

**FLORESANS-AKTİF POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KİMYASAL SENSÖR
UYGULAMALARI
HAKAN GEDİKLİ**



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS-AKTİF POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE KİMYASAL SENSÖR UYGULAMALARI

Hakan GEDİKLİ
<https://orcid.org/0009-0006-0193-5619>

Doç. Dr. Mesut GÖRÜR
(Danışman)
<https://orcid.org/0000-0002-5502-6561>

YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2023

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Hakan GEDİKLİ tarafından hazırlanan “FLORESANS-AKTİF POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KİMYASAL SENSÖR UYGULAMALARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mesut GÖRÜR

- Başkan** : Doç. Dr. Mesut GÖRÜR İmza
000-0002-5502-6561
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü/Anorganik Kimya Anabilim Dalı
- Üye** : Prof. Dr. Asım OLGUN İmza
0000-0002-0657-334X
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü/Fizikokimya Anabilim Dalı
- Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Yasin ALTIN İmza
0000-0002-8554-3025
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

.././....

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

- 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.

20/01/2023
Hakan GEDİKLİ

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.

Doç. Dr. Mesut GÖRÜR

20.01.2023

Hakan GEDİKLİ

20.01.2023

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FLORESANS-AKTİF POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KİMYASAL SENSÖR UYGULAMALARI

Hakan GEDİKLİ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mesut GÖRÜR

Nitroaromatik (NA) patlayıcılar, askeri, inşaat ve madencilik sektörleri gibi farklı sektörlerde yoğunlukla kullanılmaktadır. Bu patlayıcılar genel olarak toksik malzemelerdir. Dolayısıyla toprak ve sulu ortamlara bulaştıklarında çok fazla zarara yol açabilmektedirler. Amacımız bu toksik NA bileşiklerin floresans-aktif polimerik sensörler kullanılarak tespit edilmesidir.

Çalışmada; metil metakrilat (MMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerlerinin AIBN radikal başlatıcısı varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile P(MMA-*ko*-HEMA) (**P1**) kopolimeri sentezlendi. **P1** kopolimerinin hidroksil yan grupları uygun kimyasal dönüşüm yöntemleri ile bromür ve azidür gruplarına dönüştürülerek sırasıyla **P2** ve **P3** kopolimerleri elde edildi. **P3** kopolimerinin azidür grupları ve 1-etinilpiren arasındaki Cu(I)-katalizörlü alkin azidür halka katılma reaksiyonu ile piren yan gruplarına sahip floresans-aktif **P4** kopolimeri sentezlendi.

Elde edilen polimerlerin kimyasal yapıları ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi deneylerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. **P4** kopolimerinin farklı konsantrasyonlardaki nitroaromatik bileşiklerin varlığına verdiği tepkiler floresans spektroskopisi tekniği ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Floresans-aktif polimerler, Kopolimerler, Polimerlerin sentezi, Polimerlerin karakterizasyonu, Fonksiyonel polimerler, Kimyasal sensör.
2022, xii + 54 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CHEMICAL SENSOR APPLICATIONS OF FLUORESCENCE-ACTIVE POLYMERS

Hakan GEDİKLİ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mesut GÖRÜR

Nitroaromatic (NA) explosives are used extensively in different sectors, such as military, construction and mining industries. These explosives are generally toxic materials. Therefore, they can cause a lot of damage when they infect soil and watery environments. Our aim is to detect these toxic NA materials via chemosensors.

In the study, P(MMA-co-HEMA) (**P1**) copolymer was synthesized by free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) monomers in the presence of AIBN radical initiator. **P2** and **P3** copolymers were obtained, respectively, by converting the hydroxyl side groups of the **P1** copolymer into bromide and azide groups by appropriate chemical conversion methods. Fluorescence-active **P4** copolymer with pyrene side groups was synthesized by Cu(I)-catalyzed alkyne azide ring addition reaction between azide groups of **P3** copolymer and 1-ethynylpyrene.

The chemical structures of the obtained polymers were elucidated with the data obtained from ¹H NMR and FT-IR spectroscopy experiments. The responses of the P4 copolymer to the presence of different concentrations of nitroaromatic compounds were investigated via fluorescence spectroscopy technique.

Keywords: Fluorescence-Active Polymers, Copolymers, Synthesis of polymers, Characterization of polymers, Functional polymers, Chemosensor.

2022, xii + 54 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışması sürecinde her konuda gösterdiği büyük ilgi ve destek için, üzerimde büyük emeği olan kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mesut GÖRÜR ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Şahin ÖZEL'e,

Yüksek Lisans ilk senesinde, üç dersinde öğrencisi olduğum, Polimer Malzemeler Anabilim Dalı Başkanı, Sayın Prof. Dr. Murat YAZICI'ya ve bölüm derslerini veren tüm akademisyenlere,

Yine bu süreçte moral destekleri için sevgili çocuklarım ve eşim, Mehmet Sedat'a, Hüseyin Emre ve Nergis'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Hakan GEDİKLİ
20/01/2023

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| ÖZET | v |
| ABSTRACT | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI | 3 |
| 2.1. Monomerler | 3 |
| 2.1.1. 2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA) | 3 |
| 2.1.2. Metilmetakrilat (MMA) | 4 |
| 2.2. Pirenin Kimyasal Sensör Olarak Kullanımı | 6 |
| 2.3. Floresans Spektroskopisi ve Sönümlene | 8 |
| 2.4. Bazı Polimerizasyon Yöntemleri ve Klık Tepkimesi | 10 |
| 2.4.1. Basamaklı (Yoğunlaşma) Polimerizasyonu | 10 |
| 2.4.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu | 11 |
| 2.4.3. Katılma polimerizasyonlarından Radikalik Polimerizasyon | 12 |
| 2.4.3.1. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Çözücüler | 13 |
| 2.4.3.2. Radikalik Polimerizasyonda Sıcaklık ve Tepkime Süresinin Etkisi | 14 |
| 2.4.3.3. Kontrollü Yaşayan Radikalik Polimerizasyon Yöntemleri | 14 |
| 2.4.3.4. ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) Yöntemi | 15 |
| 2.4.5. Kopolimerizasyon ve Rastgele Radikalik Kopolimerizasyon | 18 |
| 2.4.6. Klık Tepkimesi | 19 |
| 2.4. Literatür Araştırması | 23 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 28 |
| 3.1. Kullanılan Malzemeler | 28 |
| 3.2. Kullanılan Araç/Gereçler ve Cihazlar | 29 |
| 3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile P(MMA-ko-HEMA) Kopolimerinin (P1) Sentezi | 31 |
| 3.4. P(MMA-ko-HEMA-Br) Kopolimerinin (P2) Sentezi | 32 |
| 3.5. P(MMA-ko-HEMA-N ₃) Kopolimerinin (P3) Sentezi | 33 |
| 3.6. P(MMA-ko-HEMA-Piren) Kopolimerinin (P4) Sentezi | 34 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 35 |
| 4.1. P(MMA-ko-HEMA) Kopolimerinin (P1) Yapısal Karakterizasyonu | 35 |
| 4.2. P(MMA-ko-HEMA-Br) Kopolimerinin (P2) Yapısal Karakterizasyonu..... | 36 |
| 4.3. P(MMA-ko-HEMA-N ₃) Kopolimerinin (P3) Yapısal Karakterizasyonu..... | 38 |
| 4.4. P(MMA-ko-HEMA-Piren) Kopolimerinin (P4) Yapısal Karakterizasyonu | 40 |
| 4.5. Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi | 42 |
| 5. SONUÇ | 47 |
| KAYNAKLAR | 49 |
| ÖZGEÇMİŞ | 54 |

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|-----------------|-------------------------------------|
| b- | Blok |
| °C | Santigrat derece |
| C | Karbon |
| g- | Aşılanmış |
| G | Aşılama |
| G % | Yüzde aşılama |
| mg | Miligram |
| mol | Mol |
| mmol | Milimol |
| Mn | Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı |
| Mw | Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı |
| % v/v | Hacimce Yüzde |
| % w/w | Ağırlıkça Yüzde |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|---|
| AAm | Akrilamid |
| AFM | Atomik kuvvet mikroskopi |
| AIBN | Azobisisobutironitril |
| ARGET | Elektron Transferiyle Aktivatörün Rejenerasyonu |
| ATRP | Atom Transferi Radikal Polimerizasyonu |
| CA | Selüloz asetat |
| CNC | Selüloz nano kristal |
| DLS | Dinamik ışık saçılımı |
| DLP | Dilaurilperoksit |
| DMF | Dimetilformamid |
| DNT | Dinitrotoluen |
| DP | Polimerizasyon derecesi |
| DSC | Diferansiyel taramalı kalorimetri |
| ε-CL | ε-Kaprolakton |
| ESCA | Elektron spektroskopisi – kimyasal analiz |
| FT-IR | Fourier transform kızıl ötesi |
| GPC | Jel geçirgenlik kromatografisi |
| HEMA | Hidroksietilmetakrilat |
| ICAR | Aktivatör Rejenerasyonu için Başlatıcılar |
| -ko- | Kopolimer |
| L/C | Yaşayan/Kontrollü |
| L-LA | L-Laktik asit |
| MA | Metakrilat |
| MMA | Metilmetakrilat |

| | |
|--------------------|--|
| NA | Nitroaromatik |
| NAB | Nitroaromatik bileşik |
| ¹ H NMR | Proton Nükleer Magnetik Rezonans |
| NMP | Nitroksit Aracılı Radikal Polimerizasyon |
| pH | Potansiyel hidrojen |
| PA | Pikrik asit |
| PGMA | Poliglisidilmetakrilat |
| HEMA | Polihidroksietilmetakrilat |
| PMMA | Polimetilmetakrilat |
| PMDETA | Pentametilmetildietilentriamin |
| Pyr | Piren |
| RAFT | Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer |
| ROP | Zincir Açılma Polimerizasyonu |
| ROMP | Zincir Açılma Uyarıcılı Polimerizasyon |
| SRP | Serbest Radikal Polimerizasyon |
| TEA | Trietilenamin |
| TEM | Tünellemeli elektron mikroskopi |
| TGA | Termal gravimetrik analiz |
| TNT | Trinitrotoluen |
| UV | Ultraviyole |
| UV-VIS | Ultraviyole ve görünür ışık |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. HEMA monomerinin molekül yapısı | 3 |
| Şekil 2.2. MMA monomerinin molekül yapısı | 5 |
| Şekil 2.3. Pirenin molekül yapısı..... | 6 |
| Şekil 2.4. Joblanski uyarılmış atomlar floresans ve fosforesans geçiş diyagramı | 8 |
| Şekil 2.5. Floresans üretimi ve sönmüleme mekanizmaları | 9 |
| Şekil 2.6. a) ATRP mekanizması b) Polimerizasyon hızı | 16 |
| Şekil 2.7. Monomer dönüşümünün zamana bağlı lineer ve yarılogaritmik grafiği | 17 |
| Şekil 2.8. Katalizör kompleksi için doğru ligandın seçilmesi | 18 |
| Şekil 2.9. Cu(I) katalizli 1,3 dipolar halka katılma tepkimesi (CuAAC) | 20 |
| Şekil 3.1. Döner buharlaştırıcı | 29 |
| Şekil 3.2. Hassas terazi | 29 |
| Şekil 3.3. Vakumlu fırın..... | 30 |
| Şekil 3.4. Laboratuvar sarf malzemeleri | 30 |
| Şekil 3.5. Isıtıcıly manyetik karıştırıcı..... | 30 |
| Şekil 3.6. Vorteks cihazı | 31 |
| Şekil 3.7. Polimer filtrasyon sistemi | 31 |
| Şekil 3.8. P(MMA-ko-HEMA) kopolimerinin (P1) sentezi..... | 32 |
| Şekil 3.9. P2 kopolimerinin sentezi | 33 |
| Şekil 3.10. P3 kopolimerinin sentezi | 33 |
| Şekil 3.11. P4 kopolimerinin sentezi..... | 34 |
| Şekil 4.1. P(MMA-ko-HEMA) kopolimerine (P1) ait ¹ H NMR Spektrumu... | 35 |
| Şekil 4.2. P(MMA-ko-HEMA) kopolimerine (P1) ait FT-IR Spektrumu | 36 |
| Şekil 4.3. P(MMA-ko-HEMA-Br) kopolimerine (P2) ait ¹ H NMR Spektrumu | 37 |
| Şekil 4.4. P(MMA-ko-HEMA-Br) kopolimerine (P2) ait FT-IR spektrumu | 38 |
| Şekil 4.5. P(MMA-ko-HEMA-N3) kopolimerine (P3) ait ¹ H NMR Spektrumu | 49 |
| Şekil 4.6. P(MMA-ko-HEMA-N3) kopolimerine (P3) ait FT-IR Spektrumu... | 40 |
| Şekil 4.7. P(MMA-ko-HEMA-Piren) kopolimerine (P4) ait ¹ H NMR Spektrumu | 41 |
| Şekil 4.8. P(MMA-ko-HEMA-Piren) kopolimerine (P4) ait FT-IR Spektrumu | 42 |
| Şekil 4.9. P4 Çözeltisine TNB çözelti eklemeleri | 43 |
| Şekil 4.10. P4 Çözeltisine TNP çözelti eklemeleri | 43 |
| Şekil 4.11. P4 Çözeltisine DNT çözelti eklemeleri | 44 |
| Şekil 4.12. P4 Çözeltisine DNP çözelti eklemeleri | 44 |
| Şekil 4.13. P4 Çözeltisine NT çözelti Eklemleri | 45 |
| Şekil 4.14. Soldan sağa, P4 çözeltisi, 10 eq TNP, DNP, DNT, TNB ve NT varlığında UV ışığı (λ_{exc} :360 nm) altında görüntüleri | 45 |
| Şekil 4.15. P4 çözeltisi floresans Emisyon Spektrumu | 46 |
| Şekil 4.16. P4'ün DMF çözücüsünde farklı nitroaromatik bileşiklere verdiği tepkiler | 46 |
| Şekil 4.17. P4'ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki TNP'ye verdiği tepkiler | 47 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar | 28 |

1. GİRİŞ

Topraktaki ve sulu ortamdaki nitroaromatik bileşiklerin (NAB) belirlenmesi için etkin ve uygun maliyetli algılama malzemelerinin araştırılması, bilimsel literatürdeki araştırma alanlarının başlıcalarından biri olmuştur. NAB'ler ile üretilen patlayıcılar başta askeri uygulamalar olmak üzere madencilik ve inşaat endüstrisinde de kullanılmaktadır (Germain & Knapp, 2009). Trinitrotoluen (TNT) patlayıcı olarak en çok kullanılan NAB olmuştur. Bir diğer NAB olan pikrik asit (PA) TNT'yle karşılaştırılabilir patlayıcı özelliklere sahip olmasına rağmen boyalar, roket yakıtları, ilaçlar ve havai fişekler imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır (Chowdhury & Mukherjee, 2015). Suda yaygın kullanımı ve çözünürlüğü olan PA, yeraltı suları, toprak ve biyolojik canlı türleri için önemli bir toksik bileşendir. PA'daki, nitro ve fenol fonksiyonel birimlerin, cilt ve göz tahrişine, baş dönmesine, mide bulantısına, gastrite, karaciğer yetmezliğine, anemiye, kansere ve siyanoza neden olduğu bilinmektedir (Erande vd., 2015).

Toprak, su ve çeşitli ortamlardaki NAB kalıntılarının tespitine yönelik birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunların arasında, gaz kromatografisi, iyon hareketlilik spektrometrisi, Raman spektroskopisi ve floresan emisyon spektroskopisi gibi yöntemler sayılabilir (Salinas, ve diğerleri). Floresans spektroskopik teknikleri diğerlerine göre duyarlılık, seçicilik ve tepki açısından daha fazla avantaja sahiptir. Bununla birlikte, piren grubuna sahip makromoleküller, pirenin floresans yaşam süresinin göreceli olarak uzun olması ve iyi tanımlanmış floresans spektrumlarına sahip olmasından dolayı yoğun bir şekilde kullanılmışlardır (Taşçı, 2018).

Bu çalışmada, piren yan gruplarına sahip floresans-aktif **P4** kopolimeri dört aşamalı bir reaksiyon prosedürü ile sentezlendi. Birinci adımda, metil metakrilat (MMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile hidroksil yan fonksiyonel gruplarına sahip **P1** polimeri hazırlandı. **P1** polimerinin hidroksil grupları 2-bromopropionil bromür ile esterleşme reaksiyonu sonucunda bromür gruplarına sahip **P2** polimeri sentezlendi. Ardından, **P2** polimerinin bromür gruplarının sodyum azidür ile etkileştirilmesi sonucunda azidür fonksiyonel yapılarına sahip **P3** polimeri elde edildi. Son adımda, **P3** polimerinin azidür grupları ve 1-etinilpiren arasında

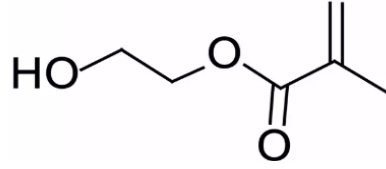
gerçekleşen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu ile piren yan gruplarına sahip floresans-aktif **P4** polimeri elde edildi. **P4** polimerinin nitroaromatik bileşiklerin varlığına verdiği tepkiler floresans spektroskopisi tekniği ile incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Monomerler

2.1.1. 2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA)

HEMA bir metakrilat monomeri olup polimerleri farklı birçok biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılır. Başlıca kullanım alanları; kemik dokusu yenileme, yara iyileştirme, kanser terapisi, kontakt lensler, ilaç taşıma sistemleri ve kemosensör uygulamalarıdır (Zare vd., 2021). Aşağıda Şekil 2.1'de HEMA'nın molekül yapısı verildi.



