PİREN İÇEREN KİMYASAL PROBLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE NİTROAROMATİK BİLEŞİK SENSÖRÜ UYGULAMASI

İpek GÜLEÇ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİREN İÇEREN KİMYASAL PROBLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE NİTROAROMATİK BİLEŞİK SENSÖRÜ UYGULAMASI

İpek GÜLEÇ
502135008

Doç. Dr. Mesut GÖRÜR
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2024
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

İpek GÜLEÇ tarafından hazırlanan "PİREN İÇEREN KİMYASAL PROBLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE NİTROAROMATİK BİLEŞİK SENSÖRÜ UYGULAMASI" adlı tez çalışması aşağıdakijüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mesut GÖRÜR

Üye	**:**	Doç. Dr. Mesut GÖRÜR 0000-0002-5502-6561 Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Doç. Dr. Önder AYBASTIER 0000-0002-0380-1992 Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Dr. Öğr. Üyesi Yasin ALTIN 0000-0002-8554-3025 Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Polimer Malzemeler Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü
../../….

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/11/2024

İPEK GÜLEÇ

TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Danışman	Öğrencinin
Doç. Dr. Mesut GÖRÜR	İpek GÜLEÇ
19/11/2024	19/11/2024

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ TEZ TANITIMI
ÖĞRENCİ VE DANIŞMAN FORMU

FR 3.4.6_27

ÖĞRENCİ
Adı SOYADI :İPEK GÜLEÇ
ÜNVANI: Metalurji ve Malzeme Mühendisi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
E-POSTA:502135008@ogr.uludag.edu.tr
PROGRAMI: YÜKSEK LİSANS/
ORCID:0009-0008-6369-5084
TÜBİTAK ID : TBTK-0159-3584
WOS RESEARCHER ID : LRU-4893-2024
SCOPUS AUTHOR ID : 9844446600
Google Scholar ID : PZL8F7SAAAAJ

DANIŞMAN
Adı SOYADI : MESUT GÖRÜR
ÜNVANI: Doç. Dr.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
E-POSTA : mesutgorur@uludag.edu.tr
YÖKSİS ARAŞTIRMACI ID : 119656
ORCID : 0000-0002-5502-6561
TÜBİTAK ID : TBTK-0018-4191
WOS RESEARCHER ID : AAH-1808-2021
SCOPUS AUTHOR ID : 36241624700
Google Scholar ID : GVFON0cAAAAJ

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ YÜKSEK LİSANS EĞİTİMİ BOYUNCA BİLİMSEL ÇALIŞMALARI VE FAALİYETLERİ*

1. 9. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi – Piren İçeren Kimyasal Probların Sentezi Karakterizasyonu ve Nitroaromatik Bileşik Uygulaması Poster Sunumu.

***Makaleler, Bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler, patentler, projeler, eğitimler vb. faaliyetler sıralanmalıdır.

BİRLEŞMİŞ MİLLETLER SÜRDÜRÜLEBİLİR KALKINMA HEDEFLERİ

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

■

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

■

Anahtar Kelimeler

■

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

☐

Anahtar Kelimeler

■

Anahtar Kelimeler

■

Anahtar Kelimeler

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİREN İÇEREN KİMYASAL PROBLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE NİTROAROMATİK BİLEŞİK SENSÖRÜ UYGULAMASI

İpek GÜLEÇ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. MESUT GÖRÜR

Kemosensörler, bir konuk molekül ile etkileştiğinde kimyasal ortamlarındaki değişikliklere elektriksel, elektronik, manyetik veya optik sinyallerini değiştirerek yanıt verebilen kimyasal bileşiklerdir. Floresan kemosensörler (FC'ler) diğer sensör türlerine göre bazı avantajlara sahiptirler. FC'ler daha yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahiptir ve hızlı tepki süreleri ile bilim adamlarının gerçek zamanlı izleme gerçekleştirmesini sağlar. Moleküler tanıma ve sinyal bölgelerine sahip polimerik sensörlerin tasarımı ve geliştirilmesine yönelik yoğun çalışmalar yapılmıştır. Piren içeren makromoleküler yapılar, uzun floresans ömürleri ve ortamın polaritesine duyarlı, iyi tanımlanmış floresans spektrumları nedeniyle floresan problarda kullanılmak üzere büyük ilgi görmüştür.

Bu çalışmada, piren yan gruplarına sahip bir stirenik polimerin sentezi, karakterizasyonu ve nitroaromatik bileşiklere karşı optik kimyasal sensör uygulaması gerçekleştirildi. Piren birimleri, öncü yapının azidür fonksiyonel grupları ile 1-etinilpirenin asetilen fonksiyonel grubu arasındaki Sharpless tipi “click” (1,3-dipolar halka katılma) reaksiyonu yoluyla bağlandı. Stirenik polimerlerin kimyasal yapısı Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) ve ^{1}H NMR spektroskopik teknikleri ile doğrulandı. Ayrıca, piren yan gruplarına sahip polimerin elektronik geçişleri ve nitroaromatik bileşiklerin varlığına verdiği cevaplar sırasıyla UV-vis ve floresans spektrofotometresi ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Sensör, Floresan Sensör, Piren, Nitroaromatik Bileşikler.
2024, vii + 55 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND NITROAROMATIC COMPOUND SENSING APPLICATION OF PYRENE-CONTAINING CHEMICAL PROBES

İpek GÜLEÇ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Assoc. Prof. Mesut GÖRÜR

Chemosensors are chemical compounds that can respond to changes in their chemical environment by changing their electrical, electronic, magnetic or optical signals when interacting with a guest molecule. Fluorescent chemosensors (FCs) have some advantages over other types of sensors. FCs have higher sensitivity and selectivity and have fast response times, allowing scientists to perform real-time monitoring. Intensive work has been done on the design and development of polymeric sensors with molecular recognition and signaling domains.

Pyrene-containing macromolecular structures have attracted great interest for use in fluorescent probes due to their long fluorescence lifetime and well-defined fluorescence spectra that are sensitive to the polarity of the medium. In this study, the synthesis and characterization of a styrenic polymer with pyrene side groups and its application as an optical chemical sensor against nitroaromatic compounds were carried out. Pyrene units were attached via a Sharpless-type “click” (1,3-dipolar ring addition) reaction between the azidide functional groups of the precursor structure and the acetylene functional group of 1-ethynylpyrene.

The chemical structure of styrenic polymers was confirmed by Fourier transform infrared (FT-IR) and ^{1}H NMR spectroscopic techniques. Additionally, the electronic transitions of the polymer with pyrene side groups and its responses to the presence of nitroaromatic compounds were examined by UV-vis and fluorescence spectrophotometry, respectively.

Key words: Chemical Sensor, Fluorescent Sensor, Pyrene, Nitroaromatic Compounds.
2024, vii + 55 pages.

ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam süresince, çok değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Mesut GÖRÜR'e sağladığı daimî bilgi, motivasyon, yardım ve yol göstericiliği için çok teşekkür ediyor ve saygılarımı sunuyorum.

Tüm bu süreçte yanımda olan dostlarıma, çalışma arkadaşlarıma ve tüm arkadaşlarıma destekleri, dostlukları ve yardımları için teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak sevgili babam Ferudun GÜLEÇ, annem Sabiha GÜLEÇ, ablam Çağla GÜLEÇ, kardeşlerim Tuğba GÜLEÇ ve İbrahim Etem GÜLEÇ'e sağladığı tüm güzellikler için kelimelerin anlatmakta yetersiz kaldığı sonsuz sevgi ve minnetimi sunuyorum.

İpek GÜLEÇ
19/11/2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....viii
ABSTRACT.....ix
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR.....x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....xii
1. GİRİŞ.....15
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....16
2.1 Piren ve Türevleri.....16
2.2 Nitroaromatik Bileşikler ve Önemi.....17
2.3 Piren Bazlı Kimyasal Probların Nitroaromatik Bileşik Tespitinde Kullanımı.....17
2.4 Literatürdeki Önemli Çalışmalar.....18
2.5 Kemosensörler.....18
2.6 Floresan Kemosensörler.....19
2.7 Piren Molekülünün Kimyasal Sensör Olarak Kullanımı.....21
2.8 Bazı Polimerizasyon Yöntemleri ve Klik Tepkimesi.....23
2.8.1 Basamaklı Polimerizasyon.....23
2.8.2 Katılma Polimerizasyon.....24
2.8.3 ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) Yöntemi.....25
2.8.4 Nitroksi Ortamında Polimerleşme.....26
2.8.5 Klik Tepkimesi.....26
2.9 Klik Kimyası Yöntemleri.....27
3 MATERYAL ve YÖNTEM.....29
3.1 Kullanılan Malzemeler.....29
3.2 Kullanılan Araç/Gereçler ve Cihazlar.....30
3.3 Klorür Yan Gruplarına Sahip Stirenik Kopolimerin Sentezi,.....33
3.4 Azidür Yan Gruplarına Sahip Stirenik Kopolimerin Sentezi.....33
3.5 Piren Yan Gruplarına Sahip Stirenik Kopolimerin Sentezi.....33
3.6 Floresans Spektroskopi Ölçümleri için Polimer Çözeltisinin Hazırlanması.....34
3.6.1 Piren Temelli Floresans-Aktif Kimyasal Probun (P3) Nitroaromatik Bileşiklere Verdiği Tepkilerin İncelenmesi.....34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....36
4.1 Floresan Sensörü İncelemeleri.....41
5. SONUÇ.....47
KAYNAKLAR.....48
ÖZGEÇMİŞ.....55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
°C	Derece
δ	Delta
J	Joule

Kısaltmalar	Açıklama
NAB	Nitroaromatik Bileşikler
($-NO_2$)	Nitro Grupları
g/mol	Gram/Mol
TNT	Trinitrotoluen
DNA	Deoksiribonükleik Asit
RNA	Ribonükleik Asit
pH	Potential of Hydrogen
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil Klorür
PAN	Poliakrilonitril
MHz	Megahertz
ppm	Milyonda bir
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Kızılötesi Işın
UV-vis	Ultraviyole Görünür
TGA	Termogravimetrik Analiz
Nm	Nanometre
PEG	Polietilen Glikol
TNB	Trinitrobenzen
TNP	Trinitrofenol
DNP	Dinitrofenol
DNT	Dinitrotoluen
DNB	Dinitrobenzen

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Pirenin Moleküler Yapısı.....	16
Şekil 2.2.	Cu(I) katalizli 1,3 dipolar halka katılma tepkimesi (CuAAC).....	27
Şekil 3.1.	Döner Buharlaştırıcı.....	30
Şekil 3.2.	Hassas Terazi.....	30
Şekil 3.3.	Vakumlu Fırın.....	31
Şekil 3.4.	Laboratuvar Sarf Malzemeleri.....	31
Şekil 3.5.	Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı.....	31
Şekil 3.6.	Vorteks Cihazı.....	32
Şekil 3.7.	Polimerin Filtrasyon Sistemi.....	32
Şekil 4.1.	Piren Yan Gruplarına Sahip Stirenik Kopolimerin (P3) Sentezi.....	36
Şekil 4.2.	a) Azidür (P2) ve b) Piren (P3) Yan Gruplarına SahipPolimerin FTIR Spektrumları.....	37
Şekil 4.3.	P1 Kopolimerine Ait ‘H NMR Spektrumu.....	38
Şekil 4.4.	P2 Kopolimerine Ait ‘H NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.5.	P3 Kopolimerine Ait ‘H NMR Spektrumu.....	40
Şekil 4.6.	P3 Kopolimerinin 254 nm UV Işığı Altında TNP Varlığına Verdiği Cevap.....	40
Şekil 4.7.	P3’ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlara TNB’ye verdiği tepkiler.....	41
Şekil 4.8.	P3’ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlara TNP’ye verdiği tepkiler.....	42
Şekil 4.9.	P3’ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlara DNP’ye verdiği tepkiler.....	43
Şekil 4.10.	P3’ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlara DNB’ye verdiği tepkiler.....	44
Şekil 4.11.	P3’ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlara 2,6-DNT’ye verdiği tepkiler.....	45
Şekil 4.12.	P3’ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlara 2,4-DNT’ye verdiği tepkiler.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1.1 Kullanılan Malzemeler……..... 29

1. GİRİŞ

Piren içeren kimyasal problar, özellikle nitroaromatik bileşiklerin tespiti ve analizi için büyük öneme sahiptir (Dhiman vd., 2021). Nitroaromatik bileşikler, çevre kirliliği ve güvenlik açısından kritik öneme sahip olan patlayıcı maddeler ve toksik kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu bileşiklerin düşük konsantrasyonlarda bile tespit edilmesi, çevre ve insan sağlığı açısından büyük bir gereklilik haline gelmiştir (Sun vd., 2015).

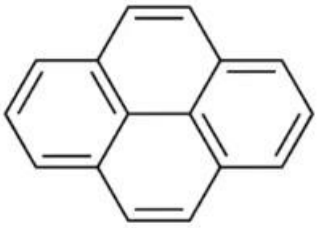
Bu tez çalışmasında, piren içeren kimyasal prob olarak kullanılabilecek makromoleküllerin sentezi, kimyasal karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi ve nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesine yönelik floresan kimyasal sensör olarak kullanılma potansiyelinin araştırılması amaçlandı. Bu kapsamda piren yan gruplarına sahip stiren kopolimeri, nitroksi ortamlı polimerleşme (nitroxy-mediated polymerization, NMP) ve 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonları ile hazırlandı.

