

**ÇEKİRDEK/KABUK YAPISINA SAHİP SİLİKA JEL
İÇERİSİNE PİREN İÇEREN AMFİFİLİK POLİMERLERİN
ENKAPSÜLASYONU VE SENSÖR UYGULAMALARI**

**THE ENCAPSULATION OF PYRENE SUBSTITUTED
AMPHIPHILIC POLYMERS WITHIN CORE/SHELL
STRUCTURED SILICA GELS AND THEIR SENSOR
APPLICATION**

ALEYNA HİLLİK

DOÇ. DR. BENGİ ÖZGÜN ÖZTÜRK

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

ÇEKİRDEK/KABUK YAPISINA SAHİP SİLİKA JEL İÇERİSİNE PİREN İÇEREN AMFİFİLİK POLİMERLERİN ENKAPSÜLASYONU VE SENSÖR UYGULAMALARI

Aleyna HİLLİK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

Haziran 2024, 91 sayfa

Son yıllarda, eser miktardaki tehlikeli kimyasalları tespit etmek için hızlı ve güvenilir kimyasal sensörlerin geliştirilmesine büyük ilgi duyulmaktadır. Bu sensörlerin çevre temizliği ve ülke güvenliği alanlarında potansiyel uygulamaları vardır. Pikrik asit (PA), 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) ve bunun bozunma ürünü olan dinitrotoluen (DNT) gibi polinitro aromatik bileşikler (NAC'ler), bilinen birçok patlayıcıda yaygın temel bileşenler olarak kullanılır. Bilinen çeşitli tespit yöntemleri arasında floresans teknikleri son zamanlarda özel ilgi kazanmıştır. Piren ve türevleri floresan özellik göstermeleri ve yüksek stabiliteleri nedeniyle floresans tabanlı sensör sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında hidrofilik çekirdek ve hidrofobik dış kabuktan oluşan çekirdek/kabuk yapısındaki mezogözenekli silika jeller içerisine piren içeren amfifilik polimerler por boyutu küçültme işlemi ile enkapsüle edilerek yeni bir patlayıcı tespit sensör sistemi geliştirilmiştir. Stöber metodu ile sentezlenen SiO₂ çekirdek etrafı organosilan türevi olan hidrofobik BTME (1,2(bis(trimetoksisilil)etan) maddesi ile piren içeren amfifilik

polimerler varlığında kaplanmıştır ve kaplama esnasında ara faz boşluğu oluşturmak için küçük organik moleküller (resorsinol vs.) şablon olarak kullanılmıştır. Daha sonra çift katmanlı yapı amonyak çözeltisi ile aşındırılıp çekirdek kısmının ve küçülmesi sağlanmıştır bu da çekirdek ve kabuk arasındaki faz boşluğunu artırmaktadır. Bu sayede ara faz ve por boyutunun sağladığı yüksek yüzey alanı ve hızlı adsorbsiyon özellikleri bu yapının nitroaromatik bileşiklerin tespiti için sensör olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Elde edilen piren içeren çekirdek/kabuk yapısına sahip malzeme TEM, BET, TGA, DLS metotlarıyla karakterize edilmiştir. İlgili bileşiğin fotofiziksel özellikleri ise UV-VIS ve Floresans spektroskopisi ile tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: silika jel, çekirdek/kabuk malzemeler, piren bazlı nitroaromatik patlayıcı sensörü, floresans bazlı sensörler, floresans sönümlenme

ABSTRACT

THE ENCAPSULATION OF PYRENE SUBSTITUTED AMPHIPHILIC POLYMERS WITHIN CORE/SHELL STRUCTURED SILICA GELS AND THEIR SENSOR APPLICATION

Aleyna HİLLİK

Master of Science, Department of CHEMISTRY

Supervisor: Associate Prof. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

June 2024, 91 pages

In recent years, there has been great interest in the development of fast and reliable chemical sensors to detect trace amounts of hazardous chemicals. These sensors have potential applications in environmental cleanup and homeland security. Polynitro aromatic compounds (NACs) such as picric acid (PA), 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and its degradation product dinitrotoluene (DNT) are widely used as key components in many known explosives. Among the various known detection methods, fluorescence techniques have recently gained special interest. Pyrene and its derivatives are widely used in fluorescence-based sensor systems due to their fluorescent properties and high stability.

In this thesis, a new explosive detection sensor system was developed by encapsulating amphiphilic polymers containing pyrene into mesoporous silica gels with a core/shell

structure consisting of a hydrophilic core and a hydrophobic outer shell by pore size reduction. The SiO₂ core synthesized by the Stöber method was coated with hydrophobic BTME (1,2(bis(trimethoxysilyl)ethane), an organosilane derivative, in the presence of pyrene-containing amphiphilic polymers and small organic molecules (resorcinol, etc.) were used as templates to create an interphase gap during coating. The bilayer structure was then etched with ammonia solution to shrink the core, which increases the phase gap between the core and the shell. In this way, the high surface area and fast adsorption properties provided by the interphase and pore size allowed this structure to be used as a sensor for the detection of nitroaromatic compounds. The obtained material with pyrene-containing core/shell structure was characterized by TEM, BET, TGA, DLS methods. The photophysical properties of the related compound were determined by UV-VIS and Fluorescence spectroscopy.

Keywords: silica gel, core/shell materials, pyrene-based nitroaromatic explosive sensor, fluorescence-based sensors, fluorescence quenching

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca hem akademik hem de manevi desteklerini benden esirgemeyen, bilgisi ve akademik başarılarıyla hep örnek olan, çalıőmamda bana yön gösteren ve motive eden değerli ve saygıdeğer danıőmanım ve aynı zamanda meslektaőım Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalıőmam boyunca her koőulda desteğini ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOğLU'na teşekkür ederim.

Çalışma boyunca floresans ölçümlerim için destek olan sayın Prof. Dr. Canan ÜNALEROđLU hocama teőekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans tez dönemim boyunca yanımda olup destek olan hocalarıma, her koőulda yanımda olan sevgili arkadaşlarıma, aileme ve özellikle olefin metatez laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Mezögözenekli Silika Yapılar	3
2.2. Sol-Gel Yöntemi.....	3
2.3. Stöber Metodu	4
2.4. Mezogözenekli Silika Sentezi.....	5
2.5. Çekirdek / Kabuk Yapısına Sahip Silika Nanoparçacıklar	12
2.5.1. Farklı Şekilli Çekirdek/Kabuk Yapısındaki Nanoparçacıklar.....	13
2.6. Çekirdek / Kabuk Nanoparçacıkların Sınıflandırılması:.....	14
2.7. Çekirdek / Kabuk Yapısına Sahip Silika Nanoparçacıkların Sentezi:.....	15
2.8. Nitroaromatik Patlayıcılar ve Sensör Sistemleri	17
2.9. Floresans Spektroskopisi	18
2.10. Floresans Bazlı Sensörler	18
2.11. Floresans Sönümleme.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31

3.1. Kimyasallar	31
3.2. Ekipmanlar	31
3.3. Stöber Metodu Kullanılarak SiO ₂ Çekirdeğinin Sentezlenmesi	31
3.4. Hidrofilik Çekirdek / Hidrofobik Kabuk Yapısına Sahip Silika Parçacığının Sentezlenmesi	32
3.5. Piren İçeren Monomer Sentezi	32
3.6. Piren İçeren Amfifilik Polimer Sentezi	33
3.7. Piren İçeren Amfifilik Polimerin Çekirdek/Kabuk Yapısındaki Silikaya Enkapsülasyonu.....	33
3.8. Çekirdek / Kabuk Yapısında Piren İçeren Amfifilik Polimere Sahip Silikanın Aşındırılması İşlemi.....	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Stöber Metodu ile SiO ₂ Çekirdeğinin Sentezlenmesi	36
4.2. Ara Faz Boşluğunda Polimer İçermeyen Çekirdek / Kabuk SiO ₂ Yapısının Sentezlenmesi:	37
4.3. Piren İçeren Amfifilik P1 Polimerinin Sentezi	40
4.4. Piren İçeren Amfifilik Polimerin Çekirdek / Kabuk Yapısındaki Silikaya Enkapsülasyonu (SiO ₂ @P1@BTME)	42
4.5. Çekirdek / Kabuk Yapısında Piren İçeren Amfifilik Polimere Sahip Silikanın Aşındırılması İşlemi.....	43
4.6. Aşındırılmış SiO ₂ @P1@BTME Maddesinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	47
4.7. Floresans Sönümlenme Deneyleri	50
5. YORUM	59
6. KAYNAKLAR	60
EKLER	64
EK 1 – Deneysel İlave Veriler	64
EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ÖZGEÇMİŞ **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1: Sol-Gel yöntemi.	4
Şekil 2: Stöber yöntemi ara basamakları.....	5
Şekil 3: İçi boş mezogözenekli silika kürelerinin sentezi. [17].....	8
Şekil 4: Mezogözenekli kürelerin TEM görüntüleri. (a) Çekirdek, (b) kalsinasyondan sonra sodyum asetatlı çekirdek-kabuk (1:1), (c) DMC ile işlenmiş çekirdek-kabuk (1:1), (silika ayrışması: %50), (d, e) çekirdek – DMC ile işlenmiş kabuk (1:2) (silis ayrışması: %%33), (f) nitrik asitle yıkamadan önce DMC (silis ayrışması: %33) ile işlenmiş çekirdek-kabuk (1:2), (g) çekirdek- DMC ile işlenmiş kabuk (1:5) (silis ayrışması: %20), (h) DMC ile işlenmiş çekirdek-kabuk (1:5), (silika ayrışması: %40), (i) çekirdek-kabuk (1:5) DMC ile işlendi (silika ayrışması: %60). [17].....	9
Şekil 5: Rattle-type mezogözenekli silika kürelerinin sentezi. [18].....	10
Şekil 6: 25 ° C'de bir yüzey aktif maddenin varlığında veya yokluğunda bir amonyak çözeltisi ile işlenmiş çekirdek-kabuk yapılarına sahip mezo gözenekli silika kürelerinin SEM ve TEM görüntüleri. (a) İşlemden önce, (b) yüzey aktif madde olmadan, (c-e) 1.25x 10 ⁴ M C16TMACl ile, (d ve e) işlenmiş bir kürenin TEM görüntüleri ve (f) işlenmiş kürelerin SEM görüntüsü argon ışını kullanılarak cilalanmıştır. (b) ve (c)'deki ek görüntüler, bir çekiç kullanılarak fiziksel olarak kırıldıktan sonra işlenmiş küreleri göstermektedir.	10
Şekil 7: PMO kabuğuna sahip çekirdek / kabuk hibrit malzemelerinin sentez prosedürü ve önerilen yapısı. [19]	11
Şekil 8: PMO kabuğuna (YS-PMO-1) sahip yumurta sarısı-kabuk hibrit malzemelerinin farklı büyütme ölçeklerinde TEM görüntüleri. (Ölçek çubukları (a), (b), (c) için sırasıyla 200 nm, 50 nm ve 5 nm'dir).....	12
Şekil 9: Farklı türdeki çekirdek/kabuk parçacıklarının şematik gösterimi: a)çekirdekler, b) kabuklar ve c) karmaşık nanoyapılara sahip çekirdek/kabuk parçacıkları.	13
Şekil 10: Farklı çekirdek/kabuk nanopartikülleri: (a) küresel çekirdek/kabuk nanopartikülleri; (b) altıgen çekirdek/kabuk nanopartikülleri; (c) tek kabuk malzemesiyle kaplanmış çok sayıda küçük çekirdek malzemesi; (d) nanomatryushka malzemesi; (e) içi boş kabuk.....	14

Şekil 11: Mezogözenekli silika kürelerin TEM görüntüleri. a) Blok kopolimer PS100-b-PAA16 ile tek bir şablon olarak hazırlanan DMSS. b) Çekirdekte daha büyük gözeneklere ve kabukta daha küçük gözeneklere sahip çekirdek/kabuk yapılı DMSS-PS100'ün bir HRTEM görüntüsü. [24].....	16
Şekil 12: PS-b-PAA'nın THF çözeltisi; (b) CTA ⁺ ve PAA ⁻ arasındaki elektrostatik etkileşimle oluşturulan CTAB kaplı PS-b-PAA agregatları; (c) CTAB kaplı PS-b-PAA agregatları ile TEOS arasındaki birleştirmeden oluşturulan çekirdek kısım; (d) Kalan CTAB ve ek TEOS arasında kendiliğinden birleşme yoluyla mezo-gözenekli kabuk oluşumu; (e) Kalsinasyondan sonra son çekirdek-kabuk yapılı çift mezo-gözenekli silika küreleri. [24].....	16
Şekil 13: Yaygın kullanılan nitroaromatik patlayıcılar.	17
Şekil 14: Floresans-fosforesans diyagramı.	18
Şekil 15: Civa sensörü (MS1-Mercury Sesnor1)'in sentezi. [29].....	19
Şekil 16: pH 7'de suya Hg(II) eklenmesine MS1'in floresans tepkisi. [29].....	20
Şekil 17: Bileşik 3'ü hazırlayarak ve sırasıyla tiyazol-2-karbaldehit ve kromen-3-karbaldehit ile etanol içinde reaksiyona sokarak 1 ve 2'nin sentezleri. [30]	20
Şekil 18: Co ²⁺ veya Ni ²⁺ ilavesi üzerine 1'in floresan değişiklikleri için önerilen mekanizma. [30].....	21
Şekil 19: Bileşik 1 (10 mM) ile farklı metal iyonları (20 mM). [30].....	21
Şekil 20: 1. bileşikteki floresans emisyon değişiklikleri. (10 mM) [30].....	21
Şekil 21: 1 ve 2'nin (10 mM) a) Co ²⁺ (0-100 mM) ve b) (0-120 mM) ile floresan değişimleri. [30].....	22
Şekil 22: Jablonski diyagramı.	22
Şekil 23: Nitro bileşikleri ile floresansın söndürülmesinin basitleştirilmiş bir diyagramı. [32].....	23
Şekil 24: Piren sübstitüe amfifilik ROMP polimer (P2) sentezi.	25
Şekil 25: P2 polimerinin TEM görüntüsü.	25
Şekil 26: Piren içeren P2 sensörüne TNT eklenmesi üzerine değişen emisyon spektrumu.	26
Şekil 27: Floresan kemosenörleri kullanılarak organoarsenik katkı maddelerinin floresans söndürme bazlı tespitinin resimli bir temsili. [33].....	27

Şekil 28: a: Piren katkılı ormosil kolloidlerin TEM görüntüsü. Birbirine bağlı ormosil parçacıklarından oluşan mezogözenekli ağ yapısı. B: piren katkılı mezogözenekli ormosil ince filmin SEM görüntüsü. [36].....	28
Şekil 29: Uyarılma halinde eksimer emisyonu oluşturan piren molekülleri ile floresans söndürme tabanlı TNT algılamanın şematik gösterimi; fotoğraflar ilgili filmleri UV ışık altında göstermektedir. [36].....	29
Şekil 30: F1 filminin TNT'ye maruz bırakılarak zamana bağlı floresansla söndürülmesi, sırasıyla 10 saniye ve 5 dakika boyunca %32 ve %87,4'lük söndürmeyi gösterir. 30	30
Şekil 31: Farklı pozlama süreleri için F1, F2 ve F3 filmlerinin floresans söndürme verimlilikleri. Floresans söndürme verimliliği film kalınlığına bağlı olup en ince film olan F1 en yüksek söndürme verimliliğini göstermiştir. [36].....	30
Şekil 32: 1-piren metanol bileşiğinden monomer sentezi.	32
Şekil 33: Piren içeren amfifilik P1 polimerinin sentezi.	33
Şekil 34: Piren içeren amfifilik P1 polimerinin çekirdek/kabuk yapısındaki silika jelle enkapsülasyonu ve aşındırılması.....	35
Şekil 35: Silika sentezi için temsili prosedür.	36
Şekil 36: Sentezlenen silika parçacığın TEM görüntüsü ve ImageJ programıyla çizilmiş histogram grafiği.	36
Şekil 37: Çekirdek/kabuk yapısına sahip silikanın sentezi.	37
Şekil 38: Çekirdek/kabuk yapısına sahip silikaların TEM görüntüleri.	38
Şekil 39: Çekirdek / kabuk yapısına sahip silikanın ortalama tanecik boyutunu gösteren histogram grafiği.	38
Şekil 40: Çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın çekirdek boyutunu gösteren histogram grafiği.....	39
Şekil 41: Çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın kabuk kalınlığını gösteren histogram grafiği.....	39
Şekil 42: Çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın çekirdek ve kabuk arasındaki boşluğu gösteren histogram grafiği.	40
Şekil 43: Piren içeren monomer (MMA-Py) sentezi.	41
Şekil 44: Piren içeren amfifilik P1 polimerinin sentezi.	41
Şekil 45: P1 polimerini içeren çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın (sensör) sentezi... 42	42
Şekil 46: P1 polimerini içeren çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın TEM görüntüleri. . 43	43

Şekil 47: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin aşındırılması işlemi.	44
Şekil 48: Aşındırılmış SiO ₂ @BTME@P1 sensörünün TEM görüntüleri.	44
Şekil 49: Aşındırılmış SiO ₂ @BTME@P1 sensörünün TEM grafiği ve histogram grafiği.	44
Şekil 50: Aşındırılmış SiO ₂ @BTME@P1 maddesinin TEM görüntüsü ve kabuk kalınlığını gösteren histogram grafiği.....	45
Şekil 51: a) SiO ₂ b) SiO ₂ @P1@BTME yapılarına ait N ₂ absorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.....	46
Şekil 52: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin TGA analizi.....	47
Şekil 53:	48
Şekil 54: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin farklı çözücüler içerisindeki floresans emisyon spektrumları.....	49
Şekil 55: Zamana bağlı floresans sönümlenme grafiği.	51
Şekil 56: Şekil 56: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin H ₂ O ve DCM karışımları üzerine 4-NT ve 4-NP bileşiklerinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları.....	51
Şekil 57: Konsantrasyona bağlı 4-NT eklenmesi ile oluşturulan Stern-Volmer sönümleme grafiği.	52
Şekil 58: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin H ₂ O ve DCM karışımları üzerine 2,6-DNT bileşiğinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları ve konstantrasyona bağlı oluşturulmuş Stern-Volmer grafikleri.	53
Şekil 59: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin H ₂ O ve DCM karışımları üzerine 2,4-DNP bileşiğinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları ve konstantrasyona bağlı oluşturulmuş Stern-Volmer grafikleri.	54
Şekil 60: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin H ₂ O ve DCM karışımları üzerine 2,4-DNP bileşiğinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları ve konstantrasyona bağlı oluşturulmuş Stern-Volmer grafikleri.	55
Şekil 61: Nitro aren konsantrasyonuna bağlı % sönümleme sütun grafiği.....	55

TABLULAR

Tablo 1: Mezogözenekli Malzemeler İçin Farklı Sentez Yöntemlerinin Özellikleri, Avantajları ve Dezavantajları. [15]	6
Tablo 2: N ₂ adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm analizi sonuçları.....	45
Tablo 3: SiO ₂ @P1@BTME maddesinin farklı çözücüler ile kaydedilen floresans emisyon spektrumlarında monomer emisyon sinyal değerleri.	49
Tablo 4: SiO ₂ @P1@BTME sensörünün her bir nitro aren bileşiği için K _{sv} , LOD ve LOQ değerlerinin karşılaştırılması.....	57
Tablo 5: Literatürdeki piren bazlı sensör sistemleri ile bu tez kapsamında çalışılan sensör sisteminin K _{sv} ve LOD değerlerinin karşılaştırması.	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

BTME	1,2-Bis(trimetoksisilil)etan
CTAB	Setildimetiletilyamonyum bromür
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TNT	Trinitrotoluen
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
BET	N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi
LOD	Teşhis sınırı
LOQ	Tayin alt sınırı
TGA	Termal Gravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Ulusal güvenlik, cezai soruşturmalar ve çevre koruma endişelerinden dolayı yüksek enerjili olan trinitrotoluen (TNT), dinitrotoluen (DNT), pikrik asit (PA) gibi birçok patlayıcının birincil bileşeni olarak kullanılan nitroaromatik bileşiklerin tespiti büyük önem taşımaktadır. Yüksek patlayıcı özelliklerine ek olarak nitroaromatik bileşiklerle ilgili birçok sağlık sorunu da vardır. TNT'nin aşırı solunması karaciğer fonksiyonlarını olumsuz etkilediği gibi nörolojik hasarlara da yol açabilir. Bu nedenle nitro-patlayıcıların iz tespiti için yüksek hassasiyete ve ayırt etme yeteneğine sahip sensörler ilgi görmektedir. Floresans sönümleme metodu, yüksek hassasiyeti, hızlı olması ve basit olmaları nedeniyle nitro-tabanlı bileşiklerin tespitinde önemli bir metod olarak ortaya çıkmaktadır. Piren ve türevleri bileşikler floresans özellik gösterme ve yüksek kuantum verimine sahip olma özelliklerinden dolayı floresans bazlı sensör sistemlerinde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında hidrofilik çekirdek ve hidrofobik bir kabuktan oluşan çekirdek/kabuk yapısındaki silika yapısının ara katmanına piren içeren amfifilik polimerin enkapsüle edilmesiyle yeni bir sensör sistemi geliştirilmiştir. Çekirdek olarak nano boyutta SiO_2 bileşikleri Stöber metoduyla başlangıç maddesi olarak tetraetoksiortosilan (TEOS) bileşiğinin kondenzasyonu ile elde edilmiştir. Sonrasında nanokürelerin etrafı piren içeren amfifilik polimerler varlığında hidrofobik karakteri yüksek organosilan türevi 1,2-bis(trimetoksisilil)etan bileşiği ile kaplanmıştır. Bu kaplama esnasında ara faz boşluğu oluşturmak için küçük organik moleküller (resorsinol vs.) şablon olarak kullanılmıştır. Elde edilen çekirdek/kabuk yapısına sahip malzemenin parçacık boyutu ve morfolojisi TEM, yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu özellikleri BET, metodlarıyla karakterize edilmiştir. İlgili bileşiğin fotofiziksel özellikleri UV-VIS ve Floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. Çekirdek/kabuk yapısındaki piren içeren malzemenin sensör özelliği değişen nitroaromatik derişimine bağlı olarak sensörün floresans emisyon şiddetindeki değişim kaydedilerek incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Mezögözenekli Silika Yapılar

Silika yapılar, TEOS (tetraetilortosilikat) maddesinin bazik ortamda hidrolizi ile SiO_2 'ye dönüştüğü yapılardır. Silika yapıların sentezinde Stöber metodu basit olması ve yüksek verim sağlamasından dolayı yaygın olarak kullanılır [1,2]. Silika yapılar sentezi kolay ve katalizör, katalizör destek malzemeleri, adsorbsiyon ve kromatografi gibi alanlarda oldukça sık kullanılan malzemelerdir [3].

Mezogözenekli silika nanoparçacıkların morfolojisi, ayarlanabilir partikül boyutu, homojenliği ve dağılımının iyi kontrolü, katalizör, adsorbsiyon, biyo görüntüleme, ilaç dağılımı gibi uygulamalarda kullanılmasını sağlamıştır. Yüksek yüzey alanı, termal kararlılığı ve kimyasal inertliği, gözenekli silikayı çok sayıda bilimsel ve teknolojik amaçlar için uygun bir malzeme haline getirir [4].

Mezogözenekli silika nanoparçacıklar, yeni uygulamalarda kullanılmak üzere yeni özelliklere sahip olacak şekilde farklı şekil ve yapıda üretilebilir. Mezogözenekli silika nanoparçacıkların sentezi için literatürde farklı yöntemler bulunmaktadır.

2.2. Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel yöntemi sıvıdan (kolloid veya çözelti) katı fazda inorganik malzemeler ve organik-inorganik hibrit malzemeler sentezlemek için kullanılan yaygın bir kimyasal yöntemdir.[5] Sol-jel yöntemi uygun maliyetli bir yöntemdir ve düşük reaksiyon sıcaklığı nedeniyle ürünlerin kimyasal bileşimi üzerinde iyi bir kontrolü vardır [6].

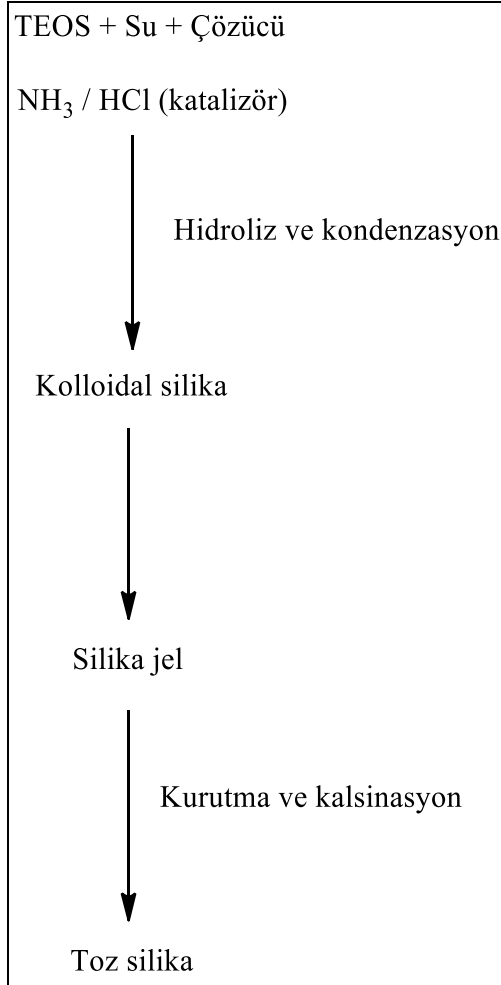
Süreç, tetraetilortosilikat (TEOS) gibi metal alkoksitlerin (Si(OR)_4) katalizör olarak mineral asit (örn. HCl) veya baz (örn. NH_3) varlığında hidrolizini ve kondenzasyonunu içerir (Şekil 1).

Sol-jel prosesi, reaksiyon parametrelerinin sistematik olarak izlenmesi yoluyla partikül boyutunu, boyut dağılımını ve morfolojisini kontrol etme kabiliyeti nedeniyle saf silika partikülleri üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [7,8].

Sol-Gel yönteminin avantajları;

- Düşük maliyetli olması,
- Elde edilen silikanın yüksek saflıkta ve homojen olması,

- Reaksiyon koşulları ve derişimlerin ayarlanarak silikanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ayarlanabilir olması,
- Nispeten düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilebilir olduğundan yüksek enerji ihtiyacını ortadan kaldırır ve ısıya duyarlı malzemeler için kullanılabilir olması
- Parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde kontrol sağlamasıdır [6,9].



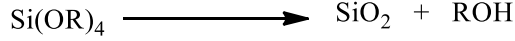
Şekil 1: Sol-Gel yöntemi.

2.3. Stöber Metodu

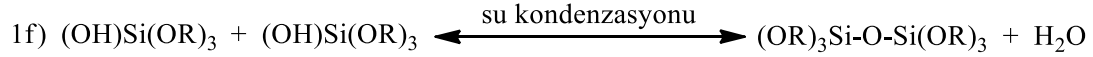
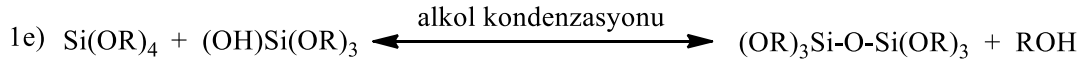
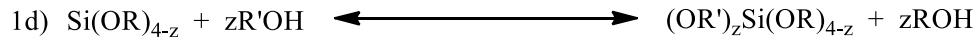
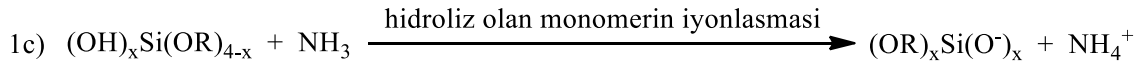
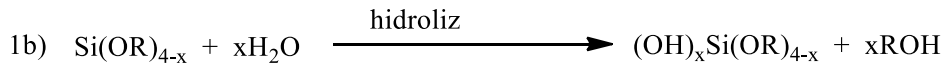
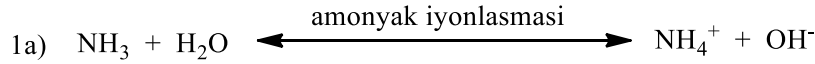
Literatürde monodispers silikaların sentezi için birçok çalışma bildirilmiştir. Günümüzde en yaygın kullanılan yöntem Stöber metodudur (Şekil 2). Stöber yöntemi ilk olarak 1968 yılında Stöber ve ark. tarafından monodispers silika nanoparçacıkları sentezlemenin bir yolu olarak rapor edilmiştir [10].

