

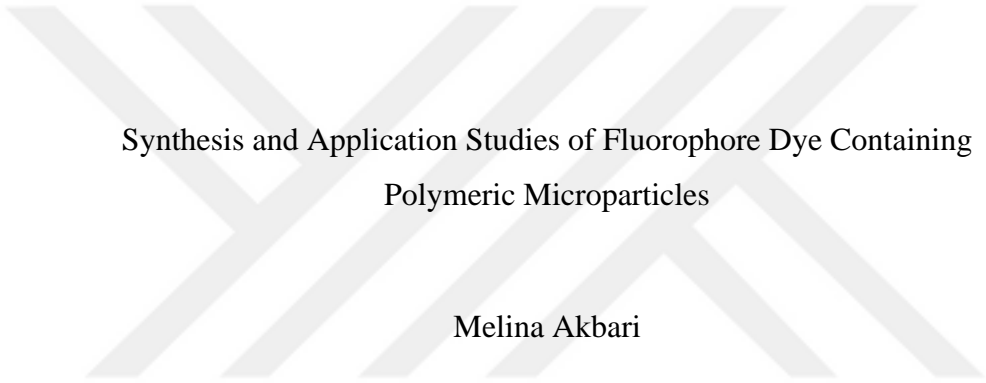
Fluorophore-Containing Polymeric Microparticles Synthesis and Application Studies

Melina Akbari

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Ekim 2020



Synthesis and Application Studies of Fluorophore Dye Containing
Polymeric Microparticles

Melina Akbari

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

October 2020

Florofofor Boya İçeren Polimerik Mikropartiküllerin Sentezi ve Uygulama alışmaları

Melina Akbari

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmelięi Uyarınca
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Ekim 2020

Bu alışma, TÜBİTAK tarafından desteklenen 119Z519 kodlu “*Tiyazolo-Tiyazol Temelli Moleküller ile Modifiye Edilmiş Multi-Fonksiyonlu Polimerik Materyal Geliştirilmesi*” başlıklı proje kapsamında yapılmıştır.

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım klavuzuna göre, Prof. Dr. Vural Bütün danışmanlığında hazırlamış olduğum “Florofor Boya İçeren Polimerik Mikropartiküllerin Sentezi ve Uygulama Çalışmaları” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 02.10.2020

Melina Akbari

ÖZET

Polimerik mikropartiküllerin endüstride çok yaygın kullanım ve uygulama alanı mevcuttur. Yüzeyi fonksiyonlandırılmış polimerik mikropartiküller yüzey kimyasında aktif kullanılabilirlik açısından önem arz etmektedir. Poli(4-vinilbenzil klorür) polimeri aktif -Cl grubundan dolayı yüzey kimyasına elverişli bir polimer olup, farklı kullanım alanları ile dikkat çekmektedir. Diğer taraftan, tiyazolotiyazoller ise, çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliği söz konusu olduğundan, son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılan konular arasındadır. Tiyazolotiyazoller ile fonksiyonlandırılmış polimerik mikropartiküllerin ilginç optik ve kimyasal davranış sergilemekte olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada, 2,5-di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazolün kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmesi, ATR-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) molekülü varlığında poli(4-vinilbenzil klorür) küresel mikropartikülleri heterojen polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş, PyTT ile floresan özellik göstermesi sağlanmıştır.

Bu mikropartiküller indirgen olarak kullanılarak, Ag⁺, Au⁺³, Pb⁺² metal katyon çözeltilerinden; hem çözelti ortamında hem de mikropartikül yüzeyinde metal nanopartiküllerin sentezleri başarı ile gerçekleştirilerek TEM, SEM, UV-Vis spektrofotometre ve XRD analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Floresans polimer mikropartikül, tiyazolotiyazol, metal indirgen polimer.

SUMMARY

Polymeric microparticles have a wide range of uses and applications in the industry. The surface functionalized polymeric microparticles are important because of their active usages in surface chemistry. The poly(4-vinylbenzyl chloride) is a suitable polymer for surface chemistry due to active-Cl groups and attracts attention for its different valuable applications. On the other hand, thiazolothiazoles have been used extensively in recent years because of their usefulness in various applications. Polymeric microparticles functionalized with thiazolothiazoles are reported to have interesting optical and chemical behaviors.

In this study, 2,5-di(pyridin-4-yl)thiazole[5,4-d]thiazole has been synthesized via condensation reaction and characterized by ATR-IR and ^1H NMR spectroscopies. Poly(4-vinylbenzyl chloride) spherical microparticles have been synthesized by the heterogeneous polymerization method in the presence of 2,5-Di (pyridin-4-yl) thiazole [5,4-d] thiazole (PyTT) molecule which provided fluorescence character.

By using these microparticles, metal nanoparticles in dispersing aqueous media and metal microparticles on the surface of dispersed polymer microparticles have been synthesized from Ag^+ , Au^{+3} , Pb^{+2} cations and characterized by TEM, SEM, UV-Vis spectrophotometer and XRD analyzes.

Keywords: Fluorescent polymer microparticle, thiazolothiazole, metal reducing polymer.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde bana kendi grubunda çalışma fırsatı veren, her türlü maddi ve manevi imkanı sunan ve tezime gösterdiği ilgi, zaman ve önerileri için saygıdeğer danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e en içten teşekkürlerimi ve minnetimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen, çok kıymetli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Cansel TUNCER, Doç. Dr. Sultan BÜTÜN ŞENGEL, özellikle Araş. Gör. Zeynep DİKMEN'e ve karakterizasyon aşamasındaki yardımlarını esirgemeyen hocalarım, Öğr. Gör. Dr. Bükay YENİCEGÜRSU, Öğr. Gör. Dr. Kürşad Osman AY, Doç. Dr. Gökhan DİKMEN, Öğr. Gör. Berkcan YÜCEL ve Öğr. Gör. Gökhan SOLMAZ'a her şey için teşekkür ederim.

Polimer araştırma laboratuvarında birlikte çalıştığım değerli dönem arkadaşlarım, Mehtap ŞAHİN, Roshan JAVANIFAR, Çağdaş YURDAKUL, Meliha IŞIK ve özellikle Şeyma CEYLAN'a verdikleri destek ve dostlukları için teşekkür eder ve başarılar dilerim.

Hayatım boyunca tüm destekleriyle yanımda olan ve eğitimime teşvik eden canım aileme fedakârlıkları için sevgi ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiş olan 119Z519 kodlu "*Tiyazolo-Tiyazol Temelli Moleküller ile Modifiye Edilmiş Multi-Fonksiyonlu Polimerik Materyal Geliştirilmesi*" başlıklı proje kapsamında yapılmış bir çalışma olup, TÜBİTAK kurumuna destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Melina AKBARİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Polimer Sentez Yöntemleri	3
2.1.1. Serbest radikal polimerizasyonu	3
2.1.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP).....	5
2.1.3. Tersinir katılma-ayırılma zincir transfer polimerleşmesi (RAFT).....	8
2.1.4. Nitroksit aracılı polimerleşme (NMP)	10
2.1.5. Grup transfer polimerizasyonu (GTP).....	12
2.2. Heterojen Polimerizasyon Kimyası	14
2.2.1. Emülsiyon polimerizasyonu	14
2.2.2. Süspansiyon polimerizasyonu	16
2.2.3. Dispersiyon polimerizasyonu	18
2.3. Metal Nanopartiküller ve Kullanım Alanları.....	19
2.3.1. Altın nanopartiküller	19
2.3.2. Gümüş nanopartiküller (AgNP)	20
2.4. Tiyazolotiyazol Bileşikleri	20
2.4.1. Tiyazoller	20
2.4.2. Tiyazolotiyazol sentezi.....	21
2.4.3. Tiyazolotiyazol bileşiklerinin özellikleri	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Materyal	24
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) karakterizasyonu.....	25

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2.2. Mikropartiküllerin karakterizasyonu	25
3.2.3. Metal çözeltileri ve mikropartikül etkileşimleri	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) Sentezi ve Karakterizasyonu	28
4.2. Süspansiyon Polimerizasyonu ile Küresel Partiküllerin Sentezi	30
4.3. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) Boya ile Modifiye Edilmiş PVBC Mikropartiküllerinin Sentezi (MA6, MA7 ve MA8)	32
4.4. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) Boya ile Modifiye Edilmiş PVBC Mikropartiküllerinin Sentezi (MA25, MA25-2, MA25-3, MA25-4, MA25-6).....	34
4.5. Metal Çözeltileri ve Mikropartikül Etkileşimleri	37
4.5.1. MA8 mikropartikülü ile indirgeme	37
4.5.2. MA25 mikropartikülü ile indirgeme	39
4.5.3. MA25-6 mikropartikülü ile indirgeme (MA25-6)	41
4.5.4. MA25 mikropartikülü ile çözelti ortamında indirgeme	43
4.5.5. MA25-6 mikropartikülü ile çözelti ortamında indirgeme	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR DİZİNİ	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Serbest radikal zincir transfer-sonlanma süreci (Baykal, 2007).....	4
2.2. ATRP reaksiyon mekanizması (Erkmen, 2014).....	7
2.3. NMP reaksiyon mekanizması (Sciannamea vd., 2008).....	10
2.4. Nitroksit molekülleri (Sciannamea, 2008).	11
2.5. PMAA sentezinde kullanılan koruma grupları (Tuncer, 2015).....	12
2.6. AB diblok kopolimeri için genel GTP mekanizması (Tuncer, 2015).....	13
2.7. a) Yüzey aktif molekül yapısı, b) misel yapısı, c) içinde monomer bulunan misel.	14
2.8. Emülsiyon polimerizasyonun aşamaları (M: Monomer, I: Başlatıcı, R: Radikal).	15
2.9. Tiyazol yapısı.	21
2.10. Johnson ve Ketcham'ın 2,5-difeniltiyazolo[5,4-d]tiyazol genel reaksiyon şeması (Ketcham ve Mah, 1971).....	22
4.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) boyasının IR spektrumu (CDCl ₃). 29	29
4.2. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol boyanın ¹ H NMR spektrumu.....	29
4.3. PVA ile stabilize edilmiş süspansiyon sisteminde yer alan bileşenlerin kimyasal yapısı.	30
4.4. PVBC partiküllerin hazırlanması için kurulan deneysel sistem.	30
4.5. 4VBC monomerinin PyTT katkılı polimerleşme şeması.	31
4.6. Mikropartiküllerin SEM görüntüleri: MA6 (A1, A2), MA7 (B1, B2), MA8 (C1,C2).33	33
4.7. PVBC mikropartiküllerin sulu ortam DLS ölçümleri: a) MA25 (PDI: 1,19), b) MA25-5 (PDI: 1,32).	35
4.8. PVBC mikropartiküllerin SEM görüntüleri: i) MA25 (E1,E2), ii) MA25-6 (D1,D2). 36	36
4.9. Sentezlenen polimer mikropartiküller ve metal çözeltinin arasındaki etkileşimleri. ...	37
4.10. Au ⁺³ , Ag ⁺ metalleri su ortamında MA8 ile indirgenmelerinden sonraki mikropartiküllerin SEM görüntüleri.	37
4.11. DMF ortamında Au ⁺³ , Ag ⁺ metallerin MA8 ile indirgenmelerinden sonraki mikropartiküllerin SEM görüntüleri.	38
4.12. DMF ortamında PVBC mikropartiküller ile Au ⁺³ metali indirgenme işlemi sonucu XRD spektrumu..	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.13. DMF ortamında PVBC mikropartiküller ile Ag ⁺ metali indirgenme işlemi sonucu XRD spektrumu.	39
4.14. Au ⁺³ , Ag ⁺ ve Pb ⁺² metal katyonlarının sulu ortamda MA25 ile indirgenmeleri sonucu oluşan yapıların SEM görüntüleri.....	40
4.15. Sulu ortamda Au ⁺³ iyonlarının MA25-6 ile indirgenmelerine dair SEM görüntüleri: 24 saat (a), 18 saat (b)..	41
4.16. Sulu ortamda Ag ⁺ iyonlarının MA25-6 mikropartikülü ile indirgenmelerine dair SEM görüntüleri: 24 saat (a), 6 saat (b), 1saat (c)..	42
4.17.Sulu ortamda Pb ⁺² iyonlarının MA25-6 ile indirgenmelerin SEM görüntüleri (24 saat sonra).	43
4.18. Metal-MA25 mikropartikülleri sulu dispersiyonlarının görüntüleri: a) Gün ışığı altında, b) kısa dalga boylu UV ışığı altında.....	44
4.19. Metal çözeltilerden metallerin MA25 varlığında indirgenmeleri ile elde edilen UV-görünür bölge spektrumu (çözücü: su).....	44
4.20. Metal çözeltilerden metallerin MA25 varlığında indirgenmeleri ile elde edilen dispersiyonların TEM görüntüleri: 24 saat sonra Au ⁺³ (a), Ag ⁺ (c), Pb ⁺² (e) ve 48 saat sonra Au ⁺³ (b), Ag ⁺ (d), Pb ⁺² (f).....	45
4.21. Metal çözeltilerden metallerin MA25-6 varlığında indirgenmeleri ile elde edilen dispersiyonların TEM görüntüleri: Au ⁺³ (a), Ag ⁺ (b) 24 saat sonra.	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol'ün IR spektrum verileri	28
4.2. P4VBC mikropartikül sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları (* MA25-5 Ultra-Turrax cihazı kullanmadan sentezlenmiştir).....	31
4.3. P4VBC mikropartiküllerin (MA6, MA7 ve MA8) sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları (distile su: 25 mL, 4VBC: 1,25 mL, EGDMA: 0,375 mL ve AIBN: 0,03 g).....	32
4.4. MA25, MA25-2, MA25-3, MA25-4, MA25-5 ve MA25-6 PVBC mikropartikülle- rinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları (destile su: 150 mL, EGDMA: 2,25 mL, aseton: 8 mL, benzen: 12 mL ve 4VBC: 7,5 mL).....	35

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklama</u>
AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropionitril)
AgNP	Gümüş nanopartikül
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
AuNP	Altın nanopartikül
BPO	Benzoil peroksit
DLS	Dinamik ışık saçılımı
DMF	Dimetilformamid
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
¹ H NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
IR	Kızıl ötesi
M _n	Sayica ortalama molekül ağırlığı
M _w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M _w / M _n	Moleküler ağırlık dağılımı
NMP	Nitroksit aracılı polimerleşme
OFET	Organik alan etkili transistör
OLED	Organik ışık yayan diyot
PDI	Polidispersite indeksi (partikül ebat dağılımı)
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PVA	Poli(vinil alkol)
PVBC	Poli(vinilbenzil klorür)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

<u>Simgeler /Kısıtlamalar</u>	<u>Acıklama</u>
PyTT	2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol
RAFT	Tersinir katılma-ayrılma zincir transferi
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SERS	Yüzey iyileştirmeli raman spektroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TEMPO	(2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-yl)oksil
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
4VBC	4-Vinilbenzil klorür
XRD	X-ışınları difraktometre

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son birkaç yıldır organik yarı iletken moleküller, organik alan etkili transistörler (OFET), organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve fotodiyotlar için yeni fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunmasından ötürü dikkatleri üzerine çekmiştir.

Bu organik yarı iletkenlerin benzersiz özellikleri, geniş alanlarda kaplama yapılabilmesi, yapısal esneklik gibi özellikleri sayesinde inorganik yarı iletkenlerden daha çok uygulama alanları bulunabilmektedir. Yapılan çalışmalar tiyazol halkasının, yüksek performanslı yarı iletkenler için bir çekirdek ünite olarak umut verici bir aday olduğunu göstermektedir. Bu yüzden bisiklik tiyazolotiyazol halkası, floresans sensörler, alan etkili transistörlerde moleküler optoelektronik uygulamalarda ve moleküler fotovoltaiik cihazlarda kullanımı giderek daha popüler hale gelmiştir (Woodward vd., 2017). Sert bir bisiklik halka sistemi ve genişletilmiş bir π -konjüge elektronik yapıya sahip düzlemsel omurgası nedeniyle, tiyazolotiyazol, tiyazolo[5,4-d]tiyazol bazlı organik molekül türevleri, birçok optoelektronik uygulama için yaygın olarak araştırılmaktadır.

Tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevleri, heterosiklik yapı içinde azot atomlarının varlığından dolayı mükemmel oksidatif stabilite ve elektron eksikliği içeren davranış sergiler. Buna ek olarak, tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevleri ayrıca güçlü bir π - π istifleme eğilimi ve katı halde yüksek yük taşıyıcı mobilitesi ile sonuçlanan orbitallerin daha iyi örtüşmesini sağlar (Woodward vd., 2017).

Öte yandan, 4-vinilbenzil klorür (4VBC), çift bağ ve sahip olduğu reaktif klordan dolayı çok ilginç bir monomerdir. 4-vinilbenzil klorür, klorür grubu ile post polimerizasyon işlevselliği sunan bir monomer olup (Yavuz vd., 2009), kolayca nükleofilik süstitüsyona uğrayabilir, veya başka bir canlı radikal polimerizasyon sistemi için başlangıç noktası olarak kullanılabilir (Yavuz vd., 2009). Bu nedenle, gliko oligomer yapılara, foto ve pH'a bir öncü olarak çeşitli sistemlerde kullanılmıştır (Moraes vd., 2013). Vinilbenzil klorürde (VBC) klorometil grupları (-CH₂Cl) oldukça aktiftir ve kuaterner amonyum gruplarının kopolimer matrisine girebilmesi için -NH₃ veya -NH₂ gruplarıyla reaksiyona girebilirler (Varcoe vd., 2006). Bu nedenle anyon değiştiren membranlar, vinilbenzil klorür (VBC) ve diğer monomerlerin kopolimeri ile üretilebilir.

VBC içeriği yüksek membran yüksek iyonik iletkenlik, iyon değişim kapasitesi ve su alım değerleri gösterir. Bununla birlikte, çok yüksek VBC içeriği, zayıf mekanik özelliklere ve hidrofilik iyonik grupların çözünmesine bağlı olarak membranın parçalanmasına neden olur. Ancak, düşük VBC içeriğine sahip olan membran, polimere sertlik kazandıran yüksek miktarda hidrofobik grupların varlığından dolayı doğada kırılıgandır.

Poli(vinilbenzil klorür) yüzeyinde bol miktarda reaktif klorometil grupları olduğundan, bu polimerin amino grupları ($-NH_2$), sülfonik gruplar ($-SO_3H$), hidroksil grupları ($-OH$) ve karboksil ($-COOH$) grupları gibi belirli fonksiyonel gruplarla fonksiyonelleştirmek için bağlantı yerleri olarak kullanılabilir. Son zamanlarda, Yang vd. ve Zhang vd., klorometil grubu ($-CH_2Cl$) ve amin grubu ($-NH_2$) arasında bir SN_2 tipi reaksiyonun ortaya çıkabileceğini bulmuşlardır. Ek olarak PVBC, yaygın olarak farklı kirleticileri sulu çözeltilerden arıtmak için yüksek verimli adsorban olarak kullanılmıştır. Toksik ağır metaller küresel olarak su kirliliğini meydana getirirler ve ağır metallerin giderilmesi sorunu su arıtımında en büyük öncelik haline gelmiştir (Nriagu ve Pacyna., 1988; Xu vd., 2002). Ağır metallerin giderilmesine ilişkin katı çevresel düzenlemeler ve son derece düşük ağır metal seviyelerine sahip temiz suya yönelik artan talepler, ağır metal giderilmesi için çeşitli verimli teknolojiler geliştirmeyi zorunlu kılmıştır (Liu, Zhao ve Jiang, 2008; Reddad vd., 2002; Wingensfelder vd., 2005). Kimyasal indirgeme tekniklerinde, sodyum sitrat $C_6H_5Na_3O_7$, askorbat $C_6H_8O_6$, sodyum borhidrür ($NaBH_4$), elementel hidrojen, poliol metodu, tollens reaktifi, n,n-dimetilformamid (DMF) ve poli(etilen glikol) blok kopolimerlerden oluşan farklı indirgeyici ajanlar metal iyonlarının indirgenmesi için sulu veya susuz çözeltilerde kullanılır (Kistler vd., 2007; Zhang vd., 2009; Liu vd., 2003).