Elde edilen polimerlerin kimyasal yapıları Fourier-Transform Kızılötesi (FT-IR) ve ^{1}H nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopik yöntemleri ile doğrulandı.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Piren ve Türevleri

Piren, dört benzen halkasının bir araya gelmesiyle oluşan polisiklik aromatik bir hidrokarbondur. Kimyasal yapısı nedeniyle, çeşitli uygulamalarda önemli rol oynar ve özellikle optik ve elektronik alanlarda dikkat çeker (Mitchell vd., 2021). Piren, iki benzen halkasının konjuge edilmiş bir yapısında dört halkanın birleşmesiyle oluşur. Bu yapısı, elektron taşıma yeteneği ve floresans özellikleri gibi özelliklerin kaynağıdır. Yüksek termal ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Katı halde yeşilimsi sarı bir renge sahiptir ve organik çözücülerde iyi çözünür (P. Chen vd., 2021). Piren molekülünün mol kütlesi 202.25 g/mol, erime ve kaynama noktaları ise sırasıyla 151-153 °C ve 404 °C'dir. Su içinde çözünürlüğü düşüktür ancak organik çözücülerde iyi çözünür. Piren türevleri, çeşitli sentetik yöntemlerle elde edilebilir. Bu yöntemler genellikle pirenin bir veya daha fazla halkasına fonksiyonel grupların eklenmesiyle gerçekleşir. Kimyasal yapısına yan grupların eklenmesi, pirenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Örneğin, elektron çeken veya veren grupların eklenmesiyle floresans özellikleri üzerinde belirgin değişiklikler gözlenebilir (Niko vd., 2015). Yüksek floresans verimliliği nedeniyle optik sensörlerde ve floresans mikroskopisinde kullanılır. Ayrıca, elektron taşıma özellikleri sayesinde organik yarı iletkenlerde ve optoelektronik cihazlarda kullanım potansiyeline sahiptir. Piren ve türevleri, çeşitli analitik yöntemlerde (örneğin, nitroaromatik bileşiklerin algılanması gibi) kimyasal algılayıcı olarak kullanılabilir (W. Chen vd., 2010).



Şekil 2.1. Pirenin molekül yapısı

2.2 Nitroaromatik Bileşikler ve Önemi

Nitroaromatik bileşikler, bir veya daha fazla nitro ($-NO_2$) grubunun aromatik halkalara bağlandığı organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, birçok endüstriyel, tarımsal ve askeri uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Mao vd., 2014; Mitri vd., 2021). Nitro grupları ($-NO_2$), aromatik halkalar üzerinde genellikle elektron çeken gruplar olarak hareket ederler. Bu durum, bileşiğin reaktivitesini ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Nitroaromatik bileşikler genel olarak katı halde kristal yapılıdırlar ve organik çözücülerde çözünürlük gösterirler (Clausen vd.,). Nitroaromatik bileşikler, kimyasal endüstrinin birçok alanında ara ürün olarak kullanılır. Örneğin, anilin ve nitrobenzen gibi bileşiklerin sentezi önemli endüstriyel süreçlerdir. Bazı nitroaromatik bileşikler, pestisitlerin veya herbisitlerin ana bileşenleri olarak kullanılır. Bu bileşiklerin biyolojik aktiviteleri, bitki hastalıklarını veya zararlıları kontrol etmekte önemli rol oynar. NAB (Nitroaromatik bileşikler), patlayıcıların ana bileşenleri olarak kullanılır. Örneğin, trinitrotoluen (TNT) patlayıcıları bu kategoridedir ve askeri uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. NAB'ler çevresel toksisiteye sahip olabilir ve su kaynakları veya topraklar üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir (Roberts vd., 2007).

2.3 Piren Bazlı Kimyasal Probların Nitroaromatik Bileşik Tespitinde Kullanımı

Piren bazlı kimyasal problar, nitroaromatik bileşiklerin tespitinde yüksek duyarlılık ve seçicilik sağlayan etkili sensörler olarak kullanılmaktadır. Pirenin floresan özellikleri, nitroaromatik bileşiklerle etkileşimde belirgin değişiklikler gösterir. Bu değişiklikler, floresans söndürme veya emisyon dalga boyu kayması şeklinde olabilir. Literatürde, piren bazlı probların nitroaromatik bileşiklerle etkileşimlerini inceleyen ve bu etkileşimlerin sensör uygulamalarına yönelik potansiyelini değerlendiren birçok çalışma bulunmaktadır (Kovalev vd., 2021). Piren molekülü genellikle floresan özellikleri nedeniyle kimyasal algılamada kullanılan bir yapıdır. NAB gibi belirli hedef molekülleri algılamak için piren bazlı kimyasal problar tasarlanabilir (S. Zhang vd., 2007). Bu problar genellikle nitro gruplarıyla etkileşime giren floresan özelliklerde değişiklikler yapabilirler veya belirli bir şekilde bu durumu tespit edebilirler. Piren tabanlı kimyasal probların NAB tespitinde kullanımıyla ilgili bazı önemli parametreler şunlardır: Birincisi "seçicilik ve hassasiyet"tir. Piren bazlı problar genellikle belirli NAB diğer bileşenlerden ayırma özelliğine sahiptir. Bu seçicilik, floresan spektroskopisi ile belirlenebilir (H. Zhang vd., 2021).

2.4 Literatürdeki Önemli Çalışmalar

Khasanov ve diğerleri (2017) tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada, piren bazlı bir kimyasal probun RDX tespiti için kullanımı incelenmiştir. Çalışma, probun sentezi, karakterizasyonu ve RDX tespitindeki performansını değerlendirmiştir (Khasanov vd., 2017). Diğer bir çalışmada ise Yu ve arkadaşları (2023) tarafından yapılan araştırmada, piren türevlerinin nitroaromatik bileşiklere karşı duyarlılığı ve seçiciliği araştırılmıştır. Çeşitli fonksiyonel grupların etkisi ve probun yapısal modifikasyonları detaylı olarak ele alınmıştır (Yu vd., 2023). Cao ve diğerleri (2021), piren bazlı kimyasal probların çevresel izleme uygulamaları üzerindeki potansiyelini incelemiştir. Bu çalışmada, probun gerçek çevre örneklerinde nitroaromatik bileşiklerin tespiti üzerindeki etkinliği test edilmiştir (Cao vd., 2021). Bu raporlar, piren bazlı kimyasal probların NBA tespiti için umut verici araçlar olduğunu göstermektedir. Ancak, bazı alanlarda hala araştırma boşlukları bulunmaktadır. Özellikle, farklı piren türevlerinin sentezi ve bu türevlerin farklı nitroaromatik bileşiklere karşı seçiciliği konusunda daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Bu tez, bu boşlukları doldurmayı ve piren bazlı kimyasal probların sentezi, karakterizasyonu ve nitroaromatik bileşik sensörleri olarak kullanımına yönelik yeni bilgiler sağlamayı amaçlamaktadır.

2.5 Kemosensörler

Kemosensörler, kimyasal sensörler olarak da bilinir ve kimyasal maddelerin varlığını veya konsantrasyonunu tespit etmek için tasarlanmış cihazlardır. Kemosensörler, bir kimyasal tepkime veya bağlanma olayının sonucunda bir sinyal üretirler ve bu sinyal genellikle elektriksel, optik, termal veya mekanik bir değişiklik olarak ölçülür (El Sayed Shehata Nasr, 2015; Frankær & Sørensen, 2019). Kemosensörlerin temel bileşenleri ve çalışma prensipleri şu şekildedir: Algılama Elemanı (Receptör); Belirli bir kimyasal maddeye (analit) özgü olan ve onunla etkileşime giren kısım. Bu kısım genellikle biyolojik moleküller (enzimler, antikorlar, DNA) polimerler veya metal oksitler gibi malzemelerden yapılır. Algılama elemanındaki kimyasal etkileşimi algılayarak elektriksel veya optik bir sinyale dönüştüren kısım farklı tipte transdüserler kullanılabilir. Voltaj veya akım değişikliklerini ölçer. Işık emilimi, yansıması veya floresans değişikliklerini ölçer. Mekanik kısım ise kütle değişiklikleri veya yüzey gerilimindeki değişiklikleri ölçer. Çalışma prensipleri ilk olarak tanıma aşaması algılama elemanı, hedef kimyasal maddeyi (analit) tanır ve onunla bağlanır veya reaksiyona girer. Daha sonra dönüşüm aşaması bu kimyasal etkileşim, transdüser tarafından algılanır ve bir elektriksel veya optik sinyale dönüştürülür. Son olarak sinyal

işleme üretilen sinyal, ölçüm cihazı tarafından işlenir ve analiz edilir (Cammann vd., 1991). Sinyalin büyüklüğü, hedef kimyasal maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Kemosensörler, yüksek hassasiyet, hızlı yanıt süresi ve seçicilik gibi avantajları ile çeşitli alanlarda önemli rol oynamaktadır. Gelişen teknoloji ile kemosensörlerin performansı ve uygulama alanları sürekli olarak genişlemektedir.

2.6 Floresan Kemosensörler

Floresan kemosensörler (FS), belirli kimyasal maddelerin varlığını veya konsantrasyonunu tespit etmek için floresans prensibini kullanan cihazlardır. Bu sensörler, hedef molekülle etkileşime girdiklerinde ışık yayar veya floresans özelliklerinde değişiklik gösterir (Cammann vd., 1991). Floresan kemosensörler, yüksek hassasiyet, seçicilik ve hızlı yanıt süreleri gibi avantajlarıyla çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. FS'lerin temel çalışma prensibi, floresan moleküllerin (floroforlar) hedef kimyasal maddeyle etkileşime girerek floresans özelliklerinde (yoğunluk, dalga boyu, yaşam süresi) değişiklik yapmasıdır. Bu değişiklikler, bir dedektör tarafından ölçülür ve analit konsantrasyonu hakkında bilgi sağlar. Florofor hedef molekülle etkileşime girdiğinde floresans özellikleri değişen bileşendir. Bağlayıcı (ligand) hedef molekülü seçici olarak tanıyan ve bağlanan kısımdır. Bu, biyolojik moleküller, metal kompleksleri veya organik moleküller olabilir. Transdüser kısım floresans sinyalini algılayan ve ölçen cihazdır. Genellikle bir fotodedektör veya fotomultiplier tüp kullanılır. Sinyal işleme birimi; floresans sinyalini analiz eden ve anlamlı veriye dönüştüren elektronik bileşenlerdir (Anzenbacher Jr & Mosca, 2019). FS'ler çok düşük konsantrasyonlardaki analitleri bile tespit edebilir özellikle biyomedikal uygulamalarda, hastalık biyomarkerlarının erken teşhisinde önemlidir ve fotonları yüksek verimle emebilir ve yayabilir, bu da güçlü bir sinyal sağlar. Floresans sinyali, hedef molekülle etkileşime girdikten hemen sonra ortaya çıkar, bu da hızlı ve gerçek zamanlı ölçüm imkânı sağlar. Özellikle laboratuvar ortamında yapılan analizlerde, sonuçlar anında elde edilebilir. Floresan sensörlerde özelleştirilebilir ligandlar belirli moleküller veya iyonlar için yüksek seçicilik sağlayan ligandlar kullanılabilir. Bu, hedef molekülün diğer maddelerden ayırt edilmesini sağlar moleküler tanıma ile özgün biyomoleküller (antikorlar, aptamerler) kullanılarak spesifik hedeflerin tanınması sağlanır. Belirli dalga boylarında floresans veren farklı floroforlar kullanılarak, aynı anda birden fazla analit tespit edilebilir. Bu, karmaşık örneklerin analizinde büyük avantaj sağlar (Maity vd., 2022). Farklı floresan özelliklere sahip sensörler, aynı örnek içinde çeşitli analitlerin tespitine olanak tanır. Bir diğer avantajı ise FS'lerin biyolojik olarak uyumlu ve düşük toksisitelidir, bu da in vivo uygulamalarda

kullanılabilmelerini sağlar. Çevresel izleme uygulamalarında, zorlu koşullarda bile güvenilir performans gösterirler (Sharma vd., 2024). Floresan kemosensörler, hücresel ve sub-hücresel seviyelerde yüksek çözünürlüklü görüntüleme sağlar. Bu durum biyolojik araştırmalarda detaylı gözlemler yapmayı mümkün kılar. Aynı zaman da ekonomik üretim ile birçok floresan kemosensör, basit ve ekonomik yöntemlerle üretilebilir. Uygulama kolaylığı ile bu da geniş bir kullanıcı kitlesi tarafından benimsenmesini amaçlar. Kanser, enfeksiyon hastalıkları ve genetik bozuklukların araştırılmasında yaygın olarak kullanılır. Su kalitesi, hava kirliliği ve gıda güvenliği gibi alanlarda kritik rol oynar. Floresan kemosensörlerin bu avantajları, onları çok çeşitli alanlarda etkili ve güvenilir bir araç haline getirir. Yüksek hassasiyet, hızlı yanıt süresi, seçicilik ve geniş uygulama yelpazesi sayesinde, bu sensörler modern bilim ve teknolojinin birçok dalında önemli rol oynamaktadır (Ozdemir, 2017). Bunların yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Floresan moleküller, uzun süre ışığa maruz kaldıklarında floresans özelliklerini kaybedebilir. Bu durum, uzun süreli izleme veya sürekli ışık kaynağına maruz kalan uygulamalarda sorun yaratabilir. Fotobleaching, sensörün ölçüm hassasiyetini ve doğruluğunu zamanla azaltabilir. Gürültü ve parazit örneklerdeki diğer floresan bileşikler veya çevresel ışık kaynakları, arka plan parlaması yaratabilir ve sensör sinyalini maskeleyebilir. Yüksek arka plan parlaması, sinyal/parazit oranını düşürerek ölçümlerin doğruluğunu etkileyebilir (Quang & Kim, 2010).

