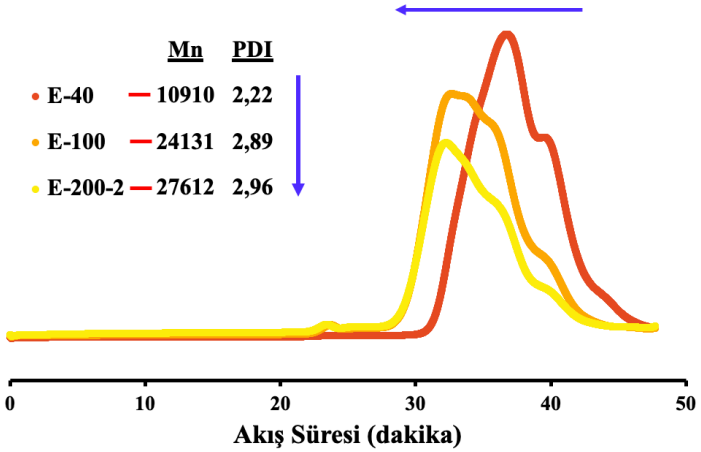
E-200-2 kemosensörünün DLS ölçümlerinde ise Z-ortalama boyut değeri 1984 d.nm olarak ve polidispersite indeksi (PDI) 0,962 olarak bulunmuştur. Şekil A.16'de de gösterildiği gibi ortalama parçacık boyut grafiklerinde saptanan pikler çift boyunlu ve geniş alanlıdır. E-100 polimerinde görülmeye başlanan bu durum E-200-2 polimeri için de beklenilen bir durumdur. Grafiklere göre sayı ortalamalı parçacık boyutu 478,4±67,84(%63) d.nm ile 797,2±110,3(%37) d.nm, hacim ortalamalı parçacık boyutu 483,9±67,11(%62,5) d.nm ile 794,1±111,8(%37,5) d.nm ve yoğunluk

ortalamalı parçacık boyutu 478,1±45,05(%66,7) d.nm ile 825,0±0,0(%33,3) d.nm şeklinde elde edilmiştir.

4.4.1.4 GPC analizi

POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik diblok kopolimerlerinin molekül ağırlıkları (NMR haricinde) ve polidispersite indeksleri geleneksel jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri üzerinden ortaya konulmuştur ve kromatogramlar Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Şekilde belirtilen her bir örneğin molekül ağırlığı g.mol^{-1} birimindedir.

Elde edilen kromatogramlarda saptanan molekül ağırlıkları, E-40 için 10910 g.mol^{-1}, E-100 için 24131 g.mol^{-1} ve E-200-2 için 27612 g.mol^{-1} olmuştur. Bu sonuçlara göre, E-40 örneğinden E-200-2 örneğine doğru molekül ağırlığında gözlenen artış, ikinci segmentteki PySt ünite sayısının artması ile doğrudan ilişkilendirilebilir.



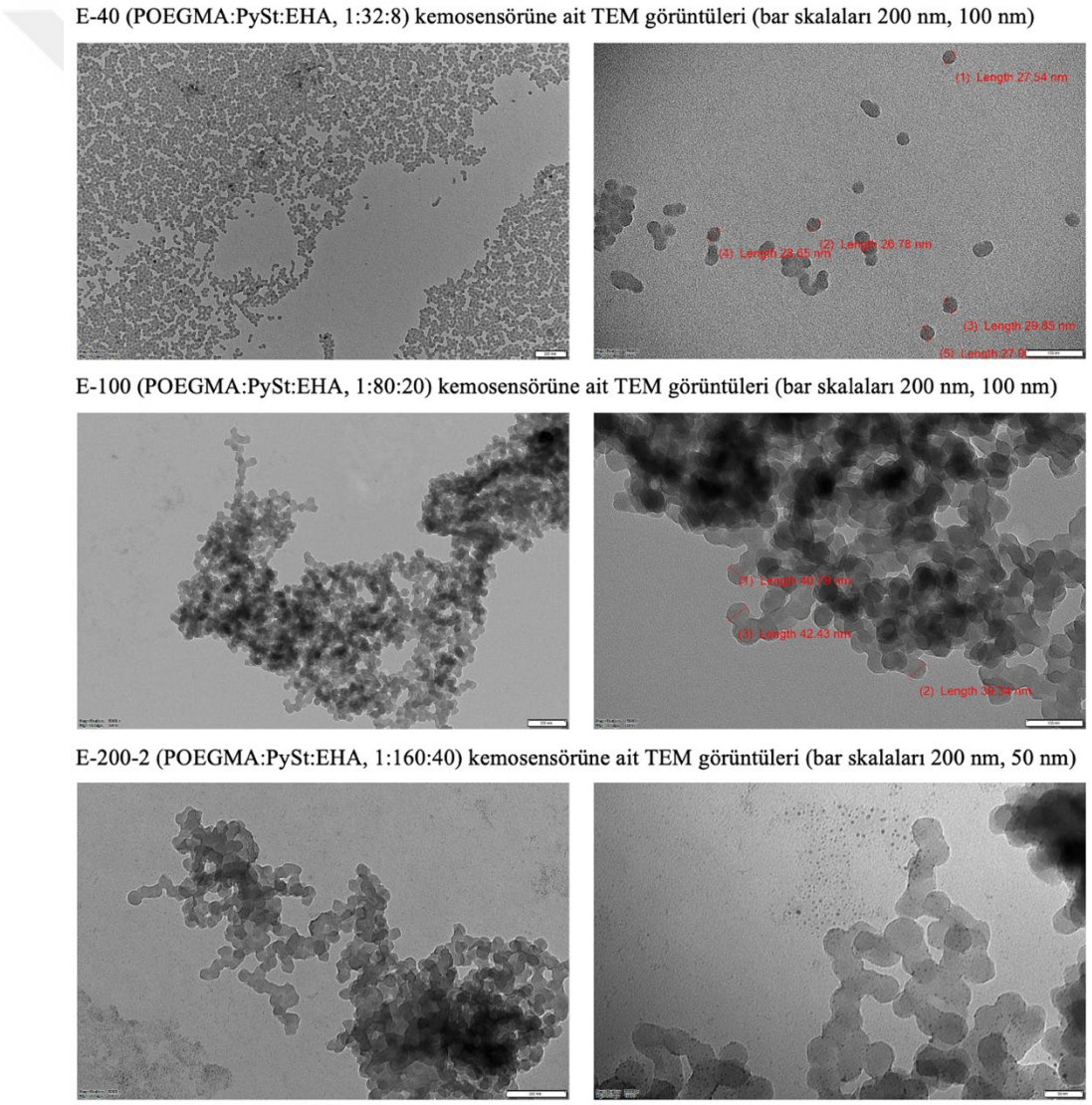
Şekil 4.50 : E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin GPC kromatogramları.

GPC sonuçlarında gözlemlenen yayvan (broad) pikler literatürde de görüldüğü gibi RAFT polimerleşmesinde karşılaşılan genel bir durum olup karbon karbon kenetlenmesinden kaynaklanmaktadır [165]. GPC sisteminin hareketli fazının tetrahidrofuran çözücüsü olması itibariyle, amfifilik karakterdeki polimerlerin segmentlerinde çözünürlük farkı oluşumu beklenilen bir durumdur. Bu durum kromatogramlarda piklerin düşük molekül ağırlığı bölgelerinde beliren omuzlar şeklinde etkisini göstermektedir. Ayrıca hem akrilat ve hem de stirenik yapıyı içeriğinde bulunduran amfifilik blok kopolimerlerinin GPC analizi ile molekül ağırlıkları doğrusal polistiren (PS) standartlarına göre hesaplandığı için bulunan değerler NMR molekül ağırlığı değerlerine göre sapmalar göstermiştir[182].

Polidispersite indeks (PDI) değerlerinde gözlemlenen artış ise, hidrofilik segmentin taşıma kapasitesinde gözlenen doygunluk sebebiyle yapıya takılabilen PySt ünite sayılarının (DPn) azalma göstermesi üzerinden açıklanabilir.

4.4.1.5 TEM analizi

Seyreltici komonomer içerikli asimetrik diblok kopolimerlerin, POEGMA hidrofilik segmentine eklenen PySt ve EHA monomerlerinin polimerleşerek oluşturduğu 2. segmentin uzamasına bağlı olarak oluşan, morfolojileri TEM analizi üzerinden saptanmıştır. E-40, E-100 ve E-200-2 asimetrik blok kopolimerlerine ilişkin görüntüler Şekil 4.51'de sırasıyla sunulmuştur.



Şekil 4.51 : E-40, E-100 ve E-200-2 kodlu örneklerin TEM görüntüleri.

Bunlara göre, tez çalışmasının ikinci ana başlığını oluşturan ana yapı POEGMA-*b*-PPySt kemosensöründekinden farklı olarak PySt monomer oranı sistemde arttırılsa da seyreltici komonomer varlığı nedeniyle yapı misel morfolojisini korumuştur. Hidrofobik segmentin büyümesi gerçekleşse de seyreltici komonomer EHA yapıya esneklik kazandırdığı için yapıyı tekrar organize olmaktan uzak tutmuştur. Hidrofilik segmente karşı artan hidrofobik segmentte gözlenen bu durum kapana kısılmış misel morfolojisinin E-100 ve özellikle E-200-2 için hakim olduğunu göstermektedir.

E-40 polimerinin TEM görüntüleri 200 nm ve 100 nm bar skalasında olup, asimetrik kopolimerin ideal misel formunu sergilediğini ortaya koymaktadır. POEGMA-*b*-PPySt polimerinin 2-B3 olarak adlandırılan örneğinde misel ve solucan-tipi (worm-like) morfolojiler karışım halinde elde edilmişti. Benzer piren kontentine sahip seyreltilmiş 2. segmente sahip E-40 örneğinde yalnızca misel morfolojisinin gözlemlenmesi ile homojen sistem koşulunun yakalandığı söylenebilir. TEM görüntülerinde E-40 polimerinin parçacık boyutu 27 – 30 nm (R) olarak ölçülmüştür. DLS analizi başlığında da belirtildiği gibi hesaplanan bu değerler DLS ölçümleri ile uyumludur. E-100 asimetrik blok kopolimerinin TEM görüntüleri 200 nm ve 100 nm bar skalasında olup, sık istiflenilmiş misel morfolojisini ortaya koymaktadır. Görüntülerden ölçülebilen parçacık boyutu 39- 42 nm (R) aralığındadır. Misel morfolojisi artan PySt ünite sayısı ile büyüme eğilimi göstermiştir.

E-200-2 amfifilik blok kopolimerinin TEM görüntüleri 200 nm ve 50 nm bar skalasında olup, E-100 polimerindekine benzer şekilde sık istiflenilmiş misel morfolojisini göstermektedir. E-100'ün yapısından farklı olarak parçacık boyutlarının farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu durum DLS analizleri neticesinde de ortaya konmuştur. Parçacık boyut dağılımının homojen olmaması deteksiyon etkinlikleri için olumsuz etki gösterecek niteliktedir. Bu değerlendirmeler ışığında saf suda dispers E-40, E-100 ve E-200-2 amfifilik blok kopolimerleri için floresans etkinlikleri incelenmiş olsa da, homojen misel morfolojisine sahip E-40 kopolimeri için detaylı incelemelere devam edilmiştir.

TEM görüntüleri neticesinde E serisinin yalnızca misel morfolojisinin elde edilmesi, hidrofilik segmentte kısa sürede sağlanan doygunluk sonrası polimerizasyonun difüzyon kontrollü ilerleme göstermesi ile açıklanabilir. Ve bu durum GPC analizlerinde bulunan PDI değerlerinin yüksekliğine de açıklık getirmektedir.

4.4.2 POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimerlerinin floresans etkinlikleri

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde elde edilen POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA), E serisi, amfifilik blok kopolimerlerinin floresans etkinlikleri ve deteksiyon kabiliyetleri bu başlık altında detaylı olarak incelenmiştir. Buna göre floresans kemosensör olarak kurgulanan seyreltici komonomer içerikli asimetrik blok kopolimerlerin (E serisi) floresans sönümlemelerinin incelenmesi ile

-Sensör uygulamaları için serideki en ideal misel morfolojisinin belirlenmesi,

-Nitroaromatik bileşiklerin deteksiyonunda seçimliliğin ve hassasiyetin ortaya konması ve beraberinde en ideal çözücü koşulunun irdelenmesi hedeflenmiştir.

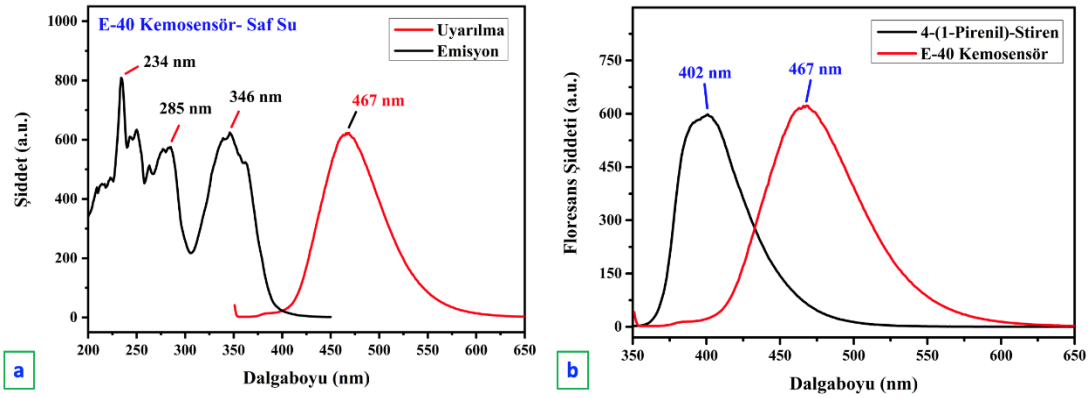
Floresans etkinliklerine ilişkin incelemeler; optimizasyon çalışmalarını, farklı piren kontentine sahip E serisi kemosensörlerinin NAB etkileşim çalışmalarını, ilgili kemosensörün farklı nitro bileşiklerle etkileşimleri, farklı solvent koşullarında ilgili kemosensörün floresans etkinlikleri ve kemosensörlerin UV ile gün ışığı altındaki kalitatif analizlerini kapsamaktadır. Tüm bu incelemeler aşağıda alt başlıklar halinde detaylandırılarak açıklanmıştır.

4.4.2.1 Optimizasyon çalışmaları

Floresans etkinliklerinin incelemelerine başlamadan önce ilk olarak çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılarak ölçüm koşulları belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları kapsamında; i. uygun cihaz çalışma değerleri (slit aralığı, cihaz voltajı) saptanması, ii. kemosensörün absorpsiyon-emisyon spektrumlarının eldesi ile monomer ve polimerik sensörün emisyon dalgaboylarının kıyaslanması, iii. DNT, TNT ve PA için ideal yanıt sürelerinin belirlenmesi ve iv. son olarak ideal çalışmanın sıcaklığının belirlenmesi yer almaktadır. Aşağıda bu çalışmalar detaylı olarak anlatılmıştır.

Öncelikle belirtmek gerekir ki cihazın voltajı ölçümlerde 600 V olarak ve uyarılma ile emisyon slit aralıkları da 5 nm olarak ayarlanmıştır. Cihazın ölçüm aralığı içerisinde floresans şiddeti yakalayabilmek için kemosensörlerin floresans küvetlerdeki konsantrasyon değeri 10µg /mL saf su olacak şekilde ayarlanmıştır. Bunun için kemosensörlerin 3mg / 30 mL saf su ile hazırlanan stok çözeltilerinden 0,3'er mL floresans küvetlere konulup üzerlerine 2,7 mL saf su ilave edilmiştir.

Bu genel değerler sonrasında, ilk olarak E-40 kemosensörünün uyarılma ve emisyon spektrumları ardından 4-(1-pirenil)-stiren monomeri ve E-40 kemosensörünün emisyon spektrumları çakıştırılarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.52 : Saf suda dispers E-40 kemosensörünün çakışık absorpsiyon ($\lambda_{max\ emisyon}$=467 nm) ve emisyon ($\lambda_{max\ uyarılma}$= 346 nm) grafikleri (a) ve 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin ve saf suda dispers E-40 kemosensörünün emisyon grafikleri (b).

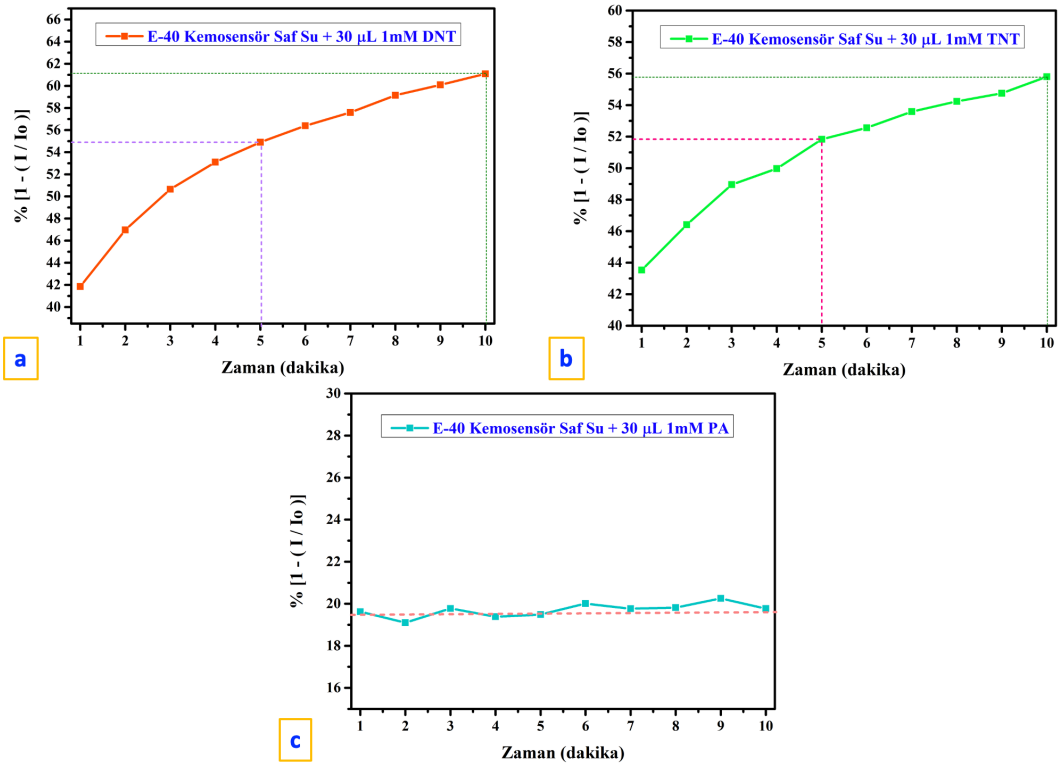
Bunlara göre sırasıyla Şekil 4.52-a'da gösterilen spektrumlardan, E-40 kemosensörünün maksimum absorbsiyon gösterdiği bantlar 234, 285(E bantları) ve 346 nm (B bandı) olarak saptanmıştır.Bu kemosensör 346 nm ile uyarılma sonucunda 467 nm'de ise yayvan emisyon bandı oluşturmuştur. Bu sonuçlara göre E serisi kemosensörlerinin floresans etkinliklerinde maksimum uyarılma dalgaboyu 346 nm, maksimum emisyon dalgaboyu 467 nm (467,88 nm) olarak uygulanmıştır. Şekil 4.52-b'de gösterilen spektrumlar ise; maksimum absorbans değerinde ($\lambda_{max,\ uyarılma}$= 342 nm) uyarılan monomerin $\lambda_{max,\ emisyon}$ değerinin 402 nm, E-40 kemosensörünün ise ($\lambda_{max,\ uyarılma}$= 346 nm'de) $\lambda_{max,\ emisyon}$ değerinin 467 nm olarak bulunduğunu ifade etmektedir. 402 nm'den 467 nm'ye gerçekleşen bu batokromatik kayma (kırmızıya kayma), polimerleşme neticesinde yapının hidrofobik segmentinde dizilim gösteren piren ünitelerinin kuvvetli π-π etkileşimi neticesinde polimerik emisyon gösterdiğini doğrulamaktadır.

Takiben yapılan optimizasyon çalışmasında ise DNT, TNT ve PA için ayrı ayrı ideal etkileşim süreleri belirlenmiştir.

İdeal etkileşim süresi

Saf suda dispers E-40 örneğinin her bir nitroaromatik bileşiğe karşı ideal etkileşim süresi saptamasında, 3 mL seyreltik E-40 çözeltisinden floresans küvete konulmuştur

ve etkileşim öncesi yalın halinin floresans ölçümü yapıldıktan sonra küvet üzerine 30 µL 1 mM DNT stok çözeltisinden ilave edilerek 1'er dakika arayla 10 dk'ya kadar ölçüm alınmıştır. Aynı prosedür 30 µL 1 mM TNT ve 1 mM PA stok çözeltiler ile tekrarlanmıştır. 10 dakika sonuna kadar alınan ölçümlerde floresans emisyon şiddetindeki azalma ölçülmüştür. Ardından emisyon şiddetindeki zamana bağlı azalmalar, yüzde sönümleme etkinliği (% [1-(I/I$_0$)] , % Q.E.) değerine dönüştürülerek grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.53).



Şekil 4.53 : E-40 kemosensörünün saf su dispersiyonuna 30'ar µL 1 mM DNT (a), 1 mM TNT (b) ve 1 mM PA (c) çözeltilerinden eklenerek elde edilen zamana bağlı floresans sönümleme etkinliği grafikleri.

DNT, TNT ve PA ile yapılan deneylerde hesaplanan veriler Çizelge 4.14'te sunulmuştur. Öncelikli olarak DNT için bulunan % sönümleme etkinliklerinin ortalama değeri standart sapması ile hesaplandığında %Q.E.ortalama=54,2 ±6,2 bulunmuştur. Bu değere en yakınlık gösteren 5. dakikadaki 54,9 değeri grafikte dönüm noktası olarak değerlendirilmiştir. Bu değer sonrası gözlenen artış daha düşük bir eğimle devamlılık göstermektedir (Şekil 4.53-a). Bu sebeple DNT için ideal etkinlik süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde TNT için de ilgili hesaplamalar sırasıyla yapılmıştır ve % sönümleme etkinliklerinin ortalama değeri standart sapması ile %Q.E.ortalama=51,2 ±3,9 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.14 : E-40 kemosensörünün saf su dispersiyonuna 30'ar µL 1 mM DNT, 1 mM TNT ve 1 mM PA eklemesi sonrası her 1 dakikalık zaman diliminde saptanan floresans spektrumları üzerinden hesaplanmış yüzdece sönümleme etkinlik değerleri.

	t (dk)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% $(I_0-I)/I_0$	DNT	41,9	47,0	50,7	53,1	54,9	56,4	57,6	59,2	60,1	61,1
	TNT	43,5	46,4	49,0	50,0	51,8	52,6	53,6	54,2	54,8	55,8
	PA	19,6	19,1	19,8	19,4	19,4	20,0	19,8	19,8	20,3	19,8

Bu değere en yakın sonuç yine 5. dakikadaki floresans sönümleme etkinliği (51,8) olmuştur. Şekil 4.53-b'de görüldüğü üzere 5. dakikadan sonraki saptanan verilerin eğiminde azalma gözlemlenmektedir. Bu sebeple TNT için de ideal etkileşim süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir.Şekil 4.53-c'de de görüldüğü gibi, pikrik asit için sönümleme çok hızlı gerçekleşmektedir. 1 dakika içinde maksimum sönümlemeye ulaşılmaktadır ve 1. dakika sonrasında sabit % sönümleme etkinlik değeri ile grafik ilerleme göstermektedir.

Çizelge 4.14'te sunulan pikrik asit için hesaplanan % sönümleme etkinliklerinin ortalama değeri standart sapması ile %Q.E.ortalama=19,7 ±0,3 olarak bulunmuştur. Bu değer ile de pikrik asit için 1 dakikalık etkileşim süresinin ideal olduğu doğrulanmıştır.

İdeal sıcaklık

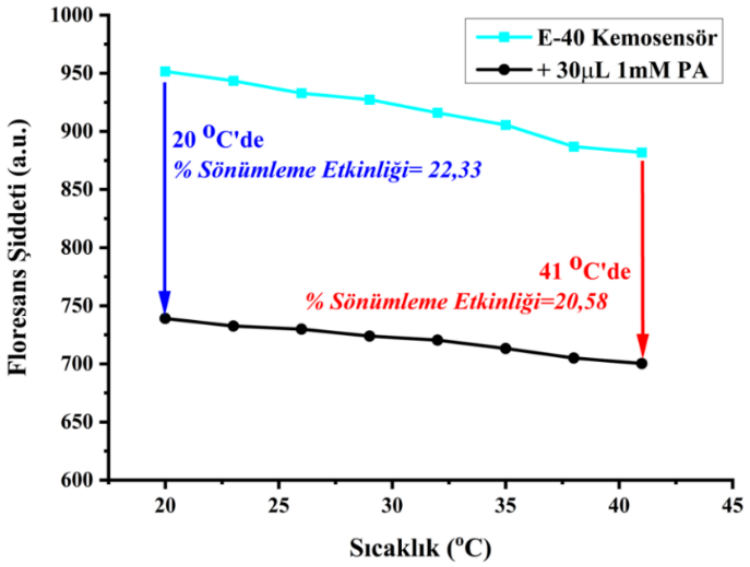
Son olarak floresans ölçümlerinde sağlanacak ideal sıcaklık değerinin bulunmasına ilişkin optimizasyon çalışması yapılmıştır. Uygun sıcaklığın saptanabilmesi için, hızlı ve stabil yanıt veren pikrik asit varlığında ve yalın halde bulunan kemosensörün farklı sıcaklıklardaki davranışları incelenmiştir.

Floresans spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerde daimi karıştırma düzeni sisteminde yalın E-40 dispersiyonunun 3'er santigrat derecelik aralıklarla 20 ºC'den 41 ºC'ye kadar floresans spektrumları kaydedilmiştir. Ardından E-40 kemosensörü 30 µL 1 mM PA ile etkileştirilip yalın hal için sağlanan sıcaklık ölçüm döngüsü tekrar edilmiştir. Maksimum emisyon dalgaboyu olan 467 nm'de ölçülen floresans şiddetleri üzerinden her sıcaklık için ayrı ayrı sönümleme etkinliği yüzde hesapları yapılmıştır.

Çizelge 4.15 : E-40 kemosensörünün farklı sıcaklıklarda 30 µL 1 mM PA ile etkileşimi sonucu sönümlenme yüzdesi.

T (°C)	20	23	26	29	32	35	38	42
% $(I_0-I)/I_0$	22,33	22,35	21,76	21,94	21,35	21,23	20,50	20,58

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15'te sunulmuş ve sıcaklığa karşı floresans şiddetini gösterecek şekilde grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.54). Bu sonuçlara göre, 20 ile 23 ^oC'lerde saptanan sönümleme etkinliklerinde yakınlık (% 22,33 ≅ % 22,35) olmuştur. 23 ^oC'den sonrasında sönümleme etkinliğinde belirgin azalma gözlemlenmiştir (% 22,35 → % 20,58). Burada, ortamın artan sıcaklığına karşın floresans şiddetinde gözlemlenen azalma, tezin birinci ve ikinci bölümlerinde vurgulandığı gibi ışımasız durulma ihtimalinin artması ile açıklanabilir[174,175]. Bu sebeple en yüksek sönümleme etkinliğinin saptandığı değerlerden biri olan 20 ^oC, maksimum ışıma ortamının oluşturulması amacıyla ideal çalışma sıcaklığı olarak tercih edilmiştir.



Şekil 4.54 : E-40 kemosensörü ve 30 µL 1 mM PA eklenmiş halinin floresans şiddetini sıcaklığa bağlı gösteren grafik.

4.4.2.2 Farklı piren kontentine sahip kemosensörlerin nitroaromatik patlayıcılarla etkileşim çalışmaları

Optimizasyon çalışmaları ile belirlenen ideal veriler ışığında E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörleri sırasıyla DNT, TNT ve PA stok çözeltileri ile ayrı ayrı titre edilmiş ve floresans emisyon şiddetlerindeki değişimler spektrum olarak kaydedilmiştir. Elde

edilen spektrumların maksimum emisyon dalgaboyundaki emisyon şiddetlerinde gözlenen değişimlere göre de çeşitli hesaplamalara geçiş yapılmıştır. Bu çalışma basitçe, kemosensörlerin 3mg / 30 mL saf su ile hazırlanan stok çözeltilerinden 0,3'er mL floresans küvetlere konulup üzerlerine 2,7 mL saf su eklenerek elde edilen toplamda 3 mL'lik seyreltik kemosensör çözeltilerinin ayrı ayrı nitroaromatik patlayıcılarla (TNT, DNT, PA) titrasyonlarına dayanmaktadır. Ölçümlerde floresans küvetlerinde hazırlanan bu seyreltik kemosensör çözeltilerinin nihai konsantrasyou **10µg /mL saf su** şeklindedir. Stok çözeltilerin seyreltilmesinde amaçlanan maksimum 1000 a.u. floresans şiddet skalası içerisinde (Cihaz voltaj değeri 600V) emisyon ölçülebilirliğini sağlamaktır. Titrasyonlarda eklenen analit miktarları her bir kemosensörün nitroaromatik bileşiklere karşı gösterdiği hassasiyete uygun olarak ayarlanmıştır. İlgili veriler aşağıda titrasyon spektrumları ile birlikte açıklanmıştır.