Stöber metodunda silika nanoparçacıklar bir dizi kimyasal reaksiyonla üretilir. Metodun ana prensibi, etanol çözücüsünde amonyak katalizörlüğünde silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat'ın (TEOS) hidrolizi ve kondenzasyonunu içerir [11].

Genel Stöber reaksiyonu :



Stöber reaksiyonundaki ara basamaklar :



Şekil 2: Stöber yöntemi ara basamakları.

2.4. Mezogözenekli Silika Sentezi

Mezogözenekli malzemeler ilk olarak 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme şirketi tarafından geliştirilmiştir. Mobil kristal malzeme (MCM-41) adı verilen, düzgün gözeneklere ve altıgen morfolojiye sahip nanoparçacıklar tasarlamışlardır [12]. Mezogözenekli silika yapılar, nispeten büyük miktarda molekülleri absorbe edebilen veya kapsülleyebilen gözenekli bir yapıdan oluşan katı malzemelerdir [13]. Mezogözenekli silikalar kataliz, ayırma, sensörler, ilaç salınım sistemleri gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılır [14]. Mezogözenekli malzemeler için yaygın olarak kullanılan sentez yöntemleri, hidrotermal sentez, mikrodalga sentezi, sol-jel yöntemi, faz geçiş yöntemi ve şablonlama yöntemidir (Tablo 1).

Tablo 1: Mezogözenekli Malzemeler İçin Farklı Sentez Yöntemlerinin Özellikleri, Avantajları ve Dezavantajları [15].

Metod	Özellik	Avantajları	Dezavantajları
Hidrotermal sentez	Hidrotermal önkoşulların değiştirilmesi, yüksek sıcaklıklarda kavurmaya gerek kalmadan gözeneklerin boyutunun ve şeklinin değiştirilmesine yardımcı olabilir.	Basit sentez yöntemi; şablonlama yöntemiyle karşılaştırıldığında organik şablon kalıntıları gerektirmez.	Reaksiyon faktörleri ürünü güçlü bir şekilde etkiler ve bu süreci zaman alıcı ve enerji tüketen hale getirir.
Mikrodalga sentezi	Mikrodalgalar numuneyi hızlı ve eşit bir şekilde kristalizasyon sıcaklığına kadar ısıtır, tekdüze çekirdekler oluşturur ve kristalizasyon süresini kısaltır.	Hızlı yanıt süresi, düşük enerji tüketimi, tekdüze ürün boyutu, yüksek termal enerji kullanımı ve enerji tasarrufu.	
Sol-gel metodu	Koloidal çözeltiye birden fazla metal öncüsü eklenebilir ve çeşitli şablonlar kullanılabilir.	Bu formülasyon kullanılarak farklı morfolojilere sahip gözenekli malzemeler sentezlenebilir.	Uzun yanıt süresi (günler, hatta haftalar).
Şablonlama yöntemi	Çeşitli şekil, boyut ve yapıya sahip mezogözenekli malzemelerin sentezi.	Ayarlanabilir por boyutu ve yapısı.	Ardından organik şablon kalıntılarını gidermek için karmaşık adımlar izlenir.

Mezogözenekli malzemenin tipik sentezi iki ana aşamaya ayrılabilir:

(i) Organik-inorganik sıvı-kristal fazın (mezofazlar veya mezoyapı) oluşumu, sentez koşulları altında polimerize olabilen (veya yoğunlaşabilen) yüzey aktif madde moleküllerinin ve inorganik türlerin kendi kendine birleşmesinden kaynaklanır.

(ii) Yüzey aktif maddenin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon veya diğer fiziksel veya kimyasal işlemlerle mezo yapıdan uzaklaştırılması, mezo yapıda mezo gözeneklerin (yüzey aktif madde molekülleri tarafından işgal edilen alan) oluşmasına neden olur [16].

Bunlara ek olarak değişen ayarlanabilir boyutlara sahip mezogözenekli silika nanoparçacıkların farklı sentez yöntemini içeren literatür çalışmaları vardır.

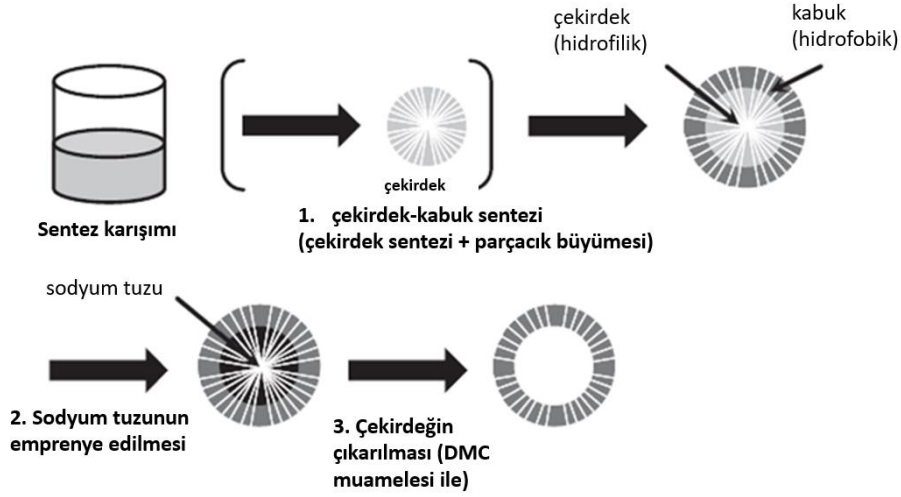
Örneğin, Okamoto ve arkadaşları 2012 senesinde ‘Mezogözenekli silika çekirdeğin seçici ayrışması için dimetil karbonat ile işleme tabi tutularak düzenli mezogözenekli yapıya sahip içi boş silika kürelerinin oluşumu’ dimetil karbonat (DMC) kullanılarak mezogözenekli silika çekirdeğin seçici olarak ayrıştırılmasıyla düzenli bir mezogözenekli yapıya sahip içi boş silika küreleri üretmeye yönelik bir yöntemi açıkladılar.

Çekirdek-kabuk yapısına sahip mezo-gözenekli küreler hazırlamak için, başlangıçta saf mezo-gözenekli silika küreleri sentezlemişlerdir, ardından propil ile modifiye edilmiş silikanın saf silika üzerinde aşırı büyümesi yoluyla bir çekirdek-kabuk yapısının oluşmasını sağlamışlardır. Öncül olarak saf silika çekirdekleri ve propil gruplarıyla aşılınmış silika kabukları olan çekirdek-kabuk yapıları mezogözenekli silika küreler kullanmışlardır (Şekil 3).

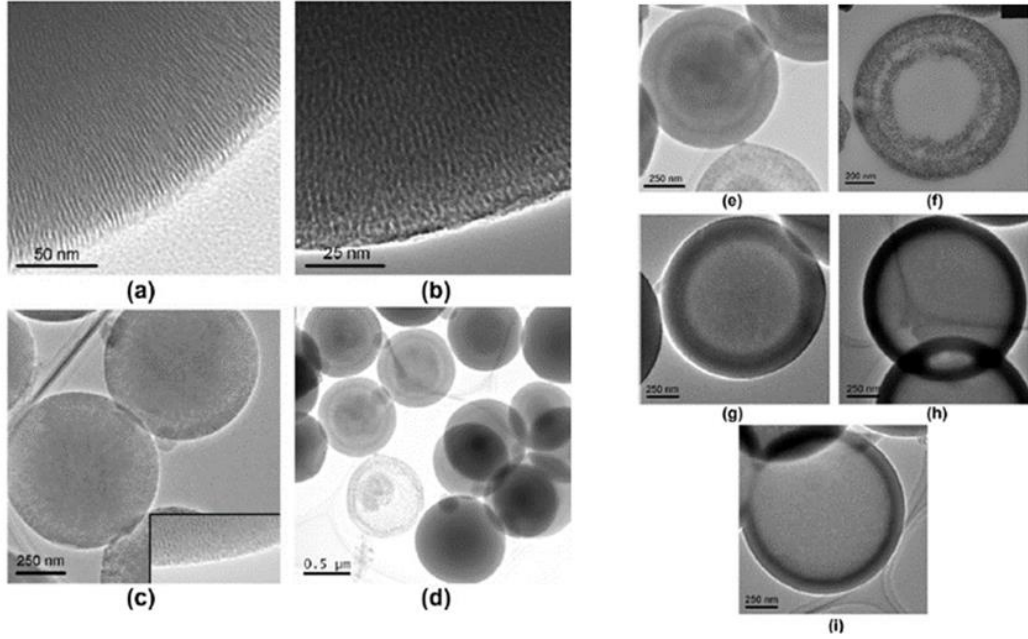
Birinci adımda, heksadesiltrimetilamonyum klorür (CTAB) ve sulu sodyum hidroksit çözeltisi, bir metanol ve su karışımına ilave edilmiştir. Daha sonra çekirdek kaynağı olarak tetrametoksisilan ilave edilmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra kabuk kaynakları olan propiltrimetoksisilan ve tetrametoksisilan damla damla eklenir. Bahsedilen kabuk kaynaklarının miktarları sentezlenen yapılarda 1:1 çekirdek-kabuk oranının elde edilmesini amaçlamıştır.

İkinci adımda, yüzey aktif maddelerin çekirdek-kabuk kürelerinden çıkarılmasından sonra sodyum asetat seçici olarak çekirdeğe eklendi. Sodyum asetat silikanın daha sonra uzaklaştırılması için katalizör görevi görür. Bunun için, çekirdek-kabuk yapısına sahip gözenekli küreler, başlangıçtaki yöntem kullanılarak sodyum asetatla muamele edildi; burada etanol içindeki bir çözelti kullanıldı. Sodyum asetat tercihen gözeneklerin polarize doğasından dolayı çekirdeğin hidrofilik mezogözenek duvarlarına yapışır. Ancak kürelerin dış yüzeyine de bir miktar tuz yüklenmiştir. Tuzun dış yüzeyden seçici olarak uzaklaştırılmasını sağlamak için iki aşamalı bir yıkama işlemi uygulanır. İlk olarak tuz yüklü kürelerin mezo gözenekleri dodekan ile dolduruldu. Bu, dodekan hidrofobik mezo gözeneklere adsorbe edildiğinden, tuzun çekirdeğin mezo gözenek duvarlarından

uzaklaştırılmasını engeller. Daha sonra küreler su ile yıkanarak yalnızca dış yüzeydeki tuzun çözünmesi sağlanır. Bu yıkama işleminden geçmeyen kürelerin, DMC buharına maruz kaldıklarında boyutunun küçüldüğünü görülmüştür; bu da dış yüzeylerinde tuz varlığına işaret etmektedir. Sonuç olarak %94 oranında içi boş mezogözenekli kabuk yapısına sahip silika küreleri elde edilmiştir (Şekil 4) [17].



Şekil 3: İçi boş mezogözenekli silika kürelerinin sentezi [17].

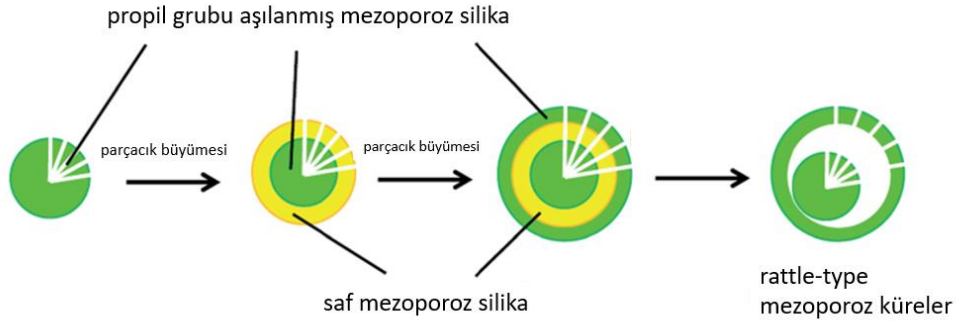


Şekil 4: Mezogözenekli kürelerin TEM görüntüleri. (a) Çekirdek, (b) kalsinasyondan sonra sodyum asetatlı çekirdek-kabuk (1:1), (c) DMC ile işlenmiş çekirdek-kabuk (1:1), (silika ayrışması: %50), (d, e) çekirdek – DMC ile işlenmiş kabuk (1:2) (silis ayrışması: %33), (f) nitrik asitle yıkamadan önce DMC (silis ayrışması: %33) ile işlenmiş çekirdek-kabuk (1:2), (g) çekirdek- DMC ile işlenmiş kabuk (1:5) (silis ayrışması: %20), (h) DMC ile işlenmiş çekirdek-kabuk (1:5), (silika ayrışması: %40), (i) çekirdek-kabuk (1:5) DMC ile işlendi (silika ayrışması: %60) [17].

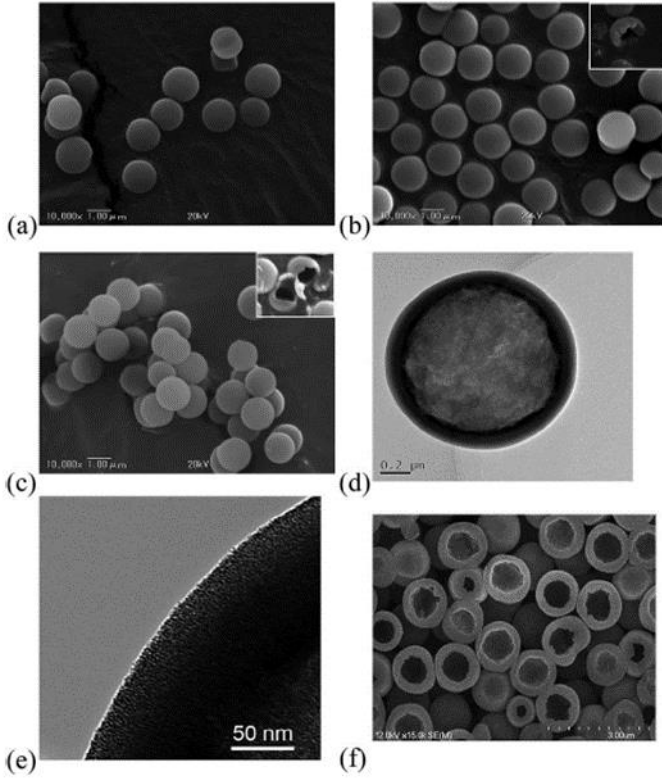
2015 senesinde Okamoto ve ark. hizalanmış mezogözenekler içeren içi boş silika küreleri, çekirdek-kabuk yapılı mezogözenekli silika kürelerinin işlenmesini içeren bir yöntemle sentezlemişlerdir (Şekil 5). Bu küreler, propil grupları ile aşılınmış bir silika kabuk tarafından sarılmış saf bir silika çekirdekten oluşur. Sentez işlemi, bu kürelerin alkiltrimetilamonyum klorür varlığında bir amonyak çözeltisine tabi tutulmasını içerir.

İşlem sırasında saf silika çekirdekleri bazik çözelti içinde çözülürken, propil grupları ve silika kabukları üzerindeki adsorblanmış yüzey aktif madde mezogözenek duvarlarını çözeltinin aşındırıcı etkilerinden korumuştur. Mezogözenekli silika kürelerinin üç katmanlı bir yapıya (aşılınmış propil gruplu silika, saf silika ve daha sonra aşılı propil gruplu silikadan oluşan) işlenmesiyle, mezogözenekli kürelerin rattle-type yapıları oluşturuldu. Bu içi boş ve rattle-type küreler, halojen değişimi, hidroformilasyon ve esterifikasyon gibi iki fazlı reaksiyonlara dahil edildiklerinde mikroreaktörler olarak etkili bir şekilde işlev gördüğü rapor edilmiştir.

Çalışmada mezogözeneklere sahip içi boş silika küreleri 2012 senesindeki çalışmada kullandıkları çekirdek-kabuk yapıları silika kürelerin aynısını kullanmışlardır [17]. Buradaki tek fark içi boş yapıyı oluşturmak için DMC buharını kullanmak yerine küreleri bazik bir çözelti ile muamele ederek daha basit bir yaklaşım sunmaktır (Şekil 5).



Şekil 5: Rattle-type mezogözenekli silika kürelerinin sentezi [18].

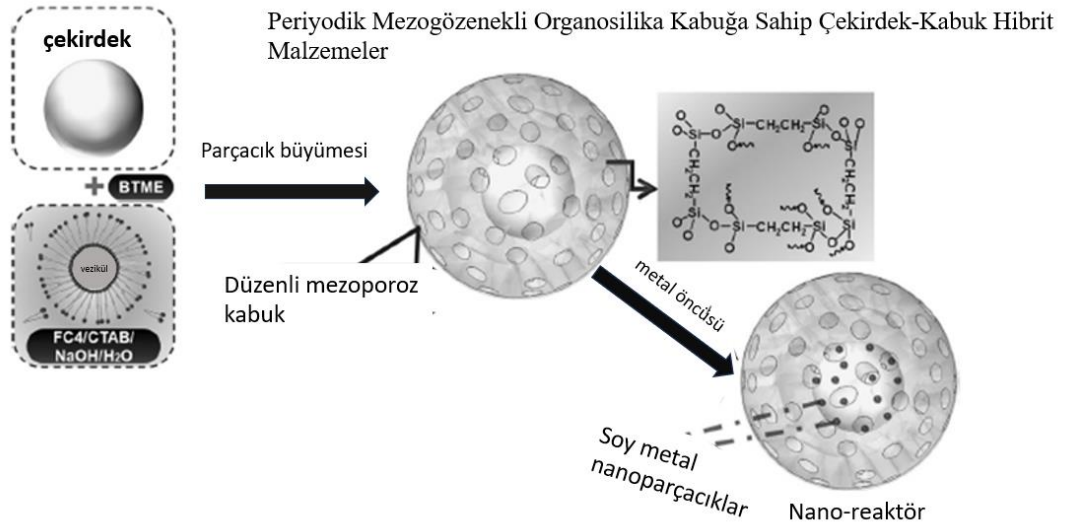


Şekil 6: 25 ° C'de bir yüzey aktif maddenin varlığında veya yokluğunda bir amonyak çözeltisi ile işlenmiş çekirdek-kabuk yapılarına sahip mezo gözenekli silika kürelerinin SEM ve TEM görüntüleri. (a) İşlemden önce, (b) yüzey aktif madde olmadan, (c-e) 1.25×10^4 M C16TMACl ile, (d ve e) işlenmiş bir kürenin TEM görüntüleri ve (f) işlenmiş kürelerin SEM görüntüsü argon ışını kullanılarak cilalanmıştır. (b) ve (c)'deki ek

görüntüler, bir çekiç kullanılarak fiziksel olarak kırıldıktan sonra işlenmiş küreleri göstermektedir.

Bu üç katmanlı yapılar, bir hidrofobik katman, bir hidrofilik katman ve başka bir hidrofobik katmandan oluşur (Şekil 6). Ayrıca içi boş kürelerin mikroreaktörler olarak kullanılabilceğini ve kürelerin içindeki büyük boşluklardan yararlanılabileceğini de göstermişlerdir. İçi boş malzemelerin ayrıca metal nanopartiküller gibi katalitik olarak aktif kısımlar için destek olarak kullanıldığı da rapor edilmiştir [18].

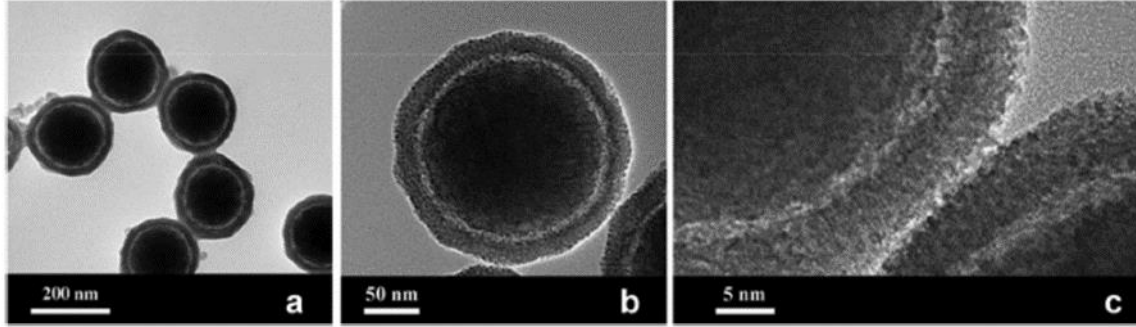
Bir diğer çalışmada, Liu ve arkadaşları 2012 senesinde “Periyodik Mezogözenekli Organosilika Kabuğa Sahip Çekirdek-Kabuk Hibrit Malzemeler: Seçici Alkol Oksidasyonu için İdeal Nanoreaktörler” isimli makalede silika kürelerden oluşan bir çekirdek ve mezogözenekli kanallara sahip periyodik mezogözenekli organosilika (PMO) bazlı bir dış kabuktan oluşan çok işlevli yolk-shell nanopartiküllerinin (YSN'ler) sentezini açıklamışlardır [19] (Şekil 7).



Şekil 7: PMO kabuğuna sahip çekirdek / kabuk hibrit malzemelerinin sentez prosedürü ve önerilen yapısı [19].

Burada, Stöber yöntemiyle katı silika küreler sentezlenmiştir. Malzeme sentezinin ilk adımı, seçilen çekirdek malzemeler ile bir florokarbon yüzey aktif madde [$C_3F_7O(CFCF_3CF_2O)_2CFCF_3CONH(CH_2)_3N^+(C_2H_5)_2CH_3I$] (FC₄) tarafından sulu çözeltide oluşturulan veziküllerin kombinasyonunu içerir. Bir sonraki adımda, hidrolize/oligomerize bis(trimetoksisilil)etan (BTME) türleri ve setiltrimetilamonyum bromürden (CTAB) oluşan hibrit organosilan-süpfaktan misel agregatları, bazik koşullar

altında çekirdek-vezikül kompleksini çevrelerken bir araya gelir ve düzenli bir mezoyapılı organosilika kabuk oluşturur. Bu koşullar altında, hibrit organosilika-CTAB mezofazının büyümesi vezikül bölgesinin çevresiyle sınırlı kalır. BTME oligomerik türlerinin yoğunlaşması ile indüklenen kabuğun daha fazla büyümesi ve olgunlaşma sürecinin ardından, hem CTAB hem de FC₄ şablonlarının çözücü ekstraksiyonu ile çıkarılmasından sonra bir PMO yumurta yolk-shell yapısı elde edilebilir. Elde edilen malzeme, silisli bir çekirdek, içi boş kabuk ve PMO kabuğundan oluşan YS-PMO olarak adlandırılır. Bu ikili mezofaz ve vezikül şablonu, organosilikanın çekirdek vezikül kompleksi etrafında organize olarak bir PMO kabuğu sergileyen istenen yolk-shell nano kürelerini oluşturmasını sağlar (Şekil 8) [19].



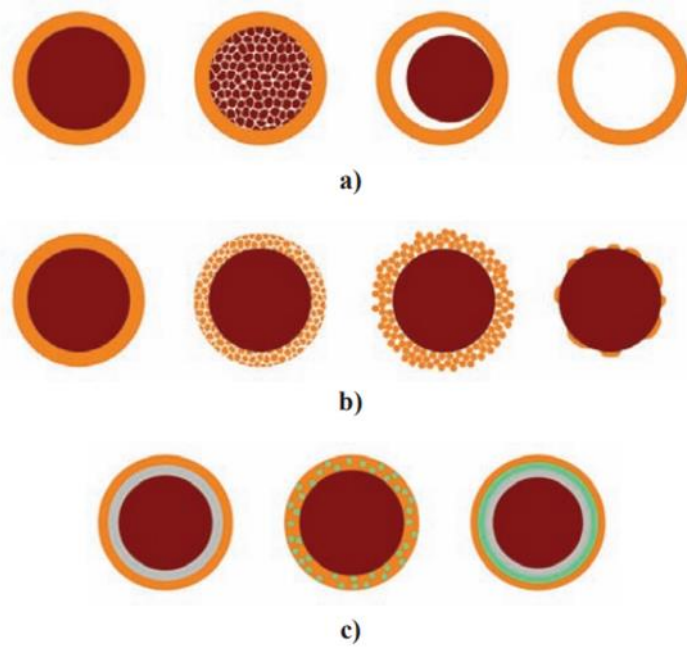
Şekil 8: PMO kabuğuna (YS-PMO-1) sahip yumurta sarısı-kabuk hibrit malzemelerinin farklı büyütme ölçeklerinde TEM görüntüleri. (Ölçek çubukları (a), (b), (c) için sırasıyla 200 nm, 50 nm ve 5 nm'dir).

2.5. Çekirdek / Kabuk Yapısına Sahip Silika Nanoparçacıklar

Çekirdek-kabuk tipi nanoparçacıklar, bir iç çekirdek yapısına ve farklı bileşenlerden oluşan bir dış kabuğa sahip iki fazlı bir malzeme türüdür. Bu partiküller, çekirdek ve kabuk malzemesi, geometri ve tasarım kombinasyonundan kaynaklanan benzersiz özellikler sergileyebildikleri için ilgi çekmektedir. Ayrıca, kabuk malzemesinin çekirdek malzemesinin reaktivitesini, termal stabilitesini veya oksidatif stabilitesini geliştirebileceği veya ince, daha pahalı bir kabuk malzemesi taşımak için ucuz bir çekirdek malzemesi kullanabileceği şekilde tasarlanmıştır. Böylece biyotıp, elektrik ve yarı iletken malzemeler ve katalizörler gibi alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır (Şekil 9) [20].

Çekirdek-kabuk partiküllerinin çoğunluğu çözelti yöntemleri kullanılarak sentezlenir ve genellikle iki adım içerir: çekirdek yapının sentezi ve ardından çekirdek yapının kabuk malzeme ile kaplanması.

Çekirdek/kabuk partiküller tipik olarak küresel şekildedir, ancak nanotüpler, nanoteller, nanorodlar, nanoringler ve nanostarlar gibi farklı çekirdek şekillerine dayanan daha birçok olası çekirdek/kabuk nanoyapı türü vardır. Çekirdek/kabuk partikülleri yoğun, gözenekli veya eksantrik çekirdeklere sahip olabilir ve çekirdek malzeme kalsinasyon veya uygun çözücü ile çözündürme yoluyla yapıdan tamamen çıkarıldığında içi boş nanoyapılar oluşabilir. Benzer şekilde, farklı kabuk türleri de bulunmaktadır: sürekli ve yoğun kabuklar, sürekli ve gözenekli/partiküllü kabuklar veya süreksiz/partiküllü kabuklar. Ayrıca, daha karmaşık nanoyapılar da hazırlanmıştır ve şunları içerir: çekirdek/iki katmanlı-kabuk, çekirdek/kompozit-kabuk veya çekirdek/çok katmanlı-kabuk nanopartiküller [21].



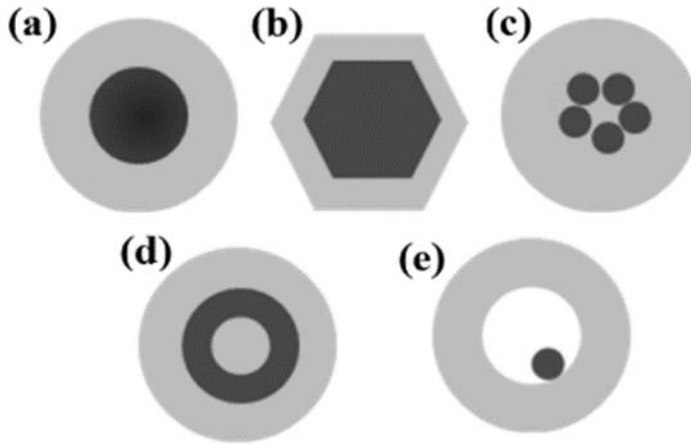
Şekil 9: Farklı türdeki çekirdek/kabuk parçacıklarının şematik gösterimi: a)çekirdekler, b) kabuklar ve c) karmaşık nanoyapılara sahip çekirdek/kabuk parçacıkları.