Floresan kemosensörler, belirli kimyasal ortamlarda (pH, iyonik kuvvet, organik çözücüler) kararlılıklarını yitirebilirler ve kimyasal stabilite sorunları, sensörlerin sadece belirli ortamlarda ve koşullarda kullanılabilir olmasına neden olabilir (Chudakov vd., 2010). Floresan sinyallerin algılanması ve analizi için genellikle gelişmiş optik cihazlar (lazerler, fotodetektörler, spektrometreler) gereklidir, bu da maliyeti artırabilir. Özellikle yüksek hassasiyet ve seçicilik gerektiren uygulamalar için özel olarak tasarlanmış sensörler, üretim maliyetlerini artırabilir. Floresan kemosensörler, belirli bir konsantrasyon aralığında hassas ölçümler yapabilir. Bu dinamik aralığın dışındaki konsantrasyonlarda sensörler doğru ölçüm yapamayabilir ve yüksek konsantrasyonlarda, sensörler satüre olabilir ve doğru sinyal üretemeyebilir. Doğru ve güvenilir sonuçlar elde etmek için sensörlerin düzenli olarak kalibre edilmesi gereklidir (Pelosse vd., 2016). Kalibrasyon işlemi karmaşık olabilir ve ek zaman ve kaynak gerektirebilir. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan bazı floresan kemosensörler biyolojik uyumlu olmayabilir veya hücreler üzerinde toksik etki gösterebilir. Uzun süreli ölçümlerde hücre viabilitesini olumsuz etkileyebilir. Işık ve ısı değişiklikleri, floresan kemosensörlerin performansını etkileyebilir (Quang & Kim,

2010). Ayrıca ortamdaki diğer kimyasal maddeler, sensör sinyalini etkileyebilir ve yanlış pozitif veya negatif sonuçlara yol açabilir. Floresan kemosensörler, birçok avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar, sensörlerin belirli uygulamalarda kullanılabilirliğini sınırlayabilir ve dikkatli bir planlama ve kalibrasyon gerektirir. Yine de, teknolojik ilerlemelerle bu dezavantajların birçoğu azaltılabilir ve sensörlerin performansı iyileştirilebilir (Pelosse vd., 2016). Floresan kemosensörler, çeşitli alanlarda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Bazı önemli kullanım yerleri ve bu sensörlerin sağladığı faydaların başında biyomedikal uygulamalar gelmektedir. Kanser, diyabet, kardiyovasküler hastalıklar ve enfeksiyonlar gibi hastalıkların teşhisinde biyomarkerların tespit edilmesi için kullanılır. Örneğin, kanser hücrelerinin belirli biyomarkerlarını tespit eden floresan sensörlerdir. DNA ve RNA analizlerinde, gen ekspresyonu ve mutasyonların tespiti için floresan işaretleyiciler kullanılır ve hücre, hücre içi bileşenlerin (organeller, proteinler, nükleik asitler) görüntülenmesi ve izlenmesi için kullanılır. Bu, hücresel süreçlerin ve fonksiyonların anlaşılmasında önemlidir. Çevresel bazda ağır metaller, pestisitler, organik kirleticiler ve diğer zararlı maddelerin tespiti için kullanılır. Bu, içme suyu güvenliği ve çevresel koruma için kritiktir. Havadaki kirleticilerin (karbon monoksit, nitrojen oksitler, ozon) izlenmesi için kullanılır. Bu, kentsel hava kirliliğinin ve endüstriyel emisyonların kontrolünde önemlidir. Gıda sektöründe de çok fazla kullanılmaktadır (Huang vd., 2020). Gıda maddelerindeki patojenlerin (bakteriler, virüsler) ve kimyasal kontaminantların (ağır metaller, pestisitler) tespiti için kullanılır. Gıda ürünlerinin tazelik durumunu ve bozulma süreçlerini izlemek için kullanılır. Endüstriyel alanda kimyasal üretim süreçlerinde, reaksiyonların izlenmesi ve kontrol edilmesi için kullanılır. Bu, ürün kalitesini ve verimliliğini artırır. Metal yüzeylerindeki korozyon süreçlerinin izlenmesi altyapı ve makine güvenliği açısından önemlidir (C. Chen vd., 2022).

2.7 Piren Molekülünün Kimyasal Sensör Olarak Kullanımı

Piren (pyrene), poliaromatik hidrokarbon (PAH) sınıfına ait, dört benzen halkasından oluşan düzlemsel bir moleküldür. Piren molekülü, kimyasal sensör olarak kullanımı açısından bazı benzersiz özelliklere sahiptir. Pirenin kimyasal sensör olarak kullanımı ve bu alandaki bazı önemli noktaları güçlü ve karakteristik bir floresans özelliğine sahip olmalarıdır. UV ışığı altında mavi-yeşil renkli floresans yayar. Piren, çevresindeki kimyasal ortam değişikliklerine karşı yüksek hassasiyet gösterir. Bu, onun bir algılayıcı molekül olarak kullanılmasını sağlar. Foto fiziksel özellikleri, farklı kimyasal çevrelerde değişiklikler gösterebilir, bu da onun bir dedektör olarak kullanılmasına olanak tanır. Piren bazlı sensörler, çevresel kirleticilerin (örneğin, organik

solventler, metal iyonları) tespiti için kullanılabilir. Pirenin floresans özellikleri, kirleticilerle etkileşime girdiğinde değişir ve bu değişiklikler ölçülerek kirletici maddelerin varlığı tespit edilebilir. Belirli biyomoleküllerin (proteinler, DNA, RNA) tespiti için kullanılabilir. Biyomoleküllerle etkileşim, pirenin floresans özelliklerini değiştirir ve bu değişiklikler biyomoleküllerin tespiti için kullanılabilir. Piren bazlı floresan problar, hücre içi bileşenlerin ve süreçlerin izlenmesi için kullanılabilir. Hücresel ortamda piren moleküllerinin davranışı, hücrelerin durumu hakkında bilgi sağlayabilir (Dhiman vd., 2021).

Kimyasal Analiz

pH Sensörleri; piren türevleri, pH değişikliklerine duyarlıdır ve bu özellikleri sayesinde pH sensörü olarak kullanılabilir. pH değişiklikleri, pirenin floresans spektrumunda kaymalara neden olur.

İyon Sensörleri; metal iyonlarının tespiti için piren bazlı sensörler kullanılabilir. Metal iyonları ile etkileşim, pirenin floresans yoğunluğunu ve spektrumunu değiştirir.

Yüksek hassasiyet; piren, kimyasal çevredeki küçük değişikliklere bile duyarlıdır, bu da yüksek hassasiyet sağlar.

Güçlü floresans; piren moleküllerinin güçlü ve belirgin floresans özellikleri, kolay ve güvenilir tespit imkânı sağlar. Çeşitli uygulamalar ise farklı kimyasal ve biyolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Dezavantajlarında ise uzun süreli ışık maruziyeti piren moleküllerinin foto-stabilitesini etkileyebilir, bu da uzun süreli ölçümlerde bir dezavantaj oluşturabilir.

Kimyasal stabilite; piren, belirli kimyasal ortamlarda stabil olmayabilir ve bu da bazı uygulamalarda sınırlamalar yaratabilir.

Toksisite; piren ve türevlerinin bazı biyolojik sistemlerde toksik etkiler gösterebileceği göz önünde bulundurulmalıdır (Dhiman vd., 2021).

Piren molekülü, kimyasal sensör olarak çeşitli uygulamalarda kullanılabilen güçlü ve çok yönlü bir araçtır. Özellikle çevresel izleme, biyomedikal uygulamalar ve kimyasal analiz alanlarında önemli avantajlar sunar. Ancak, kullanımında dikkate alınması gereken bazı sınırlamalar ve dezavantajlar da bulunmaktadır. Gelişen teknoloji ve bilimsel araştırmalarla birlikte, piren bazlı sensörlerin performansı ve uygulama alanları sürekli olarak genişlemektedir (Pelin Kinik vd., 2021).

2.8 Bazı Polimerizasyon Yöntemleri ve Klik Tepkimesi

2.8.1 Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon (veya step-growth polimerizasyon), polimerlerin küçük moleküllerin (monomerlerin) birbirleriyle kademeli olarak reaksiyona girerek oluşturulduğu bir polimerizasyon yöntemidir. Bu süreçte, monomerlerin bir araya gelmesiyle oligomerler ve sonunda büyük polimer zincirleri oluşur. Basamaklı polimerizasyonun bazı temel özellikleri bakılacak olursa aşamalı Büyüme: Monomerler, oligomerler ve daha büyük moleküller arasında gerçekleşen bir dizi kimyasal reaksiyon ile polimer oluşur. Her adımda zincir uzunluğu artar. Fonksiyonel gruplar reaksiyonun gerçekleşmesi için monomerlerin en az iki reaktif fonksiyonel grup içermesi gerekir. Örneğin, bir monomerdeki bir karboksil grubu, diğer monomerdeki bir amino grubu ile reaksiyona girerek poliamid oluşturabilir. Reaksiyon sırasında su, metanol veya diğer düşük molekül ağırlıklı maddeler yan ürün olarak ortaya çıkabilir. Herhangi iki molekül (monomer veya oligomer) birleşebilir, bu nedenle zincir uzaması hızlı gerçekleşir (Saçak, 2012).

Sürecin İlerlemesi

1.Başlatma: Monomerler, oligomerler oluşturacak şekilde reaksiyona girer.

2. Büyüme: Oligomerler, daha büyük zincirler oluşturmak için reaksiyona devam eder.

3. Sonlanma: Reaktif grupların tükenmesiyle veya istenilen moleküler ağırlığa ulaşılmasıyla polimerizasyon sonlanır.

Serbest Radikal Polimerizasyon basamakları ve kinetiği;

BAŞLAMA $I \rightarrow 2\,R.$ – $d[I]/dt = kd[I]$

ZİNCİR UZAMASI $M.\,n + M \rightarrow M.\,n+1$ – $d[M]/dt = kP[M.\,]\,[M]$

SONLANMA $M.\,n + M.\,m \rightarrow$ ölü polimer – $d[M.\,]/dt = 2kt[M.\,]$

Basamaklı polimerizasyon çeşitli polimerlerin üretiminde esneklik sağlar. Ayrıca yüksek molekül ağırlıklı polimerler üretilebilir. Bu yöntem ile özelleştirilebilir özelliklere sahip polimerler üretmek mümkündür. Reaksiyon sırasında oluşan yan ürünlerin ayrılması gerekebilir. Bu da kullanılan monomerlerin türüne ve reaktif grupların etkinliğine bağlıdır. Basamaklı polimerizasyon, mühendislik plastikleri, tekstil elyafları ve çeşitli kompozit malzemeler gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılan önemli bir polimerizasyon yöntemidir (Saçak, 2012).

2.8.2 Katılma Polimerizasyon

Katılma polimerizasyonu (veya zincir büyüme polimerizasyonu), monomerlerin çift bağ veya halka açılma gibi reaktif bölgeleri üzerinden birbirine katılmasıyla polimerlerin oluştuğu bir polimerizasyon yöntemidir. Bu süreçte, her bir monomer, büyüyen polimer zincirinin aktif ucuna eklenir. Katılma polimerizasyonunun polimer zinciri, monomerlerin ardışık olarak zincirin aktif ucuna eklenmesiyle büyür. Polimerizasyonun başlaması için bir başlatıcı (inisiyatör) gereklidir. Başlatıcı, serbest radikal, katyon veya anyon gibi aktif merkezler oluşturur. Başlatma, zincir büyüme ve sonlanma olmak üzere üç ana aşamadan oluşur (Odian, 2011).

Sürecin İlerlemesi

1. Başlatma (Initiation): Bir başlatıcı molekül, monomerdeki çift bağı veya reaktif bölgeyi açarak aktif bir merkez oluşturur.
2. Zincir Büyüme (Propagation): Aktif merkez, monomerlerin birbirine eklenmesiyle büyür. Her eklenen monomer, zincirin aktif ucunu korur ve yeni monomerlerin eklenmesini sağlar.
3. Sonlanma (Termination): Zincirin aktif ucu, başka bir aktif merkezle veya bir inhibitörle reaksiyona girerek zincir büyümesini durdurur.

Polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC) ve poliakrilonitril (PAN) katılma polimerizasyonu ile üretilir (Odian, 2011). Genellikle peroksitler veya azo bileşikleri gibi bileşikler kullanılır. Serbest radikal polimerizasyonu, birçok vinil ve dien bileşiklerin polimerizasyonunda yaygındır. Katyonik ve anyonik başlatıcılar, belirli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılır. Örneğin, izobütilen gibi katyonik polimerizasyon ve bütadien gibi anyonik polimerizasyon örnekleridir. Ziegler-Natta katalizörleri gibi kompleks metal bileşikleri özellikle poliolefinlerin (örneğin, polietilen ve polipropilen) üretiminde kullanılır. Yüksek moleküler ağırlıklı polimerler kısa sürede üretilebilir. Reaksiyon genellikle hızlı ve verimlidir (Cunningham & Hutchinson, 2002). Çeşitli monomerlerle uyumludur, bu da geniş bir polimer yelpazesi elde etmeyi sağlar. Bunların yanı sıra Başlatıcı ve inhibitör kontrolü gereklidir ve yan ürün oluşumu olabilir. Reaksiyon koşulları dikkatle kontrol edilmezse, istenmeyen çapraz bağlanma veya dallanma meydana gelebilir. Katılma polimerizasyonu, plastikler, elyaflar, kauçuklar ve çeşitli ticari polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan temel bir polimerizasyon yöntemidir.

2.8.3 ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) Yöntemi

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), kontrollü/living radikal polimerizasyon yöntemlerinden biridir ve 1995 yılında Krzysztof Matyjaszewski ve Jin-Shan Wang tarafından geliştirilmiştir. ATRP, polimer biliminde devrim yaratan bir teknik olarak kabul edilir ve birçok endüstriyel ve akademik uygulama alanı bulmuştur (Matyjaszewski & Xia, 2001). ATRP, bir geçiş metali katalizör kompleksi kullanarak serbest radikal polimerizasyonunu kontrol eder. Bu yöntemin temel ilkesi, aktif radikal türlerin sürekli olarak aktive ve deaktive edilmesiyle polimer zincirlerinin büyümesini kontrol etmektir. Bu sayede, polimer zincirleri kontrollü bir şekilde uzatılarak dar bir moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilir (Matyjaszewski & Xia, 2002). ATRP'nin temel bileşenlerinde genellikle stiren, metakrilat ve akrilat türevleri gibi vinil monomerler kullanılır. Başlatıcı olarak halojen içeren bileşikler (örneğin, alkil halojenürler) polimerizasyonun başlatılmasında kullanılır. Katalizör sistemleri genellikle bakır (Cu) kompleksleri, özellikle CuBr veya CuCl, ve uygun bir ligand içerir. Ligandlar katalizörün aktivitesini ve çözünürlüğünü kontrol eden organik bileşiklerdir. Tipik olarak, bipy (2,2'-bipiridin) veya dNbpy (4,4'-dinonil-2,2'-bipiridin) gibi bileşikler kullanılır (Matyjaszewski & Xia, 2001).