Titrasyon çalışmalarına başlanılmadan önce floresans küvette yalın halde bulunan seyreltik kemosensörlerin çoklu ardışık blank ölçümleri alınmıştır. Burada saptanan maksimum dalgaboyundaki emisyon şiddet değerleri, deteksiyon limiti (Limit of Detection, LOD) hesaplarında kullanılmıştır.

Yapılan titrasyon çalışmaları sonucu elde edilen floresans sönümleme grafiklerine ek olarak kemosensörlerin ilgili nitroaromatik bileşiklere karşı deteksiyon etkinliklerini verilerle destekleyebilmek için Stern Volmer katsayısı hesabına da geçiş yapılmıştır. Bunun için her bir kemosensörün ilgili NAB'a karşı titrasyon boyunca verdiği yanıta uygun olarak Stern Volmer grafikleri çizilmiştir. Stern Volmer denklemi (4.4);

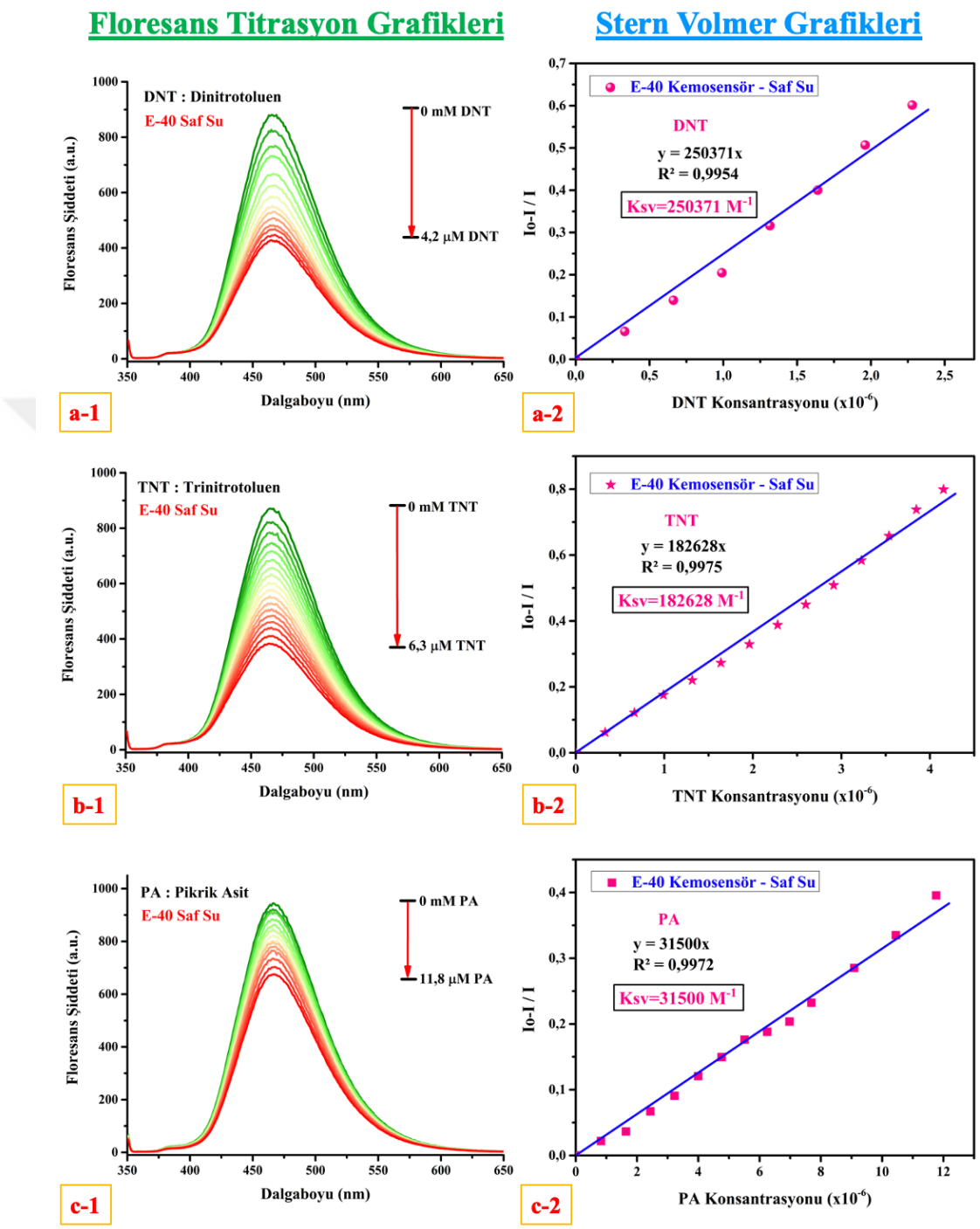
$$I_0 - I/I = K_{sv}[Q] \tag{4.8}$$

şeklinde yeniden düzenlerek Stern Volmer grafik çizimleri için y=mx formuna uygun hale getirilmiştir.

E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerine ait floresans titrasyon grafikleri ile Stern Volmer grafikleri sırasıyla Şekil 4.55, 4.56 ve 4.57'de gösterilmektedir. Bunlara göre;

Şekil 4.55'te saf suda dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile etkileşimlerinden elde edilen titrasyon (1) ve Stern-Volmer grafikleri (2) yer almaktadır. Bu tez çalışmasında nitro bileşikler için temel (stok) konsantrasyon değeri 1 mM olarak uygun görülmüştür. Bu sebeple titrasyonlara 1 mM'lık analit çözeltilerle başlanılmıştır. Kemosensörün gösterdiği sönümleme oranının beklenilenin üstünde

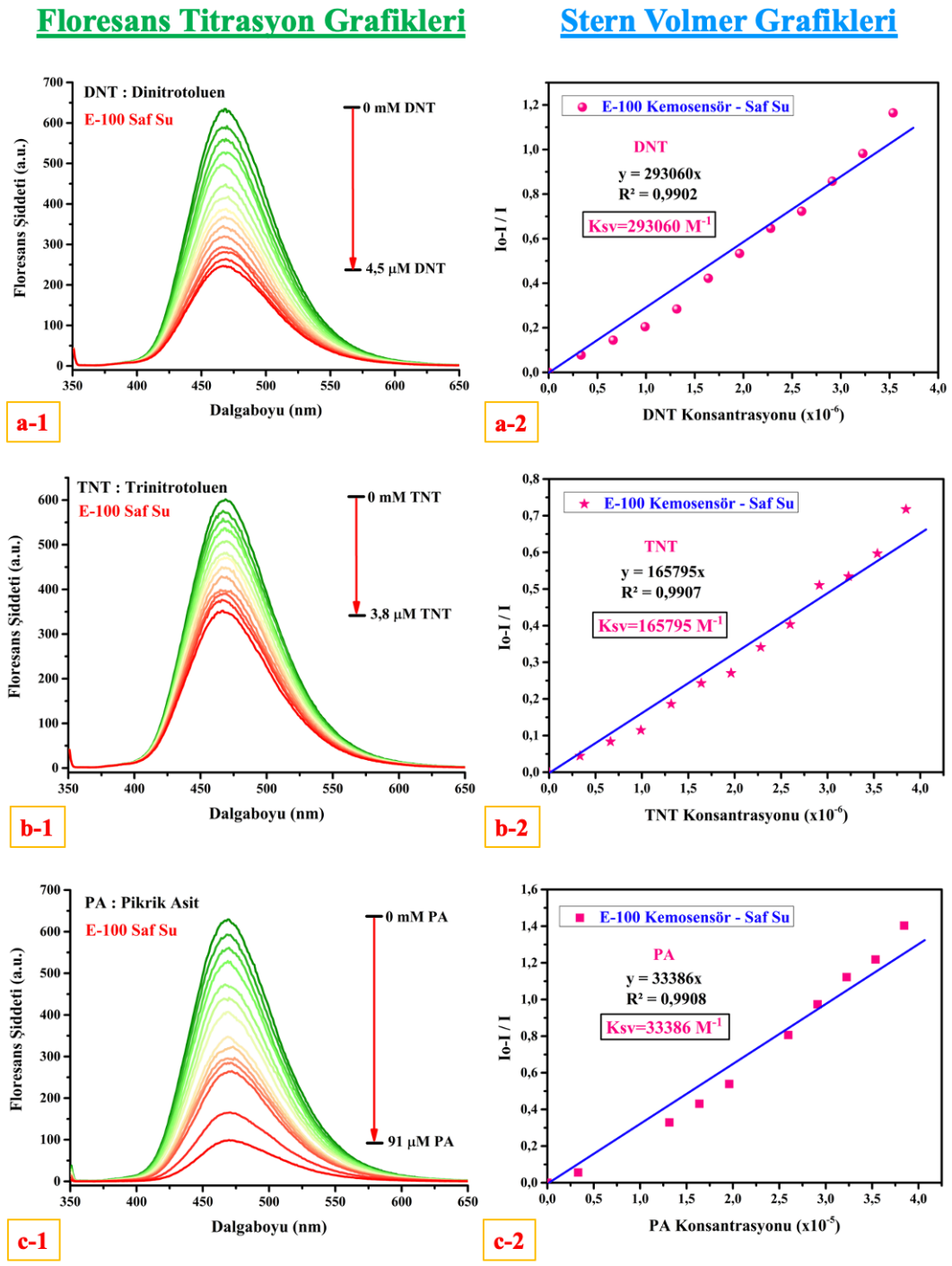
çıkması (lineer aralıktan uzaklaşma durumunun gözlemlenmesi) ile gerekli seyreltmeler yapılarak titrasyonlar tekrar edilmiştir.



Şekil 4.55 : Saf suda dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2).

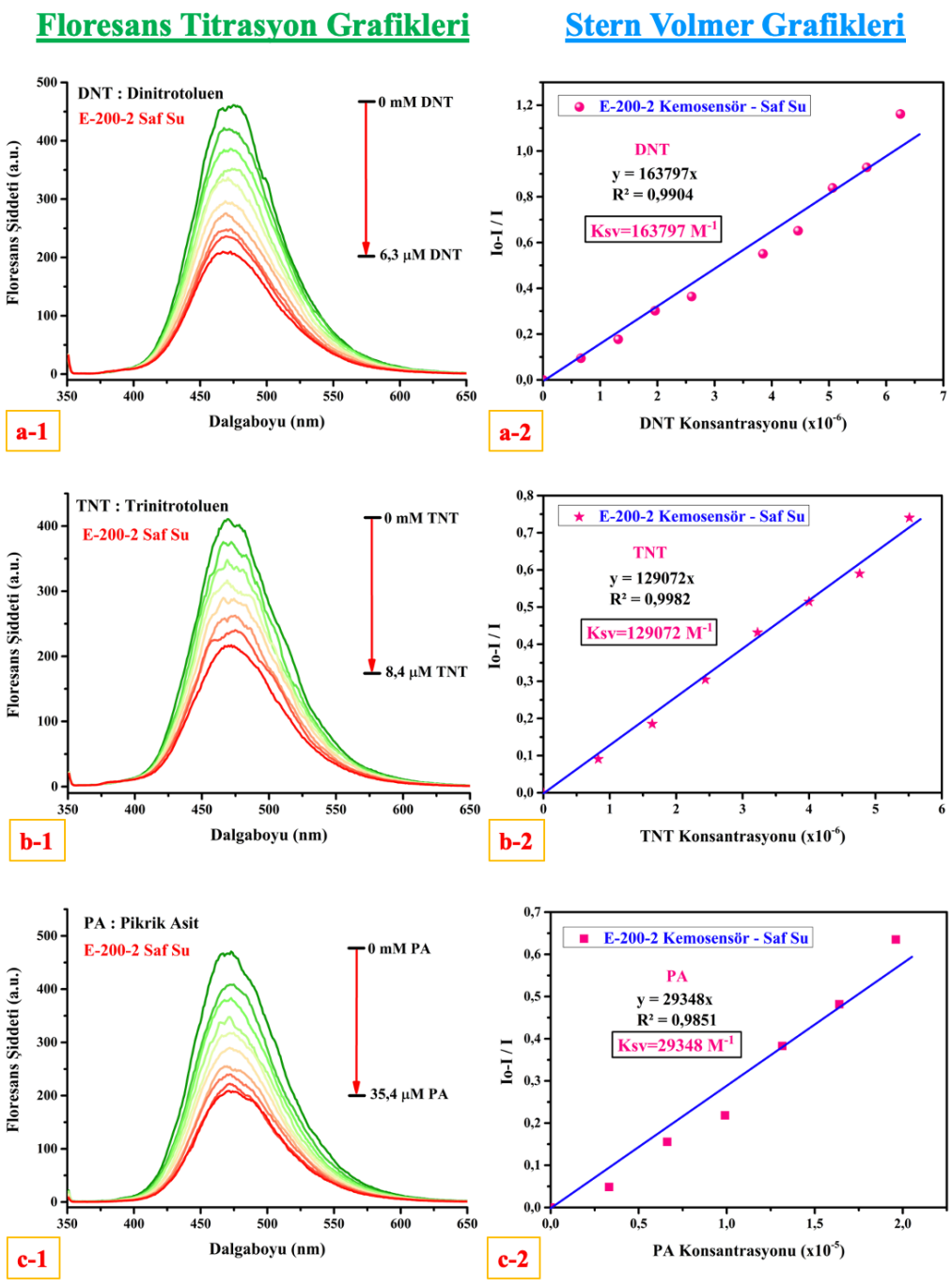
DNT çözeltisi için de seyreltme işlemi uygun görülmüştür ve 100 µM'lık konsantrasyonu ile her seferinde 10'ar µL ekleme yapılarak titrasyonu toplamda 130

µL'ye ulaşana kadar sürdürülmüştür. Titrasyon sonunda sistemdeki toplam DNT konsantrasyonu 4,2 µM olmuştur. TNT ve PA çözeltileri için de 100 µM'lık seyreltik çözelti hazırlama ihtiyacı söz konusu olmuştur. Toplamda 200 µL TNT eklemesi ile titrasyon sonunda sistemde 6,3 µM TNT konsantrasyonu elde edilmiştir.



Şekil 4.56 : Saf suda dispers E-100 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2).

PA çözeltisinden ise toplamda 400 µL eklenerek, sistemin nihai PA konsantrasyonu 11,8 µM'a ulaştırılmıştır. Floresans titrasyon grafiklerindeki pikler arası sönümlenme oranlarını tutarlılığı, Stern Volmer grafikleri ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.57 : Saf suda dispers E-200-2 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2).

Her bir grafik için hesaplanan R^2 değeri 0,9954 – 0,9975 değer aralığında çıkarak, E-40 kemosensörünün DNT, TNT ve PA deteksiyonları için geçerliliğini desteklemiştir.

Misel morfolojisindeki E-40 kemosensörün DNT, TNT ve PA için Stern Volmer katsayıları sırasıyla 250371 M^{-1}, 182628M^{-1} ve 31500 M^{-1} bulunmuştur.

Şekil 4.56'da saf suda dispers E-100 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile etkileşimlerinden elde edilen titrasyon (1) ve Stern-Volmer grafikleri (2) yer almaktadır. DNT ve TNT ile yapılan ön çalışmalarında nitro bileşiklerin çözeltilerinin 1 mM'dan 100 µM seviyesine seyreltilmesi uygun görülmüştür ve PA doğrudan 1 mM şeklinde titrasyon deneyinde kullanılmıştır. Titrasyon sonunda toplam 140 µL sisteme DNT eklenmesi ile nihai DNT konsantrasyonu 4,5 µM, TNT'den ise 120 µL eklenmesi ile sistemdeki TNT konsantrasyonu 3,8 µM'a ulaşmıştır. PA çözeltisinden de 300 µL ekleme yapılarak sistemin nihai PA konsantrasyonu 91 µM'a ulaştırılmıştır. E-40 kemosensörünün titrasyon çalışmalarında olduğu gibi E-100 için de hesaplanan R^2 değerleri 0,9902- 0,9908 aralığında çıkarak, kemosensörün yapılan deteksiyona karşı uygunluğunu desteklemiştir. Misel morfolojisindeki E-100 kemosensörünün DNT, TNT ve PA için Stern Volmer katsayıları sırasıyla 293060 M^{-1}, 165795 M^{-1} ve 33386 M^{-1} bulunmuştur.

Şekil 4.57'de saf suda dispers E-200-2 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile etkileşimlerinden elde edilen titrasyon (1) ve Stern-Volmer grafikleri (2) yer almaktadır. E-100 kemosensöründeki gibi DNT ve TNT çözeltileri için seyreltme işlemi yapılarak 100 µM konsantrasyonundaki çözeltileri titrasyon çalışmalarında kullanılmıştır. DNT çözeltisinden 200 µL kullanılarak toplamda 6,25 µM DNT konsantrasyonu titrasyon sonunda elde edilmiştir. TNT için bu değer 275 µL eklemesi ile 8,4 µM olmuştur. PA çözeltisinden ise toplamda 100 µL eklenerek nihai PA konsantrasyonu 32,3 µM'a ulaştırılmıştır. Stern Volmer grafiklerinin R2 değerleri 0,9851-0,9982 aralığında çıkmış olup bu durum kemosensörün titrasyon çalışmalarında saptanan sonuçların tutarlı olduğunu ifade eder niteliktedir. Misel morfolojisindeki E-200-2 kemosensörün DNT, TNT ve PA için Stern Volmer katsayıları sırasıyla 163797 M-1, 129072 M-1 ve 29348 M-1 bulunmuştur.

Elde edilen grafiklerden E-40 ile E-100 kemosensörleri DNT, TNT ve PA için ayrı ayrı en yüksek deteksiyon etkinliklerini göstermektedirler. TEM analizinde ortaya konan sonuçlar doğrultusunda; her iki kemosensörün morfolojisi misel olup E-40 için ortalama misel çapı 30 nm iken E-100 için bu değer 40 nm bulunmuştur. Her ne kadar deteksiyon kabiliyetinde (Ksv değerleri) yakın sonuçlar gösterseler de birim hacimdeki yüzey alanına göre E-40 kemosensörü farklı nitro bileşiklerin ve farklı

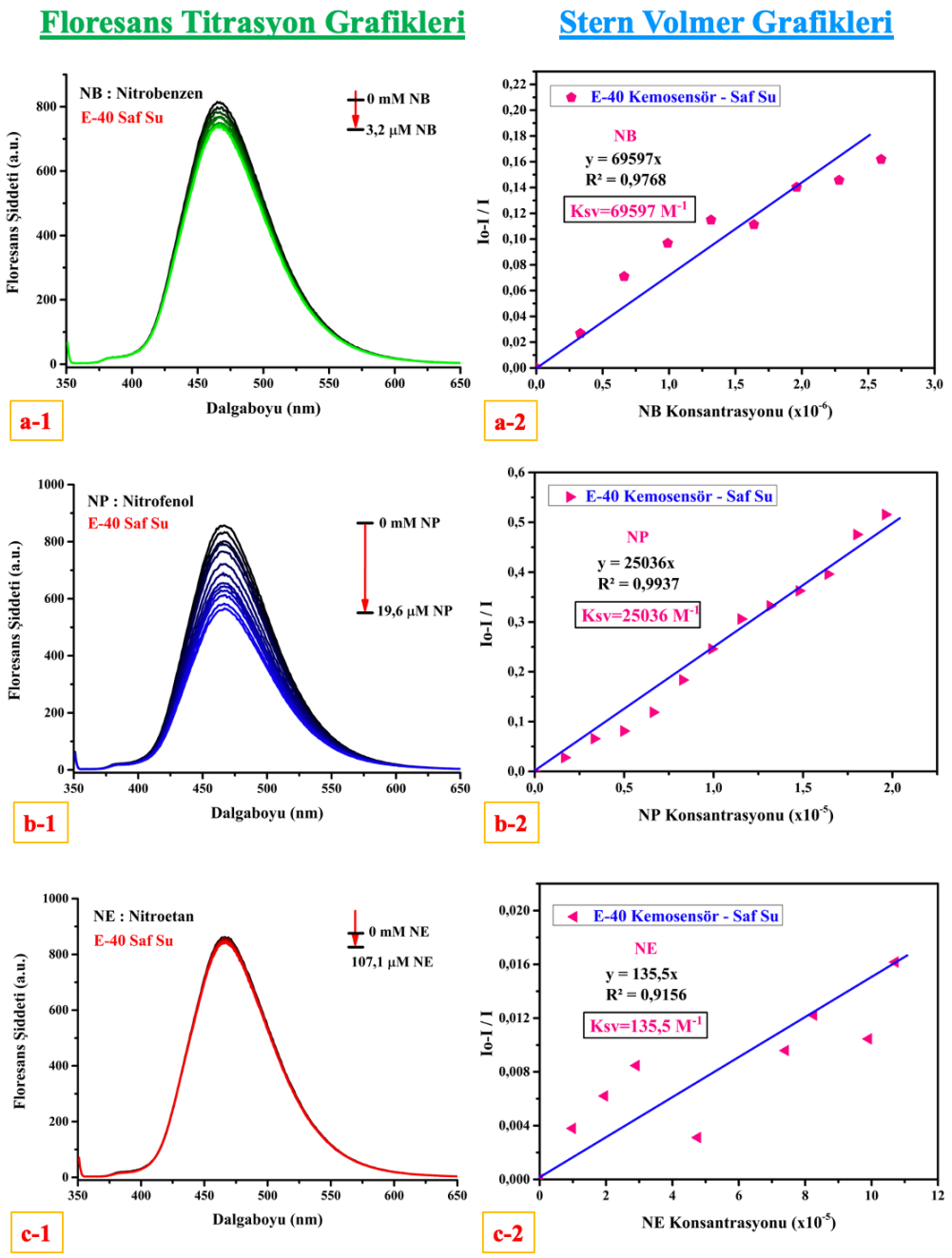
solvent koşullarının irdelenmesinde tercih edilen kemosensör olmuştur. Yüzey alanı hesabı için öncelikle tek bir miselin hacmi denklem 4.2 üzerinden hesaplanmıştır. Misel alanı ise 4.3 numaralı formülden bulunmuştur. Ardından 1 mL hacminde kaç misel olduğu 4.1 numaralı denklem üzerinden hesaplanmıştır. Bulunan misel sayısı ile tek bir miselin alanı çarpılarak birim hacimdeki toplam misel yüzey alanına ulaşılmıştır. Bu hesaplamaya göre E-40 kemosensörü için bu değer $2{,}0x10^6$ cm^2 iken E100 için $1{,}5x10^6$ cm^2 bulunmuştur. En yüksek yüzey alanına sahip E-40 kemosensörünün daha yüksek hassasiyette deteksiyona eğilim gösterdiği düşünülerek saf suda dispers E-40 kemosensörünün öncelikle nitrobenzen, nitrofenol ve nitroetan bileşikleri ile titrasyon çalışmaları yapılmıştır ve bu çalışmaya ilişkin detaylar aşağıda anlatılmıştır.

4.4.2.3 Farklı nitro bileşiklerle olan floresans etkileşimleri

Bu çalışmada DNT, TNT ve PA haricinde farklı nitro bileşiklerle, seçilen E-40 kemosensörünün nasıl bir detekte edebilme kabiliyetinin olduğunu ortaya koymak ve ana bileşenlerle çıkan sonuçları karşılaştırmak amaçlanmıştır. Analitlere karşı seçimlilik üzerine bir olguya varabilmek için, nitro bileşiklerin aromatiklik, alifatiklik, fenolik ve fenil gruplu yapıda olmalarına dikkat edilmiştir. Bu bağlamda yüksek yüzey alanına sahip saf suda dispers E-40 kemosensörünün sırasıyla nitrobenzen (Şekil 4.58-a), nitrofenol (Şekil 4.58-b) ve nitroetan (Şekil 4.58-c) bileşiklerinin çözeltileri ile titrasyonları yapılmıştır. İlgili titrasyon grafikleri (1) ve titrasyon sonucu elde edilen verilerden çizilen Stern Volmer grafikleri (2) Şekil 4.58'de sırasıyla gösterilmektedir.

E-40 kemosensörünün nitrobenzen (NB) ile titrasyonunda lineer yanıt aralığını yakalayabilmek adına seyreltme işlemine gidilmiştir ve 1 mM'lık NB çözeltisi 100 µM'a seyreltilmiştir. NP ve NE bileşiklerinin çözeltileri 1 mM konsantrasyonunda doğrudan kullanılmıştır. NB çözeltisinden toplamda 100 µL eklenerek sistemdeki nihai NB konsantrasyonu 3,2 µM'a ulaştırılmıştır. NP için toplamda 60 µL ekleme ile 19,6 µM'lık konsantrasyon değeri elde edilmiştir. Son olarak NE çözeltisinden titrasyon boyunca toplamda 360 µL eklenerek sistem 107,1 µM'lık nihai NE konsantrasyon değerine ulaştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda NB ile yapılan titrasyonun hassas olduğu gözlemlenmiştir ve Stern Volmer grafiğinin saptanan R^2 değeri de 0,9768 ile bunu doğrular nitelikte bulunmuştur.



Şekil 4.58 : Saf suda dispers E-40 kemosensörünün NB (a), NP (b), NE (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2).

NP için belirlenen R^2 değeri 0,9937 olup bu bileşenin detekte edilebilirlikte uygunluğunu göstermektedir. NE için sönümlemenin neredeyse hiç gözlemlenmediği titrasyon grafiğinden açıkça anlaşılmaktadır ki deteksiyon kabiliyeti de 135,5 M^{-1} ile bunu doğrulamaktadır. Sönümlemenin bu derece düşük olması neticesinde Stern Volmer grafiğinin lineer regresyon değeri de 0,9156 olarak bulunmuştur. Her ne kadar

NB için hassas bir titrasyon süreci sağlansa da 69597 M^{-1}'lik Ksv değeri ile NP'e kıyasla (25036 M^{-1}) daha yüksek deteksiyon etkinliği sağlanmıştır.

Saf suda dispers E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörleri ile yapılan tüm titrasyonlara ait hesaplanan Stern Volmer katsayıları kıyaslama halinde Çizelge 4.16'da sunulmuştur. Buna göre,

-DNT için E-40 $2,5x10^5$ M^{-1}, E-100 $2,9x10^5$ M^{-1} ve E-200-2 ise $1,6x10^5$ M^{-1}'lik deteksiyon kabiliyetine sahiptir.

-TNT için E-40 $1,8x10^5$ M^{-1}, E-100 $1,7x10^5$ M^{-1} ve E-200-2 ise $1,3x10^5$ M^{-1}'lik deteksiyon kabiliyetine sahiptir.

-PA için ise E-40 $3,1x10^4$ M^{-1}, E-100 $3,3x10^4$ M^{-1} ve E-200-2 ise $2,9x10^4$ M^{-1}'lik deteksiyon kabiliyetine sahiptir.

Çizelge 4.16 : E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin Stern Volmer katsayıları (Ksv).

Ksv (M^{-1})	DNT	TNT	PA	NP	NB	NE
E-40 Saf Su	$2,5x10^5$	$1,8x10^5$	$3,1x10^4$	$2,5x10^4$	$7,0x10^4$	135,5
E-100 Saf Su	$2,9x10^5$	$1,7x10^5$	$3,3x10^4$	-	-	-
E-200-2 Saf Su	$1,6x10^5$	$1,3x10^5$	$2,9x10^4$	-	-	-

Üç kemosensörün de ayrı ayrı her bir patlayıcıya karşı gösterdiği deteksiyon kabiliyeti birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Yapılarındaki piren ünite sayıları NMR analizine göre E-40 <E-100 <E-200-2 şeklinde hesaplanmış olsa da TEM görüntüleri E-40'dan E-200-2'ye doğru gidildikçe yapının agglomerasyona eğilim gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu durum yapıdaki sterik engeli de beraberinde getireceği için, deteksiyon için aktif olan piren ünitesi sayısında azalmaya sebebiyet verecek niteliktedir. Her bir patlayıcıya karşı her üç kemosensör için de yakın seviyede Stern Volmer katsayısı değerlerinin saptanmasına bu şekilde açıklık getirilebilir. Patlayıcıların durumu kendi içinde incelendiğinde ise, DNT ve TNT'nin PA'ya kıyasla daha yüksek beceride detekte edilebildiği (yaklaşık 5-8 kat daha yüksek) görülmektedir. En ideal parçacık dağılımı ve boyutuna sahip misel morfolojili saf suda

dispers E-40 kemosensörünün tüm nitro bileşiklerle etkileşimi neticesinde saptanan Stern Volmer katsayıları aşağıda maddeler halinde kıyaslanmıştır.

İlk olarak, aromatik ve alifatik yapının deteksiyona etkisini irdelemek için NB ve NE bileşikleri kıyaslanılmıştır. NB için $7{,}0x10^4$ M^{-1} değeri bulunurken, NE için neredeyse bir etkinlik söz konusu değildir ve Ksv değeri yalnızca 135,5 M^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, seyreltici komonomer etkili amfifilik blok kopolimer kemosensörünün nitroaromatik bileşiklere karşı seçimli olduğunu göstermektedir.

İkinci olarak fenolik ve fenil gruplu yapılara bakılıp, nitroaromatik bileşiklerde -OH grubu olmasının deteksiyona nasıl etki ettiği irdelenmiştir. Buna göre, fenolik yapıya sahip NP ve PA'nın sırasıyla $2{,}5x10^4$ M^{-1} ve $3{,}1x10^4$ M^{-1} değerleriyle birbirine oldukça yakın ancak fenil gruplu yapıdakilere göre daha düşük etkinlikte olduğu saptanmıştır. Bu durum NP ve PA'nın yapılarındaki -OH grubu nedeniyle daha hidrofilik karakterde olması ve saf su ortamında bu yapıların hidrofobik piren üniteleri arasına (çekirdeğe) daha zor difüzlenme göstermesi ile açıklanabilir. Özetle bu kıyaslama ile fenil gruplu nitro bileşiklerin fenoliklere göre seçimlilik gösterdiği sonucuna varılmaktadır.