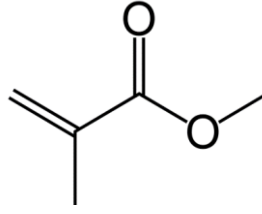
Şekil 2.1. HEMA monomerinin molekül yapısı

Hidrojeller, üstün biyouyumlulukları, işlenebilirlikleri ve bir hücrenin doğal hücre dışı matriksine benzerlikleri nedeniyle hızla popülerlik kazanmış yüksek oranda hidrofilik polimerik ağlardır (Chatterjee vd., 2020). Poli(2-hidroksietil metakrilat) (pHEMA) hidrofilik yan grubu nedeniyle su veya biyolojik sıvıların emilmesiyle şişen ve bir hidrojel oluşturan, biyouyumlu, biyolojik olarak parçalanamayan ve optik olarak şeffaf bir hidrofilik polimerdir. pHEMA kuru haldeyken, sert ve kırılğan bir malzeme olarak bulunur. Şiştiğinde esnek ve yumuşak hale gelir ve kolayca kesilebilir. Şeffaf pHEMA bazlı hidrojeller, sıvı ve oksijen difüzyonuna izin verir ve küçük moleküllere karşı oldukça geçirgendir (Macková vd., 2017). pHEMA bazlı hidrojeller ayrıca üstün biyouyumluluk, sito-uyumluluk, hidrofiliklik ve düşük sürtünme katsayısı sergiler. pHEMA bazlı hidrojellerin mekanik (gerilme mukavemeti ve Young modülü) ve optik (ışık geçirgenliği) özellikleri, oksijen geçirgenliği ve su absorpsiyonu, uygun polimerizasyon tekniklerinin ve çapraz bağ ajanlarının seçimi ile optimize edilebilmektedir (Bibb, 2016). Termal ve fotokimyasal polimerizasyon, HEMA'nın

polimerize veya kopolimerize edilebildiği tekniklerdir. Homojen pHEMA hidrojel­leri, HEMA az miktarda suya maruz bırakılarak polimerize edildiğinde elde edilir. Su içeriği hacimce %60'ın üzerine çıkarsa, uzunluk olarak 20'den fazla tekrar birimine sahip zincirler oluştuğu için faz ayrımı gerçekleşir. Zincir uzunluğundaki büyüme, daha fazla faz ayrılmasına ve ardından polimer damlacıklarının oluşmasına neden olur. Daha sonra, damlacıkların toplanması gözenekli hidrojel oluşumuna yol açar (Das & Pal, 2015). Polimerizasyon tekniğine bağlı olarak, gözenekli pHEMA farklı uygulamalarda kullanılabilir. pHEMA büyük fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri, inertliği ve bozunmazlığı sayesinde köklenen bir implant olarak kullanımdadır. Ayrıca HEMA, polimeri suda çözünmez yapan etilen dimetakrilat gibi çapraz bağlayıcılarla ilgili bazı safsızlıklar içerir. Bu nedenle, HEMA'nın farklı hidrofilik metakrilatlarla kopolimerizasyonu yoluyla bozunabilir pHEMA hidrojel­leri elde etmek için büyük çaba sarf edilmiştir. Polimerin bozunabilirliğini iyileştirmenin bir başka yolu da moleküler ağırlığı 2500 Da'nın altına düşürmektir (Fuest vd., 2020). Çalışmalar, yüksek düzeyde kontrol edilebilir malzeme özelliklerine sahip blok kopolimerlerin tepkimesine izin veren pHEMA için kontrollü sentez yaklaşımlarını ortaya çıkardı. Bu, daha gelişmiş pHEMA uygulamaları için oldukça önemlidir (C.-G. Wang vd., 2020). HEMA'nın erime noktası -12 °C, kaynama noktası 67 °C ve molekül ağırlığı 130,14 g'dır.

2.1.2. Metilmetrakrilat (MMA)

Poli(metil metakrilat) (PMMA) yüksek mukavemet gerekli olmadığında polikarbonata alternatif ekonomik ve hafif bir sentetik polimerdir. Bir avantajı, PMMA'nın polikarbonatta bulunan bisfenol-A gibi potansiyel zararlı alt birimleri içermemesidir. Ayrıca, sentetik polimerin işlenmesi daha kolaydır ve polikarbonattan daha ucuzdur. Uygulamada, PMMA sıklıkla cilt ve protezler gibi kraniyofasiyal doku defektleri için kullanılır (Pielichowski, 2005). Aşağıda Şekil 2.2'te MMA'nın molekül yapısı verildi.



Şekil 2.2. MMA monomerinin molekül yapısı

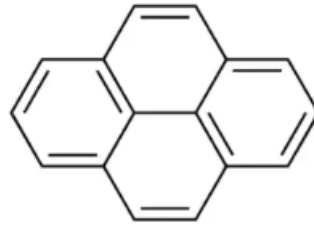
PMMA, harika mekanik özelliklere ve düşük toksisiteye sahiptir. PMMA, inert özelliklerinden dolayı kalça eklemi transplantasyonları için popüler olmakla birlikte yavaş bir bozulma gösterir (Manoukian vd., 2019). Bu nedenle, PMMA ile polikaprolaktondan oluşan bir polimer karışımı oluşturmak, biyomalzeme uygulamaları için daha uygun bir polimer malzeme üretir. PCL/PMMA'nın harmanlanmış iskelelerinde MG-63 (hücre hattı) osteoblast hücrelerinin sitotoksitesini ve proliferasyonunu incelemek için MTT (3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür testi) tahlilleri kullanıldı (Son ve diğerleri, 2013). Çalışma sayesinde osteoblast hücre proliferasyonu için uygun harmanlanmış polimer materyali bulundu. Konfokal görüntülere ve proliferasyon hücre nükleer antijeninin ekspresyonuna ilişkin diğer kanıtlar, 7:3 oranında PCL:PMMA (PCL:polikaprolakton) harmanlanmış polimer ortamında hücrelerin proliferasyonunu ve ekspresyonunu doğruladı. PMMA, kemik dokusu rejenerasyonu gibi kalıcı, mekanik olarak stabil yapılar gerektiren uygulamalarda kullanılan biyolojik olarak parçalanamayan bir polimerdir (Jessy & Ibrahim, 2014). Yüksek sıcaklıklarda, PMMA'nın uzun zincirli omurgası, özellikleri değiştirmek için ayrılır ve kendisiyle tepkimeye girer. PMMA, oksijen varlığında termal bozunma ve termal oksidatif bozunmanın yanı sıra fotodegradasyon, oksidatif degradasyon ve UV degradasyonuna uğrayabilir. Termal bozunma, azaltılmış süneklik, tebeşirlenme, renk değişiklikleri ve çatlama gibi polimerin özelliklerinde değişikliklere neden olur. 300–400°C'de PMMA depolimerizasyonu, uçucu metil metakrilat (MMA) monomerleri üretir (Manoukian vd., 2019).

PMMA, kemik çimentosu, lensler, kemik ikameleri ve ilaç dağıtım sistemleri gibi biyomateryal uygulamalarında kullanılır. Cilt dokusundaki kırışıklıkları ve izleri kalıcı

olarak gidermek için kullanılır. Dental implantlarda, eksik diş köklerinin yerine polimer malzeme olarak PMMA kullanılır. İnsan dentininin fiziksel ve mekanik niteliklerine benzer şekilde, PMMA düşük bir elastisite modülüne, termal ve elektriksel pasifliğe ve ideal gözenekliliğe sahiptir (Manoukian vd., 2019). Erime noktası -48 °C, kaynama noktası 101 °C'dir. Molekül ağırlığı 100,12 g'dır.

2.2. Pirenin Kimyasal Sensör Olarak Kullanımı

Diğer adı ile benzo[def]fenantren olarak bilinen piren (Şekil 2.3), düz bir aromatik sistem meydana getiren, kaynaşmış dört benzen halkasının oluşturduğu bir polisiklik aromatik hidrokarbondur (PAH). Sarı toz halde bulunur ve etanol, benzen, hekzan gibi organik çözücülerde çözünür. Çevresel olarak kaynaşmış PAH (halkaların birden fazla yüzle kaynaşmış olduğu yapılar) sınıfının en küçük üyesidir. Piren, organik bileşiklerin tamamlanmamış yanması sırasında oluşur (İlkar, 2013).



Şekil 2.3. Pirenin molekül yapısı

Piren fonksiyonel makromoleküller yaygın olarak floresan probu olarak kullanılmaktadır. Pirenin floresan özelliklerinin; nispeten uzun floresan ömrü, eksimer oluşturma ve çevrenin polaritesine duyarlılık gibi iyi tanımlanmış ve mükemmel olması, kullanımda ön plana çıkmasını sağlamıştır. Pirenli fonksiyonel küçük moleküler bileşikler, dendrimerler ve polimerler çeşitli anyonlara karşı floresan mekanizmasına dayalı kimyasal sensör uygulamalarında kullanılmaktadır (Senthamizhan vd., 2015). Pirenin nitroaromatik (patlayıcılar) malzemelerin atık su ve buhar fazında tespit edilmesi amaçlı kullanımı üzerinde çalışılmaktadır. Pirenin sensör olarak kullanım etkinliği floresans spektrometrisi alınarak değerlendirilir. Pirenin polimerlerle birlikte polimer bazlı

kullanımı, kolay, uygun maliyetle ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmesinden kaynaklanmaktadır.

Piren, etkili eksimer emisyonu nedeniyle ilginç lüminesans özellikleri sergileyen ve genellikle floresan taşıyıcı olarak kullanılan bir polisiklik aromatik hidrokarbon bileşimidir. Siloksan malzemeleri yüksek stabiliteye, iyi mekanik özelliklere ve biyouyumluluğa sahiptir ve kimyasal yapıdaki özel Si-O-Si bağları iyi esnekliğe sahiptir, bükülebilir ve iç içe geçebilir. Bu nedenle, piren floresan grubunu siloksan ile birleştirerek yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip bir floresan probu sentezlemek yeni bir tasarım stratejisidir (X. Zhang vd., 2021).

Ayrıca, azot atomu içeren imidazol reseptörlerin Fe^{3+} ya karşı yüksek seçiciliğe sahip olması beklenir. Dolayısıyla bu faktörler, Fe^{3+} iyonlarının tespiti için yeni bir piren bazlı reseptör tasarlanmasına ve sentezlenmesine ilham verdi (Rasin vd., 2022).

Son yıllarda piren, nükleik asit sensörlerinde yeni bir sinyal elementi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Wang ve ark. bu makalelerinde, pirenin optik özelliklerini tartıştılar ve nükleik asitlerin, proteinlerin ve küçük moleküllerin algılanması için piren DNA problemlerinin geliştirilmesindeki son gelişmeleri özetlediler (C. Wang vd., 2011).

Konjuge floresan polimerlerin kullanımı, özellikle algılama ve elektronik uygulamalarda kritik olan sinyal iletimini ve amplifikasyonunu da iyileştirebilir. Ayrıca, algılama uygulamaları için yüzey aşılı materyallerin kullanılması, materyallerin geri dönüştürülmesine veya yeniden kullanılmasına izin verirken, çözelti bazlı kimyasal sensörlerin geri kazanılması genellikle çok daha zordur (Poisson & Hudson, 2022).

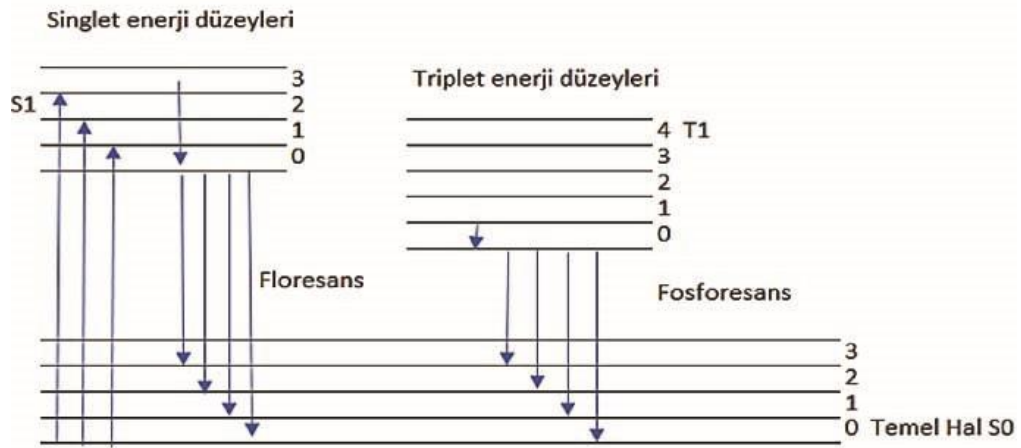
Nitro aromatik bileşiklerin belirlenmesi için gaz kromatografisi gibi, iyon hareketlilik spektrometrisi, Raman spektroskopisi ve floresan emisyon spektroskopisi gibi çok çeşitli analitik yöntemler geliştirilmiştir. Floresan spektroskopik tekniklerin diğerlerine göre duyarlılık, seçicilik, tepki ve bilim adamlarının gerçek zamanlı çalışma imkanları gibi avantajları vardır. Son zamanlarda, çeşitli moleküler tanıma ve sinyalleşme bölgelerine sahip küçük bileşikler ve polimerik malzemeler geliştirilmekte ve kullanılmaktadır.

Nitroaromatiklerin floresan tespiti için açılır floresan problemleri, hassasiyetleri ve çıplak gözle görselleştirme yeteneği özellikleri nedeniyle daha çekici olmaktadır (Tasci vd., 2018). Erime noktası 145-148 °C, kaynama noktası 404 °C'dir. Molekül ağırlığı 202,25 g'dır.

2.3. Floresans Spektroskopisi ve Sönümlenme

✓ Floresans Spektroskopisi

Atom veya moleküllerin uyarılma kaynaklarından biri de elektromanyetik ışın demetidir. Atom veya moleküller bir ışın demetiyle uyarıldıklarında (örneğin UV ile) bir üst enerji seviyesine geçerler ve hemen ardından kararlı yapılarına yani temel seviyeye dönmek isterler. Bu temel hale dönüş esnasında atom veya moleküller absorpladıkları fazla enerjinin bir kısmını veya tamamını ışık emisyonu olarak ortama verirler. Bu olayların tamamına floresans-fosforesans denir (Borst & Visser, 2010). Aşağıda Şekil 2.4.'te Floresans ve fosforesans geçiş diyagramı verilmiştir.



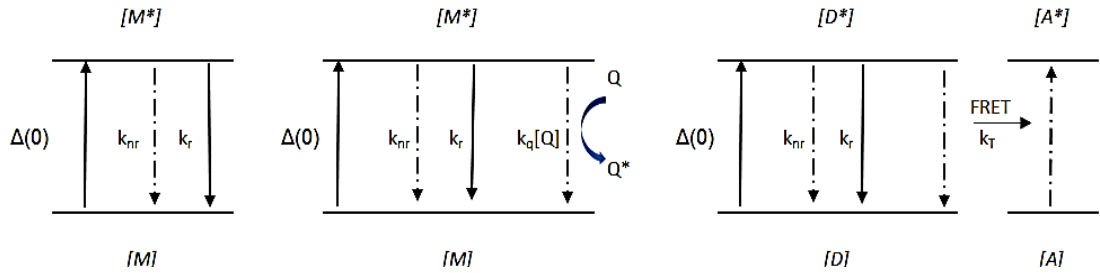
Şekil 2.4. Joblanski'nin uyarılmış atomları floresans ve fosforesans geçiş diyagramı

✓ Floresans Sönümlenme

Floresans etkisi yüksek olan grupları içeren yapılara florofor denir. Florofor yapı etkisinde kaldığı fotonlar sebebiyle S0 temel halden absorpladığı fotonlar sebebiyle

uyarılır ve S1 uyarılmış hale geçer. Uyarılmış florofor S0 temel elektronik hale foton emisyonu ile dönerse floresans oluşur. Ancak, S0 temel hale ışısız relaksasyon ve fosforesans gibi birbiriyle yarışan farklı çeşitli yollarla da dönebilir. Floresans emisyon şiddetinin ve ömrünün sönümlenme etkisi oluşturan farklı bir molekül ile azaltıldığı olaya floresans sönümlenme denilir. Floresans sönümlenme floresans ile yarışan başka bir önemli etkileşimdir. Tüm bu etkileşim süreci; uyarılmış hal etkileşimini, moleküler yeniden düzenlenmeyi, enerji transferini, yük transferini, temel hal kompleks oluşumunu ve dinamik bir çarpışmayı içermektedir. Statik ve dinamik sönümlenme, foton ile uyarılmış florofor moleküllerin temel haldeki yapıya dönerken gerçekleşen elektron transferi mekanizması üzerinden olur.

Sönümlenme iki şekilde gerçekleşir; statik ve dinamik sönümlenme oluşur. Statik sönümlenmede, floresans madde ve sönümlenici etkileşimi sonucu floresans emisyonu yapmayan bir kompleks gerçekleşir. Dinamik sönümlenmede ise florofor bileşik ile sönümlenici maddelerin çarpışması esastır.



Şekil 2.5. Floresans üretimi ve sönümlenme mekanizmaları

Floresans emisyonu; temel halden uyarılmış bir elektronun enerjisini uyarılmış durumdan temel hale geri dönerken ışıma yoluyla vermesidir. Floresans sönümlenmede ise; azalan floresans şiddeti vardır. Moleküller arası etkileşim sonucu floresans aktif molekül floresans şiddeti azalırken λ kayması da gerçekleşebilir. Bu olay floresans sönümlenme olarak adlandırılır. Şekil 2.5'te sönümlenme mekanizmaları verildi (Joseph R. Lakowicz, 2006). Solda Jablonski diyagramı, ortada dinamik sönümlenme mekanizması ve sağda statik sönümlenme mekanizması verildi. $\Delta 0$: uyarılma, k_r : ışınımsal geçiş hız sabiti, k_{nr} :

ışınımsal olmayan geçiş hız sabiti, k_q : sönümlenme hız sabiti, K_t : verici D molekülünden alıcı A molekülüne geçişteki FRET hız sabiti (Borst & Visser, 2010).

2.4. Bazı Polimerizasyon Yöntemleri ve Klik Tepkimesi

2.4.1. Basamaklı (Yoğunlaşma) Polimerizasyonu

Polimerizasyonun klasik sınıflandırılması stokiyometriye dayanır. "Katılma" ve "kondensasyon" terimleri reaksiyonun sadece stokiyometrik anlamını belirtir; yani, reaksiyonda su gibi küçük bir molekülün ayrılıp ayrılmadığını gösterir, fakat reaksiyonun mekanizmasını tanımlamaz. Zincir-reaksiyonu ve basamaklı-reaksiyon terimleri ise reaksiyonun mekanizmasını tarif eder. Polimerizasyonlar bağ-oluşum mekanizmasına göre iki temel sınıfa ayrılır: (1) basamaklı-büyüme reaksiyonu polimerizasyonu, (2) zincir-büyüme reaksiyonu polimerizasyonu; bunlar da monomerlerin yapısına ve polimerizasyon koşullarına göre çeşitli alt gruplara ayrılırlar (Saçak, 2018).

Basamaklı polimerizasyon, adım adım işlemlerle polimerin moleküler ağırlığını oluşturur. Bazen polimerizasyon, küçük molekülü yan ürünün salınmasını içerir, bu nedenle yoğunlaşma polimerizasyonu olarak da adlandırılır. Sentetik polimerlerdeki en eski polimerizasyon tekniğidir. 1907'de Alman Leo Baekeland, fenol ve formaldehiti tepkimeye sokarak ilk tamamen sentetik polimer olan bakaliti buldu. Fenolik reçine olarak da adlandırılır. Fenolik reçinenin moleküler ağırlığı, suyun uzaklaştırılmasıyla kademeli olarak oluşur. Ürün, 1909 yılında kendi adını günümüze kadar bakalit olarak taşıyan bir şirket kurarak ticarileştirdi (Wei-Fang Su, 2013). Basamaklı polimerizasyonda monomerlerin tüketimi katılma polimerizasyonuna kıyasla daha hızlı gerçekleşmektedir.

Basamaklı polimerizasyon çeşitleri;

- ✓ *Arayüzey polimerizasyonu*; iki farklı yoğunluğa sahip çözelti içerisinde polimeri oluşturacak aktif gruplar vardır. Arayüzde polimerleşme gerçekleşir. Polimer üretiminin devam edebilmesi için polimer arayüzeyden uzaklaştırılır.

- ✓ *Halka açılma polimerizasyonu*; Halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır (Saçak, 2018).