ATRP Mekanizması

ATRP mekanizması, radikal polimerizasyonun tipik bir serbest radikal mekanizmasına benzer, ancak radikallerin kontrolü ve aktivasyonu açısından farklılık gösterir. Mekanizma şu adımları içerir:

- Başlatma: Halojen içeren başlatıcı, geçiş metali katalizörü tarafından aktif bir radikale dönüştürülür.
- Polimerizasyon: Aktif radikal, monomerlerle reaksiyona girerek polimer zincirini büyütür.
- Deaktivasyon: Polimer zinciri üzerindeki radikal, geçiş metali katalizörü tarafından deaktive edilerek halojen uçlu bir polimer oluşturur.
- Denklik: Aktif ve in aktif türler arasında sürekli bir denklik sağlanarak polimerizasyon hızı kontrol edilir ve zincir transfer reaksiyonları minimize edilir.

ATRP'nin başlıca avantajları arasında yüksek kontrol kabiliyeti, geniş monomer yelpazesi, polimer mimarisinin (blok, yıldız, fırça vb.) tasarlanabilmesi ve düşük polidispersite indeksine (PDI) sahip polimerler üretilebilmesi sayılabilir. Bu avantajlar, ATRP'yi çeşitli alanlarda çekici kılmaktadır: Kontrollü ilaç salınım sistemleri, biyouyumlu kaplamalar ve tıbbi cihazlar, akıllı malzemeler, termoplastikler ve kompozitler, nanoparçacık yüzey modifikasyonları, nanokompozitler ve

mikroküreler. Sonuç olarak, ATRP yöntemi, kontrollü polimerizasyon teknikleri arasında önemli bir yer tutar ve ileri malzeme geliştirme, biyomedikal mühendislik ve nanoteknoloji gibi alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptir (Matyjaszewski & Xia, 2002).

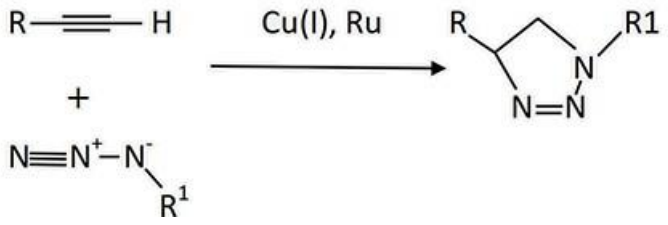
2.8.4 Nitroksi Ortamında Polimerleşme

Nitroksi ortamında polimerleşme (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP), kontrollü/yaşayan radikal polimerleşme (CRP/LRP) yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, polimer zincirlerinin büyümesini ve kontrol edilmesini sağlar ve bu sayede dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde edilebilir (Hawker, 2002). NMP'de polimerizasyon sürecinin başlatılması (inisiyasyon) genellikle bir radikal başlatıcı (örneğin benzoil peroksit) ve bir nitroksi radikali (örneğin TEMPO) kombinasyonu kullanılarak gerçekleştirilir. Radikal başlatıcı, polimerleşmeyi başlatan serbest radikalleri oluşturur. Denetleyici etki ile nitroksi radikaller, polimer zincirlerinin uçlarına bağlanarak, radikal merkezleri pasifleştirir ve zincir transferini engeller. Bu denetleyici etki, polimer zincirlerinin kontrollü bir şekilde büyümesini sağlar. Nitroksi radikalleri, polimer zincirlerinin uçlarındaki radikallerle hızlı ve tersinir bir şekilde reaksiyona girer. Bu özellik, polimer zincirlerinin kontrollü büyümesini sağlar ve zincir transferini en aza indirir (Hawker, 1997). NMP genellikle yüksek sıcaklıklarda (örneğin 120-140°C) gerçekleştirilir. Reaksiyon sıcaklığı ve koşulları, kullanılan monomer ve nitroksi radikaline bağlı olarak değişebilir (Georges 1993).

2.8.5 Klik Tepkimesi

Klik kimyası (click chemistry), hızlı, verimli ve seçici reaksiyonlar kullanarak molekülleri birbirine bağlama yöntemlerini ifade eden bir kimya dalıdır. Bu tür reaksiyonlar, yüksek verim, basit reaksiyon koşulları, kolay ürün ayrımı ve genellikle yan ürün olmaması gibi özellikleri ile tanımlanır. 2001 yılında Nobel ödüllü kimyager K. Barry Sharpless tarafından tanımlanmıştır (Kolb vd., 2001). Pek çok kimyasal yöntem, başlangıç materyallerinin sınırlılığı, karmaşık deney yapıları veya özgünlük eksikliği gibi nedenlerden dolayı sınırlı kalmaktadır. Polimer biliminin amacı, polimer reaksiyonları sırasında en temiz, en basit ve en verimli yöntemi kullanarak istenen sentezi ve fonksiyonelliği elde etmek olmalıdır. Bu gereksinimlerin tümü, polimerlerin modifikasyonunu ve farklı polimerlerin reaksiyonlarını kolaylaştıran mimari makromoleküllerin oluşturulmasına imkân veren klik kimyası ile karşılanabilmektedir.

Şekil 2.2'de bir örnek klik reaksiyonu mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Cu(I) katalizli azid-alkin halka eklenmesi (CuAAC), Diels-Alder halkası eklenmesi ve tiyol-en klik reaksiyonları, makromoleküler mühendislik için geniş olanaklar sunar. Örneğin, teleklik polimerlerin reaksiyonları ile fonksiyonel blok kopolimerlerin ve karmaşık yapılı makromoleküllerin sentezi gerçekleştirilebilir (Lutz & Börner, 2008).



Şekil 2.2. Cu(I) katalizli 1,3 dipolar halka katılma tepkimesi (CuAAC)

Klik reaksiyonu, nispeten küçük molekülleri makromoleküllere dönüştürmenin son derece özel ve kontrollü bir yöntemidir. Bu reaksiyon, doğada amino asit birimlerinden proteinlerin oluşumunda yaygın olarak görülür. Koschella ve arkadaşları, uygun kimyasal modifikasyon yöntemlerini kullanarak azid ve alkin fonksiyonel gruplar içeren selülozik yapılar elde etmeyi başardılar. Alkin ve azid grupları arasında bakır katalizörlü 1,3-dipolar halkalı eklenme reaksiyonu gerçekleştirilerek selülozik hidrojel de oluşturulabilir (Koschella vd., 2011).

2.9 Klik Kimyası Yöntemleri

Klik kimyası yöntemleri, özellikle Cu(I)-katalizli 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonları (CuAAC), yüksek verimlilik, spesifite ve geniş uygulama alanı sunan bir kimyasal yöntemdir. Bu reaksiyonlar, biyomoleküllerin ve polimerlerin modifikasyonu dahil olmak üzere çok çeşitli kimyasal süreçlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Klik kimyası, polimer biliminde, özellikle polimerlerin kimyasal gruplarının modifikasyonu için güçlü bir araç haline gelmiştir (Binder & Sachsenhofer, 2007). Klik kimyası, yüksek verimlilik, seçicilik ve ortogonal reaktivite gibi avantajlara sahiptir. Bu özellikler, klik kimyasını polimerlerin modifikasyonunda ideal bir yöntem haline getirir. CuAAC reaksiyonu, azid ve alkin gruplarının Cu(I) katalizörü varlığında 1,2,3-triazol halkası oluşturacak şekilde reaksiyona girdiği bir klik kimyası örneğidir. Bu reaksiyon, hızlı, yüksek verimli ve yan ürün üretmeyen bir süreci garanti eder (Barner-Kowollik vd., 2011). Klik kimyasının polimerlerin

modifikasyonunda kullanımı, çeşitli fonksiyonel grupların polimer omurgasına eklenmesini sağlar. Bu modifikasyonlar, polimerlerin özelliklerini ve uygulama alanlarını genişletir. Klik kimyasının polimer modifikasyonundaki başlıca uygulamaları şunlardır: Fonksiyonel grupların eklenmesi klik kimyası, polimerlerin yan zincirlerine veya uç gruplarına fonksiyonel grupların eklenmesi için kullanılır. Bu fonksiyonel gruplar, biyolojik etkileşimler, sensör uygulamaları veya katalitik süreçler için özelleştirilebilir. Örneğin, PEG (polietilen glikol) zincirlerinin uçlarına biyotin veya fluorofor gruplarının eklenmesi, biyomoleküler tanıma ve görüntüleme uygulamaları için yaygın bir yöntemdir (Barner-Kowollik vd., 2011). Klik kimyası, polimer zincirlerinin çapraz bağlanması ve ağ yapılarının oluşturulmasında etkilidir. Bu süreç, hidrojel ve diğer ağ yapılarının sentezinde kullanılır. Örneğin, CuAAC reaksiyonları kullanılarak oluşturulan hidrojel yapıları, kontrollü ilaç salınımı ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılır (Singh vd., 2023). Klik kimyası, farklı polimer bloklarının birleştirilmesiyle blok kopolimerlerin sentezini mümkün kılar. Bu yöntem, amfifilik blok kopolimerlerin ve misellerin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılır. Bu tür polimerler, ilaç taşıma sistemleri ve nanoteknoloji uygulamaları için önemlidir. Klik kimyası kullanılarak modifiye edilen polimerlerin başlıca uygulama alanları ise biyomedikal, malzeme bilimi ve nanoteknoloji uygulamalarıdır (Moini vd., 2019). Klik kimyası, polimerlerin kimyasal gruplarının modifikasyonunda güçlü ve esnek bir araç sunar. Bu yöntem, polimerlerin fonksiyonel özelliklerini ve uygulama alanlarını genişletmekte kritik bir rol oynar. Yüksek verimlilik, seçicilik ve ortogonal reaktivite gibi özellikleri, klik kimyasını polimer bilimi ve mühendisliği için vazgeçilmez bir teknik haline getirir (Lutz, 2008).

3 MATERYAL ve YÖNTEM

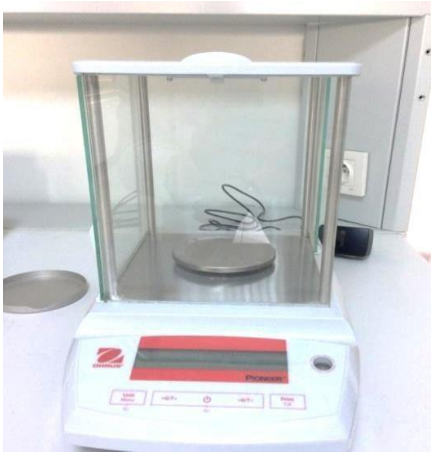
3.1 Kullanılan Malzemeler

Çizelge 3.1 Kullanılan Malzemeler

Kimyasalın Adı	Üretici	Saflık Derecesi
Thi-TEMPO (Nitroksi-fonksiyonel tiyofen)	Sigma-Aldrich	%99
BPO (Benzoil Peroksit):	Sigma-Aldrich	≥%99
VBC (Vinil Benzil Klorür)	Sigma-Aldrich	%98
Stiren (St)	Sigma-Aldrich	≥%99
DCM (Diklorometan)	Sigma-Aldrich	%97
Soğuk Metanol	Alfa Aesar	%98
DMF (Dimetilformamid)	Sigma-Aldrich	≥%99,5
Sodyum Azid	Sigma-Aldrich	≥%99
1-Etinilpiren	Sigma-Aldrich	≥%97
PMDETA (Pentametildietilentriaamin)	Sigma-Aldrich	%98
CuBr (Bakır(I) Bromür)	Sigma-Aldrich	%99
Dinitrofenol (DNP)	Sigma-Aldrich	%99,8
Dinitrotoluen (2,6-DNT ve 2,4-DNT)	Alfa Aesar	%99,8
Dinitrobenzen (DNB)	Sigma Aldrich	%99,9

3.2 Kullanılan Araç/Gereçler ve Cihazlar

Şekil 3.1. Döner buharlaştırıcı

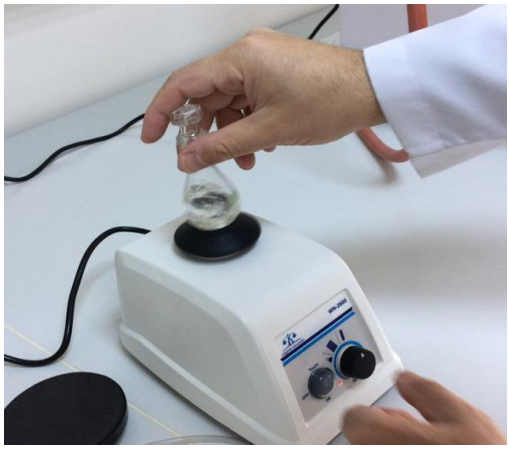


Şekil 3.2. Hassas terazi

Şekil 3.3. Vakumlu fırın

Şekil 3.4. Laboratuvar sarf malzemeleri

Şekil 3.5. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı



Şekil 3.6. Vorteks cihazı

Şekil 3.7. Polimer filtrasyon sistemi

3.3 Klorür Yan Gruplarına Sahip Stirenik Kopolimerin Sentezi,

Nitroksi-fonksiyonel tiyofen bileşiği (Thi-TEMPO, 0,220 g, 0,744 mmol), BPO (0,240 g, 0,744 mmol), VBC (1,892 g, 12,394 mmol) ve St (6,454 g, 61,968 mmol) bu sırayla manyetik bir karıştırma çubuğu ile donatılmış polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon ile yıkanarak havası alındı ve daha sonra sıkıca kapatılmış polimerizasyon tüpü, 125 °C'de termostatlanmış bir yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon, 18 saat sonra durdurulduktan sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Ham ürün 20 mL DCM içinde çözüldü ve soğuk metanol içine çökeltilerek saflaştırıldı. Klorür fonksiyonel stiren polimeri (P1), sinterlenmiş bir cam filtreden (G4) süzülerek toplandı ve ortam sıcaklığında düşük basınç altında kurutuldu. Verim gravimetrik olarak belirlendi.