2.5.1. Farklı Şekilli Çekirdek/Kabuk Yapısındaki Nanoparçacıklar

Çekirdek/kabuk tipi nanoparçacıklar genel olarak bir çekirdek (iç malzeme) ve bir kabuk (dış katman malzemesi) içerecek şekilde tanımlanabilir (Şekil 10). Bunlar

inorganik/inorganik, inorganik/organik, organik/inorganik ve organik/organik malzemeler de dahil olmak üzere yakın etkileşim içinde çok çeşitli farklı kombinasyonlardan oluşabilir.

Yeni sentez tekniklerindeki gelişmeler, sadece simetrik (küresel) şekilli nanoparçacıkların değil, aynı zamanda küp, prizma, altıgen, sekiz yüzlü, disk, tel, çubuk, tüp vb. gibi çeşitli diğer şekillerin de sentezlenmesini mümkün kılmaktadır [22].



Şekil 10: Farklı çekirdek/kabuk nanopartikülleri: (a) küresel çekirdek/kabuk nanopartikülleri; (b) altıgen çekirdek/kabuk nanopartikülleri; (c) tek kabuk malzemesiyle kaplanmış çok sayıda küçük çekirdek malzemesi; (d) nanomatryushka malzemesi; (e) içi boş kabuk.

2.6. Çekirdek / Kabuk Nanoparçacıkların Sınıflandırılması:

Şimdiye kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahip çok çeşitli çekirdek/kabuk nanoparçacıkları mevcuttur. Malzeme özelliklerine bağlı olarak, çekirdek/kabuk nanoparçacıklar dört ana farklı grupta sınıflandırılabilir:

- (i) inorganik/inorganik;
- (ii) inorganik/organik;
- (iii) organik/inorganik;
- (iv) Organik/organik [22].

2.7. Çekirdek / Kabuk Yapısına Sahip Silika Nanoparçacıkların Sentezi:

Çekirdek-kabuk parçacıkları genellikle iki adımlı veya çok adımlı bir işlemle sentezlenir. Önce çekirdek parçacıklar sentezlenir ve daha sonra çekirdek ve kabuk malzemelerinin türüne ve morfolojilerine bağlı olarak farklı yöntemlerle çekirdek parçacık üzerinde kabuk oluşturulur [23].

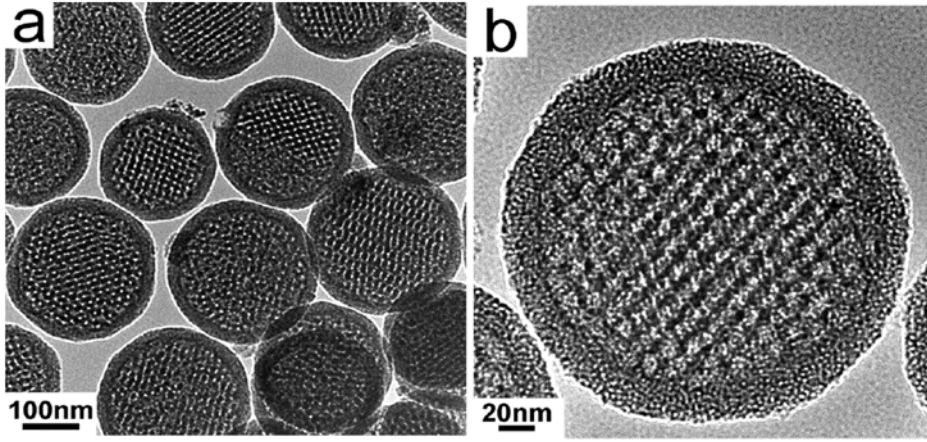
Çekirdek/kabuk partiküllerinin sentezi sırasındaki en önemli adım, homojen bir kaplama sağlamak ve kabuk kalınlığını kontrol etmektir. Başlıca zorluklar:

- çekirdek partiküllerinin reaksiyon ortamında toplanması,
- çekirdeği kaplamak yerine kabuk malzemesinin ayrı partiküllerinin tercihli oluşumu,
- çekirdek yüzeyinin tam olarak kaplanmaması ve
- reaksiyon hızının kontrolüdür [22].

2010 senesinde Niu ve arkadaşları ‘‘Ayarlanabilir Gözenek Boyutu ve Kontrol Edilebilir Kabuk Kalınlığına Sahip Çekirdek-Kabuk Yapılı Çift-Mezogözenekli Silika Kürelerin Sentezi’’ adlı makalede hem çekirdeğin hem de kabuğun gözenekli yapıya sahip olduğu silika kürelerin sentezini açıklamışlardır (Şekil 11). Bu sentez yönteminin özelliği kabuğun hem gözenek boyutunun hem de kalınlığının ayarlanabilmesidir. Kabukta daha küçük gözeneklere (2.0 nm) ve çekirdekte daha büyük ayarlanabilir gözeneklere (12.8-18.5 nm) sahip çekirdek-kabuk yapılı çift-mezogözenekli silika küreleri (DMSS), amfifilik bir blok kopolimer (polistiren-b-poli (akrilik asit), PS-b-PAA) ve setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ortak şablon olarak kullanarak sentezlemişlerdir. Kabukların kalınlığı ve çekirdekteki daha büyük gözenek boyutu, sentez sırasında sırasıyla TEOS miktarları ve hidrofobik blok (PS) uzunluğu değiştirilerek ayarlanmıştır. Ek olarak hidrofobik manyetit nanoparçacıkların çekirdeklere enkapsüle edilmesiyle süperparamanyetik çift mezogözenekli silika küreler elde etmişlerdir.

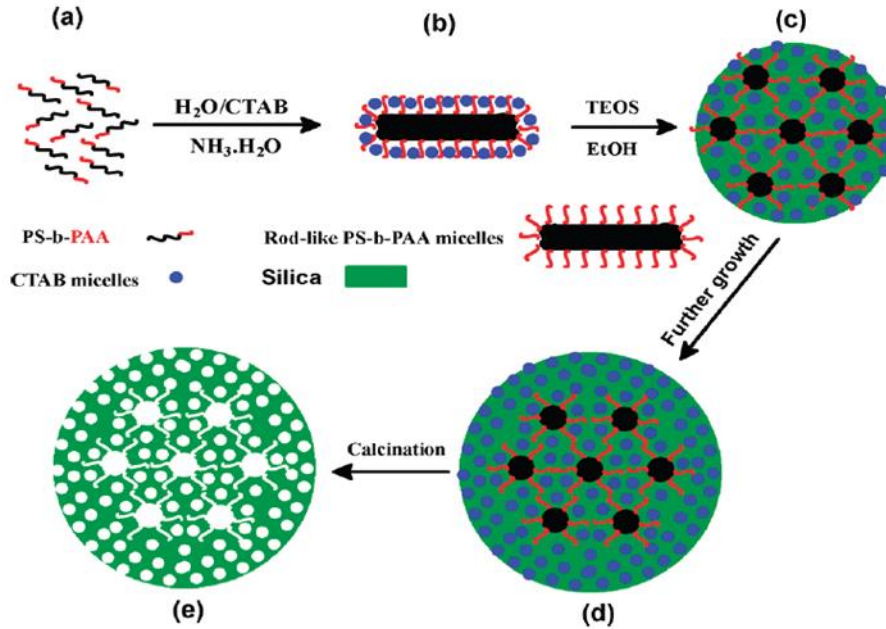
Daha önce bildirilen blok kopolimer şablonlama yöntemlerinden farklı olarak, bu çalışmada anyonik blok kopolimer PS-b-PAA daha büyük mezogözenekler oluşturmak için şablon olarak kullanılmıştır (Şekil 11). Daha büyük gözeneklerin boyutu ve kabuğun

kalınlığı, sırasıyla PS-b PAA'nın PS bloklarının uzunluğu ve öncü bileşimi değiştirilerek kolayca ayarlanabilir [24].



Şekil 11: Mezogözenekli silika kürelerin TEM görüntüleri. a) Blok kopolimer PS100-b-PAA16 ile tek bir şablon olarak hazırlanan DMSS. b) Çekirdekte daha büyük gözeneklere ve kabukta daha küçük gözeneklere sahip çekirdek/kabuk yapılı DMSS-PS100'ün bir HRTEM görüntüsü [24].

Çift mezoporoz silika kürelerin oluşumu Şekil 12'de özetlenmiştir.

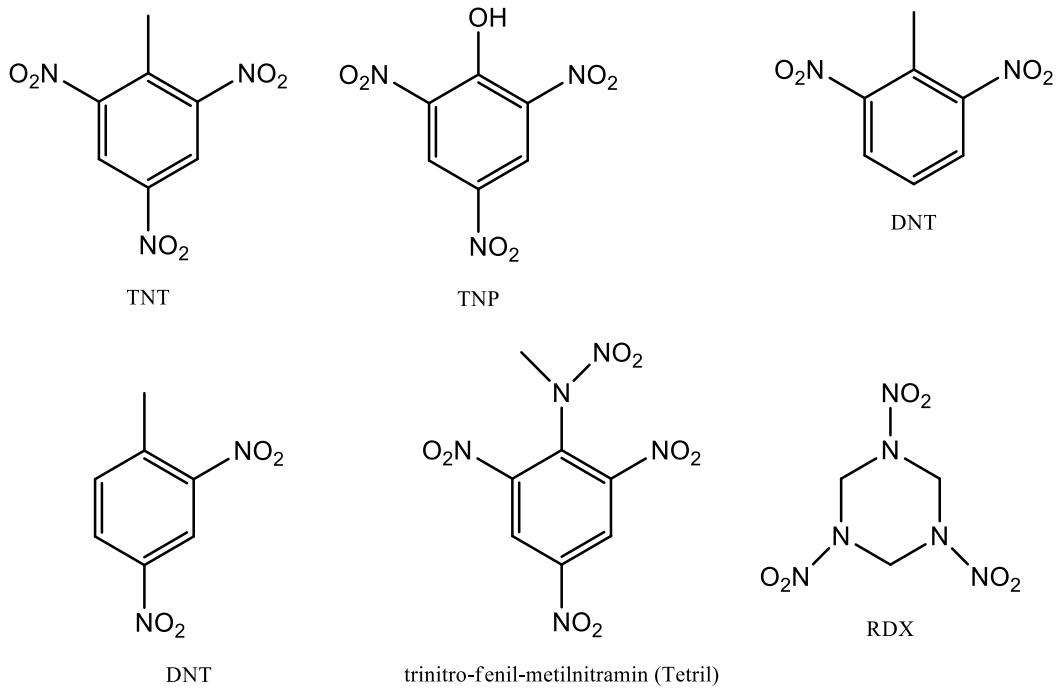


Şekil 12: PS-b-PAA'nın THF çözeltisi; (b) CTA⁺ ve PAA⁻ arasındaki elektrostatik etkileşimle oluşturulan CTAB kaplı PS-b-PAA agregatları; (c) CTAB kaplı PS-b-PAA agregatları ile TEOS arasındaki birleştirmeden oluşturulan çekirdek kısım; (d) Kalan CTAB ve ek TEOS arasında kendiliğinden birleşme yoluyla mezo-gözenekli kabuk oluşumu; (e) Kalsinasyondan sonra son çekirdek-kabuk yapılı çift mezo-gözenekli silika küreleri [24].

2.8. Nitroaromatik Patlayıcılar ve Sensör Sistemleri

Son yıllarda artan patlayıcı temelli terör olaylarından, toprak ve yeraltı sularının kirlenmesinden dolayı patlayıcıların tespiti için hassas ve yüksek verimli sensörler önemli hale gelmiştir [25].

Nitroaromatik patlayıcılar bir veya daha fazla nitro fonksiyonel grubu (-NO₂) içeren organik bileşiklerdir. Nitroaromatik patlayıcılar, boş π^* orbitalinin enerjisini düşüren ve böylece onları iyi birer elektron alıcısı haline getiren elektron çeken nitro gruplarının varlığı nedeniyle doğada elektron eksikliğine sahiptir. Endüstriyel patlayıcıların yaygın bileşenleri olan 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 2,4,6 trinitrofenol (TNP) veya pikrik asit (PA), 2,4-dinitrotoluen (DNT), trinitro triazasikloheksan (RDX) ve trinitro-fenil-metilnitramin (Tetryl) farklı özelliklere sahiptir ve dünya çapında birçok patlamamış kara mayınında bulunur (Şekil 13) [26].



Şekil 13: Yaygın kullanılan nitroaromatik patlayıcılar.

Patlayıcıların tespiti ve miktarının belirlenmesine yönelik standart yöntemler arasında;

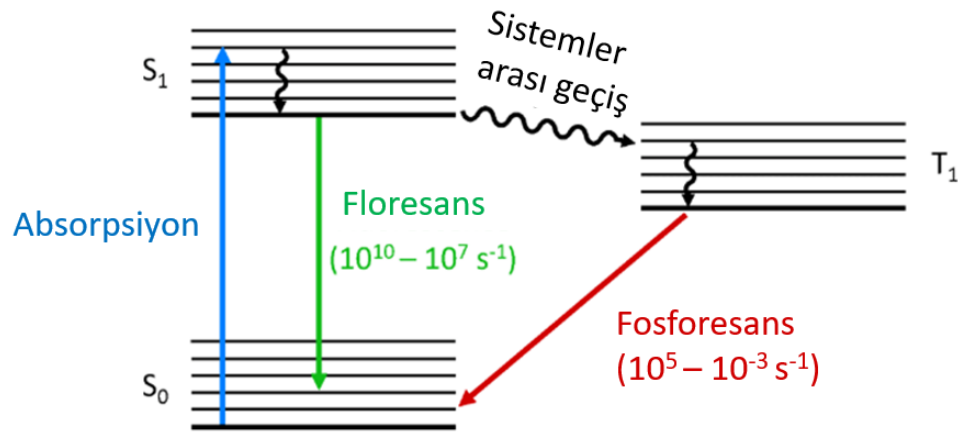
- kütle spektrometresi ile birleştirilmiş gaz kromatografisi,
- gaz kromatografisi-elektron yakalama tespiti,
- yüzey-geliştirilmiş Raman spektroskopisi,
- kütle spektrometresi,

- X-ışını görüntüleme,
- termal nötron analizi,
- elektrokimyasal prosedürler
- iyon hareketlilik spektroskopisi (IMS)
- floresans spektroskopisi yer almaktadır [26].

2.9. Floresans Spektroskopisi

Floresans-fosforesans, atom veya moleküllerin bir elektromanyetik ışın demetiyle uyarılması temeline dayanır (Şekil 14). Elektromanyetik ışın demeti ile uyarılmış atom veya moleküller temel halden kararsız oldukları uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış halde atom ve moleküllerin enerjileri yüksektir ve kısa ömürlüdür. Uyarılmış hale geçen kararsız atom veya moleküller temel enerji durumuna geri dönmek ister. Uyarılmış halden temel hale dönerken de üzerlerindeki enerjiyi ışık emisyonu olarak ortama verirler. Uyarılmış hal ile temel hal arasındaki enerji farkı, yayılan floresansın dalga boyunu belirler.

Şekil 14'te floresans – fosforesans diyagramı gösterilmiştir [27].



Şekil 14: Floresans-fosforesans diyagramı.

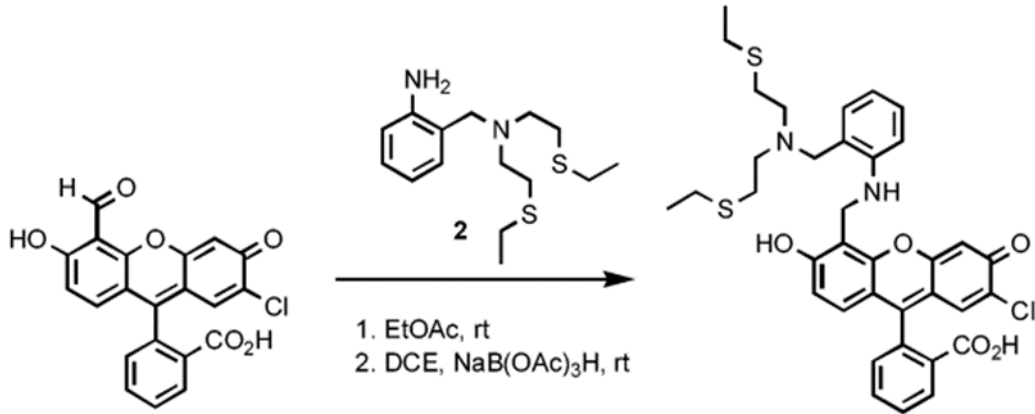
2.10. Floresans Bazlı Sensörler

Floresan bazlı sensörler, bir numunedeki belirli moleküllerin veya iyonların varlığını tespit etmek ve ölçmek için kullanılan analitik araçlardır. Floresans bazlı sensörün

çalışması, analitin sensöre bağlanması ve başlangıç emisyon şiddetinin artmasına ya da azalmasına (sönümlenmesine) dayanır. Floresans bazlı sensörler diğer metodlara göre yüksek seçicilik, yüksek hassasiyet, basit kullanım ve hızlı reaksiyon gibi avantajlar sunar [28].

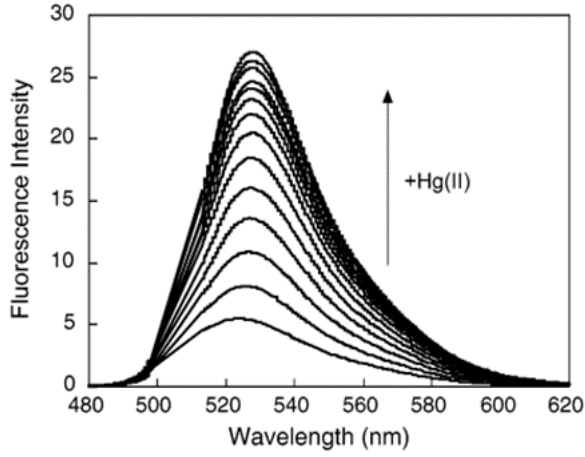
Nolan ve Lippard 2003 senesinde "Sulu Ortamdaki Cıva İyonunun Seçici Algılaması için "Turn-on" Floresan Sensör" adlı makalede Hg(II) için yüksek seçicilik ve hassasiyet gösteren, suda çözünür floresan bazlı Hg(II) sensörünü açıklamışlardır.

Önce N-(2-Aminobenzil)-3,9-ditia-6-azaundekan maddesini, 3,9-ditia-6-azaundekan ve 2-nitrobenzil bromürden başlayarak iki adımda hazırlamışlardır (Şekil 15). Daha sonra 7'-kloro-4'-floresansinkarboksaldehitin etilasetat içinde kondenzasyonunun ardından elde edilen iminin 1,2-dikloroetan içinde sodyum triasetoksiborhidrür kullanılarak indirgenmesi ve silika jel üzerinde saflaştırılması, cıva sensörünü eflatun bir katı olarak elde etmelerini sağladı. Şekil 15'te sentez tepkimesi gösterilmiştir [29].



Şekil 15: Cıva sensörü (MS1-Mercury Sensor1)'in sentezi [29].

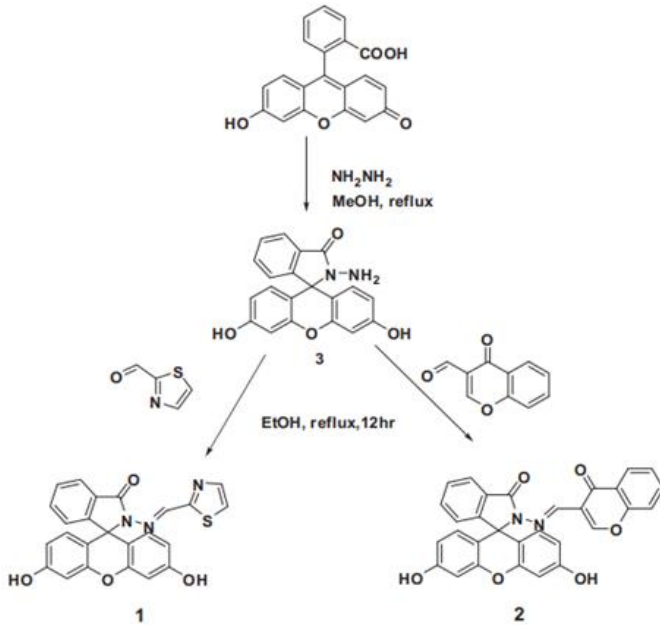
pH 7 ve 100 mM iyonik güçte (50 mM PIPES tamponu, 100 mM KCl) ve ortaya çıkan metal iyonlarını temizlemek için EDTA varlığında MS1, 524 nm'de maksimum sergiler (Şekil 16). Hg(II) eklendiğinde emisyonda ~5 kat artış gözlenmiştir.



Şekil 16: pH 7'de suya Hg(II) eklenmesine MS1'in floresans tepkisi [29].

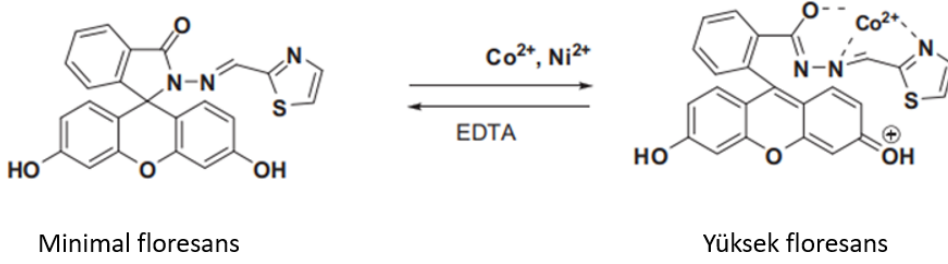
Bir diğer çalışmada 2011 yılında Abebe ve arkadaşları "Sulu ortamda kobalt ve nikel iyonlarının seçici tespiti için "açılan(turn-on)" bir floresan sensör" adlı makalede sulu ortamda paramanyetik Co^{2+} ve Ni^{2+} 'yi tespit edebilen iki yeni floresan türevi kolorimetrik sensörleri açıklamışlardır (Şekil 17 ve 18).

Bileşik 1 ve 2, elektron verici olarak karbonil O ve inamin N grupları aracılığıyla metal iyonlarını bağlamak üzere kullanılmıştır.



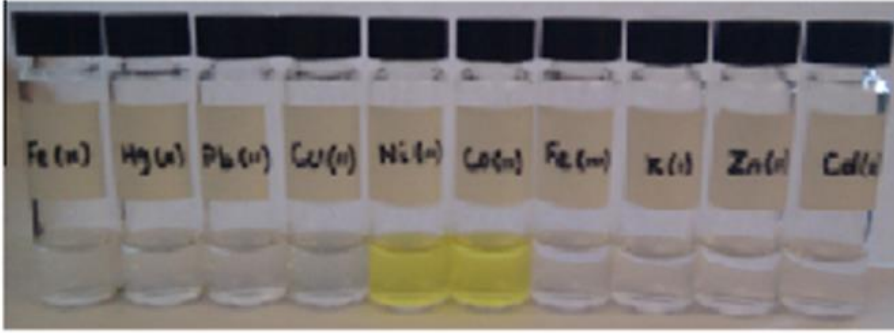
Şekil 17: Bileşik 3'ü hazırlayarak ve sırasıyla tiyazol-2-karbaldehit ve kromen-3-karbaldehit ile etanol içinde reaksiyona sokarak 1 ve 2'nin sentezleri [30].

Her ikisinin de iyi bir Co^{2+} ve Ni^{2+} sensörleri olarak işlev gördüğünü bulmuşlardır.

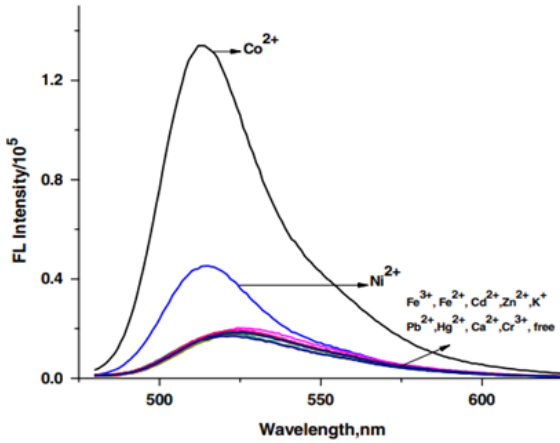


Şekil 18: Co^{2+} veya Ni^{2+} ilavesi üzerine 1'in floresan değişiklikleri için önerilen mekanizma [30].

Bileşik 1 ve 2'nin renksiz bir çözeltisine Co^{2+} eklendiğinde, hem sarı bir renk hem de flöreseinin karakteristik floresanı ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 19).



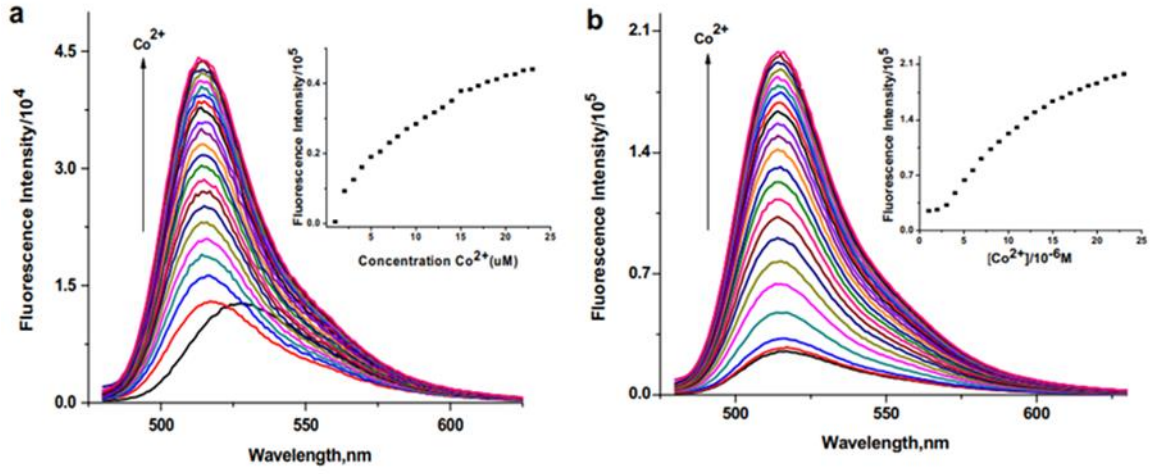
Şekil 19: Bileşik 1 (10 mM) ile farklı metal iyonları (20 mM) [30].



Şekil 20: 1. bileşikteki floresans emisyon değişiklikleri. (10 mM) [30].

Sulu çözeltide metal iyonlarının (10 μM , 1 eşdeğer) eklenmesi üzerine 1 ve 2'nin (10 μM) floresan yoğunluğu değişiklikleri, Co^{2+} ve Ni^{2+} 'ye karşı dikkate değer bir hassasiyet ve

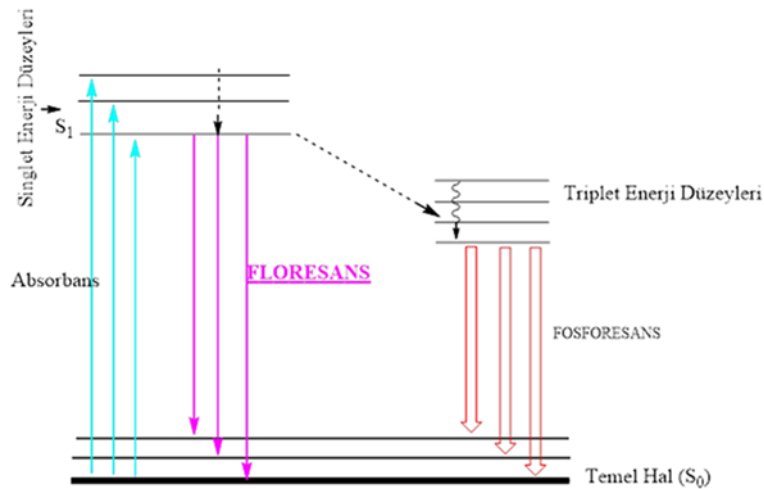
seçicilik göstermiştir. Gözlenen floresan artışı 200 katın üzerinde olup diğer metallere kıyasla son derece yüksektir (Şekil 20 ve 21) [30].