DNT, TNT ve NB kendi içinde kıyaslandığında ise, NB için bulunan Stern Volmer katsayısının en düşük olduğu görülmektedir. Bu durum NB bileşiğinin yapısında metil grubunun ($-CH_3$) olmaması ile açıklanabilir. Bir başka deyişle, DNT ve TNT bileşiklerinin yapılarındaki metil grupları hidrofobikliği arttırmıştır ve böylece DNT ve TNT'nin çekirdeğe difüze olma eğilimi daha yüksek oranda gerçekleştiği için Ksv değerleri daha yüksek bulunmuştur.

Son olarak, DNT ve TNT kendi içinde kıyaslandığında, DNT'nin yaklaşık 1,5 kat daha yüksek tespit edilebilme etkinliği gösterdiği görülmektedir. Bu durum DNT'nin yapısıda bir nitro ($-NO_3$) grubunun eksik olması ile açıklanabilir. Daha az sterik engelle DNT, kemosensörün çekirdeğine daha kolay difüzlenme sağlamaktadır.

Tüm bu çıkarımlar, POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimerinin nitro bileşikler arasında DNT'ye karşı daha yüksek detekte edebilme kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Stern Volmer (Ksv) katsayılarının yanısıra minimum detekte edilebilecek analit konsantrasyonu değerini saptayabilmek için tüm analitlerin her bir kemosensördeki deteksiyon limit değerleri (LOD, limit of detection) formül 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır. LOD hesaplamalarında kullanılan analit konsatrasyonuna karşı floresans şiddetinde değişimi gösteren kalibrayon grafikleri Ekler başlığı altında

Şekil A.17- A.19'da sırasıyla yer almaktadır. E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin DNT, TNT ve PA ile etkileşimleri neticesinde hesaplanan LOD değerleri ve kalibrasyon grafiklerinin lineer regresyon değerleri Çizelge 4.17'de gösterilmektedir. Bunlara ilave olarak, E-40 kemosensörünün NP, NB ve NE ile etkileşimlerinden hesaplanan LOD ve kalibrasyon grafikleri R^2 değerleri yine Çizelge 4.17'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. E-40 kemosensörünün NP, NB ve NE ile titrasyonlarına ait kalibrasyon grafikleri de Ekler başlığı altında Şekil A.20'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.17 : E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin deteksiyon limiti (LOD) ve kalibrasyon grafiği lineer regresyon (R^2) değerleri.

LOD	DNT		TNT		PA	
	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2
E-40 Saf Su	$2,4x10^{-8}$	0,996	$2,4x10^{-8}$	0,990	$1,3x10^{-7}$	0,995
E-100 Saf Su	$7,1x10^{-8}$	0,990	$1,3x10^{-7}$	0,996	$4,5x10^{-7}$	0,987
E-200-2 Saf Su	$2,1x10^{-7}$	0,988	$3,4x10^{-7}$	0,981	$1,2x10^{-6}$	0,994

LOD	NP		NB		NE	
	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2
E-40 Saf Su	$1,6x10^{-7}$	0,988	$5,5x10^{-8}$	0,915	$3,7x10^{-5}$	0,754

Çizelgede yer alan sonuçlara göre;

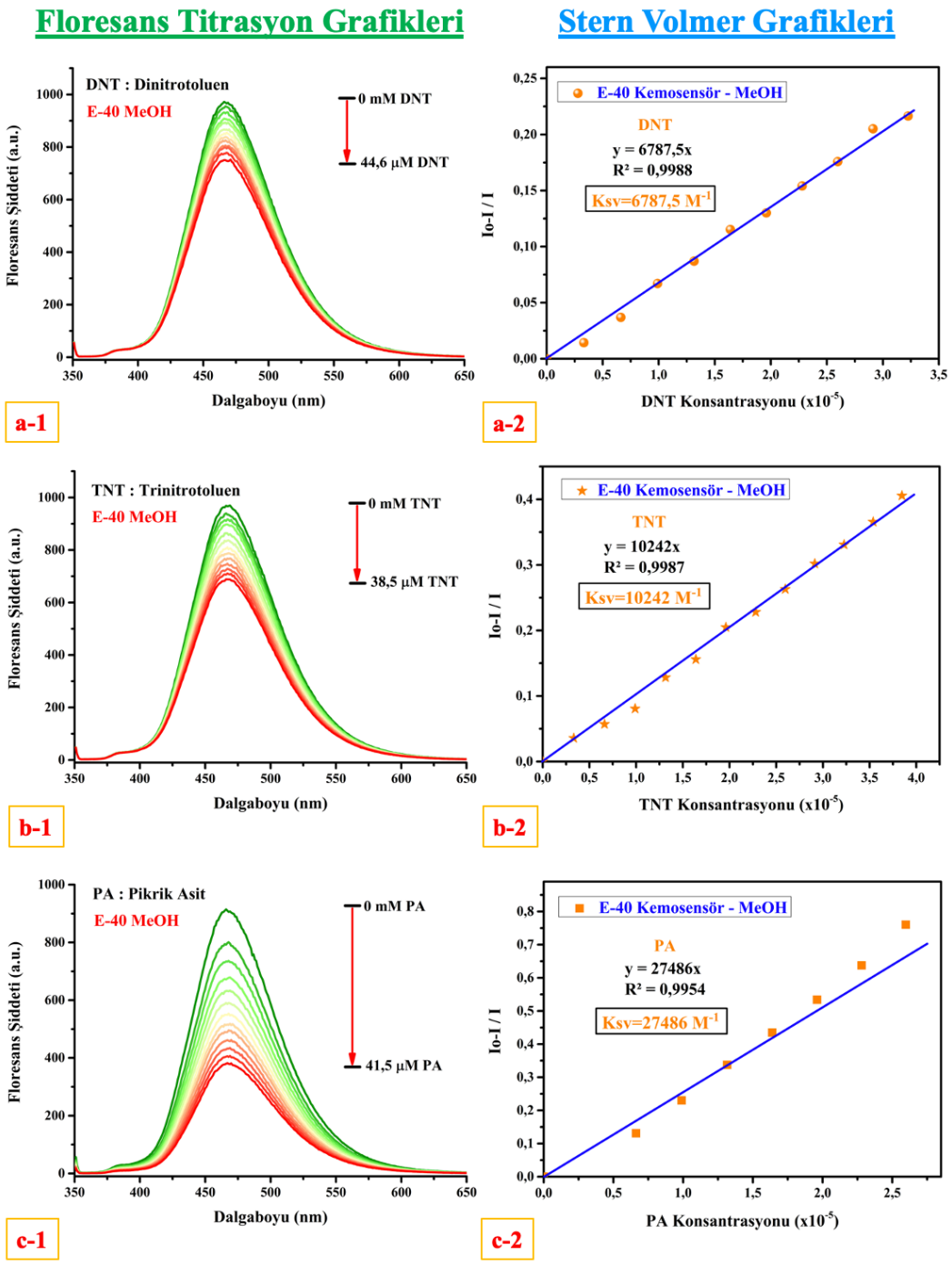
E-100 DNT bileşiğini en düşük 71 nM, E-200-2 ise ancak 0,21µM seviyesinde detekte edebilme kabiliyetine sahipken, E-40 kemosensörü 24 nM seviyesinde DNT'yi detekte edebilmektedir.

E-100 TNT bileşiğini en düşük 0,13 µM, E-200-2 ise ancak 0,34 µM seviyesinde detekte edebilme kabiliyetine sahipken, E-40 kemosensörü 24 nM seviyesinde TNT'yi detekte edebilmektedir. E-100 PA bileşiğini en düşük 0,45 µM, E-200-2 ise ancak 1,2 µM seviyesinde detekte edebilme kabiliyetine sahipken, E-40 kemosensörü 0,13 µM seviyesinde PA'yı detekte edebilmektedir.

Özetle üç kemosensör kıyaslandığı zaman en yüksek hassasiyetle her bir nitroaromatik bileşiğin en düşük konsantrasyonda detekte edebilen kemosensör E-40 olmuştur. DNT ve TNT deteksiyonunda Ksv değerleri E-40 ve E-100 kemosensörleri için en yüksek sonuçları gösterse de deteksiyon limit hesaplarına göre en düşük detekte edilebilir konsantrasyon değerleri E-40 kemosensöründen sağlanmıştır. Ksv değerleri ile LOD değerleri arasında gözlenen bu farklılık misel morfolojisindeki E-40 kemosensörünün parçacık boyutunun daha küçük olması itibariyle daha yüksek yüzey alanına sahip olması üzerinden açıklanabilir. Öngörüldüğü gibi en yüksek yüzey alanına sahip E-40 kemosensörü daha yüksek hassasiyette DNT ve TNT deteksiyonlarına eğilim göstermiştir. Bakıldığında yine PA için yapılan ölçümlerde de en iyi sonuç E-40 kemosensöründe elde edilmiştir. Ancak, DNT ve TNT bileşikleri ile kıyaslandığında yaklaşık 5 kat daha düşük hassasiyette PA'in ölçümleri yapılabilmektedir. Bir başka deyişle, PA yapısı itibariyle deteksiyonda DNT ve TNT kadar seçimli bir bileşen değildir. Bunlarla beraber NE bileşiğinin LOD değeri beklenildiği gibi yeterli hassasiyete sahip değilken NP'ün LOD değeri 0,16 μM ile PA'inkine yakınlık göstermiştir. DNT ve TNT bileşiklerinden yaklaşık 2 kat daha düşük hassasiyetle (55 nM) analizi gerçekleştirilebilen analit ise NB olmuştur. Genele bakılırsa, saf suda dispers E-40 kemosensörüne ait hesaplanan LOD değerleri sıralaması DNT ≅ TNT < NB < PA < NP < NE şeklindedir. Bu sıralama Stern Volmer katsayıları ile beklenildiği gibi ters orantılı olup, bu durum sonuçların tutarlılığını ortaya koymaktadır.

4.4.2.4 Farklı solventlerde kemosensörün floresans etkinlikleri

Saf suda dispers olarak floresans etkinlikleri tamamlanan E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin çözücü ortamının değişmesine bağlı olarak deteksiyon etkinliklerinde oluşacak farklılıkları raporlayabilmek amacıyla, E-40 kemosensörünün farklı ortamlarda dispersiyonları hazırlanmıştır. Farklı nitro bileşiklerin deteksiyon incelemelerinde olduğu gibi yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle E-40 kemosensörü sabit kemosensör olarak kabul görüp, tercih edilmiştir. Çözücü ortamı olarak metanol, asetonitril ve tetrahidrofuranın kullanıldığı bu koşullarda floresans küvetlerine 3 mg/ 30 mL saf su konsantrasyonlu E-40 stok çözeltisinden uygun miktar alınıp, üzerlerine ilgili yeni çözücüden 3 mL'ye kadar ekleme yapılarak çözelti sistemleri oluşturulmuştur.



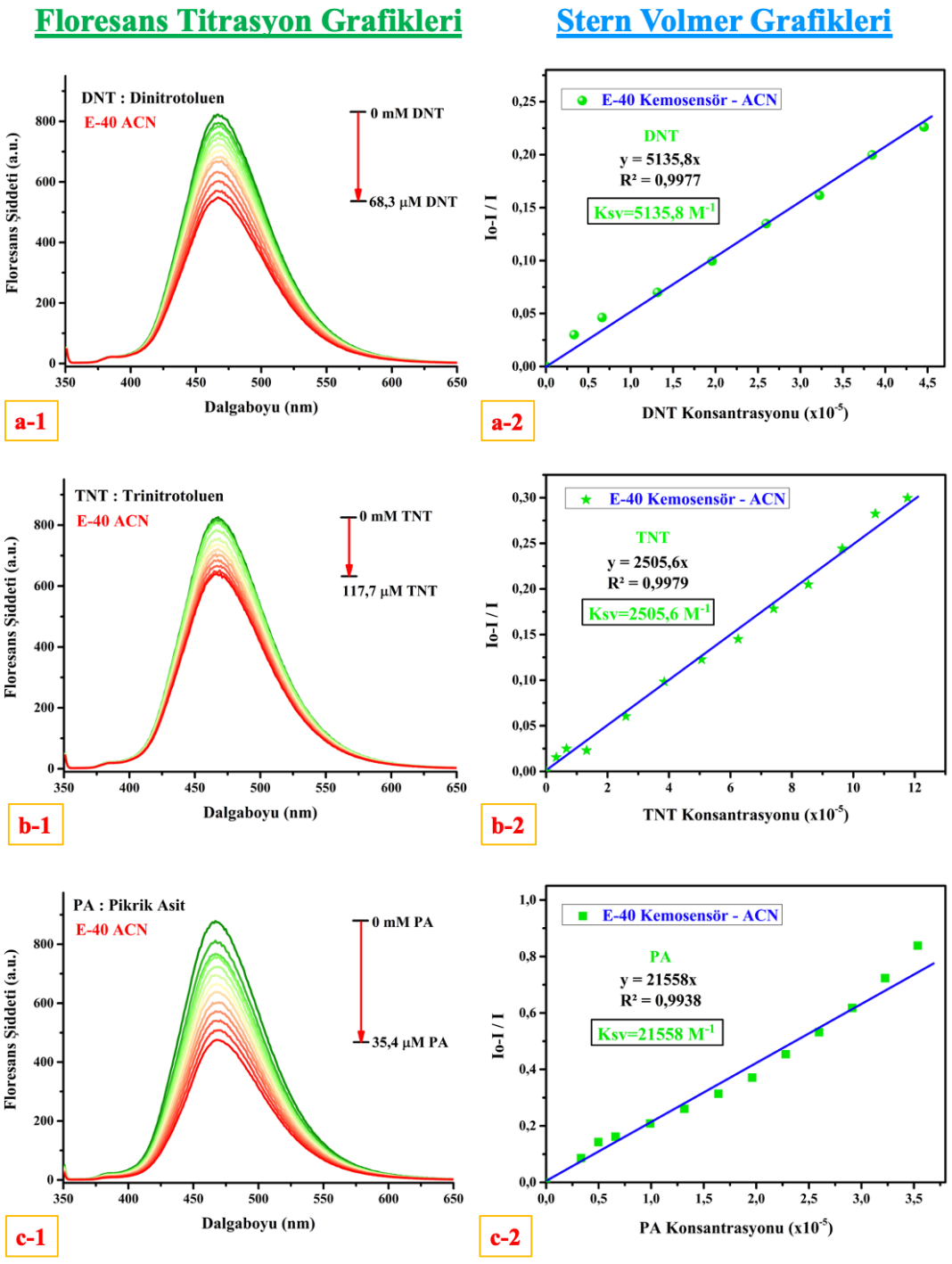
Şekil 4.59 : Metanolde dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2).

Cihazın floresans şiddet seviyesinin (1000 a.u.) aşılması nedeniyle her bir sistem için farklı nihai konsantrasyon tercih edilmiştir. Buna göre;

- Metanol çözücü koşulu için; 0,3 mL E-40 stok çözeltisinden floresans küvetine alınıp, üzerine 2,7 mL metanol eklemesi,

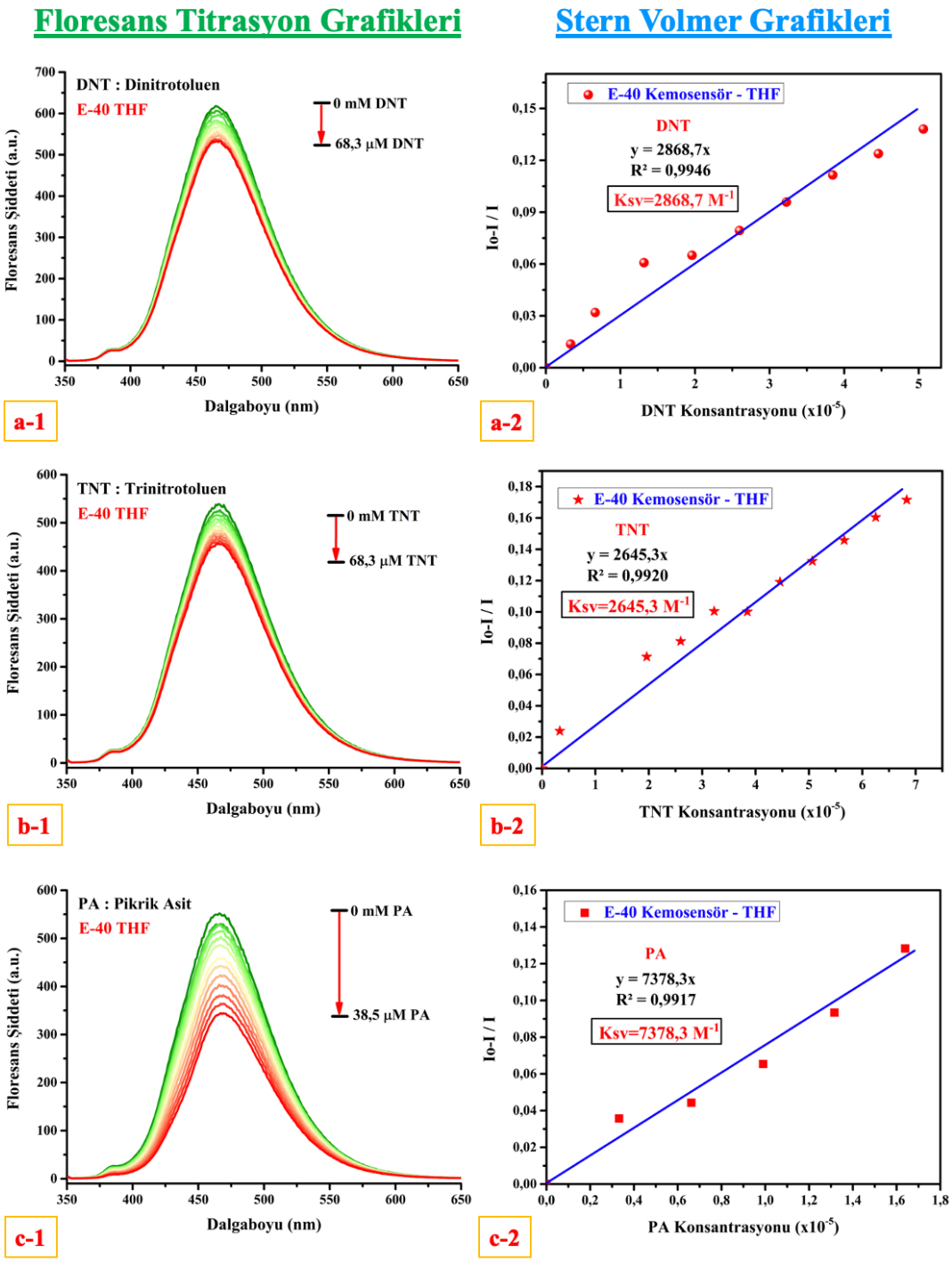
- Asetonitril çözücü koşulu için 0,2 mL E-40 stok çözeltisinden floresans küvetine alınıp, üzerine 2,8 mL asetonitril eklemesi ve

Tetrahidrofuran asetonitril çözücü koşulu için 50 µL E-40 stok çözeltisinden floresans küvetine alınıp, üzerine 2,95 mL asetonitril eklemesi yapılmıştır.



Şekil 4.60 : Asetonitrilde dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2).

Her titrasyon ölçümü öncesi blank çözeltilerin döngü şeklinde floresans ölçümü alınmıştır. Üç çözücü dispersiyonu için de nitroaromatik bileşiklerin konsantrasyonları seyreltme işlemine gidilmeksizin 1 mM olarak korunmuştur. Elde edilen floresans titrasyon ve Stern Volmer grafikleri Şekil 4.59-4.61'de sunulmuştur.



Şekil 4.61 : Tetrahidrofuranda dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b), PA (c) çözeltileri ile etkileşiminden elde edilen floresans titrasyon grafikleri (1) ve Stern Volmer grafikleri (2).

Şekil 4.59'da metanolde dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile etkileşimlerinden elde edilen titrasyon (1) ve Stern-Volmer grafikleri (2) yer almaktadır. Titrasyon çalışmalarında sırasıyla DNT için 140 µL, TNT için 120 µL ve PA için 130 µL sisteme ekleme yapılmıştır. Böylece sistemdeki nihai nitroaromatik bileşik konsantrasyonları; DNT için 44,6 µM, TNT için 38,5 µM ve PA için 41,5 µM olmuştur. Stern Volmer grafiklerinin eğiminden elde edilen Ksv değerleri de 6787,5 M^{-1} (DNT), 10242 M^{-1} (TNT) ve 27486 M^{-1} (PA) şeklindedir.

Şekil 4.60'da asetonitrilde dispers E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile etkileşimlerinden elde edilen titrasyon (1) ve Stern-Volmer grafikleri (2) yer almaktadır. Titrasyon çalışmalarında sırasıyla DNT için 220 µL, TNT için 400 µL ve PA için 110 µL sisteme ekleme yapılmıştır. Böylece sistemdeki nihai nitroaromatik bileşik konsantrasyonları; DNT için 68,3 µM, TNT için 117,7 µM ve PA için 35,4 µM olmuştur. Stern Volmer grafiklerinin eğiminden elde edilen Ksv değerleri de 5135,8 M^{-1} (DNT), 2005,6 M^{-1} (TNT) ve 21558 M^{-1} (PA) şeklindedir.

Çizelge 4.18 : E-40 kemosensörünün farklı solventlerdeki dispersiyonlarının DNT, TNT ve PA ile etkileşimleri sonucu bulunan Stern Volmer katsayıları (Ksv) ve Stern Volmer grafiklerinin lineer regresyon (R^2) değerleri.

Ksv (M^{-1}) E-40	DNT		TNT		PA	
Çözücü	Ksv (M^{-1})	R^2	Ksv (M^{-1})	R^2	Ksv (M^{-1})	R^2
Saf Su	$2,5x10^5$	0,995	$1,8x10^5$	0,998	$3,1x10^4$	0,999
ACN	$5,1x10^3$	0,998	$2,5x10^3$	0,998	$2,2x10^4$	0,994
MeOH	$6,8x10^3$	0,999	$1,0x10^4$	0,999	$2,7x10^4$	0,995
THF	$2,9x10^3$	0,995	$2,7x10^3$	0,983	$7,4x10^3$	0,992

E-40 kemosensörünün saf su, asetonitril, metanol ve tetrahidrofuran çözücü koşullarında dispers çözeltilerinin DNT, TNT ve PA ile yapılan tüm titrasyonlarına ait hesaplanan Stern Volmer katsayıları ve Stern Volmer grafiklerinin lineer regresyon (R^2) değerleri kıyaslama halinde Çizelge 4.18'de sunulmuştur. Buna göre, her bir nitroaromatik bileşik için farklı çözücü koşullarında saptanan Ksv değerlerine bakıldığında, saf su dispersiyonunda yapılan deteksiyon etkinliklerinin organik

çözücülere kıyasla daha hassas olduğu görülmektedir. Bir başka deyişle, sistemin polarlığının artması ile (asetonitril < metanol < saf su) kemosensörün floresans deteksiyon kabiliyeti doğru orantılı değişim göstermektedir.

DNT ve TNT için saf sudaki hassasiyet organik ortama göre 18 ile 86 kat arasında üstünlük göstermektedir. Bu durum DNT ve TNT'nin saf suda seçici olarak detekte edilebilirliğinin kanıtıdır. PA için ise bu değer sadece 1,5 ile 4,3 kat arasındadır. Bu değerlerin yakın çıkması, PA bileşiğinin yapısındaki -OH grubunun yarattığı hidrofilik karakter ile açıklanabilir. Bu karakter neticesinde PA'in amfifilik diblok kopolimerin çekirdeğine doğru taşınımı, polar çözücülerle tutunma göstererek gerçekleşmektedir. Bu durumun neticesinde çekirdeğe difüzlenme zorlaşmaktadır. Tetrahidrofuran amfifilik blok kopolimerin her iki segmentini de çözebildiği için bu çözücü koşulunda polimer artık misel morfolojisinde bulunmamaktadır. Yani, kendi kendine toparlanarak oluşan bu çekirdeklerin bozunması sonucu piren ünitelerinde görülen rastgele (random) dağılım formu floresans eksimer emisyonunun sönümlenme gücünü azaltmıştır. Bu sebeple en düşük sönümleme etkinlikleri THF ortamında gözlemlenmiştir. Saptanan bu deneysel olgu, PISA RAFT metodu ile sentezlenen amfifilik blok kopolimerinin uygun solventte (saf suda) misel morfolojisinin korunarak, floresans deteksiyon etkinliklerinde seçimli olarak kullanılmasının önemini ortaya koymuştur.

Çizelge 4.19 : E-40 kemosensörünün farklı solventlerdeki dispersiyonlarının DNT, TNT ve PA ile etkileşimleri sonucu bulunan deteksiyon limitleri (LOD) ve kalibrasyon grafiklerinin lineer regresyon (R^2) değerleri.

LOD E-40	DNT		TNT		PA	
Çözücü	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2	LOD (M)	R^2
Saf Su	$2,4x10^{-8}$	0,996	$2,4x10^{-8}$	0,990	$1,3x10^{-7}$	0,995
ACN	$1,5x10^{-6}$	0,993	$4,2x10^{-6}$	0,996	$4,5x10^{-7}$	0,987
MeOH	$1,0x10^{-6}$	0,994	$8,4x10^{-7}$	0,994	$6,2x10^{-7}$	0,992
THF	$3,1x10^{-6}$	0,984	$5,8x10^{-6}$	0,971	$7,7x10^{-7}$	0,994

Stern Volmer grafiklerinin lineer regresyon değerlerinin 0,999 ile 0,982 arasında olması da sonuçların uygunluğunu ifade etmektedir. Stern Volmer katsayılarının

yanısıra deteksiyon limit (LOD) hesabına da geçiş yapılmıştır. Hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.19'da sunulmuştur. Hesaplamalar esnasında eğim verilerini kullanmak üzere çizilen kalibrasyon grafikleri Ekler başlığı altında Şekil A.21- A.23'de sırasıyla yer almaktadır.

LOD hesaplamaları için çizilen kalibrasyon grafiklerinin lineer regresyon (R^2) değerlerinin 0,971 ile 0,996 aralığında bulunması ölçümlerin uygunluğunu göstermektedir. Deteksiyon limiti hesaplarına göre DNT için en düşük detekte edilebilir konsantrasyon değeri metanolde 1 µM ve asetonitrilde 1,5 µM iken, saf suda 24 nM seviyesindedir. TNT için en düşük detekte edilebilir konsantrasyon asetonitrilde 4,2 µM ve metanolde 0,84 µM iken saf suda 24 nM olarak hesaplanmıştır. DNT ve TNT için hesaplanan bu sonuçlar, organik çözücülerde saptanan konsantrasyon aralığının yalnızca 10^{-1}-1 µM seviyesinde kaldığını göstermektedir. Bu değer aralığı deteksiyon hassasiyeti için ayırt edici değildir. Aksine E-40 kemosensörünün saf suda detekte edebilme becerisi, hassasiyetin nanomolar seviyelerine inilebilmesi ile en yüksek ve ayırt edici olmuştur.

PA için bulunan konsantrasyon değerleri metanolde 0,62 µM ve asetonitrilde 0,45 µM iken saf suda 0,13 µM'dır. Üç çözücü koşulunda da ölçüm hassasiyetinin yalnızca 10^{-1} mikromolar seviyesinde olması PA bileşiğinin E-40 kemosensörü için yüksek seçimlilikte deteksiyon kabiliyeti gösteremediğini ifade etmektedir. Bu anlamda DNT ve TNT'nin saf sudaki üstünlükleri belirgin bir şekilde ortaya konmuştur.

THF çözücünde her üç bileşen için bulunan deteksiyon limitleri mikromolar seviyesinde kalarak en yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşmıştır. Bulunan bu değerler random dağılım gösteren piren ünitelerinin deteksiyon kabiliyetini azaltıcı etki göstermesi ile açıklanmaktadır ve sonuçlar Stern Volmer katsayılarını desteklemektedir.

4.4.2.5 POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik blok kopolimerlerinin fotofiziksel özellikleri

Yalın ve DNT ile etkileştirilmiş E-40 kodlu POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik diblok kopolimerinin fotofiziksel özellikleri zamana bağlı floresans ölçümleri üzerinden incelenmiştir. Bu ölçümler sonucunda elde edilen ve hesaplanan fotofiziksel parametreler Çizelge 4.20'de yer almaktadır. Floresans yarı ömür bozunması ve rezidüel eğrileri de sırasıyla Şekil 4.62'de gösterilmektedir.