3.4 Azidür Yan Gruplarına Sahip Stirenik Kopolimerin Sentezi

Oda sıcaklığında argon atmosferi altında susuz DMF (30 mL) içinde P1 (5,100 g, 0,384 mmol) çözeltisine sodyum azid (2,750 g, 42,308 mmol) ilave edildi ve karışım iki gün boyunca 50 °C'de karıştırılmaya bırakıldı. Çözücü, vakum altında döner buharlaştırma ile uzaklaştırıldı; ham ürün, DCM (200 mL) ile bir ayırma hunisine aktarıldı ve su (2 × 50 mL) ile yıkandı. Toplanan organik fazlar daha sonra $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu, çözelti yaklaşık 5 mL'ye konsantre edildi ve ürün soğuk metanol içine çökeltilerek saflaştırıldı. Azid fonksiyonel stiren polimeri (P2), sinterlenmiş bir cam filtreden (G4) süzülerek toplandı ve ortam sıcaklığında düşük basınç altında kurutuldu.

3.5 Piren Yan Gruplarına Sahip Stirenik Kopolimerin Sentezi

Azid fonksiyonel polimer (P2, 0,5 g) ve 1-etinilpiren (0,680 g, 3,006 mmol), inert argon atmosferi altında oda sıcaklığında havası alınmış DMF (5 mL) içinde çözüldü. Daha sonra çözeltiye sırasıyla PMDETA (1,270 g, 7,332 mmol) ve CuBr (1,052 g, 7,332 mmol) ilave edildi; reaksiyon karışımı argon ile 5 dakika boyunca temizlenerek havası alındı ve oda sıcaklığında 48 saat karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon karışımı bir ayırma hunisine aktarıldıktan sonra, 200 mL DCM eklenerek seyreltildi; tuzlu su (100 mL) ve su (100 mL) ile yıkandı. Toplanan organik fraksiyonlar susuz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu, çözücü yaklaşık 10 mL'lik bir konsantre verecek şekilde döner buharlaştırma ile uzaklaştırıldı ve

ham ürün soğuk metanol içine çökeltilerek saflaştırıldı. Sarı renkli piren fonksiyonel stiren polimeri (P3), sinterlenmiş bir cam filtreden (G4) süzülerek geri kazanıldı ve ortam sıcaklığında düşük basınç altında kurutuldu.
Dı damaya

3.6 Floresans Spektroskopi Ölçümleri için Polimer Çözeltisinin Hazırlanması

Bu bölümde, UV-vis ve floresans spektroskopisi deneylerinde kullanılacak çözeltilerin hazırlanmasına yönelik işlemler verildi. Bu amaçla öncelikle, ^{1}H NMR spektroskopisi verileri kullanılarak kopolimerlerin (P1-P3) kompozisyonları belirlendi ve P3 kopolimerinin zincirlerinde 1 mol piren içeren tekrar eden yapının ortalama kütlesi 593,77 g/mol olarak hesaplandı.
0,0022 g floresans-aktif P3 polimeri (3,705 × 10^{-6} mol piren içerir) 10 ml DMF içinde çözülerek stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltideki piren gruplarının konsantrasyonu ise 3,705 × 10^{-4} M (mol/L) olarak hesaplandı. Stok çözeltinin derişimi 1/1000 oranında seyreltilerek 3,705 × 10^{-7} M seviyesine düşürüldü. Seyreltilmiş çözeltiden 3ml alınarak 1 cm ışık yoluna sahip kuvartz floresans hücresine aktarıldı ve ölçümler yapıldı. Floresans hücresindeki 3 mL P3 çözeltisinde bulunan piren gruplarının mol sayısı 1,112 × 10^{-9} olarak hesaplandı.

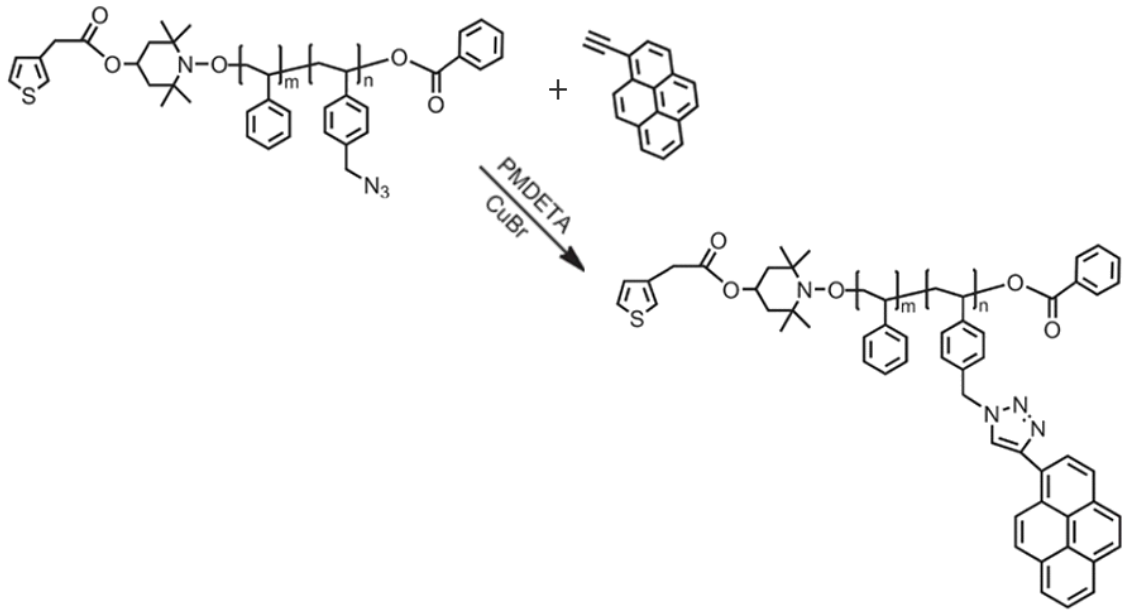
3.6.1 Piren Temelli Floresans-Aktif Kimyasal Probun (P3) Nitroaromatik Bileşiklere Verdiği Tepkilerin İncelenmesi

Önce 3 mL 3,705 × 10^{-7} M floresan aktif polimer (P3) çözeltisi kuvartz floresans hücresine alındı ve λ_{exc}=350 nm dalga boyunda ışık ile uyarılarak 380-650 nm aralığında floresans emisyon sinyalleri kaydedildi. Sonra, 1,3,5-trinitrobenzene (TNB), 2,4,6-trinitrofenol (TNP), 2,4-dinitrofenol (DNP), 2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT), 2,4-dinitrotoluen (2,4-DNT) ve 1,3-dinitrobenzen (1,3-DNB) bileşiklerinin 5,56 × 10^{-4} M konsantrasyonda 1'er mL çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler her 20 µL kısımlarında 10 ekivalent (eq) yani 11,12 × 10^{-9} mol nitroaromatik bileşik (NAB) içermektedir. Kuvartz floresans küvetindeki P3 çözeltisinin üzerine her adımda 20 µL NAB çözeltileri eklenerek elde edilen yeni karışımların aynı şartlarda floresans emisyon sinyalleri kaydedildi.

Böylece, **P3** kopolimerinin ilave edilen NAB'lere verdiği cevaplar **P3** kopolimerinin floresans emisyon sinyallerindeki değişimlerin takip edilmesi ile incelendi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

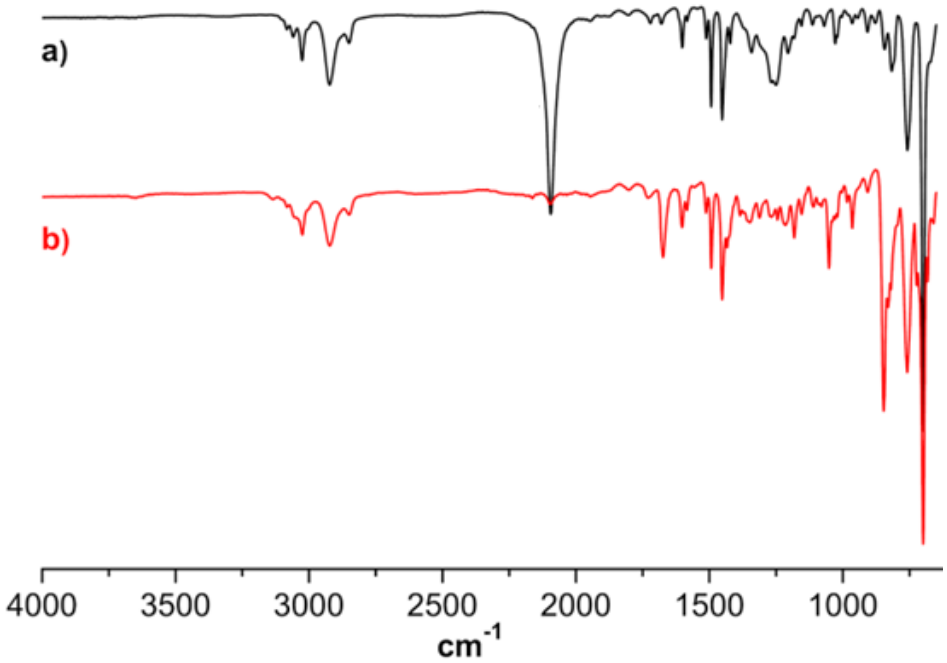
Piren yan gruplarına sahip stirenik kopolimer **(P3)**, üç aşamalı bir sentez prosedürü ile elde edildi (Şekil 4.1). Birinci basamakta, TEMPO fonksiyonel yapısına sahip tiyofen bileşiği ve benzoil peroksit radikalik başlatıcısı varlığında, stiren ve vinil benzil klorür monomerlerinin nitroksi ortamlı polimerleşme (NMP) reaksiyonu sonucunda, klorür yan gruplarına sahip stirenik kopolimer **(P1)** sentezlendi. İkinci basamakta, **P1** polimeri, DMF çözücüsünde sodyum azid ile etkileştirilerek azid yan gruplarına sahip stirenik kopolimer **(P2)** sentezlendi. Son basamakta, DMF çözücüsü içinde **P2** polimerinin azid yan grupları ile 1-etinilpiren bileşiğinin alkin grupları arasında gerçekleşen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu (CuAAC) sonucunda, piren yan gruplarına sahip kopolimer elde edildi.



Şekil 4.1. Piren yan gruplarına sahip stirenik kopolimerin (**P3**) sentezi

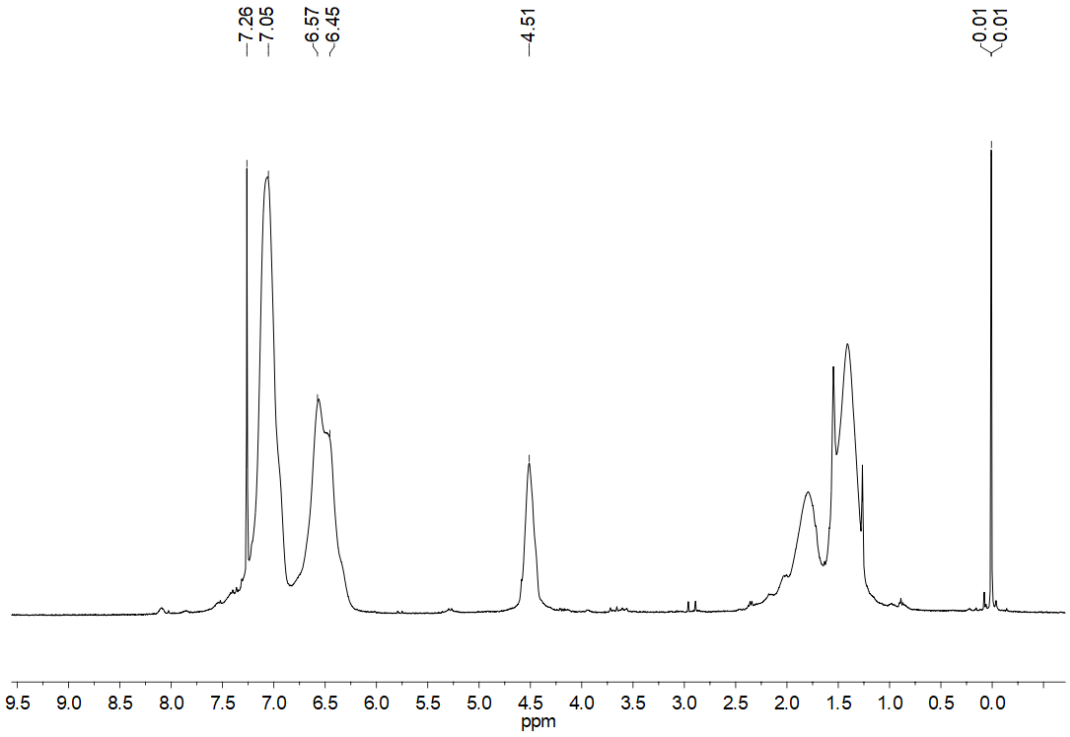
Elde edilen kopolimerlerin kimyasal yapıları, FTIR ve ^{1}H NMR spektrumlarından elde edilen veriler ile aydınlatıldı. **P2** ve **P3** kopolimerlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.2'de görülmektedir. **P2** polimerine ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.2.a) 3024-3100 cm^{-1} aralığında görülen sinyaller, tiyofen ve fenil halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2920-2847 cm^{-1} aralığında gözlemlenen sinyaller,

simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2100 cm^{-1}'de görülen keskin sinyal ise polimerin kimyasal yapısında azidür (N_3) yan gruplarının varlığına işaret etmektedir. **P3** polimerine ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.2.b), azidür gruplarına ait gerilme sinyalinin kaybolması, piren gruplarının polimerin kimyasal yapısına başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



