

**Yeni Nesil TNT Sensör Sistemleri: Enkapsüle Piren içeren
İçi Boş Silika Jel Yapıları**

**Next Generation TNT Sensor Systems: Hollow Silica Gel
Structures with Encapsulated Pyrene**

BEGÜM ÇETİNEL KÜLCÜ

Prof. Dr. SOLMAZ KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

2022

ÖZET

Yeni Nesil TNT Sensör Sistemleri: Enkapsüle Piren içeren İçi Boş Silika Jel Yapıları

Begüm ÇETİNEL KÜLCÜ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Ocak 2022, 101 sayfa

Ülkemizde ve küresel çapta yaşanan ve büyük can kayıplarına yol açan terör olaylarının başında bombalı saldırılar gelmektedir. Bu saldırılarda kullanılan patlayıcıların ana maddelerini trinitrotoluen (TNT), dinitrotoluen (DNT) gibi nitro aromatik bileşikler oluşturmaktadır. Bu nedenle, bu bileşiklerin önceden tespiti terör saldırılarının önlenmesi hususunda büyük önem arz etmektedir. Nitro-tabanlı patlayıcıların tespiti için floresans sönmüleme metodu tekrarlanabilir, hızlı ve pratik bir metot olarak öne çıkmaktadır. Piren ve türevleri floresans özellik göstermeleri ve yüksek kuantum verimine sahip olmaları nedeniyle sıklıkla floresans tabanlı TNT sensör sistemlerinde kullanılmaktadır. Her ne kadar polar organik çözücüler içerisinde piren tabanlı floresans sensörleri yüksek performans gösterse de sulu ortamlardaki analizlerde piren bileşikleri kullanılamamaktadır. Poliaromatik hidrokarbon yapısına sahip piren ve türevlerinin su ve sulu ortamda çözünmüyor oluşu ilgili bileşiklerin su ortamındaki analizlere adaptasyonunu zorlaştırmaktadır.

Bu tez kapsamında hidrofilik içi boş silika jel yapıları içerisine 1-pirenmetanol bileşiği gözenek boyut küçültme işlemi ile enkapsüle edilerek yeni bir sensör sistemi geliştirilmiştir. Mezoporoz yapıdaki içi boş SiO₂ yapısı sert-şablon olarak manyetik γ -Fe₂O₃ çekirdeğinin etrafının Stöber metodu ile SiO₂ kaplanması ve sonrasında çekirdeğin asidik ortamda yapıdan uzaklaştırılması ile elde edilmiştir. SiO₂ tabanlı yapılar FTIR, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) ile karakterize edilmiştir. 1-pirenmetanol içeren bileşiklerin fotofiziksel özellikleri Görünür Bölge-Ultraviyole (UV-Vis) ve floresans spektroskopisi ile incelenmiştir.

Patlayıcı tespit çalışmaları floresans sönümlenme metodu kullanılarak trinitrotoluen (TNT) ve dinitrotoluen (DNT) bileşikleri varlığında yürütülmüştür. Sensörün TNT bileşiği için yüksek hassasiyet gösterdiği ve 7.03×10^{-8} M gibi düşük bir tespit limitine (LOD) sahip olduğu bulunmuştur. DNT ve diğer nitroaromatik patlayıcılar ile yapılan floresans sönümlenme çalışmalarında ise sensörün TNT yapısına karşı yüksek seçicilik gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İçi boş silika, TNT Sensör, Floresans Emisyon

ABSTRACT

Next Generation TNT Sensor Systems: Hollow Silica Gel Structures with Encapsulated Pyrene

Begüm ÇETİNEL KÜLCÜ

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

January 2022, 101 pages

Bomb-attacks are considered as one of the most-used terrorist act in the world and domestic. The main ingredients of the explosives that are used in these terrorist-acts are trinitrotoluene (TNT), dinitrotoluene (DNT) and nitro-aromatic compounds. Therefore, their rapid-detection of these compounds is very important to prevent the terrorist acts. In this context, florescence based quenching system emerges as a rapid, repetable and pratic method. Pyrene and its derivatives are frequently used in these systems owing to their florescence properties and high quantum yields, although pyrene based florescence sensors exhibit high performance in polar organic solvents, they can not be used in water based analysis. The limited solubility of polyaromatic hydroccarbon based pyrene and its derivatives in water and aqueous medium prevents their usage in water-based analysis. In this study, a novel sensor system was developed through encapsulation of 1-pyrenemethanol in hydrophilic hollow silica gels through pore-

size reduction. The hollow mesoporous SiO₂ structure was obtained by coating the magnetic γ -Fe₂O₃ as the hard-template and then the core was removed by acid treatment. SiO₂ based synthesized materials were characterized by means of FTIR, N₂ adsorption/desorption analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Transmission electron microscopy (TEM). The photophysical properties of 1-pyrenemethanol based compounds were carried out using Visible-ultraviolet and Florescence spectroscopy.

Explosive detection studies based on florescence queching analysis were carried out using TNT and DNT compounds. The sensor system found to be very sensitive to TNT and showed a limit of detection (LOD) value of 7.03×10^{-8} M. The florescence quenching experiments that were carried out in the presence of various nitroaromatic compounds confirmed the selectivity of the sensor towards TNT.

Keywords: Hollow silica, TNT Sensor, Fluorescence Emission

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan çok kıymetli danışman hocam **Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU**'na en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı sürecimde her koşulda destek ve yardımlarını esirgemeyen, araştırma sürecimi yönlendiren hocam ve çalışma arkadaşım **Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK**' e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmalarımda floresans ölçümlerim için desteklerini esirgemeyen hocam **Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU**'na teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince emeği geçen tüm hocalarıma,

Çalışmalarım süresince yanımda olan canım arkadaşlarım Fatma, İlay ve Didar'a,

Uzun yıllar her daim yanımda olan eşime,

Bugüne kadar her zaman arkamda olup bana güç veren, desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar.....	viii
ŞEKİLLER.....	ix
GRAFİKLER.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
2.1. İçi Boş Silika Yapılar.....	2
2.2. Sol-Gel Yöntemi	3
2.3. Stöber Metodu.....	4
2.4. Şablon ve Şablon Türleri	5
2.4.1. Yumuşak Şablon (Soft Template).....	5
2.4.2. Sert Şablon (Hard Template).....	6
2.5. İçi Boş Silika Yapı Sentezi.....	7
2.5.1. Sert Şablon Kullanılarak Sentezlenen İçi Boş Silika Yapılar; 8	
2.5.2. Yumuşak Şablon Kullanılarak Sentezlenen İçi Boş Silika Yapılar.....	10
2.6. İçi Boş Silika Yapı Morfolojileri ve Özellikleri	12
2.7. TNT.....	19
2.7.1. TNT Yapısı ve Özellikleri	19
2.8. Nitroaromatik Patlayıcı Sensör Sistemleri.....	20
2.8.1. Floresans Spektroskopisi,.....	21
2.9. Floresans Bazlı Sensörler.....	22
2.9.1. π -Elektronu Bakımından Zengin Küçük Molekül Sensörleri;23	
2.10. Floresans Sönümlenme;.....	24
2.10.1. Floresans Sönümlenme Mekanizması	25

2.11.	Silika Bazlı Piren Sensörleri.....	28
3.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	35
3.1.	Kimyasallar.....	35
3.2.	Ekipmanlar.....	35
3.3.	γ -Fe ₂ O ₃ Çekirdeğinin Stöber Metodu kullanılarak SiO ₂ ile Kaplanması (SiO ₂ @ γ -Fe ₂ O ₃).....	36
3.4.	SiO ₂ @ γ -Fe ₂ O ₃ bileşiğinin çekirdek kısmının çıkartılıp, boş Silika-Kabuk Yapısının Sentezlenmesi.....	36
3.5.	İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Piren Yüklenme Mekanizması	37
3.6.	İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Yüklenen Piren Bileşiğinin Enkapsülasyonu.....	37
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	38
4.1.	Manyetik Olarak Ayrılabilir Çekirdek Kabuk Silika Yapısının Sentezlenmesi.....	38
4.2.	Boş Silika Yapısının Sentezlenmesi.....	41
4.3.	İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Piren Yüklenmesi.....	45
4.4.	İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Yüklenen Piren Bileşiğinin Enkapsülasyonu.....	48
4.5.	Enkapsüle piren@SiO ₂ Yapısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	52
4.6.	Floresans Sönümlenme Deneyleri.....	58
5.	YORUM.....	68
6.	KAYNAKLAR.....	70
7.	EKLER.....	74
	EK 1 -Yardımcı Grafikler.....	74
	EK 1-A: TNT için lineer regresyon hesaplamaları ve elde edilen grafiğin standart hata(sapma) değerleri.....	74
	EK 1-B: DNT için lineer regresyon hesaplamaları ve elde edilen grafiğin standart hata(sapma) değerlerinin Excel programı.....	74
	Ek.2- Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	
	ÖZGEÇMİŞ.....	76

TABLULAR

Tablo 1: Morfoloji ve özelliklerine göre içi boş silika şekilleri.	13
Tablo 2: N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri sonrası belirlenmiş yüzey alanı (m ² /g), por hacmi (cm ³ /g) ve por boyutu (nm) değerleri.....	51
Tablo 3: Enkapsüle edilmiş piren yüklü SiO ₂ yapısının (en-py@SiO ₂) UV-Vis spektrumlarının absorbans değerleri.	54
Tablo 4: En-py@SiO ₂ bileşiğinin farklı çözücüler ile kaydedilen floresans emisyon spektrumlarında monomer emisyon sinyal değerleri.	55

ŞEKİLLER

Şekil 1: Sol-Gel Yöntem Aşamaları	4
Şekil 2: Genel Stöber metodu reaksiyon basamakları [8].	5
Şekil 3: Yumuşak şablon kullanılarak içi boş silika yapı sentezinin şematik gösterimi.	6
Şekil 4: Sert şablon kullanılarak sentezlene içi boş silika yapıların şematik gösterimi.	7
Şekil 5: (a) İçi boş silika kürelerinin sentezi. (b) içi dolu silika parçacıklarının TEM görüntüleri: (b) 0.75g. (c) 3.00g.(d) 6.00g. (e-h) Farklı TEOS çözücü oranlarına göre içi boş silika parçacıklarının TEM görüntüleri: (e, f) 15 ml. (g, h) 20 ml.	8
Şekil 6: PS-co-P4VP sert şablonu üzerinde TEOS' un etkisiyle yüzey sol-jel işlemi kullanılarak HMSM' nin şematik sentezi.	9
Şekil 7: (a) İçi boş silika kolloidlerinin şekil kontrollü sentezinin şematik gösterimi, (b-q) FESEM ve içi boş silika kolloidlerinin farklı şekillerdeki TEM görüntüleri: (b-e) psödoküpler, (f-i) elipsoidler, (j-m) kapsüller ve (n-q) yer fıstığı [14].	10
Şekil 8: HMS/Pt'nin ikili yumuşak şablon sentezinin şematik gösterimi [15].	11
Şekil 9: Santrifüj ve oda sıcaklığında hsMSNA sentez prosesinin şematik gösterimi.	12
Şekil 10: Farklı CTAB miktarına göre SEM görüntüleri; (a-b) 0.1g. (c-d) 0.2g. (e-f) 0.3g [20].	15
Şekil 11: Tek delikli içi boş silika mikroküre sentezinin şematik gösterimi.	16
Şekil 12: Reaksiyon ürününün NH ₃ eklendikten sonra farklı zamanlardaki TEM görüntüleri. (A) NH ₃ eklendikten 10 dk sonra, (B) 30 dk, (C) 6sa [21].	16
Şekil 13: Şekil, boyut ve yüzey özelliklerinin silika yapılardaki değişikliğinin şematik gösterimi.	18
Şekil 14: Toluenden TNT izomerlerine nitrasyon dizisi [24].	20

Şekil 15: Joblanski'nin uayrılmış atomların Floresans ve fosferans geçiş diyagramı.	21
Şekil 16: Çeşitli anyonlar (AcO^- , Br^- , Cl^- , F^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , 10 dakika sonra $200 \mu\text{M}$ 'lik SO_4^{2-} , ClO^- , CN^- ve CO_3^{2-}). $\lambda_{\text{ex}} = 443 \text{ nm}$ (üstte). Elde tutulan bir UV lambası ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) altında çeşitli sodyum tuzları ile $\text{PyO}^- \text{CHO}^{-1}$ 'in floresan renk değişikliklerinin doğrudan gözlemlenmesi. Soldan sağa: boş, AcO^- , Br^- , Cl^- , F^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO^- , CN^- , ve CO_3^{2-} (altta) [27].	23
Şekil 17: Floresans sönmleme mekanizması ve floresansın üretilmesi A) Jablonski diyagramı B) Dinamik sönmleme mekanizması C) Statik sönmleme mekanizması.	25
Şekil 18: Yüksek konsatrasyondaki P2'nin TEM görüntüsü [28].	26
Şekil 19: Piren modifiyeli P2'ye farklı miktarlarda TNT eklenmesiyle değişen emisyon spektrumu [28].	26
Şekil 20: (a) Üstte, piren/PS sandviç konfarmasyonundaki nanofiber yapılar ve altta nitro patlayıcıların potansiyel bağları. (b) nitro-patlayıcılar ve piren/PS/TBAH filmler için foto-indüklenmiş elektron transfer mekanizması [29].	27
Şekil 21: Konjuge polimer PYPE-1 ve PyPE-2 Sentezlenmesi.	29
Şekil 22: Filmlerin üretilmesi ve sensör etkileri.	29
Şekil 23: Film 1'in floresansının TNT ile söndürülmesi için elektron transfer mekanizmasının şematik gösterimi.	29
Şekil 24: Piren bazlı polimer sentezlenme mekanizması.	31
Şekil 25: TNP'nin farklı konsanstrasyonlardaki PyM ve PyP emdirilmiş kağıt sensörler üzerindeki floresans değişimi [35].	32
Şekil 26: PMSN'lerin sentezinin şematik gösterimi. Piren, CTA misellerinde hidrofobik-hidrofobik etkileşimlerle sınırlandırılmıştır. TEOS'un eklenmesinden sonra, silika kendi kendine toplanan piren sınırlı CTA misellerinin etrafında büyür. F127 pluronik polimer, silika büyümesi sırasında partikül birikmesini önler [36].	33

Şekil 27: Artan TNT konsantrasyonları ile pMSN'lerin floresans emisyon spektrumları (Uyarım dalga boyu ölçümler için 340 nm'ye ayarlanmıştır) [36].	34
Şekil 28: pMSN'lerin morfolojisi. (a) nanopartiküllerin düzenli boyut ve şekil dağılımını gösteren 40 mg piren kullanılarak hazırlanan pMSN'lerin TEM ve (b) SEM görüntüleri [36].	34
Şekil 29: Manyetik parçacıkların SiO ₂ ile kaplanma reaksiyon şeması.....	38
Şekil 30: Kaplamaya ait TEM görüntüsü	39
Şekil 31: Manyetik özellik sağlayan γ -Fe ₂ O ₃ bileşiğinin FTIR spektrumu.	40
Şekil 32: Silika kaplı manyetik parçacık olan SiO ₂ @ γ -Fe ₂ O ₃ ürününün FTIR spektrumu.....	40
Şekil 33: İçi boş silika yapının hazırlanması.	41
Şekil 34: İçi boş silika yapıya ait TEM görüntüsü.....	42
Şekil 35: İçi boş silika yapıya ait TEM görüntüleri ve histogramları.	44
Şekil 36: İçi boş kabuk silika yapı içerisine piren yüklenme mekanizması.....	45
Şekil 37: İçi boş kabuk silika yapı içerisine piren yüklendikten sonraki TEM görüntüleri ve histogramları.	47
Şekil 38: İçi boşaltılan kabuk silika içerisine yüklenen piren bileşiğinin enkapsülasyonu.....	48
Şekil 39: Enkapsülasyon işlemi sonrası yapının XPS spektrumu.	49
Şekil 40: C _{1s} 'e ait kısmi XPS tarama sonucu verilmiştir.....	49
Şekil 41: SiO ₂ , piren@SiO ₂ ve enkapsüle piren@SiO ₂ yapılarına ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.	50
Şekil 42: İçi boş SiO ₂ , piren@SiO ₂ ve enkapsüle piren@SiO ₂ yapılarına ait por boyut dağılımı.	52
Şekil 43: En-Py@SiO ₂ yapısının farklı çözücüler (MeOH, IPrOH, THF, CH ₂ Cl ₂) içerisinde ki UV-Vis spektrumları.	53
Şekil 44: En-py@SiO ₂ yapısının farklı çözücüler içerisindeki floresans emisyon spektrumları.....	55