Bu tez çalışması kapsamında P4VBC polimerik mikropartiküller tiyazol türevi indirgen boya ile kuaternize edilerek sentezlenmiş, ağır metallerin sudan giderimindeki etkinlikleri incelenmiştir. 2,5-Di(4-piridinil)tiyazolo[5,4-d]tiyazol ve P4VBC'nun moleküler yapısına dayanarak, kuaternize sistemin aynı zamanda çapraz bağlayıcı olacağı ve çapraz bağlanmanın muhtemelen piridinyum (N atomu) ile $-CH_2Cl$ grupları tarafından oluşacağı öngörülmüştür.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Polimer Sentez Yöntemleri

Polimerizasyon yöntemlerinden en yaygın olarak serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem ticari polimerlerin sentezinde önemli bir payı vardır. Polietilen, polipropilen gibi polimerler ticari sektörlerde serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmektedir. Buna yanısıra, canlı radikal polimerizasyon sistemlerinde mol kütlesi kontrol edilebilen ve dar mol kütlesi dağılımı polimerler hazırlanabilir.

2.1.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, çok yönlülük, ticari üretkenlik ve birçok işlevsellik ve safsızlığa tolerans sağladığı için yüksek molekül ağırlıklı polimerleri sentezlemek için en uygun yöntem olmaya devam etmektedir (Kinoshita vd., 2017). Ayrıca, serbest radikal polimerizasyonunun, geniş bir sıcaklık aralığında (-100 ile 250 °C arası) hafif reaksiyon koşulları altında çok çeşitli monomerlerin polimerizasyonuna uygulanabilir olduğu gösterilmiştir (Dağ vd., 2011).

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu dört adımdan oluşur. Bunlar:

- Başlatma,
- Büyüme (yayılım),
- Sonlanma ve
- Zincir transfer reaksiyonları

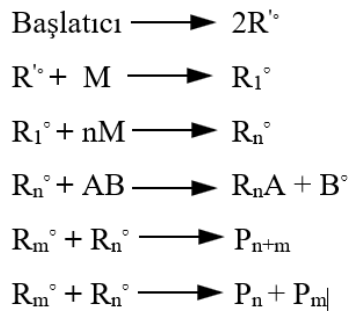
I. Başlatma: Başlangıç radikali, termoliz, fotoliz ve redoks işlemleri gibi çeşitli uyaranlarla oluşur ve monomere eklenir, monomerin aktif bölgesini oluşturduktan sonra polimerizasyon aktif hale gelir.

II. Büyüme: Bu adımda polimer zincirlerini (yayılma) büyütmek için vinil monomerler ile hızla reaksiyona girerler (Beziau vd., 2017). Monomer molekülleri aktif zincir ucuna tek tek eklenir ve her monomer ilavesinden sonra reaktif bölge yeniden üretilir. Ancak polimer zincirin aktif bölgesi, başlatıcı, polimer veya çözücü gibi bağımsız bir moleküle

aktarıldığında meydana gelir, bu nedenle hem sonlandırılmış bir moleküle (bkz. üçüncü adım) hem de yayılma kapasitesine sahip yeni bir aktif bölgeye neden olur.

III. Sonlanma: Son adımda, aktif bölgelerin yok edilmesi “sonlanma” veya inert yapılı makromoleküllere yol açar. Sonlandırma iki aktif merkezin bağlanma reaksiyonları ise kombinasyon olarak adlandırılır, aktif zincirler arasında atomik transfer orantısızlık olarak adlandırılır.

Serbest radikal zincir işlemi, aşağıda şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.1): R° , yayılmaya başlayabilen serbest bir radikal; M, bir monomer molekülünü belirtir; R_m ve R_n , sırasıyla m ve n'nin polimerizasyon derecelerine sahip radikal zincirlerin çoğaltılmasını; AB bir zincir transfer maddesidir; ve $P_n + P_m$, sonlandırılmış makromolekülleri temsil eder.



Şekil 2.1. Serbest radikal zincir transfer-sonlanma süreci (Baykal, 2007).

IV. Zincir transferi: Bu adımda aktif merkez başka moleküle aktarılır. İdeal bir radikal polimerizasyonda başlama, yayılma ve sonlandırma adımlarını izlemesi beklenir. Ancak normal bir polimerizasyonda bu tepkimelerin dışında bazı yan tepkimeler de ortaya çıkar. Zincir transferi, polimerizasyon ortamında bulunan monomer, polimer, çözücü, başlatıcı ya da dışardan sisteme giren kirlilikleri ile gerçekleşir. Aktif merkez başlatıcıya aktarırsa başlatıcıya zincir transferi denir. Aktif bir polimer zinciri, monomerlerden birisiyle tepkimeye girerse aktifliğini kaybedebilir bu tepkimeyi monomere zincir transferi, aynı şekilde çözücüye aktırırsa çözücüye zincir transferi denir. Ayrıca polimer zincirlere zincir transferi iki şekildedir. Her hangi bir polimer zincirindeki aktif merkez, başka bir polimer

zincirine aktarılır (zincirler arası transfer) veya aktif zincir kendi üzerinde bir merkeze aktarılabilir (zincir içi transfer).

Bu polimerizasyonda yavaş başlatma ve hızlı radikal-radikal sonlandırma reaksiyonları nedeniyle, ortaya çıkan malzemelerin polidispersitesi yüksek ($M_w/M_n > 1,5$) (Tian vd., 2018), moleküler ağırlık ve işlevsellik üzerindeki kontrol çok zordur. Ancak serbest radikal polimerizasyon avantajlarından ilk olarak zincir reaksiyonlarına girebilen birçok monomer, petrokimya sektöründen büyük miktarlarda mevcuttur. Ek olarak, serbest radikal mekanizmalar iyi anlaşılmıştır ve kavramların yeni monomerlere yayılması genellikle kolaydır. Başka bir avantajı, polimerizasyonun nispeten kolay bir şekilde ilerlemesidir ve nemin titiz bir şekilde uzaklaştırılması, polimerizasyon taşınabilirken, genellikle gereksizdir.

2.1.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

ATRP bir kontrollü /canlı radikal polimerizasyonu tekniğidir. Bu teknik Sawamoto ile Matyjaszewski tarafından 1995 yılında keşfedilmiştir. Radikallerin deaktivasyonunun yalnızca geçiş metali kompleksleri ile değil (Zhang vd., 2020), genellikle katalize edilen tersinir atom transferi veya tersinir grup transferi içerdiği kontrollü tersinir deaktivasyon radikal polimerizasyonudur (Fantin vd., 2016). Tipik olarak kullanılan monomerler, büyüyen radikalleri stabilize edebilen substitüentlere sahip moleküllerdir ve başlatıcılar alkil halojenürlerdir (Whitfield vd., 2017). Aktif ve baskın türlerin oluşumu katalizör sistemine bağlı olduğu için ATRP'nin en önemli bileşin katalizör sistemidir (Pan vd., 2016).

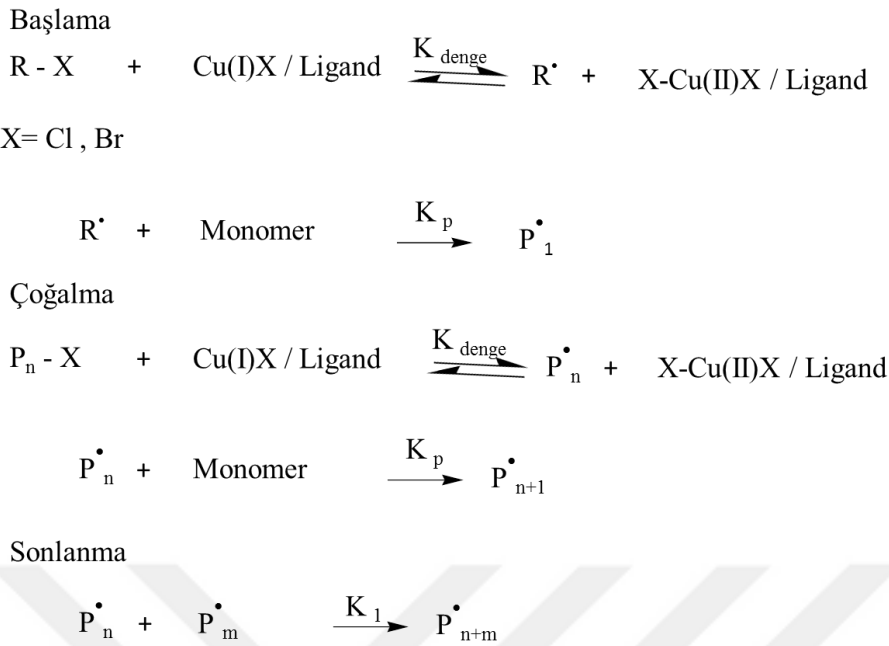
Tüm polimerizasyon teknikleri, buna canlı polimerizasyon da dahil, başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç kinetik adımdan oluşur. Başlama basamağında, başlatıcı moleküller aktifleştirerek reaksiyon ortamında aktif molekülleri oluşturulur. Aktif türler ortamdaki monomerlere saldırarak polimer zincirlerinin oluşumunu başlatırlar. Ancak geleneksel yöntemlerde (serbest radikal polimerizasyon) başlama basamağının hızı, büyüme basamağının hızından yavaştır. Bu, reaksiyon hız sabitleri ile anlaşılabilir. Bu yüzden ortamdaki tüm başlatıcılar aktifleşmeden büyüme başladığı için aktif türlerin oluşturduğu zincirler birbirlerinden büyük oranda farklılık göstereceklerdir. Ayrıca aşırı büyüyen

zincirler veya doygunluğa erişen polimer zincirleri aktif uçlarını başka zincirlere transfer ederek sonlanma adımına geçebilirler. Bu da reaksiyon ortamında birbirinden bağımsız hareket eden reaksiyon kinetiklerini ortaya çıkartır ve reaksiyon tamamen kontrol dışı ilerleyip son bulur. Zincir transferin ve zincir sonlanmasının olmadığı canlı polimerizasyon aslında yine bir zincir polimerizasyonudur.

Canlı polimerizasyonlarda, başlama basamağının hızı, büyüme basamağının hızında çok daha hızlıdır. Böylece kinetik zincirli taşıyıcıların sayısı esasen polimerizasyon boyunca sabittir. Çünkü tüm başlatıcılar neredeyse aynı anda aktifleşerek hazır hale gelirler ve oluşan aktif moleküller aynı anda monomere saldırarak polimerizasyon başlatılır.

Bir aktif tür ikinci bir monomere saldırdığında büyüme basamağına geçilmiş olur. Başlama basamağının hız sabiti, büyüme basamağının hız sabitinden büyük olması sebebiyle zincirlerin büyüklükleri reaksiyon sonunda çok benzer ve eşdeğer hale geldikleri için elde edilen polimerlerin çok düşük molekül ağırlığı dağılımları / polidispersite indeksi (M_w/M_n veya PDI) mevcuttur (Fang vd., 2019). Canlı polimerizasyon teknikleri ile istenilen molekül ağırlığı polimer sentezlenebildiği için bir nevi reaksiyon kontrolü sağlanmış olur. Bu yüzden bu teknikler kontrollü polimerizasyon teknikleri olarak da veya her iki isim ile birlikte alınır. Canlı polimerizasyon da kontrolsüz zincir sonlanması ortadan kaldırılmıştır.

Bir zincirlerin sonlanması ancak zincir ucundaki aktifliğin kaybolması veya etkisiz hale gelmesi ile alakalıdır. Bu aşamada büyüme basamağının yaşam ömrü ile alakalıdır. Bu da kullanılan tekniğe, monomere ve diğer reaksiyon bileşenleri ile ilgilidir. Ancak büyüme basamağı ne kadar aktif ve uzun süreli olursa üretilen polimer üzerindeki kontrol de o kadar artar. Sonlanma ve zincir transfer olmadığı için her başlatıcı aktif tür oluşturur ve doğrudan bir zincir oluştururlar. Bu da polimerizasyon derecesi ve doğrudan M_n kontrolü sağlar (Min, Gao, ve Matyjaszewski, 2006). ATRP'nin mekanizması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. ATRP reaksiyon mekanizması (Erkmen, 2014).

ATRP'nin genel özellikleri

- Başlama adımının hızlı olması (özellikle başlatıcı aktifleşmesi) polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesini sağlar.
- Alkil halojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki denge büyük oranda uyuyan tür yönüne kayar. Bu denge durumu ise büyüyen polimer zincirlerinin uyuyan tür olmasına ve dolayısıyla düşük radikal konsantrasyonuna neden olur (Lim vd., 2017). Sonuç olarak polimerizasyonun tümüne radikal sonlanma reaksiyonlarının katkısı en aza indirgenir.
- Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine ve dolayısıyla dar molekül ağırlıklı polimer eldesine neden olur.
- Uyuyan polimer zincirlerinin göreceli hızlı aktivasyonu makul bir polimerizasyon hızı sağlar.
- β -hidrojen koparılması, radikallerin indirgenmesi yada yükseltgenmesi gibi yan reaksiyonlardan sakınılabılır (Herberg, Yu, ve Kuckling, 2019).

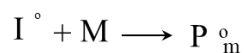
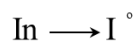
2.1.3. Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerleşmesi (RAFT)

Bu yöntemde, bilinen serbest radikal polimerleşme ortamlarına uygun miktarda tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyon (RAFT) ajanı ilave edilerek gerçekleştirilebilir. ATRP'de polimer zincirinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken, RAFT'ta tersinir zincir transferi polimerin büyümesini kontrol eder. ATRP ile karşılaştırıldığında daha fazla türde monomer için uygulanabilir olup, molekül ağırlık dağılımı oldukça düşüktür. Ayrıca farklı mimarda polimer sentezlenebilir.

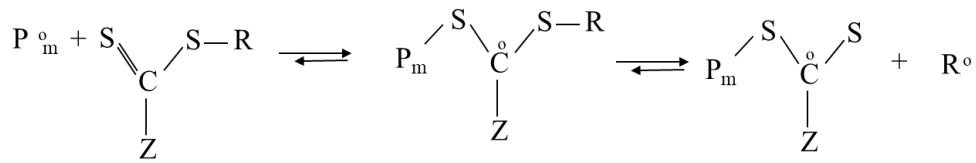
RAFT polimerizasyon yöntemin avantajları farklı fonksiyonel gruplara toleranslı olması ve geniş bir sıcaklık aralığında uygulanabilmesidir (Jesson vd., 2017). Homopolimer, diblok ve çoklu blok içeren kopolimerler sentezlenebilir. Ayrıca kolay ve ekonomiktir. Bu polimerizasyon dezavantajları bakır yada diğer metaller içeren polimerlerin sentezinde kullanılamaz ve elde ettiğimiz ürün renklidir.

RAFT polimerleşme beş basamakta ilerler:

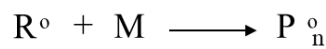
I. Başlama: Radikalik polimerizasyona benzer şekilde başlatıcılar kullanılarak polimerizasyon başlatılır. Başlatıcı olarak peroksitler, AIBN, 4-4 azobis siyanovalerik asit kullanılabilir. Başlatıcı ile monomer reaksiyona girerek radikal grup oluşur. Aktif zincir polimerinin başlamasını sağlar.



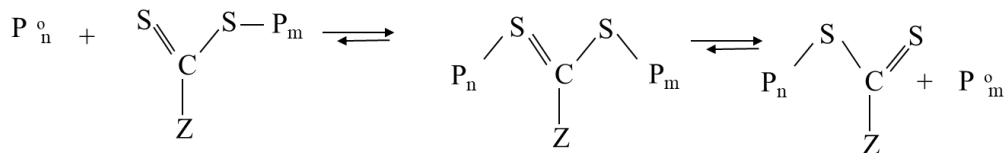
II. Zincir transferi: RAFT ajandaki Z grubu , radikal grupların tiyokarbonil bağına kolayca bağlanmasını sağlar (Benaglia vd., 2009). R grubu ise iyi ayrılabilen bir grup olmalıdır. Bu R grup sayesinde S-R bağı arasında yeni monomerler eklenebilir ve yeni polimer zincirleri başlaması sağlanır. Tersinir zincir transfer mekanizması ancak bu iki grup aktifliği sayesinde ilerler.



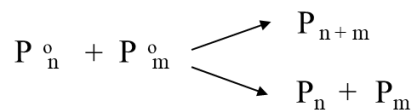
III. Yeniden başlama: Ayrılan R grup ortamda bulunan monomerlerden birbiriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zinciri oluşturur. Bu basamakta elde edilen aktif zincir P_n olarak gösterilmektedir.



IV. Zincir dengesi: Büyüyen aktif radikal grupların tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanması RAFT'in temel basamağı olan dengeyi oluşturur. Bu nedenle, radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde gözlenmez. P_n ve P_m gösterilen polimer zincirler aktif ve durağan basamaklar arasında dengede bulunmaktadır. Bir polimer zinciri hareketsiz olarak RAFT ajanına bağlı dururken diğer polimer zinciri aktif olarak polimerleşme gerçekleştirir. Bu denge sayesinde canlı polimerleşme gerçekleşir.

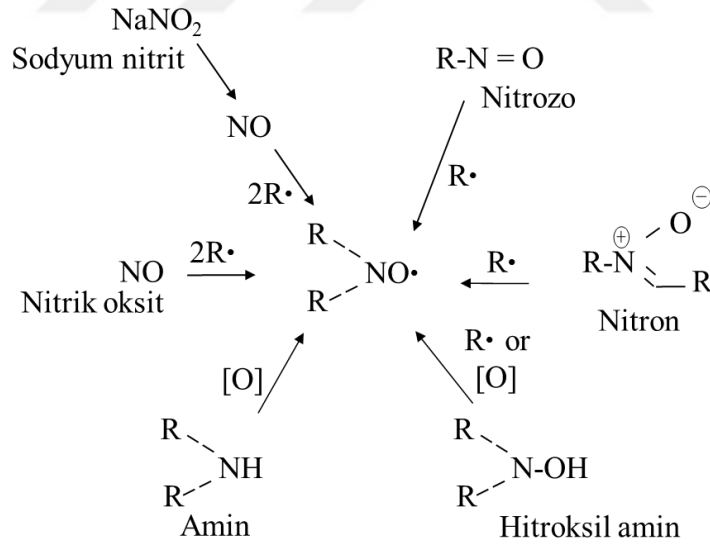


V. Sonlanma: Sonlanma adımı radikal derişimin arttırılarak yapılır. Sonlandırma için dışarıdan kontrol her zaman gerekli değildir (radikal – radikal sonlandırma).



NMP’da uygun başlatıcılar bimoleküler veya unimolekülerdir. Bimoleküler başlatıcılar genel olarak bir serbest radikal başlatıcı örneğin, benzoil peroksit (BPO) veya 2,2’-azobis(izobütironitril) (AIBN) ve bir nitroksit (örneğin, TEMPO) bulunmasını gerekmektedir (Kreutzer ve Yagci, 2017). Bu yöntemin sınırları zayıf tanımlanmış yapılar ve başlangıç derişimidir. Bu sınırı kaldırmak için iyi tanımlanmış bir unimoleküler başlatıcının hem başlangıç radikalini hem de nitroksiti, 1/1 mol oranında olmalıdır. Bundan dolayı, başlatıcı verimi birim değere yakındır.

TEMPO aracılı NMP, yavaş polimerizasyon (30-75 sa.), yüksek sıcaklık gereksinimi (125-150 °C) ve sınırlı sayıda monomer türüne (stiren ve türevlerine , akrilatlara) uygulanabildiğinden kullanım alanı oldukça sınırlıdır (Siu vd., 2018). NMP çeşitli (ko)polimerlerin hazırlanması için son derece verimlidir. Ancak nitroksitlerin veya alkoksiaminlerin varlığı ve maliyeti bu polimerizasyonun dezavantajlarındandır. Genellikle, alkoksiaminler bir alkil radikalinin, oluşan bir nitroksite bağlanması ile sentezlenir. Alternatif olarak polimerleşme için gerekli olan, nitroksitler ve alkoksiaminler ticari olarak temin edilebilir (Şekil 2.4).

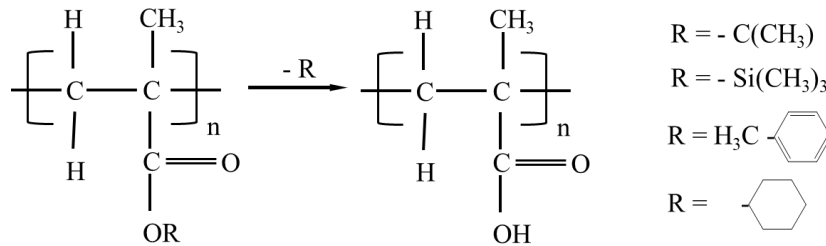


Şekil 2.4. Nitroksit molekülleri (Sciannamea, 2008).