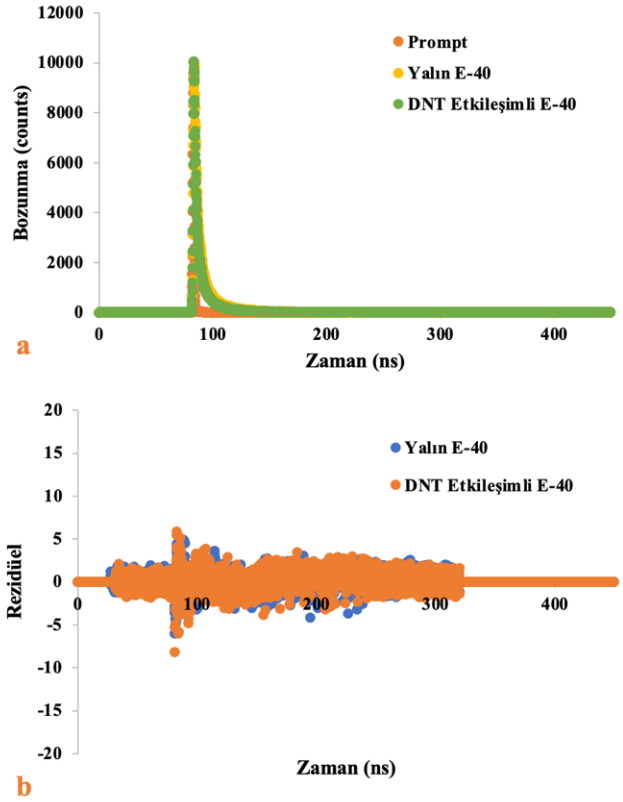
Zamana bağlı floresans ölçümlerine göre saptanan verilere göre, E-40 kodlu POEGMA-*b*-PPySt kopolimeri üç üstel bozunma göstermiştir. Bu durum monomer kalıntılarının ve misel yapının çekirdeğindeki hem deaktif hem de aktif piren ünitelerinin varlıkları ile açıklanabilir. Deaktif piren grupları sterik engel sebebiyle deteksiyon becerisini göstereyen, aktif olanlar ise analitin ulaşabilir olduğu piren üniteleri şeklinde ifade edilebilir. Saptanan ilgili verilere göre; yalın E-40 amfifilik blok kopolimeri için bileşenlerin bozunma zaman sabitleri 6,21±0,12 ns (τ_1, %46,68 bağıl bolluk ile), 23,88±0,15 ns (τ_2, %25,72 bağıl bolluk ile) ve 1,39±0,02 ns (τ_3, %27,61 bağıl bolluk ile) bulunmuştur.

Çizelge 4.20 : Yalın ve 100 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileştirilmiş saf suda dispers E-40 kodlu POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik diblok kopolimerinin zamana bağlı floresans ölçümlerinden saptanan fotofiziksel parametreler.

	τ_1 (ns)	$\boldsymbol{\alpha}_1$	τ_2 (ns)	$\boldsymbol{\alpha}_2$	τ_3 (ns)	$\boldsymbol{\alpha}_3$	τ_0 (ns)
Yalın E-40	6,21 ±0,12	46,68	23,88 ±0,15	25,72	1,39 ±0,02	27,61	21,76
Etkileşimli E-40	4,57 ±0,08	46,67	0,78 ±0,02	27,15	19,89 ±0,13	26,18	15,03

E-40 kemosensörünün 100 µM'lık DNT çözeltisi ile etkileşimi sonrasında ise bileşenlerin bozunma zaman sabitleri 4,57±0,08 ns (τ_1, %46,67 bağıl bolluk ile), 0,78±0,02 ns (τ_2, %27,15 bağıl bolluk ile) ve 19,89±0,13 ns (τ_3, %26,18 bağıl bolluk ile) olarak değişmiştir.

POEGMA-b-(PPySt-ko-PEHA), E-40, seyreltici komonomer içerikli amfifilik diblok kopolimerinin yalın ve etkileşimli hallerinin ortalama yarıömür değerleri 4.6 numaralı formül üzerinden sırasıyla 21,76 ns ve 15,03 ns olarak bulunmuştur. Bu iki ortalama yarıömür değerlerinin oranlanması (1,45) üzerinden mekanizmanın statik ya da dinamik ilerleyişine ilişkin betimlemeye ulaşılmıştır. Buna göre bulunan değerinin 2'den küçük olması sistem mekanizmasının statik sönümleme (static quenching) şeklinde ilerlediği görülmektedir[180]. Bu olguyu doğrulamak için 4.7b numaralı denklem kullanılarak sönümleme hız sabiti kq değerine, $1{,}15\text{x}10^{13}$ M^{-1} s^{-1}, ulaşılmıştır. Hesaplanan bu değer, maksimum saçılım çarpışma sönümleme sabitinden ($2\text{x}10^{10}$ M^{-1} s^{-1}) bir başka deyişle dinamik sönümleme sınırından 575 kat daha büyüktür. Bu bulgu da deteksiyon mekanizmasının statik sönümleme ile ilerlediğini desteklemektedir.

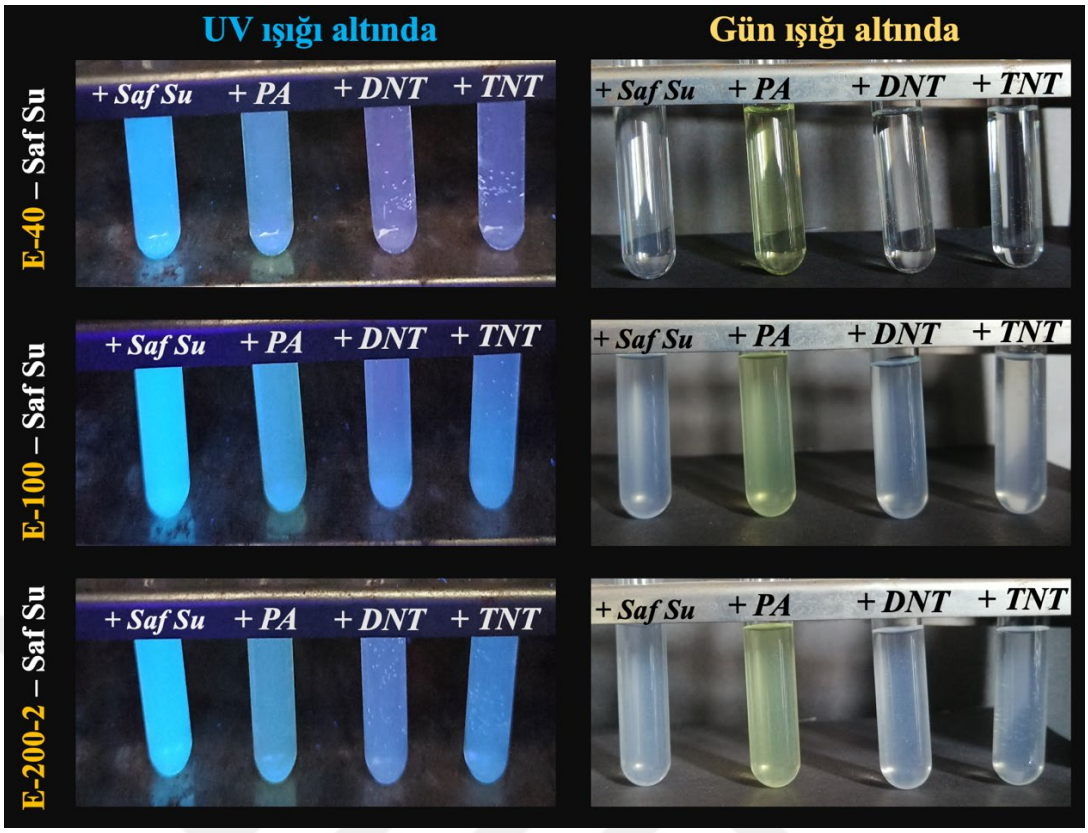


Şekil 4.62 : E-40 kodlu POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) amfifilik diblok kopolimerinin yalın ve DNT etkileşimli halinin zamana karşı floresans yarı ömür bozunma (a) ve rezidüel (b) eğrileri.

4.4.2.6 UV lambası ve gün ışığı fotoğrafları

Bu çalışma, yalın ve nitroaromatik patlayıcı (PA, DNT, TNT) etkileşimli seyreltici komonomer içerikli amfifilik blok kopolimerlerin gün ışığı ve UV lambası (Fotoemisyon: 366 nm) altındaki fotoğraflarının kıyaslanmasına dayanan kalitatif bir analizi kapsamaktadır.

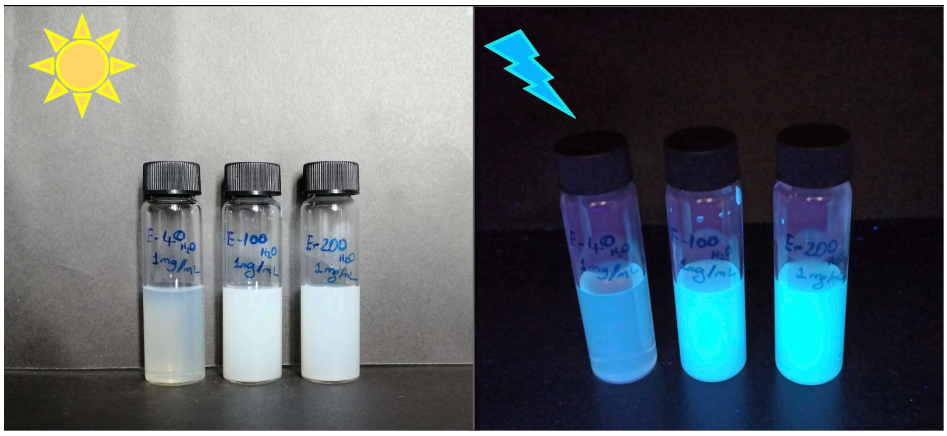
Öncelikli olarak E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensörlerinin yalın hallerinin ve etkileşimli hallerinin görselleri incelenmiştir. Bunun için, 1 mg / 10 mL saf su konsantrasyonundaki kemosensör çözeltilerinden 1,5 mL alınarak deney tüplerine aktarılmıştır. Şekil 4.63'te gösterildiği üzere, her bir kemosensör serisi için sırasıyla yalın hal, PA, DNT ve TNT etkileşimli hal olmak üzere toplamda 4 ayrı deney tüpü hazırlanmıştır. Yalın POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) asimetrik kopolimer çözeltilerinden konulan deney tüplerine, 1 mM'lık nitroaromatik bileşiklerin çözeltilerinden 250 µL, blank olarak tutulacak olanlara ise 250 µL saf su eklenerek birkaç dakika beklenilmiş ve fotoğraf çekimleri yapılmıştır.



Şekil 4.63 : Saf suda dispers E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensör serilerinin blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV ışığı ve gün ışığı altındaki fotoğrafları.

Gün ışığı fotoğraflarına bakıldığında PA eklenmiş olan çözeltilerin renklerinde sarımsı bir renk oluşumu gözlemlenmiştir. Bu farklılık pikrik asit çözeltisinin doğal renginden gelmekte olup, kemosensörlerin kolorimetrik deteksiyon etkinliği gösterdiği anlamına gelmemektedir. Bunun dışında yalın hal ve DNT ile TNT etkileşimli kemosensörlere bakıldığında seriler için kendi içlerinde bir farklılık gözlemlenmemektedir. E-40, E-100 ve E-200-2 kendi arasında kıyaslandığında artan piren kontenti etkisinde çözeltinin eş konsantrasyonda olsa dahi daha bulanık göründüğü ortadadır.

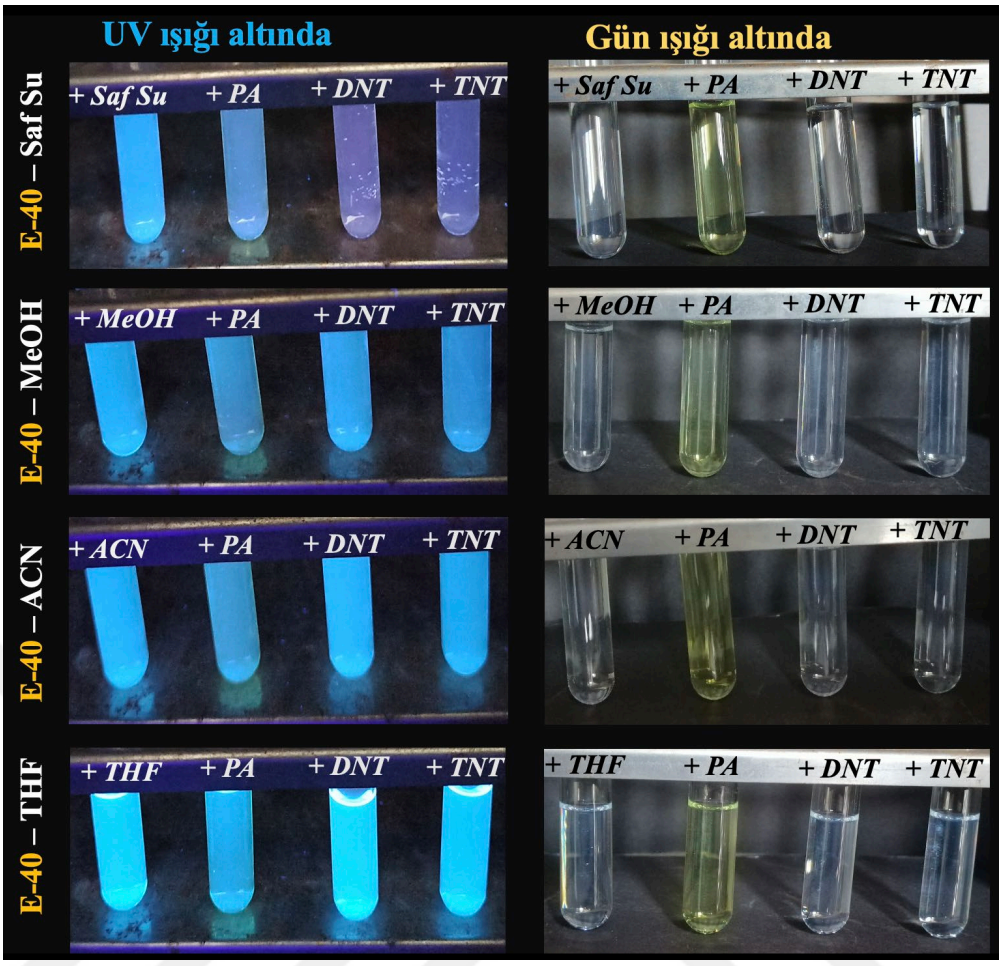
UV ışık altında çekilen fotoğraflara bakıldığında ise, belirgin değişiklikler gözlemlendiği görülmektedir. DNT çözeltisine karşı gözlemlenen sönümleme etkinliği her seri için en yüksek olarak değerlendirilebilir. TNT çözeltisine karşı gözlenen turn-off etkisi ise DNT'ye yakın ancak biraz daha azdır. Pikrik asit çözeltisine karşı olan hassasiyet ise en azdır. Temelde her bir kemosensörün saf suda dispersiyonunun farklı şiddetlerde de olsa üç (3) nitro patlayıcıya yanıt verdiği belirgin şekilde gözlemlenmektedir. Elde edilen kalitatif kıyas, hesaplanan Ksv verileri ile tutarlılık göstermektedir.



Şekil 4.64 : Saf suda dispers 1 mg/ mL konsantrasyonlu E-40, E-100 ve E-200-2 kemosensör serilerinin yalın hallerinin gün ışığı ve UV ışığı altındaki fotoğrafları.

Şekil 4.64'te yalın haldeki E-40, E-100 ve E-200-2 asimetrik diblok kopolimerlerinin 1 mg/ mL saf su konsantrasyon ile daha derişik olarak hazırlanmış çözeltilerinin gün ışığı ve UV ışığı altındaki görselleri paylaşılmıştır.

Bu çalışmada yürütülen bir diğer kalitatif analiz, E-40 kemosensörünün farklı çözücü ortamlarındaki dispersiyonunun yalın hallerinin ve nitro patlayıcılarla etkileşimli hallerinin UV lambası ve gün ışığı altındaki görsellerinin kıyaslanmasına dayanmaktadır. Farklı çözücü koşulları sırasıyla saf su, metanol, asetonitril ve tetrahidrofuran şeklindedir. Bu analizde de bir öncekine benzer şekilde, 1 mg / 10 mL konsantrasyonlu sırasıyla saf su, metanol, asetonitril ve tetrahidrofuran çözücülerinde dispers edilmiş E-40 kemosensör çözeltilerinden 1,5 mL alınarak ilgili deney tüplerine aktarılmıştır. Şekil 4.65'te gösterildiği gibi, her bir kemosensör serisi için yalın hal ile PA, DNT ve TNT etkileşimli hal olmak üzere toplamda 4 ayrı deney tüpü grubu hazırlanmıştır. Yalın POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) asimetrik blok kopolimer çözeltilerinden konulan deney tüplerine, 1 mM'lık nitroaromatik bileşiklerin çözeltilerinden 250 µL, blank olarak tutulacak olanlara ise 250 µL ilgili çözücüden eklenerek birkaç dakika beklenilmiş ve fotoğraf çekimleri yapılmıştır. Gün ışığı altında çekilmiş fotoğraflarda pikrik asit çözeltisi eklenmişler haricinde herhangi bir değişim gözlemlenmemektedir. Pikrik asit eklenmiş olanlardaki sarımsı renk değişimi kolorimetrik bir gözlem olmayıp, pikrik asit çözeltisinin doğal rengi dolayısıyla oluşmuştur. UV ışık altında çekilmiş fotoğraflara bakıldığında, ilgili çözücü eklenen deney tüpleri yalın hali temsil etmektedir. E-40 metanol isimli seride PA eklenmiş olan deney tüpünde az oranda sönümleme olduğu gözlenirken, DNT ve TNT için belirgin bir farklılık söz konusu değildir.



Şekil 4.65 : Sırasıyla saf su, metanol, asetonitril ve tetrahidrofuranda dispers edilmiş E-40 kemosensörlerinin blank, PA, DNT ve TNT etkileşimli hallerinin UV lambası ve gün ışığı altındaki fotoğrafları.

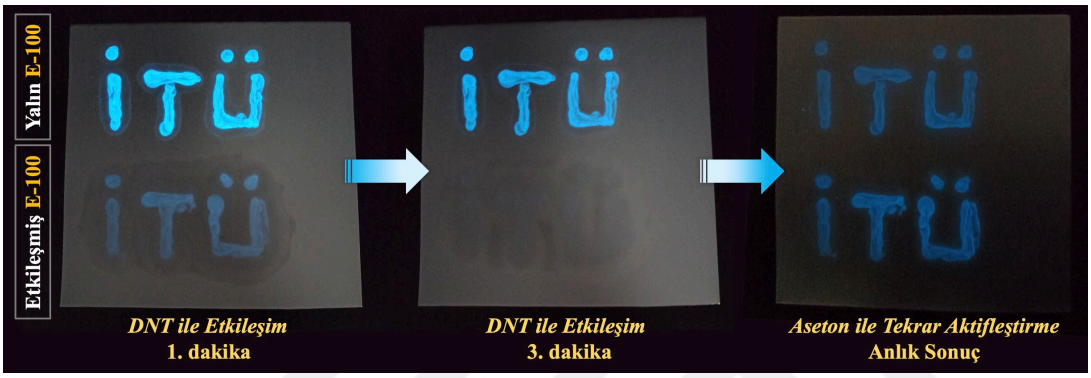
E-40 asetonitril ve tetrahidrofuran serilerinde de benzer durum görülmektedir. E-40 saf su serisinde ise diğer üç seriden farklı olarak DNT ve TNT etkileşimli tüplerde yüksek oranda turn-off oluşumu gerçekleşmiştir. Yapılan bu kalitatif analize göre, en etkin sönümleme etkinliğinin saf suda dispers edilmiş E-40 kemosensörü ile sağlanabileceği ortaya konmuştur. Saptanan olgular Stern Volmer katsayısı (Ksv) değerleri ile tutarlı olup, kantitatif analiz sonuçlarını desteklemektedir.

Kemosensörlerin yeniden aktifleştirilmesi

Kemosensörlerin yeniden aktifleştirilmesi temelde piren üniteleri arasına girerek sönümlemeye sebep olan nitroaromatik bileşiklerin sisteme eklenen çözücü yardımı ile uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Böylece piren üniteleri π-π etkileşimini tekrar yapabilir hale gelerek bir başka deyişle yeniden floresans ışıması sağlayabilerek aktifleşmiş olurlar.

E serisi kemosensörlerin yeniden aktifleşmesi için aseton çözücüsü kullanılmıştır ve deneyler TLC kağıdı (Yüzeyi F254 indikatörlü silikajel kaplı alüminyum) üzerinde yürütülmüştür. Floresans etkinliklerinin geri kazanımına ilişkin yapılan deneyin basamakları aşağıda sırasıyla anlatılmaktadır.

TLC kâğıdı üzerine saf suda dispers E-100 kemosensör çözeltisi ile (3mg / 30 mL saf su) üst üste iki adet "İTÜ" yazılmıştır (Şekil 4.66). Üst sırada yazılı olan "İTÜ" yazısı yalın olarak kalacak E-100 kemosensörü (kontrol grubu) iken alt kısımdaki yazı aktifleşmenin gösterileceği E-100 kemosensörünün ekili olduğu deney grubuna aittir.



Şekil 4.66 : Saf suda dispers E-100 kemosensörünün TLC kâğıdı üzerinde 1 mM'lık DNT ile sönümlenmesinin 1. ve 3. dakikalarının görüntüleri ile aseton çözücüsü kullanılarak floresans etkinliklerinin geri kazandırılmasının görüntüsü.

Alttaki yazı üzerinden 1 mM'lık DNT çözeltisi ile geçilmiştir. İlk olarak 1. dakika fotoğraflanmıştır. 1 dakika içerisinde İTÜ yazısının floresans ışımasında azalmaların olduğu görülmektedir. İkinci fotoğraflama 3. dakikada yapılmıştır ve artık bu anda İTÜ yazısı üzerinde herhangi bir ışıma söz konusu değildir. Son basamakta aseton ile sönümlenmiş İTÜ yazısı üzerinden geçilmiştir. Anlık olarak yapılan görüntüleme sonucunda ışımanın kontrol grubu ile aynı şiddette yeniden oluştuğu gözlemlenmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasının tüm bölümleri aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

Ana fonksiyonel monomer olarak belirlenen 4-(1-pirenil)-stiren monomeri yüksek verim (% 80) ve saflıkta sentezlenmiştir.

Tezin birinci bölümünü oluşturan distilasyon çökelme polimerleşmesi tekniği ile 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomeri ve etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı kullanılarak yalnızca bir (1) saatlik reaksiyon süresinde 850- 1000 nm aralıkta boyuta sahip monodispers homojen P(PySt-EGDMA) mikroküreleri elde edilmiştir. Bu kürelerin nitroaromatik bileşiklere karşı sönümleme etkinlikleri farklı çözücü koşullarında incelenmiştir. Asetonitril, tetrahidrofuran ve metanol (organik) çözücü ortamlarında dispers edilmiş P(PySt-EGDMA) mikroküreleri pikrik asit (PA) patlayıcısına karşı TNT ve DNT'ye kıyasla seçici olarak yüksek deteksiyon etkinliği göstermiştir. Sudaki dispersiyon ise diğer çözücü ortamlarındakine benzer Ksv ve deteksiyon limiti (LOD) değerleriyle PA'ya karşı sönümleme özelliği gösterirken, özellikle DNT (Ksv: $1{,}4 \times 10^{6}\ M^{-1}$, LOD: $7{,}63 \times 10^{-9}$ M, 1,39 ppb) ve ardından TNT (Ksv: $2{,}2 \times 10^{5}\ M^{-1}$, LOD: $8{,}81 \times 10^{-8}$ M) için belirgin seçimlilikte floresans sönümleme etkinliği ortaya koymuştur. Bu bulgular, P(PySt-EGDMA) mikroküreleri, başta içme suyu olmak üzere ekosistemi kirleten NAB'lerin, ancak çoğunlukla DNT'nin tespitinde alternatif bir kemosensör olarak kullanılabileceğinin kanıtıdır.

Tezin ikinci bölümünde 4-(1-pirenil)-stiren monomerinin ve POEGMA hidrofilik segmentinin kullanıldığı PISA yaklaşımına dayanan RAFT metodu ile nano boyutlu amfifilik diblok kopolimerler sentezlenmiştir. 24 saatlik reaksiyon süresince farklı POEGMA:PySt oranlarında sentezlenen POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimer serileri ile hedeflenildiği gibi 23 nm ile 445 nm boyut aralığına sahip farklı morfolojilerde piren esaslı suda dispers halde bulunan nanopartiküller başarıyla elde edilmiştir. Serinin POEGMA:PySt oranları 1:20 (2-B2) olan kopolimerinin misel , 1:30 (2-B3) olanının misel-solucan tipi, 1:40 (2-B4) ve 1:150 (2-B7) olan kopolimerlerinin ise çubuk tipi morfoloji vermesi neticesinde her birinin deteksiyon etkinlikleri detaylı olarak incelenmiştir. Deteksiyon kabiliyetlerinin ortaya konması

için nitroaromatik bileşiklerle yapılan titrasyon çalışmaları neticesinde kopolimerlerin hepsinin sulu ortamda en iyi deteksiyon özelliği gösterdiği ortaya konmuştur. Nitroaromatik bileşiklerden pikrik aside karşı belirli bir sönümleme kabiliyeti gösterdikleri ancak DNT ve TNT'ye karşı seçiciliklerinin olduğu yüksek Ksv ve düşük LOD değerleri ile belirlenmiştir. Morfolojinin büyüme göstermesi yapıdaki aktif piren ünite sayısının artmasına olanak sağlamakla birlikte nitroaromatik bileşiklerin difüzlenebilirliğini kolaylaştırmıştır. Ancak bu durum kapana kısılmış çubuk tipi morfolojiye sahip 2-B7 kodlu kemosensörde oluşan düğüm noktaları sayısındaki artış ile ters orantılı davranış sergilemiştir. Sönümleme kabiliyeti anlamında en iyi sonuçlar TNT bileşiği için 2-B3 kemosensörüyle (Ksv: 225700 M^{-1}), DNT için ise 2-B4 (Ksv: 237200 M^{-1}) kemosensörüyle sağlanmıştır. En düşük detekte edebilme becerisi de DNT için 9,27 ppb ve TNT için 11,55 ppb seviyesinde 2-B4 kemosensörüyle sağlanmıştır. Saptanan değerler kemosensörlerin oldukça hassas ve yüksek kabiliyette DNT ve TNT'yi detekte edebildiğini ortaya koymaktadır.

Tezin son bölümünde ise ikinci bölümdekine benzer şekilde yine POEGMA hidrofilik segmentin ve farklı mol oranlarında 4-(1-pirenil)-stiren monomerin PISA RAFT metodu üzerinden ancak farklı olarak 2-etil hekzil metakrilat (seyreltici komonomer) etkisiyle nano boyutta amfifilik diblok kopolimerleri elde edilmiştir. POEGMA: monomerler oranı 1:40, 1:100 ve 1:200 olarak ayarlanarak E-40, E-100 ve E-200-2 adı verilen 3 ayrı POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) seyreltici komonomer etkili amfifilik diblok kopolimer sentezlenmiştir. Bunlar arasından, yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde 1:32:8 (POEGMA:PySt:EHA) mol oranlı 27-30 nm parçacık boyutlu misel morfolojisine sahip saf suda dispers E-40 asimetrik diblok kopolimeri ideal-model kemosensör yapısı olarak tercih edilmiştir. Nitroaromatik bileşiklere karşı suda deteksiyon etkinlikleri incelemesinde de saptanan yüksek Ksv değerleri ile E-40 ve E-100 polimerlerinin üstünlükleri ortaya konmuştur. En yüksek sonuçlar DNT (Ksv_{E-100}:2,9x10^5 M) ve TNT (Ksv_{E-40}:1,8x10^5 M) bileşiklerine karşı yapılan titrasyon neticesinde bulunmuştur. Deteksiyon limit hesapları sonucunda da en yüksek yüzey alanına sahip E-40 kemosensörü, diğer kemosensörler arasında DNT (LOD: 2,4 x10^{-8} M, 4,37 ppb), TNT (LOD: 2,4 x10^{-8} M, 5,45 ppb) ve PA (LOD: 1,3 x10^{-7} M) için en düşük detekte edebilme değerlerine sahip olmuştur. Bu hesaplama ile de E-40 kemosensörünün üstünlüğü kanıtlanmıştır. E-40 kemosensörü ile yapılan farklı solvent koşulları değerlendirmesinde saf su sistemi en yüksek hassasiyette ve deteksiyon

etkinliğinde ölçümlerin sağlandığı çevre olarak bulunmuştur. Saf su ortamında DNT, TNT ve PA bileşiklerine kıyasla E-40 kemosensörünün NB, NP ve NE bileşiklerine karşı floresans yanıtları da detaylı olarak incelenmiştir ancak en iyi sonuçlar nanomolarlık seviyelerde DNT ve TNT'ye karşı bulunmuştur.

Tezin son iki bölümünde aynı polimerleşme yöntemi ile (PISA yaklaşımı üzerinden RAFT metoduyla) sentezi sağlanan kemosensörlerin deteksiyon kabiliyetlerinin karşılaştırılması eş piren kontentine sahip amfifilik blok kopolimerler üzerinden olmuştur. Buna göre, tez çalışmasının ikinci ana başlığı altında elde edilen POEGMA-*b*-PPySt amfifilik blok kopolimerlerinden 2-B3 ve üçüncü ana başlığı altında elde edilen POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) kopolimerlerinden E-40 kemosensörlerinin DNT'ye karşı sönümleme etkinlikleri karşılaştırılmıştır. 2-B3 için bulunan Ksv değeri 201600 M^{-1} iken LOD değeri de 66,9nM seviyesindedir. Buna göre, E-40 (Ksv: 250371 M^{-1}, LOD: 24 nM) ile daha etkin sonuçlar elde edilmiştir. Böylece, hedeflenildiği gibi seyreltici komonomerin yapıya kazandırdığı esneklik ile deteksiyonun daha verimli şekilde gerçekleştiği ispat edilmiştir.