Şekil 45: 1-pirenmetanol'ün farklı organik çözücülerdeki floresans emisyon spektrumları.....	57
Şekil 46: 0.1 mg/mL konsantrasyonuna sahip en-py@SiO ₂ bileşiğinin floresans emisyon spektrumu.	58
Şekil 47: En-py@SiO ₂ yapısı üzerine eklenen TNT çözeltisinin oluşturduğu floresans emisyon şiddet grafiği.	59
Şekil 48: En-py@SiO ₂ 'nin sulu karışımının üzerine TNT'nin belirli oranlarda eklenmesi ile elde edilmiş floresans emisyon spektrumları.....	60
Şekil 49: Farklı konsantrasyonlarda TNT eklenmesi ile oluşturulan Stern-Volmer sönmleme grafiği.	61
Şekil 50: Farklı DNT konsantrasyonlarına karşı floresans emisyon spektrumları.	63
Şekil 51: Farklı konsantrasyonlarda DNT eklenmesine karşı oluşturulan Stern-Volmer sönmleme grafiği.	64
Şekil 52: TNT ve DNT bileşiklerinin karşılaştırmalı sönmleme değerleri.	66
EK 1-A: TNT için lineer regresyon hesaplamaları ve elde edilen grafiğin standart hata(sapma) değerleri.....	74
EK 1-B: DNT için lineer regresyon hesaplamaları ve elde edilen grafiğin standart hata(sapma) değerlerinin Excel programı.....	74
Ek.2- Tez Çalışması Orjinallik Raporu	

GRAFİKLER

Grafik 1. TNT Konsantrasyona bağlı % Sönümlenme sütün grafiği.	62
Grafik 2. DNT konsantrasyonuna karşı % sönümlenme sütün grafiği.	65
Grafik 3. Farklı nitro-aromatik bileşikler ve farklı çözücü ve tuzlar eklenerek sensörün sönümlenme performansı.	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

γ Gama

Kısaltmalar

CTAB Heksadesil Trimetil Amonyum Bromür (Setrinid)

TEOS Tetraetil ortasilikat

İprOH İzopropil Alkol

XPS X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

TNT Trinitrotoluen

DNT Dinitrotoluen

GC-MS Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

BET N₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon

TEM Geçirimli Elektron Mikroskobu

FTIR Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi

UV-Vis Görünür bölge-Ultraviyole

1. GİRİŞ

Patlayıcı bileşiklerin tespiti oldukça güçtür. Nitrat ve nitro bazlı patlayıcılar mekanik şoklara, sürtünmelere ve ısıya karşı oldukça duyarlıdır. Bu sebeple analiz “temas” içermeyen metotlar kullanılarak yapılmalıdır. Patlayıcı malzemelerin tespiti için birçok metot geliştirilmiştir. Buna ek olarak, savaş-çatışma bölgelerinde taşıtlara ve yer altına saklanmış olan nitrat/nitro tabanlı patlayıcıların buhar fazında yüksek duyarlı tespiti bu alanın gelişmesine yol açmıştır. Kullanılan birçok yöntem olsa da sensör yapılarında içi boş silika bazlı yapı kullanılmamıştır. Geliştirilen sensör sistemleri günümüzde oldukça sık kullanılması gereken bir durum için geliştirilmektedir bu nedenle geliştirilen sensör sistemlerinin kolay temini, hızlı sonuç vermesi ve taşınabilir olması oldukça önemli bir etkidir.

Çalışmada içi boş silika jellerin sağladığı; yüksek yüzey alanı ve hızlı adsorpsiyon gibi özelliklerden faydalanılarak piren-silika temelli TNT sensör sistemleri geliştirilmiştir. İçi boş silika jeller sert-şablon (hard-template) metoduyla, çekirdek olarak $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dış kabuk olarak SiO_2 katmanı kullanılarak oluşturulmuştur. Sentezlenen içi boş silika yapısının gözenek boyutu, yüzey alanı ve hacim özellikleri BET, parçacık boyutu ve morfolojisi TEM görüntüleriyle netleşmiştir. İkinci kısımda sentezlenen içi boş silika yapıya piren yüklenmiş ve piren molekülünün gözenek boşluklarından dışarı çıkmasını önleyecek gözenek boyutu sterik olarak kalabalık olan difenilsilan türevi ile küçültülmüştür. Değişen TNT konsantrasyonuna bağlı olarak sensörün floresans emisyon şiddetindeki değişim kaydedilmiştir. TNT tespit çalışmaları tamamlandıktan sonra farklı nitro-aromatik bileşen olan DNT bileşiğinin de sensöre karşı davranışları detaylı şekilde incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. İçi Boş Silika Yapılar

Silika yapıları; tetraetil ortosilikat (TEOS) maddesinin Stober metoduyla $x\text{SiO}_2$ 'ye dönüşmüş yapılardır. Kolay sentezlenebilir, katalizör ve katalizör destekleyici madde olarak oldukça sık kullanılması tavsiye edilen malzemelerdir [1]. İçi boş silika yapıları; içinde bir veya daha fazla boşluk bulunduran, düşük yoğunluklu, yüksek spesifik yüzey alanına sahip ve iyi adsorpsiyon performansına sahip yapılardır [2]. Bu özelliklerle birlikte inorganik matris olan silisin toksik olmaması, yüksek derece biyouyumlu, iyi derece yüzey geçirgenliğine sahip ve ayarlanabilir gözenek yapısına sahip olması nanomalzemeler arasında öne çıkmasını sağlar. Son yıllarda biyouyumlu olması ve istenilen gözenek yapısına göre sentezlenebilir olması içi boş silika yapılarının kontrolü ilaç salınımında önemli derece kullanılmasını sağlamaktadır [3].

İçi boş silika yapılarının morfolojisi istenilen özelliklere göre ayarlanabilir ve sentezlenebilirler.

İçi boş silika yapıları seçilen şablonlara göre farklı özelliklere sahip olurlar. Şablonlar; içi boş silisli şekil ve boşluk hacminin kontrolünde belirleyici kısımdır. Şablonlar, sert şablon (hard template) ve yumuşak şablon (soft template) olmak üzere iki çeşidi vardır [4].

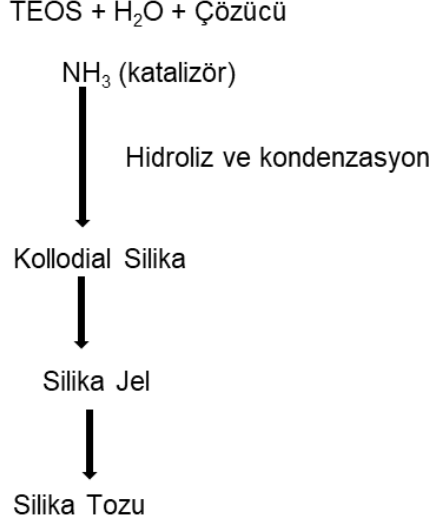
2.2. Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel yöntemi; bir sıvıdan (çözelti veya koloidal çözelti) bir katıya (ikili- veya çok fazlı jele) geçiş olarak tanımlanabilir. 1950'lerde geleneksel sol-gel yöntemini, seramik oksitlerin sentezinde kullanarak silikat tozlarını oluşturmuş ve piyasada kullanılan popüler bir ürün haline getirmiştir. Daha sonra silikat üzerindeki çalışmalarla, katyonik yüzey aktif cisimlerde tetraetoksisilanın (TEOS) hidrolizini içeren, düşük kütle yoğunluklu silika adı verilen üretim süreci patentlenmiştir. Bu yöntemin silika sentezinde kullanılmasının bazı avantajları olarak;

- Yüksek saflıkta homojen malzemeler sağlaması;
- Nispeten düşük sıcaklıklarda inorganik katılara yoğunlaşmaya izin vermesi;
- Kalıcı organik grupların çözeltiliye girmesine izin vermesi (böylece inorganik-organik hibrit malzemeler oluşmasını sağlar);
- Kristal olmayan katılardan yeni kristal fazların oluşumunu sağlaması;
- Düşük işlem sıcaklıkları dolayısıyla enerji tasarrufu sağlaması, buharlaşma kayıplarını en aza indirmesi, ısı işlem sırasında kaplarla kontaminasyonu önleyerek saflık sağlaması, istenmeyen mikrofazların ayrılmasını ve kristalleşmesini önlenmesidir.

Bu yöntemin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar için; öncülerin yüksek maliyeti, uzun işlem süresi vb. gibi durumlar sayılabilir [5].

Sol-gel yöntemi, reaksiyon parametrelerinin sistematik olarak izlenmesi yoluyla parçacık boyutu, boyut dağılımı ve yapı morfolojisini kontrol etme kabiliyeti nedeniyle saf silika nanoparçacıklarının üretilmesinde yaygın olarak kullanılır [6]. Şekil 1'de Sol-Gel yönteminin aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 1: Sol-Gel Yöntem Aşamaları

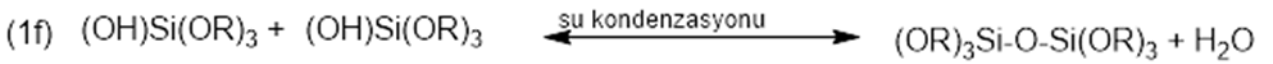
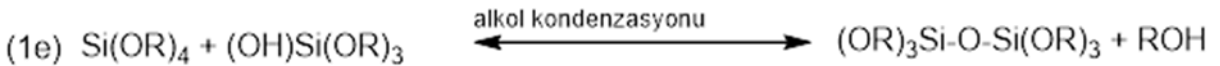
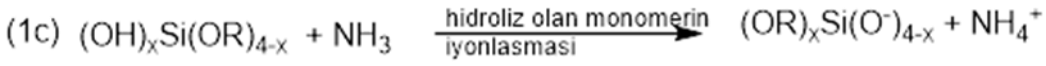
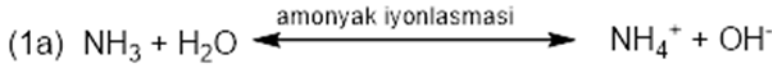
2.3. Stöber Metodu

Monodispers silika yapıların kontrollü sentezlenmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Günümüzde en yaygın olarak TEOS'un (tetraetil ortosilikat) hidrolizi ve kondenzasyonu prosedürü uniform silika yapıların eldesinde kullanılmaktadır. İlk olarak 1956 yılında Kolbe alkollü çözelti içindeki tetraetil silikati, belirli bazların varlığında suyla reaksiyona sokarak silis partiküllerinin oluşumunu rapor etti [6]. Bu çalışmayı baz alarak daha sonra Stöber ve ark. (1967) optimum büyüklükteki küresel silika parçalarının sentezlenip, kontrollü büyümesi için birtakım reaksiyonlar geliştirdiler. Bu reaksiyon dizisinde (Şekil 2) yaygın olarak kullanılan sol-gel yönteminde; amonyak morfolojik bir katalizör, hidroliz için saf su ve çözücü olarak etanolün kullanılmasıyla TEOS'un xSiO₂ ye dönüşümü gerçekleştirilmiştir [7].

Genel Stöber reaksiyonu;



Stöber sentezinde izlenen kimyasal reaksiyon basamakları;



Şekil 2: Genel Stöber metodu reaksiyon basamakları [8].

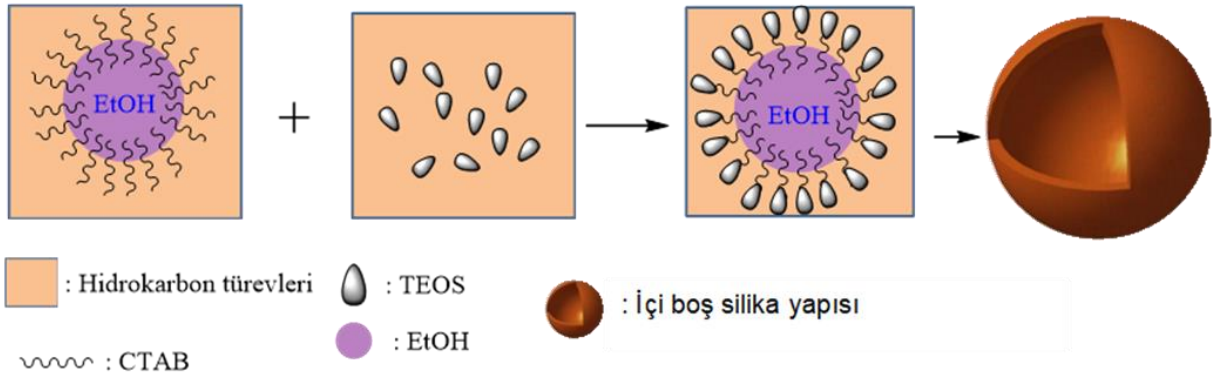
2.4. Şablon ve Şablon Türleri

Şablonlar, sentezlenmek istenen yapının şekil ve boşluk hacminin kontrolü için kullanılan önemli başlangıç maddeleridir. İçi boş silika sentezi için şablon seçimi oldukça önemlidir. Seçilen şablonun sert ya da yumuşak olması sentez sonucu elde edilen içi boş silika yapının şekil ve boşluk hacmini bunların sonucunda kullanılacak işlem türüne göre oluşmasını sağlar. Şablonlar, fiziksel nitelikleri açısından sert ve yumuşak şablon olarak ikiye ayrılır [9]. Sert şablonlarda yapının sertliği ve şekli net biçimde oluşurken; yumuşak şablonlarda işlem sonucunda şekil olarak bir deformasyon oluşur yani belirli bir şekilden söz edilemez.

2.4.1. Yumuşak Şablon (Soft Template)

Sentez için seçilen şablonun hem hidrofilik hem hidrofobik alanlar içeren amfifilik moleküller olması 'yumuşak şablon' olarak adlandırılmasını sağlar. Yumuşak şablon yöntemi sentezlenmek istenen silika kaplama için önce kolay ve hızlıca yumuşak bir şablon hazırlanma aşamasına verilen isimdir. Yumuşak şablonları hazırlamak ve çıkarmak oldukça kolaydır (Şekil 3). Daha çok sıvı maddeler (örn: hidrokarbon türevler, benzen vb.) kullanılır. Yumuşak şablonlar deformasyona eğilimlidirler. Yumuşak şablon kullanılarak sentezlenen bir siliste meydana gelen

düzensiz görünüm, geniş parçacık boyutu, zayıf yapısal kararlılık ve bazen mono dağılım gibi etkiler deformasyon eğilimi yüzünden oluştuğu söylenebilir. Genellikle emisyon damlacıkları, polimer agregaları ve yüzey aktif madde miselleri için yaygın olarak yumuşak şablonlar kullanılır [10].