2.4.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Zincir tepkimeli polimerizasyon, monomeri polimere dönüştürmek için iki ana yöntemden biridir; diğeri ise yukarıda anlatılan basamaklı tepkimeli polimerizasyondur. Eşdeğer terimler, birincisi için zincir polimerizasyonu veya zincir büyüme polimerizasyonu ve ikincisi için kademeli polimerizasyon veya kademeli büyüme polimerizasyonudur.

Zincir polimerizasyonları, reaktif bir merkeze sahip bir başlatıcı türü üreten bir başlatıcı gerektirir. Reaktif merkez, bir serbest radikal, katyon, anyon veya organometalik kompleks olabilir. Polimerizasyon, bir zincir tepkimesinde çok sayıda monomer molekülünün art arda eklenmesi yoluyla reaktif merkezin yayılmasıyla meydana gelir.

Zincir tepkimeli polimerizasyonun faydası, uygun monomer seçimi ve başlatma yöntemi, yani radikal, katyonik, anyonik ve koordinasyon yoluyla elde edilebilen çok çeşitli polimer yapılarında bulunur. Polimer yapısındaki diğeryaryasyonlar, kopolimerizasyon ve stereokimyasal kontrol yoluyla elde edilebilir (Ođian, 2011). Zincir polimerizasyonlarda yüksek moleküler ağırlıklı polimerler basamaklı polimerizasyona kıyasla çok daha çabuk meydana gelmektedir.

Katılma polimerizasyonu çeşitleri;

- ✓ *Radikalik polimerizasyon* (aşağıda detaylı anlatıldı)
- ✓ *Anyonik polimerizasyon*; büyümei sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler.
- ✓ *Katyonik polimerizasyonu*; artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur (Saçak, 2018).

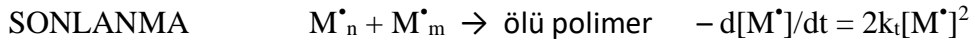
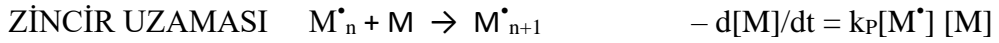
2.4.3. Katılma polimerizasyonlarından Radikalik Polimerizasyon

Radikalik polimerizasyon, radikalik gruplara monomer yapı bloklarının art arda eklenmesiyle gerçekleşen bir yöntemdir. Radikaller, genellikle ayrı başlatıcı molekülleri içeren bir dizi farklı mekanizma ile oluşturulabilir. Oluşumunu takiben, başlatıcı radikal monomer birimleri ekler ve böylece polimer zincirini büyütür. Polimerizasyon sırasında, bir polimer zamanının çoğunu zincir uzunluğunu arttırmaya veya yayılmaya harcar. Radikal başlatıcı oluştuktan sonra bir monomere saldırır. Bir eten monomerinde, bir elektron çifti, bir sigma bağında iki karbon arasında güvenli bir şekilde tutulur. Diğerleri daha gevşek bir şekilde bir pi bağında tutulur. Serbest radikal, karbon atomuyla daha kararlı bir bağ oluşturmak için pi bağından bir elektron kullanır. Diğer elektron ikinci karbon atomuna dönerek tüm molekülü başka bir radikale dönüştürür. Bu polimer zincirini başlatır.

Radikalik polimerizasyon yöntemleri arasında en çok kullanılanı da konvansiyonel serbest radikalik polimerizasyondur (SRP). Serbest radikal polimerizasyon süreçlerinin kinetik anlayışı, çok çeşitli polimerik ürünlerin verimli bir şekilde üretilmesi için temel öneme sahiptir. Hermann Staudinger'in 1920'lerde Makromoleküler Hipotezinin formülasyonunu tanımlamasından bu yana kinetik prensiplerin incelenmesi, merkezi bir araştırma teması olmuştur. Serbest radikal polimerizasyonlarından kaynaklanan tepkime hızlarının ve molekül ağırlığı dağılımlarının değerlendirilmesi ve analizi, farklı tepkimelerin birleşik doğası dolayısıyla basit olmaktan uzaktır. Tüm kinetik deneylerin temel görevi; çeşitli deneysel yaklaşımlar yoluyla (tepkime sabiteleri) oran katsayılarının boyutunu değerlendirmektir. Her ne kadar birbiriyle yakından bağlantılı iki alan olsalar da kinetik hız katsayılarını belirlemek için yapılan deneyler iki kısma ayrılabilir. İlk yaklaşım, genel polimerizasyon hızının doğru ölçümüne odaklanırken, ikincisi, elde edilen moleküler ağırlık dağılımlarının analizine odaklanır. Bir polimerizasyon sistemi için tüm hız katsayıları biliniyorsa, tam moleküler ağırlık dağılımları dahil olmak üzere genel polimerizasyon sürecinin kinetiğini tahmin edilebilir. Ek olarak, bilgisayarların güçlü kullanılabilirliğinin artmasıyla, karmaşık polimerizasyon süreçlerinin simülasyonu, tepkime kinetiğinin daha derinden anlaşılmasına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur (Matyjaszewski, K., Davis, 2002).

Radikallerin yüksek reaktivitesi nedeniyle radikal polimerizasyonda zincir sonlanması kaçınılmazdır. Sonlandırma birkaç farklı mekanizma ile gerçekleşebilir. Daha uzun zincirler isteniyorsa, başlatıcı konsantrasyonu düşük tutulmalıdır; aksi takdirde, daha kısa zincirler oluşacaktır.

Serbest Radikal Polimerizasyon basamakları ve kinetiği;



Serbest radikal polimerizasyonu, temelde bir zincir mekanizması aracılığıyla ilerler. Serbest radikalleri içeren dört farklı tepkime tipi vardır: (1) radikal olmayan türlerden radikal oluşumu (başlangıç), (2) sübstitüe edilmiş bir radikale radikal ilavesiyle alken oluşumu (yayılım), (3) atom transferi ve atom çıkartma tepkimeleri (zincir transferi ve orantısızlaştırma ile sonlandırma) ve (4) radikal-radikal rekombinasyon tepkimeleri (kombinasyon ile sonlandırma).

2.4.3.1. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Çözücüler

Polar monomerler genellikle polar çözücülerde daha reaktiftir. Azo başlatıcılar (AIBN) gibi başlatıcılar, polar çözücülerde genellikle daha düşük bir bozunma sıcaklığı gösterir. Çözücünün ana etkisi zincir transferidir. Yüksek zincir transfer hızına sahip çözücülerden, başlatıcının veya monomerin radikalleri hidrojeni soyutlayabilir, böylece çözücünün bir radikali oluşur. Bu radikal, polimerizasyonda zincir durdurma reaksiyonlarına yol açar ve elde edilen polimerin daha düşük moleküler ağırlığına sahip olmasına yol açar. Bu etki bazen istenir bazen istenmez. Yüksek zincir transfer etkisine sahip çözücüler, alkilenmiş benzenler, halojenli alifatik hidrokarbonlar (özellikle tetrakloro metan veya kloroform), THF, diizopropil eter veya izopropanoldur. Düşük

zincir transfer etkisine sahip çözücüler benzen, su, klorobenzen, metil-tert-butil eter veya tert-butanoldür (yüksek moleküler ağırlık isteniyorsa iyidir) (Koehler Burkhard, 2016).

2.4.3.2. Radikalik Polimerizasyonda Sıcaklık ve Tepkime Süresinin Etkisi

Günümüze kadar yapılan çalışmalar genelde oda sıcaklığında olmakla beraber, kullanılan tepkime girdileri, katalizör ve çözücülere göre 25 °C'den 100-110 °C'lere kadar tepkime sıcaklıkları kullanılmıştır. Tepkime süresi olarak 1-2-3-4-24-48 saatlere varan süreler kullanılmıştır (Rizzardo vd., 1999). Tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi, polimerizasyonun gerçekleşmesi, kontrolü ve istenilen ortalama moleküler ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımının elde edilmesinde kritik öneme sahiptir.

2.4.3.3. Kontrollü Yaşayan Radikalik Polimerizasyon Yöntemleri

Konvansiyonel serbest radikal polimerizasyonunun en büyük sınırlaması, polimer yapısı, özellikle moleküler ağırlık dağılımları, son grup işlevleri ve zincir mimarisi üzerinde zayıf kontroldür. Bu sınırlama, mekanizmanın doğasında vardır. Başlatıcının etkisi ile oluşan radikallerin monomere eklenmesiyle üretilen radikallerin birbirleriyle yakın difüzyon kontrollü oranlarda reaksiyona girmesi ile (sonlandırma) 1,5'ten daha iyi olmayan polidispersitelere (M_w/M_n olarak ölçülür) sahip "ölü" polimer zincirlerine yol açar. Bu sınırlamaları aşmak için "yaşayan" veya "kontrollü" radikalik polimerizasyon yöntemleri geliştirildi (Braunecker & Matyjaszewski, 2007). Bu tekniklerin ortak özelliği, büyüyen zincir radikalleri "aktif" formda dengede olacak şekilde "uykuda" bir forma dönüştüren reaktiflerin kullanılmasıdır.

Yaşayan kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemleri aşağıda verilmiştir:

- ✓ Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transferi (RAFT)
- ✓ Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SSRP)
- ✓ Nitroksit Aracılı Radikal Polimerizasyonu (NMP)
- ✓ Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) (Matyjaszewski, K., Davis, 2002).

2.4.3.3.1. ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) Yöntemi

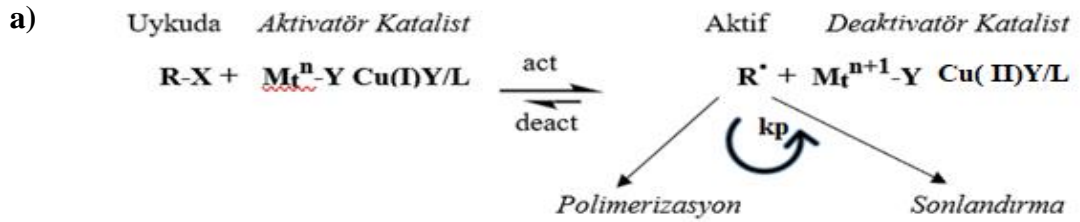
Uzun yıllar boyunca, zincir büyümesi ile rekabet eden zincir transferi ve zincir sonlandırma tepkimeleri nedeniyle kontrollü bir "canlı" radikal polimerizasyonu imkânsız kabul edilmişti. Tipik olarak, zincir yayılımı, büyük bir radikal konsantrasyonuna ve kontrol edilmesi zor zincir büyümesine yol açan başlatma ve sonlandırmadan çok daha hızlıdır. Bununla birlikte, son zamanlarda, büyüyen zincir radikalleri ile onların hareketsiz karşılıkları arasındaki dengeyi içeren yeni zincir büyüme yöntemleri geliştirildi. Başka bir deyişle, zincir büyüme radikalleri, birkaç monomer ilavesinden sonra uyku durumuna dönüştürülmekte ve daha sonraki bir zamanda yeniden etkinleştirilebilmektedir. Bu yöntem, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) olarak adlandırıldı (J.-S. Wang & Matyjaszewski, 1995). ATRP, 1995 yılında Matyjaszewski ve Sawamoto tarafından bağımsız olarak geliştirildi.

ATRP'nin dezavantajı, nispeten yüksek konsantrasyonda katalizör kullanılmasıdır, bu genellikle 1.000–10,000 ppm arasındadır. Monomere molar oran olarak hesaplanır. Yüksek konsantrasyonda katalizör, yüksek konsantrasyonda geçiş metali tuzları anlamına gelmektedir. Bunun önüne geçmek için geliştirilen yöntemlerden biri de elektron transferi ile yeniden oluşturulan aktivatörler (ARGET) ATRP yöntemidir. Bu yöntem sayesinde polimerizasyon, tepkimedeki Cu (I) ve Cu (II)'nin karşılıklı dönüşümüyle kontrol edilir. Polimerizasyon teorik olarak Cu (I) ile Cu (II) dönüşüm oranına bağlı olduğundan çok az bir katalizör ile (tek dijit ppm seviyesinde) tepkime gerçekleştirilebilir (Edmondson, S., & Zhu, 2012). Farklı monomerlerin, örneğin ARGET ATRP'de, değiştirilmesi gereken parametreleri; indirgeyici madde ve sıcaklıktır (Hansson vd., 2009).

ATRP yönteminde alkil halojenür gruplarında uygun katalizörler varlığında homolitik bağ kırılması ile oluşan radikalın monomer ile reaksiyona girmesi temeline dayanır. Katalizör sistemi olarak geçiş metali tuzları ve amin ligandları kullanılır. En sık kullanılan metal tuzu bakır(I) bromür, ligand ise N,N,N',N",N"-pentametilendiamindir (PMDETA). Alkil halojenür grubundan homolitik olarak ayrılan brom atomu katalizör sistemine katılarak bakır atomunun yükseltme basamağında artışa sebep olur ve CuBr₂ oluşur. Geride kalan karbon radikali monomer ile reaksiyona girerek polimerin büyümesi

gerçekleşir. Br atomunun büyüyen radikalik zincire katılması ile uyuyan (dormant) türler oluşur. Bu şekilde polimerizasyon kontrollü bir şekilde gerçekleşir. Tepkime, çözücüye paralel olarak, ortam sıcaklığının etkisinde, önceden tasarlanan stokiyometrik oranlara göre devam eder.

M_t^n -Y Cu(I)X/L metal kompleksidir, (denklemdaki X bir halojendir (Br veya Cl) ve L bir ligandır, R polimeri oluşturur). Kompleks X'i, R-X ekinden soyutlar ve Cu(II)Y₂/L oluşur. Bu aktivasyon (Kact) işlemidir ve tersine tepkime de (deaktivasyon sabiti Kdeact) işlemi tanımlar. Polimerizasyonun başlangıcında, Cu(II) türü yoksa, aktivasyon süreci baskın olacak ve R ve Cu(II) konsantrasyonları monoton bir şekilde artacaktır. ATRP katalitik bir prosesdir ve redoks-aktif geçiş metal kompleksi ile uyarılır. "Klasik" ATRP'de, yüksek miktarda katalizör kullanımı gerekir ki bu oran tipik olarak monomere oranla 0.1-1 mol% değerindedir. Bu nedenle nihai ürün üzerinde ciddi metal artığı kalır. Bunun önüne geçilmesi için düşük katalizör oranları ile çalışmaya imkân veren (tek haneli ppm değerlerinde) ARGET, ROMP ve ICAR vb. yöntemler ATRP'nin alt sınıfı olarak geliştirilmiştir (Matyjaszewski, K., Davis, 2002; Matyjaszewski & Tsarevsky, 2009). ATRP mekanizması ve kinetiği aşağıda Şekil 2.6'da verildi.



b)

$$R_p = k_p[M][P'] = k_p[M]K_{atrp} [PX][M_t^nLn]/[X]M_t^{n+1}Ln$$

R_p: polimerizasyon hızı, **P'**: Polimer **k_p**: polimerizasyon hız sabiti
P': Aktif, Polimer **M**: Monomer, **M_t**: Metal katalizör, **Ln/L**: Ligand,
X: Halojen, **K_{atrp}**: ATRP hız sabiti

Şekil 2.6. a) ATRP mekanizması b) Polimerizasyon hızı (Matyjaszewski, K., Davis, 2002)

Başlatıcının olduğu polimerizasyonda tepkime aşağıdaki formüle göre geçerlidir;

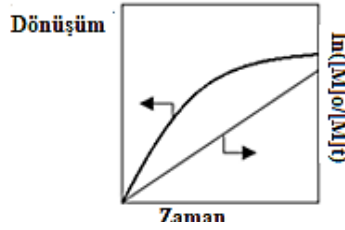
$$\ln ([M]_0/[M]_t) = 3/2 k_p(K[IX]_0/3K_t)^{1/3}t^{2/3}$$

M: monomer, K: Tepkime hız sabiti, I: başlatıcı X: halojen, t: zaman, p: polimer

$K=k_{act}/k_{deact}$ formülüyle bulunur. $\ln([M]_0/[M]_t)$ ile zaman arasındaki ilişkinin doğrusal olmasının beklenmediği unutulmamalıdır. Bu koşullar altında, polimerizasyon hızı, aktivasyon-deaktivasyon denge sabiti olan K değeri tarafından kontrol edilir (Moad, G., Solomon, 2006).

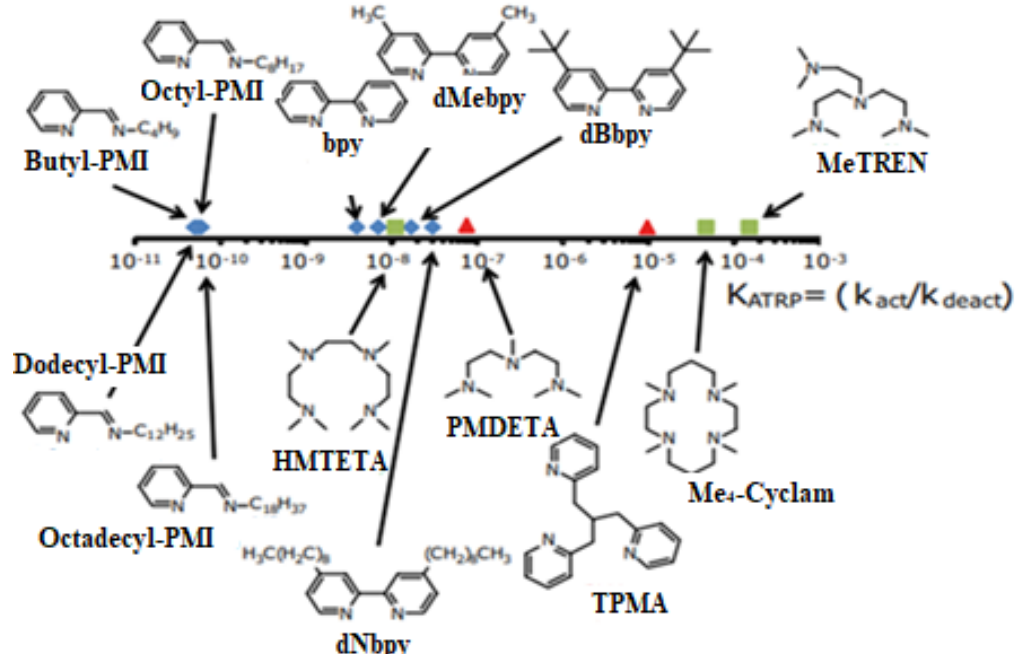
Tüm oran sabitleri göz önüne alındığında aktivasyon ve deaktivasyon tepkimeleri de dahil olmak üzere temel tepkimeler, reaktanların konsantrasyonları ve sıcaklık gibi deneysel koşulların detayları belirlenmek suretiyle, Canlı Radikal Polimerizasyonun tüm süreci simüle ve tahmin edebilir. Ürünleşecek polimerin özellikleri, prensip olarak oldukça doğru tasarlanabilir (Matyjaszewski, K., Davis, 2002).

DP (Polimerizasyon derecesi) önceden belirlenebilir ve $DP=\Delta[M]/[I]_0$ formülü ile hesaplanır. Mw/Mn oranı 1,05-1,5 olup oldukça düşüktür (Shipp vd., 1998). Monomer dönüşümünün zamana bağlı grafiği aşağıda şekil 2.7'de verildi.