Tezin üç ana bölümünden elde edilen mikro ve nano boyutlu kemosensörlerin deteksiyon etkinlikleri karşılaştırıldığında ise, her üç kemosensörün de sulu ortamda en iyi sonuçları verdiği hedeflenildiği gibi ortaya konmuştur. Her birinin Stern Volmer katsayıları DNT> TNT >PA ve buna orantılı olarak LOD değerleri DNT ≅ TNT < PA şeklinde hesaplanmıştır. Bu durum, kullanılan ana fonksiyonel monomer PySt'nin elde edilen tüm farklı yapılardaki kemosensörlerde tutarlı deteksiyon etkinliği göstermesi ile açıklanabilir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen üç ana kemosensörün; P(PySt-EGDMA) mikrokürelerinin, 2-B4 POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimerinin ve E-40 POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) seyreltici komonomer etkili amfifilik diblok kopolimerinin suda dispersiyonlarının DNT ve TNT bileşiklerine verdiği yanıtlar Ksv ve LOD değerleri üzerinden aynı zamanda literatürdeki örnekleri ile Çizelge 5.1'de kıyaslanmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, literatürdeki polimer esaslı ve iyonik likit formundaki kemosensörlerin en düşük detekte edebilite gücü (LOD) bu tez çalışmasından elde edilen kemosensörlerin üzerindedir. Bir başka deyişle, çok yüksek hassasiyette detekte edebilme kabiliyetine sahip kemosensörlerin eldesi bu tez çalışması ile ortaya konmuştur.Özellikle P(PySt-EGDMA) mikroküreleri ile DNT bileşiğine karşı saptanan 1.40×10^6 M Stern Volmer katsayı değeri, literatür ve çeşitli

deteksiyon uygulamaları için büyük önem taşımaktadır. Bu değeri takiben yaklaşık $2{,}00x10^5$ M seviyesinde deteksiyon etkinliği gösteren amfifilik diblok kopolimerleri, sentezlenen mikroküre lere alternatif kemosensör olarak görülebilecek niteliktedir.

Çizelge 5.1 : Tez çalışmasından elde edilen kemosensörlerin suda TNT ve / veya DNT çözeltisine karşı elde edilen Ksv ve LOD değerlerine göre literatürdeki örnekleri ile karşılaştırma tablosu.

Floresans Kemosensör	Analit	Ksv (M^{-1})	LOD (M)
Suda çözünür iyonik likit (EB-IL) [183]	TNT	$1.94x10^5$	$1.59x10^{-7}$
Piren- polietersülfon nanofiberi [66]	DNT	$7.52x10^4$	$4.00x10^{-7}$
	TNT	$1.80x10^5$	$1.60x10^{-7}$
Hikroksil gruplu hidrofilik konjuge polimer [184]	DNT	$2.4x10^4$	$7.40x10^{-7}$
	TNT	$4.20x10^4$	$1.10x10^{-6}$
Piren sübstitüe amfifilik ROMP polimeri [185]	TNT	$5.30x10^5$	$6.40x10^{-8}$
Piren fonksiyonlu poliakrilonitril nanofiber [186]	DNT	$3.15x10^5$	$2.74x10^{-8}$
Floresans koordinasyon polimeri, $Cu_2I_2(MA)_2$ [MA=melamin] [187]	DNT	$8.98x10^4$	$1.27x10^{-6}$
Piren bağlı PBEMA mikroküreleri [45]	DNT	$1.08x10^5$	$2.60\ x10^{-7}$
	TNT	$1.33x10^5$	$2.10x10^{-7}$
P(PySt-EGDMA) mikroküreleri	DNT	$1.40x10^6$	$7.63x10^{-9}$
	TNT	$2.20x10^5$	$8.81x10^{-8}$
POEGMA-*b*-PPySt amfifilik diblok kopolimeri, 2-B4	DNT	$2.40x10^5$	$5.09x10^{-8}$
	TNT	$2.00x10^5$	$5.09x10^{-8}$
POEGMA-*b*-(PPySt-*ko*-PEHA) seyreltici komonomer etkili amfifilik diblok kopolimeri, E-40	DNT	$2.50x10^5$	$2.40x10^{-8}$
	TNT	$1.80x10^5$	$2.40x10^{-8}$

Tez çalışmasından elde edilen üç ana kemosensörün floresans etkinliklerine özetle bakıldığında, her birinin suda TNT için EPA tarafından saptanan minimum risk değerine, 2 ppb, oldukça yakın sonuçlarla detekte edebilirlik gösterdiği ve bu anlamda analizlerde kullanıma uygun oldukları vurgulanabilir. Suda DNT bileşiğinin saptanmasına ilişkin ise, EPA tarafından belirlenen 50 ppb seviyesinin çok daha aşağılarına bu tez çalışmasının ürünleri ile inilebilmiştir. Bu anlamda bu tez çalışması ile özellikle suda DNT deteksiyonu için umut vaadeden, avantajlı, rekabetçi kemosensörler literatüre kazandırılmıştır.

Ayrıca çok düşük konsantrasyonlarda bile güçlü floresans etkinlik gösterdiği gözlemlenen bu tez çalışmasının üç bölümünden de elde edilen kemosensörlerin, boyutlarının çok küçük olması ve su ile diğer çözücülerde homojen dispersiyon göstermesi sebepleriyle, çözelti, spray ve çubuk formlarında NAB deteksiyonlarında kullanımları mümkündür. Bu anlamda tez çalışmasında elde edilen kemosensörler adli tıp araştırmalarında, tayin laboratuvarlarında, endüstriyel ve savunma kolları uygulamalarında kolaylıkla kullanılabilme potansiyeline sahip malzemeler olmuştur.

KAYNAKLAR

[1] **Raza Naqvi, S. T., Rasheed, T., Nawaz, R., Fatima, B., Hussain, D., ... Majeed, S.** (2022). Octylamine as environment friendlier colorimetric detection probe for hazardous 2,4,6-Trinitrophenol from wastewater samples. *Chemosphere*, *293*, 133537.

[2] **Xia, T., Zhu, F., Cui, Y., Yang, Y., Wang, Z. ve Qian, G.** (2017). Highly selective luminescent sensing of picric acid based on a water-stable europium metal-organic framework. *Journal of Solid State Chem*istry, *245*, 127- 131.

[3] **Samaeifar, F. ve Abdollahi, H.** (2019). Graphene oxide for high sensitivity detection of 2,4-Dinitrotoluene by developing of a heat absorption monitoring sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *297*, 126726.

[4] **Ju, K. S ve Parales, R. E.** (2010). Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, *74* (2).

[5] **Woulfe, P.** (1771). XV. Experiments to shew the nature of Aurum mosaicum: By Mr. Peter Woulfe, F. R. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, *61*.

[6] **Hebert, R. M. ve Jackovitz, A. M.** (2015). Chapter 15 - Wildlife Toxicity Assessment for Picric Acid (2,4,6-Trinitrophenol). *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*, 271-277.

[7] **Gad, S. E.** (2005). Picric acid. *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*, 438-440.

[8] **Wilbrand, J.** (1863). Notiz über Trinitrotoluol. *Justus Liebigs Annalen der Chem*ie, *128* (2),178-179.

[9] **Ilyas, Q., Waseem, M. T., Junaid, H. M., Ali Khan, Z., Munir, F., ... Shaikh, A. J.** (2022). Fluorescein based fluorescent and colorimetric sensors for sensitive detection of TNP explosive in aqueous medium: Application of logic gate. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *272*, 120994.

[10] **Johnson, M. S. ve Reddy, G.** (2015). Chapter 3 - Wildlife Toxicity Assessment for 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT). *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*, 25-51.

[11] **Amaral, H. I. F., Gama, A. C., Gonçalves, C., Fernandes, J., Batista, M. J. ve Abreu, M.** (2016). Long-term TNT and DNT contamination: 1-D modeling of natural attenuation in the vadose zone: case study, Portugal. *Environmetal Earth Sciences*, *75* (89).

[12] **Lent, E. M.** (2015). Chapter 6 - Wildlife Toxicity Assessment for 2,4-Dinitrotoluene and 2,6-Dinitrotoluene. *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*, 107- 146.

[13] **Six, C. ve Richter, F.** (2003). Isocyanates, Organic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[14] **Che, W., Li, G., Liu, X., Shao, K., Zhu, D., ... Su, Z.** (2018). Selective sensing of 2,4,6-trinitrophenol (TNP) in aqueous media with "aggregation-induced emission enhancement" (AIEE)-active iridium(III) complexes. *Chemical Communications*, *54* (14), 1730-1733.

[15] **Toal, S. J. ve Trogler, W. C.** (2006). Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *Journal of Materials Chem*istry, *16* (28), 2871-2883.

[16] **Şen, F. B., Bener, M., Aşçı, Y. S., Lalikoglu, M. ve Apak, R.** (2022). Selective determination of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) with cysteamine in deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liqiuds*, *367*, 120556.

[17] **Rodgers, J. D. ve Bunce, N. J.** (2001). Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. *Water Research*, *35* (9), 2101-2111.

[18] **Johnston, E. J., Rylott, E. L., Beynon, E., Lorenz, A., Chechik, V. ve Bruce, N. C.** (2015). Monodehydroascorbate reductase mediates TNT toxicity in plants. *Science*, *349* (6252), 1072-1075.

[19] **Shanmugaraju, S. ve Mukherjee, P. S.** (2015). π-Electron rich small molecule sensors for the recognition of nitroaromatics. *Chemical Communications*, *51* (89), 16014-16032.

[20] **EPA** (2014). Drinking Water Parameters. *Environmental Protection Agency*.

[21] **US EPA** (2018) Edition of the drinking water standards and health advisories tables. *Environmental Protection Agency*.

[22] **Moore, D. S.** (2004). Instrumentation for trace detection of high explosives. *Review of Scientific Instruments, 75* (8), 2499-2512.

[23] **Badjagbo, K. and Sauvé, S.** (2012). Mass Spectrometry for Trace Analysis of Explosives in Water. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *42* (3), 257-271.

[24] **Zyryanov, G. V, Kopchuk, D. S., Kovalev, I. S., Nosova, E. V, Rusinov, V. L. ve Chupakhin, O.N.** (2014). Chemosensors for detection of nitroaromatic compounds (explosives). *Russian Chemical Reviews,83* (9), 783.

[25] **Caygill, J. S., Davis, F.ve Higson, S. P. J.** (2012). Current trends in explosive detection techniques. *Talanta, 88,* 14-29.

[26] **Singh, S.** (2007). Sensors-An effective approach for the detection of explosives. *Journal of Hazardous Mater*ials, *144* (1-2), 15-28.

[27] **Haleem, A., Javaid, M., Singh, R. P., Suman, R. ve Rab, S.** (2021). Biosensors applications in medical field: A brief review. *Sensors International*, *2*,100100.

[28] **Naresh, V. ve Lee, N.** (2021). A review on biosensors and recent development of nanostructured materials-enabled biosensors. *Sensors (Switzerland)*, *21* (4), 1109.

[29] **Gwenin, C. D., Kalaji, M., Kay, C. M., Williams, P. A. ve Tito, D. N.** (2008). An in situ amperometric biosensor for the detection of vapours from explosive compounds. in: Analyst, *133* (5), 621-625.

[30] **Baranwal, J., Barse, B., Gatto, G., Broncova, G. ve Kumar, A.** (2022). Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. *Chemosensors, 10* (9), 363.

[31] **Kumar, N., Shetti, N. P., Jagannath, S. ve Aminabhavi, T. M.** (2022). Electrochemical sensors for the detection of SARS-CoV-2 virus. *Chemical Engineering Journal*, *430* (3), 132966.

[32] **Yew, Y. T., Ambrosi, A. ve Pumera, M.** (2016). Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene. *Scientific Reports*, *6*, 33276.

[33] **Rico-Yuste, A. ve Carrasco, S.** (2019). Molecularly imprinted polymer-based hybrid materials for the development of optical sensors. *Polymers (Basel)*, *11* (7), 1173.

[34] **Gao, X. G., Cheng, L. X., Jiang, W. S., Li, X. K. ve Xing, F.** (2021). Graphene and its Derivatives-Based Optical Sensors. *Frontiers in Chemistry*, *9*.

[35] **Priyangga, K. T. A., Kurniawan, Y. S., Ohto, K. ve Jumina, J.** (2022). A Review on Calixarene Fluorescent Chemosensor Agents for Various Analytes. *Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science*, *2* (1), 23-40.

[36] **Tyler McQuade, D., Pullen, A.E. ve Swager, T.M.** (2000). Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chemical Reviews*, *100* (7), 2537-2574.

[37] **Wu, D., Sedgwick, A.C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E. U., Yoon, J. ve James, T. D.** (2017). Fluorescent chemosensors: The past, present and future. *Chemical Society Reviews*, *46* (23), 7105-7123.

[38] **Ayyavoo, K. ve Velusamy, P.** (2021). Pyrene based materials as fluorescent probes in chemical and biological fields. *New Journal of Chemistry*, *45* (25),10997-11017.

[39] **Nie, H., Sun, G., Zhang, M., Baumgarten, M. ve Müllen, K.** (2012). Fluorescent conjugated polycarbazoles for explosives detection: Side chain effects on TNT sensor sensitivity. *Journal of Materials Chemistry*, *22* (5), 2129-2132.

[40] **Venkatramaiah, N., Pereira, C. F., Mendes, R. F., Paz, F. A. A. ve Tomé, J. P. C.** (2015). Phosphonate appended porphyrins as versatile chemosensors for selective detection of trinitrotoluene. *Analytical Chemistry*, *87* (8), 4515-4522.

[41] **Venkatramaiah, N., Kumar, S. ve Patil, S.** (2012). Fluoranthene based fluorescent chemosensors for detection of explosive nitroaromatics. *Chemical Communications*, *48* (41), 5007-5009.

[42] **Verbitskiy, E. V., Baranova, A. A., Lugovik, K. I., Shafikov, M. Z., Khokhlov, K. O., ... Cheprakova, E. M.** (2016). Detection of nitroaromatic explosives by new D–π–A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold. *Analytical and BioAnalytical Chemistry*, *408*, 4093-4101.

[43] **Mohammadi, A. ve Ghasemi, Z.** (2020). A simple pyrimidine based colorimetric and fluorescent chemosensor for sequential detection of copper (II) and cyanide ions and its application in real samples. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *228*, 117730.

[44] **Figueira-Duarte, T. M., Del Rosso, P. G., Trattnig, R., Sax, S., List, E. J. W. ve Mullen, K.** (2010). Designed suppression of aggregation in polypyrene: Toward high-performance blue-light-emitting diodes. *Advanced Materials, 22*, 990-993.

[45] **Turhan, H., Tukenmez, E., Karagoz, B. ve Bicak, N.** (2018). Highly fluorescent sensing of nitroaromatic explosives in aqueous media using pyrene-linked PBEMA microspheres. *Talanta,179,*107-114.

[46] **Su, H., Chen, X. ve Fang, W.** (2014). ON-OFF mechanism of a fluorescent sensor for the detection of Zn(II), Cd(II), and Cu(II)transition metal ions. *Analytical Chemistry*, *86* (1), 891-899.

[47] **Wang, Y., La, A., Ding, Y., Liu, Y. ve Lei, Y.** (2012). Novel signal-amplifying fluorescent nanofibers for naked-eye-based ultrasensitive detection of buried explosives and explosive vapors. *Advanced Functional Materials*, *22*, 3547-3555.

[48] **Jung, H. S., Verwilst, P., Kim, W. Y. ve Kim, J. S.** (2016). Fluorescent and colorimetric sensors for the detection of humidity or water content. *Chemical Society Reviews*, *45* (5),1242-1256.

[49] **Venkatesan, P. ve Wu, S. P.** (2015). A turn-on fluorescent pyrene-based chemosensor for Cu(II) with live cell application. *RSC Advances*, *5* (53), 42591-42596.

[50] **Shellaiah, M., Venkatesan, P., Thirumalaivasan, N., Wu, S. P. ve Sun, K. W.** (2023). Pyrene-Based Fluorescent Probe for "Off-on-Off" Sequential Detection of Cu2+ and CN− with HeLa Cells Imaging. *Chemosensors*, *11* (2),115.

[51] **Zyryanov, G. V, Palacios, M. a ve Anzenbacher, P.** (2008). Small Molecule Fluorescent Sensors for Detection of TNT Vapor in Air Contents. *Organic. Letters, 10* (11), 3681-3684.

[52] **Xiao, Y., Yang, X., Cheng, X., Xiong, S. ve Chen, R.** (2020). Fluorescent macromolecular chemosensors for highly and selectively detecting of 2, 4, 6-trinitrophenol. *Materials Research Express*, *7*, 105304.

[53] **Sharma, A., Kim, D., Park, J. H., Rakshit, S., Seong, J., ... Jeong, G. H.** (2019). Mechanistic insight into the sensing of nitroaromatic compounds by metal-organic frameworks. *Communications Chemistry*, *2* (39).

[54] **Hu, M. L., Razavi, S. A. A., Piroozzadeh, M. ve Morsali, A.** (2020) Sensing organic analytes by metal-organic frameworks: A new way of considering the topic. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *7* (7), 1598–1632.

[55] **Li, J., Kendig, C. E. ve Nesterov, E. E.** (2007). Chemosensory performance of molecularly imprinted fluorescent conjugated polymer materials. *Journal of the American Chemical Society*, *129* (51), 15911–15918.

[56] **Panigrahi, A., Sahu, B. P., Mandani, S., Nayak, D., Giri, S. ve Sarma, T. K.** (2019). AIE active fluorescent organic nanoaggregates for selective detection of phenolic-nitroaromatic explosives and cell imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, *374*, 194-205.

[57] **Che, Y., Gross, D.E., Huang, H., Yang, D., Yang, X., ... Discekici, E.** (2012). Diffusion-controlled detection of trinitrotoluene: Interior nanoporous structure and low highest occupied molecular orbital level of building blocks enhance selectivity and sensitivity. *Journal of the American Chemical Society, 134* (10), 4978-4982.

[58] **Beyazkilic, P., Yildirim, A. ve Bayindir, M.** (2014). Formation of pyrene excimers in mesoporous ormosil thin films for visual detection of nitro-explosives. *ACS Applied Materials & Interfaces, 6* (7), 4997-5004.

[59] **Ma, Y., Li, H., Peng, S. ve Wang, L.** (2012). Highly selective and sensitive fluorescent paper sensor for nitroaromatic explosive detection. *Analytical Chemistry*, *84* (19), 8415–8421.

[60] **Wei, W., Huang, X., Chen, K., Tao, Y. ve Tang, X.** (2012). Fluorescent organic-inorganic hybrid polyphosphazene microspheres for the trace detection of nitroaromatic explosives. *RSC Advances, 2* (9), 3765-3771.

[61] **Sonawane, S. L. ve Asha, S. K.** (2016). Fluorescent Polystyrene Microbeads as Invisible Security Ink and Optical Vapor Sensor for 4-Nitrotoluene. *ACS Applied Materials & Interfaces, 8* (16), 10590-10599.

[62] **Beyazkilic, P., Yildirim, A. ve Bayindir, M.** (2014). Nanoconfinement of pyrene in mesostructured silica nanoparticles for trace detection of TNT in the aqueous phase. *Nanoscale, 6* (24), 15203-15209.

[63] **Liang, Z., Chen, H., Wang, X. ve Sun, R.** (2016). F127/conjugated polymers fluorescent micelles for trace detection of nitroaromatic explosives. *Dyes and Pigments, 125*, 367-374.

[64] **He, G., Yan, N., Yang, J., Wang, H., Ding, L., ... Yin, S.** (2011). Pyrene-containing conjugated polymer-based fluorescent films for highly sensitive and selective sensing of TNT in aqueous medium. *Macromolecules, 44* (12), 4759-4766.

[65] **Zhang, S., Ding, L., Lü, F., Liu, T. ve Fang, Y.** (2012). Fluorescent film sensors based on SAMs of pyrene derivatives for detecting nitroaromatics in aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 97*, 31-37.

[66] **Sun, X., Liu, Y., Shaw, G., Carrier, A., Dey, S., Zhao, J. ve Lei, Y.** (2015). Fundamental Study of Electrospun Pyrene-Polyethersulfone Nanofibers Using Mixed Solvents for Sensitive and Selective Explosives Detection in Aqueous Solution. *ACS Applied Materials & Interfaces, 7* (24), 13189-13197.

[67] **Senthamizhan, A., Celebioglu, A., Bayir, S., Gorur, M., Doganci, E., ... Yilmaz, F.** (2015). Highly Fluorescent Pyrene-Functional Polystyrene Copolymer Nanofibers for Enhanced Sensing Performance of TNT. *ACS Applied Materials & Interfaces, 7* (38), 21038-21046.

[68] **Lu, W., Zhang, J., Huang, Y., Théato, P., Huang, Q. ve Chen, T.** (2017). Self-Diffusion Driven Ultrafast Detection of ppm-Level Nitroaromatic Pollutants in Aqueous Media Using a Hydrophilic Fluorescent Paper Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces, 9* (28), 23884-23893.

[69] **Url-1** <http://hwpi.harvard.edu/files/myers/files/12-the_suzuki_reaction.pdf>, alınan tarih 25.07.2023.

[70] **Kanchana, U. S., Diana, E. J., Mathew, T. V. ve Anilkumar, G.** (2020). Cyclodextrin based palladium catalysts for Suzuki reaction: An overview. *Carbohydrate Research*, *489*, 107954.

[71] **Mukai, S. ve Yamada, Y.** (2022). Catalyst Recycling in the Suzuki Coupling Reaction: Toward a Greener Synthesis in the Pharmaceutical Industry. *Knowledge, 3* (1), 1-17.

[72] **Miyaura, N., Ishiyama, T., Ishikawa, M. ve Suzuki, A.** (1986). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of B-alkyl-9-BBN or trialkylboranes with aryl and 1-alkenyl halides. *Tetrahedron Letters, 27* (52), 6369-6372.

[73] **Suzuki, A.** (1985). Organoboron compounds in new synthetic reactions. *Pure and Applied Chemistry, 57* (12), 1749-1758.

[74] **Yin, L. ve Liebscher, J.** (2007). Carbon—Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts. *Chemical Informatics*, *38*.

[75] **Farhang, M., Akbarzadeh, A. R., Rabbani, M., ve Ghadiri, A. M.** (2022). A retrospective-prospective review of Suzuki–Miyaura reaction: From cross-coupling reaction to pharmaceutical industry applications. *Polyhedron, 227*, 116124.

[76] **Cordovilla, C., Bartolomé, C., Martínez-Ilarduya, J. M., ve Espinet, P.** (2015). The stille reaction, 38 years later. *ACS Catalysis, 5* (5), 3040-3053.

[77] **Alonso, D. A., Baeza, A., Chinchilla, R., Gomez, C., Guillena, G., ... Pastor, I.M.** (2018). Solid-supported palladium catalysts in sonogashira reactions: Recent developments. *Catalysts, 8* (5), 202.

[78] **Mohajer, F., Heravi, M. M., Zadsirjan, V. ve Poormohammad, N.** (2021). Copper-free Sonogashira cross-coupling reactions: an overview. *RSC Advances, 11* (12), 6885-6925.

[79] **Martin, R. ve Buchwald, S. L.** (2008). Palladium-catalyzed suzuki-miyaura cross-coupling reactions employing dialkylbiaryl phosphine ligands. *Accounts of Chemical Research., 41* (11), 1461-1473.

[80] **Zhang, R., Gao, R., Gou, Q., Lai, J. ve Li, X.** (2022). Precipitation Polymerization: A Powerful Tool for Preparation of Uniform Polymer Particles. *Polymers (Basel), 14* (9), 1851.

[81] **Lv, X. ve Gao, P.** (2020). An optical sensor for selective detection of phenol: Via double cross-linker precipitation polymerization. *RSC Advances, 10* (42), 25402-25407.

[82] **Wackerlig, J. ve Lieberzeit, P. A.** (2015). Molecularly imprinted polymer nanoparticles in chemical sensing - Synthesis, characterisation and application. *Sensors and Actuators B: Chemical, 207*, 144-157.

[83] **Wang, J., Cormack, P. A. G., Sherrington, D. C. ve Khoshdel, E.** (2003). Monodisperse, Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Prepared by Precipitation Polymerization for Affinity Separation Applications. *Angewandte Chemie - International Edition, 42*.

[84] **Pardeshi, S. ve Singh, S. K.** (2016). Precipitation polymerization: A versatile tool for preparing molecularly imprinted polymer beads for chromatography applications. *RSC Advances, 6* (28), 23525-23536.

[85] **Ruela, A. L. M., de Figueiredo, E. C., de Araújo, M. B., Carvalho, F. C. ve Pereira, G. R.** (2016). Molecularly imprinted microparticles in lipid-based formulations for sustained release of donepezil. *European Journal of Pharmaceutical Sciences, 93*, 114-122.

[86] **Men, Y., Peng, S., Yang, P., Jiang, Q., Zhang, Y., ... Shen, B.** (2018). Biodegradable Zwitterionic Nanogels with Long Circulation for Antitumor Drug Delivery. *ACS Applied Materials & Interfaces, 10* (28), 23509-23521.

[87] **Tukenmez, E. ve Bicak, N.** (2016). Poly(HEMA) Microbeads with Multi Amine Surface Functions for Reversible Metal Complex Formation. *Macromolecular Symposia, 364*, 32-37.

[88] **Erdem Yayayürük, A., Yayayürük, O., Tukenmez, E. ve Karagoz, B.** (2020). Multidentate amine ligand decorated hairy brushes on PS-DVB microbeads for Cd(II) removal from water samples. *Separation Science and Technology, 56* (13), 2170-2182.

[89] **Ince, A., Tukenmez, E., Bicak, N. ve Karagoz, B.** (2019). Cobalt-Chelated Polyamine Brushes on Solid Microspheres for Rapid Binding and Chemical Storage of Molecular Oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 58* (19), 7769-7777.

[90] **Erdem Yayayürük, A., Yayayürük, O., Tukenmez, E. ve Karagoz, B.** (2021). Application of Polycarboxylic Acid Brushes on Polystyrene–Divinylbenzene Microbeads for the Removal of Lead from Water. *Clean- Soil, Air, Water, 49*, 2000215.

[91] **Erdem Yayayürük, A., Yayayürük, O., Tukenmez, E. ve Karagoz, B.** (2019). Polystyrene-divinyl benzene microspheres with amino methyl phosphonic acid functional hairy brushes for the sorption and speciation of chromium prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Microchimica Acta*, *186*, 571.

[92] **Dowding, P. J. ve Vincent, B.** (2000). Suspension polymerisation to form polymer beads. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 161* (2), 259-269.

[93] **Hedayati, H. R., Khorasani, M., Ahmadi, M. ve Ballard, N.** (2022). Preparation of well-defined Poly(Vinyl alcohol) by hydrolysis of Poly(Vinyl acetate) synthesized by RAFT suspension polymerization. *Polymer, 246*, 124674.

[94] **Thickett, S. C. ve Gilbert, R. G.** (2007). Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer, 48* (24), 6965-6991.

[95] **Lovell, P. A. ve Schork, F. J.** (2020). Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules, 21* (11), 4396-4441.

[96] **Cummings, S., Zhang, Y., Smeets, N., Cunningham, M. ve Dubé, M. A.** (2019). On the use of starch in emulsion polymerizations. *Processes, 7* (3), 140.

[97] **Zhang, S., Zhang, Q., Shang, J., Mao, Z. sha ve Yang, C.** (2021). Measurement methods of particle size distribution in emulsion polymerization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *39*, 1-15.

[98] **Zhong, F. ve Pan, C.Y.** (2022). Dispersion Polymerization versus Emulsifier-Free Emulsion Polymerization for Nano-Object Fabrication: A Comprehensive Comparison. *Macromolecular Rapid Communications, 43*, 2100566.

[99] **Cho, Y. S., Shin, C. H. ve Han, S.** (2016). Dispersion Polymerization of Polystyrene Particles Using Alcohol as Reaction Medium. *Nanoscale Research Letters, 11* (46).

[100] **Itoh, T., Okuno, M., Moriya, Y., Shimomoto, H. ve Ihara, E.** (2022). Poly(acrylic acid) block copolymers as stabilizers for dispersion polymerization. *Polymer, 256*, 125265.

[101] **Liu, G., Qiu, Q., Shen, W. ve An, Z.** (2011). Aqueous dispersion polymerization of 2-methoxyethyl acrylate for the synthesis of biocompatible nanoparticles using a hydrophilic RAFT polymer and a redox initiator. *Macromolecules, 44* (13), 5237-5245.

[102] **Cong, H., Yu, B., Gao, L., Yang, B., Gao, F., ... Zhang, H.** (2018). Preparation of morphology-controllable PGMA-DVB microspheres by introducing Span 80 into seed emulsion polymerization. *RSC Advances, 8* (5), 2593-2598.

[103] **Okubo, M., Shiozaki, M., Tsujihiro, M. ve Tsukuda, Y.** (1991). Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing the dynamic monomer swelling method. *Colloid and Polymer Science, 269,* 222-226.

[104] **Navarro, L., Thünemann, A. F., Yokosawa, T., Spiecker, E. ve Klinger, D.** (2022). Regioselective Seeded Polymerization in Block Copolymer Nanoparticles: Post-Assembly Control of Colloidal Features. *Angewandte Chemie - International Edition, 61*, (134).

[105] **Kim, J. W. ve Suh, K. Do** (2008). Monodisperse polymer particles synthesized by seeded polymerization techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14* (1), 1-9.