Şekil 21: 1 ve 2'nin (10 mM) a) Co^{2+} (0-100 mM) ve b) (0-120 mM) ile floresan değişimleri [30].

2.11. Floresans Sönümlenme

Atom veya moleküller elektromanyetik ışık yoluyla uyarılabilir. Atom veya moleküller elektromanyetik ışık demeti ile uyarıldıktan sonra temel halden kararsız oldukları bir üst enerji seviyesine geçer ve tekrar kararlı oldukları temel hale dönmek ister. Temel hale dönerken üzerlerindeki enerjinin bir kısmı ışık emisyonu olarak ortama verilir. Bu olayların tamamına floresans-fosforesans denir (Şekil 22) [31].

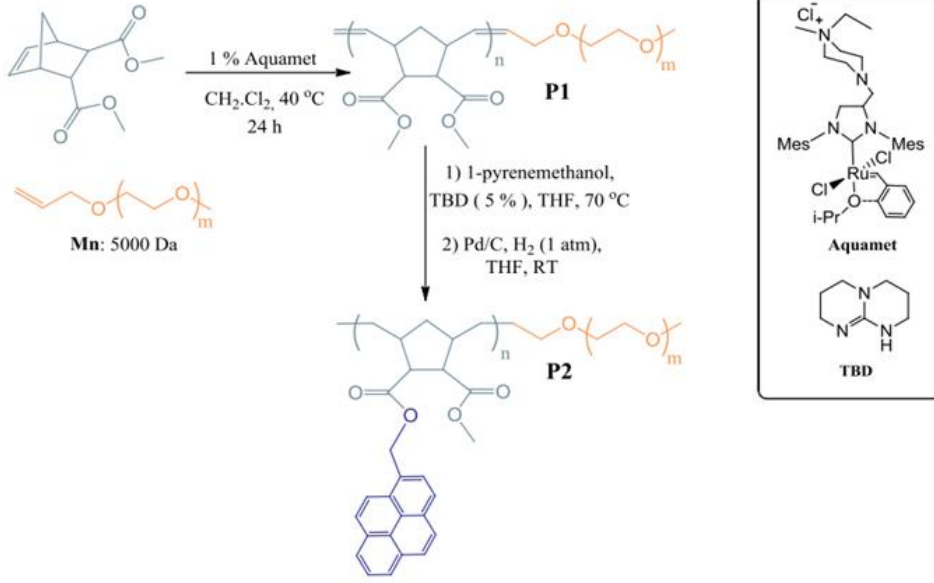


Şekil 22: Jablonski diyagramı.

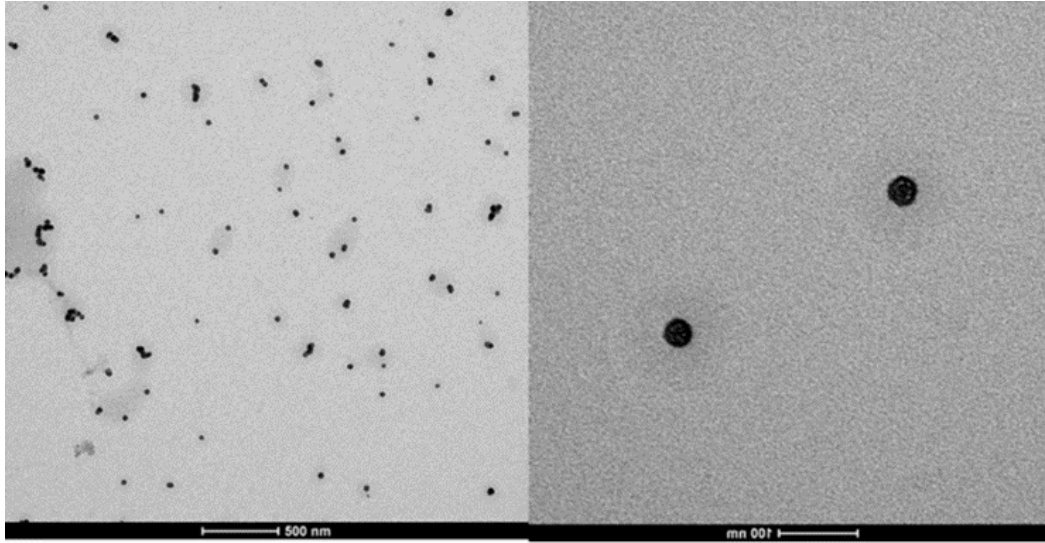
değerlendirilir. Artan nitroaromatik bileşik konsantrasyonu ile fotoluminesans kemosenörlerinin uyarılmış durumunun ömrü değişmeden kalır [32].

Tehlikeli kimyasal türlerin iz tespitine yönelik hızlı ve güvenilir kimyasal sensörler, çevre temizliği ve ev arazi güvenliğindeki olası uygulamaları nedeniyle son yıllarda özel ilgi görmüştür. Pikrik asit (PA), 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) ve bunun bozunma ürünü dinitrotoluen (DNT) gibi polinitro aromatik bileşikler (NAC'ler), bilinen birçok kimyasal patlayıcının birincil bileşenleri olarak kullanılır. Yüksek patlayıcı özelliklerine ek olarak nitroaromatiklerle ilgili birçok sağlık sorunu vardır. TNT'nin aşırı solunması anormal karaciğer fonksiyonuna neden olabilir ve ayrıca ciddi nörolojik hasara yol açabilir. ABD Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre, içme suyunda izin verilen TNT seviyesi ~2 ppb'dir ve bu seviyenin üzeri toksik olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle toprakta, yer altı sularında ve kara mayını alanlarında NAC'lerin iz tespiti için hassasiyeti ve ayırt etme yeteneği yüksek uygun sensörler büyük talep görmektedir. Son yıllarda floresans teknikleri, bu tekniklerin yüksek hassasiyeti, hızlı yanıt vermesi ve taşınabilirliği nedeniyle nitro-patlayıcı tespitine alternatif tespit yöntemleri haline gelmiştir. Floresan bazlı algılama yöntemlerinde, floroforların başlangıç emisyon yoğunluğu, analitlerle bağlanma üzerine bozular (söndürülür veya arttırılır). Bununla birlikte, yukarıda bahsedilen floresan sensörlere ek olarak, NAC tespiti için basit π -elektron açısından zengin küçük moleküllü floresan sensörlerin tasarımına ilgi yönelmiştir [33].

2019 senesinde Öztürk ve ark. ‘’ Sudaki TNT'nin tespiti için nano boyutlu floresan sensörler olarak piren sübstitüentli amfifilik ROMP polimerleri’’ isimli makalede sudaki TNT'nin eser miktarda tespit edilmesi için floresan probalar olarak piren sübstitüe amfifilik halka açma metatez polimerlerini (ROMP) geliştirmişlerdir. Piren içeren hidrojenlenmiş amfifilik ROMP polimerleri (P2) ROMP/çapraz metatez (CM), transesterifikasyon ve hidrojenasyon rekasiyonlarının kombinasyonu yoluyla sentezlenmiştir (Şekil 24) ve sentezlenen polimerin TEM görüntüleri Şekil 25'te gösterilmektedir [34].

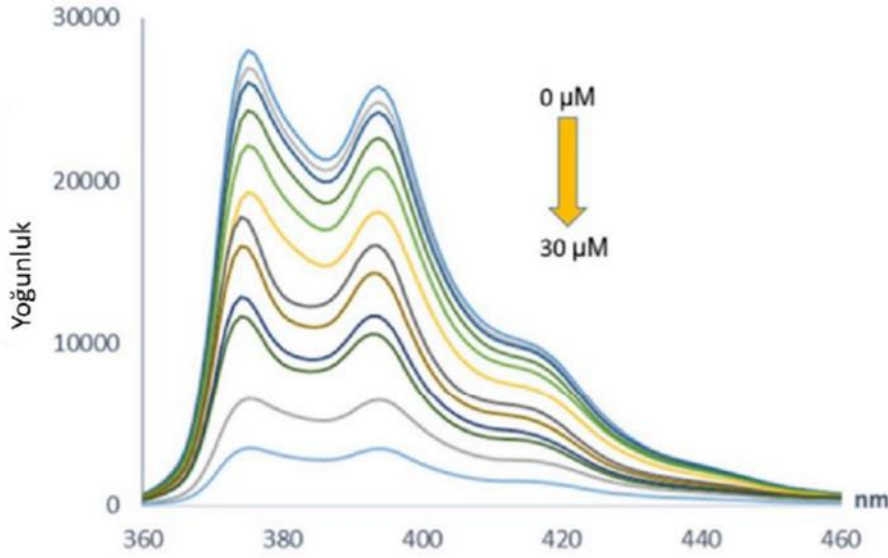


Şekil 24: Piren süstitüe amfifilik ROMP polimer (P2) sentezi [34].
 (P1 polimerinin sentezi [35]).



Şekil 25: P2 polimerinin TEM görüntüsü [34].

P2 sensörünün TNT'ye ve su ortamındaki diğer nitroaromatik bileşiklere karşı floresans söndürme tepkisi detaylı olarak incelenmiştir. P2 sensörünün monomer emisyonunun TNT konsantrasyonuna karşı duyarlı olduğu bulunmuştur (Şekil 26).

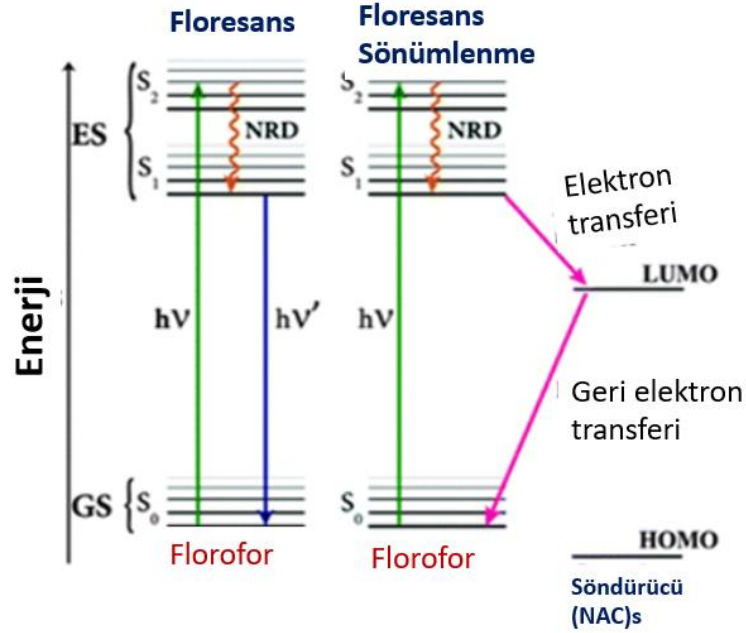


Şekil 26: Piren içeren P2 sensörüne TNT eklenmesi üzerine değişen emisyon spektrumu [34].

Küçük molekül bazlı floresan sensörler, basit sentezleri, kolay saflaştırılmaları, daha iyi tekrarlanabilirlikleri ve yüksek kuantum verimleri açısından caziptir. Ek bir avantaj, algılama seçiciliğini ve hassasiyetini arttırmak için uygun fonksiyonel grupların eklenmesiyle kimyasal modifikasyonlarının kolay olmasıdır. Ayrıca, metal-organik çerçevelerden (MOF'ler) ve birçok polimerden farklı olarak, küçük molekül bazlı sensörler çoğunlukla yaygın solventlerde çözünür, bu da onların pratik uygulamalar için üretilmesini çok kolaylaştırır. Genel olarak, patlayıcı tespiti için etkinleştirilen floresan sensörler daha çekicidir çünkü analit bağlanması, emisyon yoğunluğunun önemli ölçüde artmasına neden olur ve dolayısıyla algılama, çıplak gözle kolayca görselleştirilebilir. Bununla birlikte, devreye giren floresan sensörlerin tasarımı çok karmaşıktır ve aynı zamanda çok küçük Stoke kayması ve tersinirlik eksikliği nedeniyle gerçek zamanlı uygulama için sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda ilgi, kapatmalı floresan sensörlerin tasarımına yönelmiştir. Yakın zamana kadar, hem çözelti hem de buhar fazında NAC tespiti için çok sayıda küçük molekül bazlı floresan kemosensör tasarlanmış, sentezlenmiş ve başarıyla kullanılmıştır. Son zamanlarda çeşitli malzemelerin (organik/inorganik polimerler, MOF, floresan nanofibriller, vb.) nitroaromatik algılama yeteneğini vurgulayan çeşitli makaleler bildirilmiştir [33].

Patlayıcıların floresan söndürmeye dayalı tespitinde, bir floroforun başlangıçtaki floresans yoğunluğu bir analitin varlığında azalır ve genel olarak statik söndürme ve

çarpışmalı söndürme olmak üzere iki farklı mekanik yolu izler (Şekil 27). Hem statik hem de çarpışmalı floresan söndürme genellikle foto-uyarılmış florofordan (elektron donörü olarak görev yapar) temel durum NAC'ye (elektron alıcısı olarak işlev görür) basit elektron transfer işlemleriyle elde edilir.



Şekil 27: Floresan kemosensörleri kullanılarak organoarsenik katkı maddelerinin floresans söndürme bazlı tespitinin resimli bir temsili [33].

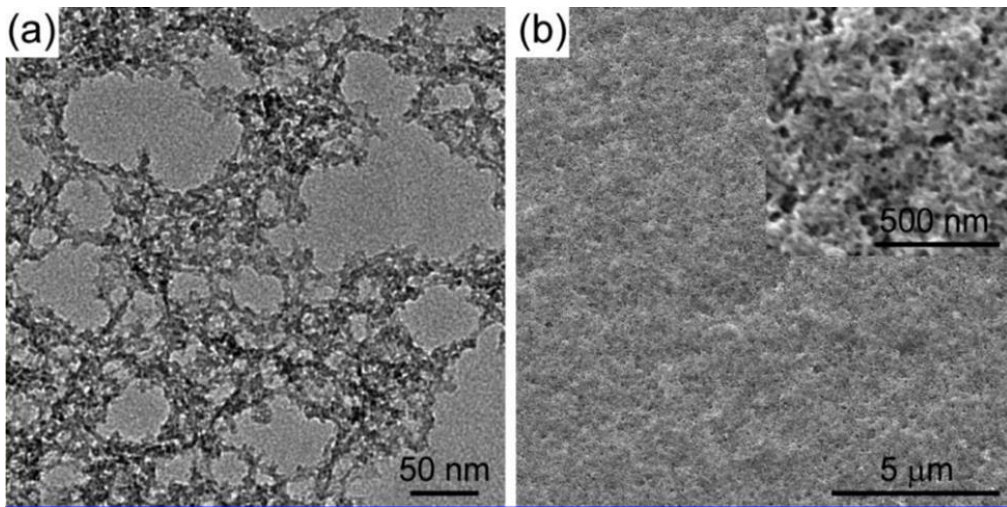
Hem statik hem de çarpışmalı floresan söndürme genellikle foto-uyarılmış florofordan (elektron donörü olarak görev yapar) temel durum NAC'ye (elektron alıcısı olarak işlev görür) basit elektron transfer işlemleriyle elde edilir. Statik mekanizmada, florofor genellikle temel durumdaki analite floresan olmayan kompleks oluşumu yoluyla bağlanır ve bu yalnızca analitin florofora bağlanmasına bağlıdır. Bunun aksine, çarpışmalı söndürme, analitin uyarılmış durumda florofor ile bağlandığı uyarılmış bir durum sürecidir ve analit ile florofor arasındaki çarpışma hızının yanı sıra floroforun ömrünün de değişmesine bağlıdır. Bu nedenle, floresans söndürme mekanizması, söndürücü konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak floroforun içsel floresans ömrünün izlenmesiyle ayırt edilebilir [36].

Piren ve türevleri, yüksek kuantum verimleri ve kimyasal stabiliteleri ile moleküler etiketleme ve floresan algılama uygulamaları için iyi çalışılmış floroforlardır. Piren'in iki ana emisyon bandı vardır; birincisi 370 ila 400 nm arasında pirenin monomer

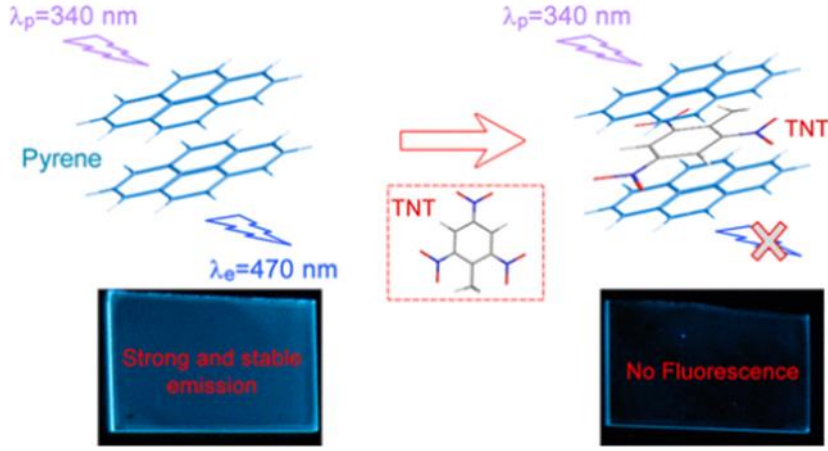
emisyonudur (yani moleküller arasındaki mesafe ~ 1 nm'den büyüktür) ve ikincisi pirenin yaklaşık 470 nm'de eksimer emisyonudur (yani mesafe ~ 1 nm'den azdır). İlki, tek bir piren molekülünün ışıkla uyarılıp temel durumuna geri dönmesiyle meydana gelir; ikincisi, uyarılmış durumdaki bir piren molekülü, yakındaki temel durum piren molekülü ile etkileşime girdiğinde ve tek bir uyarılmış pireninkinden daha düşük bir elektronik enerji durumunda uyarılmış bir dimer oluşturduğunda meydana gelir [37].

2014 senesinde Pınar Beyzakılıç ve arkadaşları " Nitro-patlayıcıların Görsel Tespiti İçin Mezogözenekli Ormosil İnce Filmlerinde Piren Eksimerlerinin Oluşumu" adlı makalelerinde piren eksimer emisyonlu mezo-gözenekli ince filmlerin hazırlanmasını ve bunların nitroaromatik patlayıcı buharların görsel ve hızlı tespitinde uygulanmasını rapor etmişlerdir (Şekil 28). Floresan filmleri, piren moleküllerinin, basit bir şablon içermeyen sol-jel yöntemiyle hazırlanan organik olarak değiştirilmiş silika (ormosil) ağlarında fiziksel olarak kapsüllenmesiyle ürettirler. Piren eksimer emisyonunun oluşumunu ve stabilitesini hem gözenekli hem de gözeneksiz silika (ormosil) ince filmlerde araştırdılar ve gözenekli filmlerde gözeneksiz filmlere göre eksimer emisyonunun önemli ölçüde daha parlak olduğu ve eksimer oluşum yeteneğinin daha stabil olduğunu gördüler.

Çalışmada önce ormosil jel ilk olarak iki aşamalı sol-gel reaksiyonuyla metiltrimetoksisilan monomeri kullanılarak (MTMS) hazırlandı. Daha sonra farklı miktarlarda piren içeren çözeltiler fiziksel olarak ormosil jel ağına hapsedildi. Gözenekli ormosil filmlerde piren eksimer oluşumunun gözeneksiz emsallerine göre daha fazla desteklendiğini ve eksimer emisyonunun daha güçlü olduğunu gözlemlediler (Şekil 29).

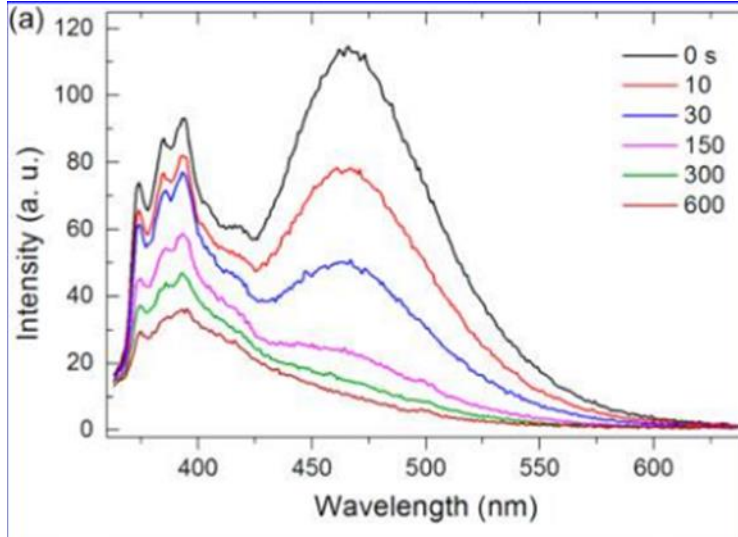


Şekil 28: a: Piren katkılı ormosil kolloidlerin TEM görüntüsü. Birbirine bağlı ormosil parçacıklarından oluşan mezogözenekli ağ yapısı. B: piren katkılı mezogözenekli ormosil ince filmin SEM görüntüsü [36].



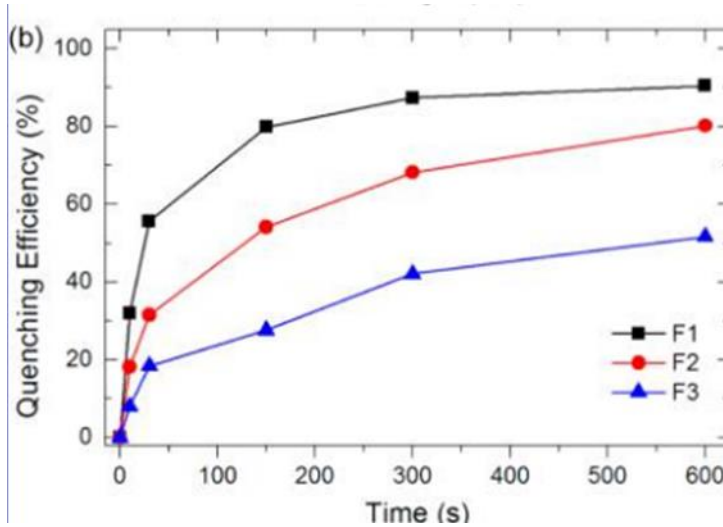
Şekil 29: Uyarılma halinde eksimer emisyonu oluşturan piren molekülleri ile floresans söndürme tabanlı TNT algılamanın şematik gösterimi; fotoğraflar ilgili filmleri UV ışık altında göstermektedir [36].

Ek olarak, trinitrotoluen (TNT), dinitrotoluen (DNT) ve nitrobenzen (NB) için gözenekli ince filmlerin nitroaromatik patlama algılama performanslarını floresan söndürmeye dayalı olarak analiz etmişlerdir. Gözenekli filmlerin TNT algılama performanslarını, filmleri TNT buharıyla doyurulmuş kapalı bir şişede tutarak ve belirli zaman aralıklarından sonra floresans yoğunluklarını ölçerek analiz etmişlerdir [36]. Piren katkılı ormosil filmi, TNT yokluğunda 340 nm'de uyarıldığında yaklaşık 470 nm'de ışık yayar. TNT piren ile etkileşime girdiğinde, pirendeki uyarılmış elektron, temel duruma geri dönmek yerine TNT molekülünün LUMO'suna aktarılır. Sonuç olarak, TNT'nin varlığında, TNT ile piren arasındaki ışıkla indüklenen elektron transferi nedeniyle filmin emisyonu söndürülür. Çalışmada ayrıca farklı kalınlıklardaki ormosil filmlerin TNT sönmelenme performanslarını karşılaştırdılar. 108 nm kalınlığındaki F1 filmi için TNT'ye karşı yüksek bir floresan söndürme verimliliği gördüler. 10 saniye sonra %32 ve 5 dakika sonra %87,4 (Şekil 30).



Şekil 30: F1 filminin TNT'ye maruz bırakılarak zamana bağlı floresansla söndürülmesi, sırasıyla 10 saniye ve 5 dakika boyunca %32 ve %87,4'lük söndürmeyi gösterir [36].

251 nm kalınlığındaki F2 ve 1202 nm kalınlığındaki F3 filmlerinin TNT'ye karşı verimi daha düşüktür. Bunlar 10 saniye sonra sırasıyla %18,2 ve %8,0 olmuştur (Şekil 31) [36].



Şekil 31: Farklı pozlama süreleri için F1, F2 ve F3 filmlerinin floresans söndürme verimlilikleri. Floresan söndürme verimliliği film kalınlığına bağlı olup en ince film olan F1 en yüksek söndürme verimliliğini göstermiştir [36].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kimyasallar

Aksi belirtilmediği sürece bütün kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Diklorometan bileşiği difosforpentoksit (P_2O_5) kullanılarak kurutulmuş ve damıtılarak saflaştırılmıştır. Tolüen ise kalsiyum hidrür (CaH_2) içerisinde kurutulmuş ve azot atmosferi altında damıtılmıştır.

3.2. Ekipmanlar

N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüzey alanı (BET) ölçümleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. UV-VIS ölçümleri için Thermo UV-Vis spektrometre kullanılmıştır. Floresans ölçümleri Thermo-Scientific Lumina floresnas spektrometresi kullanılarak Kimya Bölümünde yapılmıştır. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon yapılmadan önceki numuneler degaze edilmiştir. TEM ölçümleri için silika parçacıklar etanol ile disperse edilerek saklanmıştır. TGA analizi 25-1000 °C sıcaklıkları arasında 10 °C/dk ısıtma hızıyla azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Stöber Metodu Kullanılarak SiO_2 Çekirdeğinin Sentezlenmesi

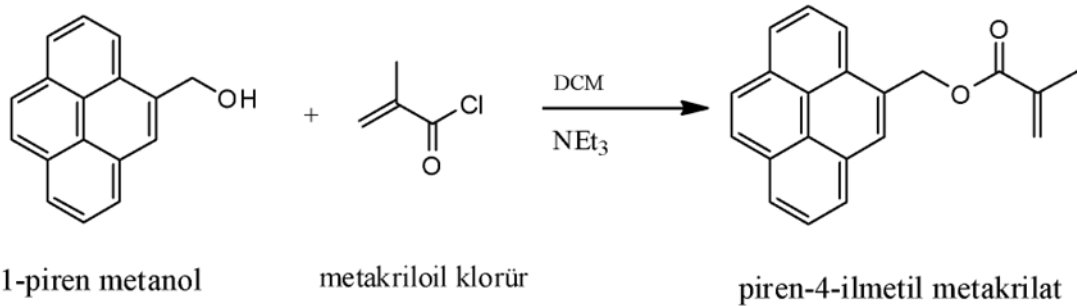
Çalışma kapsamında kullanılan çekirdek/kabuk yapıları literatür prosedürleri takip edilerek sentezlenmiştir [19]. Bir balona 125 ml etanol, 10 ml saf su ve 2,8 ml amonyak eklenir ve oda sıcaklığında 30 dakika boyunca 280 rpm hızında mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra karışım üzerine 7 g TEOS ($Si(OEt)_4$) damla damla eklenir ve mekanik karıştırıcıda 24 saat karıştırılır. 24 saat sonunda ürün santrifüj ile ayrılır ve 100 °C'de kurumaya bırakılır.

3.4. Hidrofilik Çekirdek / Hidrofobik Kabuk Yapısına Sahip Silika Parçacığın Sentezlenmesi

Bir önceki kısımda sentezlenen SiO₂ çekirdeğinin etrafını kaplamak için bir balonda 0,15 g Synperonic, 0,15 g resorsinol ve 30 ml saf su manyetik karıştırıcı içerisinde 400 rpm hızında oda sıcaklığında bir saat boyunca karıştırılır (Çözelti A). Daha sonra ayrı bir balon içerisine bir önceki basamakta sentezlenen nano SiO₂ bileşiğinden 0,54 g alınır ve üzerine 18 ml saf su eklenerek sonikatörde yarım saat boyunca dağıtılır (Çözelti B). Daha sonra bir saat karıştırılan A çözeltisinin üzerine B çözeltisi eklenir ve 2 saat boyunca iki çözelti karıştırılır. 2 saatin sonunda çözeltinin üzerine 0,15 g CTAB (heksadesiltrimetilamonyum bromür; setiltrimetilamonyum bromür), 2 M 0,35 ml NaOH (sodyum hidroksit çözeltisi) ve 0,17 ml BTME (1,2-Bis(trimetoksisilil)etan) eklenir ve sıcaklık 80 °C'ye ayarlanır. 24 saat boyunca karıştırılır. Çözelti rengi kahverengiye döner. 24 saatin sonunda çözeltiye santrifüj yapılır ve etanolle yıkanır ve 100 °C'de etüvde kurutulur. Kuruduktan sonra üzerine 1 ml HCl ve 20 ml etanol eklenerek 24 saat boyunca yağ banyosunda 80 °C'de karıştırılır ve tekrar santrifüj edilerek etüvde 100 °C'de kurutulur.