2.1.5. Grup transfer polimerizasyonu (GTP)

GTP akrilik monomerlerin özellikle metakrilatların (etil metakrilat, *t*-butil metakrilat, benzil metakrilat, glisidil metakrilat) normal yada yüksek sıcaklıkta polimerleşmesine olanak verir (Zhang vd., 2012). Başka türlü monomerler örnek olarak ketonlar, laktonlar, metakrilonitriller ve polidoymamış esterler de bu polimerizasyonda kullanılabilir. Asidik monomerlerin polimerleşmesi için koruyucu gruplardan yararlanır. Şekil 2.5'te MAA için uygun koruma grupları gösterilmiştir. Bu tepkimede başlama basamağı monomerin silil keton asetal başlatıcıya Micheal katılmasını içerir (Hu vd., 2018). Kullanılan silil ketal asetal başlatıcılar yeterince reaktif olmadıklarından katalizörler başlatıcıyı aktif hale getirmek için kullanılır.

GTP terimi silil grubunun büyümekte olan zincir sonundan büyüme süresince gelen monomere transferine ifade etmede kullanılır. Bir proton kaynağı ya da nükleofilik katalizörün uzaklaşması ile canlı zincir sonundan silil grubunun ayrılması polimerleşmeyi sona erdirir. Bu polimerizasyonda kullanılan çözücüler monomer başlatıcı ve katalizörün çözünürlüğüne bağlı olarak değişir. Diğer pek çok çözücü de uygun olmasına rağmen en yaygın GTP çözücüsü tetrahidrofurandır (THF). GTP için en yaygın başlatıcılar silil keton asetallerdir ve polimerizasyon dışarıdan gelen kirlilik tarafından yıkılmaya müsaittir. Genel olarak GTP özenli bir şekilde nemsiz, kuru şartlar altında protik kaynaklardan ve diğer elektrolitik ajanlardan uzak olarak ve inert atmosfer altında gerçekleştirilmelidir. Bu metodun avantajlarından yüksek mol ağırlıklı (100,000 g/ mol'e kadar) oldukça düşük molekül ağırlık dağılımı polimer oda sıcaklığında kantitatif miktarda elde edilebilir. Molekül ağırlığı monomerin başlatıcıya mol oranı ile kontrol edilir. GTP ekzotermik olduğu için reaksiyon başlangıçta sıcaklık artışı fark edilebilmektedir. Polimerleşme ısısı, su banyosu kullanılarak veya düşük kaynama noktalı çözücülerin reflaks edilmesiyle kontrol edilebilir.



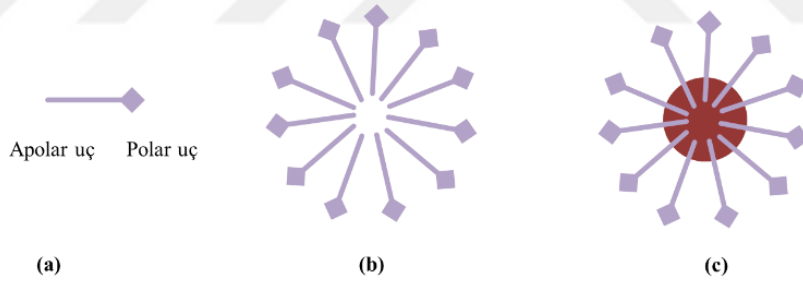
Şekil 2.5. PMAA sentezinde kullanılan koruma grupları (Tuncer, 2015).

2.2. Heterojen Polimerizasyon Kimyası

2.2.1. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle vinil asetat, vinil klorür, akrilatlar, metakrilatlar ve genel olarak vinil grubu sahip monomerler polimerleştirilebilir. Doğal bir emülsiyon sistemlerinden kauçuk bitkilerinin özsuğu ya da lateks, doğal proteinler örnek verilir. Normal bir emülsiyon polimerizasyon ortamında monomer, yüzey aktif madde (emülsiyon yapıcı), başlatıcı, çözücü bulunmaktadır. Suda çözünmeyen bir monomer için yüzey aktif madde kullanarak monomer dağıtılması sağlanır.

Bu polimerizasyonda yüzey aktif maddelerin yapısı büyük önem taşır. Şekil 2.7’de verildiği gibi, emülsiyon yapıcı moleküller hidrofilik ve hidrofobik kısımlara sahiptir (Zentner vd., 2019). Bu moleküllerin büyük bir kısmı, apolar uçlar merkeze yönelirken polar uçları suya doğru yönelerek (Şekil 2.7 b) misel tanecikleri oluşturur (Shieh, Yeh, ve Cheng, 2020).

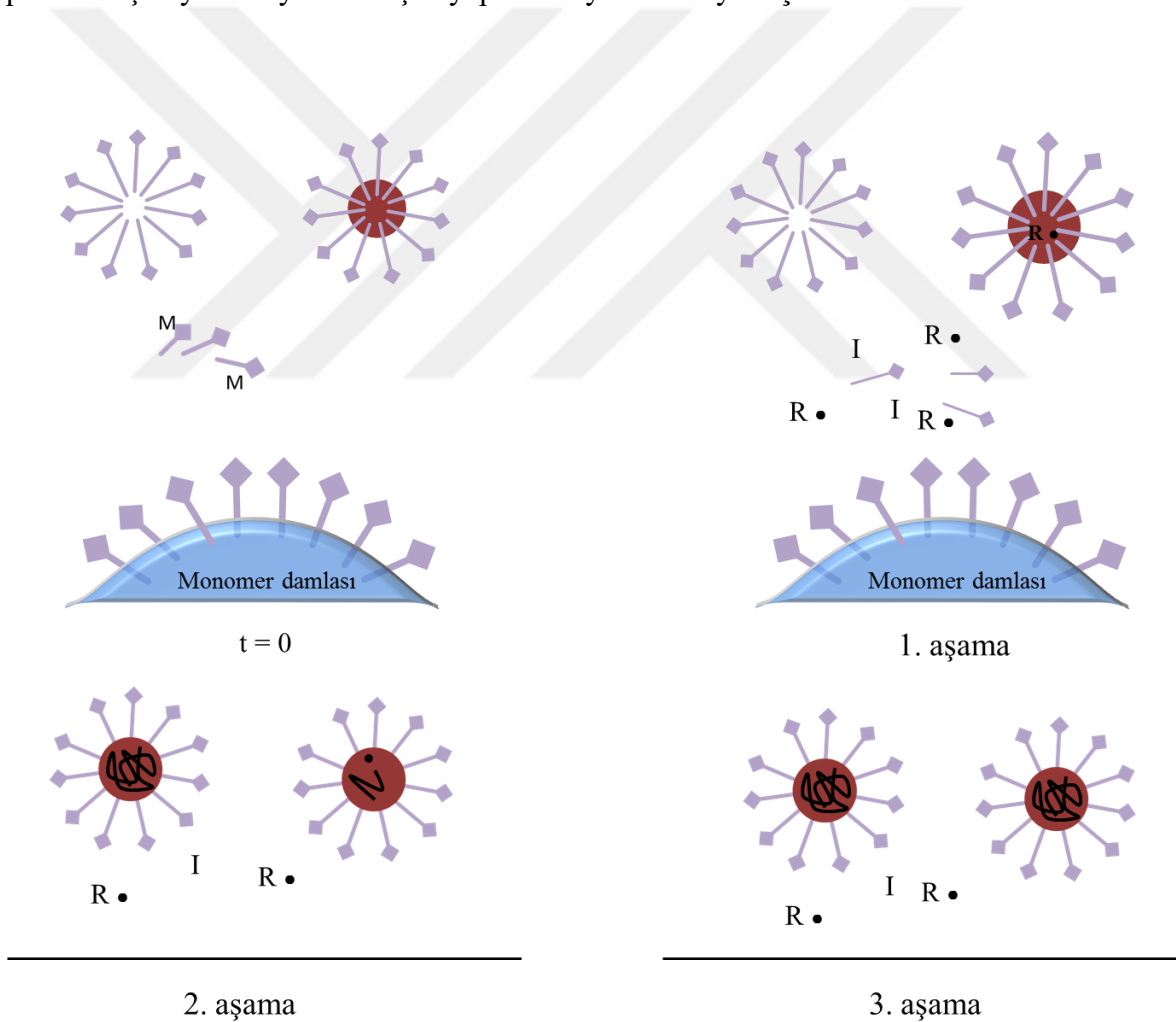


Şekil 2.7. a) Yüzey aktif molekül yapısı, b) misel yapısı, c) içinde monomer bulunan misel.

Yüzey aktif maddeler, polimer taneciklerin kararlılığını sağlamalıdır. Ayrıca, başlama ve çoğalma reaksiyonunu ters yönde etkilenmemesine özen göstermelidir. Polimerizasyon bittikten sonra yüzey aktif madde üründen ayrılmadığı için uzaklaştırılması zor olur. Hidrofilik gruplarına göre anyonik, katyonik, amfoter ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler bulunmaktadır. Katyonik yüzey aktif maddeler başlama reaksiyonu ters yöne etkilenebilir. Sodyum lauril sülfat gibi sabunlar anyonik yüzey aktif maddelerdendir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler poli(etilen oksit), poli(vinil alkol) ve polialkollerin esterlerin

türevleridir. Emülsiyon polimerizasyonda yaygın olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) emülsiyon yapıcı olarak kullanılır. Ayrıca kullanılan miktarı monomerin 1-5%'i kadardır.

Polimerizasyon ortamında monomer molekülleri suda çok az çözünür niteliktedir. Su fazında bulunan monomer damlacıkları (fazı) ile başlatıcı etkileşmez, başlatıcı monomerde çözünmez. Fakat, monomerin bir kısmı misellerin içerisine girer ve onların şişmesine sebep olur. Başlatıcı aktif radikali de misel çekirdeğine geçerek burada polimerleşmeyi başlatır ve misellerin aktifleştirilmesine neden olur. Radikalların saldırısına uğramayan miseller monomer damlaları yüzeyine ya da polimerleşme ile sürekli şişen misel yapının yüzeyine yerleşirler. Polimerizasyon süresinde monomer difüzyon ile misel içine geçer ve sürekli polimerleşmeyi besleyerek oluşan yapının büyümesine yol açar.



Şekil 2.8. Emülsiyon polimerizasyonun aşamaları (M: Monomer, I: Başlatıcı, R: Radikal).

Emülsiyon polimerizasyonun özellikleri

- Emülsiyon sistemi kolay kontrol edebilir ayrıca polimerizasyon yüksek hızıyla gerçekleştirebilir.
- Yüksek mol kütleli polimerler sentezlenebilir.
- Viskozitesi düşük olduğundan ısı aktarımı kolaydır ve sıcaklığı daha kolay kontrol edebilir.
- Organik çözücüden ziyade genellikle çözücüsü/dağıtıcı faz olarak su seçilir (Butler, Hopkinson, ve Cooper, 2003).

Emülsiyon polimerizasyonun tüm aşamaları Şekil 2.8’de gösterilmiştir. İlk aşamada monomer ve aktif radikaller misellere girerek aktif miseller oluştururlar ve bu aşamada polimerizasyon başlar. Sonraki aşamada monomer miselle girerek polimerizasyon devam eder ve aktif miseller belli bir oranda büyür. Son aşamada monomer su ortamda kalmadığı için daha misellere monomer giremez ve misellerin içindeki monomer bitene kadar polimerizasyon devam eder ve sonunda polimerizasyon sonlanır.

2.2.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Birçok ticari polimerin üretiminde süspansiyon polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Süspansiyon polimerizasyon bir heterojen polimerizasyon tekniğidir ve bu polimerizasyonda genel olarak doymamış monomerler (ör: vinil asetat, vinil klorür, metakrilik asitler, stiren) kullanılır. Bu polimerizasyonun diğer adları boncuk yada inci polimerizasyonudur.

Bu yöntemde monomer tanecikler karıştırma ile suda dağıtılır, böylelikle iki ayrı faz oluşur. Genellikle su, dağıtıcı faz olarak seçilir. Polimerizasyon küçük damlalarda gerçekleştirir. Dağıtıcı faz ısıyı transfer eder ve gittikçe viskozite artar. Artan viskozite damlacıkların birbirine yapışmasına sebep olabilir. O nedenle, bunu önlemek ve ortamın kararlılığını sağlamak için süspansiyon ajanlar kullanılır ve karıştırma sürekli devam eder. Böylelikle ortamın viskozite düşük olur ve sıcaklığı iyi bir şekilde kontrol edebilir. Bu avantajlardan dolayı daha homojen bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilir.

Bu yöntemin dezavantajları

- Polimerin yüzeyine kalan süspansiyon ajanlar ürünü kirletebilir.
- Sürekli karıştırma gerektirmesi, yıkama ve temizlenmesi bu yöntemi pahalı ve karmaşık bir hale getirir.
- Verim düşüktür ve homojen kopolimer kompozisyonunun elde edilmesi zordur.

Monomer tanecikler kaldıkça birleşir ve bunu önlemek için koruyucu bir tabaka (süspansiyon ajan) bulunmalıdır. Süspansiyon polimerizasyonunda dispersiyon ortamı mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırır. Bu yüzden ortamda sürekli bir faz ve bu sürekli faz içinde dağıtılmış küçük damlacıklar bulunur. Bu küçük damlacıklara sabit bir karıştırma hızı uygulanır ve sistemde dinamik denge durumu ortaya çıkar. Bu dengeyi birçok faktör etkiler;

1. Reaktör: Ürünün özelliklerine ulaşabilmek için reaktör ve karıştırıcının boyutları ve tipi iyi seçilmelidir. Daha iyi mikroküre elde etmek için reaktör çapına oranının 1,5 ve karıştırıcı çapının reaktör çapına oranının da 0,6 olması gerekmektedir.

2. Karıştırma hızı: Polimer taneciklerinin dağılması ve boyları karışma hızı ve düzeni de bağlıdır. Genellikle karıştırma hızı artırsa, partikül boyu küçülür ve daha dar ebat dağılımı elde edilir. Ancak belli bir hızdan partiküller birbiri ile çarpışıp birleşir ve partikül ebadı büyür.

3. Monomer / su oranı: Süspansiyon polimerizasyonda ortamın viskozite monomer ve su orana bağlıdır. Ara yüzey gerilimi de viskoziteye bağlı olduğu için partiküllerin yapısını, ebat ve dağılımını etkilenmelidir. Monomer/su oranı ticari reaktörlerde 1:5'ten 1:1'e değiştirebilir. Daha düşük miktarı da tercih edilebilir ancak ısı harcaması ve ortamın kararsızlık oranı da artar, bu yüzden uygun değildir.

4. Sıcaklık: Sıcaklık ve sıcaklığı kontrol etmesi süspansiyon polimerizasyonda son derece önemlidir. Belli bir sıcaklıkta başlatıcı partiküller parçalanır ve polimerizasyon başlar. Ortam sıcaklığı süspansiyon ajanın çözünürlüğünü etkiler. Ayrıca ortamın viskozitesini etkilenerek partikül boyutu da değişebilir.

5. Süspansiyon ajanları: Polimerizasyon başlayınca partiküller birbirine yapışır bunu engellemek için ortama süspansiyon ajanları (stabilizör/süfaktant) eklenir. Süspansiyon polimerizasyonda yaygın olarak inorganik tuzlar süspansiyon ajan olarak kullanılmaktadır.

İnorganik süspansiyon ajan kullanması, organik sürfaktantlara göre avantajları vardır. İnorganik sürfaktantlar ucuzdurlar ve kolay bir şekilde seyreltik asitlerde ayrılırlarak taneciklerin birbirine yapışmasını önlerler. İnorganik stabilizörlerin kullanması da birçok çalışmalarda belirtilmiştir. Bunlara magnezyum karbonatlar, fosfatlar, kalsiyum gibi tuzlardan örnek verilebilir. Polimerler, polivinil alkol, jelâtin, polivinil pirolidon gibi sentetik polimerler de stabilizör olarak kullanılır.

Stabilizörlerin mekanizması iki tür olabileceği düşünülmektedir: Birinci ihtimalde, monomer taneciklerin ve su moleküllerin arasındaki ara yüzey gerilemeyi azalır. İkinci ihtimalde, monomer taneciklerin üzerinde bir tabak oluştururlar ve birbirine yapışmasına engeller. Stabilizör derişimi yüksek olursa ortamın viskozite de artar ve taneciklerinin hareketliliği zor olur. Bundan dolayı süspansiyon sisteminde stabilizör oranı oldukça önemlidir.

2.2.3. Dispersiyon polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyon ile polimer partiküllerin ebat ve şekli kontrol edilebilir. Bu yöntem serbest radikal kimyası ile yürür ve 0,1 ile 15 µm büyüklükte parçacık oluşumu sağlar (Ge vd., 2017; Lacroix-Desmazes ve Guillot, 1998). Dispersiyon polimerizasyonla oldukça dar (monodispers) partikül ebat dağılımına sahip partiküller sentezlenir (Kawaguchi ve Ito, 2005). Bu yöntemi kullanabilmek için seçilen çözücü hem monomer hem de başlatıcı için uygun olmalıdır. Ancak oluşturulan polimer için uygun olmamalıdır (Wang vd., 2002). Polimerizasyon başlama adımda homojen bir şekilde başlar ancak gittikçe büyüyen partiküller faz ayrımını sebep olur.

Partiküllerin topaklanmasını önlemek için kullandığımız stabilizatör/dispersant, bu partiküllerin üzerine adsorplanarak film gibi tabaka oluşturur ve çökmesini önleyerek yapıyı dağıtıcı fazda kararlı halde tutar ve bu aşamadan sonra monomer bu partiküllerin içinde girer ve polimerizasyon burada devam eder. Kararlı polimer partiküller elde edilmesi için seçilmiş stabilizatör önemlidir. Sterik stabilizatör olarak blok kopolimerler kullanıldığında, polimerin dağıtıcı fazda çözünür olması (az çözünür ve iyi çözünür kısımlar içermesi) ve çökme meyli gösteren oluşmakta olan polimere iyi adsorbe olabilmesi (az

çözünür blok üzerinden) ve böylece bir bloğun polimere tutunarak iyi çözünür olan diğer blok ile stabilizasyonu sağlaması beklenir. Genel olarak başarılı bir dispersiyon polimerizasyon için uygun monomer ve çözücü, iyi seçilmiş bir stabilizatör ve uygun bir polimerizasyon sıcaklığı oldukça önemlidir (Gabaston, Jackson, ve Armes, 1998).

2.3. Metal Nanopartiküller ve Kullanım Alanları

2.3.1. Altın nanopartiküller

Altın nanopartiküller (AuNP), Antik Roma dönemlerinde kimya alanında zengin bir tarihe sahiptir (Reetz ve Helbig, 1994). AuNP sentezi, 150 yıl önce Michael Faraday'ın çalışmasıyla bir başka boyuta geçmiş ve kolloidal altın solüsyonların sentezlenmesini başarmıştır. Son yarım yüzyılda yeni sentez yöntemi ile küresel ve küre olmayan pek çok geometride AuNP'ler üretilmiştir (Daniel ve Astruc, 2004). Günümüzde altın nanopartiküller sayısız yöntemiyle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerin ana başlıkları, fiziksel sentez yöntemleri (fotolitografi ve elektron demet litografi teknikleri) ve kimyasal sentez yöntemleri (nanoküre litografi, kimyasal, fotokimyasal, elektrokimyasal ve ısı indirgenme gibi teknikleri) olarak ele alınabilir (Sivaraman, Kumar ve Santhanam, 2011).

Altın nanopartiküllerin (AuNP) çapı, 100 nm'den daha düşük olmalıdır. Bu nanopartiküller algılama ve görüntüleme alanındaki etkinlikleri yanında ayarlanabilir optik özellikleri ile de dikkat çekicidirler. Özellikle biyolojik algılama ajanı olarak kullanılabilirlikleri hakkında önemli bulgular vardır (Chen vd., 2008). Bu partiküller küre, çubuk, kabuk, tabaka şekillerinde sentezlenebilir. Özellikle optik algılama uygulamaları nanopartiküllerin boyut ve şekline önemli ölçüde bağlı olduğu için bu tür partiküller geniş yelpazede boyut sağladığından bu alan için çok iyi adaydır (Saha vd., 2012; Lee ve El-Sayed, 2006).

AuNP'ler, fonksiyonel gruplar içeren maddelerin (tiyoller, fosfinler , aminler vb.) yüzeylerinde kolaylıkla modifiye edilebilir (Kim vd., 2010). Ayrıca ligant (antikorlar, oligonükleotidler gibi) kullanarak daha da işlevsellik kazanır (Daniel ve Astruc, 2004; Mirkin vd., 1996; Park vd., 2008). Özetle, tıpta ve biyoteknolojide altın nanopartiküller dikkat çekici önemli metallere dendir.