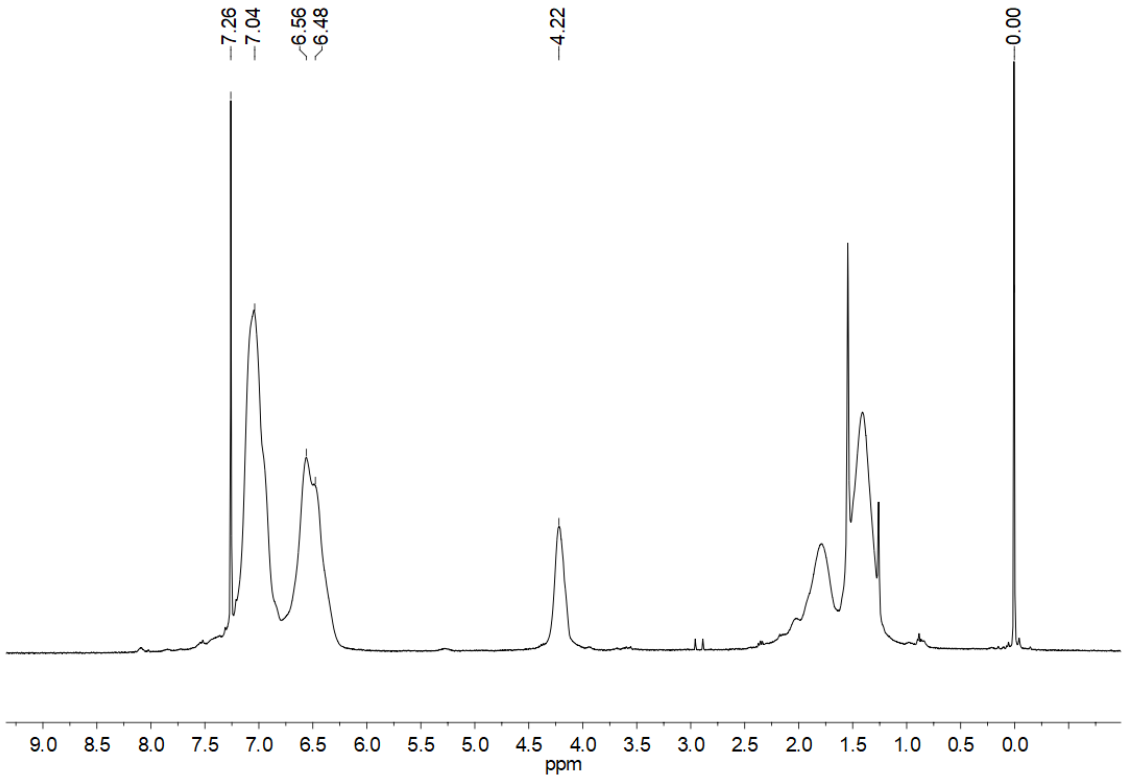
Şekil 4.2. a) Azidür (P2) ve **b)** Piren (P3) yan gruplarına sahip polimerlerin FTIR spektrumları.

P1 kopolimerine ait oda sıcaklığında ve döteryumlanmış kloroform çözücüsünde alınan ^{1}H NMR spektrumu Şekil 4.3'te görülmektedir. Spektrumda δ=7,26 ppm'de görülen keskin sinyal çözücüde döteryumlanmadan kalan eser miktarda kloroform protonlarına aittir. **P1** kopolimerinin aromatik CH protonlarına ait sinyaller δ=6,45-7,06 ppm aralığında görülmektedir. Kopolimer yapısında bulunan vinilbenzil klorür monomer kalıntılarındaki fenil grubuna komşu metilen (CH_2) protonları δ=4,51 ppm'de rezonansa gelmiştir. Kopolimerin ana zincirinde bulunan metilen (CH_2) ve metin (CH) protonlarına ait sinyaller ise δ=1,25-2,00 ppm aralığında görülmektedir.



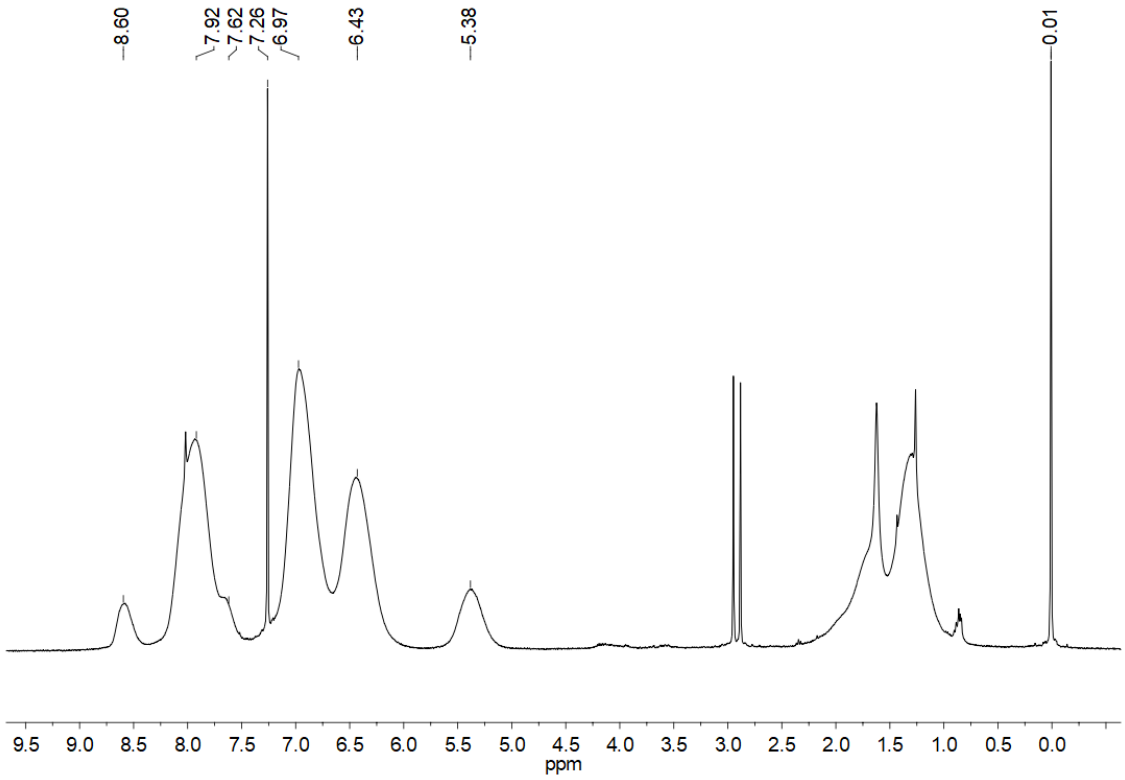
Şekil 4.3. P1 kopolimerine ait ^{1}H NMR spektrumu.

P2 kopolimerine ait oda sıcaklığında ve döteryumlanmış kloroform çözücüsünde alınan ^{1}H NMR spektrumu Şekil 4.4'te görülmektedir. Spektrumda δ=7,26 ppm'de görülen keskin sinyal çözücüde döteryumlanmadan kalan eser miktarda kloroform protonlarına aittir. **P2** kopolimerinin aromatik CH protonlarına ait sinyaller δ=6,48-7,04 ppm aralığında görülmektedir. **P1** kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumunda (Şekil 4.3) δ=4,51 ppm'de görülen fenil grubuna komşu metilen (CH_2) protonlarına ait sinyal **P2** kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumunda δ=4,22 ppm'e kaymıştır. Bu sonuç, polimerin klorür yan gruplarının başarılı bir şekilde azidür gruplarına dönüştürüldüğünü göstermektedir. Kopolimerin ana zincirinde bulunan metilen (CH_2) ve metin (CH) protonlarına ait sinyaller ise δ=1,25-2,00 ppm aralığında görülmektedir.



Şekil 4.4. P2 kopolimerine ait ^{1}H NMR spektrumu

P3 kopolimerine ait oda sıcaklığında ve döteryumlanmış kloroform çözücüsünde alınan ^{1}H NMR spektrumu Şekil 4.5'te görülmektedir. Spektrumda δ=7,26 ppm'de görülen keskin sinyal çözücüde döteryumlanmadan kalan eser miktarda kloroform protonlarına aittir. **P3** kopolimerinin aromatik CH protonlarına ait sinyaller δ=6,43-6,97 ppm aralığında görülmektedir. **P2** kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumunda (Şekil 4.4) δ=4,22 ppm'de görülen fenil grubuna komşu metilen (CH_2) protonlarına ait sinyal **P3** kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumunda δ=5,38 ppm'e kaymıştır. Bu sonuç, polimerin azidür yan grupları ile 1-etinilpirenin asetilen grupları arasındaki CuAAC klik reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Bunlara ek olarak, **P3**'ün ^{1}H NMR spektrumunda δ = 7,62-7,92 ppm ve δ = 8,60 ppm'de görülen yeni sinyaller, sırasıyla piren yan grubundaki aromatik C-H protonlarına ve triazol metin protonuna aittir. Kopolimerin ana zincirinde bulunan metilen (CH_2) ve metin (CH) protonlarına ait sinyaller ise δ=1,25-2,00 ppm aralığında görülmektedir.



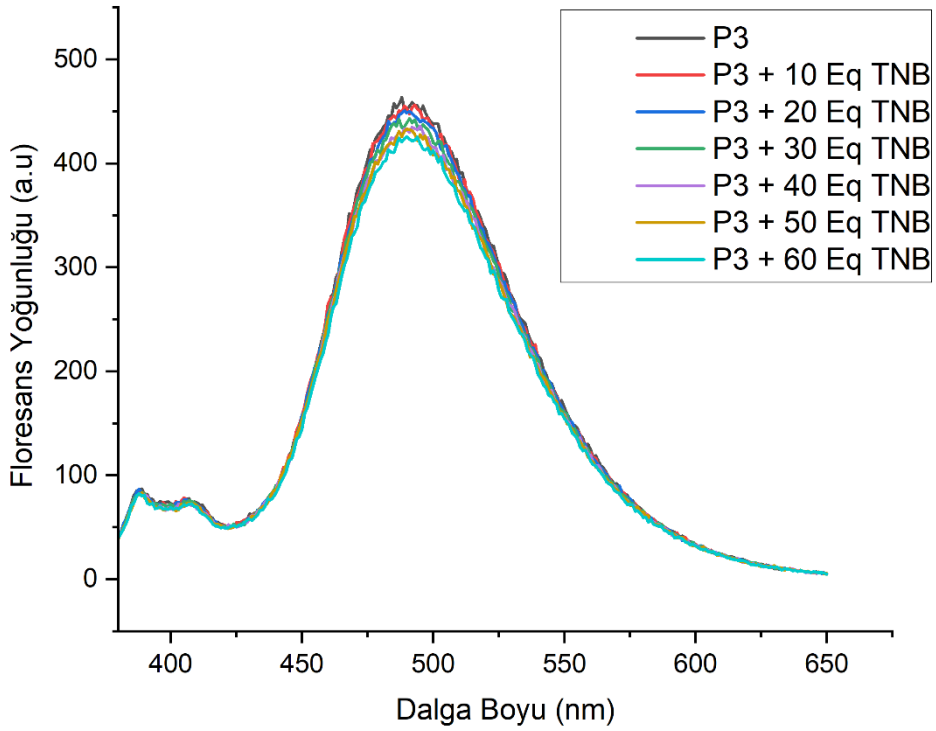
Şekil 4.5. P3 kopolimerine ait ^{1}H NMR spektrumu

Piren yan gruplarına sahip **P3** polimerinin, trinitrofenol bileşiğinin varlığına verdiği tepkiler 254 nm UV ışığı altında incelendi. Şekil 4.4'te, **P3** polimerinin floresans emisyonlarının trinitrofenol bileşiği varlığında kuvvetli bir şekilde baskılandığı görülmektedir.

Şekil 4.6. P3 kopolimerinin 254 nm UV ışığı altında TNP varlığına verdiği cevap.

4.1 Floresan Sensörü İncelemeleri

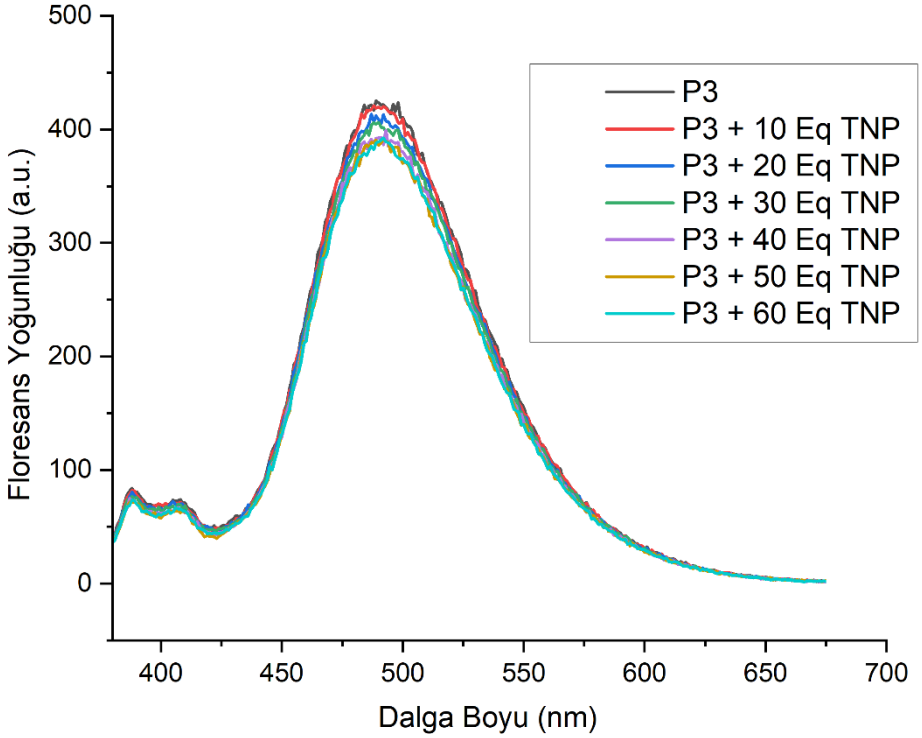
Floresans-aktif piren yan gruplarına sahip **P3** kopolimerinin λ_{exc}=350 nm dalga boyunda ışık ile uyarılması ile oluşan floresans emisyon sinyallerinin 1,3,5-trinitrobenzene (TNB), 2,4,6-trinitrofenol (TNP), 2,4-dinitrofenol (DNP), 2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT), 2,4-dinitrotoluen (2,4-DNT) ve 1,3-dinitrobenzen (1,3-DNB) bileşiklerinin varlığına verdiğine cevaplar incelendi. P3 kopolimerinin oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu incelendiğinde kopolimerin yan gruplarında bulunan piren gruplarının karakteristik piren monomer emisyonlarının yanı sıra 495 nm civarında oldukça baskın ekzimer emisyonları da verdiği görülmüştür. Floresans spektroskopisi oldukça hassas bir yöntem olup **P3** kopolimerinin oldukça seyreltik çözeltilerinin (3,705 × 10^{-7} M) floresans emisyon spektrumlarında ekzimer emisyon sinyalleri vermesi, polimer zincirlerindeki yoğun lokal piren konsantrasyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gorur vd., 2011).