Şekil 2.7. Monomer dönüşümünün zamana bağlı lineer ve yarılogaritmik grafiği (Shemper vd., 2002)

ATRP polimerizasyonunda tepkime katalizörleri olarak en sık kullanılan ligandlar Me₆TREN, TPMA ve PMDETA'dır. Aşağıda Şekil 2.8'de gösterildiği üzere, bu seçimin başlıca nedenlerinden biri, bu ligandlarla oluşturulan katalist komplekslerinin, daha yüksek k_{ATRP} 'ye ek olarak k_{deact} için yüksek değer vermesidir (Gromada vd., 2004).



Şekil 2.8. Katalizör kompleksi için doğru ligandın seçilmesi (Tang vd., 2008)

ATRP yönteminde selüloz ve pamuk başlangıç malzemeleri için bugüne kadar genel olarak kullanılan çözücüler; anisol, aseton, toluen, etil asetat, THF, DMF, H₂O, MeOH, DMAc, xylene ve 2-propanoldür. Polimerler veya selüloz gibi organik yüzeyler genellikle sadece çözücüler kullanılarak temizlenir. Eğer malzemenin doğal olarak özünde nükleofilik amin veya hidroksil grupları yoksa (bu gruplar yer değiştirme ile tepkime verebilir), yüzey çeşitli yollarla etkinleştirilebilir, şöyle ki; hidroksil gruplarını tanıtmak için UV/O₃ (ultraviyole ve ozon) ve O₂ plazması yöntemleri uygulanabilir veya poliesterlerin etilendiamin ile işleme tabi tutularak amin gruplarının tanıtılması sağlanır (Edmondson, S., & Zhu, 2012).

2.4.5. Kopolimerizasyon ve Rastgele Radikalik Kopolimerizasyon

Radikalik kopolimerizasyonun oluşması için radikalik polimerizasyona uygun iki monomer seçilmelidir. Kopolimer eldesi için tepkimenin başlatılması gereklidir, başlatıcı mekanizmaları; iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlama, tepkimenin gerçekleşeceği ortamın

elektroliz edilmesi veya uygun başlatıcılar kullanmakla sağlanır. Elde edilen kopolimer rastgeledir. Yani tepkimeye giren iki monomerden meydana gelen olası tepkimelerin yarısı homopolimerizasyon tepkimesi iken diğer yarısında ise toplam radikal sayısı değişmez, her bir aktif tür diğer monomeri kendine kattığı için radikal türlerinin oranı değişiktir (Saçak, 2018).

Kopolimerizasyon çeşitleri;

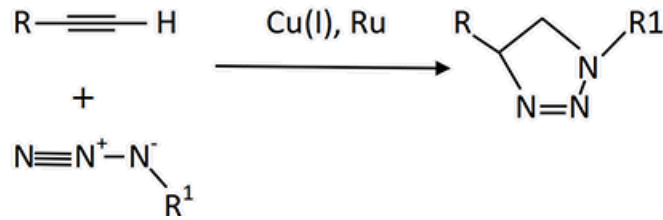
- ✓ Homojen kopolimerizasyon
- ✓ Ardışık kopolimerizasyon
- ✓ Rastgele kopolimerizasyon
- ✓ Blok Kopolimerizasyon
- ✓ Gradyen Kopolimerizasyon
- ✓ Aşı Kopolimerizasyon (Eren, 2011).

2.4.6. Klık Tepkimesi

Klık kimyası terim olarak ilk defa Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından dile getirilmiştir. Click kimyası Diels-Alder ve özellikle 1,3-dipolar siklokatılmalar gibi heteroatomları içeren siklokatılma reaksiyonlarını güzel bir şekilde temsil eder. Bu modüler füzyon reaksiyonları, iki doymamış reaktanı birleştirir ve beş ve altı üyeli heterosiklonlu muazzam bir çeşitliliğe hızlı erişim sağlar (Kolb vd., 2001).

Huisgen reaksiyonu olarak da bilinen klık kimyası, başarılı bir polimerizasyondan sonra polimerlerin modifikasyon teknikleri, makromoleküler biliminde önemli bir konuyu temsil eder. Malzemeler fonksiyonel grupları ve zincir mimarileri ile önemli ölçüde farklı özellikler kazanırlar. Yeni organik ürünlerin hazırlanması için çeşitli ilerlemeler olmasına rağmen, bunların hepsi her zaman moleküler ölçekten makromoleküler ölçeğe kolayca aktarılabılır değildir (Hawker & Wooley, 2005).

Çoğu kimya yöntemleri, başlangıç materyalleri, karmaşık deney yapısı veya özgünlük yetersizliği gibi eksiklikler nedeniyle sınırlıdır. Polimer biliminin amacı, polimer tepkimesi boyunca mümkün olan en temiz, en basit ve en verimli yöntem ile istenen sentez ve fonksiyonlitenin elde edilmesi olmalıdır. Tüm bu gereksinimler polimerlerin modifikasyonuna ve farklı polimerlerin tepkimesine öncülük eden mimari makromoleküllerin elde edilmesine imkân veren klik kimyası tarafından sağlanabilmektedir. Aşağıda Şekil 2.9’da örnek klik tepkime mekanizması şematik olarak görülmektedir. Cu(I) katalizli azidür-alkin halka katılması (CuAAC), Diels-Alder halka katılma ve tiyol-en klik tepkimeleri makromoleküler mühendislik adına geniş olanaklar sağlar. Örneğin teleklik polimerlerin tepkimesi ile fonksiyonelleştirilmiş blok kopolimerlerin ve karmaşık mimarili makromoleküllerin tepkimesi yapılabilir (Lutz & Börner, 2008).



Şekil 2.9. Cu(I) katalizli 1,3 dipolar halka katılma tepkimesi (CuAAC)

Klik tepkimesi, görece küçük molekülleri, makromoleküllere dönüştürmenin çok özel ve kontrollü bir yöntemidir. Örnek olarak doğada aminoasit birimlerinden proteinin tepkimesinde yaygın olarak görülür. Koschella vd. uygun kimyasal modifikasyon yöntemleri ile azidür ve alkin fonksiyonel gruplara sahip selülozik yapılar elde ettiler. Alkin ve azidür yapıları arasında bakır katalizörlü 1,3-dipolar halka katılma tepkimesi ile selülozik hidrojel de elde edilebilir (Koschella vd., 2011).

Klik reaksiyonların sınıflandırılması reaksiyon tür ve niteliklerine göre yapılabilir. Bunlar siklokatılma, nükleofilik halka açılma, karbonil kimyası, katılma reaksiyonları ve thiol-ene reaksiyonlarıdır (Rostovtsev vd., 2002).

Klik kimyası, basamaklı büyüme polimerlerini kantitatif olarak sentezlemek için pratik, iyi anlaşılmalı bir organik reaksiyonu temsil eder. Klik kimyası, 1950'lerde Huisgen tarafından keşfedildi; ancak, çeşitli fonksiyonel gruplara karşı toleranslı olan ve hafif sentetik koşullar altında meydana gelen yüksek verimli sentetik reaksiyonları tanımlamak için "klik kimyası" terimini icat eden Sharpless'ti. O zamandan beri klik kimyası, reaksiyonlarının verimliliği sebebiyle polimer kimyasının disiplinler arası fırsatlara yayılmasını sağladı. Pek çok reaksiyon "klik" olarak adlandırılabilir da polimer kimyasında kullanılan birincil klik reaksiyonu, yalnızca 1,2,3-triazol birimini oluşturmak için bir terminal alkinin bir terminal azid ile Huisgen bakır katalizli bağlanmasını içerir. Klik reaksiyonları, küçük moleküllü bir yan ürün ortadan kaldırılmadan devam eder ve bu nedenle bu reaksiyon, poliadiyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılır. Klik reaksiyonunun en büyük yararı, reaktan özgüllüğü ve diğer fonksiyonel grupların toleranslıdır. Ayrıca, klik reaksiyonu, sulu çözücü sistemleri dahil hemen hemen her çözücüde ve nispeten düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşümlerle gerçekleşir. Bu birleştirilmiş avantajlar, doğrusal, aşılı, aşırı dallanmış ve polimerler dahil olmak üzere tüm çeşitlerin basamaklı büyüme polimerizasyonları için özellikle çok uygun klik reaksiyonlarını mümkün kılar. Klik kimyası ile sentezlenen basamaklı büyüme polimerlerine politriazoller denir. Bu reaksiyonun öngörülebilirliği ve düzenliliği, stereodüzenli 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazollerin yüksek verimli sentezi için son derece uygundur. Rutenyum katalizli klik kimyası, literatürdeki kadar yaygın olmasa da stereodüzenli 1,5-disübstitüe triazol verir (M. Zhang vd., 2016).

Klik kimyasında tepkime türleri aşağıdaki gibidir:

- Huisgen 1,3 dipolar halka katılma tepkimesi; a) termal, b) Cu (I) katalizli
- Huisgen halka katılma, katalizörler; Ru, Ni, Pt, Pd
- Diels-Alder tepkimesi (metal katalizör kullanılmaz)
- Nükleofilik halka açılma; Oksiran açma, aziridin açma
- Katılma tepkimeleri
- Thiol-ene tepkimesi

Klik kimyası modüler yapı bloklarının ılıman şartlarda yüksek verimle bağlanmasına imkan sağlar. Bu yöntemler farklı solventlere ve fonksiyonel gruplara karşı yüksek

toleransa sahiptir ve hemen hemen hiç yan ürün üretmemektedir. Kromatografik olmayan yöntemlerle basit ürün izolasyonu sağlar. Reaksiyon hem su içinde hem de organik çözücüler içerisinde ilerler (Hein vd., 2008).

Sterik olarak engellenmiş bir azid daha yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun reaksiyon süreleri ile tepkimeye girmekte başarısız kaldığı belirlenmiştir. Bazı klik kimya reaksiyonları canlılar için uyumlu olmayan bakır gibi metal bir katalizör gerektirir. Aşırı bakırın, hepatit, nörolojik ve renal hastalıklar gibi fizyolojik yan etkilere neden olduğu bilinmektedir. Başka bir endişe de bazı ağır metal azidürlerin patlayıcı olduğu bilinir ve bu özellik kesinlikle küçük ölçekli olmasına rağmen ilaç araştırmaları için büyük bir sorun olmaktadır. Bir diğer dezavantajı da Staudinger ligasyon reaksiyonu için sorumlu fosfin reaktiflerin reaksiyon kinetiğini etkileyen hava oksidasyonudur (Hein vd., 2008).

Bir dizi endüstriyel ve akademik ortamda mimari, işlevsellik ve reaktivite üzerinde hassas kontrole sahip polimerik malzemelere yönelik artan bir ihtiyaç vardır. Bu gereksinimleri karşılamak için araştırmacılar, basit ve yüksek verimli kimya yoluyla polimer sistemleri hazırlamaya ve işlevselleştirmeye çalışmışlardır. Bu, ilk olarak 2001’de Sharpless ve arkadaşları tarafından açıklanan modülerlik, hafif reaksiyon koşulları ve kantitatif verim içeren çeşitli uygulamalar için “klik” kimyası felsefesiyle uyumludur. Ek reaksiyonlar geliştirildikçe klik kimyasının kapsamı da genişledi. Kontrollü polimerizasyon teknikleriyle birleştiğinde, bu verimli dönüşümler, karmaşık mimarilerin kolayca elde edilmesini sağlamıştır. Kliklenebilir pandantiflere veya zincir uç gruplarına sahip doğrusal polimerler, blok ve aşırı kopolimerlerinin hazırlanmasına izin verir. Bu malzemelerin mevcudiyeti, elektronik ve biyotıp gibi araştırma alanlarında yeni uygulamalar geliştirmenin anahtarıdır. Burada işlevselliklerin hassas kontrolü ve yerleştirilmesi, başarılı kullanımları için kritik öneme sahiptir. Çok sayıda işlevselleştirme alanı, substratların yüksek moleküler ağırlıkları ve ortogo-nitelik gereksinimlerinin tümü, iyi tanımlanmış ve çok işlevli polimerik sistemlerin düzenli sentezinde kritik roller oynar (Geng vd., 2021).

2.4. Literatür Araştırması

(Westlund vd., 2007)'nin çalışmalarında, sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerini bir görüntüleme substratı olan kâğıdın çok yönlülüğü ile birleştirmek için ilk adımlar atılmıştır. Elektrik akımı veya manyetik alanların, sıvı kristallerin yönünü değiştirmek ve böylece malzemenin görünümünü ve özelliklerini değiştirmek için kullanılabilir olduğu bildirilmiştir. Çalışmada sıvı kristal bir monomer olan 11-(4'-siyanofenil-4''-fenoksi)undesil akrilatın ATRP ile selüloz üzerine aşılmasının mümkün olduğu ve PMA kullanılarak daha kalın filmlerin elde edilebileceği gösterilmiştir. Selüloz liflerin, aşılamanın ardından oldukça hidrofobik hale geldiği ve sıvı kristalli polimerin, daha sonraki işlemler için erişilebilir mezofazlara sahip olduğu belirtilmiştir.

Remzi Becer ve arkadaşları Cu(II) aracılı ATRP yöntemiyle yaptıkları çalışmalarında; Yeni bir dört dişli amin ligandı, (N,N,N',N'',N''',N''''-hekzaoligo(etilen glikol)) trietilentetramin (HOEGTETA) adlıdır, anisolde MMA'nın homojen ATRP'sinde kullandılar. Katalizör olarak CuBr, CuBr₂ ve başlatıcı olarak etil 2-bromoizobutirat (EbiB) kullandılar. Çalışmalarında, polimerizasyon sıcaklığının etkisini ve Cu (I)'nin Cu(II)'ye çeşitli oranlarını detaylı olarak incelediler. Ayrıca, MMA'nın ATRP'sinin, sadece Cu (II) kullanılarak, indirgeyen herhangi bir ajan, hava ve serbest radikal başlatıcının yokluğunda yapılabileceğini gösterdiler. MMA'nın ATRP'sini sadece Cu(II) ve HOEGTETA veya N,N,N',N'',N''(PMDETA) kullanılarak gerçekleştirdiler (Becer vd., 2007).

(Ting-Ting Xin, Tongqi Yuani Shu Xiao, 2011) tarafından yapılan çalışmada; selüloz-g-PMMA kopolimerleri, selüloz yüzeyinin modifiyesine etkili bir yol geliştirmek amacıyla yumuşak koşullar altında homojen ATRP ile hazırlanmıştır. Bir selüloz makro başlatıcı, oda sıcaklığında iyonik sıvıda, 1-allil-3-metilimidazolyum klorür ([AMIM]Cl 1-Allil-3-metil-1H-imidazol-3-ium klorid) içinde 2-bromopropionil bromür ile selülozun doğrudan homojen asilasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Kopolimerler, katalizör olarak CuBr/PMDETA ve homopolimer yan ürünü olmaksızın çözücü olarak DMF ile MMA'nın ATRP'si yoluyla elde edilmiştir. Aşılana kopolimerler, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Aşılana PMMA zinciri, selüloz omurgasının

hidrolizi ile elde edilmiş ve GPC ve TGA ölçümleri ile analiz edilmiştir. Ek olarak, selüloz-g-PMMA kopolimerlerinin oluşturduğu takımlar veya agregalar TEM ve AFM vasıtasıyla incelenmiştir. Sonuçlar, aşı polimerizasyonunun selüloz omurgasından meydana geldiğini ve elde edilen kopolimerlerin, iyi kontrol edilen moleküler ağırlık ve polidispersite ile aşılınmış polimer zincirlerine sahip olduğunu göstermiştir. Çözelti içindeki selüloz aşı kopolimeri, küre benzeri yapılar halinde toplanıp kendi kendine birleşebilirliği gözlemlenmiştir.

(Carlmark, A., Larsson, E., & Malmström, 2012) çalışmalarında, Halka Açılma Polimerizasyonu ROP ve atom transfer radikal polimerizasyonu ATRP kombinasyonu ile “dan aşılama” (graft from) gerçekleştirdiler. Literatürde, ROP ve diğer polimerizasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu kullanılarak selüloz türevlerinin aşılandığı, özellikle ATRP ile ilgili birkaç rapor vardır. Örneğin, Vlček ve ark. ROP ile ATRP’yi birleştirerek CA’dan iki farklı polimer aşıladı ve çift aşı olarak adlandırıldı. Polimerizasyonlardan önce, selüloz üzerindeki bazı hidroksil grupları, ATRP için başlatıcı gruplarla modifiye edildi. Daha sonra selüloz üzerinde kalan hidroksil gruplarından e-CL’nin halka açılma polimerizasyonu (ROP) başlatıldı ve daha sonraki bir adımda stiren, bütül akrilat veya MMA’dan oluşan monomere ATRP uygulandı. AFM analizi, kopolimerlerin solucan benzeri yapılar oluşturduğunu gösterdi. Benzer bir yaklaşımla, Yuan ve Wei ve ark. EC’den PDMAEMA ve PCL’yi aşılama için ATRP ve ROP’un bir kombinasyonunu kullandı. Polimer aşılınmış selüloz, kontrollü ilaç salımı için nanotaşıyıcı olarak kullanılma potansiyeli gösterdi. Oishi ve ark. ATRP (3-etil-metakriloiloksi-metiloksetan ve metil metakrilat için) ve ROP (e-CL ve L-LA için) kullanarak iki farklı polimeri aynı anda aşılarken selüloz kloroasetatını birkaç farklı polimerle aşılama başardılar. ATRP, selüloz üzerindeki kloroasetat ile modifiye edilmiş gruplar tarafından başlatılırken, değiştirilmemiş hidroksil grupları ROP’u başlatmıştır. Camsı geçiş sıcaklıklarının ve aşılınmış selülozun maksimum bozunma hızı sıcaklığının, aşılama için kullanılan monomere bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

(Erol vd., 2014) yaptıkları çalışmada; ATRP ve Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar klik tepkimesi (CuAAC) yoluyla florlanmış amfilik blok kopolimerlerin tepkimesini yaptılar. İlk olarak, sonradan fonksiyonelleştirme için hidrofobik segment üzerinde çoklu

yan zincir asetilen parçaları taşıyan bir PEGMA ve MMA bazlı blok kopolimer gerçekleştirdiler. ATRP kullanarak P(HEMA-ko-MMA)-blok-PPEGMA blok kopolimerlerinin kontrollü tepkimesinde, makro başlatıcı olarak bir dizi P(HEMA-ko-MMA) rastgele kopolimerini kullandılar, ardından da modifikasyonunu gerçekleştirdiler. Steglich esterifikasyonu yoluyla propargil fonksiyonlaştırılmış alkin-P(HEMA-ko-MMA)-blok-PPEGMA elde etmek için polimerdeki HEMA'nın hidroksil yan gruplarını kullandılar. Son olarak florlu amfifilik blok kopolimerler eldesi için yan zincir asetilen fonksiyonelliğini ve 2,3,4,5,6-pentaflorobenzil azid arasındaki klik tepkimesi gerçekleştirdiler. Elde edilen polimerleri yapısal olarak ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR, FT-IR ve GPC ile karakterize ettiler. Termal karakterizasyonları; DSC ve TGA ile yaptılar.