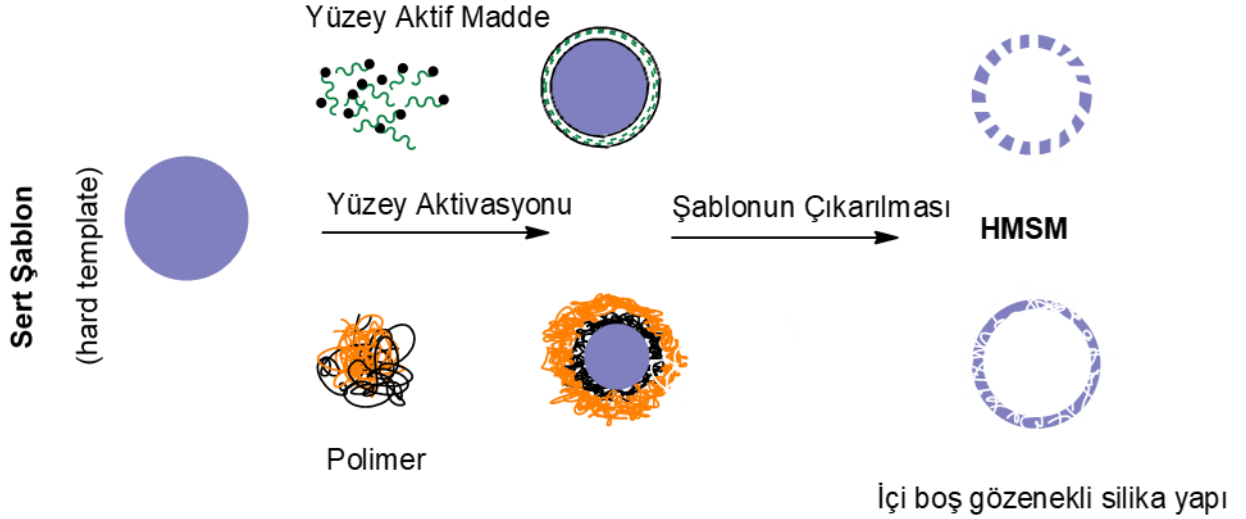
Şekil 3: Yumuşak şablon kullanılarak içi boş silika yapı sentezinin şematik gösterimi.

2.4.2. Sert Şablon (Hard Template)

Bir materyal oluşturmak için seçilen ana malzemeler, metaller/metal oksitleri veya polimer malzemeleri gibi katı formda ise 'sert şablon' kullanılmış olur. Sert şablonlar ilk şekillerini sentezlenen malzemelerde korurlar. Hem şekil hem boyut kesinliği şablon uzaklaştırıldığında materyal iskeletini oluşturmuştur. Elde edilen yapının önceden kesin olması morfolojinin saptanabilir olması açısından önemli bir avantaj sağlar. Özellikle silika yapılarının sentezlenmesinde oldukça fazla kullanılır (Şekil 4). Silika yapılarında kullanılan sert şablon, yüzeyde kaplanmış silikanın daha rijit hale gelmesini, ayırt edici çekirdek-kabuk yapısının oluşmasını ve çok çeşitli boyut morfolojisi gibi yapıya birçok avantaj sağlar. Sert şablonların dezavantajları ise; çok aşamalı bir süreç olması, zaman alıcı ve şablon çıkarmada ki zorluklar sayılabilir.

İçi boş silika yapılarının sentezinde sert şablonlar kullanılır. Bu şablonlar için latex homojen boyutlara sahip olmasından dolayı mükemmel bir şablon malzemesidir. Bir başka yaygın kullanılan sert şablon için polistiren (PS) örnek verilebilir. PS

yaygın olmasının en önemli nedeni hem ekonomik hem istenilen sertlikte olmasından kaynaklıdır.



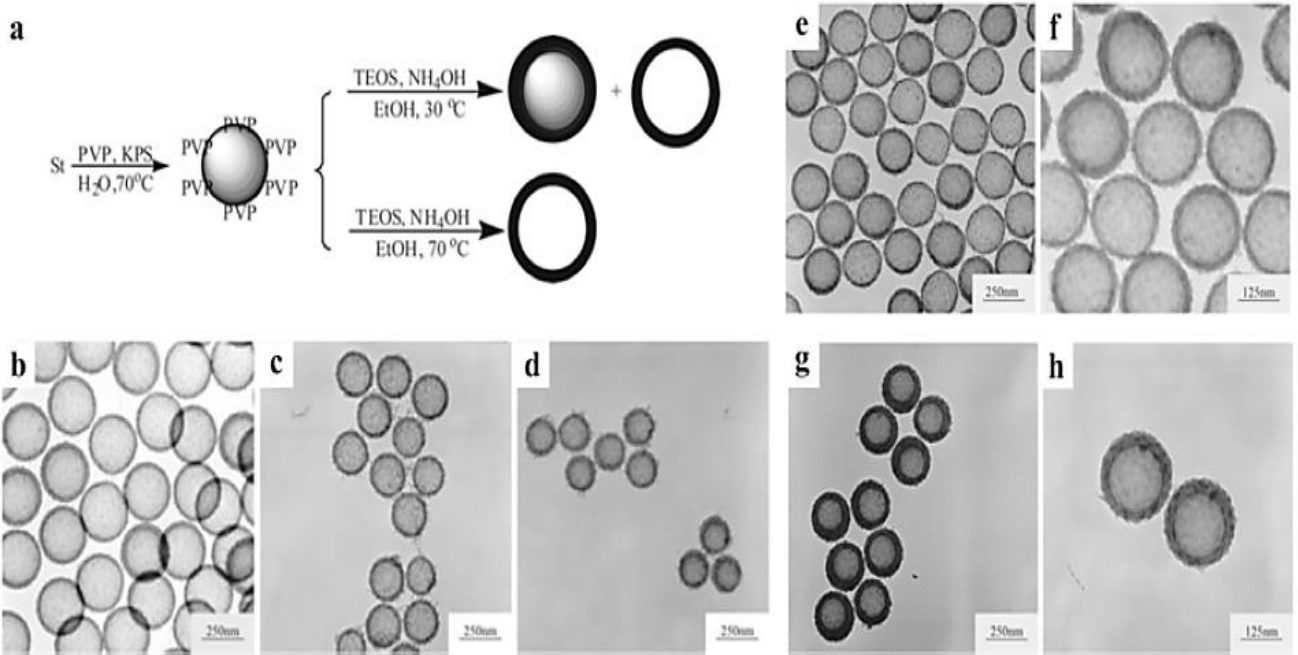
Şekil 4: Sert şablon kullanılarak sentezlene içi boş silika yapıların şematik gösterimi.

2.5. İçi Boş Silika Yapı Sentezi

İçi boş silika yapılar oldukça farklı alanlarda ve çok miktarda kullanılır. Sentez aşamaları zamanla geliştirilmiş, amaçlar doğrultusunda birçok farklı yöntem ile sentezlenmesi mümkün kılınmıştır. İçi boş silika yapı sentezinin temel prensibi; seçilen bir şablonun yüzeY aktif madde ve silika yapının polimerizasyonu ile kaplanması, daha sonra kalsinasyon yöntemiyle şablonun ortamdan uzaklaştırılmasına dayanır. Şablonun uzaklaşmasıyla istenilen içi boş silika yapı elde edilmiş olur. Kullanılan şablon ve bununla birlikte belirlenen yöntemle içi boş silika yapıların sentezlenmesini içeren birçok literatür çalışması vardır [2].

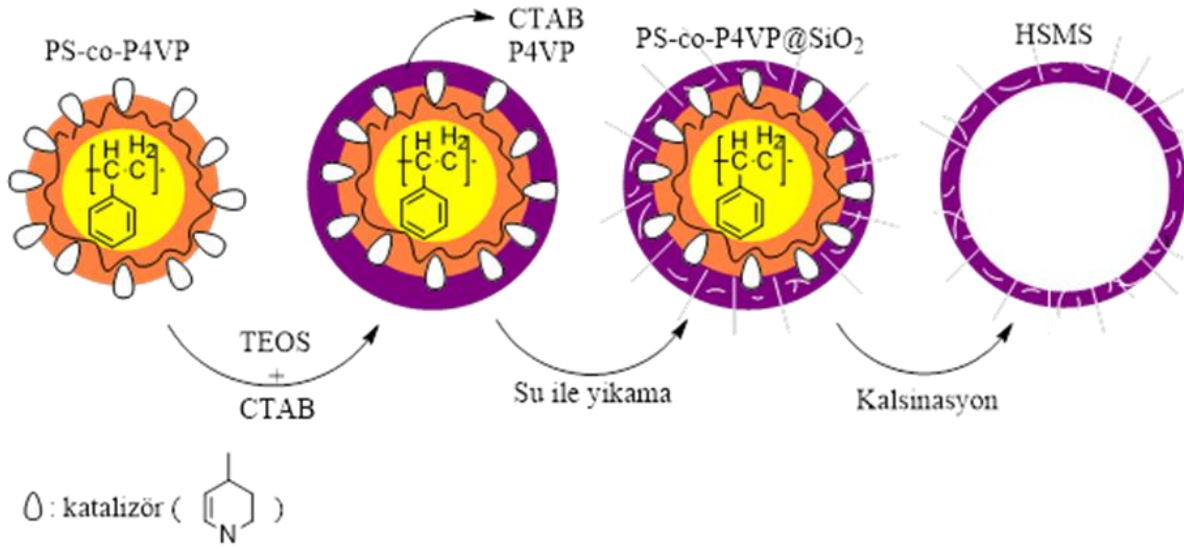
2.5.1. Sert Şablon Kullanılarak Sentezlenen İçi Boş Silika Yapılar

İçi boş silika yapılarının sentezinde avantajlarından dolayı sert şablon yöntemi sıklıkla tercih edilir. Sert şablon için genellikle ekonomik ve yapısal uygunluk açısından çoğunlukla polistiren (PS) tercih edilir. Örnek olarak Zou ve ark.(2008) içi boş silika yapı sentezi için sert şablon tercih etmiş, bunun için polistiren (PS) kullanmışlardır. Bu çalışmada PS sentezleyerek başladılar. PS çekirdeklerini emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlediler. PS yüzeyini yüzeyde silis birikimini kolaylaştırmak ve oluşacak silika yapının büyüklüğüne etkisini görmek amacıyla, polivinilprolidon (PVP) ile stabilize ettiler. PVP konsantrasyonundaki artışla içi boş silikanın ortalama boyutunun azaldığını gördüler. Bununla birlikte kullanılan TEOS miktarı ile kabuk kalınlığını ayarladılar. Son aşama da PS çekirdeğini aynı ortamda yüksek sıcaklıkta çözüp, homojen içi boş silika kürelerin oluşturduklar. Yapılan deneysel çalışmaları TEM görüntüleriyle tamamladılar (Şekil 5) [11].



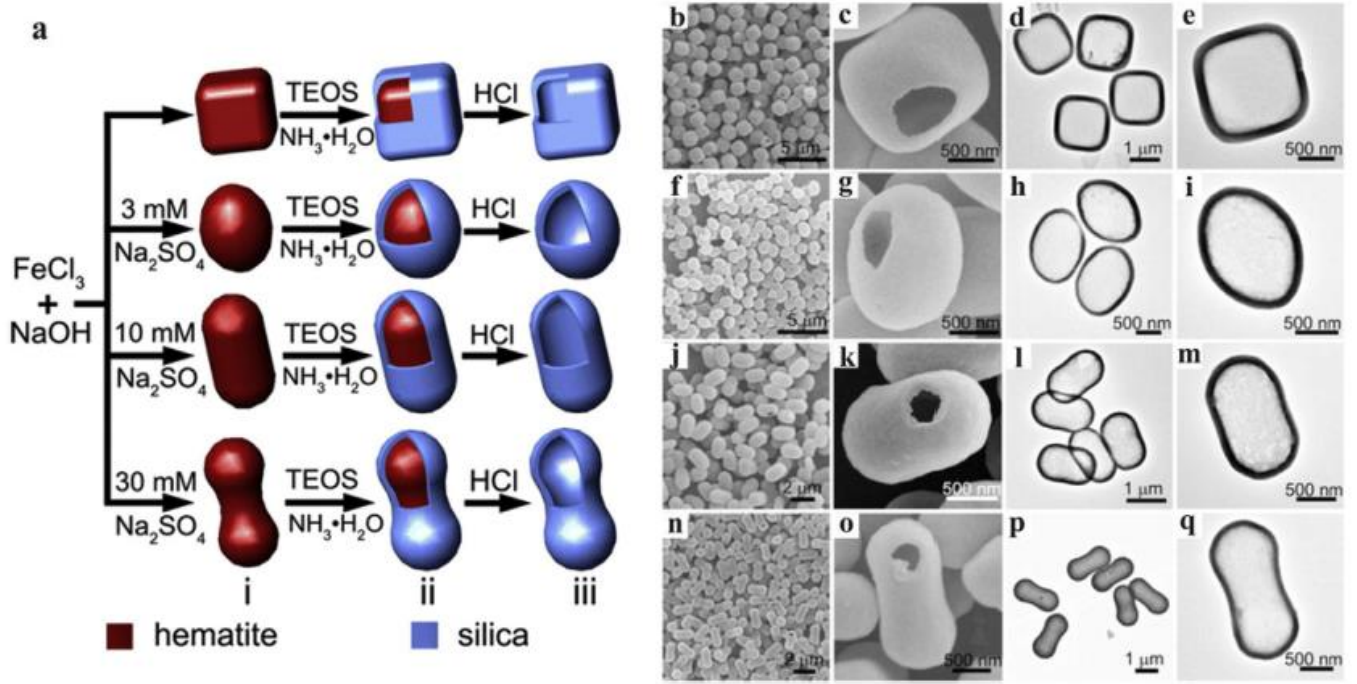
Şekil 5: (a) İçi boş silika kürelerinin sentezi. (b) içi dolu silika parçacıklarının TEM görüntüleri: (b) 0.75g. (c) 3.00g. (d) 6.00g. (e-h) Farklı TEOS çözücü oranlarına göre içi boş silika parçacıklarının TEM görüntüleri: (e, f) 15 ml. (g, h) 20 ml.

Bir diğer çalışma Zang ve ark.(2011) gerçekleştirdiği mezoporöz silika kürelerin sentezidir. Bu çalışmada, (Şekil 6) sert şalon olarak polistiren-co-poli (4-vinilpiridin) (PS-co-P4VP) kullandılar. Şablonlar üzerinde TEOS'un yüzeyi sol-jel işlemi ile içi boş mezoporöz silika mikro kürelerini (HMSM) sentezlediler. Kabuk kalınlığını, artan PS-co-P4VP / TEOS ağırlık oranı ile azalttılar. Daha sonra kalsinasyon işlemi ile içlerini boşaltıp içi boş mezoporöz silika küre yapısını elde ettiler [12].