2.3.2. Gümüş nanopartiküller (AgNP)

Gümüş, I. dünya savaşından beri antibakteriyel özellikleri nedeniyle önemli kullanım alanlarında çalışılmıştır. Ancak, ilerleyen zamanlarda antibiyotikler gümüş tuzlarının yerini almıştır. Ancak bakterilerin antibiyotik dirençlerinin artması nedeniyle tekrar gümüş tuzların kullanmasına başlamıştır (Chen ve Schluesener, 2008). Gümüş nanopartiküller de çeşitli şekil ve boyutlarda sentezlenmektedir. AgNP'lerin antibakteriyel özelliği de onun boyutuna bağlıdır. AgNP'ler partikül çapları 25 nm durumunda en yüksek etkiyi göstermektedir (Panacek vd., 2006). Sentezlenen nanopartiküllerin özellikleri şekli ve boyuta bağlı olduğu için, özellikle ilaç salınımı sistemleri, kremlerde, jeller, yara tedavisinde ve görüntüleme sistemlerinde, genel olarak nanoteknoloji ürünlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Hoang vd., 2010; Klasen, 2000). Gümüş nanopartiküllerin (AgNP), bu uygulamalarda antibakteriyel özelliği için büyük önem taşır.

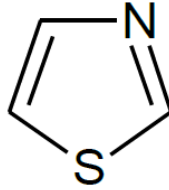
Gümüş nanopartiküllerin başka uygulama alanı, yüzey zenginleştirilmiş raman spektroskopisindedir (SERS). SERS, geleneksel Raman yönteminden daha hassas bir yöntemdir, çünkü düşük konsantrasyonlu maddelerin belirlenmesine izin verir (Liou vd., 2017). Genellikle, altın (Au), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) gibi temel seviyelerinin d10 elektron dizilimi ile biten metaller, serbest elektronun son yörüngelerindeki davranışları nedeniyle SERS durumunda kullanılır. Yüzey pürüzlülüğü SERS için gereklidir ve genellikle elektrokimyasal litografi veya kimyasal dağlama yoluyla elde edilebilir (Canrinus vd., 2017). Ayrıca cam, mika vb, koloidal altın veya gümüş nanoparçacıkları son yıllarda hazırlık kolaylığı açısından yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal yüzeyine yaklaştıkça metal nanoparçacık yüzeyindeki adsorbe edilmiş moleküllerin bir sonucu olarak raman saçılması arttırılır (Wang vd., 2019).

2.4. Tiyazolotiyazol Bileşikleri

2.4.1. Tiyazoller

Karbon ve hidrojen, organik kimyanın temel atomlardır ve bu atomlar dışında başka atomlar (en yaygın olanlar azot, kükürt ve oksijen) heteroatom olarak adlandırılır. Aromatik halkalar sadece karbon ve hidrojen atomlardan oluşmaz ve bu halkalarda heteroatomlarda

bulunabilir. Ancak, heteroatom içeren aromatik bileşikler, karbon içeren aromatik bileşiklere göre biyolojik alanlarda pek kullanılmaz. Tiyazol bileşikler de heterohalkalı aromatik maddelerdir ve yapısında karbon ve hidrojen atomlar dışında azot ve kükürt bulunmaktadır (Şekil 2.9). Sistematik adlandırmakta S atom 1 numaralı konumu alınarak 1,3-tiyazol yaygın olarak adlandırır.

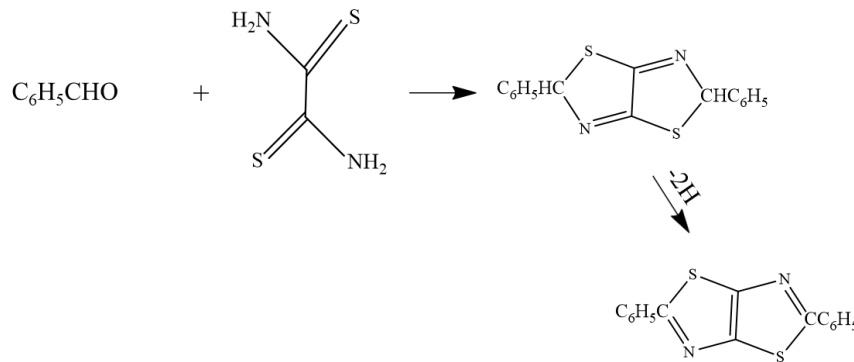


Şekil 2.9. Tiyazol yapısı.

Tiyazol halkası ilk olarak 19. Yüzyıllarında tiyaüre ve α -halo karbonil bileşiklerin reaksiyondan sentezlenmiştir. Tiyazol halkası renksiz bir sıvıdır ve ısıya karşı 530 °C sıcaklığa kadar dayanıklıdır ve kaynama noktası 118 °C belirlenmiştir. Ayrıca piridinle karşılaştığımızda daha az baziktir ve bazı metallerle kompleks oluşturmaya yatkındır. Tiyazol halkası doğal ürünün yapılarında örnek olarak peptitalkalitler de bulunmaktadır. Tiyazol temelli bileşikler antibiyotik ve antifungal özellikleri gösterdiğinden biyolojik sistemlerde büyük önem taşınmaktadır. Eczacılıkta aminotiyazoller ateş düşürücü ve ağrı kesici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca antibakteriyel ve antiviral olarak pek çok araştırmalara bulunmaktadır. Penisilin G ve anfetamin bileşikler de tiyazol halkası bulunur (Guray vd., 2007).

2.4.2. Tiyazolotiyazol sentezi

Bisiklik tiyazolotiyazol halkası, 1891'de ilk kez Ephraim ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada aldehit ve ditiyooksamitin birleşmesiyle bisiklik tiyazolotiyazol oluşmuştur. Ancak sentezlediği madde o zamanlarda karakterize edilememiştir (Knighton vd., 2010). 1960'te, Johnson ve Ketcham tarafından bisiklik tiyazolotiyazol türevlerinden 2,5-difeniltiazolo[5,4-d]tiyazol sentezi aşağıdaki genel reaksiyon (Şekil 2.10) ile rapor edilmiştir (Ketcham ve Mah, 1971).



Şekil 2.10. Johnson ve Ketcham'ın 2,5-difeniltiyazolo[5,4-d]tiyazol genel reaksiyon şeması (Ketcham ve Mah, 1971).

Bu tür bileşikleri literatüre bakıldığında çeşitli sentez yöntemleri bulunmaktadır. Ditiyooksamit ve aldehit mol oranı 2:1 kullanılarak çözücüde (etanol) çözülür. Elde edilen çözeltiye NaOH ilave edilir ve bir saat ısıtılır ve bir saat sonra üzerine su eklenip ısıtmaya devam edilir. Son aşamada nötralleştirme işlemi yapılmak üzere ortama HCl ilave edilir. Elde edilen tiyazolotiyazol tozun rengi sarıdır (Eryılmaz, 2016).

Aldehitin kullanmasında seçildiği çözücü önemlidir. İlk olarak aldehit halkalaşma reaksiyonunun sıvı halde olması gerekmektedir ve bu nedenle sıcaklık uygulanmalıdır. İkincide büyük molekül yapılı aldehitler kullanırsa başka süstitüent bağlanması zor olacaktır. Bu sebeplere göre reaksiyonlarda yüksek kaynama noktasında çözücü kullanılmaktadır (Knighton vd., 2010).

2.4.3. Tiyazolotiyazol bileşiklerinin özellikleri

Elektroaktif maddeler (örnek olarak heterosiklik yapılar) elektron alan yada veren kapasiteyi sahip olduğundan dolayı, optik özelliği gösterirler (Pinto, Takahata ve Atvars, 2001). Bir molekülde heteroatom bulunduğunda ya elektron ya da boşluk sebeplenir ve bundan dolayı molekül potansiyeli yükselecektir (Hwang vd., 1991). İki tiyazol halkadan oluşan tiyazolotiyazol rijit bir yapıya sahiptir. Tiyazolotiyazol bileşiklerin biyolojik aktivite gösterdiği de keşfedilmiştir. Ayrıca, yapılarda heteroatomlar bulunduğundan, bu tür moleküller elektrokimyasal, elektrokromik ve elektro-ışım özelliği gösterir. Literatürde yapılan çalışmalar tiyazol halkasının, yüksek performanslı yarı iletkenler için bir çekirdek

ünite olarak umut verici bir çıkış maddesi olduğunu göstermektedir (Ando vd., 2005). Bu yüzden bisiklik tiyazolotiyazol halkasının, floresans sensörlerde (Kim vd., 2012), alan etkili transistörlerde (Cheng vd., 2013; Osaka, Takimiya ve McCullough, 2010) moleküler optoelektronik uygulamalarda ve moleküler fotovoltaik cihazlarda kullanımı giderek daha iyi hale gelmiştir (Woodward, 2017). Tiyazolo[5,4-*d*]tiyazol türevleri, heterosiklik içinde azot atomlarının varlığından dolayı mükemmel oksidatif stabilite ve elektron eksikliği içeren davranış sergiler. Buna ek olarak, tiyazolo[5,4-*d*]tiyazol türevleri ayrıca güçlü bir π - π istifleme eğilimi ve katı halde yüksek yük taşıyıcı mobilitesi ile sonuçlanan orbitallerin daha iyi örtüşmesini sağlar (Woodward vd., 2017; Nazim vd., 2018).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Florofofor boyarmade sentezinde ditiyo oksamit %97 (Sigma-Aldrich), 4-piridin karboksaldehit %97 (Sigma-Aldrich) ve etanol %99,8 (Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanmıştır. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan monomerlerin ısı, ışık veya metallere maruz kalma durumunda kolaylıkla polimerleşme özelliklerinden dolayı inhibitör varlığında saklanmaktadır. Reaksiyonda kullanılan 4-vinilbenzil klorür (%90) monomeri içerisinde bulunan 4-*tert*-butilkatekol (TBC) inhibitörünü uzaklaştırmak amacıyla bazik alümina (Merck) kolondan geçirilerek inhibitör ve safsızlıklardan arındırılmıştır. Monomerler -18 °C derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Polimerizasyon sırasında kullanılan etilen glikol dimetakrilat, 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) %98, susuz magnezyum sülfat \geq %99,5, sodyum klorür, susuz benzen %99,8 ve aseton tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir.

Metal indirgenme çalışmalarında, altın(III) klorür trihidrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \geq$ %99,9, Sigma-Aldrich) altın kaynağı olarak kullanılmıştır, gümüş nitrat (AgNO_3 , Sigma-Aldrich) gümüş metalin kaynağında ve kurşun(II) asetat ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Karlo Erba) kurşun kaynağı olarak kullanmıştır. Çalışmalarda kullanılan olarak dimetilformamit JT Baker'den temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

Optik özellikleri ile dikkat çeken 2,5-di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) başarılı bir şekilde sentezledikten sonra süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle monomer olarak kullandığımız poli(4-vinilbenzil klorür) ile fonksiyonlandırılmıştır. Elde edilen mikropartiküller, metal katyonlarına duyarlı olduğu için ağır metallerin indirgeyici ajan yerine indirgeyici olarak kullanılmıştır. Böylece hazırlanan mikropartiküller kullanılarak çözelti ortamındaki metal katyonları, partikül yüzeyinde veya çözelti ortamında nanopartikül veya mikropartikül oluşturacak şekilde gözlemlenmiştir.

3.2.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) karakterizasyonu

¹H NMR spektroskopisi:

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, dış bir manyetik alan içinde tutulan bir çekirdeğin uygun frekans değerinde bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa gelmesine dayanan yöntemidir. Bu yöntemde polimerlerin yapısal düzeni, bağlanma özellikleri, bileşiğin yapı şekli ve molekül formülü hakkında bilgi verir. Tez kapsamında sentezlenen 2,5-di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT), Bruker Avance-II 500 MHz NMR spektroskopisi cihazı ile belirlenmiştir. Analiz etmek için çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır.

Kızıl Ötesi (IR) spektrometresi:

IR spektroskopisi, molekül titreşimlere dayalı bir karakterizasyon yöntemidir. Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölge, 0,78 ile 1000 nm dalga boylu kısmını kapsar. Molekül içi bağların tayini, molekül formülünün tayini, molekül içi fonksiyonel grupların incelenmesi ve kantitatif program ile numune içerisindeki bileşenlerin miktar tayininde IR spektrometre cihazı kullanılır. Perkin Elmer Spectrum Two Model IR spektrometresi ile katı olan boyar madde numunemiz potasyum bromür (KBr) ile pellet haline getirilerek IR spektrumu elde edilmiştir.

3.2.2. Mikropartiküllerin karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskopu (SEM):

Taramalı elektron mikroskopisi, bir elektron demetinin ilgilenilen numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir inceleme yöntemidir. Saçılan elektron demetler örnekteki atomları etkilenir ve örnek yüzeyindeki topografi hakkında, dedektörlere farklı sinyaller göndererek bilgi verir. Dedektörlerde sinyaller toplanıp bilgisayar ekranına aktararak görüntü elde edilir. SEM analizinde topografi, boyut, şekil ve bileşim yapıları ile ilgili bilgileri elde edilebilir. Elde edilen mikropartiküllerin boyutu ve yüzeyinde metal

nanopartiküllerin indirgemelerinin incelenmesinde, JEOL JSM 5600 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Dinamik ışık saçılım (DLS):

Dinamik ışık saçılımı, süspansiyondaki küçük parçacıkların veya çözelti içindeki polimerlerin boyut dağılım profilini belirlemek için kullanılabilen bir tekniktir. DLS tekniği için, numuneden seyreltik bir çözelti hazırlanır. Hazırlanan çözeltilere ışık gönderilir ve çözeltilerden 90° açıyla saçtığı ışığın şiddeti ve yoğunluğu ölçülür. DLS sistemi, He-Ne lazer kaynağı, ve buna bağlı fiber optik detektörü içerir. Sentezlenen mikropartiküllerinin yarıçapları ve partiküllerin polidispersite indeks (PDI) değerleri belirlenmesinde DLS kullanılmıştır. Analiz için 90° sabit açı tercih edilmiştir.

3.2.3. Metal çözeltileri ve mikropartikül etkileşimleri

X-ışını difraktometresi (XRD):

X-ışını spektroskopisi, elektromanyetik ışının emisyon, absorpsiyon ve kırınımının ölçümüne dayanmaktadır. X-ışını absorpsiyon yöntemi atom numarası sodyumdan büyük bütün elementlerin kalitatif ve kantitatif tayini için kullanılmaktadır. X-ışını kırınım yöntemi, kristal malzemelerin, atom pozisyonları, yapıdaki değişimler, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri kullanılabilir. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazı ile metal indirgenmelerin tayininde kullanılmıştır.

Geçirgenli elektron mikroskobu (TEM):

Geçirgenli elektron mikroskobunun temeli, numuneden çok ince bir tabaka hazırlayıp ve numuneden yüksek enerjili elektronların geçirmesiyle görüntüsünün alınmasına dayalı bir yöntemdir. Morfolojik araştırmalarda, numunenin yüzeyi görüntülenmesi ve yapı fonksiyon ilişkilerinin yorumlanmasının aydınlatmakta için kullanılır. Metal-mikropartikül çözeltilerde elde edilen nanometal partiküllerin boyut ve şekil analizinde, JSM 5600LV

model TEM cihazı kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen polimerik partikülleri karakterize etmek için kullanılmıştır.

UV-vis spektrofotometresi:

UV-vis spektroskopisi, ultraviyole ve görünür bölgelerin dalga boyu aralığını kapsar. Bu yöntemde bir ışın demeti numuneden geçirildikten sonra ışın demetinin şiddeti azalır ve numune ışının bir kısmını absorbe eder. Numuneden geçen ışınlar her molekül için kendine ait bir dalga boyu ile absorplanır ve referans spektrumlarla karşılaştırılırken molekül tayini gerçekleştirir. UV-vis spektroskopisi analizi ile iyon ve komplekslerin tanımlanması, molekül formülünün tayini ve kimyasal reaksiyon takibi bilgi elde edilecektir. Yapılan çalışmalarda elde edilen metal-mikropartikül çözeltilerin optik özellikleri belirlenmek için Perkin Elmer UV-vis Lambda 35 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

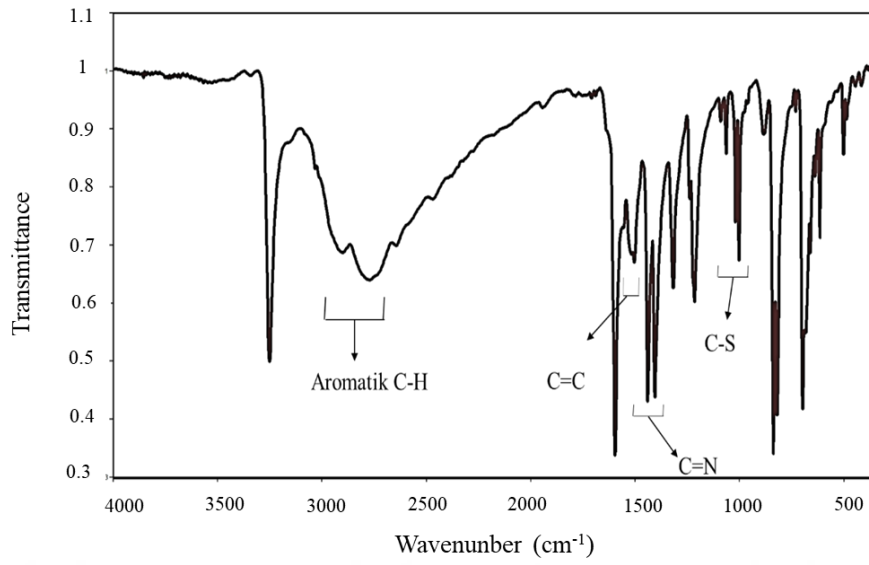
4.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) Sentezi ve Karakterizasyonu

Ditiyooksamit (0,025 mol) ve 4-piridin karboksaldehit (7 mL), dimetilformamid (DMF, 25 mL) içerisinde çözünmüştür.

Reaksiyon sonlandırmak için oda sıcaklığında bırakılmıştır. Süzgeç kağıdı yardımıyla çökelti süzülerek çözeltilerden ayrılmıştır. Elde edilen sarı renkli çökeltiyi etanol ile yıkanarak reaksiyona girmeyen maddeleri ortandan uzaklaştırılmıştır. Son olarak 50 °C sıcaklıklı etüvde gece boyu kurutulmaya bırakılmıştır. Sentezlenen ürünün yapısı ¹H NMR ve IR spektroskopileri ile incelenmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol IR spektrumu incelenerek detaylar çizgele 4.1’de verilmiştir.

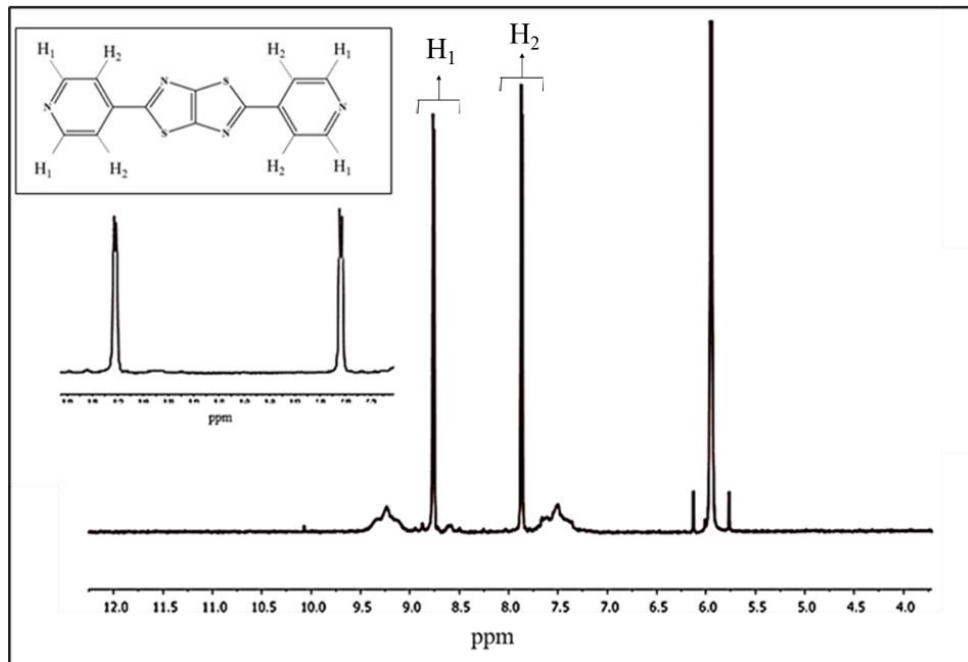
Çizgele 4.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol’ün IR spektrum verileri.

Fonksiyonel . Grup	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
Aromatik C-H	~3000
C=C	~1550
C=N	~1400
C-S	~1100



Şekil 4.1. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) boyasının IR spektrumu.