Vega ve arkadaşlarının çalışmalarında; propargilamin ve 1-etinilpiren, alkin moleküllerinin, Cu(I) katalizli asit-alkin Huisgen siklo ilavesi (CuAAC) tepkimesi yoluyla reaktif liflerin asit fonksiyonları ile yumuşak koşullarda tepkimeye girebileceğinin bir kanıtı olarak kullandılar. Fiberlerin kimyasal karakterizasyonu, Raman, Floresans ve UV-vis spektroskopisi gibi klasik teknikler kullanılarak gerçekleştirildi (Vega vd., 2015).

Taşçı ve arkadaşlarının çalışmasında; piren yan grupları [(S1-S3)-Pyr] ile yeni tetra kollu yıldız şekilli stirenik kopolimerler hazırlandı ve nitroaromatik bileşiklerin hızlı ve hassas tespiti için floresan algılama probu olarak kullanıldı. (S1-S3)-Pyr, polimer zincirleri üzerindeki piren gruplarının yakınlığı ve monomerin eksimer emisyon yoğunluklarına oranı nedeniyle floresan emisyon spektrumlarında geniş eksimer bantlarının yanı sıra karakteristik piren monomer emisyon sinyallerini de tasvir etti. Yıldız polimerlerin içeriği S1-Pyr'den S3-Pyr'e yükseltildi. 25 eşdeğer nitroaromatik varlığında en yüksek söndürme verimi 2,4,6-trinitrofenol/pikrik asit (%99,4) için gözlemlendi, ardından 2,4-dinitrofenol (%84,2), 4-nitrofenol (%82,6), 2, 4,6-trinitrotoluen (%44,0), 2,4-dinitrotoluen (%32,6) ve 4-nitrotoluen (%28,8) için belirlendi. Nitrofenolik bileşiklerin üstün söndürme etkinlikleri, fenolik hidroksil birimlerinin asitliği nedeniyle (S1-S3)-Pyr için güçlü bağlanma afinitelerine atfedildi. Ayrıca S1-Pyr, S2-Pyr ve S3-Pyr'in söndürme oranlarının birbirine çok yakın olduğu ölçüldü. Bu nedenle, (S1-S3)-Pyr, fenolik nitroaromatik bileşikler için oldukça seçici ve hassas floresan problemleri olarak kabul edilir (Tasci vd., 2018).

Bu çalışmada, farklı miktarlarda pirene sahip yıldız şeklindeki stiren kopolimerleri yan gruplarla sentezlendi ve bileşikler nitroaromatiklere yönelik kimyasal probalar olarak kullanıldı. Bu amaçla öncelikle alkoksiamin bileşiği olarak kullanılacak olan NMP ile tek moleküllü başlatıcı sentezlendi. Daha sonra, unimoleküler varlığında başlatıcı bileşik, klorür yan gruplarına sahip farklı monomere sahip stiren ve vinilbenzil klorür monomerlerinin NMP'si ile besleme oranlarıyla yıldız şeklindeki polimerler sentezlendi. Elde edilen yıldız polimerlerin klorür fonksiyonel birimleri azid fonksiyonel gruplarına dönüştürüldü. Son olarak, piren tarafı olan stiren yıldız şeklindeki kopolimer gruplar, azid arasındaki 1,3-dipolar sikloekleme (klik) reaksiyonu ile sentezlendi ve öncül polimer ve 1-etinil pirenin fonksiyonel grupları elde edildi. Doğrusal stiren kopolimerler, yıldız şekilli olanlar gibi aynı sentez stratejisi kullanılarak nitroaromatlara karşı optik kimyasal sensör uygulamalarındaki farklılıkları incelemek için sentezlendi (Taşçı, 2018).

Melehat Göktaş, çalışmasında; blok kopolimerler poli(metil metakrilat-b-stiren) ve poli(metil metakrilat-b-akrilamid) redoks polimerizasyon yöntemi ve atom transfer radikal polimerizasyon yönteminin bir kombinasyonunu kullanarak iki aşamada sentezlendi. Önce metil metakrilat ve 3-bromo-1-propanolün redoks polimerizasyonu ile PMMA-Br makrobaşlatıcı sentezlendi. Redoks polimerizasyonu için katalizör olarak $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ kullanıldı. Poli(MMA-bS) ve poli(MMA-b-Aam) blok kopolimerlerinin sentezleri, ($110^{\circ}C$ 'de) PMMA-Br makrobaşlatıcı, stiren (S) ve akrilamidin (Aam)'nin ATRP'si vasıtasıyla gerçekleştirildi. Monomer ve başlatıcı konsantrasyonları gibi çeşitli parametreler değiştirilerek blok kopolimerlerin uzunluğu ayarlandı (Göktaş, 2019).

Akkoç ve arkadaşları çalışmalarında; yeni piren bazlı polimerik mikro boncukları, 2,4,6-trinitrotolüen (TNT), 2,4-dinitrotolüen (DNT) ve 2,4,6-trinitrofenol (pikrik asit, PA) gibi nitroaromatik bileşiklerin yüksek hassasiyette tespiti için floresan kemosensör olarak tek adımda basit bir şekilde sentezlendiler. İlk olarak, piren birimlerinin doğrudan stiren grubuna bağlı olduğu hidrolize olmayan 4-(1-pirenil)-stiren (PySt) monomeri Suzuki Coupling reaksiyonu ile sentezlenmiş ve çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) varlığında polimerize edilmiştir. 850–1000 nm partikül boyutu dağılımına sahip, yüksek düzeyde çapraz bağlı, neredeyse monodispers poli(4-(1-pirenil)-stiren-ko-

etilenglikoldimetakrilat), P(PySt-EGDMA) mikroküreler, zahmetsiz ve çok hızlı bir -bir saatlik- polimerizasyon ile başarıyla elde edildi. Mikro boncukların nikroaromatiklere karşı tespit çalışmaları ve sönümlene aktivitelele, su, asetonitril, metanol ve tetrahidrofuran gibi farklı çözücü koşulları altında araştırıldı. Floresans ölçümleri sırasında, P(PySt-EGDMA) mikro boncuklarının her dispersiyonu, çok düşük konsantrasyonlarda (6.67 µg/ml çözelti) bile çıplak formlarında çok güçlü floresan aktivitesi gösterdi. Ayrıca, tüm süspansiyonlar arasında, sulu ortamda nikroaromatiklere karşı tepkilerin en iyi floresan söndürme aktivitelerini gösterdiğini tespit ettiler. Sulu dispersiyonun nikroaromatiklere verdiği tepkiler Ksv (Stern-Volmer sabiti) değerleri üzerinden karşılaştırıldığında, mikro boncukların en yüksek söndürme kabiliyetinin DNT'ye karşı olduğunu tespit ettiler (Akkoc & Karagoz, 2022).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar

| Kimyasalın Adı | Üretici | Safılık Derecesi |
|---|---------------|------------------|
| Metil Metakrilat (MMA) | Sigma-Aldrich | %99 |
| 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) | Sigma-Aldrich | ≥%99 |
| Azobisisobütironitril (AIBN) | Sigma-Aldrich | %98 |
| Trietil amin (TEA) | Sigma-Aldrich | ≥%99 |
| 2-Bromopropiyonil bromür | Sigma-Aldrich | %97 |
| 1-Etiniipiren | Alfa Aesar | %98 |
| Sodyum azidür (NaN ₃) | Sigma-Aldrich | ≥%99,5 |
| Sodyum bikarbonat (NaHCO ₃) | Sigma-Aldrich | ≥%99 |
| Kalsiyum klorür (CaCl ₂) | Sigma-Aldrich | ≥%97 |
| Bakır(I) bromür (CuBr) | Sigma-Aldrich | %98 |
| N,N,N',N'',N''-Pentametildietilentriamin (PMDETA) | Sigma-Aldrich | %99 |
| N,N-Dimetilformamit (DMF) | Merck | %99,8 |
| Diklorometan (DCM) | Alfa Aesar | %99,8 |
| Tetrahidrofüran (THF) | Sigma Aldrich | %99,9 |
| Metanol | Sigma Aldrich | %99,5 |
| Hekzan | Laboratuvarda | %99,5 |

MMA ve HEMA monomerleri aktifleştirilmiş bazik alümina kolondan geçirilerek polimerizasyon inhibitörlerinden arındırıldı ve reaksiyonlarda kullanıldı. Diğer kimyasallar alındığı gibi kullanıldı.

3.2. Kullanılan Araç/Gereçler ve Cihazlar



Şekil 3.1. Döner buharlaştırıcı



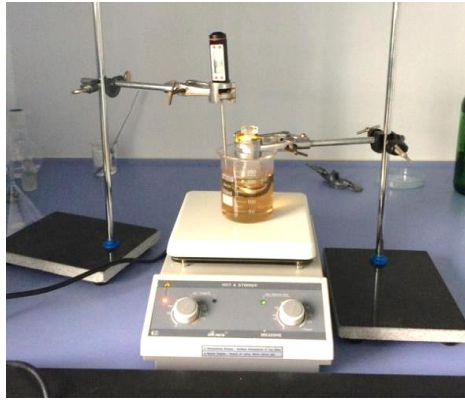
Şekil 3.2. Hassas terazi



Şekil 3.3 Vakumlu fırın



Şekil 3.4. Laboratuvar sarf malzemeleri



Şekil 3.5. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı



Şekil 3.6. Vorteks cihazı

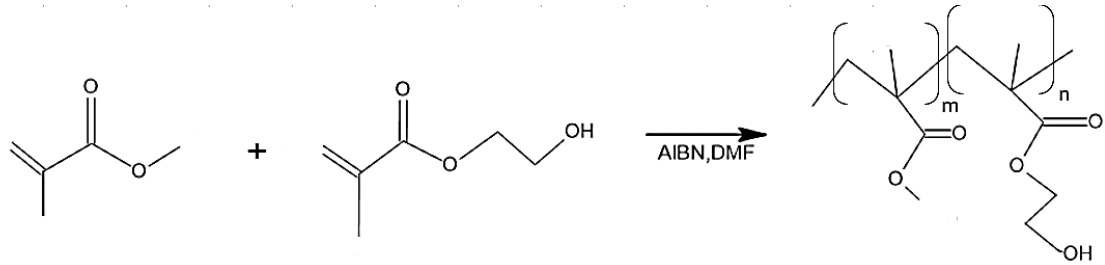


Şekil 3.7. Polimer filtrasyon sistemi

3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile P(MMA-*ko*-HEMA) Kopolimerinin (P1) Sentezi

Tepkime için 3:1 oranında monomer ve AIBN (azobisizobutironitril) başlatıcı kullanıldı. Tepkime için HEMA (1,2 ml, 0,97 mmol), MMA (3,1 ml, 2,92 mmol) ve AIBN (0,064 g, 0,4 mmol) kullanıldı. Tepkimeyi başlatmak için oda sıcaklığında argon gazı altında önce AIBN sonra HEMA ve MMA'nın cam balona ilavesi yapıldı ve 5 ml THF (tetrahidrofuran) eklendi ve argon gazı ile degaze edildi.

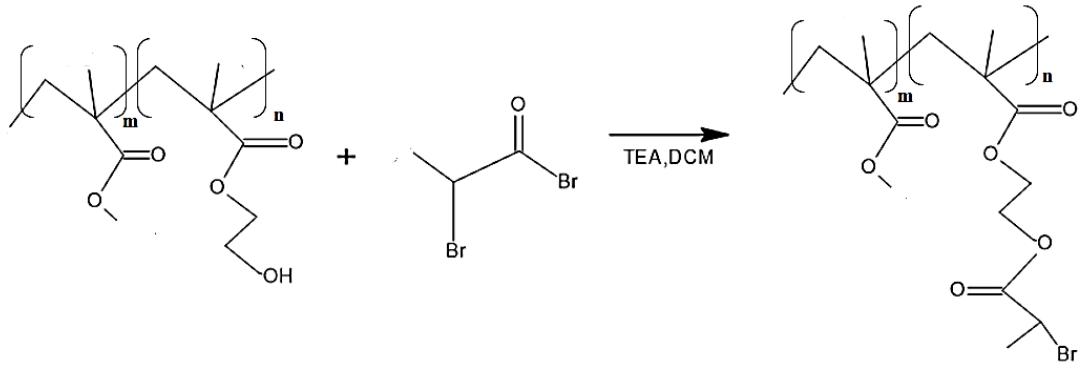
azı verildi ve tepkime başlatıldı. Kopolimerizasyon işlemi, 55 °C'de silikon yağı içerisinde manyetik karıştırıcı ile 65 dk'da gerçekleştirildi, reaksiyon sonunda uçucu bileşenler döner buharlaştırıcı aracılığıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen malzeme DCM'de (diklorometan) çözüldü ve metanolde çöktürüldü. Daha sonra çöken kopolimer (**P1**) ve çözücü karışımı G4 cam filtrede süzüldü ve gece boyunca 35 °C'de vakum altında kurutuldu. Tepkime sonucunda 1,031g **P1** elde edildi.



Şekil 3.8. P(MMA-*ko*-HEMA) kopolimerinin (**P1**) sentezi

3.4. P(MMA-*ko*-HEMA-Br) Kopolimerinin (**P2**) Sentezi

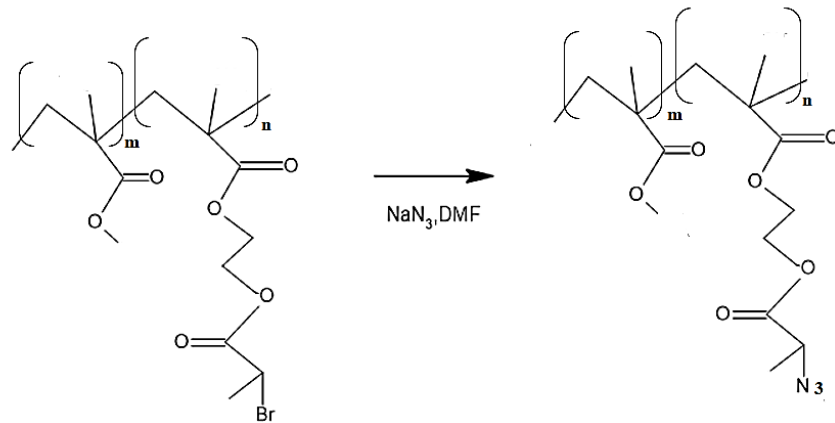
P1 kopolimeri (0,85 g, 8,5 mmol), trietilamin (TEA, 1,3 ml, 9,4 mmol) , 2-bromopropionil bromür (0,9 ml, 8,5 mmol) ve 20 ml metilen klorür cam balona argon gazı altında eklendi. Reaksiyon karışımı buz ve tuz karışımı banyosunda soğutuldu ve manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı (Şekil.3.9). Tepkime gece boyunca sürdü. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine aktarıldı, DCM ile 100 mL'ye seyreltildi ve 100 ml doymuş NaHCO₃ sulu çözeltisi ile yıkandı. Toplanan organik fazlar CaCl₂ üzerinde kurutuldu ve elde edilen çözelti döner buharlaştırıcı 5-10 mL'ye deriştirildi. **P2** polimeri metanolde çöktürüldü, G4 sinterli filtre ile süzüldü ve gece boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Tepkime sonucunda 0,463 g **P2** elde edildi.



Şekil 3.9. P2 kopolimerinin sentezi

3.5. P(MMA-*ko*-HEMA-N₃) Kopolimerinin (P3) Sentezi

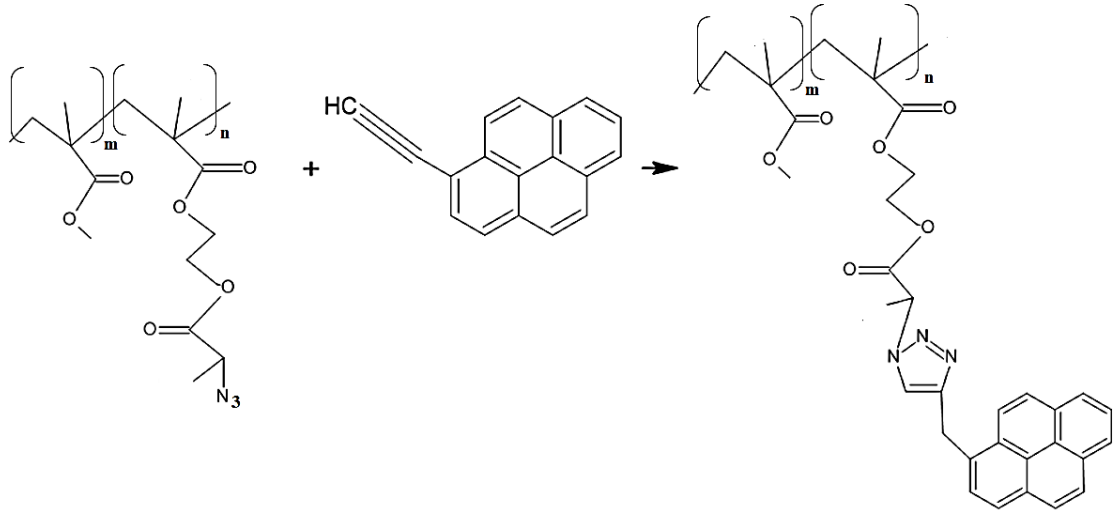
P2 kopolimeri (0,418 g, 4 mmol), NaN₃ (1,2 g, 18,459 mmol) ve 25 ml dimetilformamid (DMF) cam balona argon gazı altında eklendi. Tepkime yağ banyosunda 45 °C’de manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirildi. Tepkime gece boyunca sürdü. Tepkime sonucu elde edilen P3 karışımındaki uçucu bileşenler döner buharlaştırıcı vasıtasıyla buharlaştırıldı. Kalan malzeme DCM’de çözüldü ve saf su ile yıkandı. Toplanan organik faz CaCl₂ üzerinde kurutuldu, çözelti döner buharlaştırıcı vasıtasıyla 5-10 mL’ye deriştirildi ve metanolde çöktürüldü. Çökelti, G4 cam filtre ile süzüldü ve gece boyunca vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. Tepkime sonucunda 0,323 g P3 elde edildi.



Şekil 3.10. P3 kopolimerinin sentezi

3.6. P(MMA-*ko*-HEMA-Piren) Kopolimerinin (P4) Sentezi

P3 kopolimeri (0,270 g, 0,546 mmol), 1-etilen piren (0,155 g, 0,682 mmol), 35 ml DMF, sonra sırasıyla pentametildietilentriamin (PMDETA, 0,284 g, 1,63 mmol) ve CuBr (0,235 g, 1,63 mmol) cam balona argon gazı altında eklendi. Tepkime oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirildi. Tepkime 72 saat boyunca sürdü. Tepkime sonucu elde edilen **P4** karışımındaki uçucu bileşenler döner buharlaştırıcı vasıtasıyla buharlaştırıldı. Reaksiyon karışımı DCM ile çözüldü ve saf su ile yıkandı. Toplanan organik fazlar CaCl₂ üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı vasıtasıyla 5-10 mL'ye deriştirildi. **P4** metanolde çöktürülerek izole edildi, G4 filtrede süzülde ve gece boyunca vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. Tepkime sonucunda 0,0605 g **P4** elde edildi.