Şekil 6: PS-co-P4VP sert şablonu üzerinde TEOS' un etkisiyle yüzey sol-jel işlemi kullanılarak HMSM' nin şematik sentezi

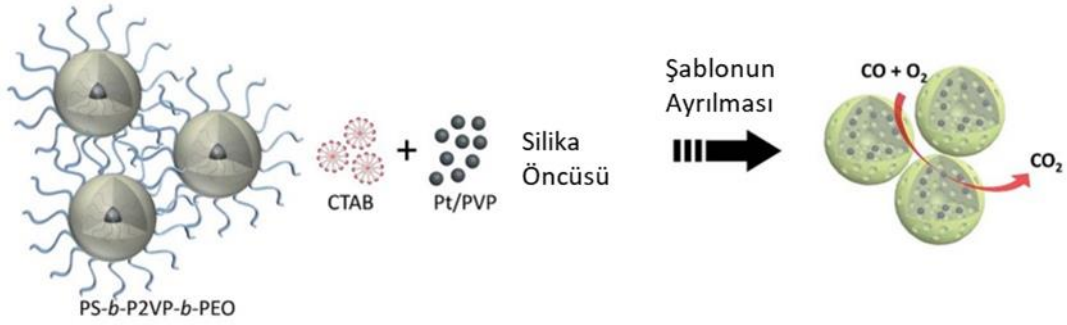
Sert şablonun içi boş silika sentezindeki en önemli avantajı olan şekil öngörüsü, Sugimoto, T. ve arkadaşlarının 1993 yılında yaptığı çalışmada açıkça görülmektedir. Çalışma için farklı şekillerde sert şablonlar kullanılmış ve karakterizasyon için TEM-FESEM ve XRD kullanılarak çalışma sonlandırılmıştır. Şablon olarak çeşitli; psödöküpler, elipsoidler, kapsüller ve yer fıstığı gibi farklı şekillere sahip şablonlar kullanılmıştır. Çekirdek-silika kabuk yapısı oluşturmak üzere silika ile kaplanan şablonlar son olarak HCl ile yıkanarak içi boş hale getirildi (Şekil 7) [13].



Şekil 7: (a) İçi boş silika kolloidlerinin şekil kontrollü sentezinin şematik gösterimi, (b-q) FESEM ve içi boş silika kolloidlerinin farklı şekillerdeki TEM görüntüleri: (b-e) psödöküpler, (f-i) elipsoidler, (j-m) kapsüller ve (n-q) yer fıstığı [14].

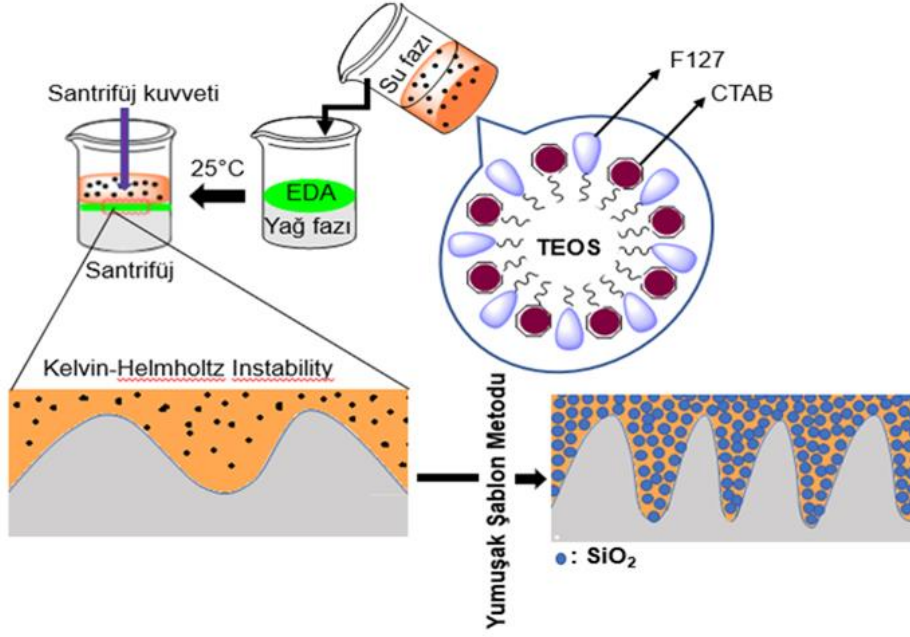
2.5.2. Yumuşak Şablon Kullanılarak Sentezlenen İçi Boş Silika Yapılar

Yumuşak şablon sistemi içi boş silika yapı sentezinde kullanılabilir. Sentez amacına yönelik seçilen yumuşak şablonlarda genellikle sıvı yapılar kullanılır. Örneğin Yunqi Li ve ark. (2015) yaptığı çalışmada; triblok kopolimer, poli (stiren-b-2-vinil piridin-b-etilen oksit) ve katyonik yüzey aktif madde olan CTAB (setiltrimetil-amonyum bromür) kullanılarak çift yumuşak şablon sistemiyle Pt ile şekillendirilmiş ince içi boş mezoporöz silika (HSM) sentezlenmiştir. Bu sayede mezoporöz silika tarafından desteklenen Pt nanoparçacıkları, yüksek sıcaklıkta CO oksidasyonunun uygulanmasını sağlayan çok iyi bir termal stabilite göstermiştir (Şekil 8). İçi boş silika yapı sentezlendikten sonra yumuşak şablon kalsinasyon ile 550°C de hava veya azot ortamında çıkartılmıştır [15].



Şekil 8: HMS/Pt'nin ikili yumuşak şablon sentezinin şematik gösterimi [15].

Yumuşak şablon kullanılarak sentezlenen içi boş silika yapıların kullanım alanı olarak ilaç salınım sektörü de sayılabilir. Mezo gözenekli silika malzemeler (MSN) ilk olarak 1992 yılında Mobil Company tarafından duyurulmuştur. Bu çalışma katalizör, biyomolekül ayrılması ve biyotıp alanlarında araştırmacılar arasında büyük ilgi görmüştür. Bu çalışmalarla birlikte Vallet-Regi ve ark. (2001) mobil composition of matter (MCM)-41 tipi MSN' leri ilaç salınımında kullanmışlar ve sektörde öncü olmuşlardır [16]. Örneğin Qin Gao, Wensheng Xie ve takım arkadaşlarının yaptığı bir ilaç salınım çalışmasında yumuşak şablon yöntemi ile mezoporöz silika nanoparçacık agregatlarının (hsMSNA) hiyerarşik elek benzeri yapı sentezi çalışılmıştır. Bu çalışma ilk kez oda sıcaklığında ve basit bir santrifüj işlemiyle MSN agregatlarının hsMNA'nın basamaklı elek yapısına yönelik kolay bir yaklaşım sunmuştur. Öncelikle etanol ve su karışımı hazırlanıp içerisine yumuşak şablon olarak CTAB ve F127 eklenmiş ve tekrar karıştırılmıştır. Bu aşamada hidrofobik etkileşim nedeniyle montaj yoluyla misel oluşturulmuştur. Daha sonra ana koloidal silis yapısı, TEOS ve hidroklorik asit (HCl) ilave edilmesiyle sentezlenmiştir. Santrifüjlemeden önce, koloidal silika, DCM / n-oktan (yağ fazı) ve DI su (su fazı), yani etilen diamin (EDA) katmanı arasında homojen bir yağ-su ara yüzünün oluşturulmasını kolaylaştırmak için belirlenen bir süre boyunca 25°C' de beletilmiştir. Bu işlemlerin sonunda hsMSNA elde edildi [17]. Yapılan çalışma Şekil 9' de şematik olarak özetlenmiştir.











Şekil 9: Santrifüj ve oda sıcaklığında hsMSNA sentez prosesinin şematik gösterimi.

2.6. İçi Boş Silika Yapı Morfolojileri ve Özellikleri

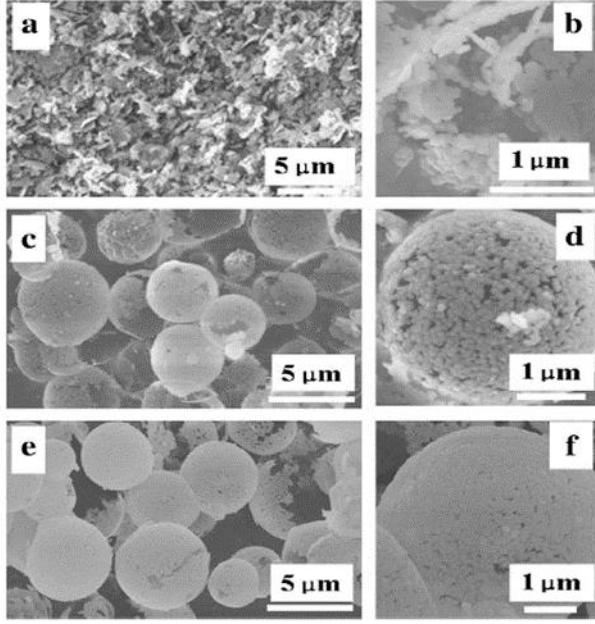
İçi boş silisin morfolojisini ayarlamak için deney koşullarının optimize edilmesi gerekir. Organik materyallerden kaynaklı oluşan yapısal eksikliği; inorganik malzeme kullanılarak sentezlenen içi boş silis yapılarıyla tamamlanır. Bu aşamada koşul ve malzeme miktarı değiştirilerek sentezlenen farklı morfolojilerdeki içi boş silis yapıları çeşitli sektörler için önemli bir hal alır. Tablo 1' de farklı morfolojiye sahip silis çeşitlerini ve özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 1: Morfoloji ve özelliklerine göre içi boş silika şekilleri.

	İçi boş silika morfolojisi	Özellikleri
* a	 Düzensiz gözenekli içi boş silika küreler	Çok iyi <u>absorpsiyon niteliği</u>
* b	 İyi sıralanmış düzgün silindirik kanallar şeklindeki içi boş silika küreler	Yüksek spesifik yüzey alanı
* c	 Tek gözenekli içi boş silika küreler	İçi boş silikanın içine veya dışına, geliştirilmiş <u>kapsülleme oranları</u> ve daha yüksek etkili yayılma
d	 Gözeneksiz içi boş silika küreler	Kütle transferinden kaçınma ve yüzey düzgünlüğünü ve dağılım homojenliğini geliştirme
e	 Çok kabuklu içi boş silika küreler	İçi boş silika kürelerin, çoklu spesifik alan ve optik özelliklerinin geliştirilmesi
f	 Çok gözenekli silika küreler	Kontrollü salınım uygunluğu
g	 Tek boyutlu içi boş silika <u>nanovapısı</u>	Yüksek en boy oranı, geniş yüzey alanı ve hem iç hem de dış yüzeylere erişilebilirlik
h	 İçi boş silika küp	Aynı hacimde içi boş küreden daha fazla yüzey alanı

Tüm morfolojik yapılar istenilen özellikler doğrultusunda sentezlenip özellik kazandırılabilir. İstenilen işlemde öncelik yüksek absorpsiyon, durumu ise (Tablo 1. a) gözeneklerin düzeninden ziyade içi boş yapıyı oluşturan küçük yapıların şekli önemlidir. İçi boş silika yapı içerisine hapsedilen maddenin salınımı, kabuğu oluşturan şekillerini optimum absorpsiyon sağlaması için tercih edilir. Anfeng Zhang ve ark. (2009) yaptığı çalışmada; triblok kopolimeri olarak $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (P123) kullanıp sol-gel yöntemi ile tipik bir içi boş silika yapı sentezlediler. Sentezlenen yapının en önemli özelliği, mezoporöz hegzagonal yapı elde edilip, bu sayede istenilen absorpsiyon özelliğinde olmasıydı. Bu mezoporöz yapı için sentezlenen silikanın dış yüzeyine hidrotermal iyileştirme işlemi uygulanmış ve bloke mezo gözeneklerin açılması sağlanmıştır. Oluşan mezoporlar radyal yön boyunca altıgen olarak dizildiği görüntülenmiş ve bunun iyi bir kapsülleme, dağıtım, kontrollü salınım gibi yüksek absorpsiyon özelliği gerektiren işlemler için uygun olduğu belirtilmiştir [18]. Çalışmalarını TEM ve SEM görüntüleriyle destekleyip tamamlamışlardır.

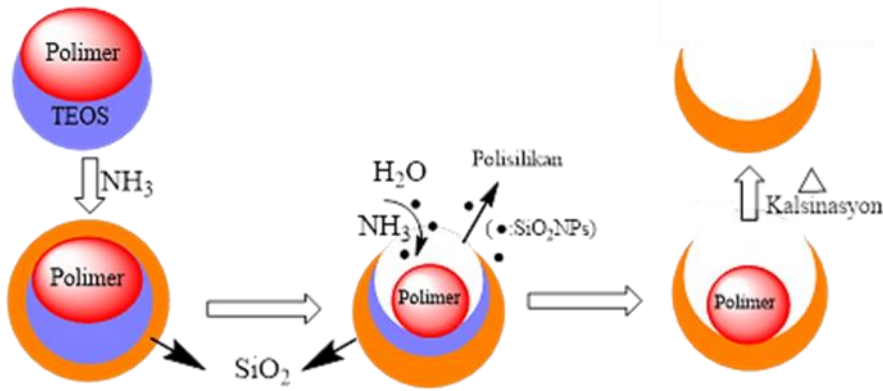
Farklı morfolojilere bir diğer katkı da Lui ve ark. 2011 yılında yaptıkları “Kafes benzeri nanogözenekli içi boş silika mikrokürelerin kontrollü oluşumu” başlıklı çalışmadır ve burada ön plana çıkan özellik ‘yüksek spesifik yüzey alanı’ olmuştur (Tablo 1.b). Yapılan çalışmada, lateks-süfaktan ikili şablonlar yolu ile mezo-gözenekli silika nanopartikülleri ve makro gözenekli parçacıklar arası boşluklardan oluşan kafes benzeri içi boş silika mikroküreler elde etmişlerdi. Öncelikle polistiren (PS) şablonu sentezlendi [19]. Daha sonra Stöber metodu ile silika sentezlendi ve elde edilen PS mikroküreleri ve yüzey aktif madde olarak kullanılan CTAB çift şablon olarak kullanılmaya başlandı. Sentez sırasında reaksiyon ortamındaki CTAB’nin kritik misel konsantrasyonunu (CMC) elektriksel iletkenlik yöntemiyle ve zeta potansiyellerini bir BIC ZetaPALS cihazında ölçtüler. Çalışmada CTAB miktarındaki artış ile por genişliğinin ters orantılı olarak etkilendiğini gördüler. Süfaktan katyonları tercihen, tetraetil ortosilikatın hidrolizi ve yoğunlaştırılmasıyla üretilen negatif yüklü silika türleri ile bir araya getirilerek kompozit silika-süfaktan nanopartiküllerini oluşturdular. Silika-yüzey aktif madde kompozit nanopartiküller ve negatif yüklü polistiren (PS) küreler arasındaki elektrostatik itme, yüzey aktif madde içermeyen silika ve PS arasındaki elektrostatik itme, PS şablonunun yüzeyinde kompozit nanopartiküllerin birikmesini tercih eder. Bu arada, biriken nanoparçacıklar komşularından itilmeyi de azaltarak silika kabukları oluşturmak için köprülemelerini desteklediği görülmüştür. Süfaktan miktarı, lateks yüzeyler üzerindeki silika nanopartiküllerinin paketlenmesini etkiler [20]. İçi boş silika mikrokürelerin makro delikleri, yüzey alanının büyüklüğü ve gözenek hacmi, süfaktan miktarı değiştirilerek ayarlanabilir olduğunu SEM ve TEM görüntüleriyle ortaya koymuşlardır (Şekil 10).