3.5. Piren İçeren Monomer Sentezi

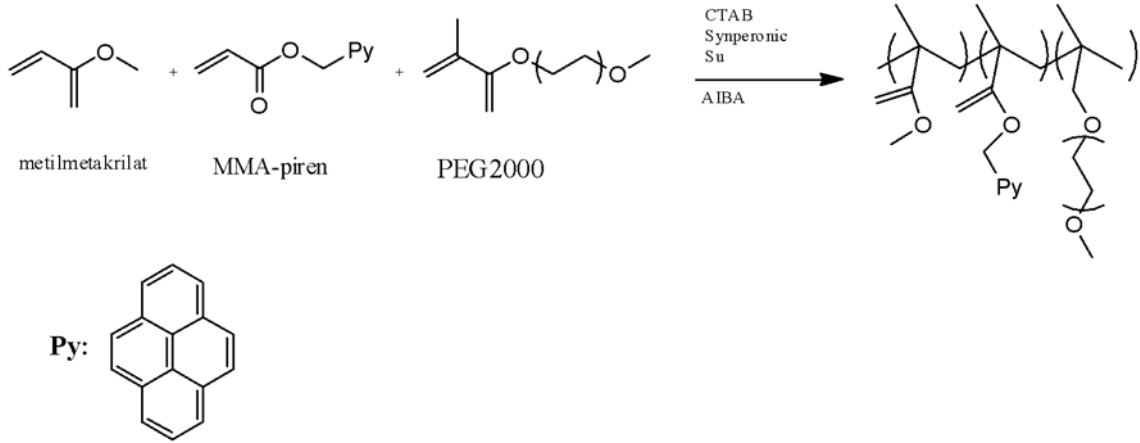
0,8 g piren metanol bileşiği 15 ml kuru DCM (diklorometan) ile buz banyosunda çözününceye kadar karıştırılır. Piren metanol çözüldükten sonra üzerine 0,30 ml metakrolil klorür ve 1,1 ml trietil amin eklenir ve azot gazı geçirilir, üç gün boyunca karıştırılır. Üç günün sonunda çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporatör) ile uzaklaştırılır ve madde vakum etüvünde kurumaya bırakılır (Şekil 32).



Şekil 32: 1-piren metanol bileşiğinden monomer sentezi.

3.6. Piren İçeren Amfifilik Polimer Sentezi

Bir kabın içerisinde 50 mg CTAB, 50 mg Synperonic ve 5 ml su alınır ve karıştırılır (Kap 1). Başka bir kaba 250 mikrolitre ($2,34 \times 10^{-3}$ mol) metil metakrilat, 0,23 g bir önceki aşamada sentezlenen piren içeren monomer ve 0,1 g PEG200 (5×10^{-5} mol) alınır ve 75 °C’de ısıtılır (Kap 2). Kap 2’deki çözelti kap 1’deki çözeltinin içerisine eklenir ve üzerine başlatıcı olarak AIBA (2,2-Azobis(2-methylpropionamide)) eklenir ve azot gazı geçirilerek degaze edilir. 24 saat boyunca 80 °C’de karıştırılır. Sonrasında polimer çözeltisi oda sıcaklığına soğutulur ve soğuk dietil eter içerisinde kurutulur ve süzülür. Elde edilen beyaz-sarımsı katı ürün vakum etüvünde 50 °C’de gece boyunca kurutulur (Şekil 33).



Şekil 33: Piren içeren amfifilik P1 polimerinin sentezi.

3.7. Piren İçeren Amfifilik Polimerin Çekirdek/Kabuk Yapısındaki Silikaya Enkapsülasyonu

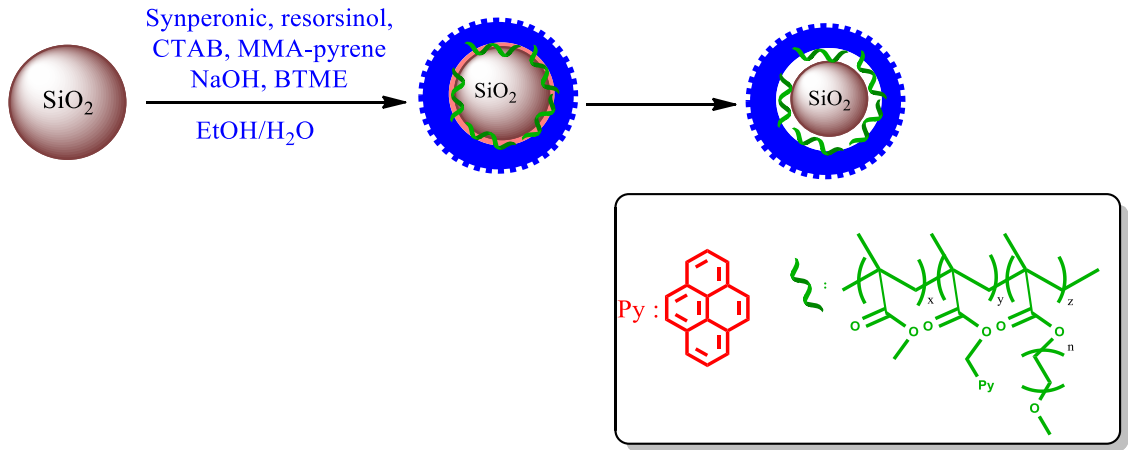
Bir balonun içerisine 20 ml etanol, 10 ml saf su, 0,15 g Synperonic, 0,15 g resorsinol, 0,15 g CTAB ve bir önceki aşamada sentezlenen piren içeren amfifilik polimerden 0,1 g eklenir ve manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılır (Çözelti A). Sonra başka bir kabın içine 0,54 g SiO₂ (ilk aşamada sentezlenen) ve 18 ml su eklenir ve yarım saat sonike edilir (Çözelti B). Daha sonra çözelti A ve çözelti B iki saat boyunca karıştırılır. İki saatin sonunda çözelti üzerine 2 M 0,35 ml NaOH ve 0,17 ml BTME eklenir ve 24 saat boyunca karıştırılır. 24 saatin sonunda çözeltiliye santrifüj yapılır ve etüvde 50 °C’de kurutulur.

3.8. Çekirdek / Kabuk Yapısında Piren İçeren Amfifilik Polimere Sahip Silikannn Aşındırılması İşlemi

Amfifilik polimer içeren çekirdek / kabuk yapısındaki silikadan 0,05 g alınır ve 1 M NH₃ (v/v: 25/75: aseton/su) çözeltisi ile oda sıcaklığında 3 gün karıştırılır. Üç günün sonunda çözeltiye santrifüj yapılır ve etüvde 50 °C'de kurutulur.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

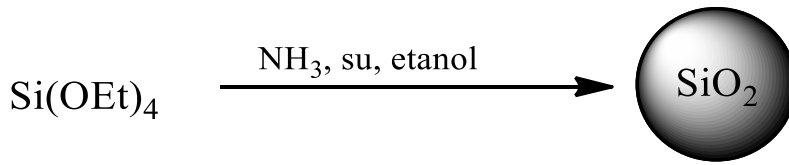
Poliaromatik hidrokarbon grubunun bir üyesi olan piren molekülü ve türevleri floresans aktif bileşikler olarak öne çıkmaktadırlar. Uygun dalgaboyunda ışık ile uyarıldıklarında floresans emisyonu yapan piren molekülü sensör olarak birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır. Yapıya entegre olan ve birbirleri ile konjuge yapıda bulunan aromatik halkaların varlığı nedeniyle piren molekülü π -elektronlarınca zengin molekül olarak sınıflandırılmaktadır. Diğer yandan nitro grubu içeren aromatik bileşikler ise ilgili grubun elektron çekici özelliği nedeniyle elektronca fakir bileşikler olarak adlandırılmaktadırlar. Piren ve nitroaromatik bileşiklerin arasında kuvvetli bir etkileşim söz konusudur. İlgili etkileşimin sonucu olarak ise piren bileşiğinin floresans emisyon şiddeti azalmaktadır. Bu nedenle literatürde birçok piren ve türevi pikrik asit, 4-nitrofenol, dinitrotoluen (DNT) ve trinitrotoluen (TNT) gibi birçok nitroaromatik bileşiğin tespitinde sensör malzemesi olarak kullanılmaktadır. Piren ve türevleri birçok organik çözücüde çözünmeleri nedeniyle floresans sönümlenme işlemleri sonrası ortamdan ayrılmaları ve tekrar kullanımları güçtür. Bu bağlamda bu çalışma kapsamında hedeflenen sistem tekrar kullanım özelliği göstermektedir. Bu çalışma kapsamında floresans aktif piren grubu içeren amfifilik polimer yapıları çekirdek/kabuk yapısına sahip silika jel bileşiklerinin ara fazına enkapsüle edilmesi hedeflenmiştir (Şekil 34).



Şekil 34: Piren içeren amfifilik P1 polimerinin çekirdek/kabuk yapısındaki silika jele enkapsülasyonu ve aşındırılması.

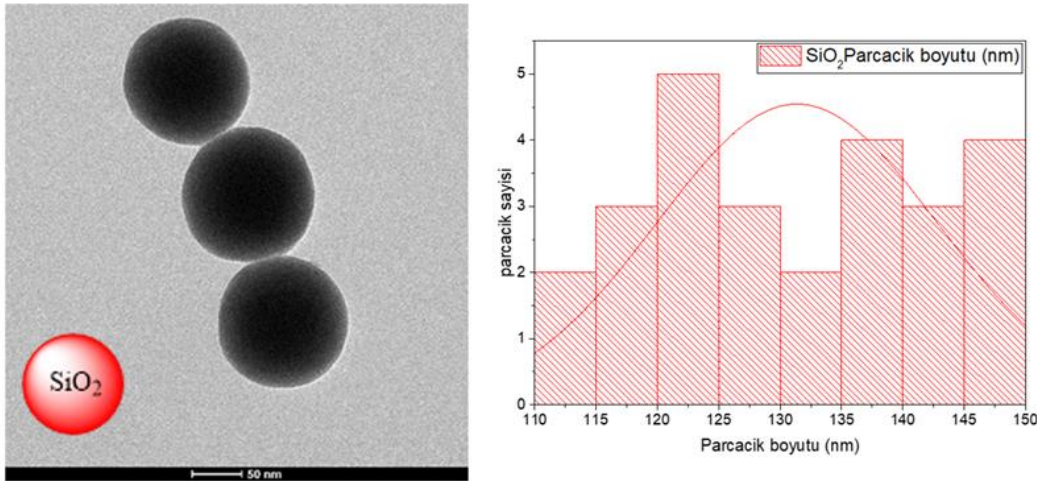
4.1. Stöber Metodu ile SiO₂ Çekirdeğinin Sentezlenmesi

Sensör olarak kullanılacak çekirdek/kabuk yapısına sahip silikanın çekirdek malzemesi olan SiO₂ sentezi ile çalışmalara başlanmıştır (Şekil 35). Yüzey alanı yüksek, tek dağılımlı ve nano boyutlu SiO₂ çekirdek malzeme Stöber metoduyla hazırlanmıştır. Sentez işleminde çözücü olarak bazik ortamda su ve etanol kullanılmıştır. SiO₂ kaynak malzemesi olarak tetraetoksiosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Süreç TEOS bileşiğinin kondenzasyonunu ve hidrolizini içermektedir. NH₃ (aq.), TEOS maddesinin SiO₂'ye dönüşmesinde katalizör görevini üstlenir.



Şekil 35: Silika sentezi için temsili prosedür.

Elde edilen bileşik 24 saat sonunda santrifüj ile izole edilmiş ve önce etüvde 100 °C'de kurutulmuş, daha sonra ise fırın içerisinde 4 saat boyunca 400 °C'de kalsine edilmiştir. Sentezlenen SiO₂ maddesi TEM görüntüsüyle desteklenmiştir.



Şekil 36: Sentezlenen silika parçacığının TEM görüntüsü ve ImageJ programıyla çizilmiş histogram grafiği.

Şekil 36'de TEM görüntüsü verilen SiO₂ parçacığının ImageJ programı ile histogram grafiği çizilmiştir. Boyut incelemesi yapıldığında SiO₂ parçacıklarının ortalama parçacık

boyutu 130 ± 10 nm olarak bulunmuştur. HR-TEM görüntüsünden anlaşıldığı üzere silika parçacıklar tek dağılımlıdır ve küresel şekilde sentezlenmiştir.

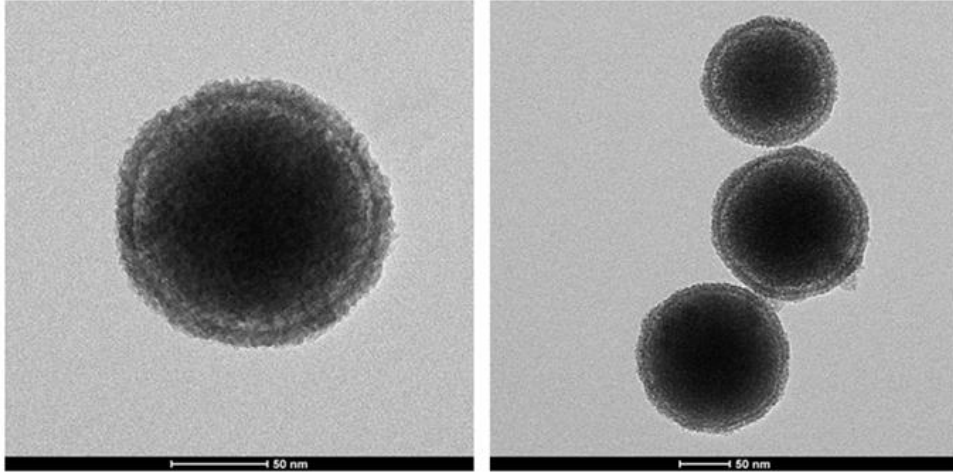
4.2. Ara Faz Boşluğunda Polimer İçermeyen Çekirdek / Kabuk SiO_2 Yapısının Sentezlenmesi:

Bu aşamada kontrol örneği olarak, amfifilik polimer içermeyen ve ara faz boşluğuna sahip hidrofobik çekirdek/hidrofilik çekirdek yapısı sentezlenmiştir (Şekil 37). Bu amaç doğrultusunda bir önceki aşamada çekirdek olarak hazırlanan SiO_2 maddesi etrafında hidrofobik özelliğe sahip BTME (1,2-bis(trimetoksi sililetan) maddesiyle kabuk oluşturulmuştur. Bu kabuğun amacı silika içerisine katalizör ve polimer gibi maddelerin enkapsülasyonunu sağlamaktır. . Kaplama aşamasında çekirdek etrafında homojen bir yapı oluşması için katyonik yüzey aktif madde olan CTAB ve non-iyonik özelliğe sahip olan Synperonic F108 maddeleri kullanılmıştır. CTAB maddesi boyut kontrolünün sağlanmasında kullanılır ve aynı zamanda çekirdek ve kabuk arasında mezoporoz por ve kanal yapılarının oluşmasını sağlamaktadır. Non-iyonik yüzey aktif madde ise sentez sırasında çekirdek ve kabuk yapının agregasyonunu ve topaklanmasını önlemektedir. CTAB üzerindeki pozitif yüklü amonyum grupları çekirdek/kabuk yapısının yüzey yükünü etkileyerek kararlılık katar ve diğer maddelerle etkileşimini kontrol edebilir. Synperonic F108 maddesi hem hidrofobik hem hidrofilik kısımlara sahiptir ve hidrofilik kısmın çekirdeği, hidrofobik kısmın kabuğu oluşturduğu yapılarda miseller halinde kendiliğinden birleşebilir ve topaklanmayı engeller. Çekirdek etrafında kararlı bir kabuk oluşmasını sağlar. Uygun şartlar altında kaplama gerçekleştiğinde yüksek yüzey alanına sahip $\text{SiO}_2@$ BTME olarak adlandırılan çekirdek / kabuk yapısına sahip malzeme sentezlenmiş olur.



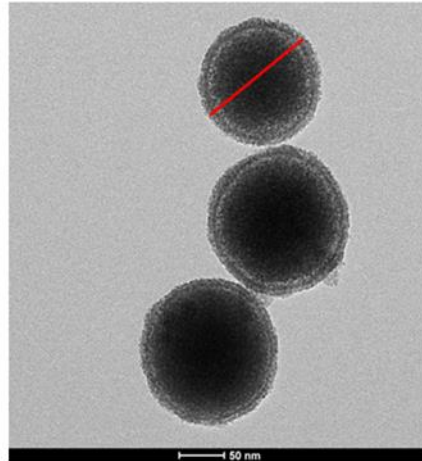
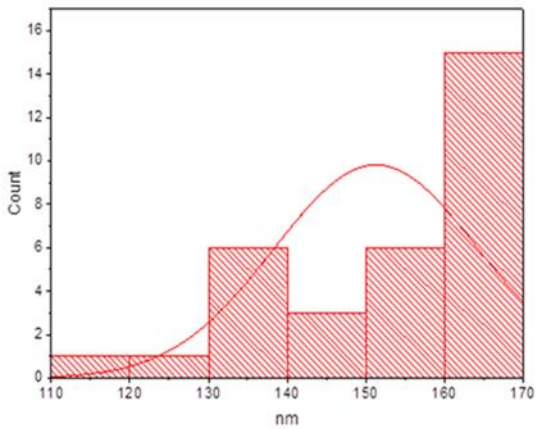
Şekil 37: Çekirdek/kabuk yapısına sahip silikanın sentezi.

Sentezlenen çekirdek / kabuk yapısına sahip SiO₂ parçacığı HR-TEM görüntüsüyle desteklenmiştir.



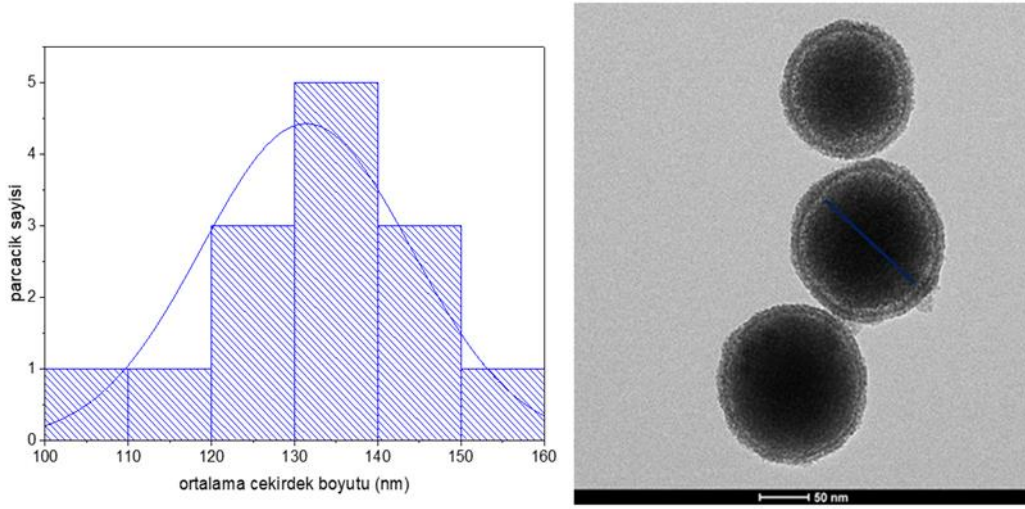
Şekil 38: Çekirdek/kabuk yapısına sahip silikaların TEM görüntüleri.

Şekil 38’de görüldüğü gibi çekirdek yapısı ortalama 8 nm olan kabuk kalınlığı ile homojen bir şekilde kaplanmıştır ve çekirdek ve kabuk arasındaki boşluk görülmektedir. Çekirdek ve kabuk arasında herhangi bir birleşme olmamıştır. Bu yapının TEM görüntülerinden yapıya ait histogram grafikleri ImageJ programı ile çizildi ve ortalama tanecik boyutu, kabuk kalınlığı, çekirdek kısmının boyutu ve çekirdek ve kabuk arasındaki boşluk bulundu.



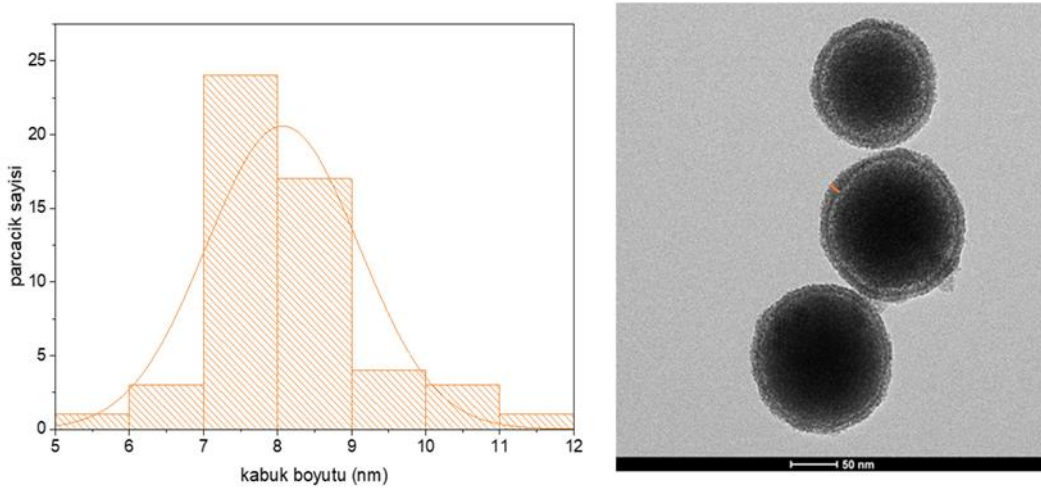
Şekil 39: Çekirdek / kabuk yapısına sahip silikanın ortalama tanecik boyutunu gösteren histogram grafiği.

Ortalama tanecik boyutu çekirdek ve kabukla birlikte ImageJ programı ile çizilen histogram grafiğine göre 148 ± 8 nm olarak bulunmuştur (Şekil 39).



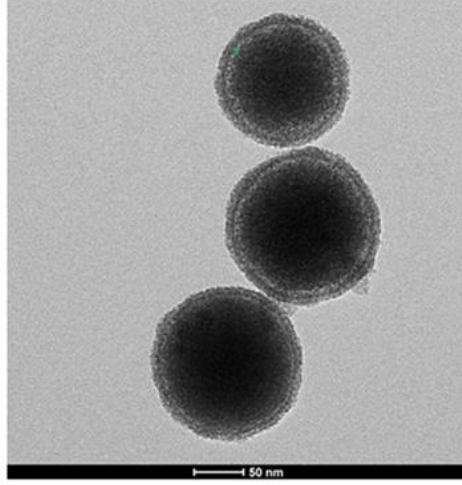
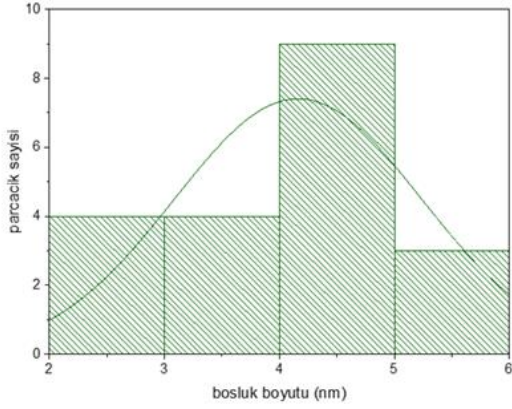
Şekil 40: Çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın çekirdek boyutunu gösteren histogram grafiği.

Çekirdeğin ortalama tanecik boyutu ImageJ ile çizilen histogram grafiğine göre 130 ± 10 nm olarak bulunmuştur (Şekil 40).



Şekil 41: Çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın kabuk kalınlığını gösteren histogram grafiği.

Kabuk kalınlığı ImageJ programı ile çizilen histogram grafiğine göre 8 ± 1 nm olarak bulunmuştur (Şekil 41).



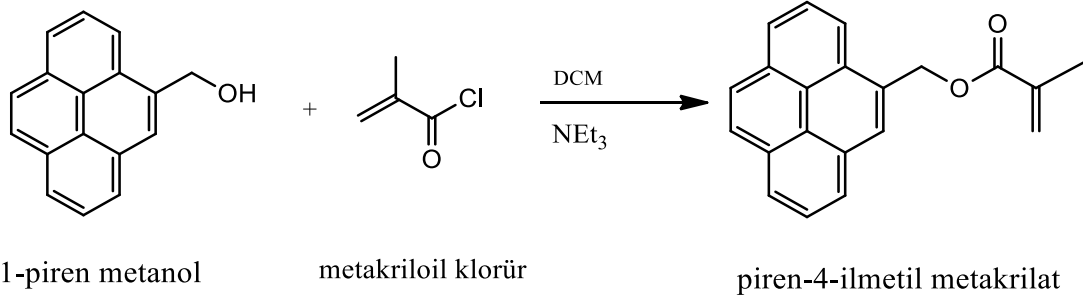
Şekil 42: Çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın çekirdek ve kabuk arasındaki boşluğu gösteren histogram grafiği.

Çekirdek ve kabuk arasındaki boşluk Image J programı ile çizilen histogram grafiğine göre 4 ± 1 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 39,40,41 ve 42’de verilen çekirdek/kabuk yapısındaki silika parçacıkların ImageJ programıyla ortalama tanecik boyutu, çekirdek, kabuk ve çekirdekle kabuk arasındaki boşluk boyutu bulunmuştur. Bu değerler sırasıyla 148 nm, 128 nm, 8 nm ve 4 nm’dir. HR-TEM görüntüleri incelendiğinde silika parçacığının morfolojisine zarar vermeden etrafı hidrofobik kabuk olan BTME maddesiyle homojen olarak küresel şekilde mezopor yapıda sentezlenmiştir ve çekirdek ve kabuk arasındaki boşluk net bir şekilde görülmektedir.

4.3. Piren İçeren Amfifilik P1 Polimerinin Sentezi

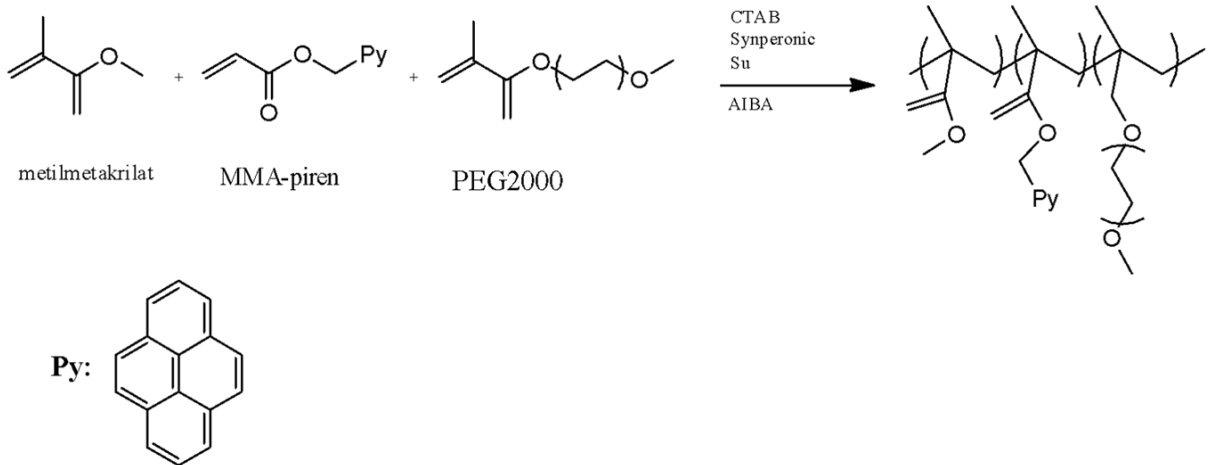
1-Pirenmetanol ve DCM (diklormetan) manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırılır. Daha sonra buz banyosuna alınır ve üzerine trietilamin ve metakrilol klorür eklenir, degaze edilir ve buz banyosunun içinde bir gün karıştırılır (Şekil 43).