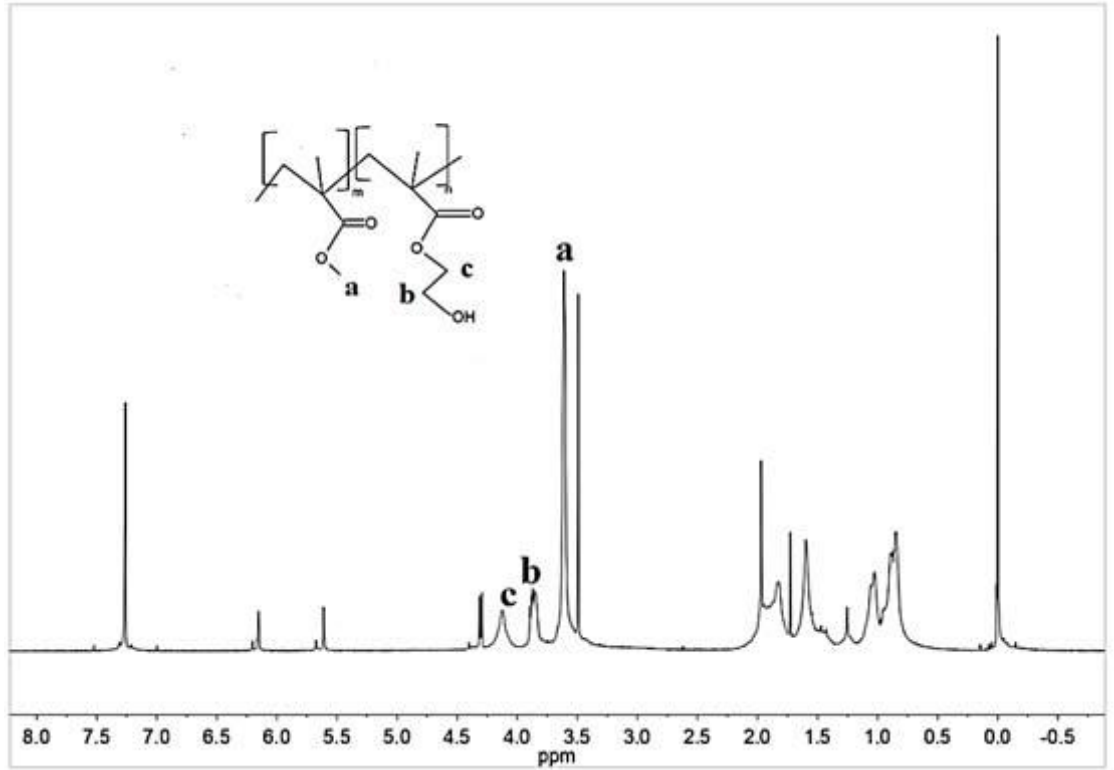


Şekil 3.11. P4 kopolimerinin sentezi

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. P(MMA-*ko*-HEMA) Kopolimerinin (P1) Yapısal Karakterizasyonu

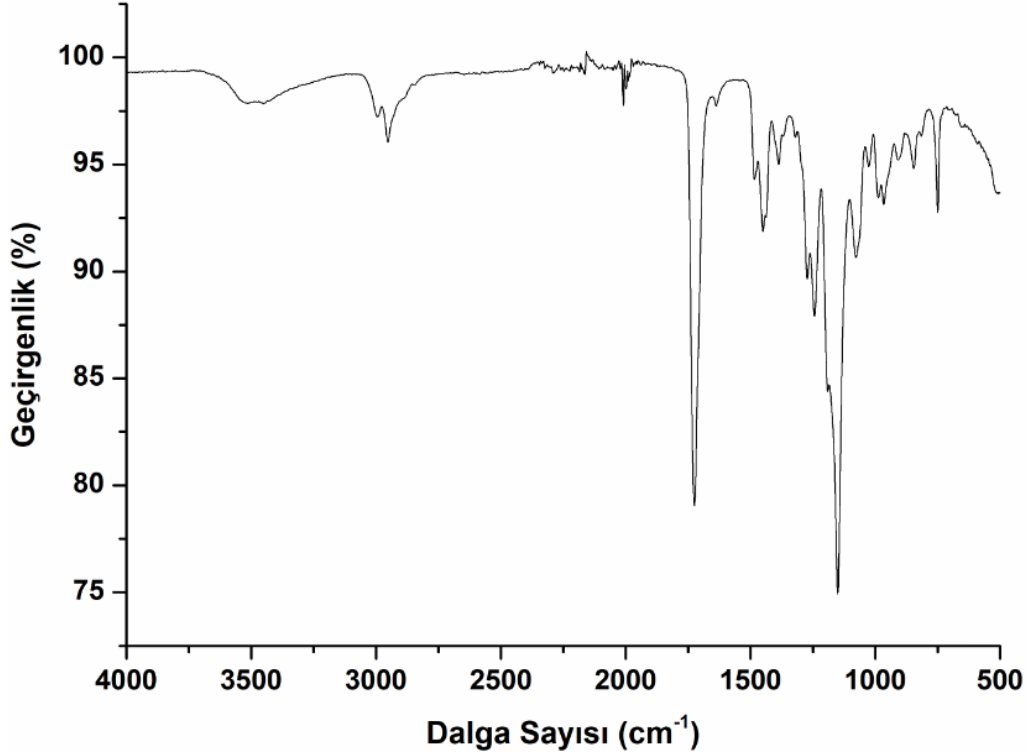
P(MMA-*ko*-HEMA) kopolimerine (P1) ait CDCl₃'te (koloroform-d) oda sıcaklığında alınan ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarının α-CH₃ protonlarına ait sinyaller 0,88-1,36 ppm aralığında gözlemlendi. Polimer ana zincirinde bulunan metilen -CH₂- protonlarının 1,5-2,1 ppm aralığında rezonans verdikleri görüldü. MMA monomer kalıntılarındaki -OCH₃ metil protonlarının sinyalleri 3,61 ppm'de görülmektedir. HEMA monomer kalıntılarındaki -(CO)OCH₂- ve -CH₂OH metilen protonları ise sırasıyla 4,12 ve 3,85 ppm'lerde rezonans verdikleri görüldü.



Şekil 4.1. P(MMA-*ko*-HEMA) kopolimerine (P1) ait ¹H NMR spektrumu

P(MMA-*ko*-HEMA) kopolimerine (P1) ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2'de görülmektedir. Spektrumda, 3540 cm⁻¹'deki geniş bant HEMA monomer kalıntılarının simetrik ve

asimetrik O-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Polimerin simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilmelerine ait sinyaller 2850-2987 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarında bulunan karakteristik simetrik ve asimetrik C=O gerilme sinyali 1726 cm^{-1} 'de görülmektedir. Polimerin ester gruplarındaki (CO)-O gerilmesi de 1151 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir.

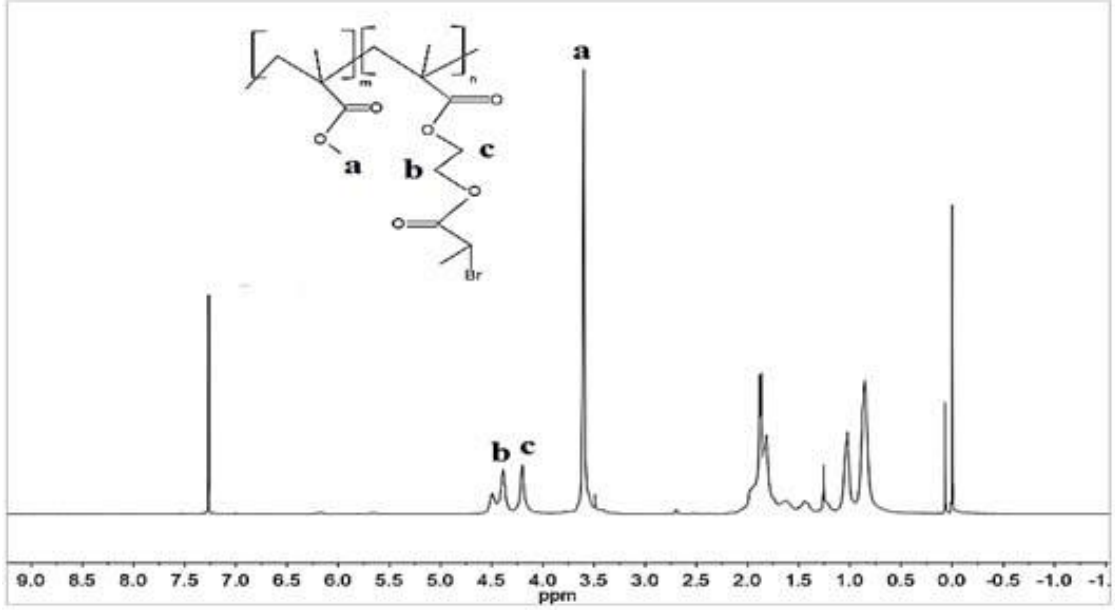


Şekil 4.2. P(MMA-ko-HEMA) kopolimerine (P1) ait FT-IR Spektrumu

4.2. P(MMA-ko-HEMA-Br) Kopolimerinin (P2) Yapısal Karakterizasyonu

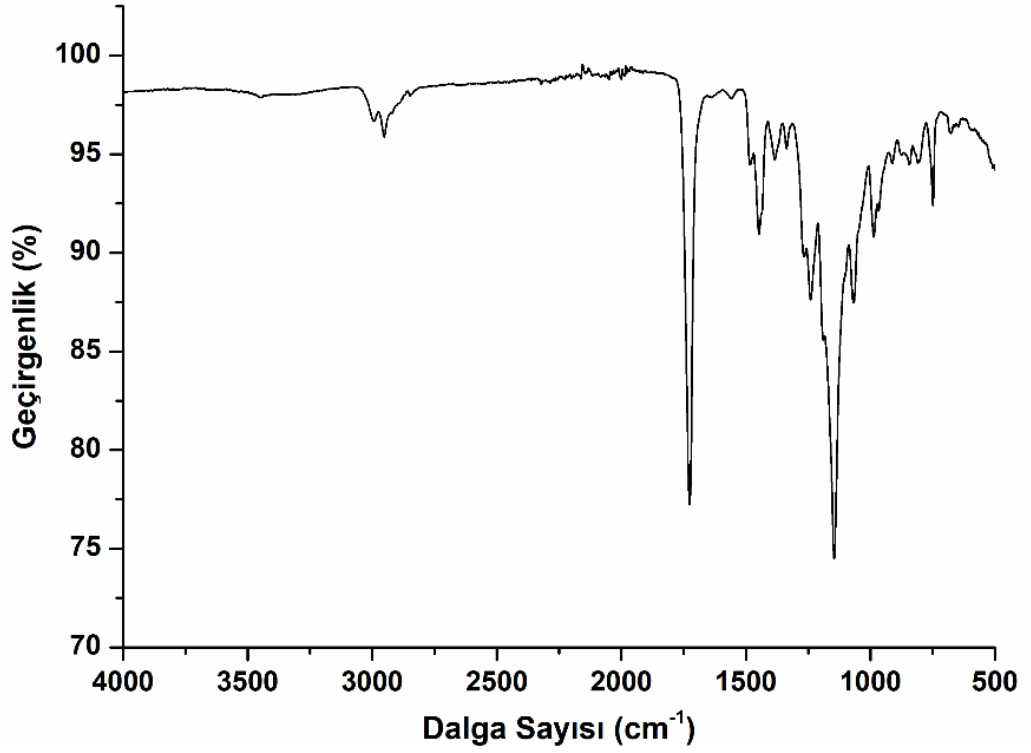
P(MMA-ko-HEMA-Br) kopolimerine (P2) ait CDCl_3 'te oda sıcaklığında alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.3'te görülmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarının $\alpha\text{-CH}_3$ protonlarına ait sinyaller 0.85-1.25 ppm aralığında gözlemlendi. Polimer ana zincirinde bulunan metilen $\text{-CH}_2\text{-}$ protonlarının 1,43-2,1 ppm aralığında rezonans verdikleri görüldü. MMA monomer kalıntılarındaki -OCH_3 metil protonlarının sinyalleri 3,59 ppm'de görülmektedir. HEMA monomer kalıntılarındaki $\text{-(CO)OCH}_2\text{-}$ ve -

$\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{C}(\text{CH}_3)\text{HBr}$ metilen protonları ise sırasıyla 4,20 ve 4,38 ppm'lerde rezonans verdikleri görüldü.



Şekil 4.3. P(MMA-ko-HEMA-Br) kopolimerine (P2) ait ¹H NMR spektrumu

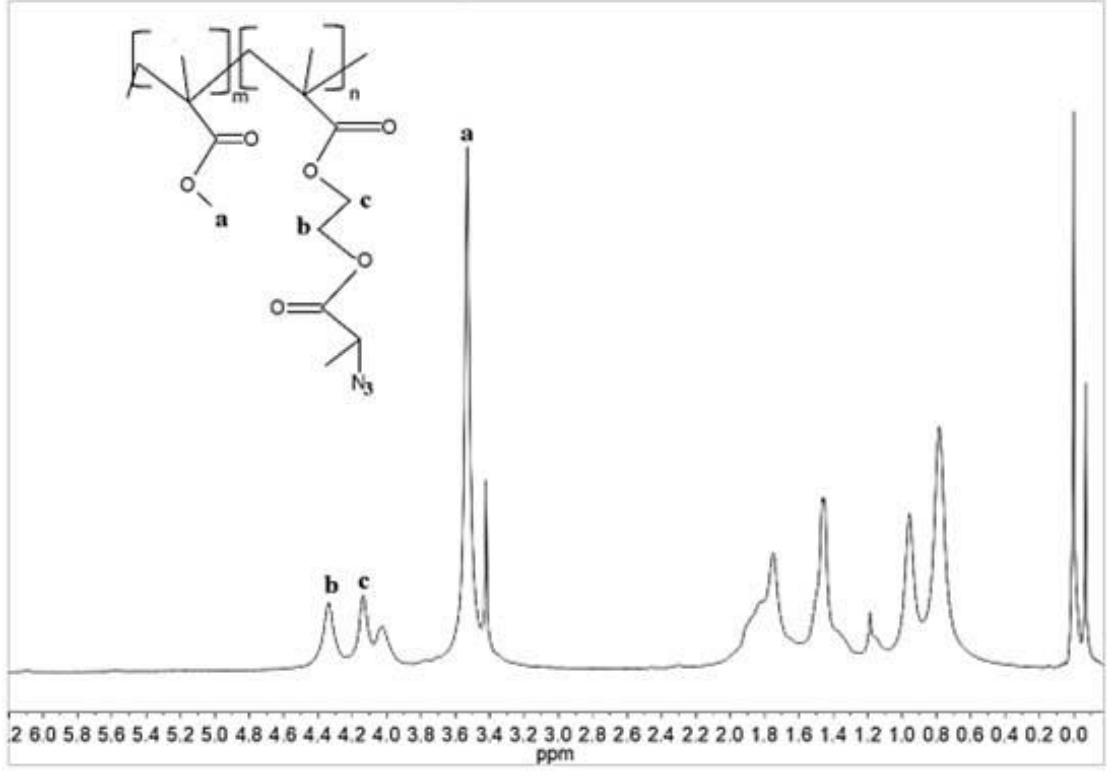
P(MMA-ko-HEMA-Br) kopolimerine (P2) ait FT-IR spektrumu Şekil 4.4'te görülmektedir. Spektrumda, P1'in FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1) 3540 cm^{-1} 'deki geniş bandın kaybolması P1 polimerinin OH yan grupları ile 2-bromopropiyonil bromür arasındaki esterleşme reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin simetrik ve asimetric alifatik C-H gerilmelerine ait sinyaller 2850-2987 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarında bulunan karakteristik simetrik ve asimetric C=O gerilme sinyali 1726 cm^{-1} 'de görülmektedir. Polimerin ester gruplarındaki (CO)-O gerilmesi de 1151 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir.



Şekil 4.4. P(MMA-ko-HEMA-Br) kopolimerine (P2) ait FT-IR Spektrumu

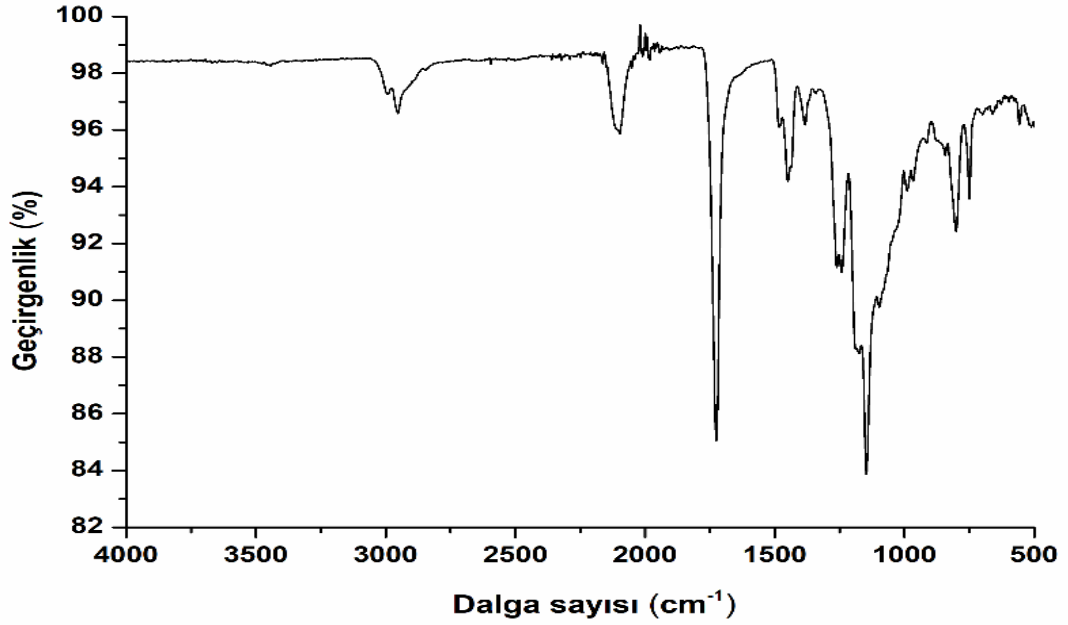
4.3. P(MMA-ko-HEMA-N₃) Kopolimerinin (P3) Yapısal Karakterizasyonu

P(MMA-ko-HEMA-N₃) kopolimerine (P3) ait CDCl₃'te oda sıcaklığında alınan ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.5'te görülmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarının α-CH₃ protonlarına ait sinyaller 0.85-1.25 ppm aralığında gözlemlendi. Polimer ana zincirinde bulunan metilen -CH₂- protonlarının 1,43-2,1 ppm aralığında rezonans verdikleri görüldü. MMA monomer kalıntılarındaki -OCH₃ metil protonlarının sinyalleri 3,59 ppm'de görülmektedir. HEMA monomer kalıntılarındaki -(CO)OCH₂- ve CH₂O(CO)CH(CH₃)N₃ metilen protonları ise sırasıyla 4,10 ve 4,20 ppm'lerde rezonans verdikleri görüldü.