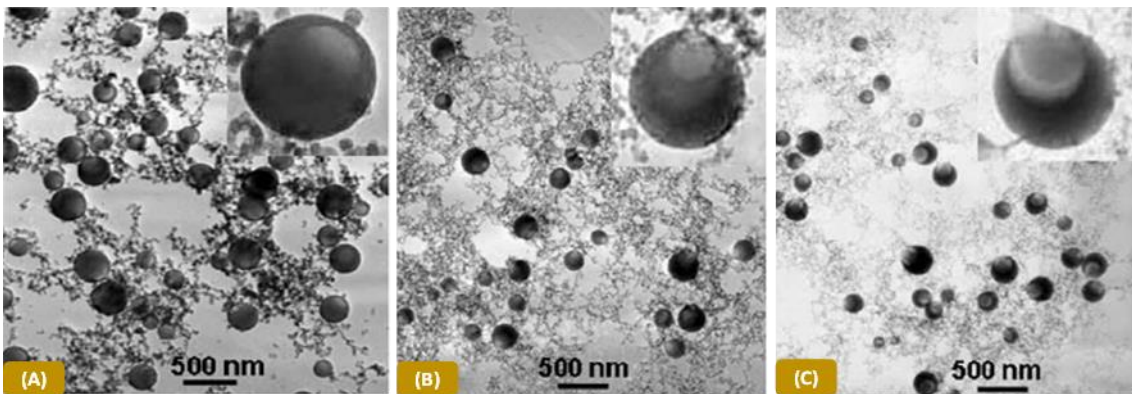
Şekil 10: Farklı CTAB miktarına göre SEM görüntüleri; (a-b) 0.1g. (c-d) 0.2g. (e-f) 0.3g [20].

Farklı morfolojilerden bir başka örnek yapıyı, kapsülleme ve yüksek etkili yayılma etkisini hedef alan Xiaoyi Fu, Xinhua He ve Xing Hu (2011) yaptığı “Çökeltme fazı ayırma yöntemi ile tek delikli içi boş silika mikrokürelerin hazırlanması” başlıklı çalışma verilebilir. Çalışma içi boş silika yapının (Tablo1.c) sentezlenmesiyle başlamaktadır. İçi boş silika yapı sentezinde şablon olarak poli (stiren-ko-metil metakrilat) (P(St-co-MMA)) kullanılmıştır. Çalışmanın sentez kısmında (Şekil 11); THF-EtOH çözeltisine P(St-co-MMA) eklenip, ardından su ile TEOS ilave edilip karıştırılmıştır. TEOS’un hidrolizini katalize etmek için amonyak (NH₃) koyulmuş ve silika mikroküre yapısı elde edilmiştir. Son aşamada kalsinasyon yöntemi kullanılarak silika yapısı içinden P(St-co-MMA) şablonu çıkartılmıştır ve böylece içi boş silika mikroküre sentezi gerçekleşmiştir. Çalışmada kullanılan; THF-EtOH oranı, P(St-co-MMA)-TEOS kütle oranı, organik çözücü-su hacim oranı ve NH₃ miktarındaki değişimler içi boş silika mikrokürelerinin morfolojisi, büyüklüğü ve oluşan delik boyutu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan denemelerle; P(St-co-MMA) – TEOS oran değişikliği ile yapı morfolojisi; THF – EtOH hacim oran değişikliği ile mikroküre büyüklüğü ve THF – EtOH + organik çözücü – su hacim

oranının doğrusal değişimiyle delik boyutunun farklılaştığı saptanmıştır. Çalışmalardaki belirlenen farklılıklar TEM ile görüntülenmiştir [21]. Görüntülemelemedeki bir farklılık da; TEOS ve P (St-co-MMA) mikrofazlar, amonyak ilave edildikten sonra tek delikli bir yapıya dönüşen hemisferik bir yapı oluşturmak üzere birbirlerinden ayrılmış olduğu belirtilmiştir. Amonyak eklendikten sonraki belirli zaman aralılarında TEM görüntüleri çekilip 6 saatin sonunda net olarak tek açıklıklı içi boş silika nanoküre yapısını görüntülenmiştir. (Şekil 12).



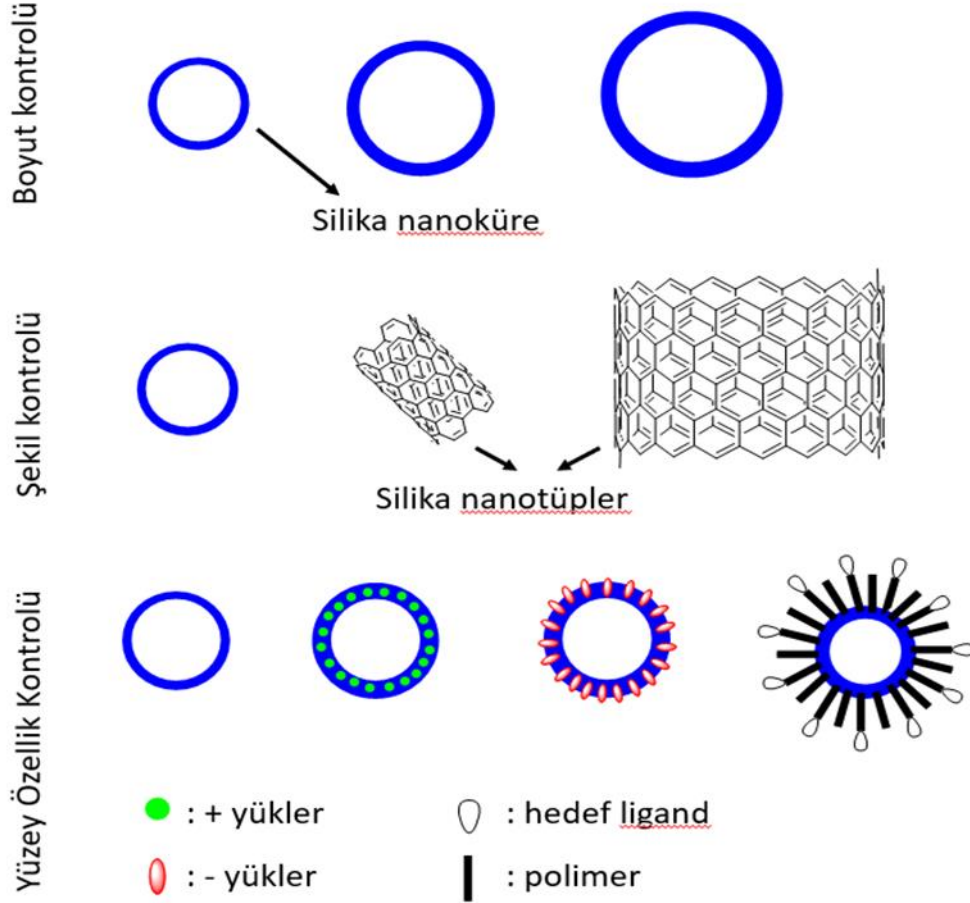
Şekil 11: Tek delikli içi boş silika mikroküre sentezinin şematik gösterimi.



Şekil 12: Reaksiyon ürününün NH₃ eklendikten sonra farklı zamanlardaki TEM görüntüleri. (A) NH₃ eklendikten 10 dk sonra, (B) 30 dk, (C) 6sa [21].

Li Tang ve Jianjun Cheng 2013 yılında 'Nanotıp için Gözeneksiz Silika Nanopartikülleri Uygulama' başlığı ile bir makale yayınladılar. Makalede; gözeneksiz silika yapı sentezi, silika yapı özellik değişikliklerini etkileyen faktörler ve sentezle oluşan gözeneksiz içi boş silika yapının (Tablo 1.d) kullanım alanları ile öneminden bahsedilmektedir. Özellikle içi boş gözeneksiz silika yapı hastalık tanısı ve tedavisi için görüntüleme netliği sebebiyle biyomedikal uygulamalarında büyük önem taşır. Öncelikle yapılan çalışmada gözeneksiz silika yapılar kütle transferini önlemek ve dispersiyon bütünlüğünü arttırmak konusunda oldukça önem taşır. Yapılan çalışmanın ilk aşamasında silika yapının sentezi ve bu sıradaki farklılıkların nedenleri araştırılmış ve içi boş silika yapının; boyut, şekil ve yüzey özelliklerinin değişkenleri ile denemeler yapılmıştır. Boyut kontrolü için; alkol, su ve amonyum oranlarındaki değişikliğin doğrudan yapının boyutunu etkilediği netleştirilmiştir [22]. Şekil kontrolünde önemli olanın sentez için kullanılan şablon veya polimerin adsorpsiyon yolu olduğu belirtilmiştir. İçi boş silika yapıların kullanım amacı doğrultusunda farklı şekillerde sentezlenmesi, verim ve amaca uygunluk olarak oldukça önemlidir. Silika nano yapıların şekillerinin kontrol; nano tıbbın biyolojik sistemlerdeki şekil etkisini anlamak, iyileştirilmiş tanı ve tedavi için şeklinin optimizasyonunda yapılan çalışmalarda temel rol üstlenmiştir. Yüzey özelliği kontrolü ise; etkili hastalık hedefleme ve tedavi yolunu geliştirmek için nanotıpta kullanılan malzemelerin modellenmesi için çok önemli olduğu anlatılmıştır. Nano tıp alanında silika yapıların tercih edilmesi kolay modifiye olmalarından kaynaklıdır. Fiziksel adsorpsiyon veya silan kimyası kullanılarak kovalent konjugasyon yoluyla kolay yüzey modifikasyonu avantajına sahiptir. Böylece belirlenmiş hastalık veya durumlar için hedef odaklı yüzey yapı değişikliğiyle kolayca çözüm sağlanabilmiştir [23]. Şekil, büyüklük ve yüzey özelliklerindeki farklılıklar Şekil 13'de şematik olarak özetlenmiştir.

Bu çalışmanın olumsuz yönü ise çalışmada sentez sırasında şablon yüzeyindeki silika köprüsünü oluşturmak için kullanılan katkı maddelerinin sentez sonucundan uzaklaştırmalarının imkânsız olduğu söylenebilir.



Şekil 13: Şekil, boyut ve yüzey özelliklerinin silika yapılarıdaki değişikliğinin şematik gösterimi.

Tablo 1.d. yapısı için bir başka örnek Nandiyanto ve arkadaşlarının 2012' de yaptığı çalışmadır. Bu çalışmanın Li Tang ve Jianjun Cheng'nin çalışmasından en önemli farkı ve özelliği katkı maddesi kullanılmadan aynı özellikte yapının sentezlenebilir olduğunu göstermeleridir. Çalışma da; içi boş silika yapı polimer, tuz, yüzey aktif madde vb. katkı maddesi kullanmadan, mezoporlar içermeyen organik faz şablonu kullanılarak büyüklük ve kalınlık kontrolü yapılabilen şekilde sentezlemiştir. Katkı maddesi içermeyen sentezin gerçekleştirilmesi özellikle ilaç salınım gibi durumlar için çok daha sağlıklı olmuştur.

2.7. TNT

2,4,6 trinitrotoluen yaygın ismiyle TNT kuvvetli patlayıcı özellik gösteren bir kimyasaldır. Tahribat etkisi yüksek TNT savaşlarda oldukça yaygın olarak kullanılmıştır. İnsan dahil birçok canlı organizma üzerinde fazlaca toksik etkisi vardır. Aynı zamanda kimyasal yapısı gereği üzerindeki simetrik olarak yerleşmiş nitro grupları yapının bozulmadan uzun süre bulunduğu ortamda kalmasını sağlamaktadır.

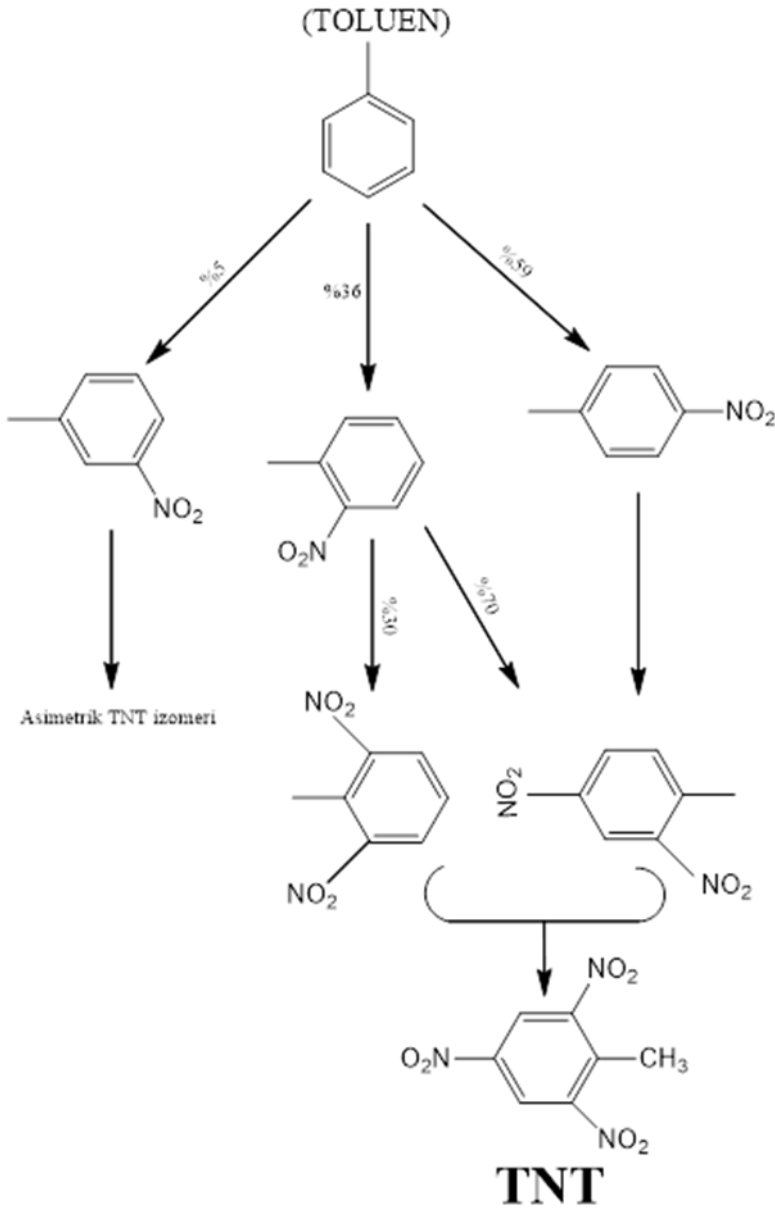
1830'lu yıllarda nitroaromatik yapıların sentezlenmesiyle özellikleri de keşfedilmeye başlanmıştır. Nitroaromatik bileşiklerin özelliklerinin keşfi sırasında patlayıcı etkisi görülmüştür. Daha sonraki çalışmaların sonuçlarında tahribat etkisi yüksek patlayıcı olduğu fark edilen TNT, kimya alanından pek çok endüstriyel alanda kullanıma geçmiştir. 1.Dünya Savaşında patlayıcı olarak oldukça yaygın kullanılmıştır.

1863 yılında Alman kimyager Joseph Wilbrand tarafından ilk kez sentezlenen TNT yapısı dolayısıyla boyar madde olarak kullanılmaktaydı. Daha sonra 1902 yılında patlayıcı ve tahribat etkisinin fazlalığının keşfedilmesiyle Alman ordusunun dikkatini çekti ve orduda fişeklerin, bombaların ve patlayıcıların ana malzemesi olarak kullanılmaya başlandı (Yinon, 1990).