Şekil 4.7. P3'ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki TNB'ye verdiği tepkiler

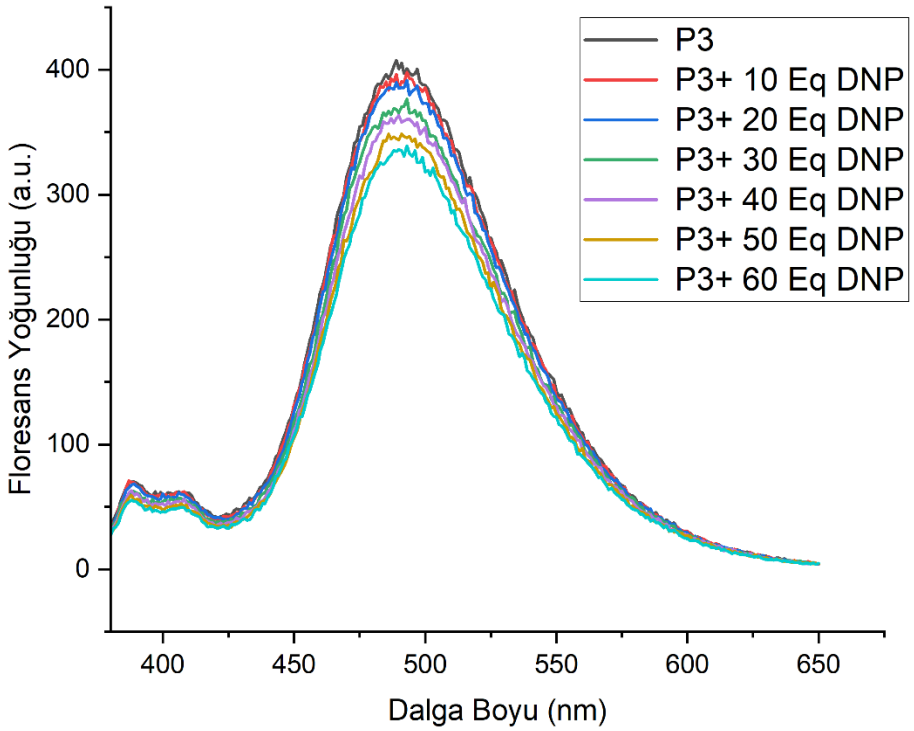
P3 kopolimerinin DMF çözücüsünde 3,705 × 10^{-7} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu ve farklı miktarlarda

TNB ilavesine verdiği cevaplar Şekil 4.7'de görülmektedir. **P3** kopolimerinin floresans emisyon spektrumunda ekzimer emisyon sinyalinin tepe noktası (pik) 463 a.u. olarak bulundu. Bu değerin, her 20 µL TNB çözeltisi (10 ekivalent TNB içerir) ilave edildikçe kademeli olarak 423 a.u. değerine kadar azaldığı görüldü. Bu sonuç, 60 ekivalent TNB varlığında **P3** kopolimerinin piren yan gruplarının ekzimer emisyonlarının %8,64 oranında baskılandığını göstermektedir.



Şekil 4.8. P3'ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki TNP'ye verdiği tepkiler

P3 kopolimerinin DMF çözücüsünde 3,705 × 10^{-7} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu ve farklı miktarlarda TNP ilavesine verdiği cevaplar Şekil 4.8'de görülmektedir. **P3** kopolimerinin floresans emisyon spektrumunda ekzimer emisyon sinyalinin tepe noktası (pik) 425 a.u. olarak bulundu. Bu değerin, her 20 µL TNP çözeltisi (10 ekivalent TNP içerir) ilave edildikçe kademeli olarak 389 a.u. değerine kadar azaldığı görüldü. Bu sonuç, 60 ekivalent TNP varlığında **P3** kopolimerinin piren yan gruplarının ekzimer emisyonlarının %8,47 oranında baskılandığını göstermektedir.

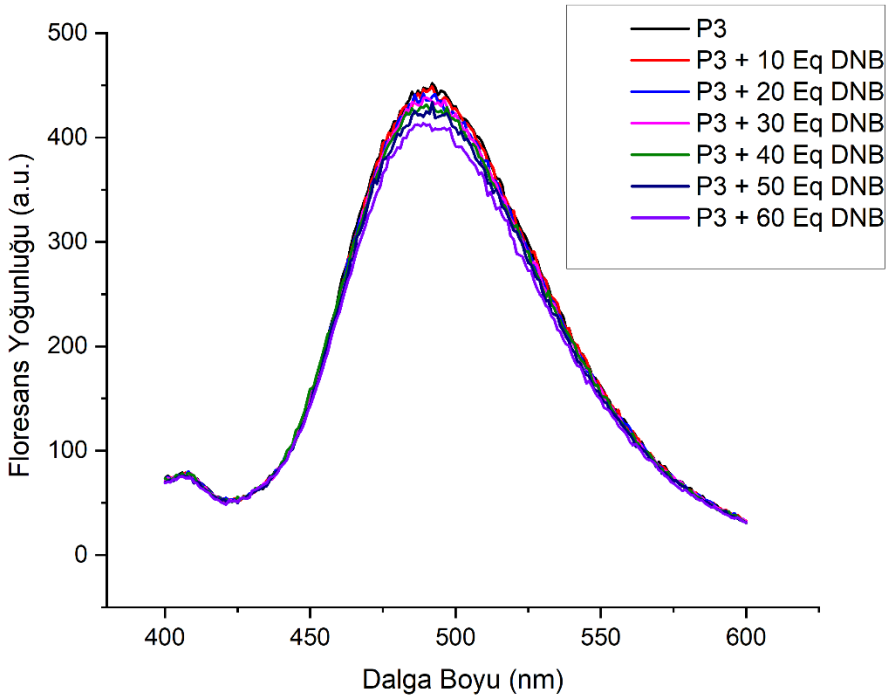


Şekil 4.9. P3'ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki DNP'ye verdiği tepkiler

P3 kopolimerinin DMF çözücüsünde 3,705 × 10^{-7} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu ve farklı miktarlarda DNP ilavesine verdiği cevaplar Şekil 4.9'da görülmektedir. **P3** kopolimerinin floresans emisyon spektrumunda ekzimer emisyon sinyalinin tepe noktası (pik) 408 a.u. olarak bulundu. Bu değerin, her 20 µL DNP çözeltisi (10 ekivalent DNP içerir) ilave edildikçe kademeli olarak 339 a.u. değerine kadar azaldığı görüldü. Bu sonuç, 60 ekivalent DNP varlığında **P3** kopolimerinin piren yan gruplarının ekzimer emisyonlarının %16,91 oranında baskılandığını göstermektedir.

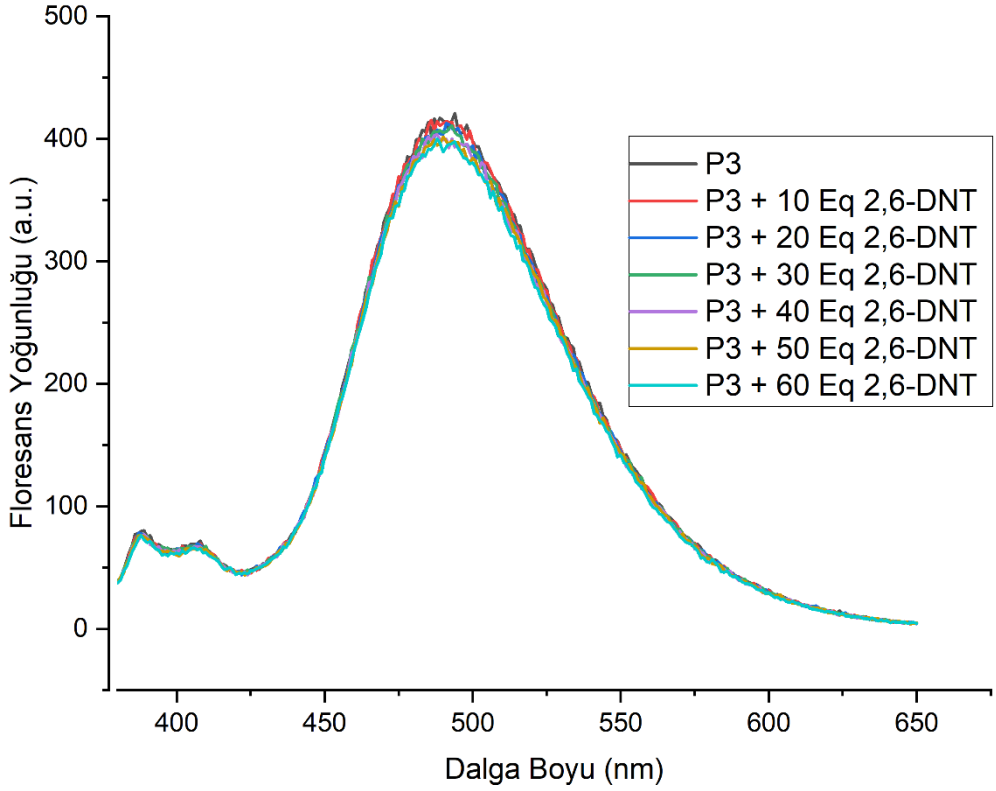
P3 kopolimerinin DMF çözücüsünde 3,705 × 10^{-7} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu ve farklı miktarlarda DNB ilavesine verdiği cevaplar Şekil 4.10'da görülmektedir. **P3** kopolimerinin floresans emisyon spektrumunda ekzimer emisyon sinyalinin tepe noktası (pik) 452 a.u. olarak bulundu. Bu değerin, her 20 µL DNB çözeltisi (10 ekivalent DNB içerir) ilave edildikçe kademeli olarak 414 a.u. değerine kadar azaldığı görüldü. Bu sonuç, 60 ekivalent DNB

varlığında **P3** kopolimerinin piren yan gruplarının ekzimer emisyonlarının %8,41 oranında baskılandığını göstermektedir.



Şekil 4.10. P3'ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki DNB'ye verdiği tepkiler

P3 kopolimerinin DMF çözücüsünde 3,705 × 10^{-7} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu ve farklı miktarlarda 2,6-DNT ilavesine verdiği cevaplar Şekil 4.11'de görülmektedir. **P3** kopolimerinin floresans emisyon spektrumunda ekzimer emisyon sinyalinin tepe noktası (pik) 417 a.u. olarak bulundu. Bu değerin, her 20 µL 2,6-DNT çözeltisi (10 ekivalent 2,6-DNT içerir) ilave edildikçe kademeli olarak 400 a.u. değerine kadar azaldığı görüldü. Bu sonuç, 60 ekivalent 2,6-DNT varlığında **P3** kopolimerinin piren yan gruplarının ekzimer emisyonlarının %4,08 oranında baskılandığını göstermektedir.

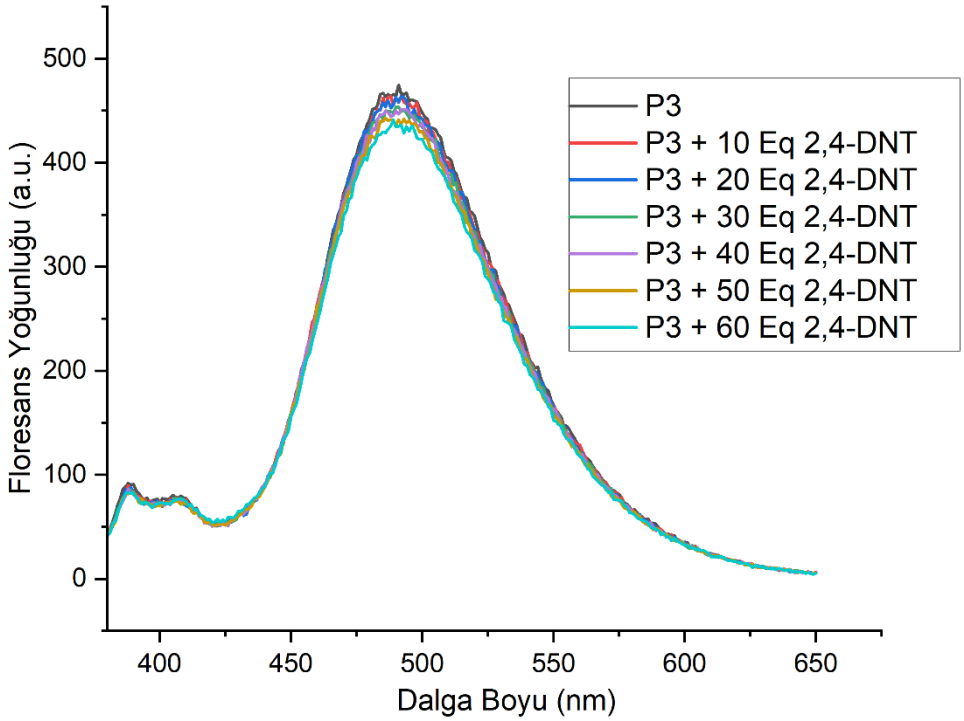


Şekil 4.11. P3'ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki 2,6-DNT'ye verdiği tepkiler

P3 kopolimerinin DMF çözücüsünde 3,705 × 10^{-7} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu ve farklı miktarlarda 2,4-DNT ilavesine verdiği cevaplar Şekil 4.12'de görülmektedir. **P3** kopolimerinin floresans emisyon spektrumunda ekzimer emisyon sinyalinin tepe noktası (pik) 474 a.u. olarak bulundu. Bu değerin, her 20 µL 2,4-DNT çözeltisi (10 ekivalent 2,4-DNT içerir) ilave edildikçe kademeli olarak 441 a.u. değerine kadar azaldığı görüldü. Bu sonuç, 60 ekivalent 2,4-DNT varlığında **P3** kopolimerinin piren yan gruplarının ekzimer emisyonlarının %6,96 oranında baskılandığını göstermektedir.