Şekil 4.5. P(MMA-ko-HEMA-N₃) kopolimerine (**P3**) ait ¹H NMR Spektrumu

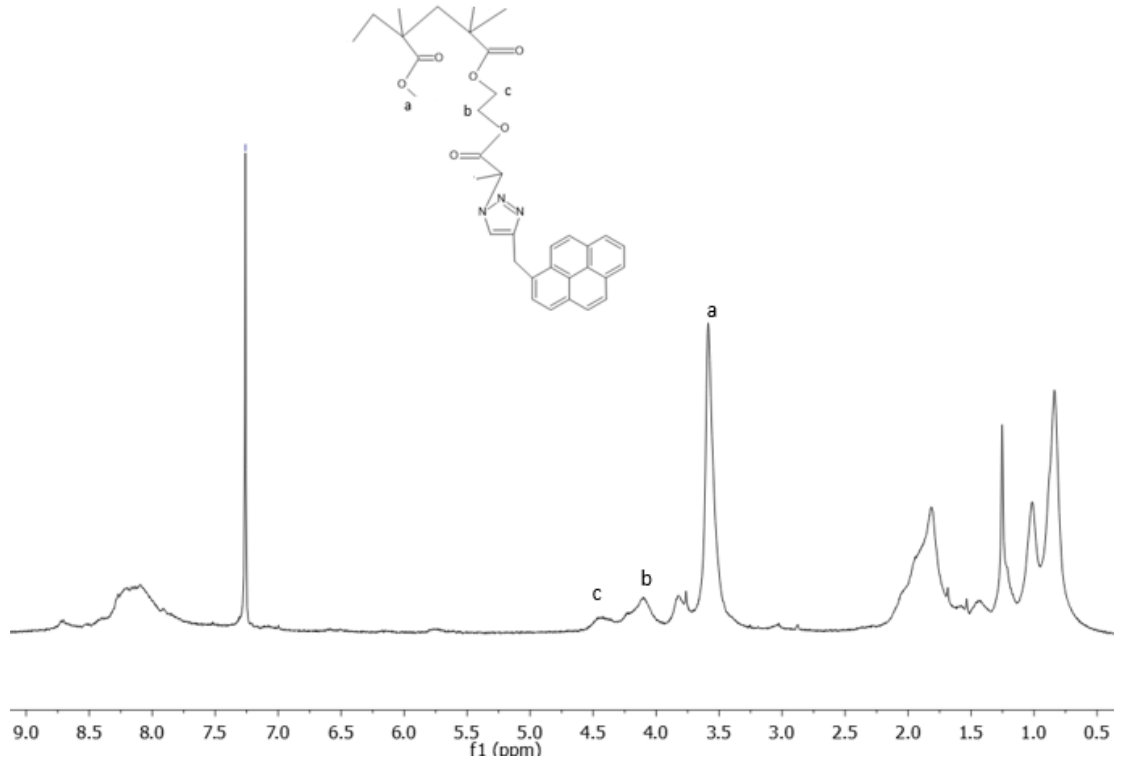
P(MMA-ko-HEMA-N₃) kopolimerine (**P3**) ait FT-IR spektrumu Şekil 4.6'da görülmektedir. Polimerin simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilmelerine ait sinyaller 2850-2987 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarında bulunan karakteristik simetrik ve asimetrik C=O gerilme sinyali 1726 cm⁻¹'de görülmektedir. Polimerin ester gruplarındaki (CO)-O gerilmesi de 1151 cm⁻¹'de gözlemlenmektedir. Spektrumda 2105 cm⁻¹'de görülen sinyal azidür (N₃) gruplarının gerilme sinyali olup **P2**'nin yapısında bulunan bromür gruplarının başarılı bir şekilde azidür gruplarına dönüştürüldüğünü göstermektedir.



Şekil 4.6. P(MMA-ko-HEMA-N₃) kopolimerine (P3) ait FT-IR Spektrumu

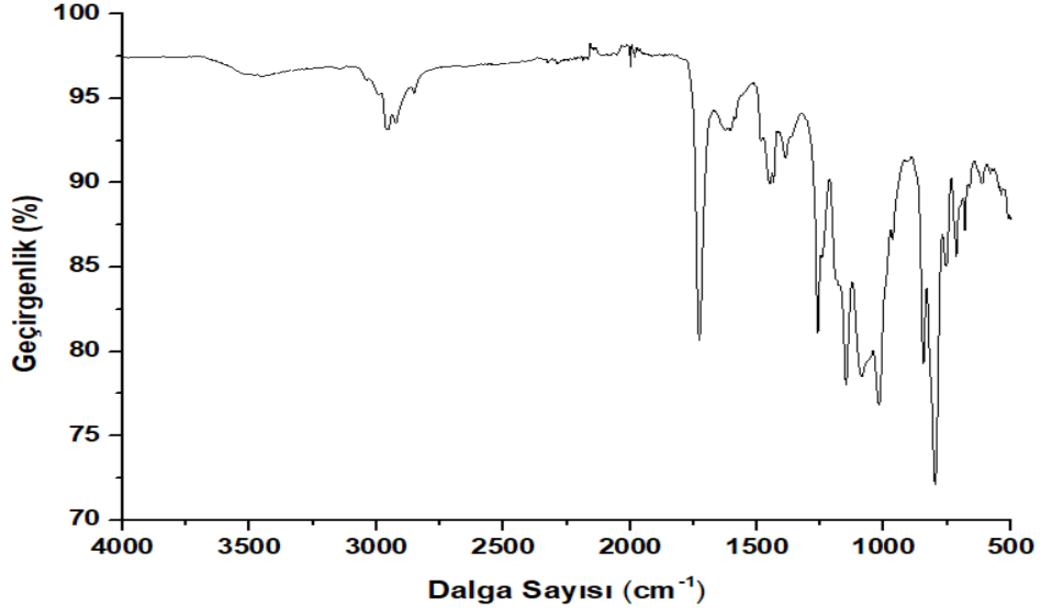
4.4. P(MMA-ko-HEMA-Piren) Kopolimerinin (P4) Yapısal Karakterizasyonu

P(MMA-ko-HEMA-Piren) kopolimerine (P4) ait CDCl₃'te oda sıcaklığında alınan ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.7'de görülmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarının α-CH₃ protonlarına ait sinyaller 0.85-1.25 ppm aralığında gözlemlendi. Polimer ana zincirinde bulunan metilen -CH₂- protonlarının 1,43-2,1 ppm aralığında rezonans verdikleri görüldü. MMA monomer kalıntılarındaki -OCH₃ metil protonlarının sinyalleri 3,59 ppm'de görülmektedir. HEMA monomer kalıntılarındaki -(CO)OCH₂- ve CH₂O(CO)CH(CH₃)Pyr metilen protonları ise sırasıyla 4,82 ve 4,09 ppm'lerde rezonans verdikleri görüldü. Polimerin piren yan gruplarına ait sinyaller 8,06-8,23 ppm aralığında görülmektedir. Triazol CH protonuna ait sinyal ise 8,71 ppm'de gözlemlenmektedir.



Şekil 4.7. P(MMA-ko-HEMA-Piren) kopolimerine (**P4**) ait ^1H NMR Spektrumu

P(MMA-ko-HEMA-Piren) kopolimerine (**P4**) ait FT-IR spektrumu Şekil 4.8'de görülmektedir. Polimerin simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilmelerine ait sinyaller 2850-2987 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir. MMA ve HEMA monomer kalıntılarında bulunan karakteristik simetrik ve asimetrik C=O gerilme sinyali 1726 cm^{-1} 'de görülmektedir. Polimerin ester gruplarındaki (CO)-O gerilmesi de 1151 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. Spektrumda, 2105 cm^{-1} 'de herhangi bir azidür (N_3) sinyalinin görülmemesi azidür gruplarının triazol halkasına katıldığını ve reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



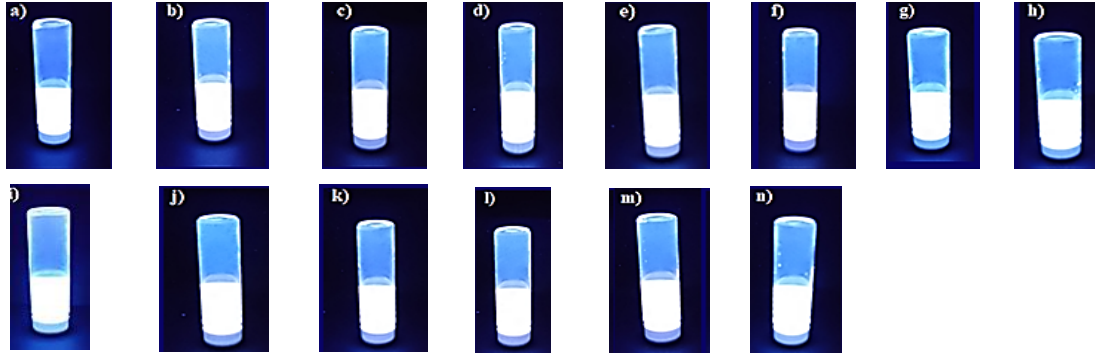
Şekil 4.8. P(MMA-ko-HEMA-Piren) kopolimerine (P4) ait FT-IR Spektrumu

4.5. Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

İlk aşamada 0,0019 g P4, 10 ml DMF’te çözüldü. İkinci aşamada ilk çözültiden 0,5 ml ile 4,5 ml DMF karışımından seyreltik çözelti elde edildi. Elde edilen kopolimerin nitroaromatiklerle etkileşimi sonucu UV ışığı altında floresans emisyonunun baskılandığını belirlemek için TNB, TNP, DNT, DNP ve NT ile görsel kolorimetrik tespitleri yapıldı. Her 100 µl çözelti 1 eq (eşdeğer miktar) olarak belirlendi ve nitroaromatik çözeltileri 10 eşdeğer ağırlığa kadar P4 çözeltisine katılarak floresans emisyonundaki değişimler gözlemlendi.

Trinitrobenzen (TNB) denemeleri

TNB çözeltisinden (1 mg/ml, asetonitrilde) 0,280 ml alındı DMF ile 1 mL’ye seyreltildi. Aşağıda şekil 4.9’da görüldüğü üzere yapılan UV görüntüleme kabini testlerinde 366 nm ışık altında floresans sönmüleme etkisi tespit edilmemiştir.

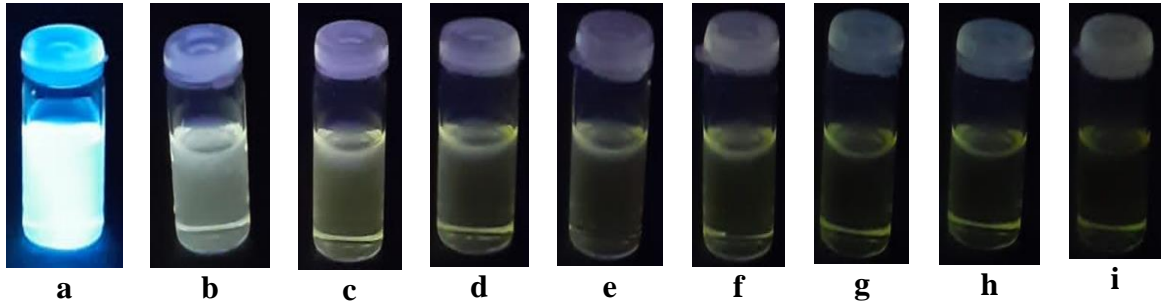


Şekil 4.9. P4 çözeltisine TNB çözelti eklemeleri

a) P4 çözeltisinin fotoğrafı, b) 0,5 eq TNB, c) 1 eq TNB, d) 1,5 eq TNB, e) 2 eq TNB, f) 2,5 eq TNB, g) 3 eq TNB, h) 3,5 eq TNB, i) 4 eq TNB, j) 4,5 eq TNB, k) 5 eq TNB, l) 7 eq TNB, m) 9 eq TNB ve n) 10 eq TNB varlığında UV ışığı (λ_{exc} :360 nm) altında görüntüleri

Pikrik asit (Trinitrofenol, TNP) denemeleri

0,006 mg TNP 20 ml DMF’de çözüldü. Aşağıda Şekil 4.10’da görüldüğü üzere yapılan UV görüntüleme kabini testlerinde 366 nm ışık altında floresans sönümleme etkisi tespit edilmiştir.

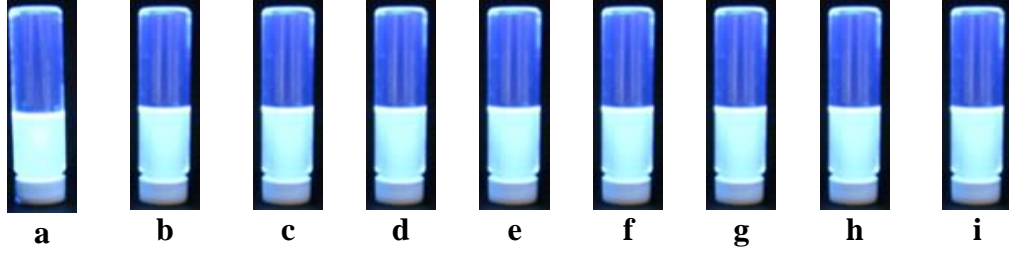


Şekil 4.10. P4 çözeltisine TNP çözelti eklemeleri

a) P4 Çözeltisi, b) 1 eq TNP, b) 2 eq TNP, c) 3 eq TNP, d) 4 eq TNP, e) 5 eq TNP, f) 6 eq TNP, g) 8 eq TNP, h) 10 eq TNP varlığında UV ışığı (λ_{exc} :360 nm) altında görüntüleri

Dinitrotoluen (DNT) denemeleri

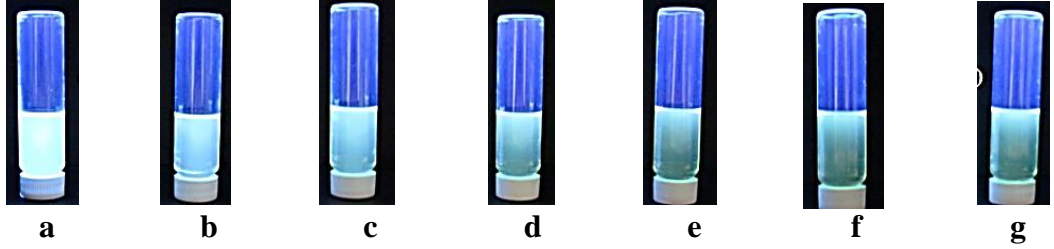
0,0048 mg DNT 20 ml DMF’de çözüldü. Aşağıda şekil 4.11.’de görüldüğü üzere yapılan UV görüntüleme kabini testlerinde 366 nm ışık altında floresans sönümleme etkisi tespit edilmemiştir.



Şekil 4.11. P4 çözeltisine DNT çözelti eklemeleri
a) P4 Çözeltisi, b) 1 eq DNT, c) 2 eq DNT, d) 3 eq DNT, e) 4 eq DNT, f) 5 eq DNT, g) 6 eq DNT, h) 8 eq DNT, i) 10 eq DNT varlığında UV ışığı (λ_{exc} :360 nm) altında görüntüleri

Dinitrofenol (DNP) denemeleri

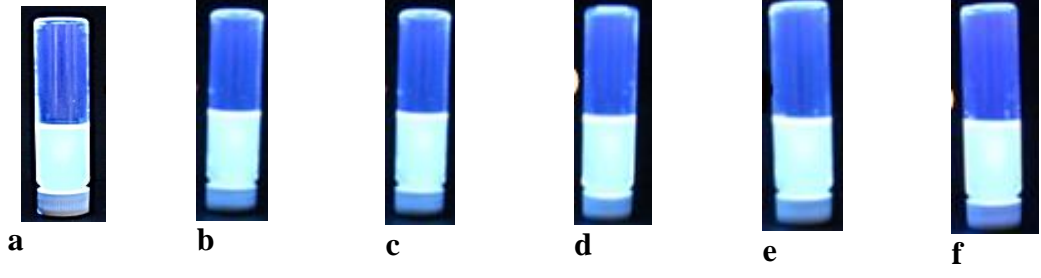
0,0048 mg DNP 20 ml DMF’de çözüldü. Aşağıda şekil 4.12.’de görüldüğü üzere yapılan UV görüntüleme kabini testlerinde 366 nm ışık altında floresans sönümleme etkisi tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. P4 çözeltisine DNP çözelti eklemeleri
a) P4 Çözeltisi, b) 1 eq DNP, c) 2 eq DNP, d) 4 eq DNP, e) 6 eq DNP, f) 8 eq DNP, g) 10 eq DNP varlığında UV ışığı (λ_{exc} :360 nm) altında görüntüleri

Nitrotoluen (NT) denemeleri

0,0036 mg NT 20 ml DMF’de çözüldü. Aşağıda şekil 4.13.’de görüldüğü üzere yapılan UV görüntüleme kabini testlerinde 366 nm ışık altında floresans sönümleme etkisi tespit edilmemiştir.



Şekil 4.13. P4 çözeltisine NT çözelti eklemeleri
a) P4 Çözeltisi, b) 2 eq NT, c) 4 eq NT, d) 6 eq NT, e) 8 eq NT, f) 10 eq NT
varlığında UV ışığı (λ_{exc} :360 nm) altında görüntüleri

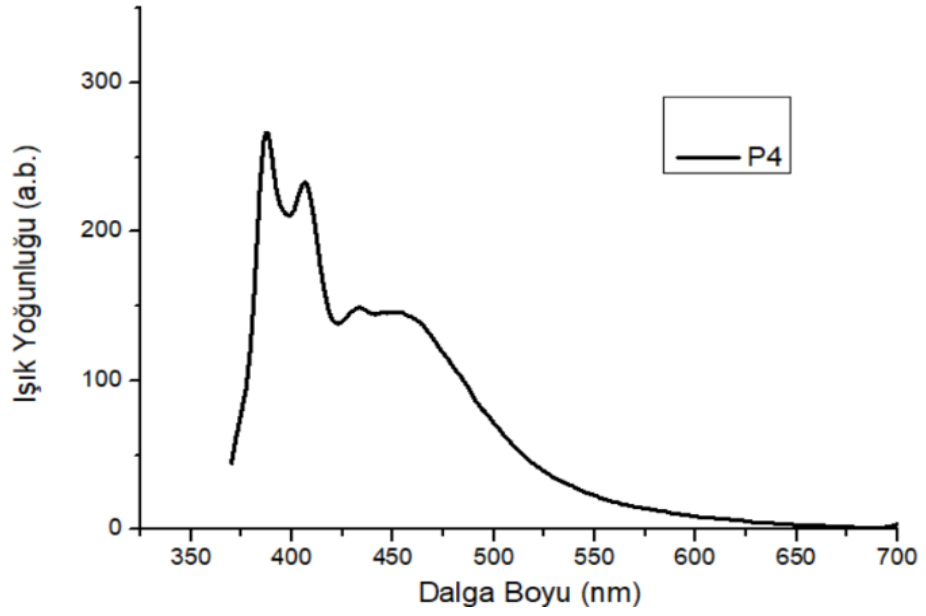
P4 çözeltisine, 10 eq TNP, DNP, DNT, TNB ve NT eklenerek alınan görüntü



Şekil 4.14. Soldan sağa, P4 çözeltisi, 10 eq TNP, DNP, DNT, TNB ve NT varlığında
UV ışığı (λ_{exc} :360 nm) altında görüntüleri

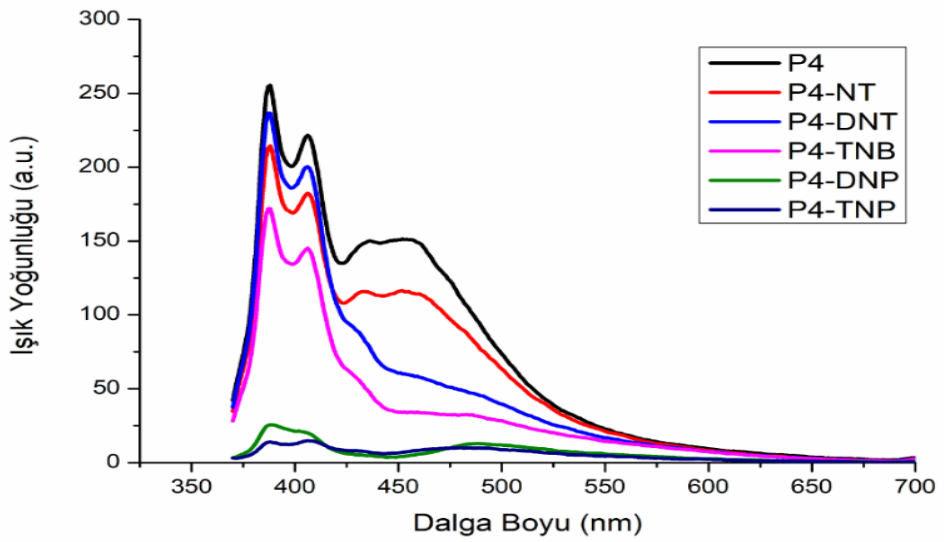
✓ Floresans Emisyon Spektrumları

P4 çözeltisinin farklı nitroaromatiklere karşı davranışları floresans emisyon spektrumu alınarak tespit edildi. P4 polimerine ait DMF çözücüsünde oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumu Şekil 4.15'te görülmektedir. Örnek 355 nm dalga boyunda uyarıldı. Emisyon açıklığı (slit) genişliği 2,5 nm seçildi.