2.7.1. TNT Yapısı ve Özellikleri

TNT sentezi çok basamaklı bir tepkime ile oluşur. Dinitrotoluen (DNT) izomerlerinin nitrasyonundan sonra yüksek saflıkta TNT elde edilebilir. Yüksek dönüşüm oranına sahip bir TNT için, yüksek derişime sahip nitrik asit (HNO_3) ve yüksek SO_3 konsantrasyonuna sahip sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi gereklidir (SO_3 oranının en az %60 olması gereklidir). TNT sentezi ve nitrasyon için birçok kişi farklı reaksiyon dizilimleri ile patent almıştır. Miller, Lagoviyer ve Kyler gibi isimler TNT sentezi ile ilgili farklı metodlar kullanmışlardır.

Temel olarak toluenden TNT sentez reaksiyonu şematik olarak Şekil 14'te basamakları ile gösterilmektedir.



Şekil 14: Toluenden TNT izomerlerine nitrasyon dizisi [24].

2.8. Nitroaromatik Patlayıcı Sensör Sistemleri

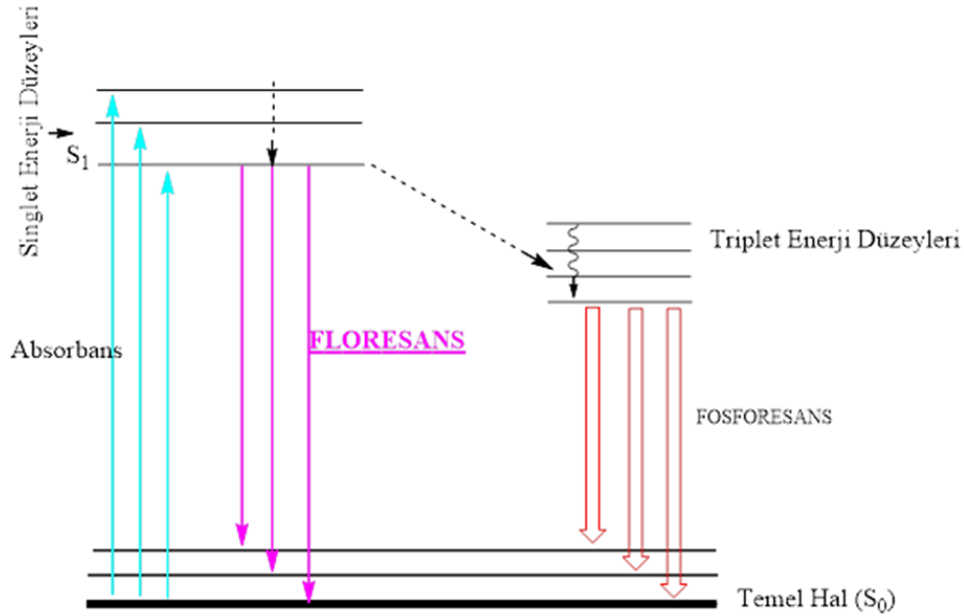
Nitroaromatik yapıların tespiti için birçok yöntem ve cihaz bulunmaktadır. Tespit çalışmalarında kullanılan başlıca sistemler aşağıda verilmektedir.

- İyon hareketlilik spektroskopisi (IMS),

- Kütle spektrometrisi(MS),
- Gaz kromatografisi (GC)
- Sıvı kromatografisi (LC)
- Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi
- Elektrokimyasal ve kalorimetrik algılama yöntemi
- **Floresans spektroskopisi**

2.8.1. Floresans Spektroskopisi

Atom veya moleküller farklı kaynaklarla uyarılabilir. Bu uyarma kaynaklarından biri de elektromanyetik ışın demetidir. Elektromanyetik ışın demeti ile atom veya moleküller uyarılıp temel halden kararsız oldukları bir üst enerji seviyesine geçerler. Uyarılmış haldeki kararsız atom veya molekül hemen kararlı yapısına temel hale dönmek ister. Temel hale dönerken atomlar üzerlerindeki fazla enerjinin bir kısmını veya tamamını ışık emisyonu olarak ortama verirler. Bu olayların tamamına floresans-fosforesans denilir. Şekil.15'de floresans ve fosforesans diyagramı verilmiştir [25].



Şekil 15: Joblanski'nin uyarılmış atomların Floresans ve fosferans geçiş diyagramı.

2.9. Floresans Bazlı Sensörler

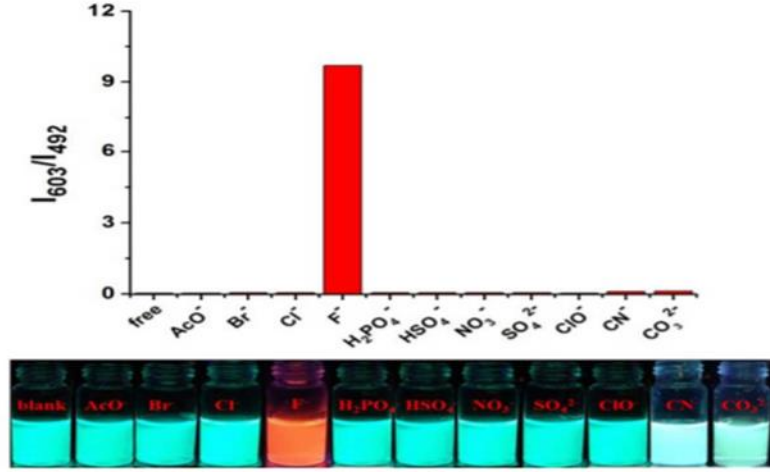
Floresans bazlı sensör metodları, analitin sensöre bağlanması ile başlangıç emisyon şiddetinin değişimine (sönümlenmesine ya da arttırılmasına) dayanır. Floresans sensörü olarak; konjuge organik/inorganik polimerler, moleküler baskılanmış polimerler, poröz metal organik çerçeveler, kovalent organik polimerler, lüminesant jeller, dendrimerler ve kuantum dotlar vb. materyaller son yıllarda kullanılmıştır [26].

Floresans bazlı sensörler kullanılımasının diğer metodlara göre üstünlükleri vardır. Bu üstünlüklere örnek olarak;

- Yüksek hassasiyet,
- Hızlı sonuç verme,
- Taşınabilirlik,

verilebilir.

Bo Qiu ve Yi Zeng arkadaşlarıyla 2013 yılında yaptıkları çalışmada; floresans sensörü ile tespiti kolaylaşan F^- iyonunu ve malzemedeki florür iyon yoğunluğuna göre görsel olarak F^- iyonunun görünür bölgedeki floresans tepkisini ortaya koymuşlardır. Sensör, florür iyonlarının aracılık ettiği desililasyon yoluyla florür iyonlarını ve dolayısıyla piren türevinin spektral değişimini tespit eder. Farklı ppb değerlerine sahip örneklerde florür iyonlarının eklenmesiyle görsel bölgede 420'den 523 nm'ye önemli absorpsiyon değişikliği tespit edilip, 492'den 603 nm'ye floresans kayması olduğu bulunup, oluşan floresans kayması çıplak gözle gözlemlenmiştir (Şekil 16). Günümüzde sudaki F^- 'yi 2,7 ppb kadar düşük bir limitle hızlı ve seçici bir şekilde algılayabilen sensörler, ticari olarak satılan diş macunlarındaki F^- seviyelerini belirlemek için başarıyla kullanılmaktadır [27].



Şekil 16: Çeşitli anyonlar (AcO^- , Br^- , Cl^- , F^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , 10 dakika sonra $200 \mu\text{M}$ 'lik SO_4^{2-} , ClO^- , CN^- ve CO_3^{2-}). $\lambda_{\text{exc}} = 443 \text{ nm}$ (üstte). Elde tutulan bir UV lambası ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) altında çeşitli sodyum tuzları ile $\text{PyO}^- \text{CHO}^{-1}$ 'in floresan renk değişikliklerinin doğrudan gözlemlenmesi. Soldan sağa: boş, AcO^- , Br^- , Cl^- , F^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO^- , CN^- , ve CO_3^{2-} (altta) [27].

2.9.1. π -Elektronu Bakımından Zengin Küçük Molekül Sensörleri

Bu tip sensörlerin diğer sensörlere göre tercih edilme sebepleri olarak;

- Sentezinin basit olması,
- Kolay saflaştırılabilir olması,
- Tekrarlanabilirliğinin iyi olması,
- Seçiciliği ve hassasiyeti artırmak için kolay modifiye edilebilir olması sıralanabilir.

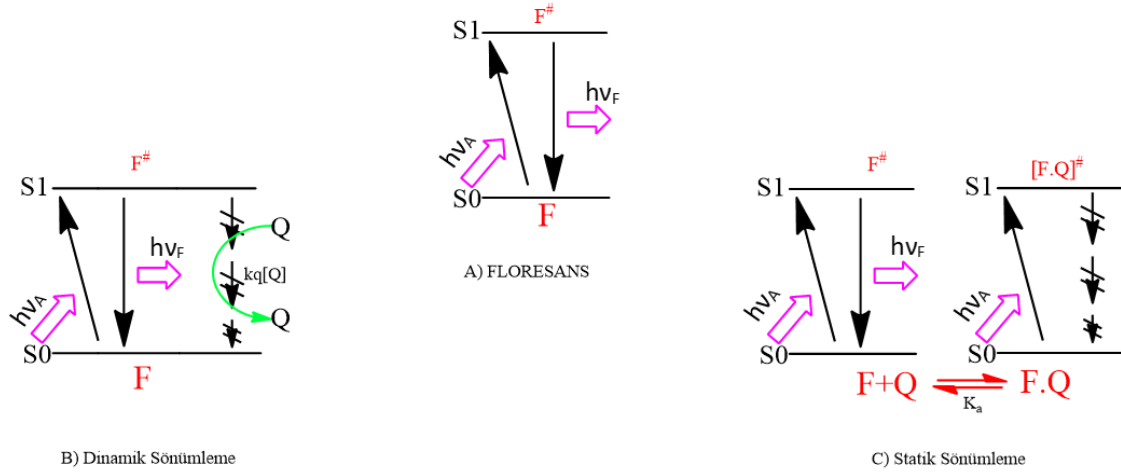
2.10. Floresans Sönümlenme

Floresans etkisi oldukça yüksek olan grupları içeren yapılara Florofor (F) denir. Florofor (F) üzerine gönderilen fotonları F absorplar ve sonra S_0 temel halinden absorplanan fotonlar nedeni ile S_1 uyarılmış F^* haline geçer. F^* temel singlet elektronik hale (S_0) foton emisyonu ile döndüğünde floresans gerçekleşir. Fakat, F^* , S_0 ' a ışımsız relaksasyon ve fosforesans gibi birbiriyle yarışan çeşitli yollarla dönebilir. Floresans şiddetinin ve/veya ömrünün sönümleyici (Q) (quencher) ikinci bir molekül ile F (veya F^*) ile etkileşimi sonucu düştüğü, floresans sönümlenme floresans ile yarışan bir başka önemli süreçtir. Bu etkileşimler uyarılmış hal etkileşimini, moleküler yeniden düzenlemeyi (rearrangement), enerji transferini, yük transferini, temel hal kompleks oluşumunu ve dinamik çarpışmayı içerir. Hem statik hem dinamik sönümlenme, foton ile uyarılmış florofordan temel haldeki nitroaromatik yapıya elektron transferi mekanizması üzerinden gerçekleşir.

Sönümlenme olayı temel olarak ikiye ayrılır. Bunlardan ilki Statik Sönümlenme diğeri ise Dinamik (FRET)Sönümlenmedir.

- Statik sönümlenme, floresans madde ve sönümlendirici madde etkileşimi sonucu oluşan non-floresant kompleks ile gerçekleşir.
- Dinamik sönümlenmede ise sönümlendirici maddeler ile uyarılmış florofor bileşiğin çarpışması esastır.

Floresans ve sönümlenme mekanizmaları şematik olarak Şekil 17'de gösterilmiştir.



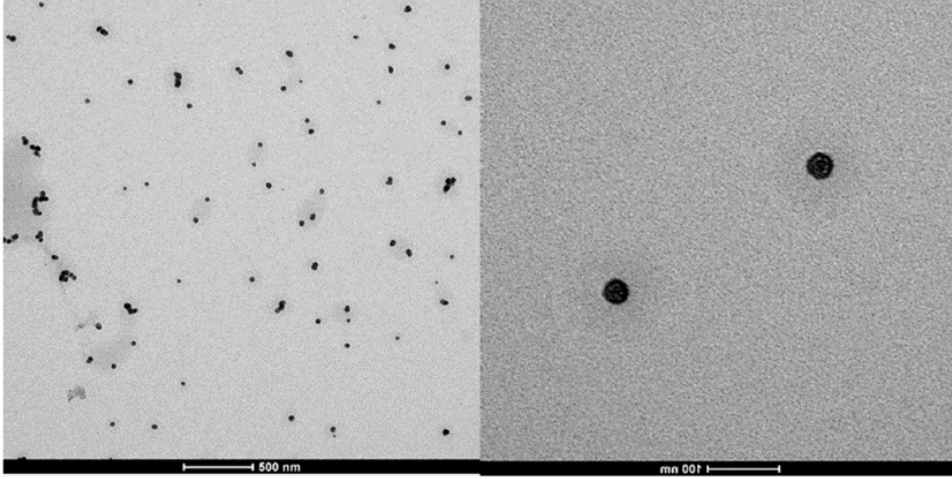
Şekil 17: Floresans sönümlenme mekanizması ve floresansın üretilmesi A) Jablonski diyagramı B) Dinamik sönümlenme mekanizması C) Statik sönümlenme mekanizması.

Çarpışmanın hızı, konsantrasyona bağlıdır. Doğal olarak konsantrasyon değişimi floresans ömrünü etkiler.

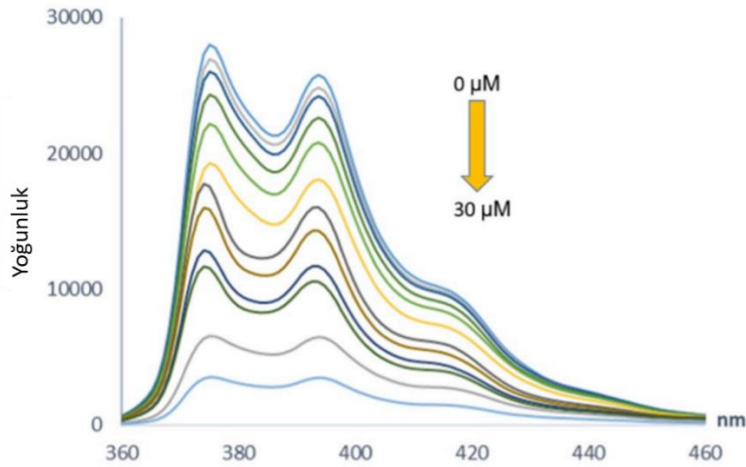
2.10.1. Floresans Sönümlenme Mekanizması

Floresans emisyonu, temel haldeki uyarılmış bir elektronun enerjisini singlet uyarılmış durumdan temel hale geçerken ışımalı geçiş şeklinde yansıttırmasıdır. Floresans sönümlenme ise; floresans şiddetinin azalmasıdır, moleküller arası etkileşimler floresans aktif molekülün hem floresans şiddetinin azalmasına hem λ kaymasına neden olabilir. Bu durum floresans sönümlenme olarak tanımlanır.