Şekil 43: Piren içeren monomer (MMA-Py) sentezi.

Metil son gruplu PEG2000 bileşiği diklorometan içerisinde çözünür ve manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırılır. Daha sonra buz banyosuna alınır ve üzerine trietilamin ve metakriloil klorür eklenir, degaze edilir ve buz banyosunun içinde bir gün karıştırılır.

Bir kabın içerisinde CTAB (hegzadesiltrimetilamonyum bromür), synperonic ve su karıştırılır. İkinci bir kapta metilmetakrilat-piren, PEG2000 ve metil metakrilat 75°C'de eritilir ve ilk karışımın içine eklenir. Daha sonra üzerine başlatıcı olarak AIBA (2,2-Azobis(2-methylpropionamide)) eklenir ve azot gazı geçirilerek degaze edilir. Bir gün boyunca yağ banyosunda 80°C'de karıştırılır (Şekil 44).

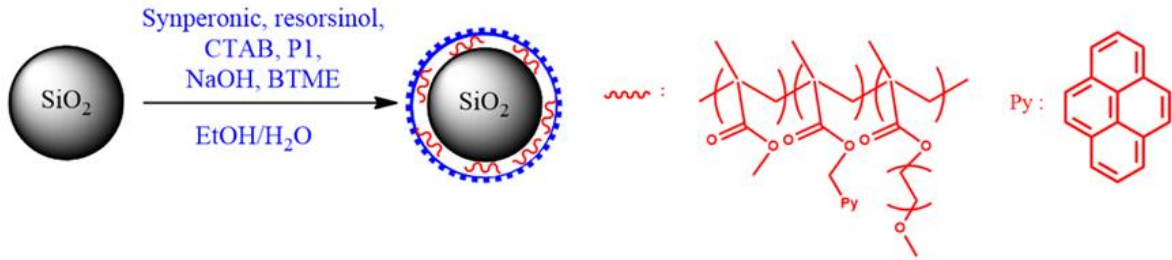


Şekil 44: Piren içeren amfifilik P1 polimerinin sentezi.

4.4. Piren İçeren Amfifilik Polimerin Çekirdek / Kabuk Yapısındaki Silikaya Enkapsülasyonu (SiO₂@P1@BTME)

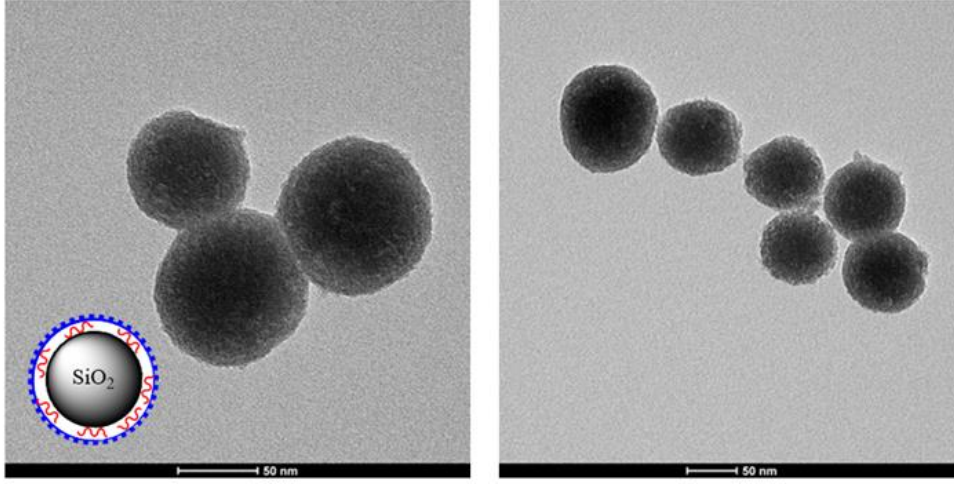
Bu aşamada çekirdek/kabuk yapısındaki silika sentezi ile benzer prosedür kullanılmıştır. Bir önceki prosedürden farklı olarak sentez aşamasında ara faz boşluğuna enkapsüle edilmesi için piren içeren amfifilik P1 polimeri reaksiyon ortamına eklenmiştir (Şekil 45). Daha sonra çekirdeğin etrafı yine hidrofobik dış kabuk olan BTME ile kaplanmıştır. Piren içeren polimerin silika içerisinde enkapsüle edilmesinin amacı yapının silika jel ara faz boşluğunda kalması ve sensör ölçümleri sonrası ortama piren akıtması yapmamasıdır. Gerek polimer zincirinin hidrodinamik hacmi gerek amfifilik polimer yapısındaki piren bileşiğinin yüksek istiflenme özelliği göstermesi yapının kararlılığını ciddi ölçüde arttırmaktadır. Buna ek olarak dış kabukta oluşan poroz yapı polimer zincirinin çıkamayacağı kadar küçük, fakat tespiti yapılacak olan nitro aromatik bileşiklerin girebileceği kadar büyük olacaktır. Böylece sentezlenen sensör birden fazla kez kullanılabilir hale gelmiş olacaktır.

Polimer olarak piren içeren bir polimerin kullanılmasının amacı pirenin floresan görevi görmesi ve güçlü floresans emisyonu vermesidir. Elektron etkileşimi yoluyla nitro aromatik patlayıcıları bağlar. Bu yüzden amaç piren bazlı polimeri çekirdek ve yüzeydeki por açıklıklarına yüklemektir.



Şekil 45: P1 polimerini içeren çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın (sensör) sentezi.

SiO₂@BTME@P1 maddesinin TEM görüntüleri Şekil 46'da verilmiştir.

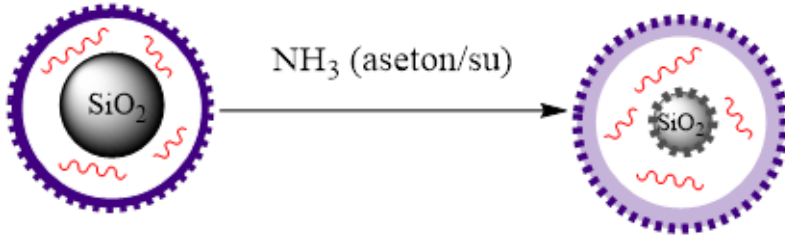


Şekil 46: P1 polimerini içeren çekirdek/kabuk yapısındaki silikanın TEM görüntüleri.

Şekil 46’de verilen SiO₂@P1@BTME yapısına ait TEM görüntüsünden anlaşıldığı üzere yapı içine enkapsüle edilen polimerlerin kabuk dışına çıkmadığı, çekirdek ve kabuk arasındaki faz boşluğuna dağıldığı görülmektedir. Bu aşamada yapının ara faz boşluğu resorsinol ile doludur ve bu nedenle net bir faz aralığı görülmemektedir. Bir sonraki basamakta boşluk oluşturması için yerleştirilen şablon molekül olan resorsinol yapıdan çıkarılmıştır.

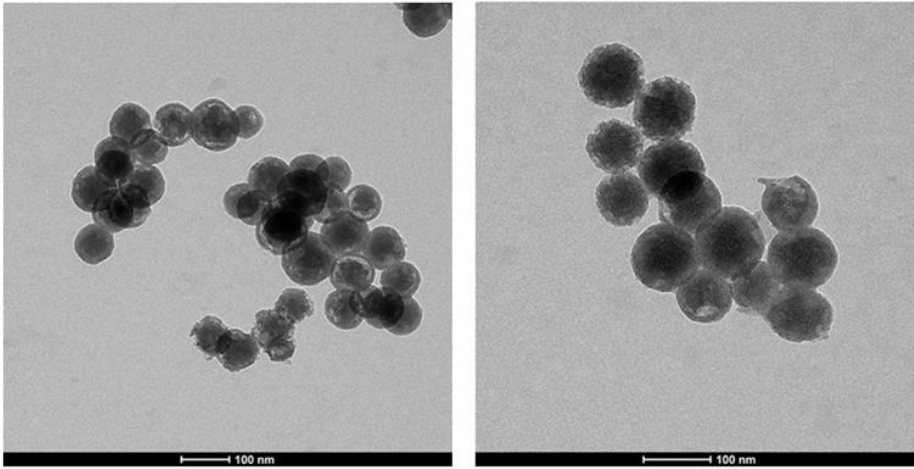
4.5. Çekirdek / Kabuk Yapısında Piren İçeren Amfifilik Polimere Sahip Silikanın Aşındırılması İşlemi

Bir önceki adımda sentezlenen piren içeren çekirdek/kabuk yapısına sahip silikanın aşındırılması için amonyağın aseton ve sulu çözeltisi kullanılmıştır. Bu aşamada gerek çekirdek yapısı aşındırılmış, gerek boşluk verici malzeme olan resorsinol yapıdan uzaklaştırılmıştır (Şekil 47). Silika ara faz yüzeyindeki boşluklara yüklenen polimerik piren bileşiğinin fonksiyonel özelliğini göstermesi için yüzeydeki boşluklarda kalması ve yapı içerisinden çıkmaması gerekir. Ara faz boşluğunda ve çekirdek yüzeyinde piren içeren polimerin tutulmasındaki asıl amaç floresans sönümlenme metoduna dayalı yapılacak olan sensör çalışmalarında tespiti sağlanacak moleküllerin silika yüzeyindeki porlara girişini sağlayıp, piren ile etkileşiminin sağlanmasıdır.



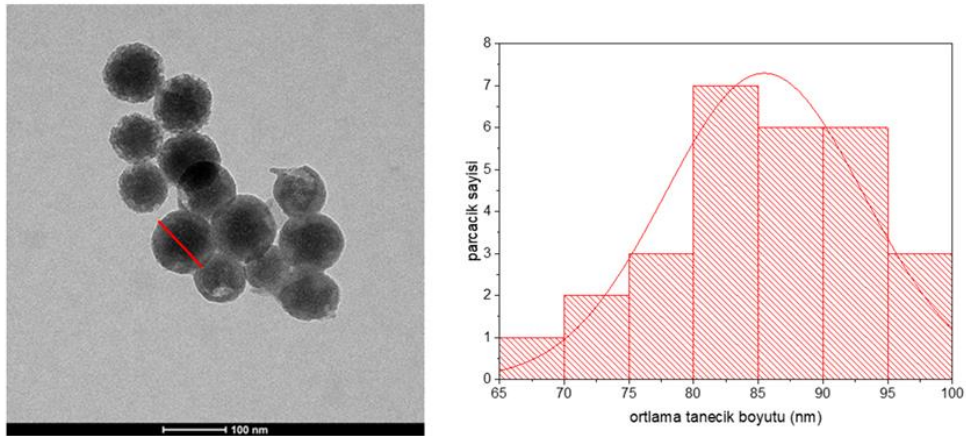
Şekil 47: SiO₂@P1@BTME maddesinin aşındırılması işlemi.

Aşındırma işlemi sonrası yapıda ara faz boşluklarının oluştuğu TEM analizleri ile tespit edilmiştir (Şekil 48).



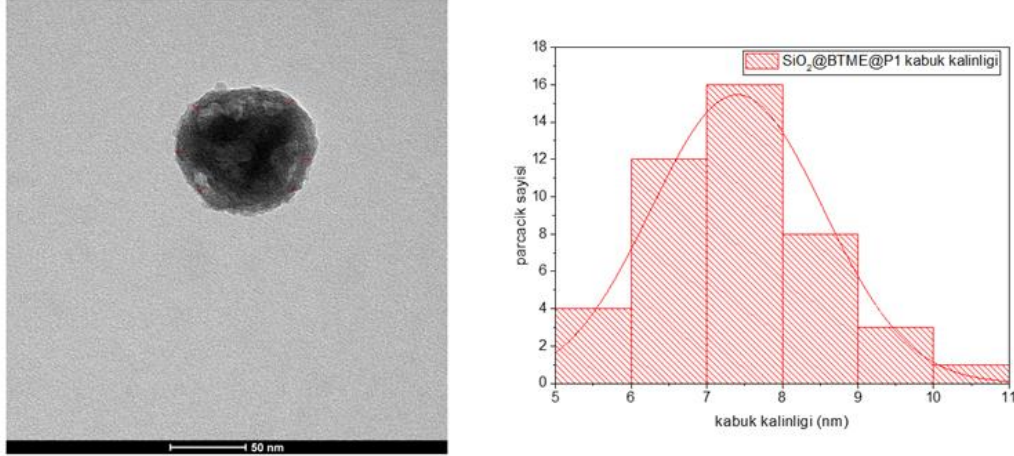
Şekil 48: Aşındırılmış SiO₂@BTME@P1 sensörünün TEM görüntüleri.

Şekil 48’de verilen aşındırılmamış hali ile kıyaslandığında çekirdek/kabuk yapısı daha net anlaşılmaktadır. Bunun nedeni aşındırma işleminde çekirdeğin küçülmüş olmasıdır.



Şekil 49: Aşındırılmış SiO₂@BTME@P1 sensörünün TEM grafiği ve histogram grafiği.

Aşındırılmış silikanın parçacık boyutu ve kabuk kalınlığı ilgili TEM görüntülerinin analiz edilmesi ile belirlenmiştir. Şekil 48, 49 ve 50’de aşındırılmış $\text{SiO}_2@\text{BTME}@P1$ (sensör) maddesinin TEM görüntüsü ve Image J programı ile çizilen histogram grafiği verilmiştir. Histogram grafiğinden anlaşıldığı üzere aşındırılmış yapının ortalama tanecik boyutu 85 ± 8 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 50: Aşındırılmış $\text{SiO}_2@\text{BTME}@P1$ maddesinin TEM görüntüsü ve kabuk kalınlığını gösteren histogram grafiği.

Şekil 50’de aşındırılmış $\text{SiO}_2@\text{BTME}@P1$ maddesinin ImageJ programıyla çizilen histogram grafiğine göre ortalama kabuk kalınlığı 7 ± 1 nm olarak bulunmuştur.

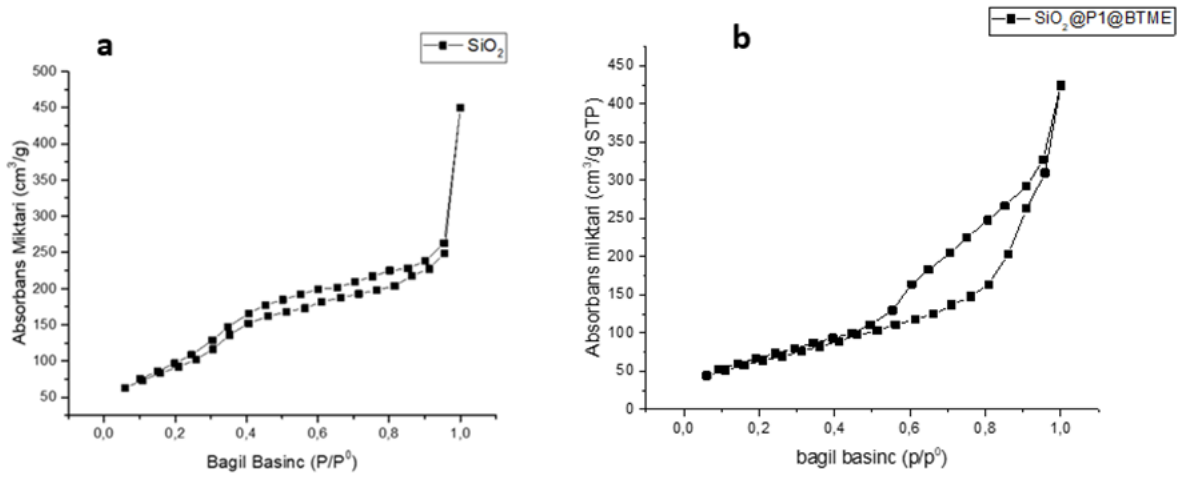
Yürütülen işlemler sonrası üç farklı yapı elde edilmiştir. Bu yapıların ilki çekirdek yapısı olan nano- SiO_2 (SiO_2), ara fazında amfifilik polimer içermeyen çekirdek/kabuk yapısındaki SiO_2 diğeri de arafazında amfifilik polimer içeren çekirdek/kabuk yapısına sahip aşındırılmış SiO_2 maddesidir.

Tablo 2: N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analizi sonuçları.

	Yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)	Gözenek boyutu (nm)
SiO_2	518	0,74	5,4
$\text{SiO}_2@P1@BTME$ (aşındırılmış)	346	0,68	4,9

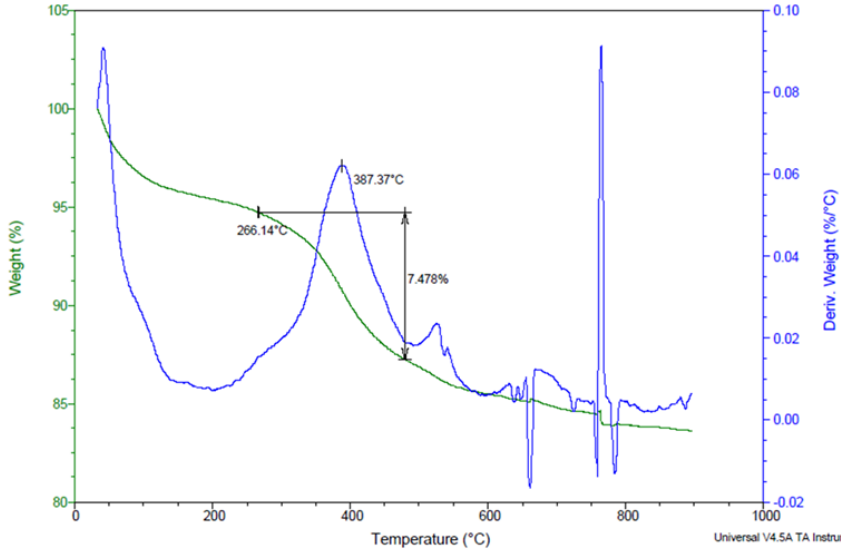
Tablo 2’de sentezlenen bileşiklerin N₂ adsorbsiyon/desorpsiyon analizi sonucunda yüzey alanı (m²/g), gözenek hacmi (cm³/g) ve gözenek boyutu (nm) değerleri verilmiştir. Silika çekirdeğin yüzey alanı BET metodu ile 518 m²/g olarak tespit edilmiştir. Çekirdek/kabuk yapısının ara faz boşluğuna piren bağlı amfifilik polimer yerleştirildiğinde 346 m²/g değerine düşmektedir. Bu durum yapı boşluklarına amfifilik polimerin yerleşmesinin doğrudan bir sonucudur. Benzer şekilde por hacimleri SiO₂ ve SiO₂@P1@BTME için sırasıyla 0.74 ve 0.68 cm³/g olarak tespit edilmiştir. İlgili bileşiklerin por boyutları ise yapının mezogözenekli olduğunu göstermektedir.

İlgili bileşiklere ait N₂ adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 51’de verilmiştir.



Şekil 51: a) SiO₂ b) SiO₂@P1@BTME yapılarına ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.

Şekil 51’de verilen silika ve piren enkapsüle edilmiş BTME kaplı silika için N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında görülen göbekli yapı Tip IV izotermi karakteristik özelliklerini göstermektedir. Tip IV izotermi karakteristik özellikleri, mezogözeneklerde meydana gelen kılcal yoğunlaşma ve yüksek P/P₀ aralığında alımın sınırlandırılmasıyla ilişkili histerezis döngüsüdür. Tip IV izotermi mezogözenekli katı maddeleri ifade etmektedir. Bu tip izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yolları takip eder. Ayrıca ilgili bileşik için TGA analizi de yapılmıştır.

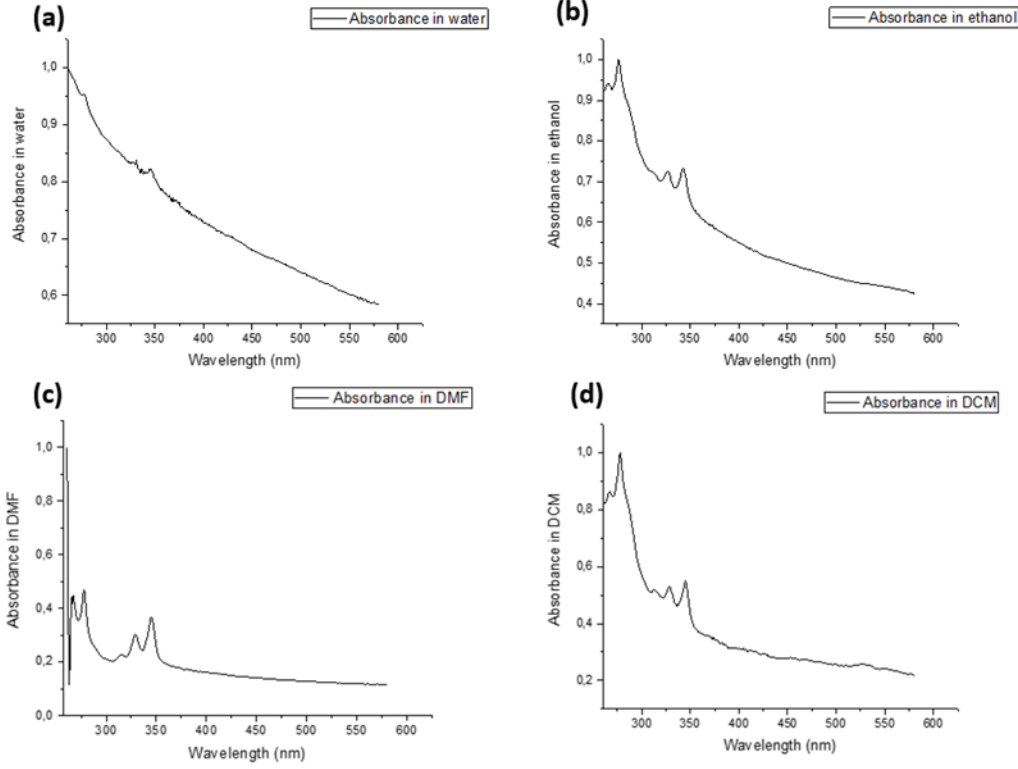


Şekil 52: SiO₂@P1@BTME maddesinin TGA analizi.

İlgili bileşiğin TGA grafiğine bakıldığında 200-400 °C arasında P1 polimerinin bozunduğu anlaşılmaktadır. Tahmini polimer yüklemesi TGA analizinden kütlece % 7.5 olarak tespit edilmiştir.

4.6. Aşındırılmış SiO₂@P1@BTME Maddesinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

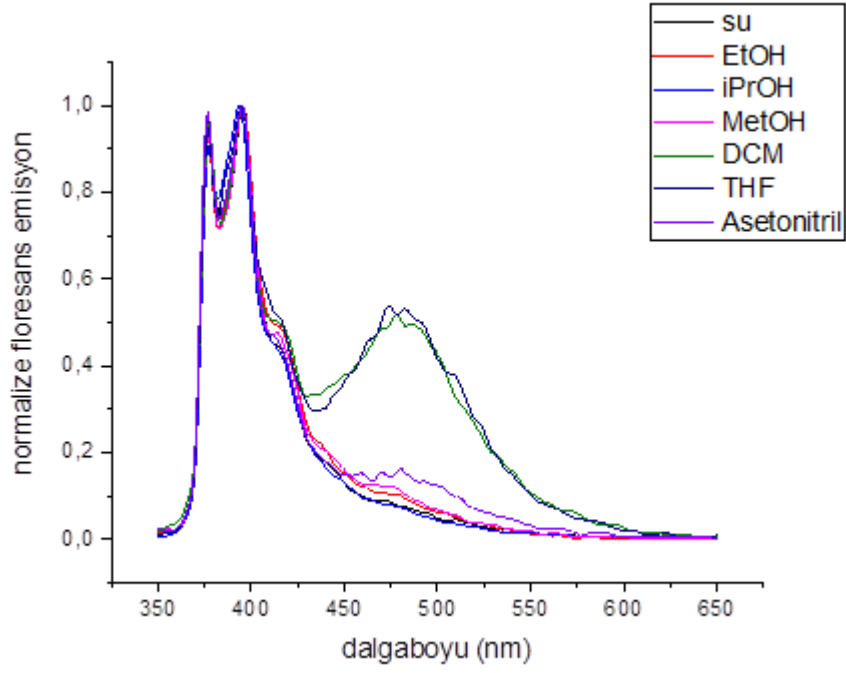
Sensör olarak kullanılan aşındırılmış SiO₂@P1@BTME maddesinin fotofiziksel özelliği UV-Vis (Görünür Bölge) spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Dört farklı çözücü içerisinde sensör maddesinin UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir.



Şekil 53: Farklı çözücüler içerisinde sensörün UV-Vis spektrumları

Sentezlenen $\text{SiO}_2@\text{P1}@\text{BTME}$ sensörünün farklı çözücüler içinde (H_2O , EtOH , CH_2Cl_2 , DMF) UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Protik polar çözücüler olan su (H_2O) ve etanol (EtOH) içerisinde (0,1 mg $\text{SiO}_2@\text{P1}@\text{BTME}/\text{ml}$ çözelti) bağıl olarak düşük şiddette absorpsiyon bantları göstermiştir. Aprotik polar çözücüler olan diklorometan ve dimetilformamit içerisindeki UV-VIS spektrumları bağıl olarak yüksek şiddetli geçiş piklerine sahiptir ve etanol içerisinde kaydedilen spektruma benzer profilde $\pi-\pi^*$ geçiş sinyalleri görülmüştür. Maksimum absorbans dalga boyları sırasıyla 345 nm, 328 nm ve 314 nm değerlerinde çıkmıştır.

Aynı bileşiğe ait floresans emisyon spektrumları da yine farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiştir (5 mg $\text{SiO}_2@\text{P1}@\text{BTME}$ / 2.5 ml çözücü) (Şekil 54). Bu ölçümlerde örnekler 340 nm dalgaboyunda ışık ile uyarılmış ve uyarılma sonrası floresans emisyon sinyalleri 350-650 nm aralığında kaydedilmiştir.



Şekil 54: SiO₂@P1@BTME maddesinin farklı çözücüler içerisindeki floresans emisyon spektrumları.

Tablo 3: SiO₂@P1@BTME maddesinin farklı çözücüler ile kaydedilen floresans emisyon spektrumlarında monomer emisyon sinyal değerleri.

Çözücü	λ_1 (nm) - (emisyon)	λ_2 (nm) - (emisyon)
Su	377	395
EtOH	377	395
iPrOH	377	395
MetOH	377	395
DCM	377	394
THF	376	394
Asetonitril	376	395

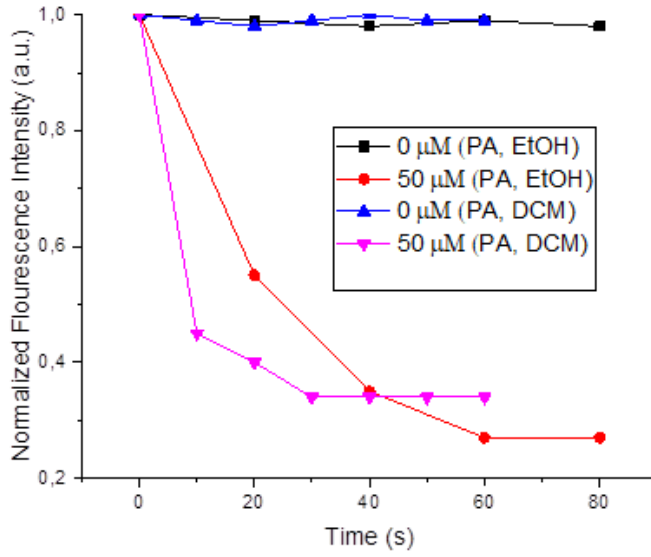
SiO₂@P1@BTME bileşiğinin floresans emisyon spektrumu incelendiğinde piren grubuna ait emisyon pikleri 360-420 nm aralığında monomer 450-550 nm civarında ise

piren bileşiklerinin istiflenmesinden kaynaklı “excimer” emisyon sinyalleri gözlemlenmiştir (Tablo 3).