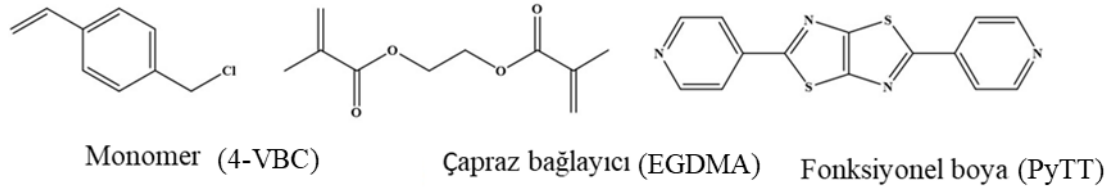
2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol molekülünde iki tür hidrojen bulunmaktadır. Şekil 4.2’de CDCl_3 çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumu özdeş hidrojenler göstermektedir.



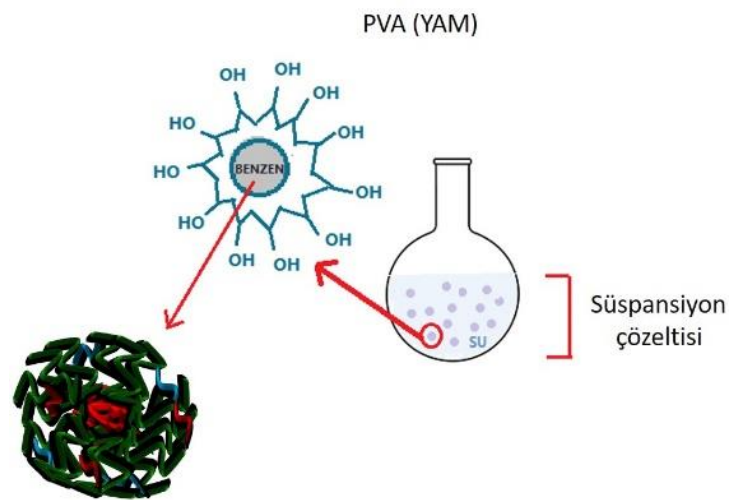
Şekil 4.2. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol boyanın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

4.2. Süspansiyon Polimerizasyonu ile Küresel Partiküllerin Sentezi

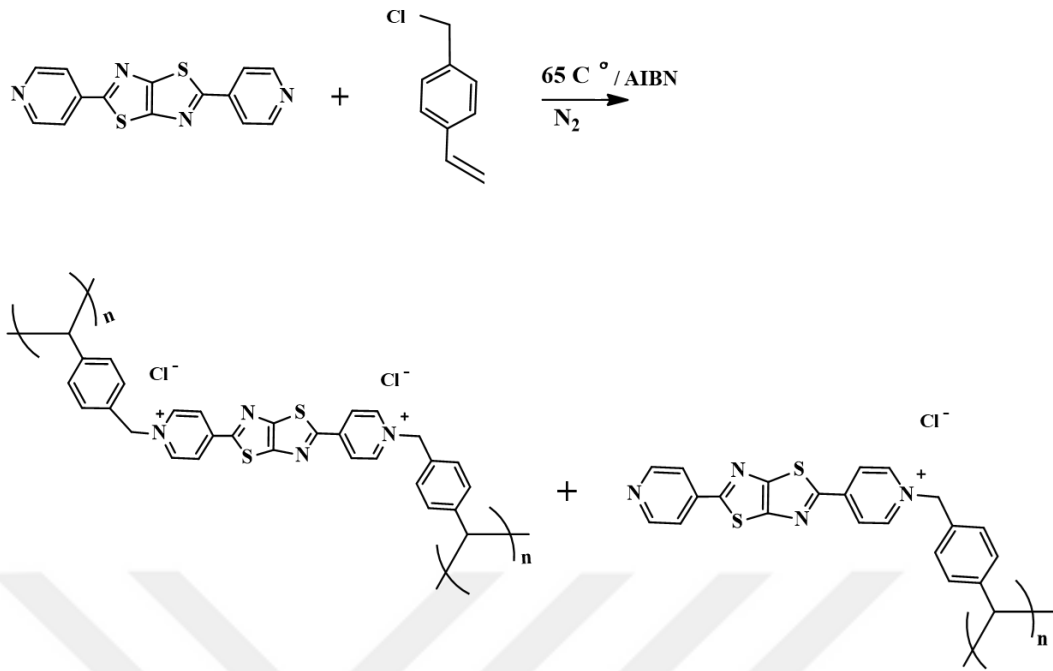
Süspansiyon polimerizasyonunda organik faz içerisinde çözülmüş monomer olarak 4-vinilbenzil klorür, çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) ve floresan boya olarak ise PyTT kullanılmıştır (Şekil 4.3). Sulu ortamda küresel mikro partiküllerin hazırlanması için poli(vinil alkol) (PVA) stabilizatör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon 65 °C sıcaklıkta polimerleşme reaksiyonu vererek mikropartiküller elde edilmiştir. PVBC partiküllerin hazırlanması için kurulacak deneysel sistem Şekil 4.4'te verilmektedir. PyTT ile 4-vinilbenzil klorür molekülü arasındaki reaksiyon Şekil 4.5'te verilmiştir. Kullanılan çözücü, başlatıcı ise deneysel ortama göre değişiklik gösterebilmektedir (Çizelge 4.2).



Şekil 4.3. PVA ile stabilize edilmiş süspansiyon sisteminde yer alan bileşenlerin kimyasal yapısı.



Şekil 4.4. PVBC partiküllerin hazırlanması için kurulan deneysel sistem.



Şekil 4.5. 4VBC monomerinin PyTT katkılı polimerleşme şeması.

Çizelge 4.2. P4VBC mikropartikül sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları (* MA25-5 Ultra-Turrax cihazı kullanmadan sentezlenmiştir).

Polimer adı	PVA (g)	Su (mL)	4VBC (mL)	PyTT (g)	AIBN (g)	Benzen (mL)	NaCl (g)	MgSO ₄ (g)	EGDMA (mL)	Toluen (mL)	Aseton (mL)
MA 6	0,07	25	1,25	0,01	0,03	-	-	-	0,375	2	-
MA 7	0,07	25	1,25	0,05	0,03	2	-	-	0,375	-	-
MA 8	0,35	25	1,25	0,05	0,03	2	-	-	0,375	-	-
MA 25	2,00	150	7,50	0,30	0,03	12	-	-	2,25	-	8
MA 25-2	2,00	150	7,50	-	0,18	12	-	-	2,25	-	8
MA 25-3	3,50	150	7,50	0,30	0,18	12	-	-	2,25	-	8
MA 25-4	3,50	150	7,50	-	0,18	12	-	-	2,25	-	8
MA 25-5*	2,00	150	7,50	0,30	0,18	12	-	-	2,25	-	8
MA 25-6	7,00	150	7,50	0,30	0,18	12	1	1	2,25	-	8

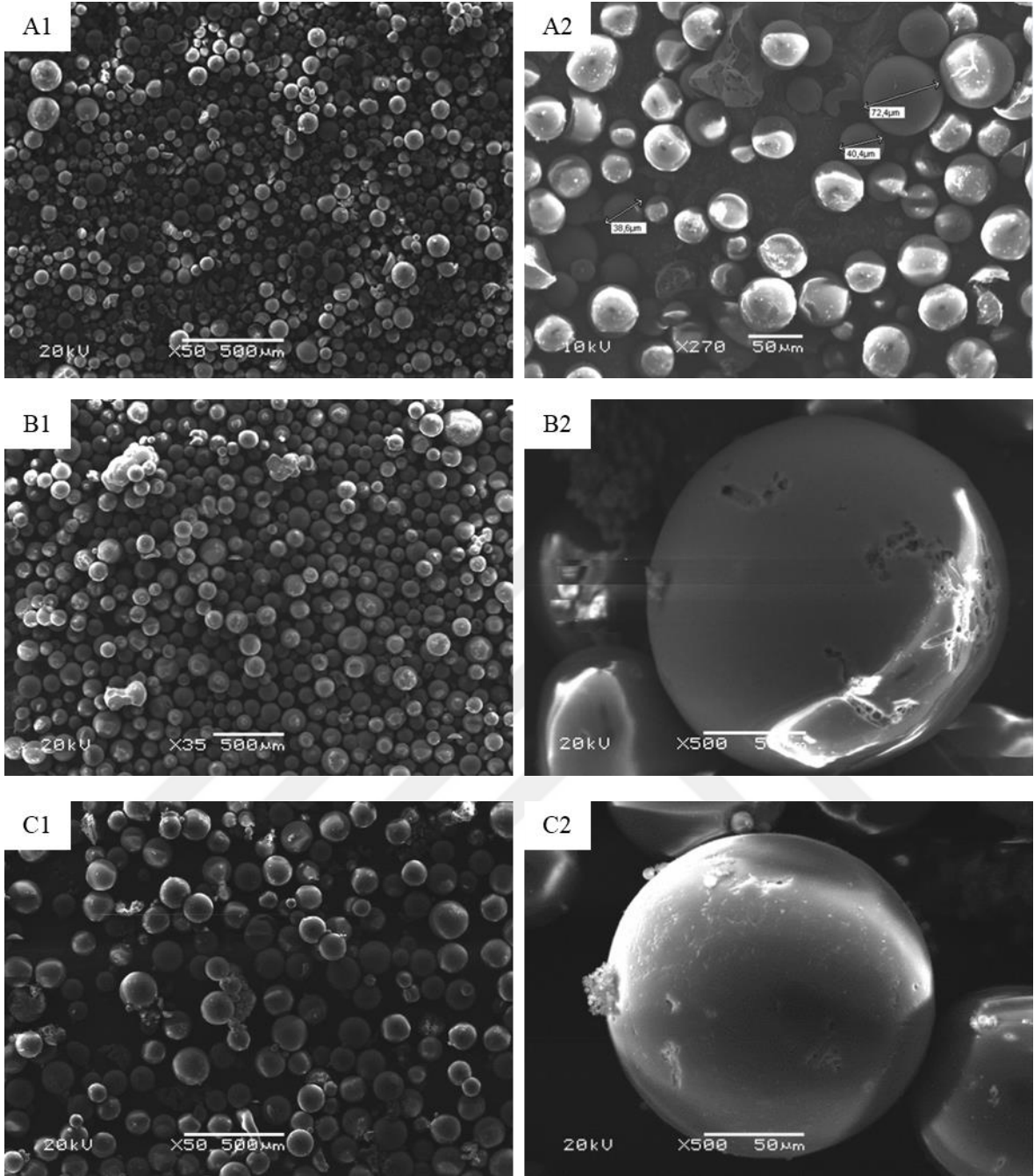
4.3. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) Boya ile Modifiye Edilmiş PVBC Mikropartiküllerinin Sentezi (MA6, MA7 ve MA8)

PVA ve saf su, 50 mL'lik yuvarlak bir balona iyice çözünür ve azottan geçirilir. Benzen, 4VBC, PyTT, AIBN ve EGDMA ayrı bir vialda azottan geçirilir ve kanula ile ana balona ilave edilir. Reaksiyon 80 °C'deki yağ banyosunda 1400 rpm'de 24 saat devam etmiştir. Reaksiyona girmemiş monomerler ve diğer safsızlıkları 5000 rpm'de 20 dakika boyunca üç kez santrifüj yapılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen mikropartiküller 12 saat boyunca freeze dryer ile kurutulmuştur. MA6, MA7 ve MA8 mikropartiküllerinin sentezinde kullanılan miktarları Çizelge 4.3 ile özetlenmiştir. Elde edilen mikropartiküllerin boyut ve yapısal özellikleri SEM görüntüleri olarak Şekil 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.3. P4VBC mikropartiküllerin (MA6, MA7 ve MA8) sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları (distile su: 25 mL, 4VBC: 1,25 mL, EGDMA: 0,375 mL ve AIBN: 0,03 g).

Polimer adı	PVA (g)	PyTT (g)	Benzen (mL)	Toluen (mL)
MA 6	0,07	0,01	-	2
MA 7	0,07	0,05	2	-
MA 8	0,35	0,05	2	-

4VBC monomerinin süspansiyon polimerizasyonunda daha monodispers mikropartiküller elde edilebilmesi amacıyla PVA stabilizör madde olarak kullanılmıştır. PVA miktarı arttıkça daha monodispers mikropartiküllerin oluştuğu görülmüştür. Ayrıca florofor boyar madde olarak kullanılan PyTT çapraz bağlayıcı olarak rol göstermektedir. Şekil 4.6'da SEM görüntüleri de hedefe yaklaşıldığını kanıtlamaktadır. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre 30-70 µm arası boyutlarda polidispers partikül ebat dağılımlı da olsa küresel partiküller sentezlenmiştir.



Şekil 4.6. Mikropartiküllerin SEM görüntüleri: MA6 (A1, A2), MA7 (B1, B2), MA8 (C1, C2).

4.4. 2,5-Di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol (PyTT) Boya ile Modifiye Edilmiş PVBC Mikropartiküllerin Sentezi (MA25, MA25-2, MA25-3, MA25-4, MA25-6)

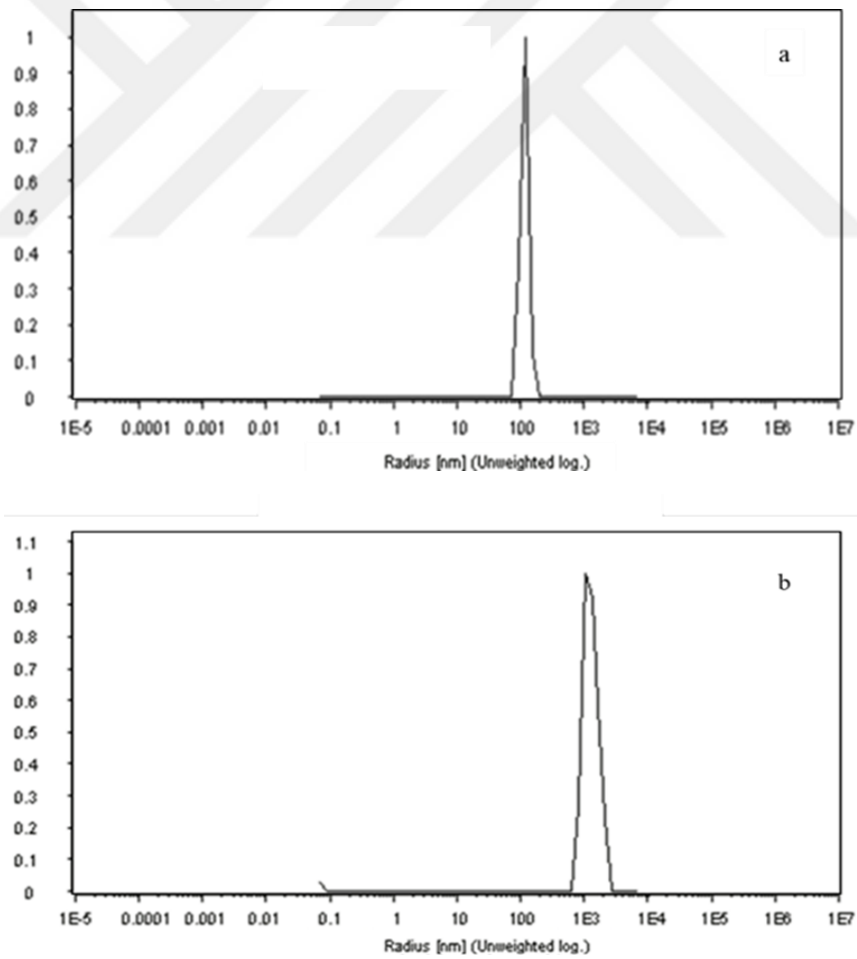
Polimerizasyonun ilk aşamasında, Ultra-Turrax cihazı kullanarak AIBN, PyTT, benzen, aseton, EGDMA ve 4VBC iyice karıştırıldı. Üç saat boyunca karıştırmaya özen gösterilmiştir. Ardından 150 ml saf suda çözülmüş olan PVA yavaşça eklenerek karıştırma devam edilmiştir. Çözelti 250 mL'lik balona aktarılıp 10 dk azot geçirildi ve önceden 60 °C sıcaklığa ısıtılmış yağ banyosuna yerleştirildi. Reaksiyon 1400 rpm'de 24 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyona girmemiş monomerler ve diğer safsızlıklar, 8000 rpm'de 15 dakika boyunca saf sudan üç kez santrifüjlenerek ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Elde edilen mikropartiküller 12 saat boyunca freeze dryer ile kurutulmuştur.

MA25-5 sentezinde Ultra-Turrax cihazı kullanılmamıştır. PVA ve saf su, 50 mL'lik yuvarlak bir balona kondu ve ortamdaki azot geçirilmiştir. AIBN, PyTT, benzen, aseton, EGDMA ve 4VBC ayrı bir vialde hazırlanarak 15 dk azot geçirilmiştir. Kanula yardımı ile ana balondaki saf suda çözülmüş olan PVA çözeltisine vialde bulunan karışım yavaşça ilave edilmiştir. MA25, MA25-2, MA25-3, MA25-4, MA25-6 mikropartiküllerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarlar Çizelge 4.4 ile özetlenmiştir. Elde edilen mikropartiküllerin Şekil 4.7'de SEM görüntüleri verilmektedir. MA25-6'da elde edilen mikropartiküller MA25'te kullanılan yöntem ile sentezlenmiştir. Ayrıca MA25-6 sentezinde NaCl ve MgSO₄ süspansiyon ajanı olarak kullanılmıştır.

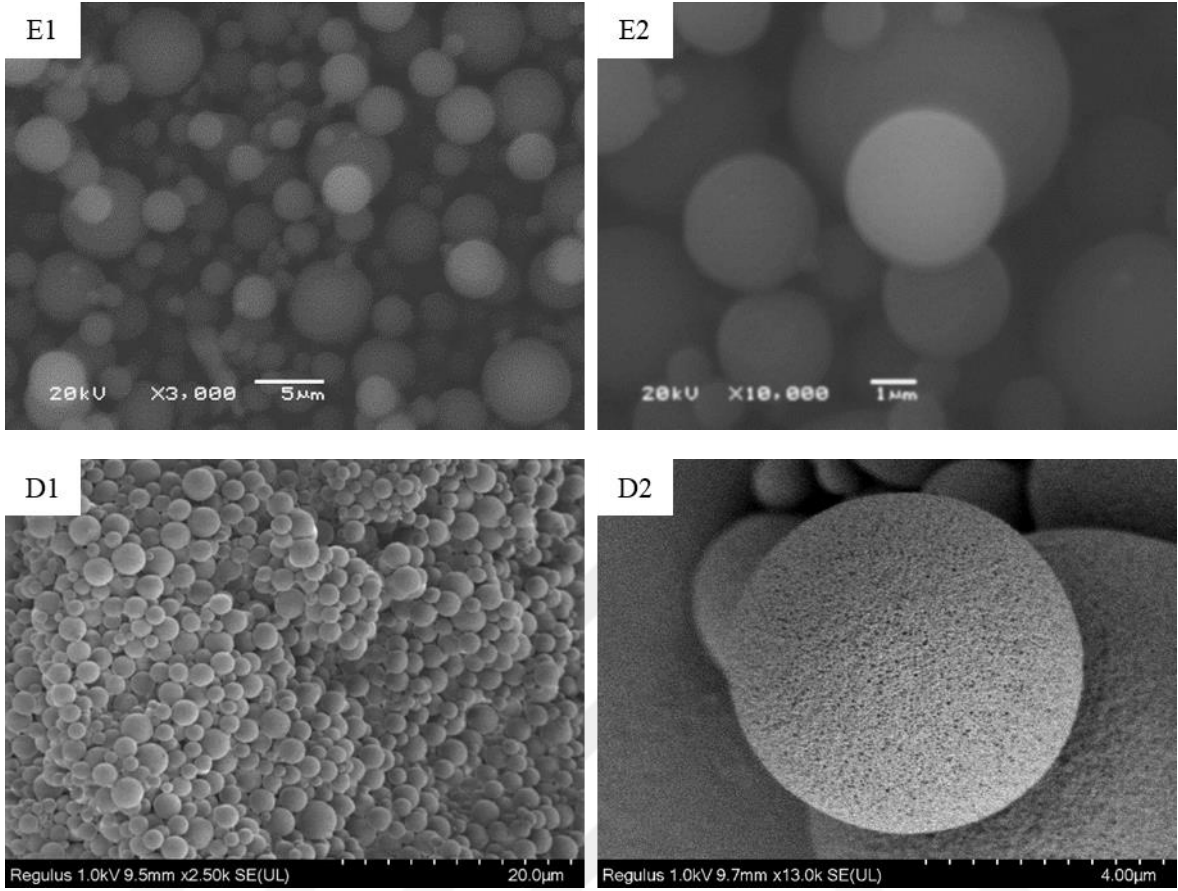
MA25 Ultra-Turrax cihazı kullanırken MA25-5 cihazı kullanmadan sentezlenmiştir. Şekil 4.7'de DLS sonuçları verilmiştir. DLS sonuçlarına göre MA25 polimerizasyonunda 215 nm çap boyutuna partikül elde edilirken MA25-5 polimerizasyonunda Ultra-Turrax cihazı kullanılmadan $2,01 \times 10^3$ nm çap boyutuna partikül elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. MA25, MA25-2, MA25-3, MA25-4, MA25-5 ve MA25-6 PVBC mikropartiküllerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları (destile su: 150 mL, EGDMA: 2,25 mL, aseton: 8 mL, benzen: 12 mL ve 4VBC: 7,5 mL).