Floresans sönümlenme birçok kişi tarafından farklı şekillerde çalışmalara konu olmuştur. 2019 yılındaki Özgün ve ark yaptığı çalışmadır [28]. Halka açma metatez polimerleri (ROMP) sudaki eser miktarda TNT tespiti için geliştirilmiştir. Piren sübstitüe edilmiş amfifilik ROMP polimerleri sentezlendi ve modifiye polimerinin (P2) TEM görüntüleri çekilmiş ve küre benzeri misel yapılar görülmüştür. P2 sensörü TNT ve diğer nitro-aromatik yapılar karşı su ortamındaki floresans sönümlenme etkisi incelenmiş (Şekil 18) ve P2'nin monomer emisyonu TNT konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 19).



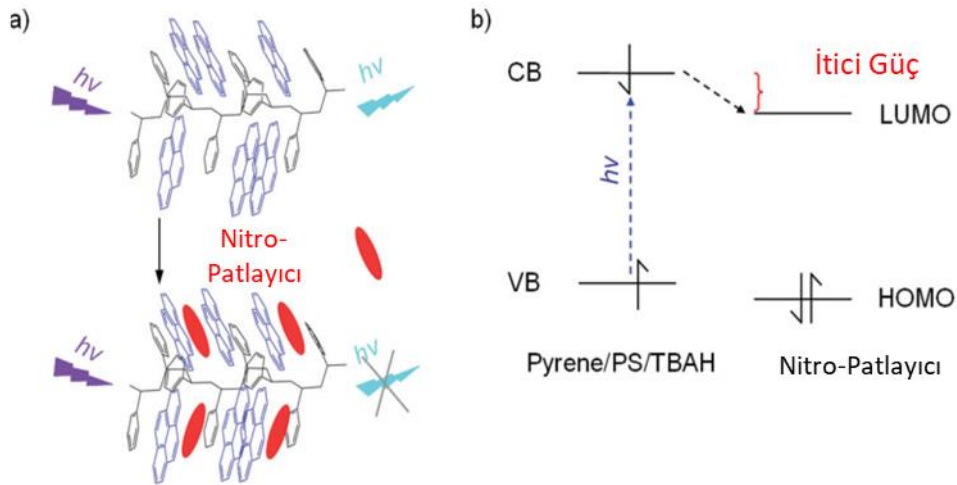
Şekil 18: Yüksek konsantrasyondaki P2'nin TEM görüntüsü [28].



Şekil 19: Piren modifiyeli P2'ye farklı miktarlarda TNT eklenmesiyle değişen emisyon spektrumu [28].

Bir başka floresans sönmüleme mekanizması ile ilgili araştırma yapan grup olarak Ying Wang ve arkadaşlarını verebiliriz. Yaptıkları çalışmanın temeli; iz bırakmış nitro patlayıcı buharların ve gömülü patlayıcıların UV uyarımı altında çıplak gözle tespiti için elektro-eğirme (elektrospining) yoluyla “moleküler teller” gibi bir işleve sahip yeni bir elektrodun floresan nanofiber membran geliştirilmesine dayanır [29]. Elektron eksikliği olan nitro patlayıcılar ile algılayıcı film arasındaki yüksek

bağlanma afinitesi, floresan emisyonunda hızlı ve dramatik sönme ile sonuçlanır. Geniş bir nitro patlayıcı yelpazesindeki, özellikle TNT, Tetryl, RDX, PETN ve HMX gibi, 1ng patlatlayıcı kalıntısından salınan dengesiz buharları (sırasıyla 10 ppb, 74 ppt, 5 ppt, 7 ppt ve 0.1 ppt'den az) "görsel olarak" tespit ettiler. Bu tür olağanüstü algılama performansı, PS'nin piren ve fenil pandantifleri arasındaki önerilen "sandviç benzeri" konformasyona benzetilebilir; bu, "moleküler tele" benzer verimli uzun menzilli enerji göçüne izin verebilir, böylece güçlendirilmiş floresan söndürme elde edebilir Şekil 20 a). Sandviç konformasyonundaki yapıları ve potansiyel bağları, b) elektron transfer mekanizmasını gösterilmektedir. Çıplak gözle toprakta gömülü patlayıcıların tespiti için uygulanabilir ve dolayısıyla kara mayını haritalama için önemli bir çalışma olduğunu göstermektedir. Yapılan bu çalışmayı bir diğer önemli kılan unsur, analitik çalışma kullanılmadan gömülü patlayıcı tespitinin yapılabildiği ilk çalışmadır.

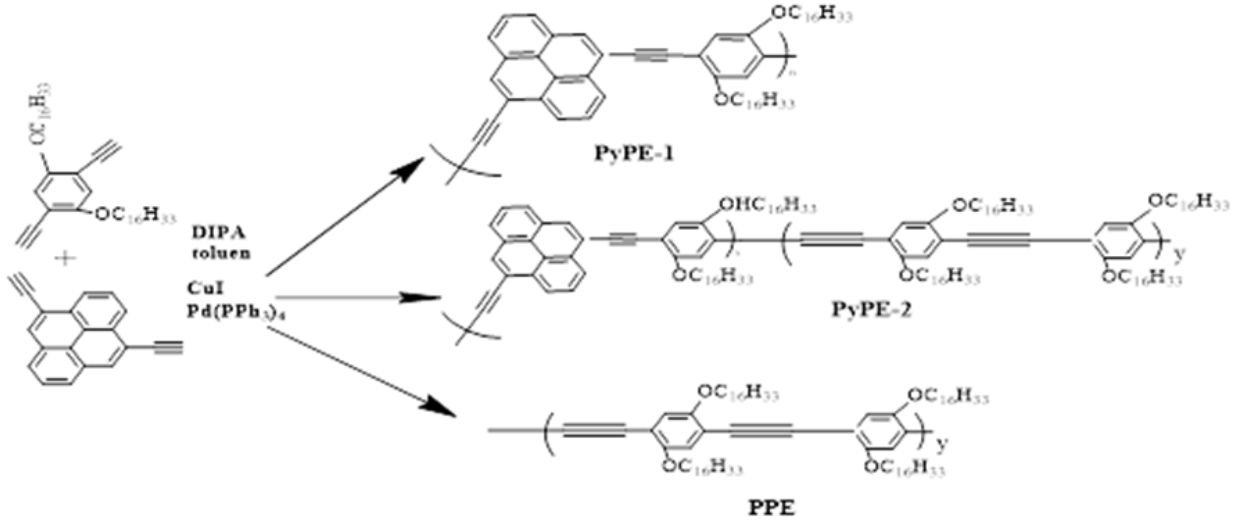


Şekil 20: (a) Üstte, piren/PS sandviç konformasyonundaki nanofiber yapılar ve altta nitro patlayıcıların potansiyel bağları. (b) nitro-patlayıcılar ve piren/PS/TBAH filmler için foto-indüklenmiş elektron transfer mekanizması [29].

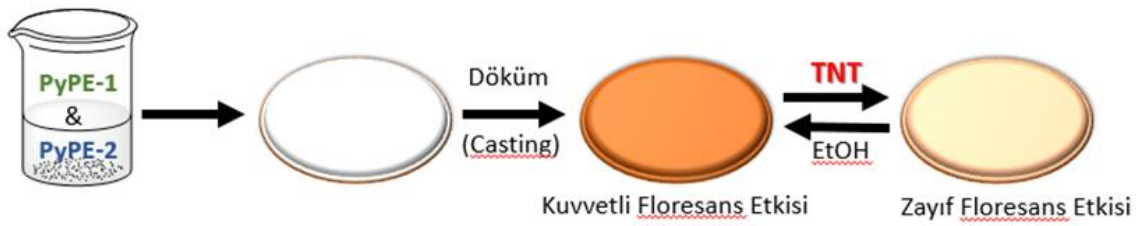
2.11. Silika Bazlı Piren Sensörleri

Dinitrotoluen (DNT), trinitrotoluen (TNT), trinitrofenol (TNP) ve nitrobenzen (NB) gibi nitroaromatik bileşiklerin (NAC'ler) algılanması önemli bir güvenlik ve çevre sorunudur. Nitroaromatiklerin kullanıldıkları alanlar oldukça geniştir (örn. patlayıcılar, boya ve kauçuk üretimi, pestisitler vb.). Zehirli ve tehlikeli olduğu için yasalarca kullanımı yasaklı malzemelerdir. 2,4,6-trinitrotoluen'in (TNT) hem havada hem de solüsyonda hassas ve seçici tespiti güvenlik nedenleriyle çok dikkat çekmiştir. Şimdiye kadar kromatografi, yüzeyi geliştirilmiş Raman spektroskopisi, amperometri, enerji dağıtıcı X-ışını analizi, döngüsel voltametri vb. yöntemler kullanılmıştır. Ancak, tüm bu yöntemler uzun ön işlemler, hassasiyet ve cihaz-malzeme maliyeti açısından oldukça sıkıntı yaratmaktadır. Günlük yaşamda rastgele seçilen yolcular ve bagajlar, 'puffer' veya 'swab' yöntemleri kullanılarak havaalanı güvenliğinde NAC'lerin varlığı açısından taranır. Tespit genellikle, hassas olmasına rağmen zaman alan, yanlış pozitiflere duyarlı olan ve eğitimli personel tarafından çalıştırılan pahalı ve hareketsiz ekipman gerektiren iyon hareketlilik spektroskopisini içerir. Yeni teknoloji ile geliştirilmiş farklı sensörler hem maliyet hem duyarlılık ve hız açısından oldukça avantajlı konumdadır.

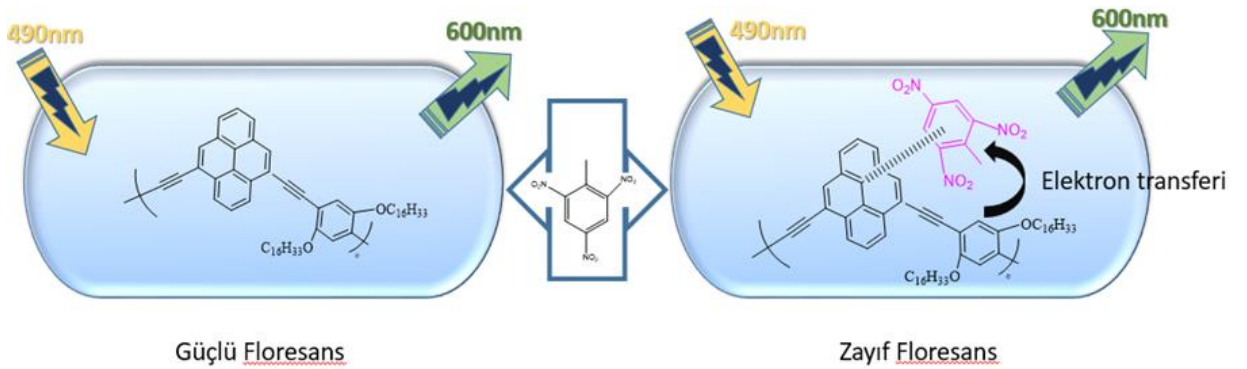
Piren, iyi bilinen bir polisiklik aromatik bileşiktir ve yüksek floresansa sahiptir. Ayrıca, elektron etkileşimi yoluyla tercihen NAC'leri bağlar. Bu özelliği sayesinde NAC tespiti için sensör yapısında tercih edilir. Gang He ve takım arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışma ile piren esas alınarak polimer malzemeler üzerinde hızlı bir film sensörü sayesinde NAC tespitine kaynak sağladılar. Yapılan çalışmada, yaygın olarak kullanılan tipik bir konjuge polimer olan PPE'nin tespiti için seçicilik ve hassasiyet sağlayan piren eklenir. Sulu fazdaki NAC'ler böylece farklı kompozisyonlarda poli(piren-ko-fenilenetilen) tasarlanmış ve sentezlenmiştir (PyPE-1 ve PyPE2). İki kopolimer temelinde, film 1 ve film 2, PyPE-1 ve PyPE-2'nin ayrı ayrı cam plaka yüzeylerine (Şekil 21-22) basit bir şekilde dökülmesiyle hazırlandı ve sulu fazda NAC'lere algılama performansları araştırıldı [30].



Şekil 21: Konjuge polimer PYPE-1 ve PyPE-2 Sentezlenmesi.



Şekil 22: Filmlerin üretilmesi ve sensör etkileri.

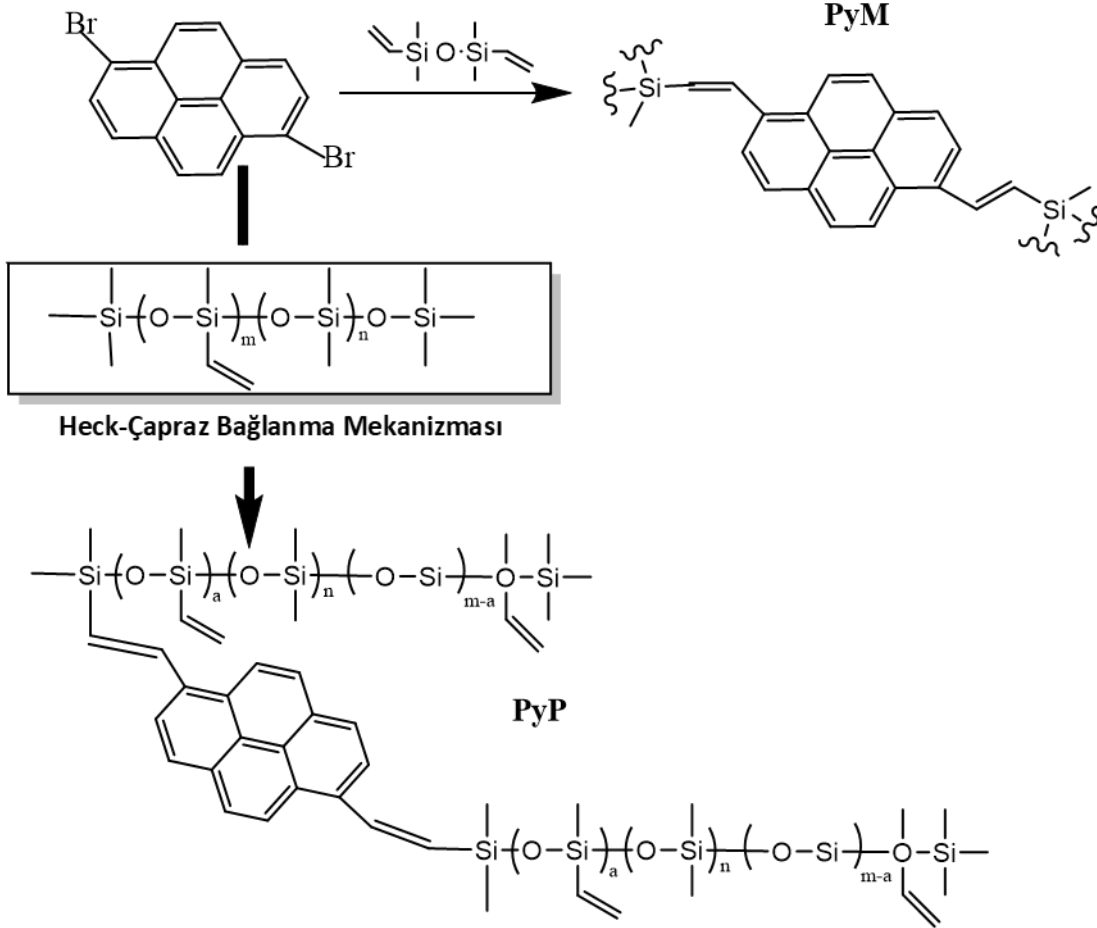


Şekil 23: Film 1'in floresansının TNT ile söndürülmesi için elektron transfer mekanizmasının şematik gösterimi.