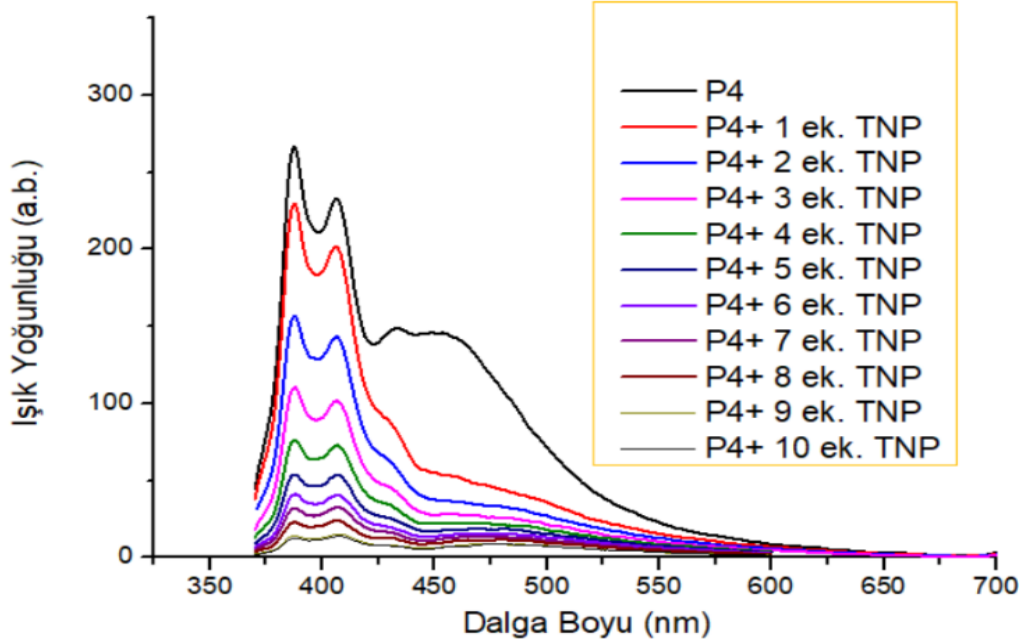
Şekil 4.15. P4 çözeltisi floresans emisyon spektrumu

P4 polimerine ait DMF çözücüsünde oda sıcaklığında 10 eq NT, DNT, TNB, DNP ve TNP varlığında alınan floresans emisyon spektrumları Şekil 4.16’da görülmektedir. Örnekler 355 nm dalga boyunda uyarıldı. P4 polimerinin floresans emisyonu en fazla TNP bileşiği varlığında sönümlendi. Bunun yanında DNP bileşiği de kayda değer sönümlenme etkisi gösterdi.



Şekil 4.16. P4’ün DMF çözücüsünde farklı nitroaromatik bileşiklere verdiği tepkiler

P4 polimerinin farklı konsantrasyonlarda TNP eklemelerine verdiği tepkiler Şekil 4.17’de görülmektedir.



Şekil 4.17. P4’ün DMF çözücüsünde farklı konsantrasyonlardaki TNP’ye verdiği tepkiler

5. SONUÇ

Serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle, farklı monomer oranlarına sahip olan poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimer sentezlendi. Sentezlenen kopolimerin ¹H-NMR, FT-IR karakterizasyonları yapıldı. ¹H-NMR spektrumdan spesifik piklerin integrasyonu alınarak kopolimerlerin kompozisyonu hesaplandı. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerine CuAAC klik reaksiyonu ile 1-etilen-piren bağlandı. ¹H-NMR ve FT-IR karakterizasyonları yapıldı. Bu çalışmada, elde edilen piren fonksiyonel uçlara sahip kopolimerin TNP, DNP, DNT, TNB ve NT nitroaromatik malzemelere karşı floresans sönmüleme etkileşimi floresans spektroskopik yöntemi ve UV görüntüleme kabini kullanılarak görsel olarak incelendi. UV görüntüleme kabini ile 366 nm ışık altındaki görsel testlerinde sentezlenen piren fonksiyonel uç gruba sahip poli(HEMA-*ko*-MMA)’nın TNP ve DNP’ye karşı seçici olduğu ancak aynı seçiciliği DNT, TNB ve

NT'ye karşı göstermediği tespit edildi. TNP ve DNP'ye karşı seşiciliğin geręekleşmesinde bu malzemelerdeki -OH (fenol) yapısının etkili olduğu sonucuna varıldı. Fenolik hidroksil birimlerinin asitliği nedeniyle P4 için güçlü bağlanma afinitelerine atfedildi.

KAYNAKLAR

- Akkoc, E., & Karagoz, B. (2022). One step synthesis of crosslinked fluorescent microspheres for the effective and selective sensing of explosives in aqueous media. *European Polymer Journal*, *172*, 111238. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111238>
- Anitha Senthamizhan, Asli Celebioglu, Sumeyra Bayir, Mesut Gorur, Erdinc Doganci, & Faruk Yilmaz, and T. U. (2015). Highly Fluorescent Pyrene-Functional Polystyrene Copolymer Nanofibers for Enhanced Sensing Performance of TNT. *ACS Appl. Mater. Interfaces* *2015*, *7*, *38*, 21038–21046, 7(38), 21038-21046. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b07184>
- Becer, C. R., Hoogenboom, R., Fournier, D., & Schubert, U. S. (2007). Cu(II)-Mediated ATRP of MMA by Using a Novel Tetradentate Amine Ligand with Oligo(ethylene glycol) Pendant Groups. *Macromolecular Rapid Communications*, *28*(10), 1161-1166. <https://doi.org/10.1002/marc.200700109>
- Bibb, R. (2016). *Woodhead Publishing Series in Biomaterials. J Advances in Polyurethane Biomaterials*.
- Borst, J. W., & Visser, A. J. W. G. (2010). Fluorescence lifetime imaging microscopy in life sciences. *Measurement Science and Technology*, *21*(10), 102002. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/10/102002>
- Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, *32*(1), 93–146. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>
- Carlmark, A., Larsson, E., & Malmström, E. (2012). Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation—A review. *European Polymer Journal*, *48*(10), 1646-1656.
- Chatterjee, S., Upadhyay, P., Mishra, M., M., S., Akshara, M. R., N., K., Zaidi, Z. S., Iqbal, S. F., & Misra, S. K. (2020). Advances in chemistry and composition of soft materials for drug releasing contact lenses. *RSC Advances*, *10*(60), 36751-36777. <https://doi.org/10.1039/D0RA06681H>
- Chowdhury, A., & Mukherjee, P. S. (2015). Electron-Rich Triphenylamine-Based Sensors for Picric Acid Detection. *The Journal of Organic Chemistry*, *80*(8), 4064-4075. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00348>
- Das, D., & Pal, S. (2015). Dextrin/poly (HEMA): pH responsive porous hydrogel for controlled release of ciprofloxacin. *International Journal of Biological Macromolecules*, *72*, 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.08.007>
- Edmondson, S., & Zhu, B. (2012). *Applying ARGET ATRP to the Growth of Polymer Brush Thin Films by Surface-initiated Polymerization*.

<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/polymer-synthesis/applying-arget-atrp-to-the-growth-of-polymer-brush-thin-films>

Erande, Y., Chemate, S., More, A., & Sekar, N. (2015). PET governed fluorescence “Turn ON” BODIPY probe for selective detection of picric acid. *RSC Advances*, 5(109), 89482-89487. <https://doi.org/10.1039/C5RA17932G>

Eren, F. (2011). *Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri ve “Klik” Tepkimeleri ile Amfifilik Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. İ.T.Ü.

Erol, F. E., Sinirlioglu, D., Cosgun, S., & Muftuoglu, A. E. (2014). Synthesis of Fluorinated Amphiphilic Block Copolymers Based on PEGMA, HEMA, and MMA via ATRP and CuAAC Click Chemistry. *International Journal of Polymer Science*, 2014, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2014/464806>

Fuest, M., Yam, G. H.-F., Mehta, J. S., & Duarte Campos, D. F. (2020). Prospects and Challenges of Translational Corneal Bioprinting. *Bioengineering*, 7(3), 71. <https://doi.org/10.3390/bioengineering7030071>

Geng, Z., Shin, J. J., Xi, Y., & Hawker, C. J. (2021). Click chemistry strategies for the accelerated synthesis of functional macromolecules. *Journal of Polymer Science*, 59(11), 963-1042. <https://doi.org/10.1002/pol.20210126>

Germain, M. E., & Knapp, M. J. (2009). Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2543. <https://doi.org/10.1039/b809631g>

Göktaş, M. (2019). Synthesis and characterization of various block copolymers using PMMA-Br macroinitiator. *Chemical Papers*, 73(9), 2329-2339. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00785-y>

Gromada, J., Spanswick, J., & Matyjaszewski, K. (2004). Synthesis and ATRP Activity of New TREN-Based Ligands. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(5), 551-566. <https://doi.org/10.1002/macp.200300082>

Hansson, S., Östmark, E., Carlmark, A., & Malmström, E. (2009). ARGET ATRP for Versatile Grafting of Cellulose Using Various Monomers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(11), 2651-2659. <https://doi.org/10.1021/am900547g>

Hawker, C. J., & Wooley, K. L. (2005). The Convergence of Synthetic Organic and Polymer Chemistries. *Science*, 309(5738), 1200-1205. <https://doi.org/10.1126/science.1109778>

Hein, C. D., Liu, X.-M., & Wang, D. (2008). Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences. *Pharmaceutical Research*, 25(10), 2216-2230. <https://doi.org/10.1007/s11095-008-9616-1>

- Jessy, R., & Ibrahim, M. (2014). Biodegradability and Biocompatibility of Polymers with Emphasis on Bone Scaffolding: a Brief Review. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4(7).
- Koehler Burkhard. (2016). <https://www.researchgate.net/post/Does-solvent-plays-an-important-role-in-free-radical-polymerization-If-yes-how-and-if-no-Y#:~:text=Solvents%20with%20a%20low%20chain,high%20molecular%20weight%20is%20desired>).
- 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](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>
- 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>
- Macková, H., Plichta, Z., Hlídková, H., Sedláček, O., Konefal, R., Sadakbayeva, Z., Dušková-Smrčková, M., Horák, D., & Kubínová, Š. (2017). Reductively Degradable Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels with Oriented Porosity for Tissue Engineering Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(12), 10544-10553. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01513>
- Manoukian, O. S., Sardashti, N., Stedman, T., Gailiunas, K., Ojha, A., Penalosa, A., Mancuso, C., Hobert, M., & Kumbar, S. G. (2019). Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine. İçinde *Encyclopedia of Biomedical Engineering* (ss. 462-482). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.64098-9>
- Matyjaszewski, K., Davis, T. P. (2002). *Handbook Of Radical Polymerization*. <http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/77157/1/95.pdf>
- Matyjaszewski, K., & Tsarevsky, N. v. (2009). Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nature Chemistry*, 1(4), 276-288. <https://doi.org/10.1038/nchem.257>
- Moad, G., Solomon, D. H. (2006). The chemistry of radical polymerization. *Elsevier*.
- Odian, G. (2011). Chain-Reaction Polymerization. İçinde *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst047>

- Pielichowski, K. and N. J. (2005). Thermal Degradation of Polymeric Materials. *Smithers Rapra Technology*.
- Poisson, J., & Hudson, Z. M. (2022). Luminescent Surface-Tethered Polymer Brush Materials. *Chem. Eur. J*, 2022, 202200552-202200553. <https://doi.org/10.1002/chem.202200552>
- Rasin, P., Mathew, M. M., Manakkadan, V., Palakkeezhillam, V. N. V., & Sreekanth, A. (2022). A Highly Fluorescent Pyrene-Based Sensor for Selective Detection Of Fe³⁺ Ion in Aqueous Medium: Computational Investigations. *Journal of Fluorescence*. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-02940-3>
- Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, B. Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., & Thang, S. H. (1999). Tailored polymers by free radical processes. *Macromolecular Symposia*, 143(1), 291–307. <https://doi.org/10.1002/masy.19991430122>
- Rostovtsev, V. v., Green, L. G., Fokin, V. v., & Sharpless, K. B. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie*, 114(14), 2708-2711. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20020715\)114:14<2708::AID-ANGE2708>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20020715)114:14<2708::AID-ANGE2708>3.0.CO;2-0)
- Saçak, M. (2018). *Polimer Kimyası* (8.). Gazi Kitabevi.
- Sevinç İlkar. (2013). *Floresans Aktif Özelliğe Sahip Steroid İçeren Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Kocaeli Üniversitesi.
- Shemper, B. S., Acar, A. E., & Mathias, L. J. (2002). Synthesis of linear and starlike polymers from poly(propylene glycol) methacrylate using controlled radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(3), 334-343. <https://doi.org/10.1002/pola.10109>
- Shipp, D. A., Wang, J.-L., & Matyjaszewski, K. (1998). Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 31(23), 8005-8008. <https://doi.org/10.1021/ma981033q>
- Tang, W., Kwak, Y., Braunecker, W., Tsarevsky, N. v., Coote, M. L., & Matyjaszewski, K. (2008). Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32), 10702-10713. <https://doi.org/10.1021/ja802290a>
- Tasci, E., Aydin, M., Gorur, M., Gürek, A. G., & Yilmaz, F. (2018). Pyrene-functional star polymers as fluorescent probes for nitrophenolic compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(22), 46310. <https://doi.org/10.1002/app.46310>
- Taşçı, E. (2018). *Styrene-Based Star-Shaped Polymers: Synthesis And Applications As Fluorescent Probes*. Gebze Teknik Üniversitesi.

- Ting-Ting Xin, Tongqi Yuani Shu Xiao, J. H. (2011). Synthesis of Cellulose-Graft-Poly(MMA) via homogenous ATRP. *Bioresources*, 6(3), 2941-2953. https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_3_2941_Cellulose_Graft_PMMA
- Vega, B., Wondraczek, H., Bretschneider, L., Näreoja, T., Fardim, P., & Heinze, T. (2015). Preparation of reactive fibre interfaces using multifunctional cellulose derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 132, 261-273. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.048>
- Wang, C., Wu, C., Chen, Y., Song, Y., Tan, W., & James Yang, C. (2011). Pyrene Excimer for DNA Sensors. *Current Organic Chemistry*, 15(4), 465-476. <https://doi.org/10.2174/138527211794474465>
- Wang, C.-G., Chong, A. M. L., Pan, H. M., Sarkar, J., Tay, X. T., & Goto, A. (2020). Recent development in halogen-bonding-catalyzed living radical polymerization. *Polymer Chemistry*, 11(35), 5559-5571. <https://doi.org/10.1039/D0PY00939C>
- Wang, J.-S., & Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, 28(23), 7901-7910. <https://doi.org/10.1021/ma00127a042>
- Wei-Fang Su. (2013). *Step Polymerization* (C. 82). Springer.
- Westlund, R., Carlmark, A., Hult, A., Malmström, E., & Saez, I. M. (2007). Grafting liquid crystalline polymers from cellulose substrates using atom transfer radical polymerization. *Soft Matter*, 3(7), 866-871. <https://doi.org/10.1039/B700630F>
- Zare, M., Bigham, A., Zare, M., Luo, H., Rezvani Ghomi, E., & Ramakrishna, S. (2021). pHEMA: An Overview for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(12), 6376. <https://doi.org/10.3390/ijms22126376>
- Zhang, M., June, S. M., Long, T. E., & Kong, J. (2016). Principles of Step-Growth Polymerization (Polycondensation and Polyaddition). İçinde *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01410-7>
- Zhang, X., Gou, Z., Zuo, Y., & Lin, W. (2021). Pyrene-based polymer fluorescent materials for the detection of 2,4,6-trinitrophenol and cell imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 410, 113183. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113183>

ÖZGEÇMİŞ

| | | | |
|----------------------|---|-------------------------------|-----------|
| Ad Soyad | : | Hakan Gedikli | |
| Doğum Yeri ve Tarihi | : | Diyarbakır 10.05.1973 | |
| Yabancı Dil | : | İngilizce | |
| Eğitim Durumu | | | |
| Lise | : | Bursa Erkek Lisesi | 1987-1990 |
| Lisans | : | İ.T.Ü. Endüstri Mühendisliği | 1990-1994 |
| Yüksek Lisans | : | Bursa Uludağ Üniversitesi | 2019-2023 |
| Çalıştığı Kurumlar | : | Ulutek TGB Yönetici A.Ş. | 2015-2023 |
| | | Ermaksan A.Ş. | 2013-2015 |
| | | Nessen Uluslararası Tic. Ltd. | 2011-2013 |
| | | Turkas Amortisör Ltd. | 2008-2011 |
| | | Karsan Otomotiv A.Ş. | 2003-2008 |
| | | Türk Prysmian A.Ş. | 2000-2003 |
| | | Delphi Packard Ltd. | 1998-2000 |
| | | Korteks A.Ş. | 1997-1998 |
| İletişim (e-posta) | : | gediklihakan@hotmail.com | |
| Yayınları | : | | |