Polimer adı	PVA (g)	PyTT (g)	AIBN (g)	NaCl (g)	MgSO ₄ (g)
MA 25	2,0	0,3	0,03	-	-
MA 25-2	2,0	-	0,18	-	-
MA 25-3	3,5	0,3	0,18	-	-
MA 25-4	3,5	-	0,18	-	-
MA 25-5	2,0	0,3	0,18	-	-
MA 25-6	7,0	0,3	0,18	1,0	1,0



Şekil 4.7. PVBC mikropartiküllerin sulu ortam DLS ölçümleri: a) MA25 (PDI: 1,19), b) MA25-5 (PDI: 1,32).



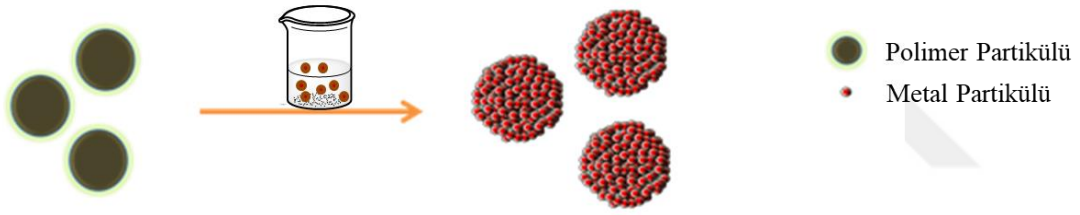
Şekil 4.8. PVBC mikropartiküllerin SEM görüntüleri: i) MA25 (E1, E2), ii) MA25-6 (D1, D2).

Süspansiyon polimerizasyonunda genel olarak süspansiyon ajanı önemli yer tutmaktadır. MA25-6'nın sentezinde NaCl ve MgSO₄ tuzları süspansiyon ajanı olarak kullanılmıştır, ve ayrıca, PVA miktarı 7 grama yükseltilmiştir (Çizgele 4.4). Bu oranlarla elde edilen mikropartiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. SEM görüntülere göre daha monodispers ve gözenekli yapıya sahip yaklaşık 5 µm çaplı partiküller elde edilmiştir.

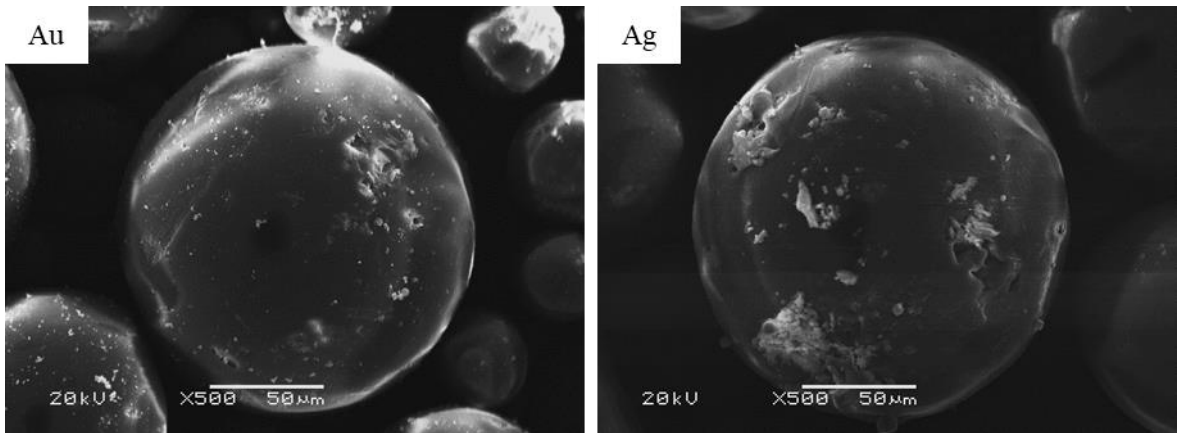
4.5. Metal Çözeltileri ve Mikropartikül Etkileşimleri

4.5.1. MA8 mikropartikülü ile indirgeme

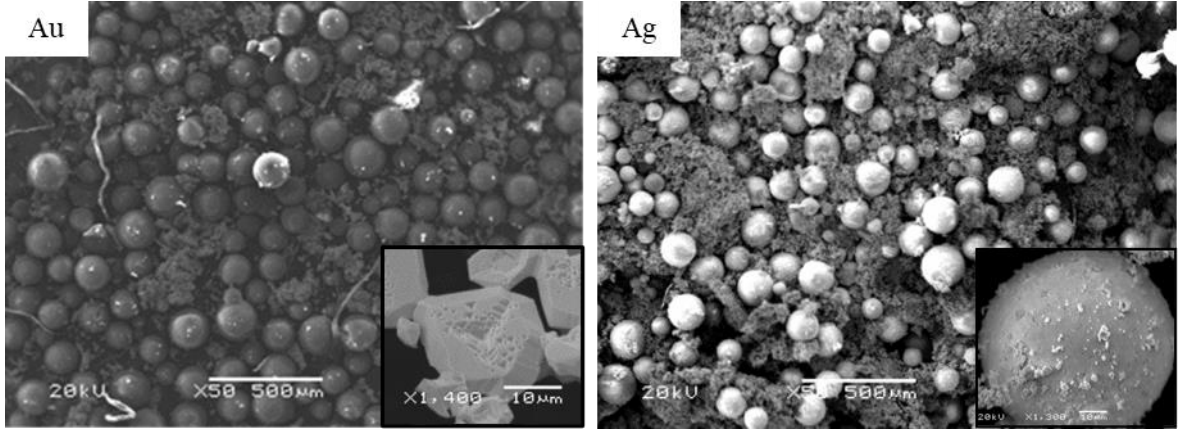
İlk olarak, 0,1 M AgNO_3 ve 0,1 M $\text{H}[\text{AuCl}_4].3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri hazırlanmıştır. Her metal çözeltisi için aşağıda yer alan reaksiyon kurulmuştur. Bir şişede 0,05 g daha önce sentezlenen MA8 kodlu mikropartiküller, hazırlanan metal çözeltilerinden 10 mL ve 10 mL deiyonize su konulmuştur. Daha dispers bir çözelti elde edilmesi için birkaç dakika ultrasonik banyoda bırakılmıştır. Reaksiyonlar birkaç gün boyunca oda sıcaklığında ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 4.9). En son olarak reaksiyonlar sonlandırılarak 8000 rpm'de santrifüj yaparak sıvı kısmı çökeltiden ayrılmıştır. Çökelti freeze dryer cihazı ile kurutulmuştur. Elde edilen çökelti kısmı için SEM analizi yapılmıştır ve SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Aynı çalışma DI su yerine DMF kullanılarak da yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.9. Sentezlenen polimer mikropartiküller ve metal çözeltinin arasındaki etkileşimleri.

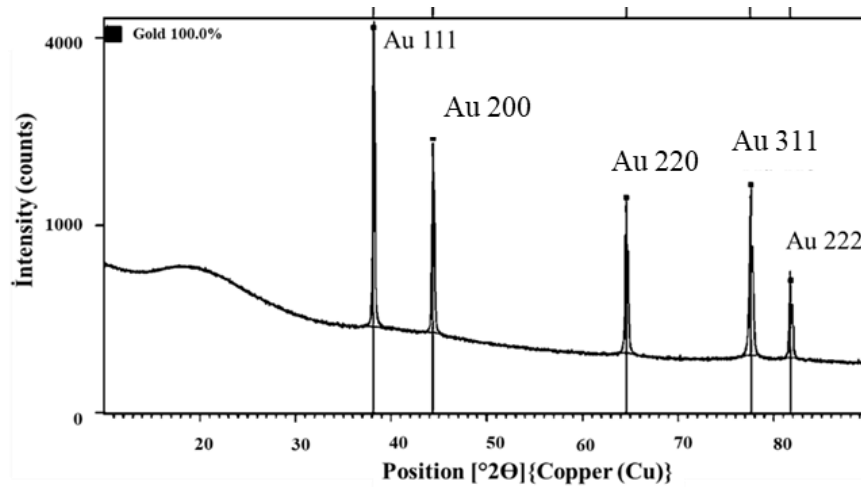


Şekil 4.10. Au^{+3} , Ag^+ metalleri su ortamında MA8 ile indirgenmelerinden sonraki mikropartiküllerin SEM görüntüleri.

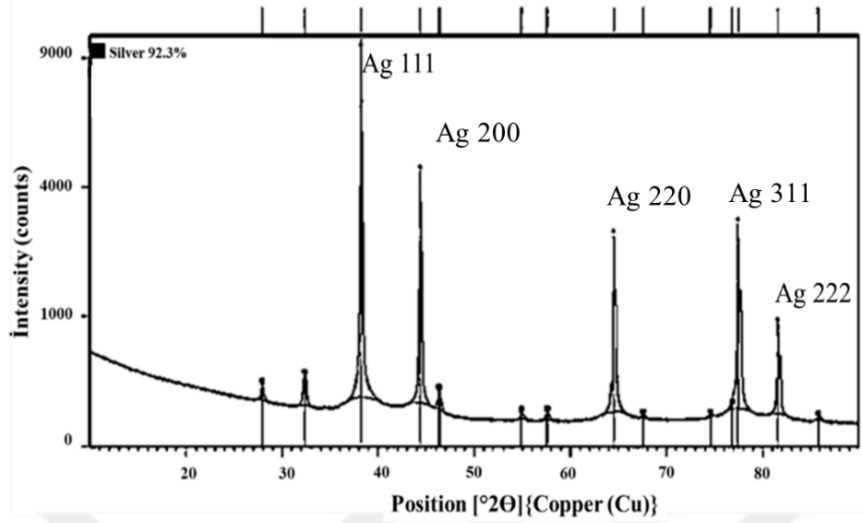


Şekil 4.11. DMF ortamında Au^{+3} , Ag^+ metallerin MA8 ile indirgenmelerinden sonraki mikropartiküllerin SEM görüntüleri.

Su ve DMF ortamında gerçekleştiği indirgenmelerin SEM görüntüleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Hem mikropartiküllerin üzerinde hem de ortamda indirgenmiş metal nanopartiküller görülmektedir. DMF ortamında pek çok indirgenen metal nanopartiküller/kristaller görünürken su ortamında bu oran azdır. DMF ortamında, altın gümüşe göre daha çeşitli geometride kristaller oluşmuştur. Metal kristalleri aydınlatılması için XRD ile Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te verilen spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil 4.12. DMF ortamında PVBC mikropartiküller ile Au^{+3} metali indirgenme işlemi sonucu XRD spektrumu.



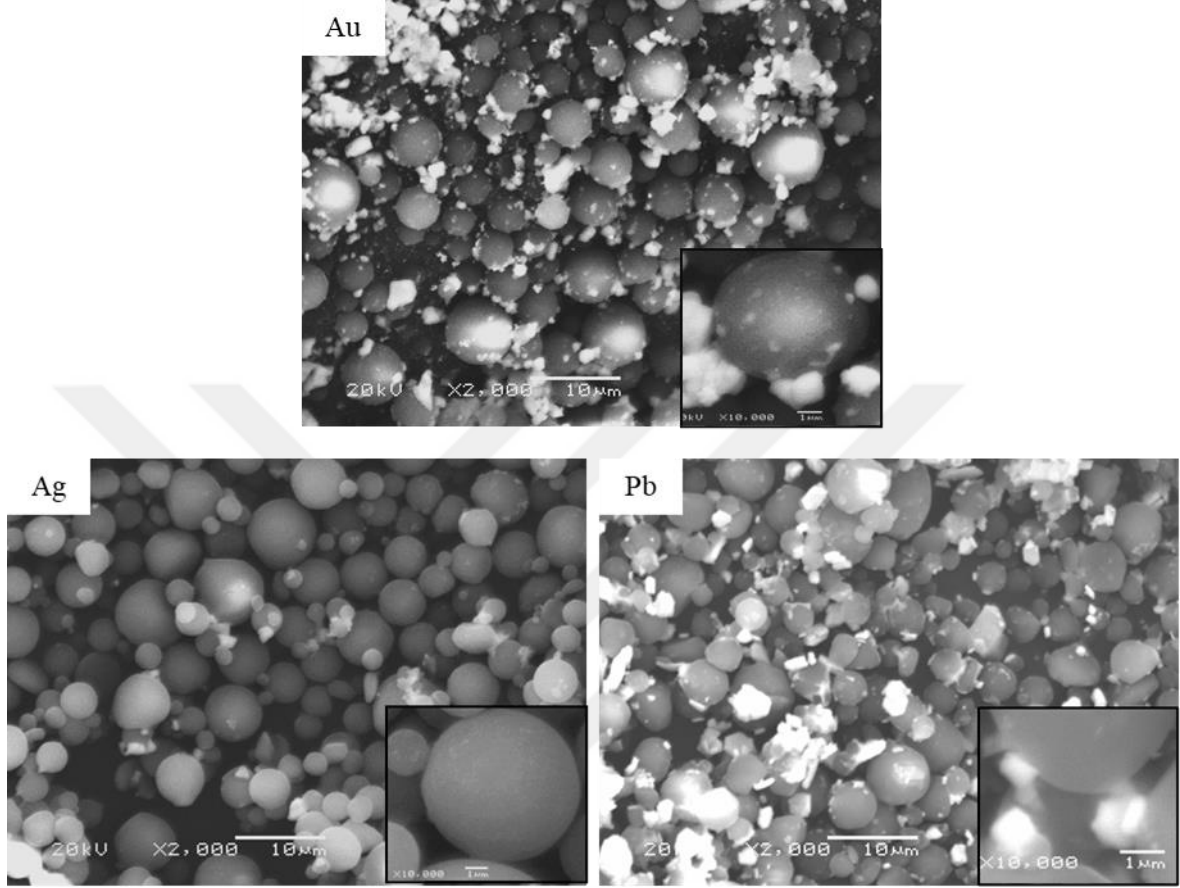
Şekil 4.13. DMF ortamında PVBC mikropartiküller ile Ag^+ metali indirgenme işlemi sonucu XRD spektrumu.

Şekil 4.12’de 8-34° aralıklarında yayvan bir amorf pik gözlemlenmiştir. Bu pik, amorf polimer yapının göstergesi olup, polimer yüzeyin tamamının Au nanopartiküller ile kaplanmadığının bir işaretidir. Au’nun en karakteristik [111], [200], [220], [311] ve [222] pikleri sırası ile 38°, 44°, 65°, 77° ve 82°’lerde gözlenmiştir. Şekil 4.13’de amorf polimer mikropartiküle dair herhangi bir amorf pik gözlenmemiştir. Dolayısıyla buradan polimer yüzeyin tamamının Ag nanopartiküller ile kaplandığı sonucuna varılmıştır. Ag’nin en karakteristik [111], [200], [220], [311] ve [222] pikleri sırasıyla 38°, 44°, 65°, 77° ve 82°’lerde gözlenmiştir.

4.5.2. MA25 mikropartikülü ile indirgeme

0,1 M $AgNO_3$, 0,1 M $Pb(OAc)_2$ ve 0,1 M $H[AuCl_4].3H_2O$ çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra, bir şişede 0,05 g MA25 kodu sentezlediği mikropartiküllerden, 10 mL metal çözelti ve 10 mL deiyonize su konuldu ve reaksiyonun 24 saat devam etmiştir. Ultrasonik

banyo kullanarak dispers çözelti elde edildikten sonra reaksiyonlar oda şartlarında ve mekanik karıştırıcı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.14'te verilmektedir.



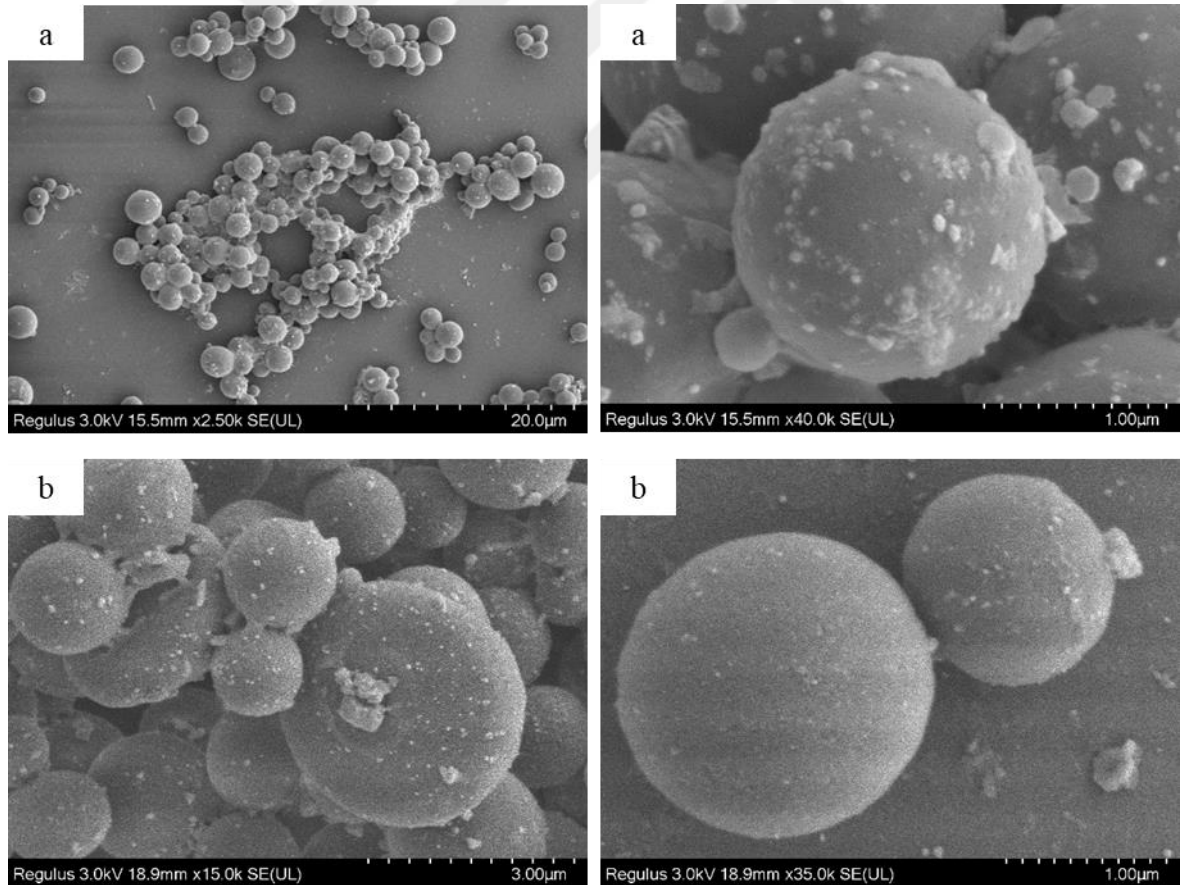
Şekil 4.14. Au^{+3} , Ag^+ ve Pb^{+2} metal katyonlarının su ortamda MA25 ile indirgenmeleri sonucu oluşan yapıların SEM görüntüleri.

MA25 kodlu mikropartiküllerin metalleri indirgediği SEM görüntülerde gözlenmektedir (Şekil 4.14). Altın ve kurşun metallerin indirgenmelerinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, metallerin indirgenmesinin hem ortamda hem de partiküllerin üzerinde gerçekleştiği gözlenmektedir. Gümüş indirgenmesinde, çözülden ziyade partikül yüzeyinde indirgenmenin olduğu anlaşılmaktadır. Bunun anlamı AgNP'lerin mikropartikül ile kuvvetli etkileşim halinde bulunduğuudur.