[106] **Wang, D., Dimonie, V. L., David Sudol, E. ve El-Aasser, M. S.** (2002) Seeded dispersion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science, 84* (14), 2710-2720.

[107] **Mine, E., Yamada, A., Kobayashi, Y., Konno, M. ve Liz-Marzán, L. M.** (2003). Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique. *Journal of Colloid and Interface Science, 264* (2), 385-390.

[108] **Wang, G., Dou, H. ve Sun, K.** (2012). Facile synthesis of hollow polymeric microparticles possessing various morphologies via seeded polymerization. *Colloid and Polymer Science*, *290*, 1867-1877.

[109] **Arshady, R.** (1992). Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. *Colloid and Polymer Science, 270*, 717-732.

[110] **Li, K. ve Stöver, H. D. H.** (1993). Synthesis of monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 31* (13), 3257–3263.

[111] **Nakano, T., Saito, N. ve Minami, H.** (2020). Preparation of Cross-Linked Monodisperse Poly(acrylic acid) Particles by Precipitation Polymerization. *Langmuir, 36* (40), 11957-11962.

[112] **Li, W. H. ve Stöver, H.D.H.** (2000). Monodisperse cross-linked core-shell polymer microspheres by precipitation polymerization. *Macromolecules, 33* (12), 4354-4360.

[113] **Zhang, D. ve Yang, X.** (2014). Precipitation Polymerization. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1-10.

[114] **Zhang, H.** (2013). Controlled/"living" radical precipitation polymerization: A versatile polymerization technique for advanced functional polymers. *European Polymer Journal, 49* (3), 579-600.

[115] **Shen, X., Huang, C., Shinde, S., Switnicka-Plak, M., Cormack, P. A. G. ve Sellergren, B.** (2016). Reflux precipitation polymerization: A new synthetic insight in molecular imprinting at high temperature. *RSC Advances, 6* (85), 81491-81499.

[116] **Fan, M., Wang, F. ve Wang, C.** (2018). Reflux Precipitation Polymerization: A New Platform for the Preparation of Uniform Polymeric Nanogels for Biomedical Applications. *Macromolecular Bioscience, 18*, 1800077.

[117] **Chen, J., Zhao, C., Huang, H., Wang, M. ve Ge, X.** (2016). Highly crosslinked poly(ethyleneglycol dimethacrylate)-based microspheres via solvothermal precipitation polymerization in alcohol-water system. *Polymer*,. 83, 214-222.

[118] **Chen, D., Ma, Y., Zhao, C., Wang, L., Zhang, X. ve Yang, W.** (2020). Self-stabilized precipitation polymerization: Principle, method and application. *Scientia Sinica Chimica, 50* (7), 732-742.

[119] **Bai, F., Yang, X. ve Huang, W.** (2004). Synthesis of narrow or monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres by distillation-precipitation polymerization. *Macromolecules, 37* (26), 9746-9752.

[120] **Bai, F., Yang, X. ve Huang, W.** (2006). Preparation of narrow or monodisperse poly(ethyleneglycol dimethacrylate) microspheres by distillation-precipitation polymerization. *European Polymer Journal, 42* (9), 2088–2097.

[121] **Bai, F., Huang, B., Yang, X. ve Huang, W.** (2007). Synthesis of monodisperse poly(methacrylic acid) microspheres by distillation-precipitation polymerization. *European Polymer Journal, 43* (9), 3923–3932.

[122] **Bai, F., Yang, X., Li, R., Huang, B. ve Huang, W.** (2006). Monodisperse hydrophilic polymer microspheres having carboxylic acid groups prepared by distillation precipitation polymerization. *Polymer, 47* (16), 5775–5784.

[123] **Liu, G., Yang, X. ve Wang, Y.** (2007). Preparation of monodisperse hydrophilic polymer microspheres with N,N′-methylenediacrylamide as crosslinker by distillation precipitation polymerization. *Polymer International, 56*, 905–913.

[124] **Bai, F., Li, R., Yang, X., Li, S. ve Huang, W.** (2006). Preparation of narrow-dispersion or monodisperse polymer microspheres with active hydroxyl group by distillation-precipitation polymerization. *Polymer International,* 55 (3), 319–325.

[125] **Feng, F., Li, R., Zhang, Q., Wang, Y., Yang, X., ... Duan, H.** (2014). Preparation of reduction-triggered degradable microcapsules for intracellular delivery of anti-cancer drug and gene. *Polymer, 55* (1), 110–118.

[126] **Nikravan, G., Haddadi-Asl, V. ve Salami-Kalajahi, M.** (2019). Stimuli-responsive DOX release behavior of cross-linked poly(acrylic acid) nanoparticles. *E-Polymers, 19* (1), 203–214.

[127] **Ibrahim, G. P. S., Isloor, A. M., Inamuddin, Asiri, A. M., Ismail, N., ... Ismail, A. F.** (2017). Novel, one-step synthesis of zwitterionic polymer nanoparticles via distillation-precipitation polymerization and its application for dye removal membrane. *Scientific Reports, 7*, 15889.

[128] **Syed Ibrahim, G. P., Isloor, A. M., Bavarian, M. ve Nejati, S.** (2020). Integration of Zwitterionic Polymer Nanoparticles in Interfacial Polymerization for Ion Separation. *ACS Applied Polymer Materials, 2* (4) 1508–1517.

[129] **Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H.** (2006). Living radical polymerization by the RAFT process - A first update. *Australian Journal of Chemistry, 59*, 669–692.

[130] **Jitchum, V. ve Perrier, S.** (2007). Living radical polymerization of isoprene via the RAFT process. *Macromolecules, 40* (5), 1408–1412.

[131] **Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H.** (2009). Living radical polymerization by the RAFT process A second update. *Australian Journal of Chemistry, 62*, 1402–1472.

[132] **Monteiro, M. J. ve De Barbeyrac, J.** (2002). Preparation of reactive composite latexes by "living" radical polymerization using the RAFT process. A new class of polymer materials. *Macromolecular Rapid Communications, 23* (5-6), 370-374.

[133] **Moad, C. L. ve Moad, G.** (2021). Fundamentals of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). *Chemistry Teacher International, 3* (2), 3-17.

[134] **Lee, Y., Boyer, C. ve Kwon, M. S.** (2023). Photocontrolled RAFT polymerization: past, present, and future. *Chemical Society Reviews, 52* (9), 3035-3097.

[135] **Perrier, S., Takolpuckdee, P. ve Mars, C. A.** (2005). Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: End group modification for functionalized polymers and chain transfer agent recovery. *Macromolecules, 38* (6), 2033-2036.

[136] **Krstina, J., Moad, G., Rizzardo, E., Winzor, C. L., Berge, C. T. ve Fryd, M.** (1995). Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers. *Macromolecules, 28* (15), 5381–5385.

[137] **Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., ... Le, T. P. T.** (1998). Living free-radical polymerization by reversible addition - Fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules, 31* (16), 5559-5562.

[138] **Perrier, S.** (2017). 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization - A User Guide. *Macromolecules, 50* (19), 7433-7447.

[139] **Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H.** (2008). Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer, 49* (3), 1079–1131.

[140] **Braunecker, W. A. ve Matyjaszewski, K.** (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science (Oxford), 32* (1), 93-146.

[141] **Barner-Kowollik, C.** (2008). *Handbook of RAFT Polymerization*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

[142] **Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H.** (2012). Living radical polymerization by the RAFT process a third update. *Australian Journal of Chemistry, 65* (8), 985–1076.

[143] **Wang, P., Li, N., Li, S. ve Zhang, Y.** (2022). Strategies for preparing hybrid nanomaterials via Polymerization-Induced Self-Assembly. *European Polymer Journal, 172*, 111234.

[144] **Häkkinen, S., Tanaka, J., Garcia Maset, R., Hall, S. C. L., Huband, S., ... Rho, J. Y.** (2022). Polymerisation-Induced Self-Assembly of Graft Copolymers. *Angewandte Chemie - International Edition, 61* (44).

[145] **Liu, C., Hong, C. Y. ve Pan, C. Y.** (2020). Polymerization techniques in polymerization-induced self-assembly (PISA). *Polymer Chemistry, 11* (22), 3673–3689.

[146] **Mai, Y. ve Eisenberg, A.** (2012). Self-assembly of block copolymers. *Chemical Society Reviews, 41* (18), 5969-5985.

[147] **Zhang, L. ve Eisenberg, A.** (1998). Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution. *Polymers for Advanced Technologies, 9* (10-11), 677-699.

[148] **Semsarilar, M. ve Abetz, V.** (2021). Polymerizations by RAFT: Developments of the Technique and Its Application in the Synthesis of Tailored (Co)polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics, 222*, 2000311.

[149] **Blanazs, A., Verber, R., Mykhaylyk, O. O., Ryan, A. J., Heath, J. Z., ... Douglas, C. W. I.** (2012). Sterilizable gels from thermoresponsive block copolymer worms. *Journal of the American Chemical Society, 134* (23), 9741-9748.

[150] **Blanazs, A., Ryan, A. J. ve Armes, S. P.** (2012). Predictive phase diagrams for RAFT aqueous dispersion polymerization: Effect of block copolymer composition, molecular weight, and copolymer concentration. *Macromolecules, 45* (12), 5099-5107.

[151] **Sugihara, S., Armes, S. P., Blanazs, A. ve Lewis, A. L.** (2011). Non-spherical morphologies from cross-linked biomimetic diblock copolymers using RAFT aqueous dispersion polymerization. *Soft Matter, 7* (22), 10787-10793.

[152] **Fielding, L. A., Derry, M. J., Ladmiral, V., Rosselgong, J., Rodrigues, A. M., ... Ratcliffe, L. P. D.** (2013). RAFT dispersion polymerization in non-polar solvents: Facile production of block copolymer spheres, worms and vesicles in n-alkanes. *Chemical Science, 4* (5), 2081-2087.

[153] **Wan, W. M. ve Pan, C. Y.** (2010). One-pot synthesis of polymeric nanomaterials via RAFT dispersion polymerization induced self-assembly and re-organization. *Polymer Chemistry, 1* (9), 1475-1484.

[154] **Wan, W. M., Sun, X. L. ve Pan, C. Y.** (2009). Morphology transition in RAFT polymerization for formation of vesicular morphologies in one pot. *Macromolecules, 42* (14), 4950-4952.

[155] **Wan, W. M., Hong, C. Y. ve Pan, C. Y.** (2009). One-pot synthesis of nanomaterials via RAFT polymerization induced self-assembly and morphology transition. *Chemical Communications,* (39), 5883-5885.

[156] **Boissé, S., Rieger, J., Belal, K., Di-Cicco, A., Beaunier, P., ... Li, M. H.** (2010). Amphiphilic block copolymer nano-fibers via RAFT-mediated polymerization in aqueous dispersed system. *Chemical Communications, 46* (11), 1950-1952.

[157] **Zhang, W., D'Agosto, F., Boyron, O., Rieger, J. ve Charleux, B.** (2012). Toward a better understanding of the parameters that lead to the formation of nonspherical polystyrene particles via RAFT-mediated one-pot aqueous emulsion polymerization. *Macromolecules, 45* (10), 4075-4084.

[158] **Zhang, X., Rieger, J. ve Charleux, B.** (2012). Effect of the solvent composition on the morphology of nano-objects synthesized via RAFT polymerization of benzyl methacrylate in dispersed systems. *Polymer Chemistry, 3* (6), 1502-1509.

[159] **Cornel, E. J., Jiang, J., Chen, S. ve Du, J.** (2021). Principles and characteristics of polymerization-induced self-assembly with various polymerization techniques. *CCS Chemistry, 3* (4), 2104-2125.

[160] **Derry, M. J., Fielding, L. A. ve Armes, S. P.** (2016). Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nanoparticles via RAFT non-aqueous dispersion polymerization. *Progress in Polymer Science, 52*, 1–18.

[161] **Lückerath, T., Koynov, K., Loescher, S., Whitfield, C. J., Nuhn, L., ... Walther, A.** (2020). DNA–Polymer Nanostructures by RAFT Polymerization and Polymerization-Induced Self-Assembly. *Angewandte Chemie - International Edition, 59* (36), 15474-15479.

[162] **Karagoz, B., Esser, L., Duong, H. T., Basuki, J. S., Boyer, C. ve Davis, T. P.** (2014). Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA)-control over the morphology of nanoparticles for drug delivery applications. *Polymer Chemistry, 5* (2), 350-355.

[163] **Blanazs, A., Madsen, J., Battaglia, G., Ryan, A. J. ve Armes, S. P.** (2011). Mechanistic insights for block copolymer morphologies: How do worms form vesicles? *Journal of the American Chemical Society, 133* (41), 16581-16587.

[164] **Karagoz, B., Yeow, J., Esser, L., Prakash, S. M., Kuchel, R. P., ... Davis, T. P.** (2014). An efficient and highly versatile synthetic route to prepare iron oxide nanoparticles/nanocomposites with tunable morphologies. *Langmuir, 30* (34), 10493-10502.

[165] **Karagoz, B., Boyer, C. ve Davis, T. P.** (2014). Simultaneous polymerization-induced self-assembly (PISA) and guest molecule encapsulation. *Macromolecular Rapid Communications, 35* (4), 417-421.

[166] **Xu, S., Zhang, T., Kuchel, R. P., Yeow, J. ve Boyer, C.** (2020). Gradient Polymerization–Induced Self-Assembly: A One-Step Approach. *Macromolecular Rapid Communications, 41* (1), 1900493.

[167] **Bagheri, A., Boyer, C. ve Lim, M.** (2019). Synthesis of Light-Responsive Pyrene-Based Polymer Nanoparticles via Polymerization-Induced Self-Assembly. *Macromolecular Rapid Communications, 40* (2), 1800510.

[168] **James, A. M., Derry, M. J., Train, J. S. ve Dawson, R.** (2019). Dispersible microporous diblock copolymer nanoparticles: Via polymerisation-induced self-assembly. *Polymer Chemistry, 10* (28), 3879-3886.

[169] **Hinde, E., Thammasiraphop, K., Duong, H. T. T., Yeow, J., Karagoz, B., ... Boyer, C.** (2017). Pair correlation microscopy reveals the role of nanoparticle shape in intracellular transport and site of drug release. *Nature Nanotechnology, 12*, 81-89.

[170] **Kuperkar, K., Patel, D., Atanase, L. I. ve Bahadur, P.** (2022). Amphiphilic Block Copolymers: Their Structures, and Self-Assembly to Polymeric Micelles and Polymersomes as Drug Delivery Vehicles. *Polymers (Basel), 14* (21), 4702.

[171] **Esser, L., Truong, N. P., Karagoz, B., Moffat, B. A., Boyer, C., ... Quinn, J. F.** (2016). Gadolinium-functionalized nanoparticles for application as magnetic resonance imaging contrast agents: Via polymerization-induced self-assembly. *Polymer Chemistry, 7* (47), 7325-7337.

[172] **Warren, N. J. ve Armes, S. P.** (2014). Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nano-objects via RAFT aqueous dispersion polymerization. *Journal of the American Chemical Society, 136* (29), 10174-10185.

[173] **Ozmen, P., Demir, Z. ve Karagoz, B.** (2022). An easy way to prepare reusable rhodamine-based chemosensor for selective detection of Cu2+ and Hg2+ ions. *European Polymer Journal, 162*, 110922.

[174] **Deepa, H. R., Thipperudrappa, J. ve Kumar, H. M. S.** (2020). Effect of temperature on fluorescence quenching and emission characteristics of laser dyes. in: Journal of Physics: Conference Series*, 1473*, 012046.

[175] **Gally, J. A. ve Edelman, G. M.** (1962). The effect of temperature on the fluorescence of some aromatic amino acids and proteins. *BBA - Biochimica et Biophysica Acta, 60* (3), 499-509.

[176] **Lakshmidevi, V., Yelamaggad, C. V. ve Venkataraman, A.** (2018). Studies on Fluorescence Quenching of DBSA-PANI-Employing Nitroaromatics. *ChemistrySelect, 3* (9), 2655-2664.

[177] **Kovalev, I. S., Taniya, O. S., Slovesnova, N. V., Kim, G. A., Santra, S., ... Zyryanov, G. V.** (2016). Fluorescent Detection of 2,4-DNT and 2,4,6-TNT in Aqueous Media by Using Simple Water-Soluble Pyrene Derivatives. *Chemistry-An Asian Journal, 11* (5), 775–781.

[178] **Prabakaran, S., Nisha, K. D., Harish, S., Archana, J. ve Navaneethan, M.** (2021). Yttrium incorporated TiO2/rGO nanocomposites as an efficient charge transfer layer with enhanced mobility and electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds, 885*, 160936.

[179] **Tümay, S. O., Şenocak, A. ve Mermer, A.** (2021). A "turn-on" small molecule fluorescent sensor for the determination of Al3+ion in real samples: theoretical calculations, and photophysical and electrochemical properties. *New Journal of Chemistry, 45* (39), 18400-18411.

[180] **Tanwar, A. S., Parui, R., Garai, R., Chanu, M. A. ve Iyer, P. K.** (2022). Dual "Static and Dynamic" Fluorescence Quenching Mechanisms Based Detection of TNT via a Cationic Conjugated Polymer. *ACS Measurement Science Au, 2* (1), 23-30.

[181] **Suryawanshi, V. D., Walekar, L. S., Gore, A. H., Anbhule, P. V. ve Kolekar, G. B.** (2016). Spectroscopic analysis on the binding interaction of biologically active pyrimidine derivative with bovine serum albumin. *Journal of Pharmaceutical Analysis, 6* (1), 56-63.

[182] **Bas, S. ve Soucek, M. D.** (2012). Synthesis, characterization and properties of amphiphilic block copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and polydimethylsiloxane prepared by atom transfer radical polymerization. *Polymer Journal, 44*, 1087-1097.

[183] **Harathi, J. ve Thenmozhi, K.** (2021). Water-soluble ionic liquid as a fluorescent probe towards distinct binding and detection of 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4,6-trinitrophenol in aqueous medium. *Chemosphere, 286* (2), 131825.

[184] **Ma, X. S., Wang, D. H., Cui, Y. Z., Tao, F. R., Wang, Y. T. Ve Li, T. D.** (2017).A novel hydrophilic conjugated polymer containing hydroxyl groups: Syntheses and sensing performance for NACs in aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical, 251*, 851-857.

[185] **Öztürk, B. Ö. ve Şehitoğlu, S. K.** (2019). Pyrene substituted amphiphilic ROMP polymers as nano-sized fluorescence sensors for detection of TNT in water. *Polymer, 183,* 121868.

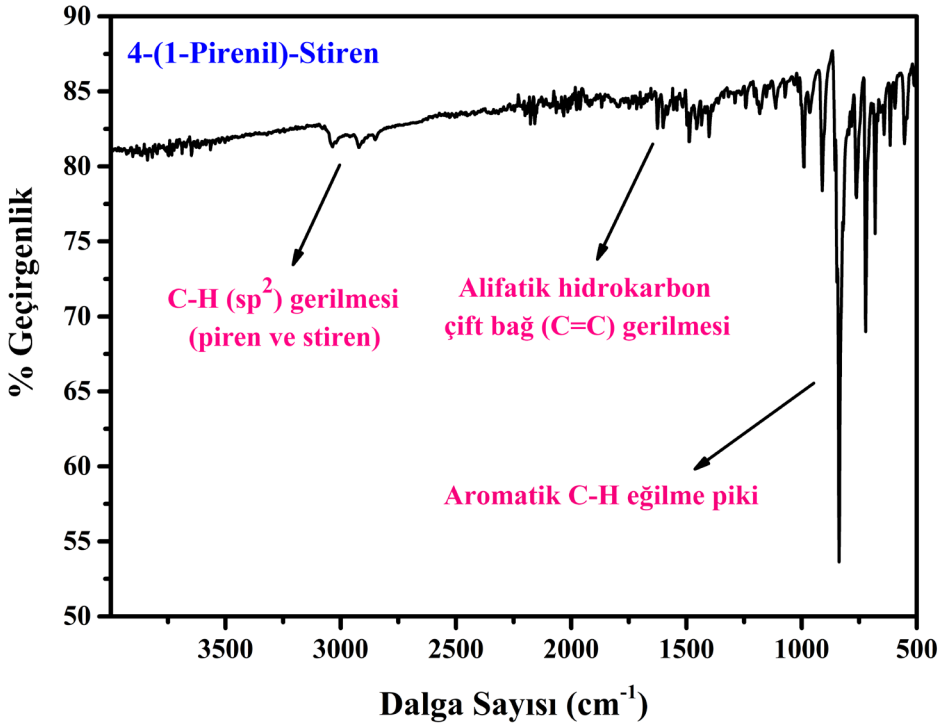
[186] **Cao, J., Zhang, H., Liang, S ve Xu, Q.** (2021).Rapid and sensitiive fluoescence sensing detection of nitroaromatic compounds in water samples based on pyrene functionalized nanofibers mat prepared via green approach. *Microchemical Journal, 165*, 106175.

[187] **Zhang, Y., Yang, Q., Li, X., Miao, C., Hou, Q. ve Ai, S.** (2020).A Cu(ii)-I coordination polymer fluorescent chemosensor with amino-rich sites for nitro aromatic compounds (NAC) detection in water, *CrystEngComm, 22*, 5690-5697.

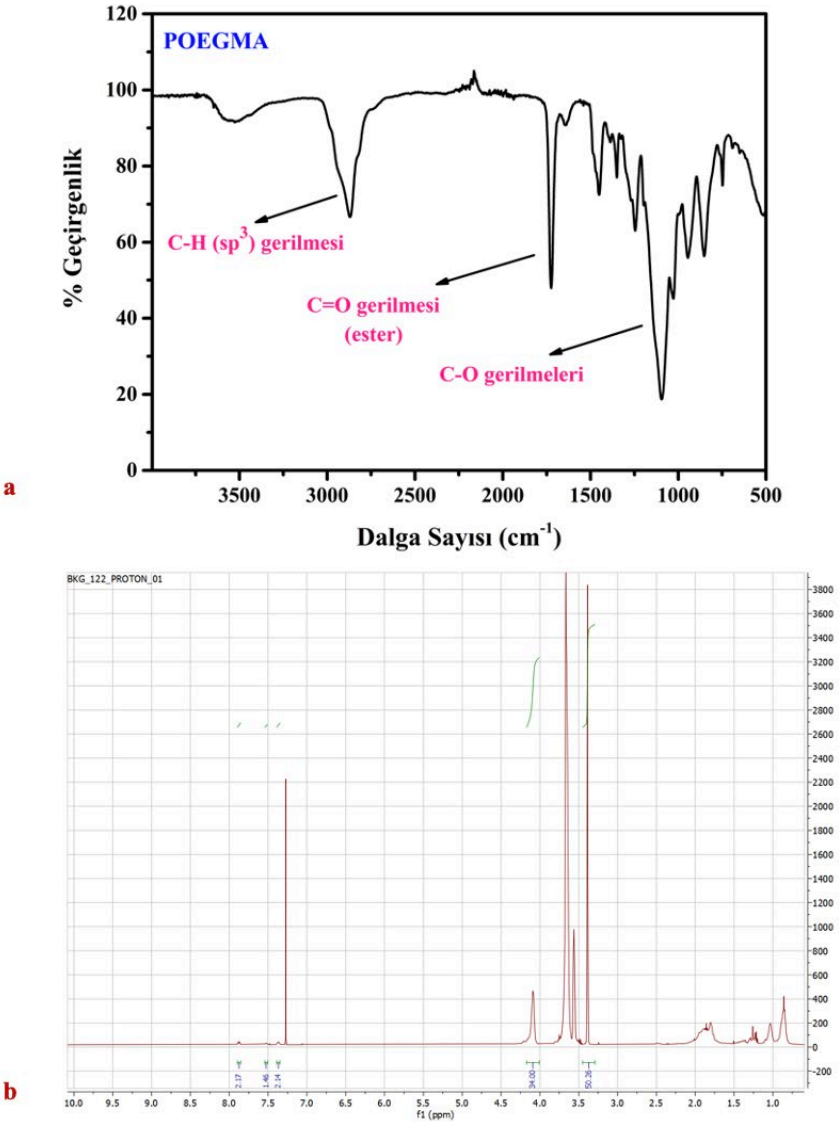
EKLER

EK-A: FT-IR ve ^{1}H-NMR Spektrumları, Boyut Dağılım Grafikleri ve Floresans Kalibrasyon Grafikleri.

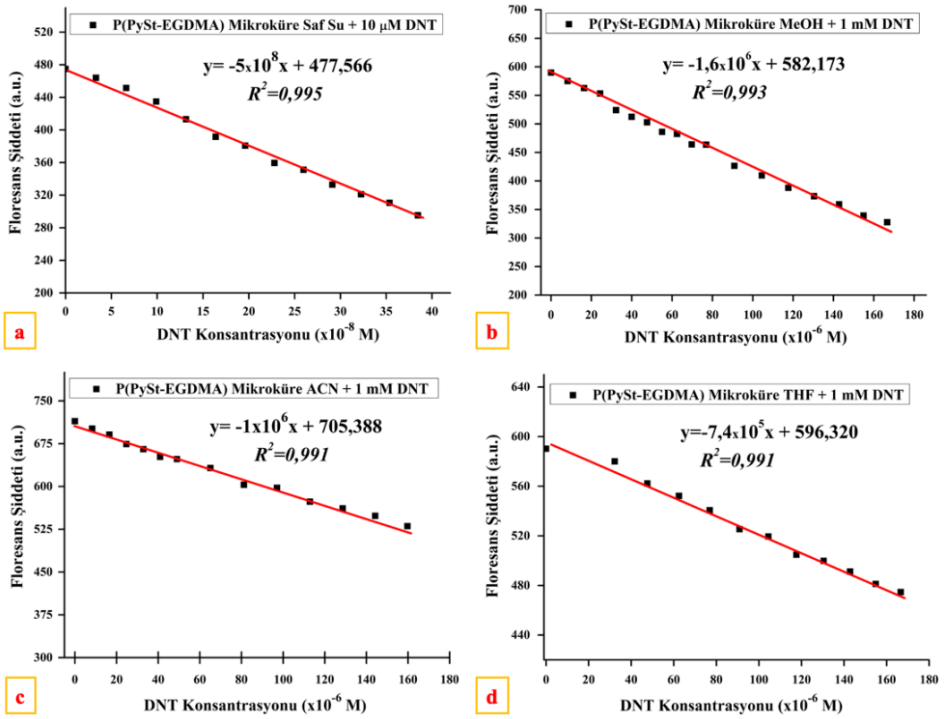
EK-A: FT-IR ve ^{1}H-NMR Spektrumları, Boyut Dağılım Grafikleri ve Floresans Kalibrasyon Grafikleri.



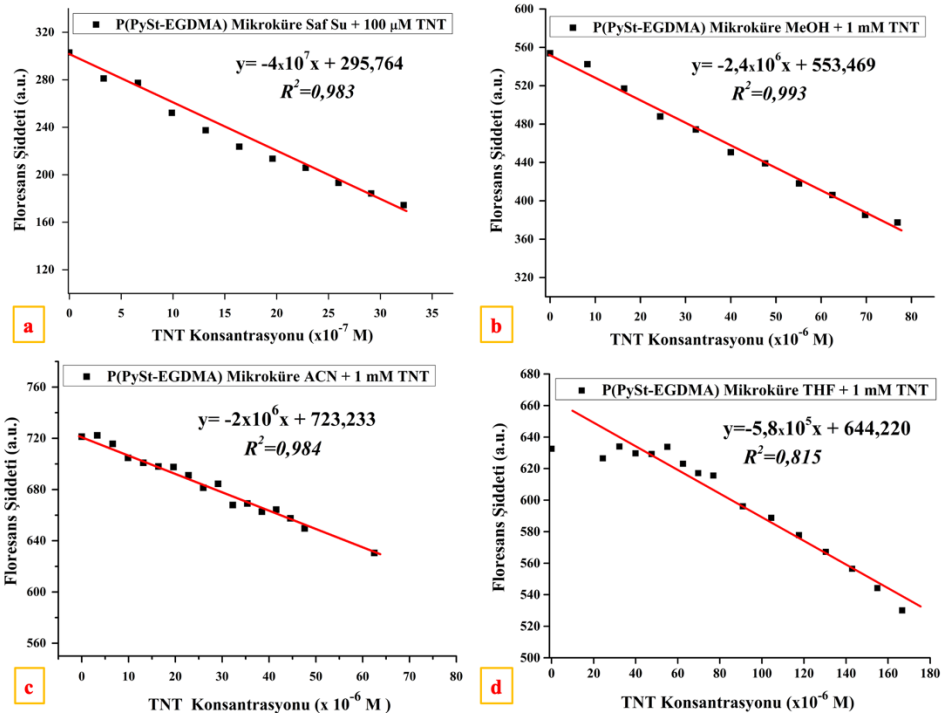
Şekil A.1 : PySt monomeri FT-IR spektrumu.