Bu tez çalışmasında incelenen NAB'lerin **P3** kopolimerinin piren yan gruplarının floresans emisyonlarını baskılanma etkinlikleri sıralaması DNT > TNB > TNP > DNB > 2,4-DNT > 2,6-DNT olarak bulundu. DNT'nin sönümleme etkinliği diğer NAB'ler ile karşılaştırıldığında kendisine en yakın olanın neredeyse iki katı seviyesinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, TNB, TNP ve DNB'nin sönümleme etkinliklerinin birbirine yakın oldukları tespit edildi. Bu sonuçlar, moleküller arası etkileşimlerin

doğasını ve floresan söndürme mekanizmalarını anlamak için değerli bilgiler sunmaktadır.



Şekil 4.12. P3'ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki 2,4-DNT'ye verdiği tepkiler

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, piren yan gruplarına sahip stirenik kopolimer (**P3**) üç basamaklı bir reaksiyon mekanizması ile sentezlendi. Elde edilen floresans-aktif kopolimer (**P3**) ve öncül polimerlerin kimyasal yapıları FT-IR ve ^{1}H NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. **P3**'ün farklı miktarlarda farklı NAB'lerin varlığına verdiği cevaplar floresans emisyon spektroskopisi kullanılarak belirlendi. Bu çalışmada kullanılan NAB'lerin **P3** kopolimerinin floresans emisyonlarını baskılanma etkinlikleri sıralaması DNT > TNB > TNP > DNB > 2,4-DNT > 2,6-DNT olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar, piren grupları içeren polimerlerin nitroaromatik bileşiklerin tespiti için yüksek duyarlılık ve seçicilik gösterdiğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

Anzenbacher Jr, P., & Mosca, L. M. (2019). Optical Probes and Sensors. Içinde *Supramolecular Chemistry in Water* (ss. 449-499). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9783527814923.ch12

Barner-Kowollik, C., Du Prez, F. E., Espeel, P., Hawker, C. J., Junkers, T., Schlaad, H., & Van Camp, W. (2011). "Clicking" Polymers or Just Efficient Linking: What Is the Difference? *Angewandte Chemie International Edition*, *50*(1), 60-62. https://doi.org/10.1002/anie.201003707

Binder, W. H., & Sachsenhofer, R. (2007). 'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromolecular Rapid Communications*, *28*(1), 15-54. https://doi.org/10.1002/marc.200600625

Cammann, K., Lemke, U., Rohen, A., Sander, J., Wilken, H., & Winter, B. (1991). Chemical Sensors and Biosensors—Principles and Applications. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *30*(5), 516-539. https://doi.org/10.1002/anie.199105161

Cao, J., Zhang, H., Liang, S., & Xu, Q. (2021). Rapid and sensitive fluorescence sensing detection of nitroaromatic compounds in water samples based on pyrene functionalized nanofibers mat prepared via green approach. *Microchemical Journal*, *165*, 106175. https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106175

Chen, C., Yu, M., Tong, J., Xiong, L., Li, Y., Kong, X., Liu, J., & Li, S. (2022). A review of fluorescence based corrosion detection of metals. *Corrosion Communications*, *6*, 1-15. https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.11.009

Chen, P., Fatayer, S., Schuler, B., Metz, J. N., Gross, L., Yao, N., & Zhang, Y. (2021). The Role of Methyl Groups in the Early Stage of Thermal Polymerization of

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Revealed by Molecular Imaging. *Energy & Fuels*, *35*(3), 2224-2233. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04016

Chen, W., Zuckerman, N. B., Konopelski, J. P., & Chen, S. (2010). Pyrene-Functionalized Ruthenium Nanoparticles as Effective Chemosensors for Nitroaromatic Derivatives. *Analytical Chemistry*, *82*(2), 461-465. https://doi.org/10.1021/ac902394s

Chudakov, D. M., Matz, M. V., Lukyanov, S., & Lukyanov, K. A. (2010). Fluorescent Proteins and Their Applications in Imaging Living Cells and Tissues. *Physiological Reviews*, *90*(3), 1103-1163. https://doi.org/10.1152/physrev.00038.2009

Cunningham, M. F., & Hutchinson, R. (2002). Industrial Applications and Processes. Içinde *Handbook of Radical Polymerization* (ss. 333-359). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/0471220450.ch7

Dhiman, S., Singla, N., Ahmad, M., Singh, P., & Kumar, S. (2021). Protonation- and electrostatic-interaction-based fluorescence probes for the selective detection of picric acid (2,4,6-trinitrophenol) – an explosive material. *Materials Advances*, *2*(20), 6466-6498. https://doi.org/10.1039/D1MA00478F

El Sayed Shehata Nasr, S. (2015). *Supramolecular Chemistry: New chemodosimeters and hybrid materials for the chromo-fluorogenic detection of anions and neutral molecules* [Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València]. https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/52598

Frankær, C. G., & Sørensen, T. J. (2019). A unified approach for investigating chemosensor properties – dynamic characteristics. *Analyst*, *144*(7), 2208-2225. https://doi.org/10.1039/C9AN00268E

Gorur, M., Yilmaz, F., Kilic, A., Sahin, Z. M., & Demirci, A. (2011). Synthesis of pyrene end-capped A6 dendrimer and star polymer with phosphazene core via “click chemistry”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *49*(14), 3193-3206. https://doi.org/10.1002/pola.24756

Hawker, C. J. (1997). “Living” Free Radical Polymerization: A Unique Technique for the Preparation of Controlled Macromolecular Architectures. *Accounts of Chemical Research*, *30*(9), 373-382. https://doi.org/10.1021/ar960248m

Hawker, C. J. (2002). Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerizations. Içinde *Handbook of Radical Polymerization* (ss. 463-521). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/0471220450.ch10

Huang, X., Guo, Q., Zhang, R., Zhao, Z., Leng, Y., Lam, J. W. Y., Xiong, Y., & Tang, B. Z. (2020). AIEgens: An emerging fluorescent sensing tool to aid food safety and quality control. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *19*(4), 2297-2329. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12591

Khasanov, A. F., Kopchuk, D. S., Kovalev, I. S., Taniya, O. S., Giri, K., Slepukhin, P. A., Santra, S., Rahman, M., Majee, A., Charushin, V. N., & Chupakhin, O. N. (2017). Extended cavity pyrene-based iptycenes for the turn-off fluorescence detection of RDX and common nitroaromatic explosives. *New Journal of Chemistry*, *41*(6), 2309-2320. https://doi.org/10.1039/C6NJ02956F

Kolb, H. C., Finn, M. G., & Sharpless, K. B. (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, *40*(11), 2004-2021. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5

Koschella, A., Hartlieb, M., & Heinze, T. (2011). A “click-chemistry” approach to cellulose-based hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, *86*(1), 154-161. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.031

Kovalev, I. S., Sadieva, L. K., Taniya, O. S., Yurk, V. M., Minin, A. S., Santra, S., Zyryanov, G. V., Charushin, V. N., Chupakhin, O. N., & Tsurkan, M. V. (2021). Computer vision vs. Spectrofluorometer-assisted detection of common nitro-explosive components with bola-type PAH-based chemosensors. *RSC Advances*, *11*(42), 25850-25857. https://doi.org/10.1039/D1RA03108B

Lutz, J.-F. (2008). Copper-Free Azide–Alkyne Cycloadditions: New Insights and Perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, *47*(12), 2182-2184. https://doi.org/10.1002/anie.200705365

Lutz, J.-F., & Börner, H. G. (2008). Modern trends in polymer bioconjugates design. *Progress in Polymer Science*, *33*(1), 1-39. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.005

Maity, S., Maity, A. C., Das, A. kumar, & Bhattacharyya, N. (2022). Dual-mode chemosensor for the fluorescence detection of zinc and hypochlorite on a fluorescein backbone and its cell-imaging applications. *Analytical Methods*, *14*(28), 2739-2744. https://doi.org/10.1039/D2AY00855F

Mao, K., Chen, Y., Wu, Z., Zhou, X., Shen, A., & Hu, J. (2014). Catalytic Strategy for Efficient Degradation of Nitroaromatic Pesticides by Using Gold Nanoflower. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*(44), 10638-10645. https://doi.org/10.1021/jf5034015

Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001). Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, *101*(9), 2921-2990. https://doi.org/10.1021/cr940534g

Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2002). Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. Içinde *Handbook of Radical Polymerization* (ss. 523-628). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/0471220450.ch11

Mitchell, M. M., Liyana Gunawardana, V. W., Ramakrishna, G., & Mezei, G. (2021). Pyrene-Functionalized Fluorescent Nanojars: Synthesis, Mass Spectrometric, and Photophysical Studies. *ACS Omega*, *6*(48), 33180-33191. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05619

Mitri, F., De Iacovo, A., De Santis, S., Giansante, C., Sotgiu, G., & Colace, L. (2021). Chemiresistive Device for the Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Colloidal PbS Quantum Dots. *ACS Applied Electronic Materials*, *3*(7), 3234-3239. https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00401

Moini, N., Zohuriaan-Mehr, M. J., Kabiri, K., & Khonakdar, H. A. (2019). "Click" on SAP: Superabsorbent polymer surface modification via CuAAC reaction toward antibacterial activity and improved swollen gel strength. *Applied Surface Science*, *487*, 1131-1144. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.243

Niko, Y., Sasaki, S., Narushima, K., Sharma, D. K., Vacha, M., & Konishi, G. (2015). 1-, 3-, 6-, and 8-Tetrasubstituted Asymmetric Pyrene Derivatives with Electron Donors and Acceptors: High Photostability and Regioisomer-Specific Photophysical Properties. *The Journal of Organic Chemistry*, *80*(21), 10794-10805. https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01987

Odian, G. (2011). Chain-Reaction Polymerization. Içinde *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst047

Ozdemir, M. (2017). A fast-response, highly selective, chromogenic and fluorescent chemosensor for the detection of Hg2+ ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *249*, 217-228. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.105

Pelin Kinik, F., Ortega-Guerrero, A., Ongari, D., P. Ireland, C., & Smit, B. (2021). Pyrene-based metal organic frameworks: From synthesis to applications. *Chemical Society Reviews*, *50*(5), 3143-3177. https://doi.org/10.1039/D0CS00424C

Pelosse, M., Cottet-Rousselle, C., Grichine, A., Berger, I., & Schlattner, U. (2016). Genetically Encoded Fluorescent Biosensors to Explore AMPK Signaling and Energy Metabolism. Içinde M. D. Cordero & B. Viollet (Ed.), *AMP-activated Protein Kinase* (ss. 491-523). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43589-3_20

Quang, D. T., & Kim, J. S. (2010). Fluoro- and Chromogenic Chemodosimeters for Heavy Metal Ion Detection in Solution and Biospecimens. *Chemical Reviews*, *110*(10), 6280-6301. https://doi.org/10.1021/cr100154p

Roberts, M. G., Rugh, C. L., Li, H., Teppen, B. J., & Boyd, S. A. (2007). Geochemical Modulation of Bioavailability and Toxicity of Nitroaromatic Compounds to Aquatic Plants. *Environmental Science & Technology*, *41*(5), 1641-1645. https://doi.org/10.1021/es062610q

Saçak, M. (2012). Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi, Ankara*.

Sharma, P., Naithani, S., Yadav, V., Sangeeta, Guchhait, B., Kumar, S., & Goswami, T. (2024). Indium nanocubes based recyclable fluorescent chemosensor for sustainable environmental monitoring: pH-induced fluorescence transition and

selective detection of Pd(II) ions. *Science of The Total Environment*, *920*, 171043. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171043

Singh, G., Majeed, A., Singh, R., George, N., Singh, G., Gupta, S., Singh, H., Kaur, G., & Singh, J. (2023). CuAAC ensembled 1,2,3-triazole linked nanogels for targeted drug delivery: A review. *RSC Advances*, *13*(5), 2912-2936. https://doi.org/10.1039/D2RA05592A

Sun, X., Wang, Y., & Lei, Y. (2015). Fluorescence based explosive detection: From mechanisms to sensory materials. *Chemical Society Reviews*, *44*(22), 8019-8061. https://doi.org/10.1039/C5CS00496A

Yu, Z.-D., Cao, J.-Y., Li, H.-L., Yang, G., Zhao, W.-X., Wang, C.-Z., Chen, S.-H., Elsegood, M. R. J., Redshaw, C., & Yamato, T. (2023). Crystallization-induced emission enhancement of alkyl chain-dependent pyrene-based luminogens: Visual detection of nitro-explosives. *Journal of Luminescence*, *253*, 119439. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119439

Zhang, H., Geng, W.-Y., Luo, Y.-H., Ding, Z.-J., Wang, Z.-X., Xie, A.-D., & Zhang, D.-E. (2021). Assembly of a pyrene-based zinc(II)-organic framework with fluorescence property for selective sensing of nitroaromatic compounds. *Polyhedron*, *208*, 115439. https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115439

Zhang, S., Lü, F., Gao, L., Ding, L., & Fang, Y. (2007). Fluorescent Sensors for Nitroaromatic Compounds Based on Monolayer Assembly of Polycyclic Aromatics. *Langmuir*, *23*(3), 1584-1590. https://doi.org/10.1021/la062773s

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İPEK GÜLEÇ
Doğum Yeri ve Tarihi : Osmangazi/BURSA 09.07.1997
Yabancı Dil : Intermediate

Eğitim Durumu
Lise: Demirtaşpaşa Anadolu Meslek Lisesi / Makine Bölümü / Kalıp Dalı

Lisans: Marmara Üniversitesi / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans: Uludağ Üniversitesi / Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Monomex Extruder Makine Mühendislik San. Ve Tic. / Satın alma ve Proje Mühendisi (2021-2023)

Durmazlar Makine Satın Alma ve Tedarik Zinciri Uzmanı (2023-Halen)

İletişim (e-posta):502135008@Ogr.uludag.edu.tr , ipek.gulec97@icloud.com

Yayınları:9. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi – Piren İçeren Kimyasal Probların Sentezi Karakterizasyonu Ve Nitroaromatik Bileşik Uygulaması Poster Sunumu