4.5.3. MA25-6 mikropartikülü ile indirgeme (MA25-6)

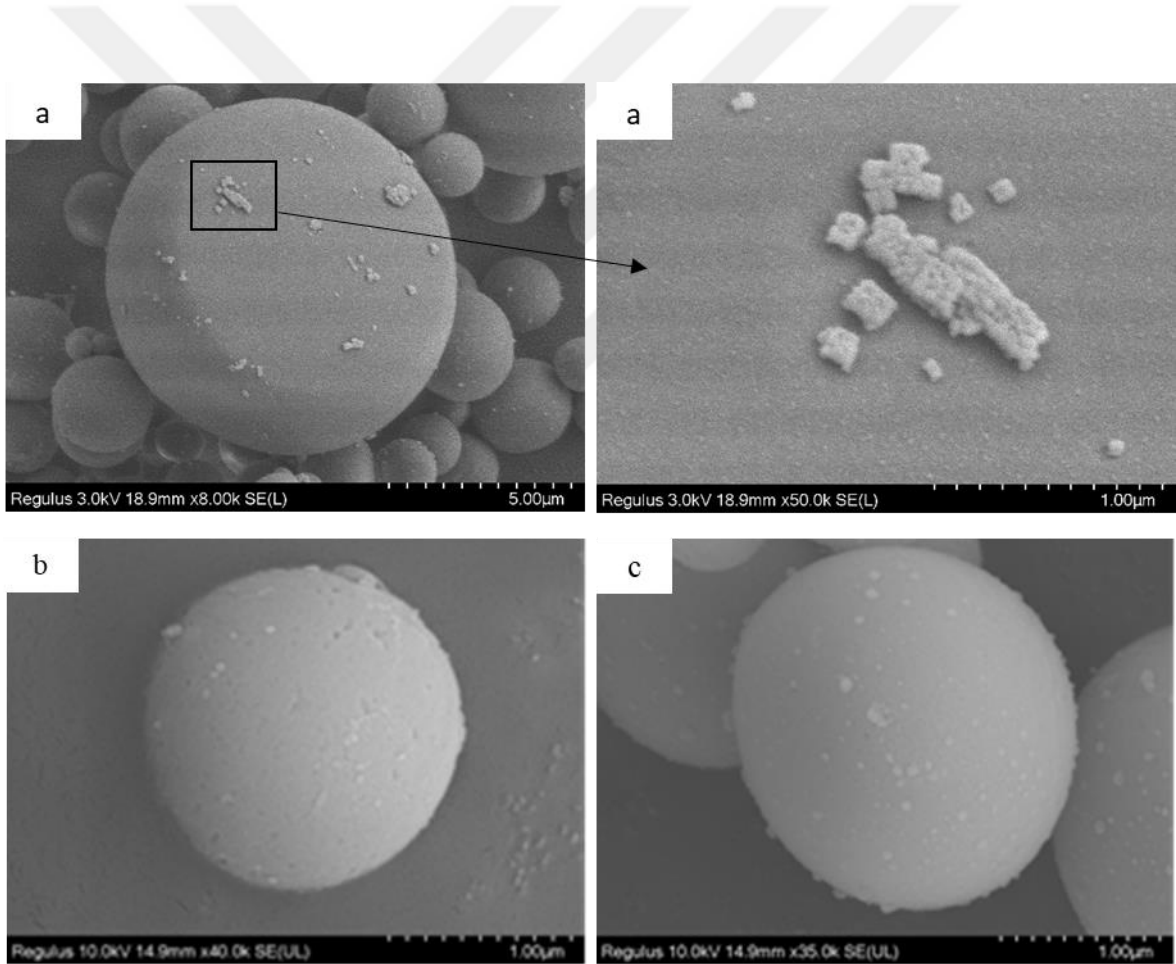
İlk olarak, 0,1 M AgNO_3 , 0,1 M $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ve 0,1 M $\text{H}[\text{AuCl}_4].3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri hazırlanmıştır. Her metal çözeltisi için aşağıda yer alan reaksiyon kurulmuştur.

Bir şişede 0,05 g daha önce sentezlenen MA25-6 kodlu mikropartiküller, hazırlanan metal çözeltilerinden ayrı deneylerde 10 mL çözelti ve 10 mL deiyonize su konulmuştur. Daha dispers bir çözelti elde edilmesi için birkaç dakika ultrasonik banyoda bırakılmıştır. Reaksiyonlar farklı sürelerle oda sıcaklığında ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. En son olarak reaksiyonlar sonlandırılarak 8000 rpm'de hız ile santrifüj yaparak sıvı kısmı çökeltiden ayrılmıştır. Çökelti freeze dryer cihazı ile kurutulmuştur. Elde edilen çökelti kısmı SEM analizi yapılmış ve SEM görüntüleri Au^{+3} Şekil 4.15, Ag^+ Şekil 4.16 ve Pb^{+2} Şekil 4.17'de verilmiştir.

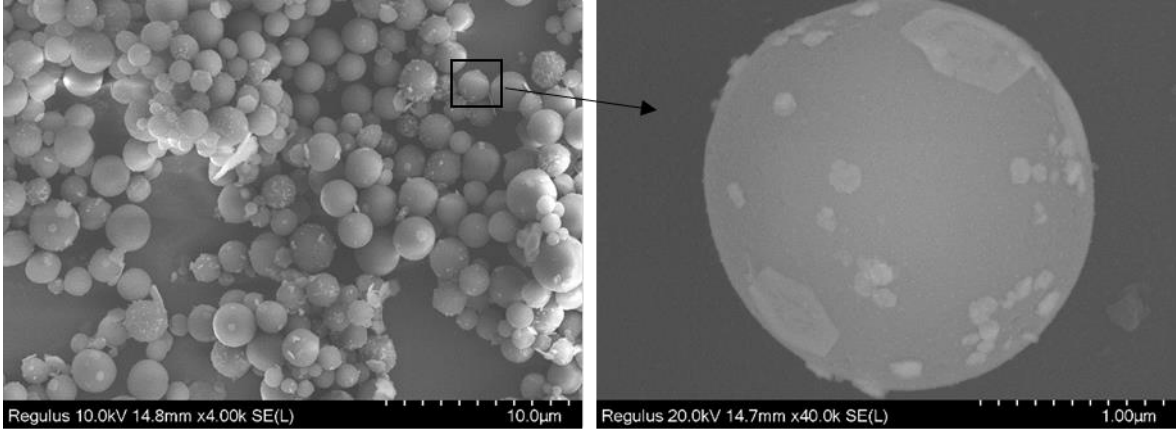


Şekil 4.15. Sulu ortamda Au^{+3} iyonlarının MA25-6 ile indirgenmelerine dair SEM görüntüleri: 24 saat (a), 18 saat (b).

MA25-6 kodlu mikropartiküllerin metal indirgenmeleri farklı sürelerle denemeler yapılmıştır. Altın metali için 18 saatten sonra ilk numune alınmıştır ve dispersiyon sistemine 24 saat süre verilmiştir. SEM analize dayalı sonuçlar, altın 24 saat süresinde 18 saatten daha indirgenmiştir. Süre arttıkça indirgenme oranı da yükseltmektedir (Şekil 4.15). Aynı şekilde gümüş metali için sistem kurulmuştur. 24 saatten sonra küp şeklinde gümüş nanopartiküller mikropartiküllerin yüzeylerinde ve ortamda gözlenmektedir (Şekil 4.16-a). Gümüş metal için süre daha az da seçildiğinde (bir saat sonra ve altı saat sonra da numune alınarak) süre azaldıkça indirgenme oranının azaldığı anlaşılmıştır. En iyi sonuç için bir gün kalması gerektiği sonucuna varılmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Sulu ortamda Ag^+ iyonlarının MA25-6 mikropartikülü ile indirgenmelerine dair SEM görüntüleri: 24 saat (a), 6 saat (b), 1saat (c).



Şekil 4.17. Sulu ortamda Pb^{+2} iyonlarının MA25-6 ile indirgenmelerin SEM görüntüleri (24 saat sonra).

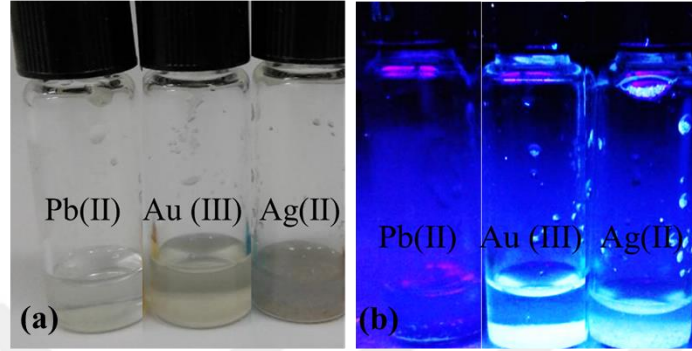
Kurşun metali için de aynı sistem kurulmuş ve sistem 24 saat sonra sonlandırılmıştır. Gümüş metali küp şekilde nanometal partiküller indirgenmeyken kurşun metali kullandığında mikropartiküllerin üzerine ve ortamda altıgen kristaller oluşmuştur. Altıgen kurşun kristaller farklı boyutlarda olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.17).

4.5.4. MA25 mikropartikülü ile çözelti ortamında indirgeme

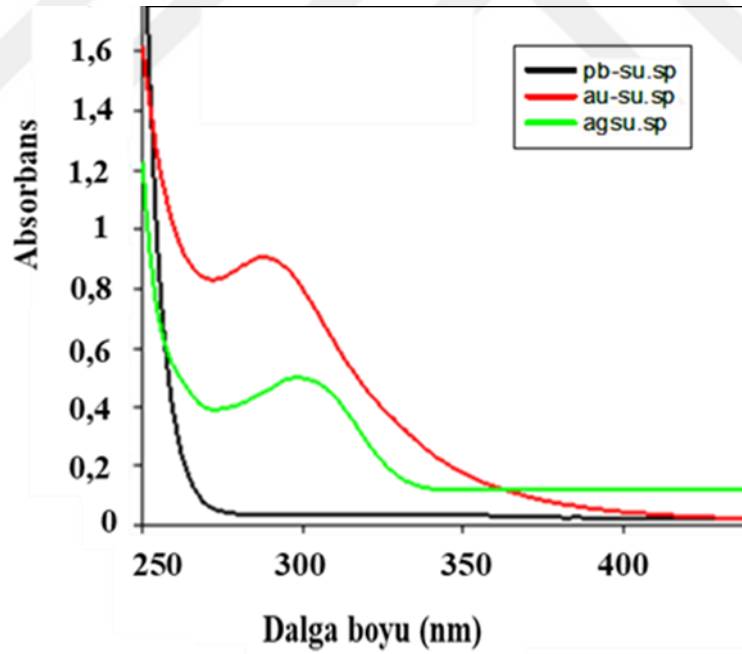
0,1 M $AgNO_3$, 0,1 M $Pb(OAc)_2$ ve 0,1 M $H[AuCl_4].3H_2O$ çözeltileri hazırlanmıştır. Her metal çözeltisi için aşağıda yer alan reaksiyon kurulmuştur. Bir şişede 0,05 g daha önce sentezlenen MA25 kodlu mikropartiküller, hazırlanan ilgili metal çözeltisinden 10 mL çözelti ve 10 mL deiyonize su konulmuştur. Daha dispers bir çözelti elde edilmesi için birkaç dakika ultrasonik banyoda bırakılmıştır. Reaksiyonlar 24 saat oda sıcaklığında ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Numune aldıktan sonra tekrar reaksiyonlar 24 saat aynı şartlarla karıştırılmıştır. En son olarak reaksiyonlar sonlandırılarak 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj yaparak sıvı kısmı çökeltiden ayrılmıştır. Çökelti freeze dryer cihazı ile kurutulmuştur. Elde edilen yapı suda dağıtılarak TEM numunesi hazırlanmıştır. Her metal için 24 ve 48 saat sonrası için TEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir.

Şekil 4,18-b, nanometal-MA25 dispersiyonlarının UV ışığı altındaki görüntüsüdür. Kısa dalga UV ile uyarılmış Au^{+3} , Ag^+ , Pb^{+2} metal çözeltilerin görüntüleri kıyaslandığında Ag^+ ve Au^{3+} çözeltilerinin UV-vis bölge spektrumu sağa kayma olduğunu düşünülebilir

(Şekil 4.19). Metal çözeltilerin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.19’da görülmektedir. Ag^+ metal çözeltinin UV-görünür bölge ölçümlerinde 300 nm’de pik verirken Au^{+3} metal çözeltinin 280 nm’de pik göstermektedir (Şekil 4.19).



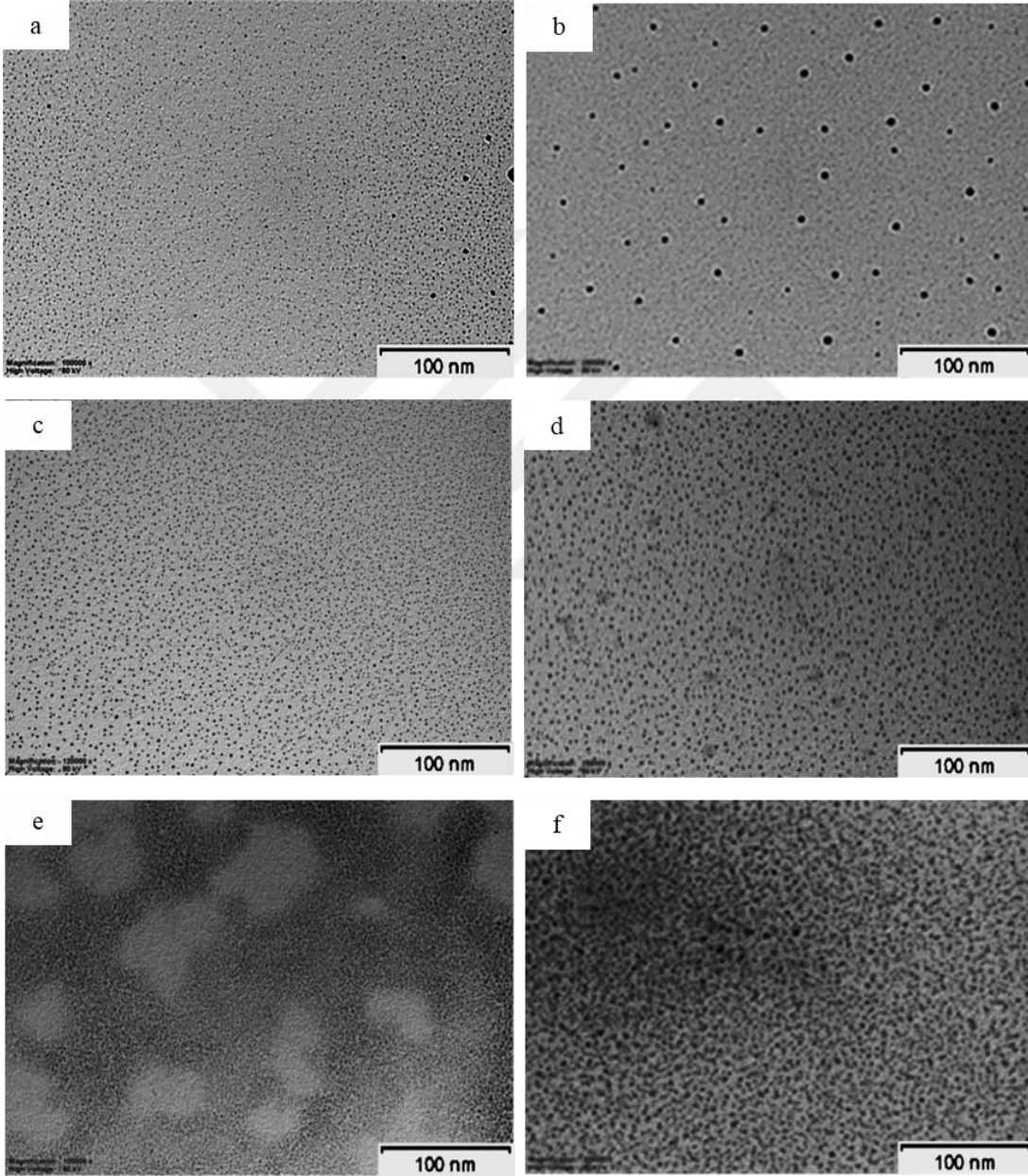
Şekil 4.18. Metal-MA25 mikropartikülleri sulu dispersiyonlarının görüntüleri: a) Gün ışığı altında, b) kısa dalga boyulu UV ışığı altında.



Şekil 4.19. Metal çözeltilerden metallerin MA25 varlığında indirgenmeleri ile elde edilen UV-görünür bölge spektrumu (çözücü: su).

Metal çözeltilerden metallerin MA25 varlığında indirgenmeleri 24 saatte kalanlar 48 saate göre daha monodisperse ve daha küçük metal nanopartiküller gözlenmektedir (Şekil

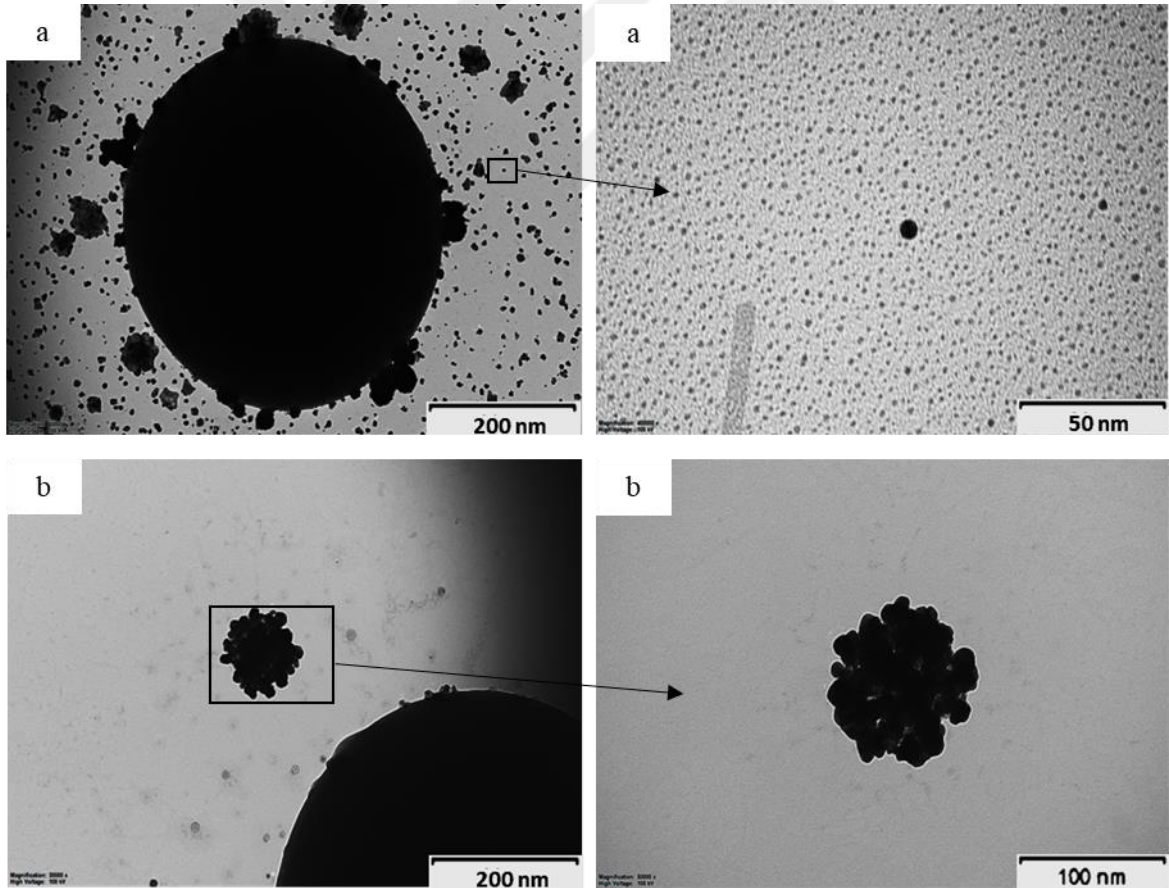
4.20-a,b). Altın nanopartikülleri TEM görüntülerine bakıldığında daha uzun süre kalırsa hem küçük hem de büyük partiküller görülmektedir (Şekil 4.20-b). Gümüş metali için 48 saat sürede kalan reaksiyon daha büyük partikül oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Kurşun metali için de aynı sonuçlar alınmıştır ve daha uzun sürede daha büyük nanopartikül elde edilmiştir (Şekil 4.20-f).



Şekil 4.20. Metal çözeltilerden metallerin MA25 varlığında indirgenmeleri ile elde edilen dispersiyonların TEM görüntüleri: 24 saat sonra Au³⁺ (a), Ag⁺ (c), Pb²⁺ (e) ve 48 saat sonra Au³⁺ (b), Ag⁺ (d), Pb²⁺ (f).