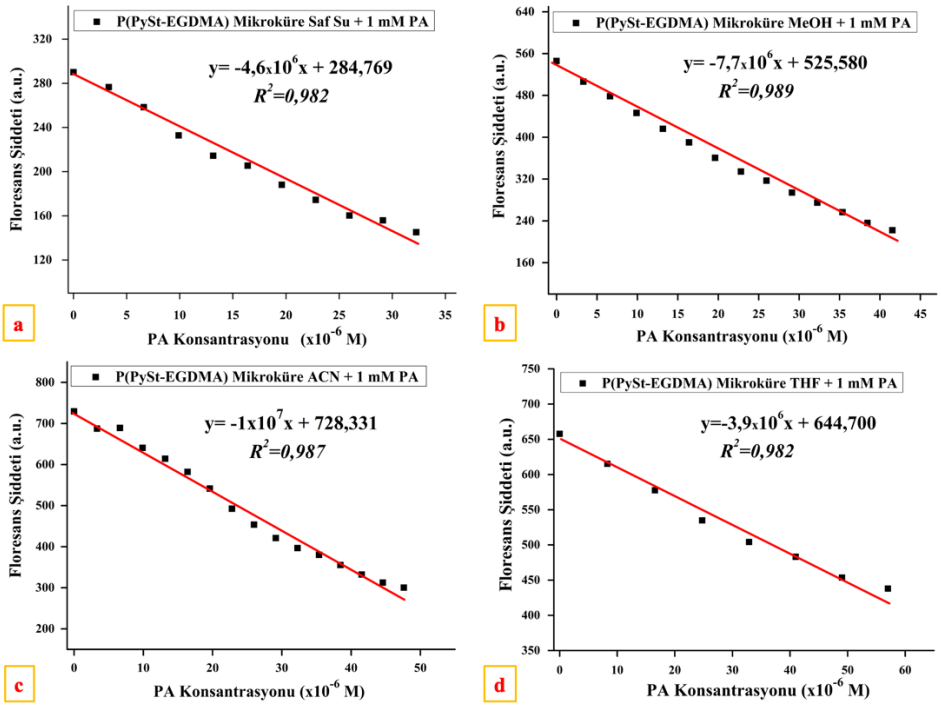
Şekil A.2 : POEGMA makro-CTA'sı FT-IR (a) ve ^{1}H-NMR (b) spektrumları.



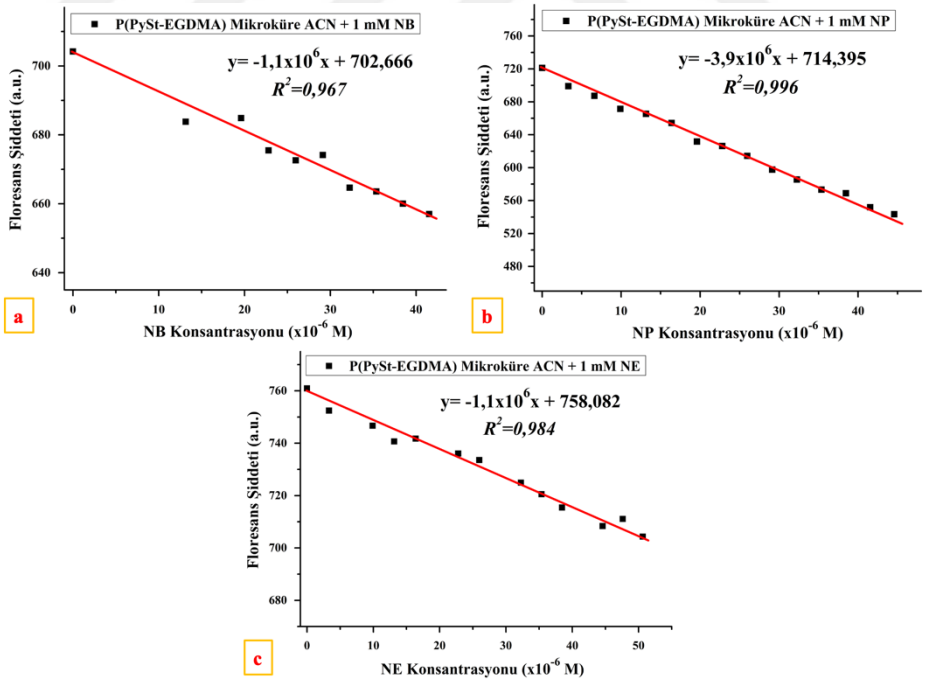
Şekil A.3 : Saf suda (a), metanolde (b) asetonitrilde (c) ve tetrahidrofuranda (d) dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün DNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



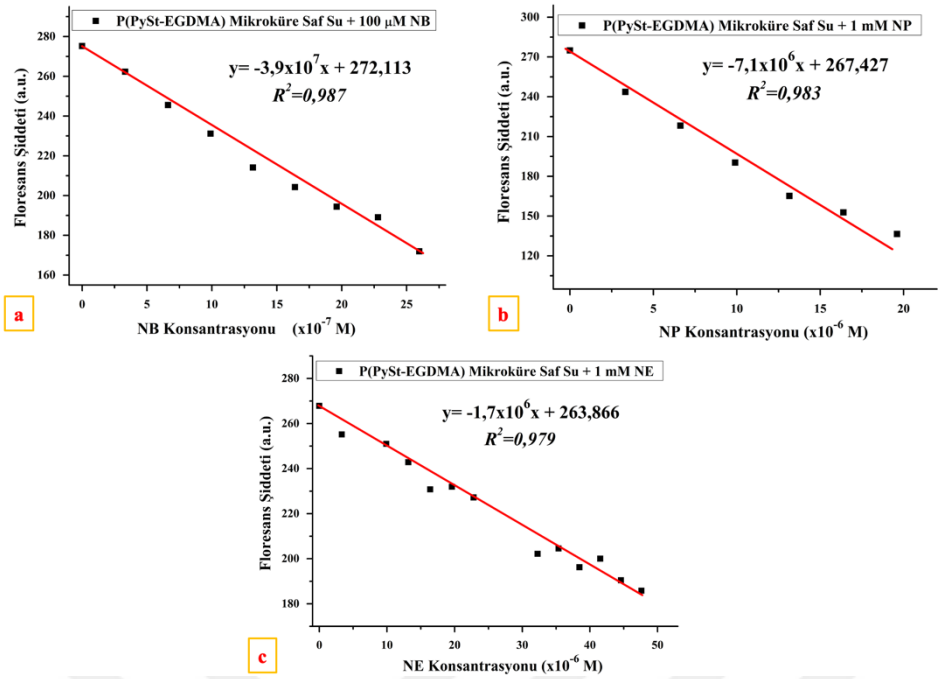
Şekil A.4 : Saf suda (a), metanolde (b) asetonitrilde (c) ve tetrahidrofuranda (d) dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün TNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



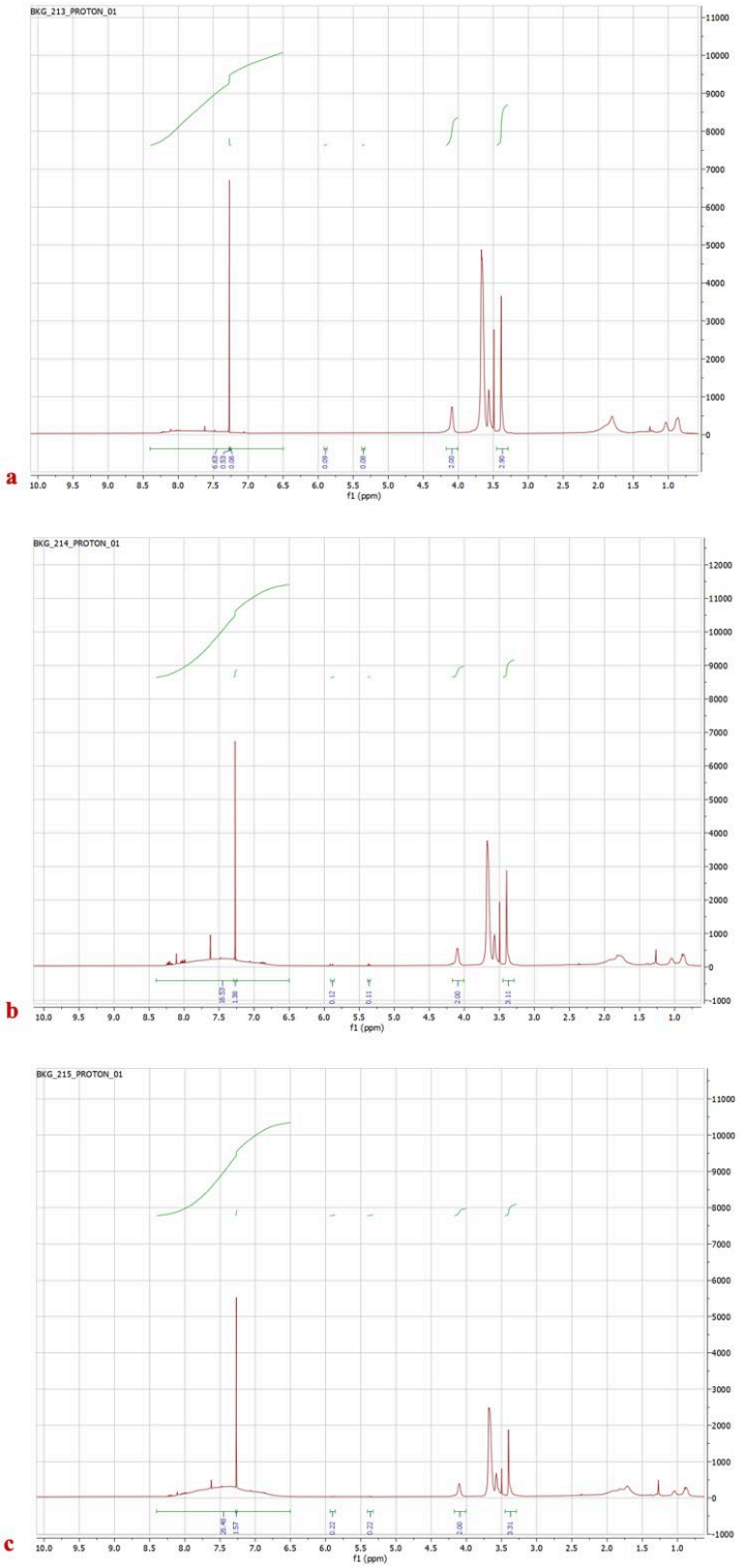
Şekil A.5 : Saf suda (a), metanolde (b) asetonitrilde (c) ve tetrahidrofuranda (d) dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün PA ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



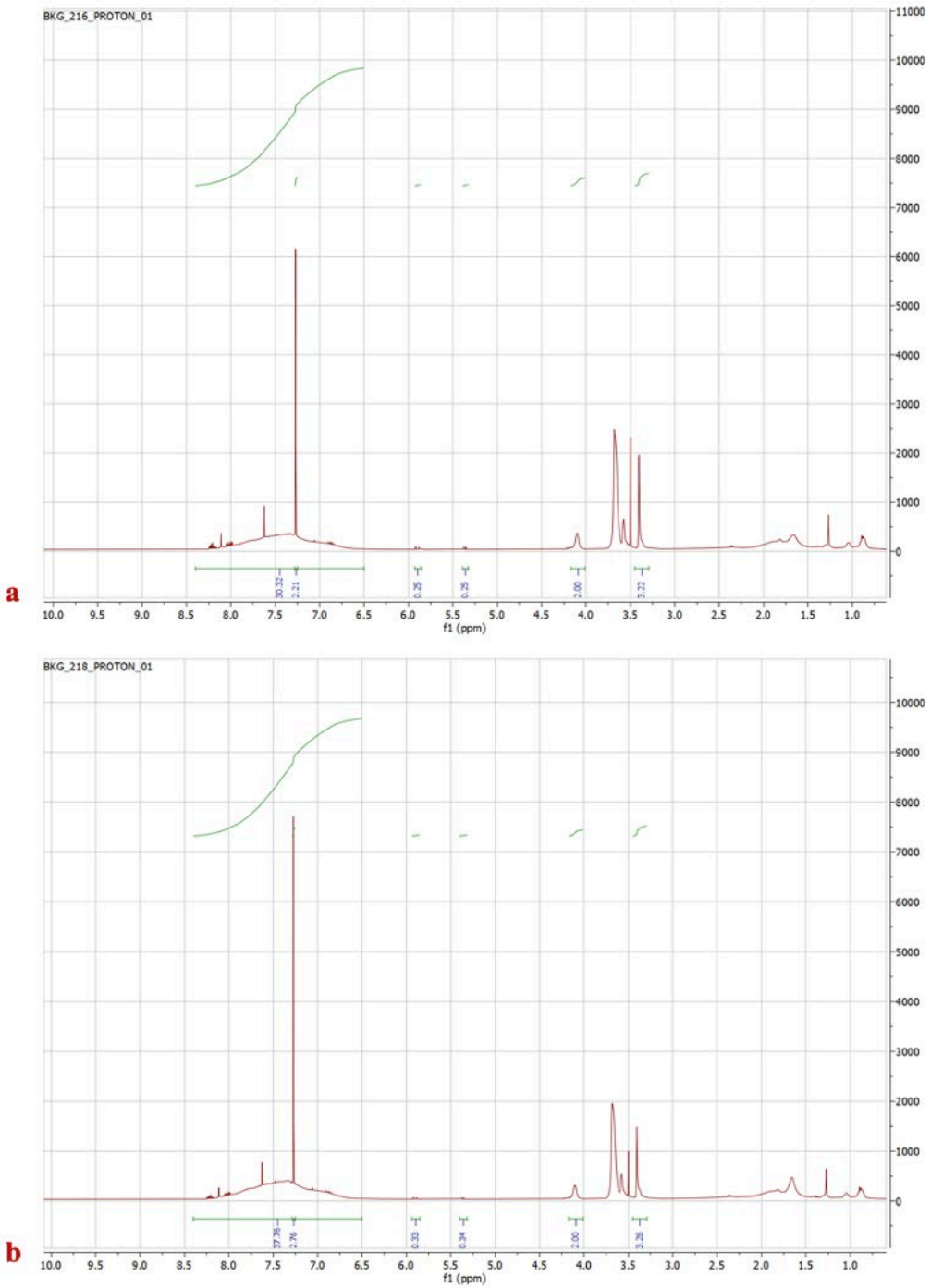
Şekil A.6 : Asetonitrilde dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün NB (a), NP (b) ve NE (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



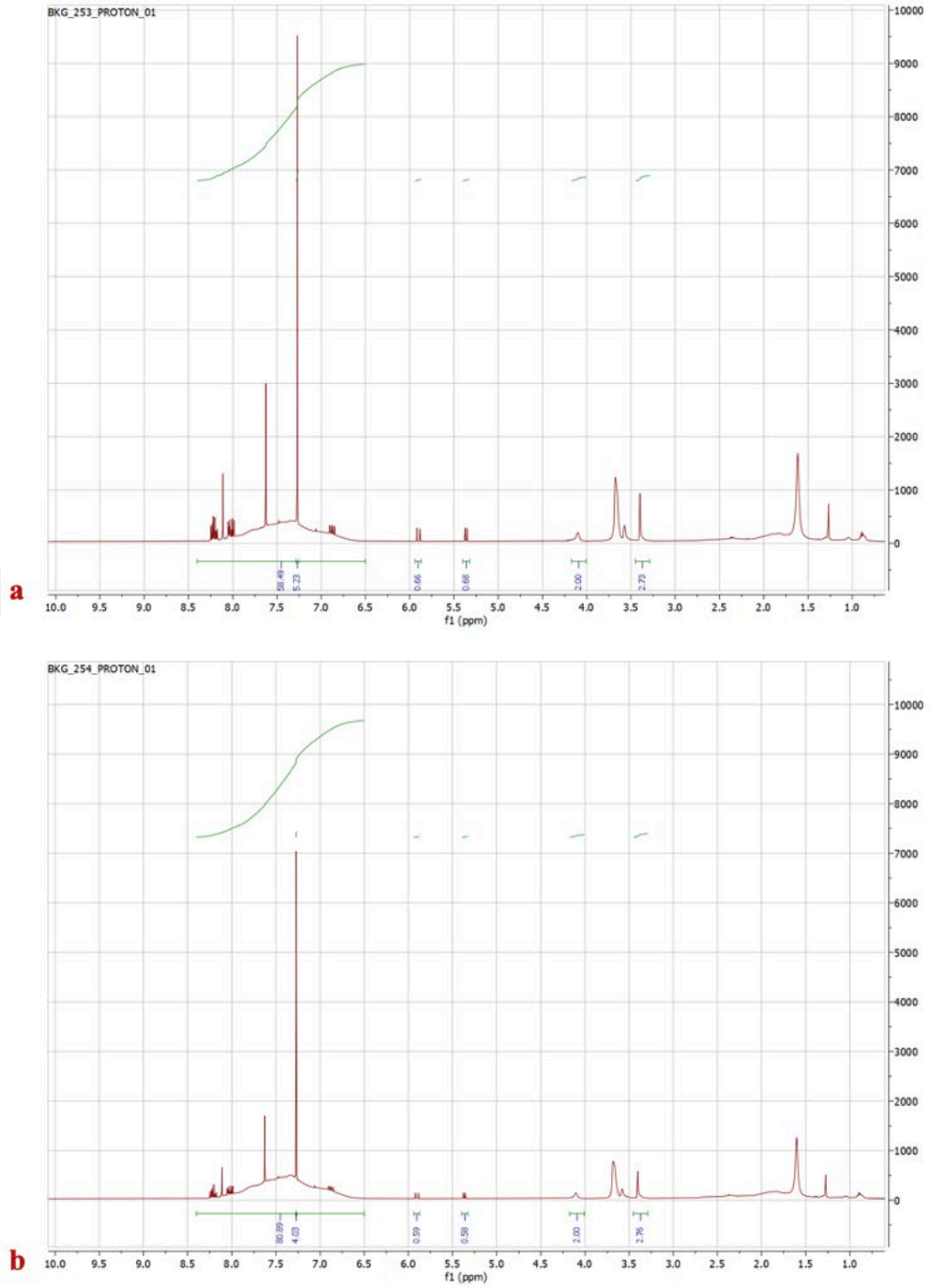
Şekil A.7 : Saf suda dispers P(PySt-EGDMA) kemosensörünün NB (a), NP (b) ve NE (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



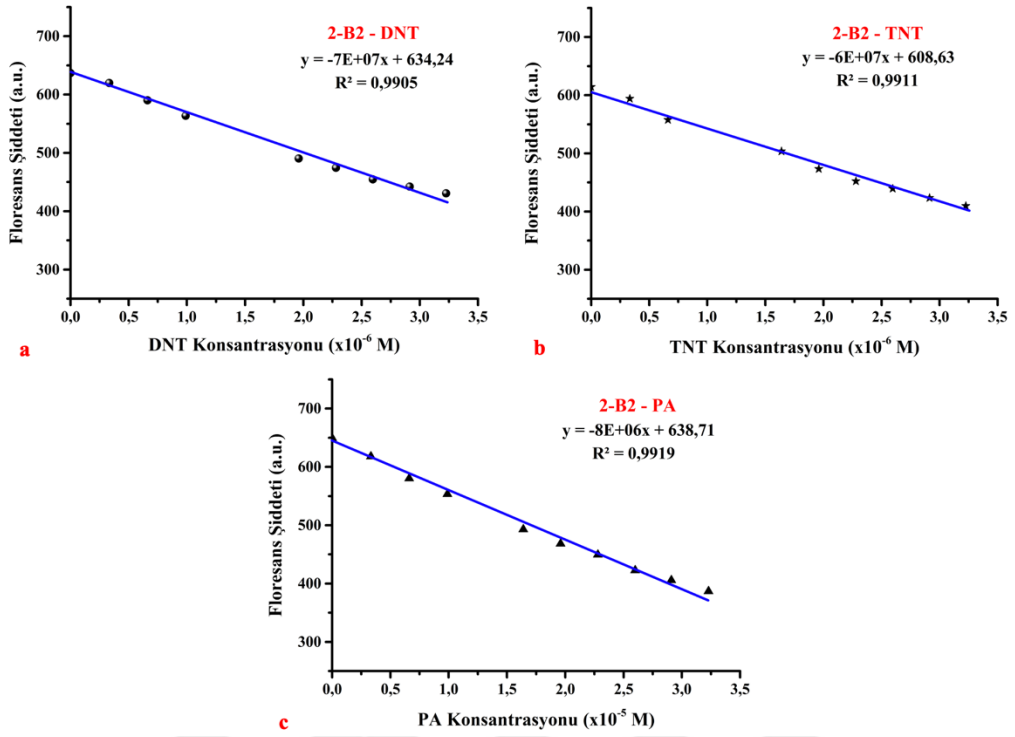
Şekil A.8 : 2-B1 (BKG 213) (a), 2-B2 (BKG214) (b) ve 2-B3 (BKG215)(c) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları.



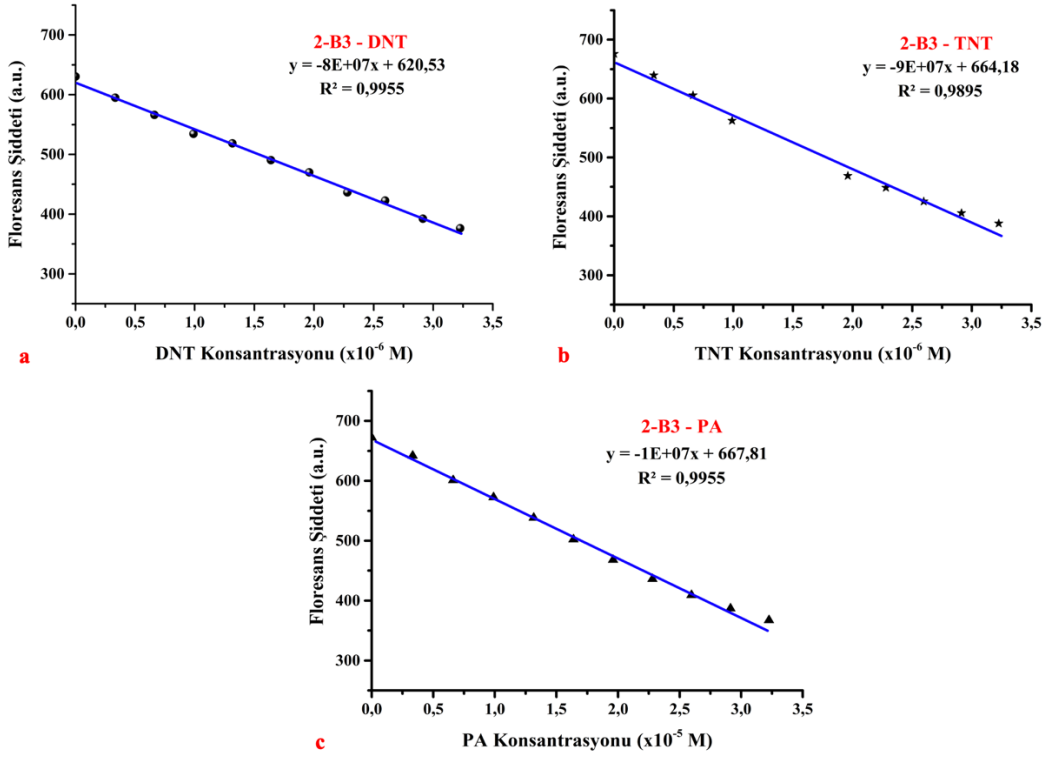
Şekil A.9 : 2-B4 (BKG216) (a) ve 2-B5 (BKG218) (b) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları.



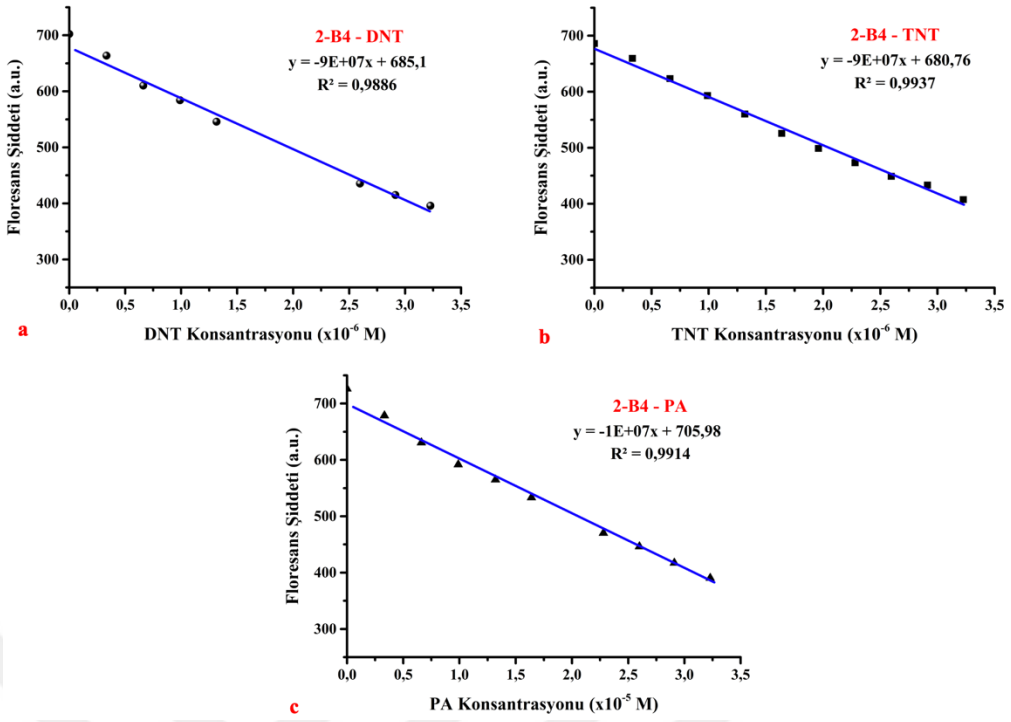
Şekil A.10 : 2-B6 (BKG253) (a) ve 2-B7 (BKG254) (b) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları.



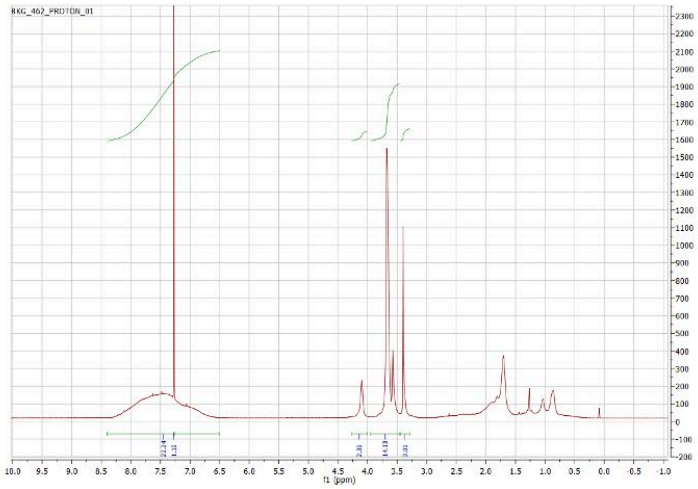
Şekil A.11 : 2-B2 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



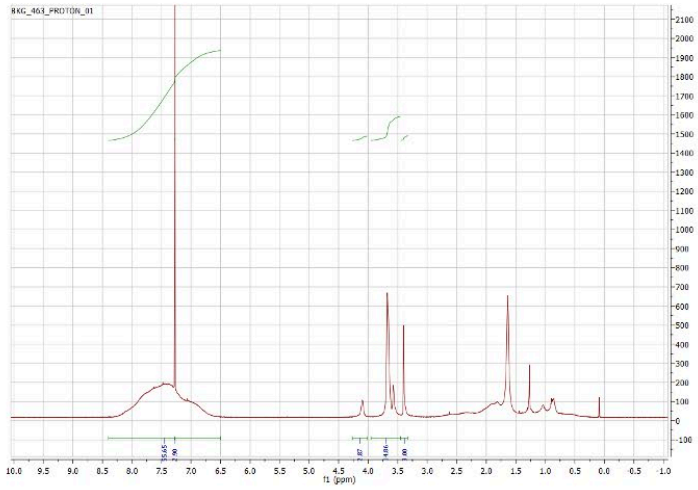
Şekil A.12 : 2-B3 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



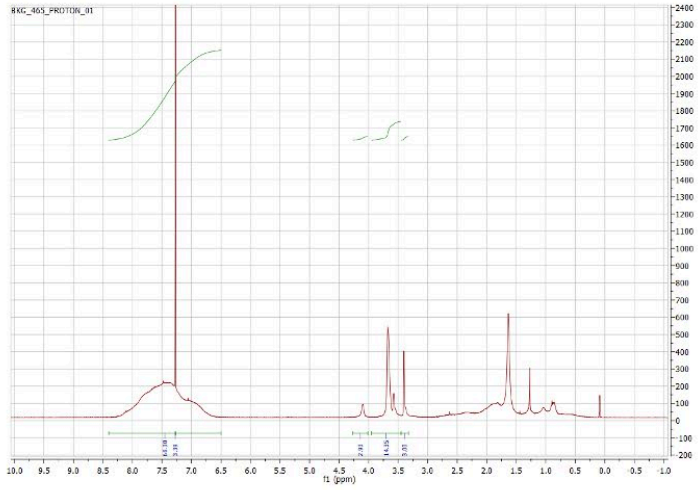
Şekil A.13 : 2-B4 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



(a)

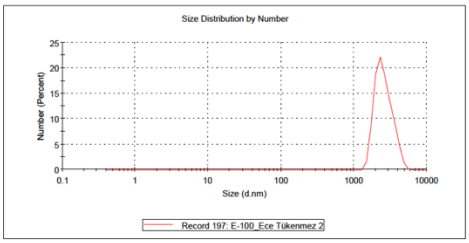


(b)

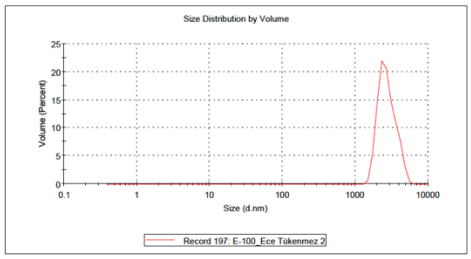


(c)

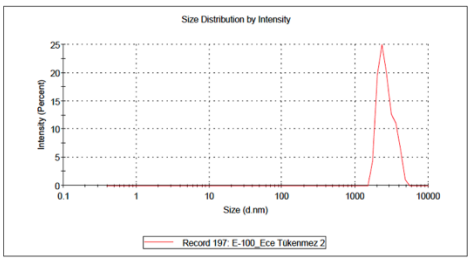
Şekil A.14 : E-40 (BKG462) (a), E-100 (BKG463) (b) ve E-200-2 (BKG465) (c) amfifilik diblok kopolimerlerine ait integre edilmiş proton NMR spektrumları.