4.7. Floresans Sönümlenme Deneyleri

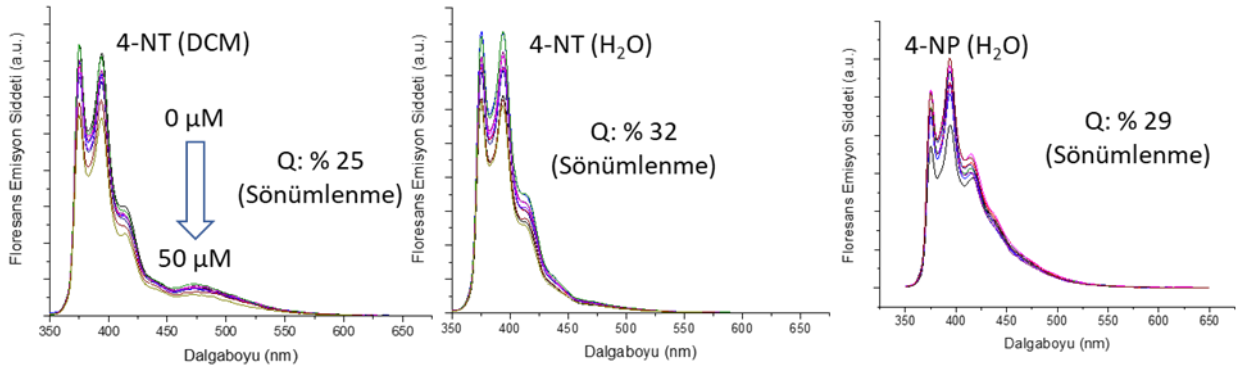
Piren içeren çekirdek/kabuk yapılı $\text{SiO}_2@\text{P1}@\text{BTME}$ bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu sonrası floresans emisyon sönümlenmesine dayalı sensör uygulamalarına geçilmiştir. Uygulama alanı olarak elektronca fakir nitroaromatik bileşikler seçilmiş ve sensörün sönümlenme oranlarına göre tespit çalışmaları yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda farklı sayıda nitro substituenti içeren aromatik bileşikler; 2-nitrofenol (2-NP), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), trinitrotoluen (TNT), Pikrik asit (PA), 2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT) ve 4-nitrofenol (4-NP) bileşikler analiz örnekleri olarak floresans emisyon sönümlenme bazlı sensör uygulamalarında kullanılmışlardır. Bu amaç doğrultusunda ilgili bileşiklerin 1.0×10^{-4} M (100 μM) konsantrasyonlu etanol (EtOH) ve diklorometan (DCM) çözeltileri hazırlanmıştır. İlgili çözeltiden 2.5 mL (EtOH veya DCM) ve sensör bileşikten 5 mg ($\text{SiO}_2@\text{P1}@\text{BTME}$) eklendikten sonra bir dakika örnek karıştırıldıktan sonra floresans ölçümleri alınmıştır.

Titration deneyleri, nitroaren bileşikler kullanılarak floresans sönümlenme ilkesine dayalı olarak yapılmıştır [44]. Nitroaromatik bileşiklerde bulunan elektronca fakir nitro ($-\text{NO}_2$) grubu elektronca zengin piren bileşiği ile etkileşime girmekte ve bu etkileşime bağlı floresans şiddetinde bir azalma gözlemlenmektedir. Azalmanın şiddeti nitroaromatik bileşiklerinin molaritesi ile orantılıdır. Bu bağlamda sönümlenme testlerine başlamadan önce sensörün sönümlenme tespit süresi ve floresans emisyon kararlılıkları sadece boş sensör çözeltisi ve 50 μM pikrik asit (PA) içeren sensör çözeltileri (EtOH ve DCM) ile test edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda floresans emisyon şiddetlerindeki azalma süreleri tespiti için spektroskopik ölçüm deneyleri yapılmıştır (Şekil 55). Şekil 55’den de görüleceği üzere etanol içerisinde dağıtılan floresans sensörün çözelti içerisinde kararlılığı yüksek iken pikrik asit eklenmesi sonrası 60 saniye içerisinde sönümlenme değeri sabit kalmıştır. Benzer şekilde DCM içerisinde deney tekrarlandığında ise hidrofobik çözücü etkisinden dolayı sensör tepkisi hızlanmış ve 30 saniyeye kadar düşmüştür (Şekil 55).



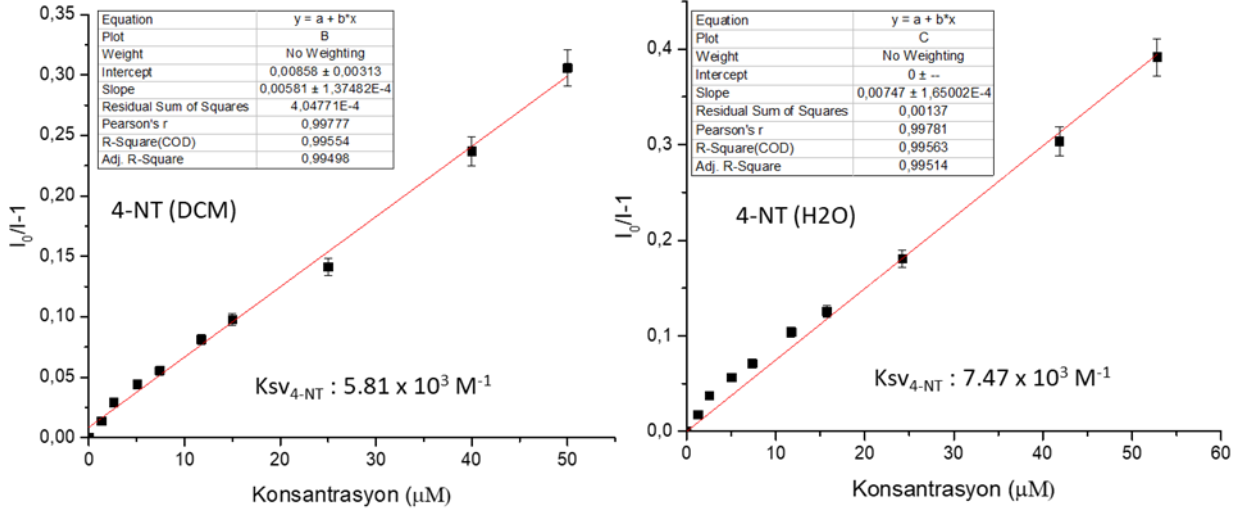
Şekil 55: Zamana bağlı floresans sönümlenme grafiği.

İlk sönümlenme çalışmaları mono substitute nitro aren türevleri olan 4-nitrofenol, 4-nitrotoluen ve 2-nitrofenol kullanılarak yapılmıştır. Diklorometan ve su içerisinde yürütülen sönümlenme çalışmalarında 50 μM 4-NP çözeltisi kullanıldığında DCM içerisinde % 25'lik bir sönümlenme değeri gözlemlenirken, su içerisinde % 32'lik bir sönümlenme görülmüştür. Substratların hidrofobik karakterleri göz önüne alındığında artan 4-NT kullanıldığında artan hidrofobik karakter su ortamında 4-NT bileşiğinin çekirdek/kabuk yapısının ara fazına difüzyonunu hızlandırmış ve teşvik etmiştir. Bu nedenle hidrofobik çekirdek kabuğuna yaklaşan ve içeri difüze olan 4-NT bileşiği organik ortama kıyasla su ortamında daha etkin bir sönümlenme değeri göstermiştir (Şekil 56).



Şekil 56: Şekil 56: SiO₂@P1@BTME maddesinin H₂O ve DCM karışımları üzerine 4-NT ve 4-NP bileşiklerinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları.

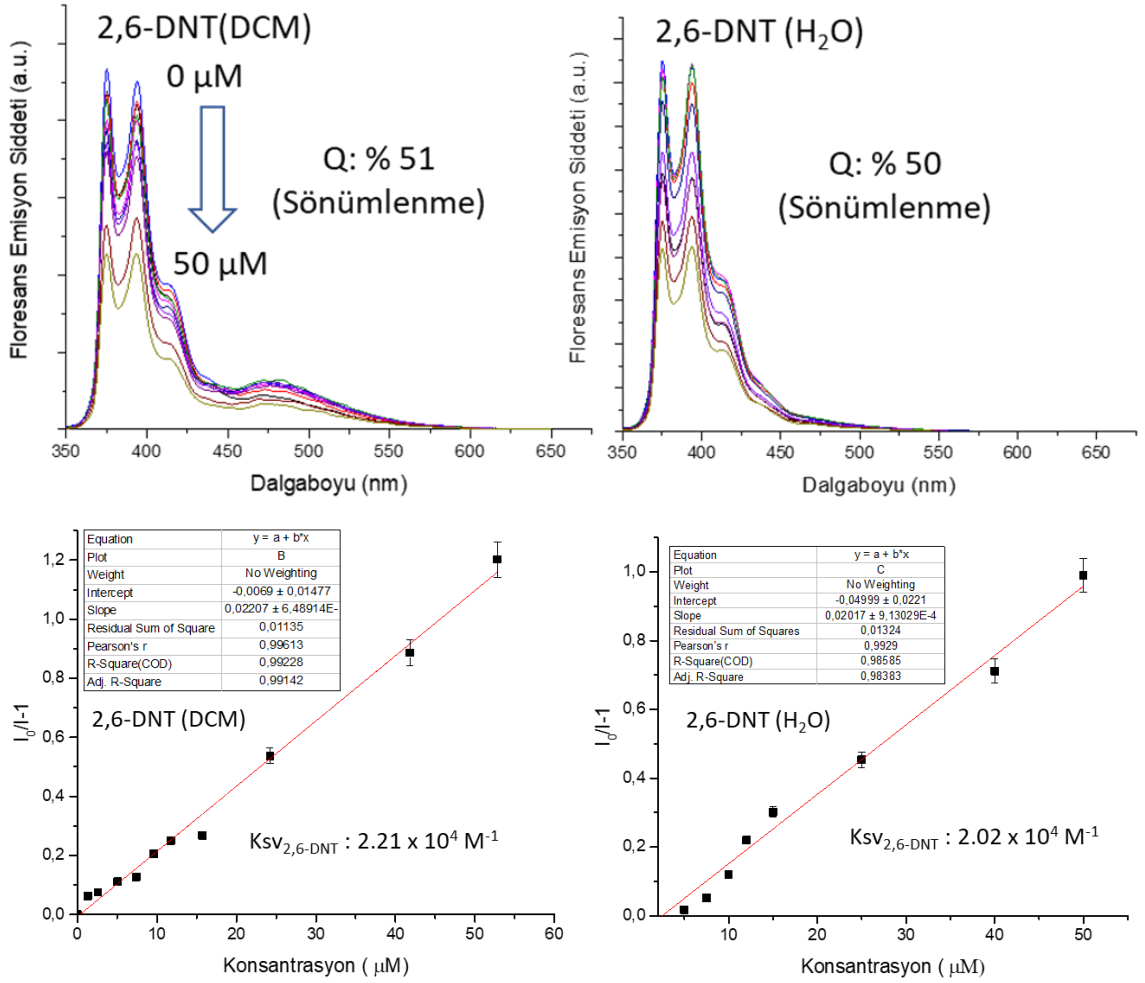
İlgili bileşiklerin Stern-Volmer grafikleri konsantrasyona (μM) karşı $I_0/I-1$ değerleri kullanılarak çizilmiştir. Burada I_0 sensörün ilk floresans emisyon şiddeti, I ise 4-NT eklendikten sonra sönümlenen emisyon şiddetine karşılık gelmektedir. Elde edilen grafikler R^2 değerleri en az 0.99 olacak şekilde çizilmiş ve grafik eğiminden Stern-Volmer sabiti (K_{sv}) hesaplanmıştır. 4-NT bileşiği için sırasıyla DCM ve su içerisinde yapılan ölçümlerde K_{sv} değerleri $5.81 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ve $7.47 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 57).



Şekil 57: Konsantrasyona bağlı 4-NT eklenmesi ile oluşturulan Stern-Volmer sönümleme grafiği.

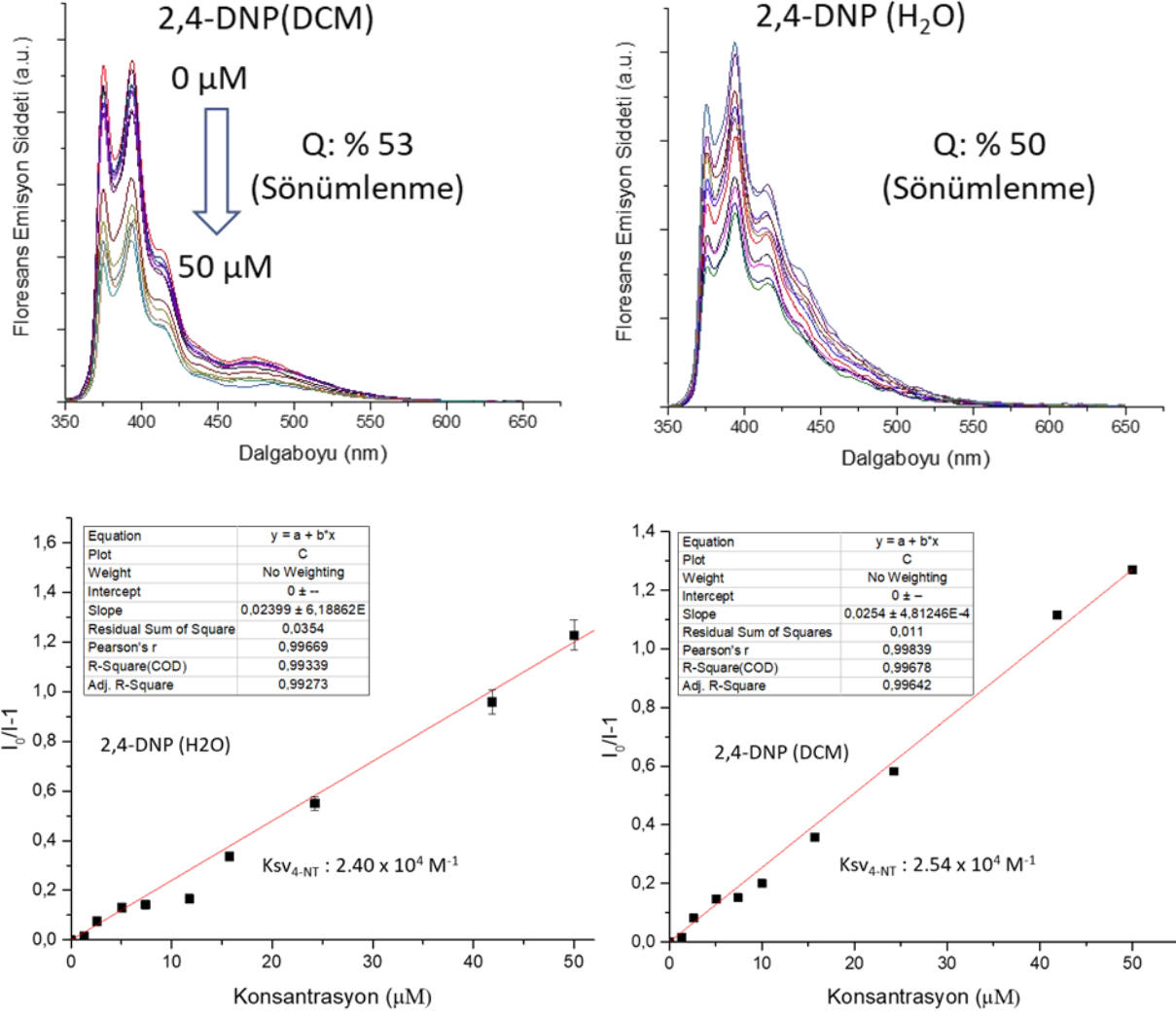
Özellikle dış kabuğun hidrofobik olması su ortamında yapılan analizlerde hidrofoik karakteri yüksek nitro bileşiklerinin ara faza difüzyonunu hızlandırmış ve diklorometan içerisinde yapılan analizler ile benzer performanslar elde edilmiştir.

Mono substituye nitro aren bileşiklerinin kullanımı sonrası bir sonraki aşamada di-substitue aren türevleri kullanılmıştır. İlk testlerde 2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT) bileşiği DCM ve su ortamında sönümleme çalışmalarında test edilmiştir. Sönümleme yüzdeleri DCM ve su için 2,6-DNT çözeltisi için $50 \mu\text{M}$ için maksimum % 51 ve % 50 değerinde sönümlenmeler elde edilmiştir. Stern-Volmer grafiklerine bakıldığında ise artan sönümlemenin bir sonucu olarak K_{sv} değerleri $2.21 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ve $2.02 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir. Artan nitro grup sayısına göre sensörün tepkisinin arttığı görülmektedir.



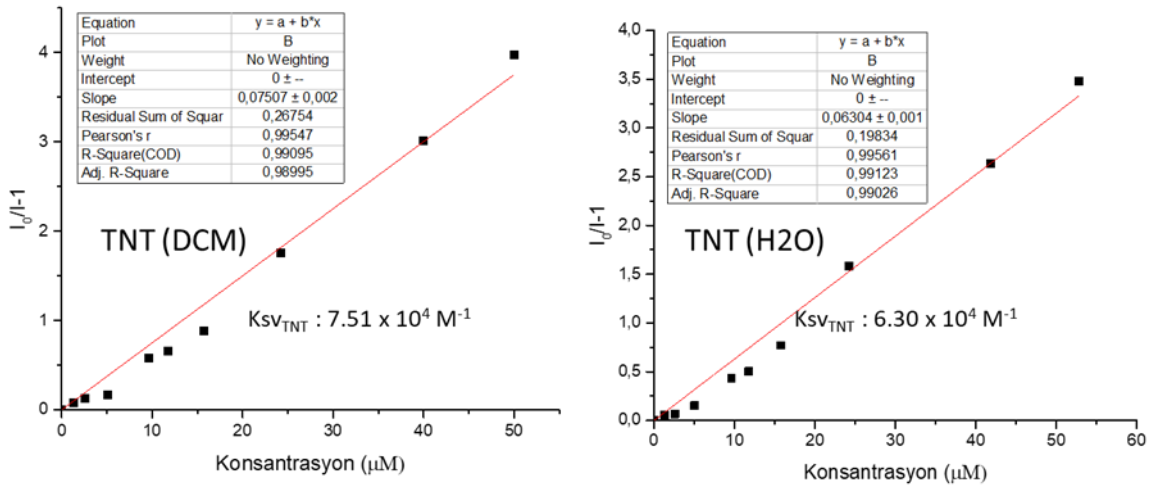
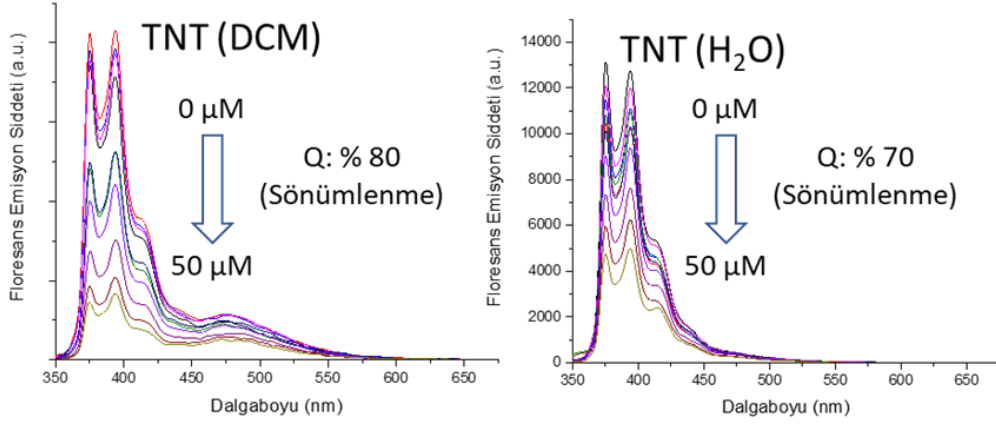
Şekil 58: SiO₂@P1@BTME maddesinin H₂O ve DCM karışımları üzerine 2,6-DNT bileşiğinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları ve konsantrasyona bağlı oluşturulmuş Stern-Volmer grafikleri.

Hidrofobik 2,6-DNT yerine sönümlenme deneyleri aynı koşullar altında hidrofilik karakteri bağlı olarak daha yüksek olan 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP) bileşiği kullanılarak tekrar edilmiştir (Şekil 58). Yapılan deneylerde sensör sırasıyla DCM ve su içerisinde 0-50 μM arasında değişen konsantrasyon değerlerinde % 53 ve % 50 sönümlenme değerleri gösterirken, K_{sv} değerleri sırasıyla 2.54 x 10⁴ M⁻¹ ve 2.40 x 10⁴ M⁻¹ olarak ölçülmüştür (Şekil 59).

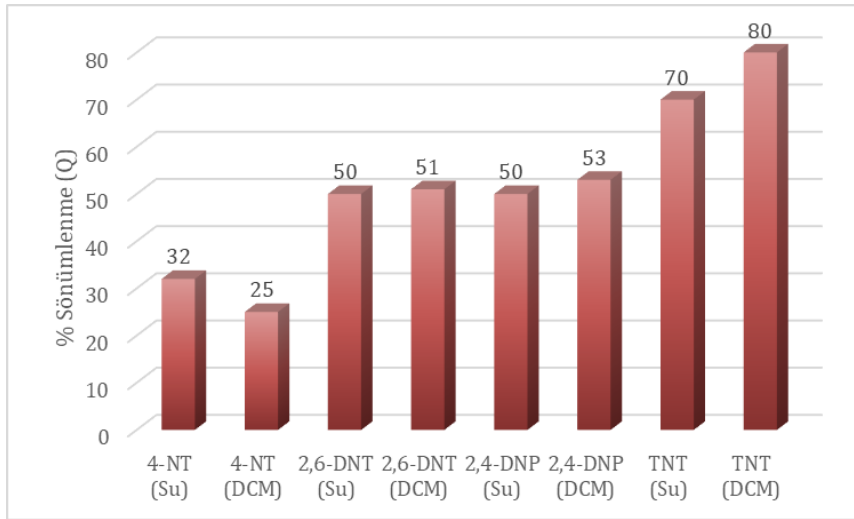


Şekil 59: SiO₂@P1@BTME maddesinin H₂O ve DCM karışımları üzerine 2,4-DNP bileşiğinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları ve konsantrasyona bağlı oluşturulmuş Stern-Volmer grafikleri.

Son olarak sönümlenme çalışmalarında trinitrotoluen (TNT) bileşiği eş koşullar altında sensör performans testlerinde kullanılmıştır (Şekil 60). DCM içerisinde 50 μ M konsantrasyona karşılık % 80 sönümlenme değeri elde edilirken, su ortamında % 70'lik bir sönümlenme performansı elde edilmiştir. Ksv değerleri incelendiğinde ise $7.51 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ve $6.30 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 60).



Şekil 60: SiO₂@P1@BTME maddesinin H₂O ve DCM karışımları üzerine 2,4-DNP bileşiğinin belirli oranda eklenmesi sonucu oluşan floresans emisyon spektrumları ve konantrasyona bağı oluşturulmuş Stern-Volmer grafikleri.



Şekil 61: Nitro aren konantrasyonuna bağı % sönümlenme sütun grafiğı.

50 µM'lık nitro aren türevlerinin sönümlenme yüzdeleri tek bir grafikte birleştirildiğinde sensörün NT ve DNT türevlerine kıyasla TNT bileşiklerine karşı daha seçici davrandığı görülmüştür. Bu seçicilik TNT bileşiğinin elektronca fakir üç nitro grubu içermesi ve bu nitro bileşikleri ile elektronca zengin piren molekülü arasındaki sönümlenme etkileşiminin daha şiddetli olmasından kaynaklanmaktadır. Substrat setleri incelendiğinde sterik etkiye ilişkin doğrusal bir ilişki görülmemiştir. Bu durum substratların sterik etkiden bağımsız şekilde çekirdek/kabuk yapısının ara fazına rahatlıkla difüze olduğunu göstermektedir (Şekil 61).

Bu işlemler sonrasında Sensörlerin her bir bileşik için tespit limitleri veya karar limitleri (LOD) ve minimum tespit edilebilir değerleri (LOQ) aşağıda verilen formülün uygulanması ile bulunmuştur.

$$\text{LOD} = (3.3 * \text{standart sapma}) / \text{Ksv} \quad \text{ve} \quad \text{LOQ} = (10 * \text{standart sapma}) / \text{Ksv}$$

Tablo 4'te regresyon yoluyla Excel programında hesaplanan standart hata, standart sapma, LOD ve LOQ değerleri verilmiştir. Standart hata veri setinin kesişim değer hatası alınarak kullanılmıştır. Standart hata değerinin örneklem sayısının kareköküne bölünmesi ile standart sapma hesaplanmış ve sonrasında yukarıda verilen formüllerin uygulanması ile LOD ve LOQ değerleri tespit edilmiştir. En düşük LOD değeri 4-NT (su) için 4.53×10^{-7} M olarak elde edilirken, en yüksek LOD değeri 2.59×10^{-6} M olarak TNT (DCM) bileşiği için hesaplanmıştır. LOQ değerlerinde ise gene en düşük değer 4-NT (su) için 1.37×10^{-6} M, en yüksek değer ise TNT (DCM) için 2.48×10^{-6} M olarak bulunmuştur. Literatür ile kıyaslandığında elde edilen sensör sisteminin gerek Ksv değeri gerek LOD değeri açısından benzer çalışmalar ile benzer performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4: SiO₂@P1@BTME sensörünün her bir nitro aren bileşiği için K_{sv}, LOD ve LOQ değerlerinin karşılaştırılması.

Substrat	Çözücü	K _{sv} (M ⁻¹)	Standart Hata	Standart Sapma	LOD (M)	LOQ (M)
4-NT	Su	7.47 x 10 ³	0,00324	0,001025297	4,52942E-07	1,37255E-06
4-NT	DCM	5.81 x 10 ³	0,003128	0,000989875	5,62E-07	1,7221E-06
2,6-DNT	DCM	2.21 x 10 ⁴	0,014768766	0,00445295	6,6492E-07	2,01491E-06
2,6-DNT	Su	2.02 x 10 ⁴	0,022104101	0,00736803	1,20369E-06	3,64754E-06
2,6-DNP	Su	2.40 x 10 ⁴	0,022477231	0,00677714	9,31857E-07	2,82381E-06
2,6-DNP	DCM	2.54 x 10 ⁴	0,01471794	0,00465422	1,91217E-06	1,83237E-06
TNT	DCM	7.51 x 10 ⁴	0,059061296	0,0186768	2,59524E-06	2,48693E-06
TNT	Su	6.30 x 10 ⁴	0,048472526	0,0153283	2,53904E-06	2,43307E-06

Literatürde piren bazlı benzer sensör sistemleri ile K_{sv}, LOD ve LOQ değerleri kıyaslanmış ve kıyaslama sonuçları Tablo 5'te özetlenmiştir.

Tablo 5: Literatürdeki piren bazlı sensör sistemleri ile bu tez kapsamında çalışılan sensör sisteminin K_{sv} ve LOD değerlerinin karşılaştırması.