4.5.5. MA25-6 mikropartikülü ile çözelti ortamında indirgeme

0,1 M AgNO_3 ve 0,1 M $\text{H}[\text{AuCl}_4].3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri hazırlanmıştır. Her metal çözeltisi için aşağıda yer alan reaksiyon kurulmuştur. Bir şişede 0,05 g daha önce sentezlenen MA25-6 kodlu mikropartiküller, hazırlanan metal çözeltilerinden ilgili olandan 10 mL ve 10 mL deiyonize su konulmuştur. Daha dispers bir çözelti elde edilmesi için birkaç dakika ultrasonik banyoda bırakılmıştır. Reaksiyonlar 24 saat süre ile oda sıcaklığında ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. En son olarak reaksiyonlar sonlandırılarak 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj yaparak sıvı kısmı çökeltiden ayrılmıştır. Çökelti freeze dryer cihazı ile kurutulmuştur. Elde edilen numunenin sıvı dispersiyon hazırlanarak TEM numunesi hazırlanmıştır. Her metal için TEM görüntüler Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Metal çözeltilerden metallerin MA25-6 varlığında indirgenmeleri ile elde edilen dispersiyonların TEM görüntüleri: Au^{+3} (a), Ag^+ (b) 24 saat sonra.

MA25-6 mikropartiküllerin üzerinde indirgenmiş olan metal partiküller Şekil 4.17’de görünmektedir. Altın nanopartikülleri hem dağıtıcı faza hem de mikropartiküllerin üzerinde bulunmaktadır (Şekil 4.15). Ortama daha detaylı incelendiğinde daha küçük altın nanopartiküllerin mevcudiyeti dikkat çekmektedir (Şekil 4.21-a). 24 saat süren reaksiyonda gümüş nanopartiküller MA25-6 mikropartiküllerin üzerinde küp şekilde indirgenmiştir (Şekil 4.16-a). Gümüş küplerin varlığı hem SEM görüntülerde (Şekil 4.16-a) hem de TEM görüntülerde (Şekil 4.21-b) gözlenmiştir. Küp şekilde indirgenmiş olan gümüş nanopartiküllerin daha küçük nanopartiküllerden oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.21-a).



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında aktif -Cl atomu bulunduran bir monomer olan 4-vinilbenzil klorürün süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmesi sağlanarak modifikasyona elverişli bir polimer olan poli(4-vinilbenzil klorür) küresel mikropartiküller başarı ile sentezlenmiştir. Bu mikropartiküller yarı iletken floresans boya özellik gösteren 2,5-di(piridin-4-yl)tiyazolo[5,4-d]tiyazol molekülü ile fonksiyonlandırılmıştır. Böylece floresans özellikli mikropartiküller elde edilmiştir. Bu floresans mikropartiküller kullanılarak metal çözeltilerinden partikül yüzeyinde ve çözelti ortamında nano/mikro boyutlu metal partiküller elde edilmiştir. Bu esnada absorpsiyon/emisyon özelliklerinin değişmesi sayesinde ağır metallerin dedeksiyonuna imkan veren polimerik mikropartiküller hazırlanmıştır.

Bu deneyler geliştirilerek çeşitli heterojen polimerizasyon yöntemleri ile farklı boyutlu polimer partiküller sentezlenebilir. Tez kapsamında genel olarak süspansiyon polimerizasyonu ile polimer mikropartiküller sentezlenmiştir. Partikül boyutunu küçültmek için dispersiyon ve emülsiyon polimerizasyonlarına dayalı sentezler de yapılabilir. 4-Vinilbenzil klorür yerine farklı monomerler de çalışılabilir. Ayrıca farklı floresans maddeleri sentezlenerek, çeşitli floresans nano/mikro partiküller sentez sağlanabileceği bu tezin araştırmaları esnasında elde edilen gözlem sonucudur. Hazırlanan metal nano/mikro partiküller ve polimer-metal hibrit materyal sentezi tezin önemli çıktılarındandır.

Sentezlediğimiz polimerik materyaller aktif olarak sudan atık gideriminde de denenebilir. Ancak bu çalışma prensipleri genel olarak metalin polimer mikropartiküllere adsorplanmasına dayanmıştır. İndirgenerek nano/mikro partikül oluşumu söz konusu değildir. Hazırlanan hibrit metal/polimer mikropartiküller sudan ağır metal gideriminde, veya organik sentezlerde katalizör sistem olarak kullanılabilirdiğinden, yeni projelere zemin oluşturma potansiyeli taşımaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ando, S., R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita. 2005. 'n-type organic field-effect transistors with very high electron mobility based on thiazole oligomers with trifluoromethylphenyl groups', *J Am Chem Soc*, 127: 14996-7.
- Baykal, L., 2007, Flor içeren kopolimerler, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s.20.
- Benaglia, M., J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang. 2009. 'Universal (switchable) RAFT agents', *J Am Chem Soc*, 131: 6914-5.
- Beziau, A., R. N. L. De Menezes, S. Biswas, A. Singh, J. Cuthbert, A. C. Balazs, T. Kowalewski, and K. Matyjaszewski. 2017. 'Combining ATRP and FRP Gels: Soft Gluing of Polymeric Materials for the Fabrication of Stackable Gels', *Polymers (Basel)*, 9.
- Butler, R., I. Hopkinson, and A. I. Cooper. 2003. 'Synthesis of porous emulsion-templated polymers using high internal phase CO₂-in-water emulsions', *J Am Chem Soc*, 125: 14473-81.
- Canrinus, T. R., W. W. Y. Lee, B. L. Feringa, S. E. J. Bell, and W. R. Browne. 2017. 'Supramolecular Low-Molecular-Weight Hydrogelator Stabilization of SERS-Active Aggregated Nanoparticles for Solution and Gas Sensing', *Langmuir*, 33: 8805-12.
- Chen, H., X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang. 2008. 'Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles', *Langmuir*, 24: 5233-7.
- Chen, X., and H. J. Schluesener. 2008. 'Nanosilver: A nanoproduct in medical application', *Toxicology Letters*, 176: 1-12.
- Cheng, C., C. Yu, Y. Guo, H. Chen, Y. Fang, G. Yu, and Y. Liu. 2013. 'A diketopyrrolopyrrole-thiazolothiazole copolymer for high performance organic field-effect transistors', *Chem Commun (Camb)*, 49: 1998-2000.
- Dağ, A., 2011, The synthesis of macromolecules via click reactions, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s 6.
- Daniel, M. C., and D. Astruc. 2004. 'Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology', *Chemical Reviews*, 104: 293-346.
- Erkmen, D., 2014, Silika nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ve yüzey-başılatıcılı atom transfer radikal polimerizasyonu ile içi boş polimer sistemlerin hazırlanması, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 4.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eryılmaz, Z., 2016, CdSe/CdS Nano çubuk sentezi ve polimer ligantlar ile modifikasyonu, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.37, 38.
- Fang, C., M. Fantin, X. Pan, K. de Fiebre, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, and P. Liu. 2019. 'Mechanistically Guided Predictive Models for Ligand and Initiator Effects in Copper-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (Cu-ATRP)', *J Am Chem Soc*, 141: 7486-97.
- Fantin, M., A. A. Isse, A. Venzo, A. Gennaro, and K. Matyjaszewski. 2016. 'Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylic Acid: A Won Challenge', *J Am Chem Soc*, 138: 7216-9.
- Gabaston, L. I., R. A. Jackson, and S. P. Armes. 1998. 'Living free-radical dispersion polymerization of styrene', *Macromolecules*, 31: 2883-88.
- Ge, S., S. N. Semenov, A. A. Nagarkar, J. Milette, D. C. Christodouleas, L. Yuan, and G. M. Whitesides. 2017. 'Magnetic Levitation To Characterize the Kinetics of Free-Radical Polymerization', *J Am Chem Soc*, 139: 18688-97.
- Guray, T., E. Acikkalp, C. Ogretir, and S. Yarlğan. 2007. 'Quantum chemical studies on protonation of some substituted thiazole derivatives', *J Mol Graph Model*, 26: 154-65.
- Herberg, A., X. Yu, and D. Kuckling. 2019. 'End Group Stability of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)-Synthesized Poly(N-isopropylacrylamide): Perspectives for Diblock Copolymer Synthesis', *Polymers (Basel)*, 11.
- Hoang, V. T., D. T. Lam, T. B. Cham, D. V. Hoang, N. N. Think, G. P. Dien, and X. N. Phuc. 2010. 'Synthesis, characterization, antibacterial and antiproliferative activities of monodisperse chitosan- based silver nanoparticles', *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 360: 32-40.
- Hu, L., W. Zhao, J. He, and Y. Zhang. 2018. 'Silyl Ketene Acetals/B(C(6)F(5))(3) Lewis Pair-Catalyzed Living Group Transfer Polymerization of Renewable Cyclic Acrylic Monomers', *Molecules*, 23.
- Hwang, D. R., W. Banks, A. A. Nagel, T. Rosen, and J. Mantil. 1991. 'Synthesis of [F-18] Labeled 5-Ht Subtype-3 Receptor Antagonist - 4-(4-[F18]Fluorophenyl)-2-[4(5)-Methyl-5(4)-Imidazolylmethyl]Thiazole', *Journal of Nuclear Medicine*, 32: 1841-41.
- Jesson, C. P., C. M. Pearce, H. Simon, A. Werner, V. J. Cunningham, J. R. Lovett, M. J. Smallridge, N. J. Warren, and S. P. Armes. 2017. 'H2O2 Enables Convenient Removal of RAFT End-Groups from Block Copolymer Nano-Objects Prepared via Polymerization-Induced Self-Assembly in Water', *Macromolecules*, 50: 182-91.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kawaguchi, S., and K. Ito. 2005. 'Dispersion polymerization', *Polymer Particles*, 175: 299-328.
- Ketcham, R., and S. Mah. 1971. 'Thiazolothiazoles. 3. Synthesis and biological evaluation of functionalized dialkyl derivatives from , , , -tetramethylthiazolo(5,4-d)thiazole-2,5-dibutyronitrile', *J Med Chem*, 14: 743-7.
- Kim, B., I. H. Jung, M. Kang, H. K. Shim, and H. Y. Woo. 2012. 'Cationic conjugated polyelectrolytes-triggered conformational change of molecular beacon aptamer for highly sensitive and selective potassium ion detection', *J Am Chem Soc*, 134: 3133-8.
- Kim, Y. R., R. K. Mahajan, J. S. Kim, and H. Kim. 2010. 'Highly Sensitive Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Sensing of Mercury(II) through Simple Ligand Exchange Reaction in Aqueous Media', *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2: 292-95.
- Kinoshita, K., Y. Takano, N. Ohkouchi, and S. Deguchi. 2017. 'Free-Radical Polymerization of Acrylic Acid under Extreme Reaction Conditions Mimicking Deep-Sea Hydrothermal Vents', *Acs Omega*, 2: 2765-69.
- Kistler, M. L., A. Bhatt, G. Liu, D. Casa, and T. Liu. 2007. 'A complete macroion-"blackberry" assembly-macroion transition with continuously adjustable assembly sizes in {Mo132} water/acetone systems', *J Am Chem Soc*, 129: 6453-60.
- Klasen, H. J. 2000. 'A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver', *Burns*, 26: 131-8.
- Knighton, R. C., A. J. Hallett, B. M. Kariuki, and S. J. A. Pope. 2010. 'A one-step synthesis towards new ligands based on aryl-functionalised thiazolo[5,4-d]thiazole chromophores', *Tetrahedron Letters*, 51: 5419-22.
- Kreutzer, J., and Y. Yagci. 2017. 'Metal Free Reversible-Deactivation Radical Polymerizations: Advances, Challenges, and Opportunities', *Polymers (Basel)*, 10.
- Lacroix-Desmazes, P., and J. Guillot. 1998. 'Dispersion polymerization of styrene in ethanol-water media: Monomer partitioning behavior and locus of polymerization', *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 36: 325-35.
- Lee, K. S., and M. A. El-Sayed. 2006. 'Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition', *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 19220-25.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lim, C. H., M. D. Ryan, B. G. McCarthy, J. C. Theriot, S. M. Sartor, N. H. Damrauer, C. B. Musgrave, and G. M. Miyake. 2017. 'Intramolecular Charge Transfer and Ion Pairing in N,N-Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts for Efficient Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization', *J Am Chem Soc*, 139: 348-55.
- Liou, P., F. X. Nayigiziki, F. B. Kong, A. Mustapha, and M. S. Lin. 2017. 'Cellulose nanofibers coated with silver nanoparticles as a SERS platform for detection of pesticides in apples', *Carbohydrate Polymers*, 157: 643-50.
- Liu, J. F., Z. S. Zhao, and G. B. Jiang. 2008. 'Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water', *Environ Sci Technol*, 42: 6949-54.
- Liu, T., E. Diemann, H. Li, A. W. Dress, and A. Muller. 2003. 'Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped Mo₁₅₄ oxide clusters into vesicles', *Nature*, 426: 59-62.
- Lutz, J. F., D. Neugebauer, and K. Matyjaszewski. 2003. 'Stereoblock copolymers and tacticity control in controlled/living radical polymerization', *J Am Chem Soc*, 125: 6986-93.
- Min, K., H. Gao, and K. Matyjaszewski. 2006. 'Development of an ab initio emulsion atom transfer radical polymerization: from microemulsion to emulsion', *J Am Chem Soc*, 128: 10521-6.
- Mirkin, C. A., R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J. Storhoff. 1996. 'A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials', *Nature*, 382: 607-09.
- Moraes, J., K. Ohno, G. Gody, T. Maschmeyer, and S. Perrier. 2013. 'The synthesis of well-defined poly(vinylbenzyl chloride)-grafted nanoparticles via RAFT polymerization', *Beilstein J Org Chem*, 9: 1226-34.
- Nazim, M., S. Ameen, M. S. Akhtar, and H. S. Shin. 2018. 'D-pi-A-pi-D type thiazolo[5,4-d]thiazole-core organic chromophore and graphene modified PEDOT:PSS buffer layer for efficient bulk heterojunction organic solar cells', *Solar Energy*, 171: 366-73.
- Nriagu, J. O., and J. M. Pacyna. 1988. 'Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals', *Nature*, 333: 134-9.
- Osaka, I., K. Takimiya, and R. D. McCullough. 2010. 'Benzobisthiazole-based semiconducting copolymers showing excellent environmental stability in high-humidity air', *Adv Mater*, 22: 4993-7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pach, M., D. Zehm, M. Lange, I. Dambowsky, J. Weiss, and A. Laschewsky. 2010. 'Universal polymer analysis by (1)H NMR using complementary trimethylsilyl end groups', *J Am Chem Soc*, 132: 8757-65.
- Pan, X. C., C. Fang, M. Fantin, N. Malhotra, W. Y. So, L. A. Peteanu, A. A. Isse, A. Gennaro, P. Liu, and K. Matyjaszewski. 2016. 'Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies', *Journal of the American Chemical Society*, 138: 2411-25.
- Panacek, A., L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V. K. Sharma, T. Nevecna, and R. Zboril. 2006. 'Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity', *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 16248-53.
- Park, S. Y., A. K. R. Lytton-Jean, B. Lee, S. Weigand, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. 2008. 'DNA-programmable nanoparticle crystallization', *Nature*, 451: 553-56.
- Pinto, M. R., Y. Takahata, and T. D. Z. Atvars. 2001. 'Photophysical properties of 2,5-diphenyl-thiazolo[5,4-d]thiazole', *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 143: 119-27.
- Ray, P., T. Hughes, C. Smith, G. P. Simon, and K. Saito. 2018. 'Synthesis of Bioacrylic Polymers from Dihydro-5-hydroxyl furan-2-one (2H-HBO) by Free and Controlled Radical Polymerization', *Acs Omega*, 3: 2040-48.
- Reddad, Z., C. Gerente, Y. Andres, and P. Le Cloirec. 2002. 'Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies', *Environ Sci Technol*, 36: 2067-73.
- Reetz, M. T., and W. Helbig. 1994. 'Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition-Metal Clusters', *Journal of the American Chemical Society*, 116: 7401-02.
- Saha, K., S. S. Agasti, C. Kim, X. N. Li, and V. M. Rotello. 2012. 'Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing', *Chemical Reviews*, 112: 2739-79.
- Sciannamea, V., Jerome, R., Detrembleur, C. (2008). In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: their understanding and optimization. *Chemical Reviews*, 108, 1104-1126.
- Shieh, Y. T., Y. C. Yeh, and C. C. Cheng. 2020. 'Two-Way CO₂-Responsive Polymer Particles with Controllable Amphiphilic Properties', *Acs Omega*, 5: 1862-69.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Siu, J. C., G. S. Sauer, A. Saha, R. L. Macey, N. K. Fu, T. Chauyire, K. M. Lancaster, and S. Lin. 2018. 'Electrochemical Azidooxygenation of Alkenes Mediated by a TEMPO-N-3 Charge-Transfer Complex', *Journal of the American Chemical Society*, 140: 12511-20.
- Sivaraman, S. K., S. Kumar, and V. Santhanam. 2011. 'Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method - The role of chloroauric acid', *Journal of Colloid and Interface Science*, 361: 543-47.
- Soller, B. S., S. Salzinger, and B. Rieger. 2016. 'Rare Earth Metal-Mediated Precision Polymerization of Vinylphosphonates and Conjugated Nitrogen-Containing Vinyl Monomers', *Chem Rev*, 116: 1993-2022.
- Tian, X., J. Ding, B. Zhang, F. Qiu, X. Zhuang, and Y. Chen. 2018. 'Recent Advances in RAFT Polymerization: Novel Initiation Mechanisms and Optoelectronic Applications', *Polymers (Basel)*, 10.
- Tuncer, C., 2015, Çözünebilir yıldız kopolimerlerin ve türevlerinin sentezi, karakterizasyonu, çözelti davranışları ve bazı potansiyel uygulamaları, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.32, 34.
- Varcoe, J. R., R. C. Slade, and E. Lam How Yee. 2006. 'An alkaline polymer electrochemical interface: a breakthrough in application of alkaline anion-exchange membranes in fuel cells', *Chem Commun (Camb)*: 1428-9.
- Wang, D. N., V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser. 2002. 'Dispersion polymerization of n-butyl acrylate', *Journal of Applied Polymer Science*, 84: 2692-709.
- Wang, H. J., W. W. Ouyang, X. R. Zhang, J. Xue, X. R. Lou, R. R. Fan, X. N. Zhao, L. Q. Shan, and T. T. Jiang. 2019. 'Bacteria-induced aggregation of bioorthogonal gold nanoparticles for SERS imaging and enhanced photothermal ablation of Gram-positive bacteria', *Journal of Materials Chemistry B*, 7: 4630-37.
- Whitfield, R., A. Anastasaki, V. Nikolaou, G. R. Jones, N. G. Engelis, E. H. Discekici, C. Fleischmann, J. Willenbacher, C. J. Hawker, and D. M. Haddleton. 2017. 'Universal Conditions for the Controlled Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Styrene via Cu(0)-RDRP', *J Am Chem Soc*, 139: 1003-10.
- Wingenfelder, U., C. Hansen, G. Furrer, and R. Schulin. 2005. 'Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites', *Environ Sci Technol*, 39: 4606-13.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Woodward, A. N., J. M. Kolesar, S. R. Hall, N. A. Saleh, D. S. Jones, and M. G. Walter. 2017. 'Thiazolothiazole Fluorophores Exhibiting Strong Fluorescence and Viologen-Like Reversible Electrochromism', *J Am Chem Soc*, 139: 8467-73.
- Xu, Z., W. Bae, A. Mulchandani, R. K. Mehra, and W. Chen. 2002. 'Heavy metal removal by novel CBD-EC20 sorbents immobilized on cellulose', *Biomacromolecules*, 3: 462-5.
- Yavuz, E., G. Bayramoglu, B. F. Senkal, and M. Y. Arica. 2009. 'Poly(glycidylmethacrylate) brushes generated on poly(VBC) beads by SI-ATRP technique: hydrazine and amino groups functionalized for invertase adsorption and purification', *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 877: 1479-86.
- Zentner, C. A., F. Anson, S. Thayumanavan, and T. M. Swager. 2019. 'Dynamic Imine Chemistry at Complex Double Emulsion Interfaces', *J Am Chem Soc*, 141: 18048-55.
- Zhang, J., Y. Ba, Q. Liu, L. Zhao, D. Wang, H. Yang, and J. Kong. 2020. 'CuBr₂/EDTA-mediated ATRP for ultrasensitive fluorescence detection of lung cancer DNA', *J Adv Res*, 22: 77-84.
- Zhang, J., D. Li, G. Liu, K. J. Glover, and T. Liu. 2009. 'Lag periods during the self-assembly of {Mo(72)Fe(30)} macroions: connection to the virus capsid formation process', *J Am Chem Soc*, 131: 15152-9.
- Zhang, N., S. Salzinger, F. Deubel, R. Jordan, and B. Rieger. 2012. 'Surface-initiated group transfer polymerization mediated by rare earth metal catalysts', *J Am Chem Soc*, 134: 7333-6.