Boyut (d.nm)= 2620±723,8 (a)

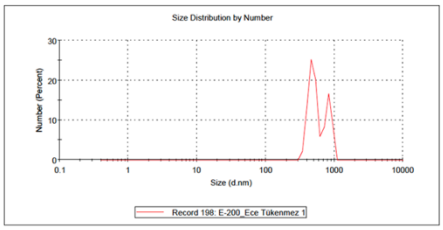


Boyut (d.nm)= 2793±781,9 (b)



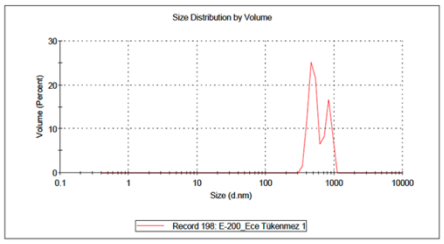
Boyut (d.nm)= 2676±683,7 (c)

Şekil A.15 : E-100 kemosensörünün sayıya (a), hacme (b) ve yoğunluğa (c) göre Dinamik Işık Saçılımı (DLS) boyut dağılım grafikleri.



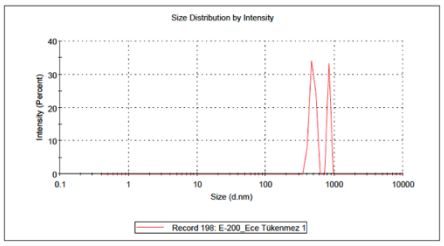
Boyut (d.nm)= 478,4±67,84 (%63)

Boyut (d.nm)= 797,2±110,3 (%37) (a)



Boyut (d.nm)= 483,9±67,11 (%62,5)

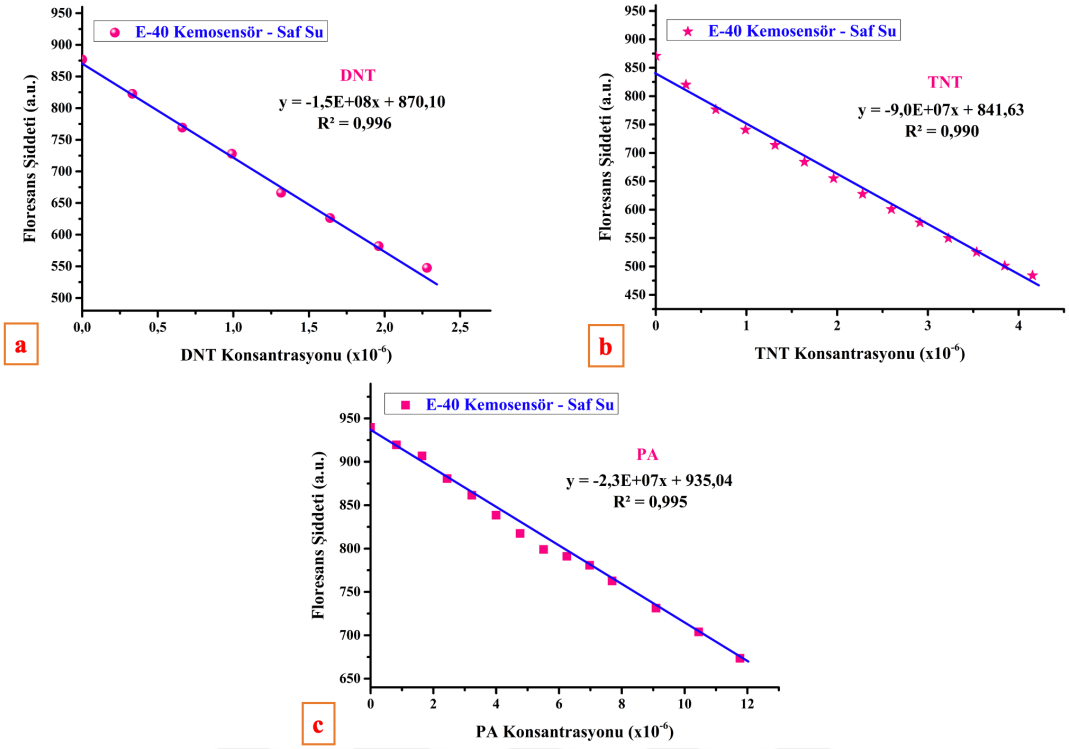
Boyut (d.nm)= 794,1±111,8 (%37,5) (b)



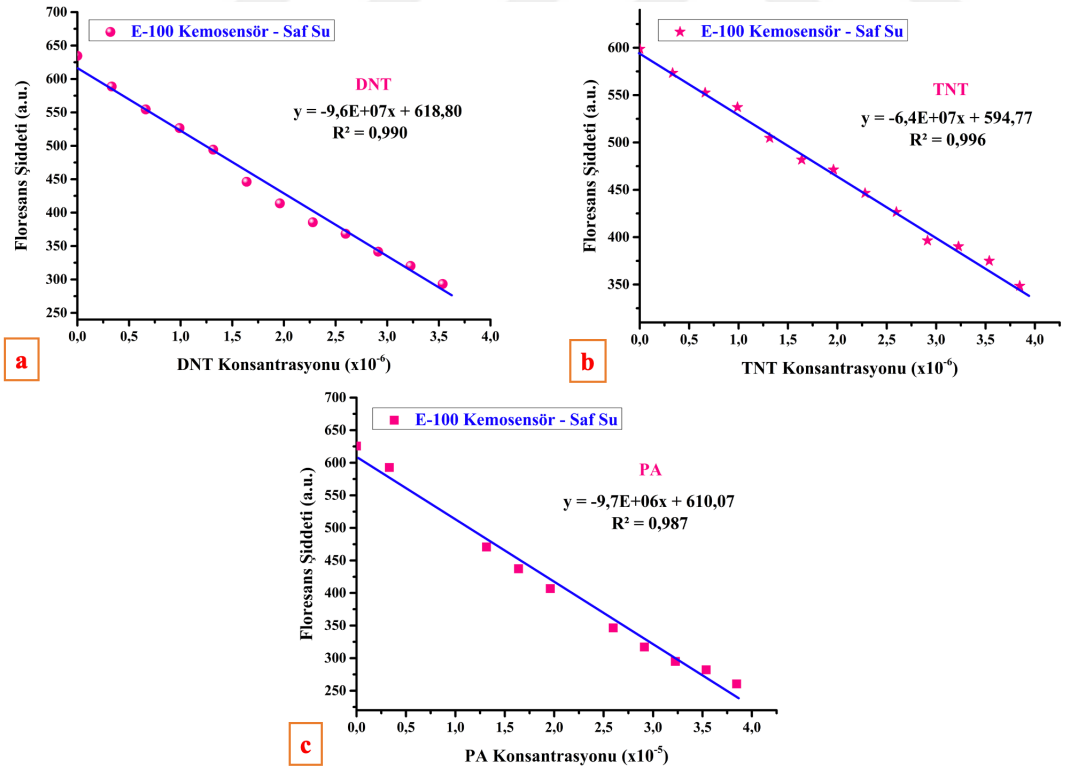
Boyut (d.nm)= 478,1±45,05(%66,7)

Boyut (d.nm)= 825,0±0,000 (%33,3) (c)

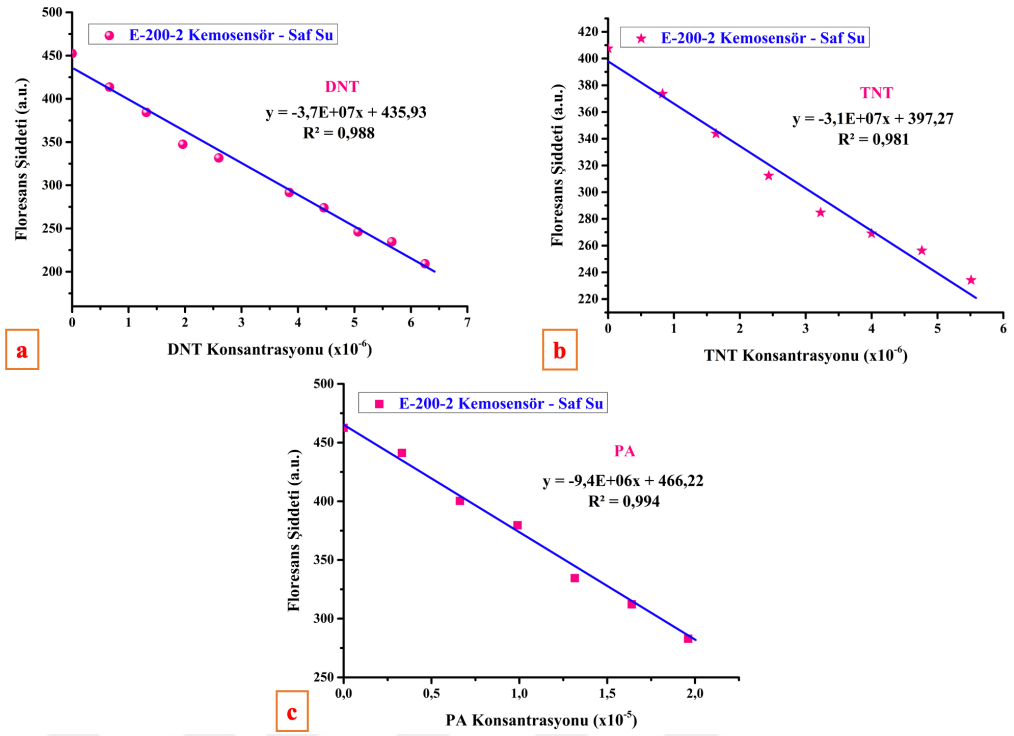
Şekil A.16 : E-200-2 kemosensörünün sayıya (a), hacme (b) ve yoğunluğa (c) göre Dinamik Işık Saçılımı (DLS) boyut dağılım grafikleri.



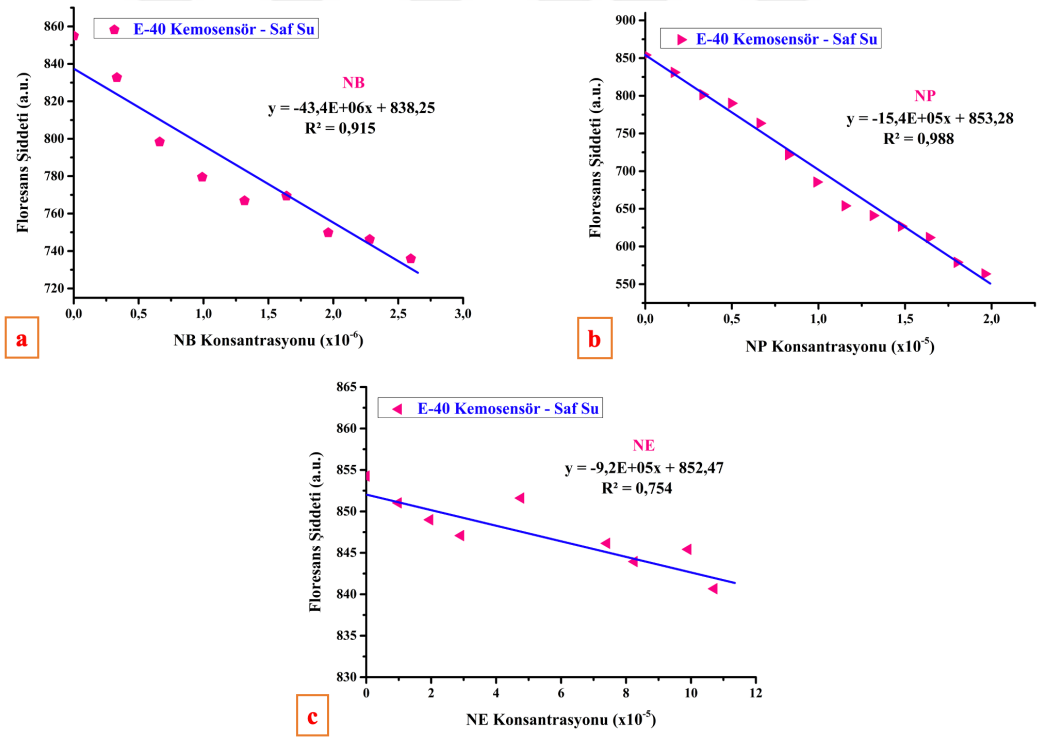
Şekil A.17 : E-40 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



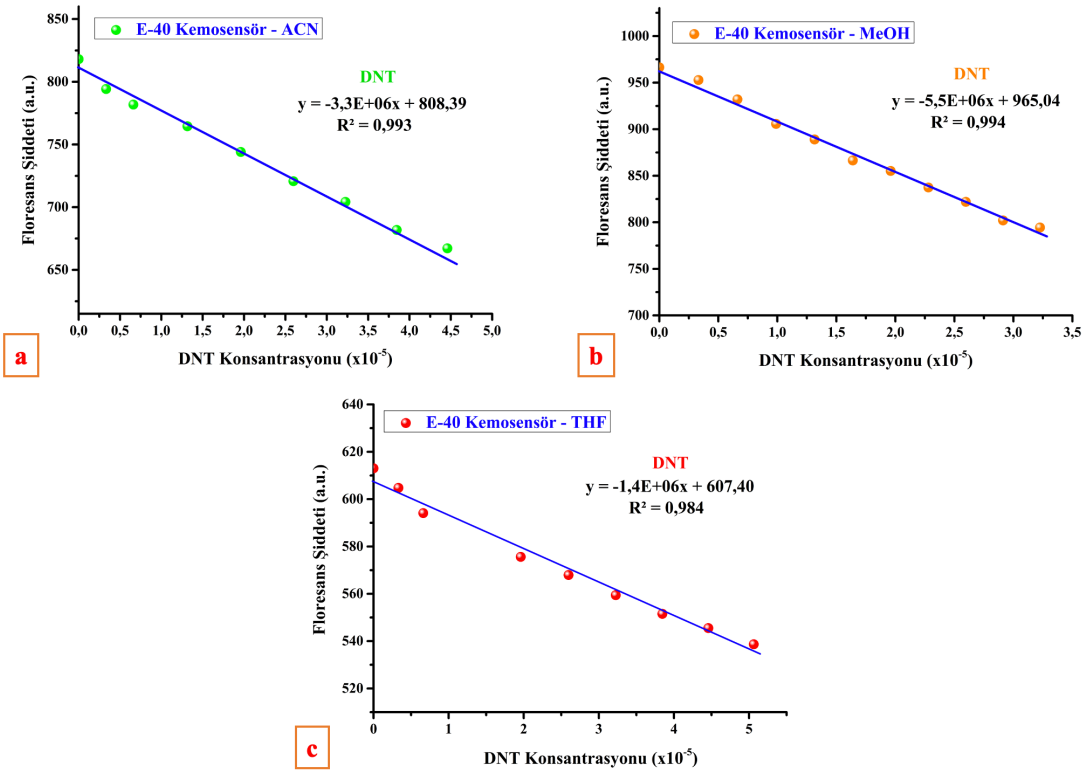
Şekil A.18 : E-100 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



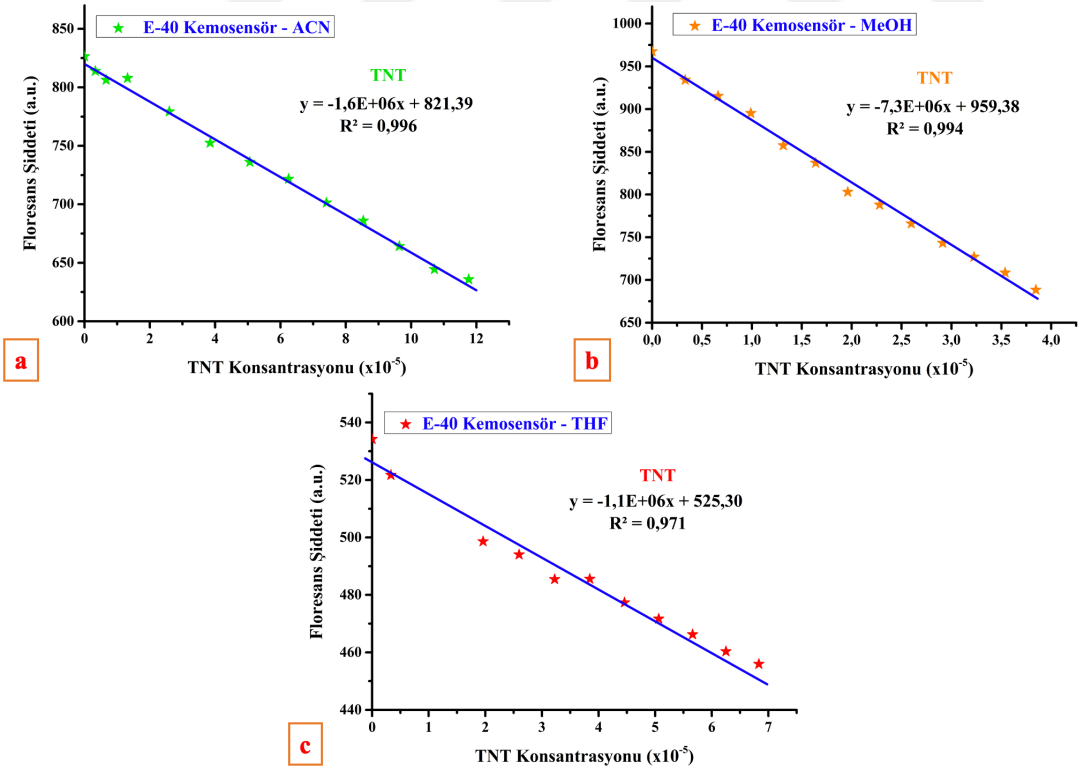
Şekil A.19 : E-200-2 kemosensörünün DNT (a), TNT (b) ve PA (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



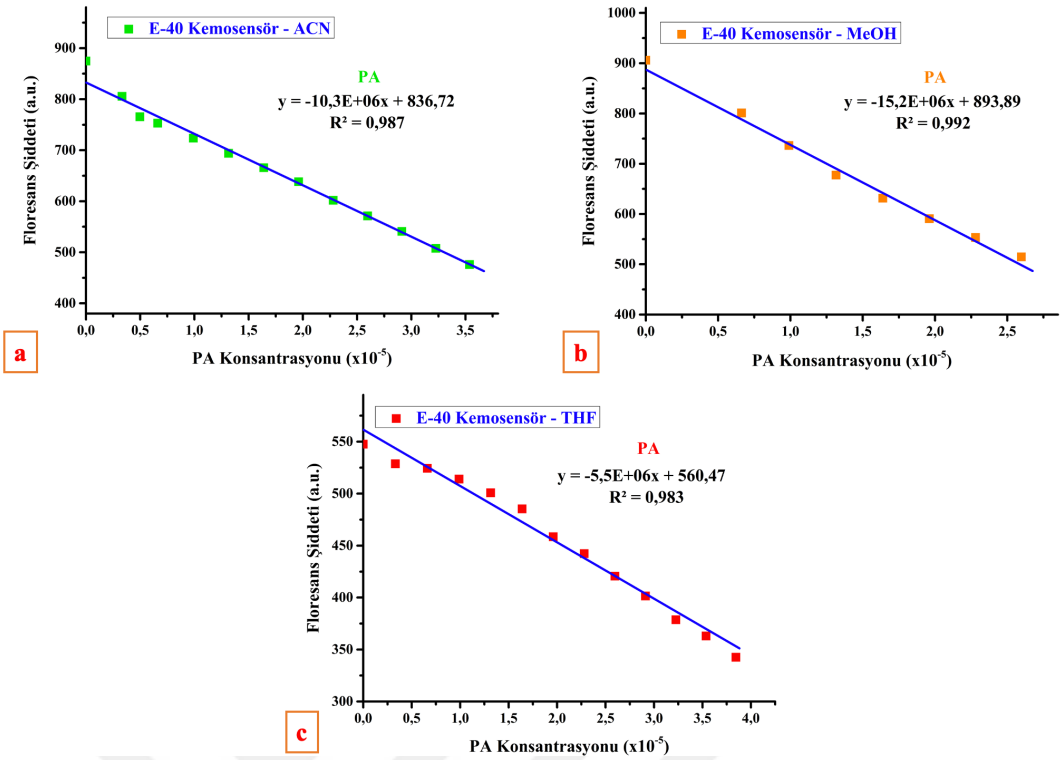
Şekil A.20 : Saf suda dispers E-40 kemosensörünün NB (a), NP (b) ve NE (c) ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



Şekil A.21 : Asetonitrilde (a), metanolde (b) ve tetrahidrofuranda (c) dispers E-40 kemosensörünün DNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



Şekil A.22 : Asetonitrilde (a), metanolde (b) ve tetrahidrofuranda (c) dispers E-40 kemosensörünün TNT ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.



Şekil A.23 : Asetonitrilde (a), metanolde (b) ve tetrahidrofuranda (c) dispers E-40 kemosensörünün PA ile titrasyonlarına ait floresans kalibrasyon grafikleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Ece AKKOÇ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2013, İsveç Umea University, Kimya Departmanı, Kimya Bölümü (Diploma Denklik Sertifika No: 122664)
- **Lisans** **:**2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** **:**2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- **Araştırma Görevlisi,** İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İstanbul, Türkiye, 2017-2021.
- **Yarı Zamanlı Öğrenci Asistanı,** İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İstanbul, Türkiye, 2011-2012, 2013-2015, 02-05.2017.
- **Proje Asistanı,** Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Proje numarası: 117Z658, Yüksek Tuzlulukta Endüstriyel Fermentasyon Atıksularının Biyopolimer Üretim Potansiyelinin Değerlendirilmesi, İstanbul, Türkiye, 09.2018-10.2020.
- **Proje Asistanı,** Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), 1002 Proje numarası: 115Z735, Renkleri Değiştirilebilen Şeffaf Polistiren Levhaların Üretilmesi, İstanbul, Türkiye, 09.2015-09.2016.
- **Erasmus Değişim Programı,** Umea Üniversitesi, 2012-2013, Umea, İsveç.
- **Konferans Ücret Ödülü**, 16th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes, August 2015, Wroclaw, Polonya.
- **Yüksek Onur Öğrencisi olarak Lisans Mezuniyeti,** İstanbul Teknik Üniversitesi, Haziran 2014.
- **Yüksek Onur Öğrencisi**, İstanbul Teknik Üniversitesi 2011- 2012 Bahar.
- **Onur Öğrencisi,** İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009-2010 Bahar, 2010-2011 Güz ve Bahar, 2013- 2014 Güz.
- **Burslu öğrenci,** İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye 2010-2012.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Akkoc, E.** ve Karagoz, B. (2022). One Step Synthesis of Crosslinked Fluorescent Microspheres for the Effective and Selective Sensing of Explosives in Aqueous Media, *European Polymer Journal*, *172,* 111238*. (makale)*
- **Akkoc E.** ve Karagoz B. (2021). Synthesis of pyrene-based polymeric fluorescent amphiphilic nanoparticles and their use in the detection of nitroaromatic compounds, *5th International Organic Chemistry Congress*, Malatya, Türkiye: 14-17 Ekim . *(Sözlü Sunum).*
- **Akkoc, E.** ve Karagoz, B. (2021). Piren Esaslı Mikrokürelerin Sentezi ve Nitroaromatik Bileşikler Üzerindeki Deteksiyon Etkinlikleri, *33. Ulusal Kimya Kongresi*, Tekirdağ, Türkiye: 7-9 Ekim. *(Sözlü Sunum).*
- **Tukenmez, E** ve Karagoz, B. 2018-2019. Tübitak 1001 Projesi- B planı, Piren esaslı polimerik floresans nanotaneciklerin eldesi ve nitroaromatik bileşiklerin deteksiyonunda kullanımı, Proje numarası: 117Z321 *(Proje Çalışması).*

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Akkoc, E.**, Karagoz, B., Bicak, N. ve Sirkecioglu, O. (2022). Manufacturing of Polystyrene Panels with Tunable Colors. *Results in Materials*, *13*, 100248.
- Yayayuruk, A. E., Yayayuruk, O., **Tukenmez, E.** ve Karagoz, B**.** (2021). Synthesis, Characterization and Application of Polycarboxylic Acid Brushes on PS-DVB Microbeads for the Adsorption of Lead in Aqueous Solutions. *Clean-Soil, Air, Water*, *49*.
- Yayayuruk, A. E., Yayayuruk, O., **Tukenmez, E.** ve Karagoz, B. (2020). Multidentate amine ligand decorated hairy brushes on PS-DVB microbeads for Cd(II) removal from waters. *Separation Science and Technology, 56* (13), 2170-2182.
- Yayayuruk, A. E., Yayayuruk, O., **Tukenmez, E.** ve Karagoz, B. (2019). Polystyrene-divinyl benzene microspheres with amino methyl phosphonic acid functional hairy brushes for the sorption and speciation of chromium prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Microchimica Acta, 186*, 571.
- Ince, A., **Tukenmez, E.**, Karagoz, B. ve Bicak, N. (2019). Cobalt chelated polyamine brushes on solid microspheres for rapid binding and chemical storage of molecular oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *58* (19), 7769-7777.
- Tipirneni, A., Zerze, H., **Tukenmez, E.**, Bicak, N. ve McHugh, A. J. (2018). Acid Catalyzed Polymerization of Phenyl Ethane 1,2-diol for One-Pot Synthesis of Organosoluble Poly(phenylene Vinylene)*, ChemRxiv.* Doi: doi.org/10.26434/chemrxiv.7359998.v1.
- Turhan, H., **Tukenmez, E.**, Karagoz, B. ve Bicak, N. (2018). Highly Fluorescent Sensing of Nitroaromatic Explosives in Aqueous Media using Pyrene-Linked PBEMA Microspheres, *Talanta, 179*, 107- 114.
- **Tukenmez, E.** ve Bicak, N. (2016). Poly(HEMA) micro-beads with ethylene imine surface brushes for reversible metal complex formation, *Macromolecular Symposia, 364*, 32- 37.

- Yayayuruk, A. E., Yayayuruk, O., **Tukenmez, E.** ve Karagoz, B. (2019). Synthesis, characterization and application of polycarboxylic acid brushes on PS-DVB microbeads for the determination of lead in aqueous solutions, *XX. Euroanalysis 2019,* Istanbul University, Istanbul, Türkiye: 1-5 Eylül. (*Sunum*)
- **Tukenmez, E.**, Karagoz, B. (2018). Pyrene and Rhodamine Decorated Microspheres as Fluorescent Chemosensor for Detection of Hg+2 Ions, *VII. Polymer Science & Technology Congress With International Participation*, Eskişehir, Türkiye: 9-12 Eylül*. (Poster Sunumu)*
- Yayayuruk, A. E., Yayayuruk, O., **Tukenmez, E.** ve Karagoz, B. (2018). Speciation of chromium in waters using phosphomethylated polystyrene-divinylbenzene hairy brushes prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination, *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry,* Şile, Istanbul, Türkiye: 9-11 Mayıs. (*Sunum*)
- Yayayuruk, O., Yayayuruk, A. E., **Tukenmez, E.** ve Karagoz, B. (2018). Removal of lead using by N,N' diethyl dithiocarbamate end-group functional poly oligo ethylene glycole methacrylate (POEGMA) grafted poly styrene-divinyl benzene (PS-DVB) microbeads, *Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry,* Şile, Istanbul, Türkiye: 9-11 Mayıs. *(Poster Sunumu)*
- Yayayuruk, O., Yayayuruk, A. E., **Tukenmez, E.** ve Karagoz, B. (2018). Sorption of copper using by N,N,N′,N′-Tetraethyl diethylene triamine (TEDETA) modified poly styrene-divinyl benzene (PS-DVB) sorbent, *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry*, Şile, Istanbul, Türkiye: 9- 11 Mayıs. *(Poster Sunumu)*
- **Tukenmez, E.**, Karagoz, B., Sirkecioglu, O. ve Bicak, N. (2016). Manufacturing of polystyrene panels with tunable colors, *16th International Conference, Polymers and Organic Chemistry 2016, IUPAC*, Hersonissos, Crete, Yunanistan: 13- 16 Haziran. (*Poster Sunumu)*
- **Tukenmez, E.** ve Bicak, N., (2015). Poly(HEMA) micro-beads with ethylene imine surface brushes for reversible metal complex formation, *16th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes, 2015 Conference, MMC-16*, Wroclaw, Polonya: 10- 14 Ağustos. (*Poster Sunumu)*
- **Tukenmez, E.** ve Bicak, N. (2014). Mesylated HEMA as key monomer for preparing functional polymer microspheres, *Polymers and Organic Chemistry 2014 Conference, Universitatea Politehnica Timişoara, IUPAC*, Timişoara, Romanya: 10- 13 Haziran. (*Poster Sunumu)*