Floresans Sensör Sistemi	Analit	K_{sv} (M^{-1})	LOD (M)	Referans
Piren içeren PBEMA mikroküreleri	DNT	1.076×10^5	2.6×10^{-7}	[38]
Piren içeren PBEMA mikroküreleri	TNT	1.33×10^5	2.1×10^{-7}	[38]
Poli(PySt-EGDMA) Mikroküreler	DNT	1.4×10^6	7.63×10^{-9}	[39]
Poli(PySt-EGDMA) Mikroküreler	TNT	2.2×10^5	8.81×10^{-8}	[39]
Tb-doplanmış BSA koruyucu grubu içeren altın nano kümeler (Tb-BSAAuNCs)	TNT	-	0.2136×10^3	[40]
Tetrafeniletillen-bazlı AIE Propları	DNT	4.38×10^4	-	[41]
Pirenil benzimidazolisokuinolinon	TNT	6.0×10^4	0.25 ppm ($\cong 1.1 \times 10^{-6}$)	[42]
Piren içeren amfifilik ROMP polimerleri	TNT	1.5×10^5	64×10^{-9}	[34]
oligo(2-(4-(1-pirenil)butanoiloksi)etiltrimetilamonyum bromür) (OPBEAB)	TNT	5.30×10^5	7.0×10^{-8}	[44]
BTME@Py@SiO ₂	DNT	2.21×10^4	$6,65 \times 10^{-7}$	Bu Çalışma
BTME@Py@SiO ₂	TNT	7.51×10^4	$2,54 \times 10^{-6}$	Bu Çalışma

5. YORUM

Bu çalışma kapsamında mezopor yapıda çift katmanlı silika jel yapıları içerisine piren içeren amfifilik polimerler sensör uygulamalarında kullanılmak üzere por boyutu küçültme işlemi ile enkapsüle edilmiştir. Hidrofilik çekirdekten ve hidrofobik kabuktan oluşan silika jelin kaplanması hidrofobik organosilan türevi olan BTME(1,2-bis(trimetoksisilil)etan) maddesi kabuk olarak kullanılmıştır. Elde edilen çekirdek/kabuk yapısının por ve ara faz boşluklarına piren içeren amfifilik polimer enkapsüle edilmiştir. SiO₂ ve SiO₂@P1@BTME bileşiklerinin gözenek boyutu karşılaştırıldığında piren içeren polimerin silikaya enkapsüle edilmesinden sonra gözenek boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. Piren içeren amfifilik polimerin kabuktan difüze olmadan por boşluklarına yerleştiği görülmüştür. Enkapsülasyon işlemi sonrası porlara yerleşen piren moleküllerinin sensör özellikleri derişime bağılı titrasyon deneyleriyle çeşitli nitroaromatik bileşikler üzerinden detaylı bir şekilde incelenmiştir. SiO₂@P1@BTME maddesinin önce farklı çözeltiler içerisinde floresans emisyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu sayede yapı içinde istiflenen veya istiflenmeyen piren moleküllerinin varlığı tespit edilebilir. Daha sonra çeşitli nitro aren bileşikleriyle yapılan titrasyon deneylerinde nitroaromatik bileşiklerde bulunan elektronca fakir nitro (-NO₂) grubu elektronca zengin piren bileşiğı ile etkileşime girmekte ve bu etkileşime bağılı floresans şiddetinde bir azalma gözlenmiştir. Azalmanın şiddeti nitroaromatik bileşiklerinin konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu amaç doğrultusunda floresans emisyon şiddetlerindeki azalma süreleri tespiti için spektroskopik ölçüm deneyleri yapılmıştır. Yapılan testlerde nitroaromatik bileşiklerin miktarına bağılı olarak floresans şiddetinde bir azalma olduğu görülmüştür. Nitroaren bileşiklerinin substitüent pozisyonu sönümlenme miktarlarını etkilemektedir. Sensör sisteminin artan nitro grup sayısına göre sensör hassasiyetinin arttığı gerek yüzde sönümlenme gerek Stern-Volmer sabitlerinin artması ile ispat edilmiştir. TNT bileşiğı için organik çözücü ortamında % 80 (DCM) sönümlenme elde edilirken, hidrofobik dış kabuk sayesinde su ortamında ise organik çözücü ortamına yakın bir sönümlenme değeri (% 70) elde edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] R. S. Fernandes, I. M. Raimundo Jr., M. F. Pimentel, Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size, *Colloids and Surfaces A*, 2019.
- [2] D. L. Green et al., Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 266, 2003, 346–358.
- [3] S. Wang et al., Synthesis of hollow mesoporous silica microspheres through surface sol–gel process on polystyrene-co-poly(4-vinylpyridine) core–shell microspheres, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 1-7.
- [4] M. Manzano and M. Vallet-Regí, Mesoporous silica nanoparticles in nanomedicine applications, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2018.
- [5] K. Kajihara, Recent advances in sol–gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2013, 121-133.
- [6] D. Bokov et al., Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021.
- [7] I. A. Rahman and V. Padavettan, Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review, *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- [8] L. L. Hench and J. K. West, The Sol-Gel process, *Chemical Reviews*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [9] D. Navas et al., Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials, *Gels*, 2021.
- [10] W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, no. 1, p. 62-69, 1968.
- [11] G. Ren, H. Su and S. Wang, The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process, *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.*, vol. 96, p. 108-120, 2020.

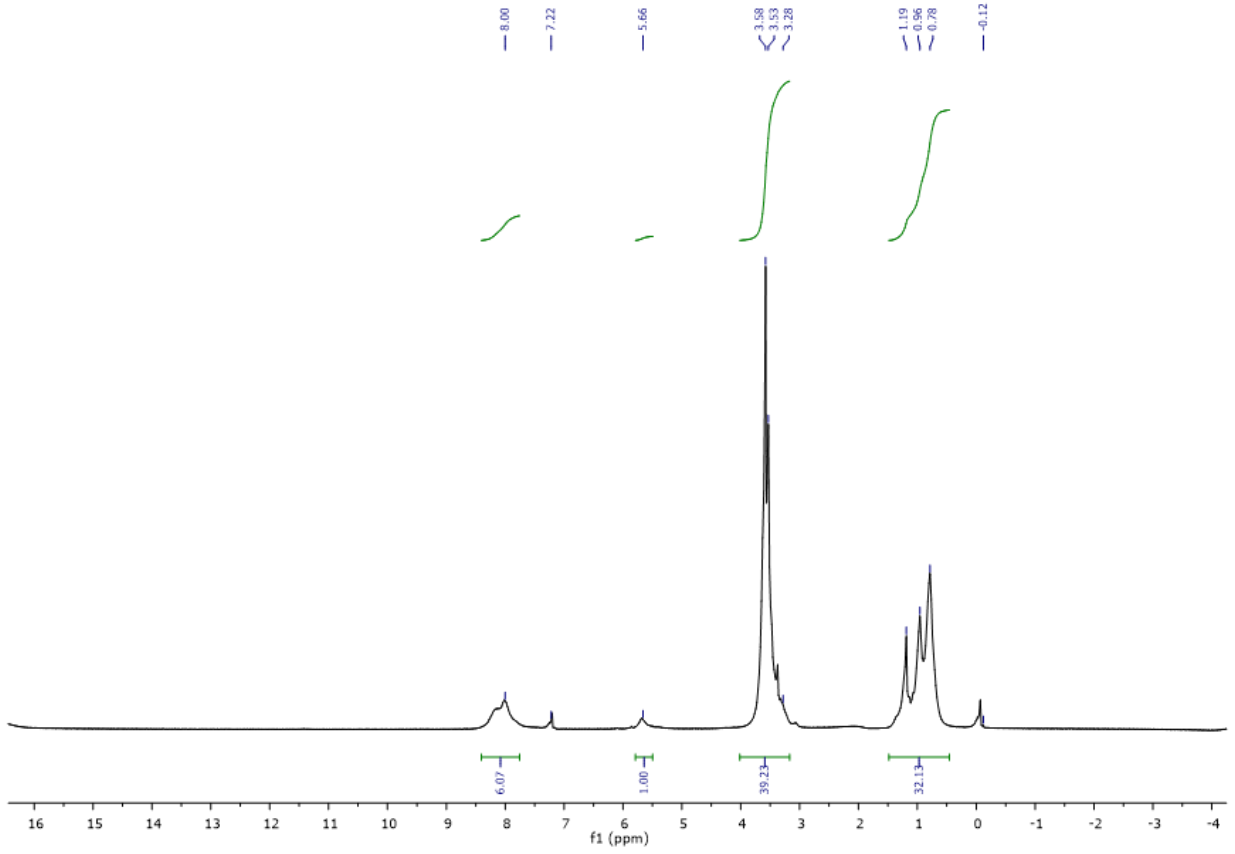
- [12] J. Gupta, M. Quadros, M. Momin, Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis and multifaceted functionalization for controlled drug delivery, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 81, 2023.
- [13] P.P Pednekar et al., Mesoporous silica nanoparticles: a promising multifunctional drug delivery system, *Micro and Nano Technologies*, 2017, 593-621.
- [14] A. Katiyar et al., Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules, *Journal of Chromatography A*, vol. 1122, p. 13-20, 2006.
- [15] Z. Li et al., Synthesis and Application of Mesoporous Materials: Process Status, Technical Problems, and Development Prospects: A Mini-Review, *Energy Fuels*, 2023, 37, 5, 3413-3427.
- [16] R. Xu et al., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis, Structure and Characterization of Mesoporous Materials*, 2007, 467-601.
- [17] M. Okamoto and H. Huang, Formation of hollow silica spheres with ordered mesoporous structure by treatment with dimethyl carbonate for selective decomposition of mesoporous silica core, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012), 102–109.
- [18] M. Okamoto et al., Synthesis of hollow and rattle-type mesoporous silica spheres by treating layered mesoporous silica with a basic solution, and using the spheres as microreactors for two-phase reactions, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015.
- [19] Liu et al., Yolk–Shell Hybrid Materials with a Periodic Mesoporous Organosilica Shell: Ideal Nanoreactors for Selective Alcohol Oxidation, *Advanced Functional Materials*, 2012, 591-599.
- [20] A. V. Nomoev et al., Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation, *Beilstein J Nanotechnol.*, 2015.
- [21] V. V. Srdić et al., Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures, *Processing and Application of Ceramics 7 [2]*, 2013, 45–62.
- [22] R. G. Chaudhuri and S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*, *Chem Rev.*, 2012.
- [23] R. Hayes et al., Core–shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2014, 36-52.

- [24] D. Niu et al., Synthesis of core-shell structured dual-mesoporous silica spheres with tunable pore size and controllable shell thickness, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010.
- [25] Y. Ma, S. Wang and L. Wang, Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 65, 2015, 13-21.
- [26] Y. Salinas et al., Chromo-fluorogenic detection of nitroaromatic explosives by using silica mesoporous supports gated with tetrathiafulvalene derivatives, *Chemistry*, 2014.
- [27] J. Willem Borst and A. J. W. G. Visser, Fluorescence lifetime imaging microscopy in life sciences, *Measurement Science and Technology*. 2010.
- [28] T. Skorjanc, D. Shetty and M. Valant, Covalent organic polymers and frameworks for fluorescence-based sensors, *ACS Sens*, 2021, 1461-1481.
- [29] E. M. Nolan and S. J. Lippard, A “turn-on” fluorescent sensor for the selective detection of mercuric ion in aqueous media, *J. Am. Chem. Soc.* 2003.
- [30] F. A. Abebe et al., A ‘turn-on’ fluorescent sensor for the selective detection of cobalt and nickel ions in aqueous media, *Tetrahedron Letters*, vol. 52, 2011, 5554-5558.
- [31] J. Willem Borst and A. J. W. G. Visser, Fluorescence lifetime imaging microscopy in life sciences, *Measurement Science and Technology*. 2010.
- [32] A. A. Baranova and K. O. Khokhlov, Portable device for the detection of nitro-explosives based on optical properties of sensor's material, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 552, 2014.
- [33] S. Shanmugaraju and P. S. Mukherjee, π -Electron rich small molecule sensors for the recognition of nitroaromatics, *Chem. Commun.*, 2015.
- [34] B. Ö. Öztürk and S. K. Şehitoğlu, Pyrene substituted amphiphilic ROMP polymers as nano-sized fluorescence sensors for detection of TNT in water, *Polymer (Guildf)*., 2019.
- [35] B. Ö. Öztürk, B. Durmuş, S. Karabulut Şehitoğlu, Olefin metathesis in air using latent ruthenium catalysts: imidazole substituted amphiphilic hydrogenated ROMP polymers providing nano-sized reaction spaces in water, *Catal. Sci. Technol.*, 2018,8, 5807-5815.

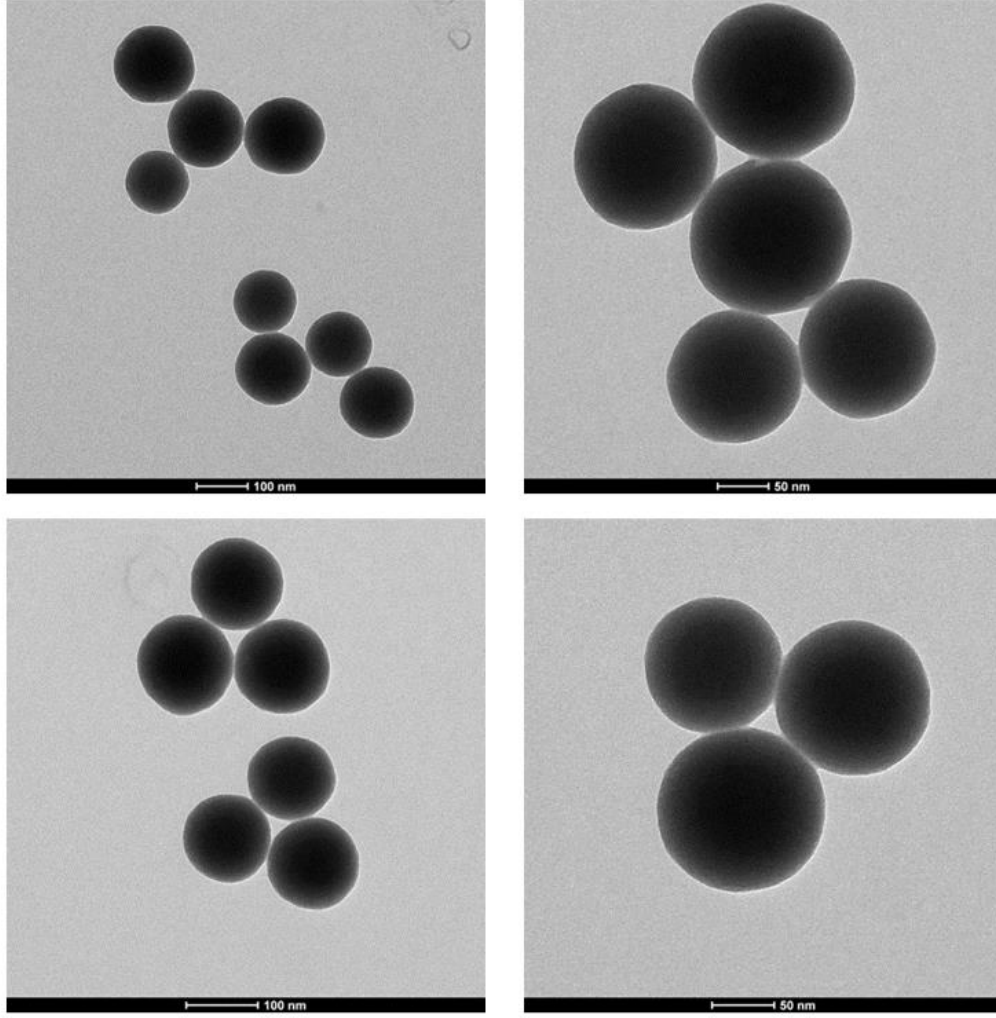
- [36] R. Mondal et al., Recent advances in fluorescence-based chemosensing of organoarsenic feed additives using luminescence MOFs, COFs, HOFs, and QDs, *Chem. Commun.*, 2023.
- [37] P. Beyzakılıç, A. Yıldırım and M. Bayındır, Formation of pyrene excimers in mesoporous ormosil thin films for visual detection of nitro-explosives, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014.
- [38] H. Turhan et al., Highly fluorescent sensing of nitroaromatic explosives in aqueous media using pyrene-linked PBEMA microspheres, *Talanta*, vol. 179, 2018, 107-114.
- [39] E. Akkoc, B. Karagoz, One step synthesis of crosslinked fluorescent microspheres for the effective and selective sensing of explosives in aqueous media, *European Polymer Journal*, vol. 172, 2022.
- [40] S. Madanan Anju et al., Tb-doped BSA–gold nanoclusters as a bimodal probe for the selective detection of TNT, *Anal. Bioanal. Chem.*, 412, 2020, 4165-4172.
- [41] M. Qayyum et al., Synthesis and tetraphenylethylene-based aggregation-induced emission probe for rapid detection of nitroaromatic compounds in aqueous media, *ACS Omega*, vol. 6, 2021, 25447–25460.
- [42] M. Boonsri et al., Pyrenyl benzimidazole-isoquinolinones: aggregation-induced emission enhancement property and application as TNT fluorescent sensor, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 248, 2017, 665–672.
- [43] Y. Chen et al., A water-soluble cationic oligopyrene derivative: Spectroscopic studies and sensing applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 138, 2009, 563-571.
- [44] J. V. Goodpaster and V. L. McGuffin, Fluorescence quenching as an indirect detection method for nitrated explosives, *Anal. Chem.*, 2001, 2004-2011.

EKLER

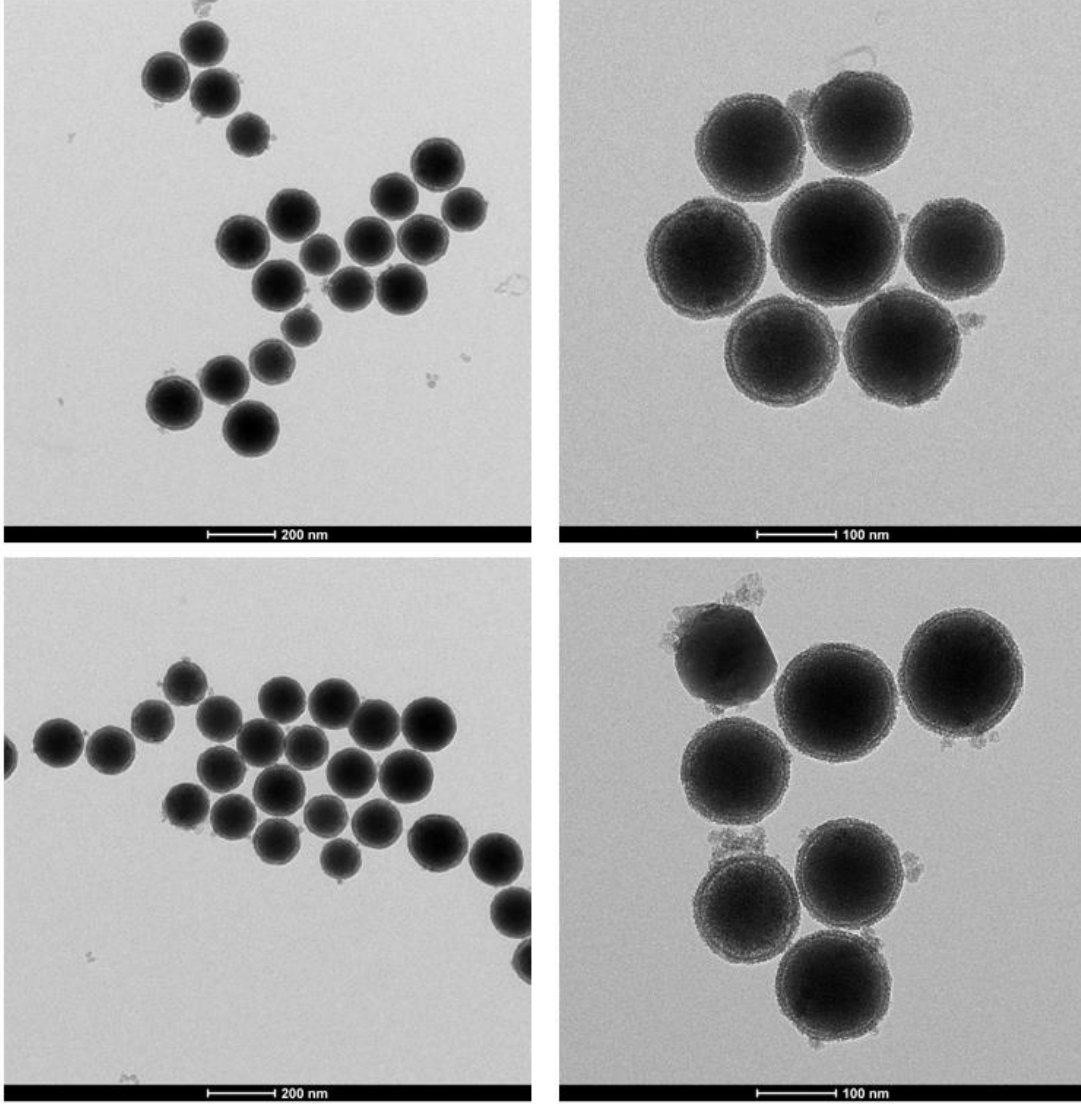
EK 1 – Deneysel İlave Veriler



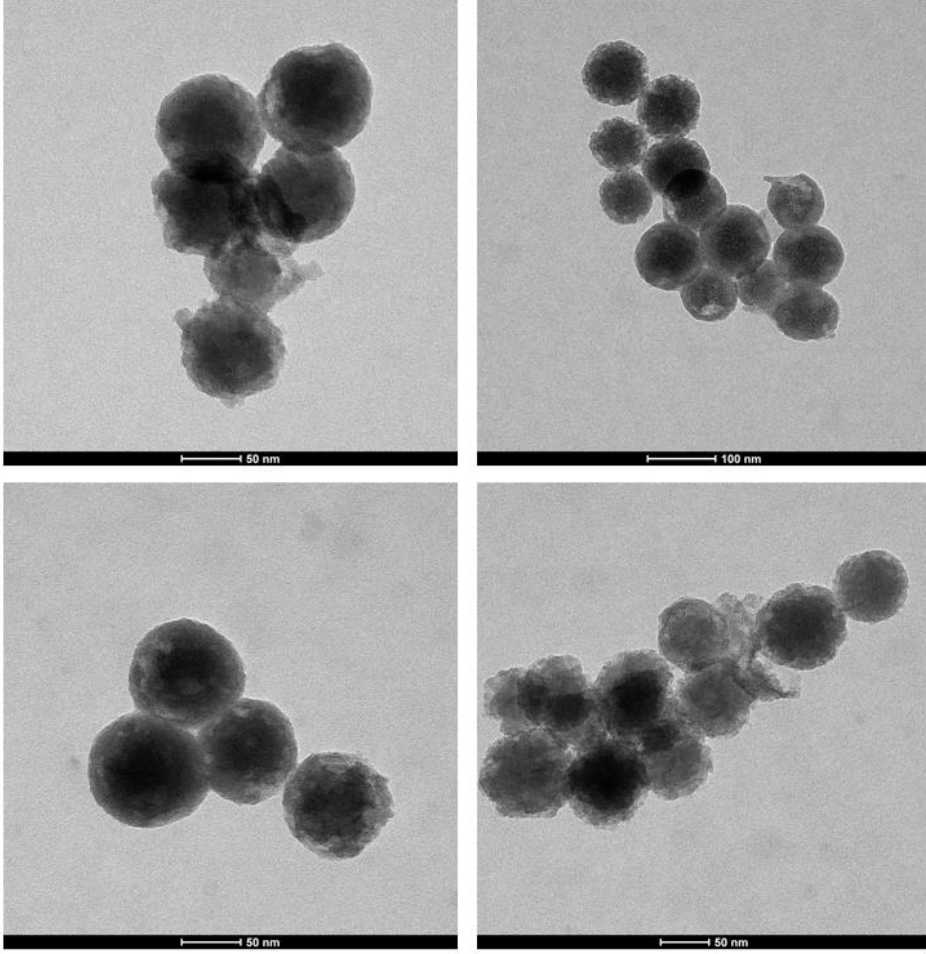
Şekil Ek1- 1 . Sentezlenen amfifilik P1 polimerinin ¹H-NMR Spektrumu. (400 MHz, CDCl₃.)



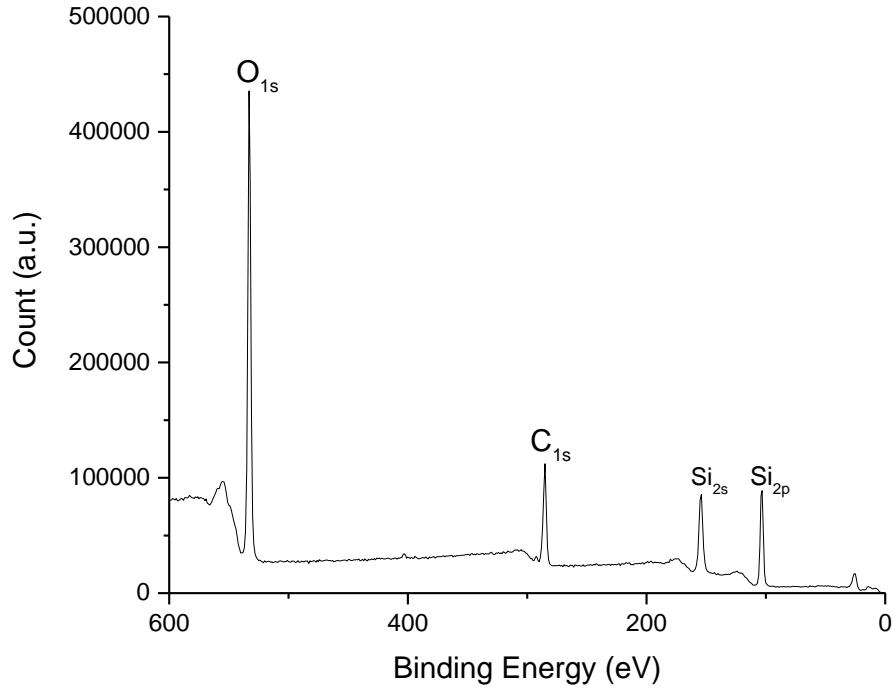
Şekil Ek1- 2. Sentezlen hidrofilik SiO₂ çekirdeğinin TEM görüntüleri.



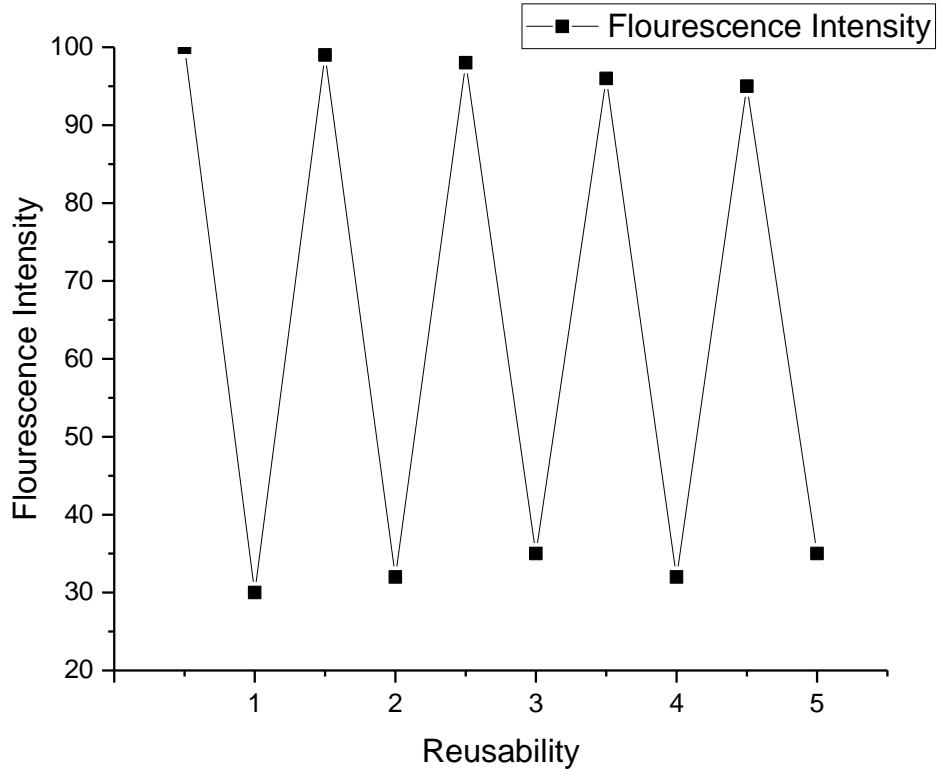
Şekil Ek1- 3: Sentezlenen $\text{SiO}_2\text{@BTME}$ maddesinin TEM görüntüleri.



Şekil Ek1- 4. Sentezlenen SiO₂@P1@BTME maddesinin TEM görüntüleri.



Şekil Ek1- 5. Sentezlenen SiO₂@P1@BTME sensörünün XPS Spektrumu.



Şekil Ek1- 6: Sentezlenen SiO₂@P1@BTME sensörünün TNT tespitinde tekrar kullanımı.