Floresans çalışmaları, film 1 ve film 2'nin sulu ortamdaki TNT varlığına çok duyarlı olduğunu ortaya koydu (Şekil 23). DNT, NB ve PA dahil olmak üzere yaygın olarak bulunan yapılar, filmlerin floresan emisyonuna çok az müdahale gösterir. TNT'nin kopolimerlerin emisyonu üzerindeki büyük söndürme etkisi, kopolimerlerin spesifik $\pi - \pi$ etkileşimi yoluyla söndürücüye seçici olarak bağlanmasına ve kopolimerlerin LUMO'sunun söndürücününkiyle eşleşmesine bağlanmıştır. Yapılan araştırmanın sonucunda film 1, deniz suyunda veya yeraltı suyunda TNT algılaması için kullanılabilir, bu da filmin gerçek yaşam uygulamaları bulabileceğini göstermiştir [30].

Yapılan sensör çalışmalarında en temel amaç ucuz, taşınabilir ve hassasiyetin yüksek olması amaçlanır. Amaca yönelik çalışmalarda farklı sensör çeşitleri üretilebilir. Nitroaromatik yapılara sahip malzemelerin zarar verme kapasitesinin yüksek oluşu, kolay elde edilebilir ve ulaşılabilir olmalarından kaynaklı bu malzemelerin tespiti için farklı sensör sistemleri geliştirilmek için çalışmalar yapılmaktadır. TNT den daha etkili ve yeraltı sularına veya gaz fazında oluşturduğu tahribatla TNP (2,4,6 Trinitrofenol) oldukça zararlı nitroaromatik yapılardan biridir. TNP, boya endüstrisinde, eczacılıkta, havai fişek ve kibritlerde, roket yakıtında, kimyasal reaktiflerde ve diğer alanlarda yaygın olarak uygulanan oldukça toksik ve tehlikeli bir nitroaromatik bileşiktir. Yapısında oluşan bozulmalar sebebi ile üretimi için kullanılan atıksulara deşarj edildikten sonra ayrışması ve uzaklaştırılması oldukça zordur. TNP nin tahrip ve canlılar için toksit etkisinin oldukça fazla olması sebebi ile tespiti oldukça önem taşımaktadır. TNP'nin tespitinde klasik olarak GC [31], HPLC [32], elektrokimyasal yöntemler [33] ve elektroforez [34] kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemlere ek olarak; Xiaomei Zhang ve çalışma arkadaşları TNP için yüksek hassasiyete sahip, taşınabilir bir kağıt sensör geliştirdiler. Yaptıkları çalışmada yüksek lüminesans özellikteki ve floresan taşıyıcı olarak kullanılan polisiklik aromatik bileşik olan piren ile, güçlü stabilite, iyi mekanik özellikteki ve biyoyumlu olan siloksan malzemeler kullandılar. Siloksan yapısındaki Si-O-Si bağları esnek, bükülebilir ve içiçe geçebilir bağlardır. Bu nedenle pirendeki floresan grubu siloksan ile birleşerek yeni bir yapı oluşturur. Oluşan yapı yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip floresan özelliğindedir ve bunun için yeni bir prob sentez çalışması yaptılar. PyM ve PyP olmak üzere iki adet piren bazlı polimer kullanılmış ve piren polimeri siloksanlı yapıya eklenerek oluşan

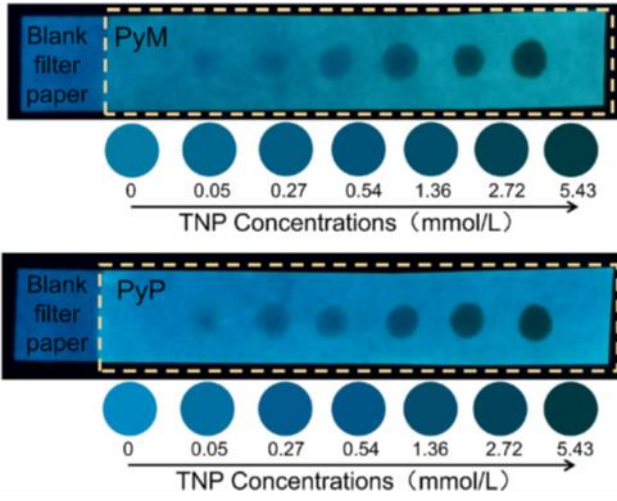
yapının kuvvetli bir floresan özelliği kazanması sağlanmıştır. Karbon-karbon çift bağı sayesinde, polimer omurgasındaki piren grubu ve silikon atomu, yan zincir stabilitesine yardımcı olan bir konjuge sistem oluşturmaktadır (Şekil 24). Ana zincir dolanmasının oluşturduğu karmaşık uzaysal yapı, TNP'nin tespiti için temel hazırlamaktadır.



Şekil 24: Piren bazlı polimer sentezlenme mekanizması.

TNP'nin daha hızlı ve gözlemlenebilir tespiti amacıyla, polimer floresan proba dayalı kağıt sensörler hazırlandı. TNP, ultraviyole ışık altında PyM veya PyP ile emdirilmiş kağıt sensörlerin üzerine düştüğünde, TNP konsantrasyonunun artmasıyla kağıt sensörünün lüminesansının kademeli olarak azaldığını (Şekil 25)'de göstermişlerdir. Çalışmada yapılan analizler sonucunda, üretilen floresan

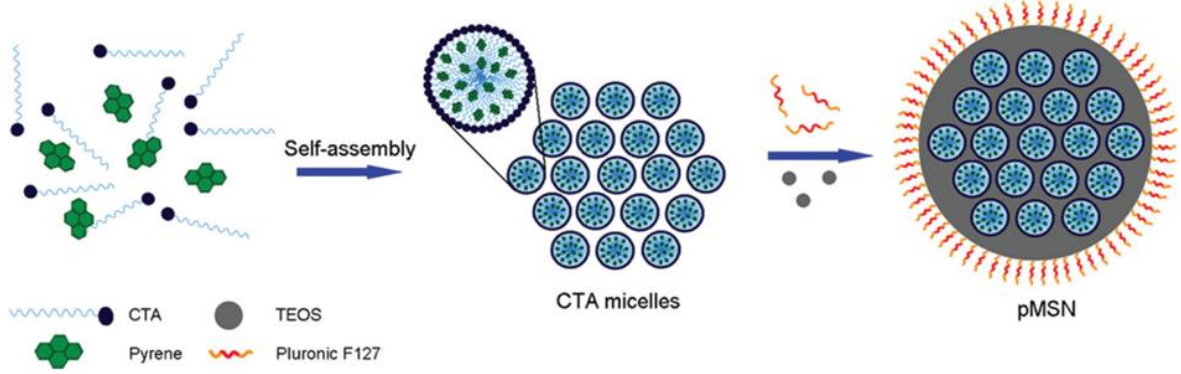
malzemeye dayanarak, kısa sürede floresans değişimi ile TNP'yi hızlı bir şekilde algılayabilen taşınabilir bir kağıt sensör geliştirmişlerdir [35].



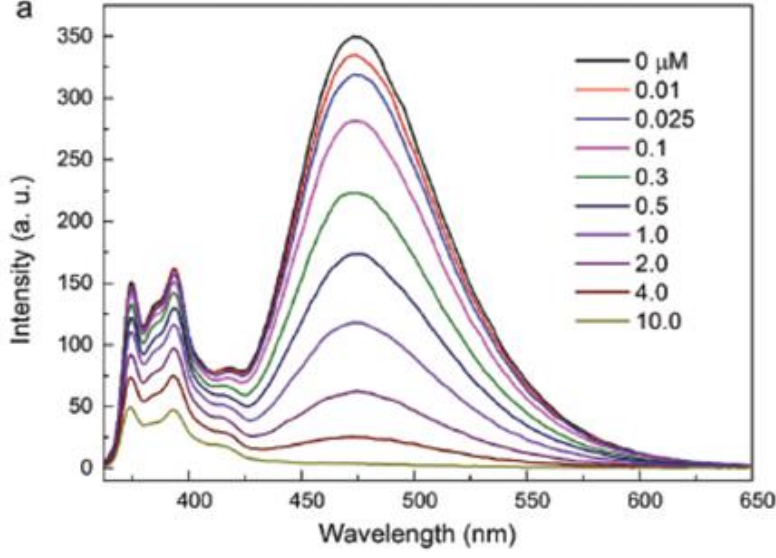
Şekil 25: TNP'nin farklı konsantrasyonlardaki PyM ve PyP emdirilmiş kağıt sensörler üzerindeki floresans değişimi [35].

TNT tespiti için kullanılan yöntemlere farklı eklemeler yapılmak istendiği ve farklı talepleri karşılamak durumunda kalındığından son yıllarda çalışılan popüler konulardan biri haline gelmiştir. Farklı şekillerde ve özelliklerde sentezlenip piyasaya sunulan sensörler içerisinde tercihen silika yapısını ön planda tutan çalışmalarda oldukça yoğunluktadır. 'Sulu fazda TNT'nin eser miktarda tespiti için mezo yapıdaki silika nanopartikülleri içerisinde pirenin nano boyutta hapsedilmesi' başlıklı Beyazkılıç ve ekibinin 2014 yılında yayınlanan çalışmada sulu fazda eser miktardaki TNT tespiti için mezo yapıda piren ile etkileşmiş silika nanoparçacık sentezi yapmışlardır [36]. Öncelikle piren molekülleri setiltrimetilamonyum molekülündeki misel yapı ile etkileşti ve silika oluşan pirenli misel yapı etrafında polimerize edildi (Şekil 26). Oluşan piren ve silikalı misel yapı suda kolayca dağılabilen ve koloidal olarak oldukça stabil haldedir. Bunlara ek olarak oluşan yapı kuvvetli bir eksimer emisyonu sergiler. Eksimer en az biri kararlı olan iki molekülün birleşmesi ile oluşan kararsız yapılardır. Yanlızca dimer bileşenlerden biri uyrılmış durumdayken oluşur. Eksimer taban durumuna döndüğünde, bileşenleri ayırır ve genellikle birbirini iter. Bu durumda bir emisyon olayı gerçekleşir. Bu olaya eksimer emisyonu denir [37]. Çalışmada sergilenen

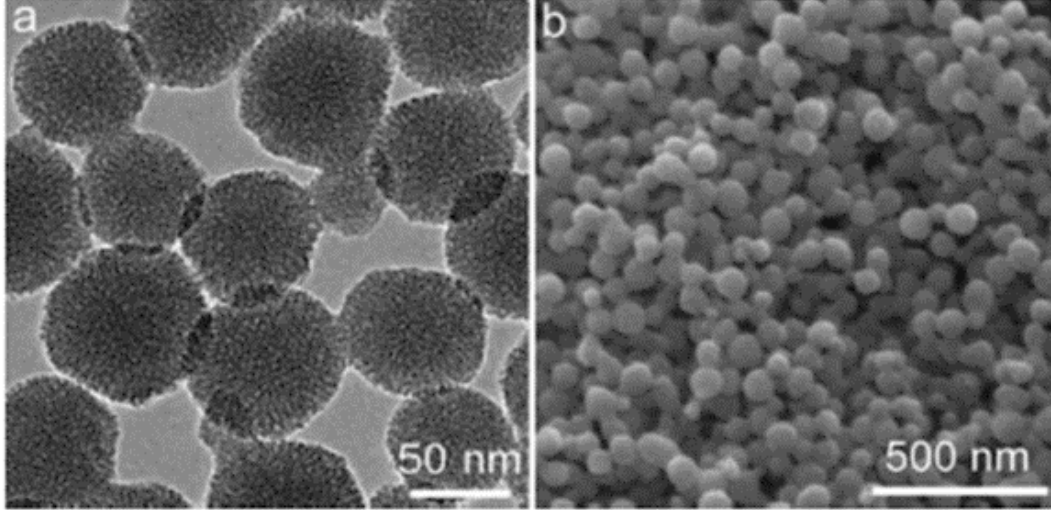
eksimer emisyonu TNT'ye göre hızlı, hassas ve görülebilir bir sönümlenme etkisidir. Çalışmadaki verilere göre pirenin floresans emisyonunun, TNT için önemli ölçüde yüksek seçicilikte olduğunu, floresans emisyon spektrumlarında (Şekil 27) farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarla göstermişlerdir, sentezlenen polimerin misel yapısı ve düzeni SEM ve TEM görüntüleri (Şekil 28) gösterilmiştir.



Şekil 26: PMSN'lerin sentezinin şematik gösterimi. Piren, CTA misellerinde hidrofobik-hidrofobik etkileşimlerle sınırlandırılmıştır. TEOS'un eklenmesinden sonra, silika kendi kendine toplanan piren sınırlı CTA misellerinin etrafında büyür. F127 pluronik polimer, silika büyümesi sırasında partikül birikmesini önler [36].



Şekil 27: Artan TNT konsantrasyonları ile pMSN'lerin floresans emisyon spektrumları (Uyarım dalga boyu ölçümler için 340 nm'ye ayarlanmıştır) [36].



Şekil 28: pMSN'lerin morfolojisi. (a) nanopartiküllerin düzenli boyut ve şekil dağılımını gösteren 40 mg piren kullanılarak hazırlanan pMSN'lerin TEM ve (b) SEM görüntüleri [36].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kimyasallar

Aksi belirtilmedikçe bütün kimyasallar ticari firmalardan tedarik edilmiştir. Manyetik olarak ayrılabilen çekirdek kabuk yapısı için, γ -Fe₂O₃ (20-30 nm) çekirdekleri, synpercoic, tetraetil ortosilakat (TEOS), amonyak, etanol, Setrinid (CTAB: C₁₉H₄₂BrN), hidroklorik asit, piren yüklenmiş içi boş silika yapı için pirenmetanol, piren, diklora metan, enkapsülasyon yapı için piridin ve hekzan alınmıştır. Ayrıca farklı çözücü ortamları için THF, İprOH, CH₂Cl₂ ve toluen (kullanılan tolüen degaze edildirmiştir) kullanılmıştır.

3.2. Ekipmanlar

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüzey alanı ölçümü (BET), arayüzlerinin elementel ve moleküler bileşenlerinin belirlenmesi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ölçümleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. FTIR ve UV-VIS analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizleri Shimadzu GC-MS 2010Plus cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GS-MS analizleri split modunda (1/5) hareketli faz olarak helyum gazı varlığında Restek-Rxi-5HT kolunu (uzunluk 30.0mm, boyutu 0.25mm, kalınlık 0.25 µm) kullanılarak yapılmıştır.

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri yapılmadan önceki numuneler 150°C'de vakum altında 8 saat boyunca tutulmuş ve degaze edilmiştir. TEM ölçümleri için manyetik parçacıklar etanol içerisinde disperse edilerek saklanmıştır.

3.3. γ -Fe₂O₃ Çekirdeğinin Stöber Metodu kullanılarak SiO₂ ile Kaplanması (SiO₂@ γ -Fe₂O₃)

Çalışma kapsamında kullanılan çekirdek kabuk yapısındaki bileşikler literatür protokolleri takip edilerek sentezlenmiştir [5]. Sentez için bir balon içerisine 0.2 gr synperoic, 0.4 gr Fe₂O₃, 0.2 gr CTAB, 160mn EtOH ve 9 ml H₂O eklenerek 1 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra üzerine 2 ml NH₃ eklenir ve 5 dk daha karıştırılır ve 1 gr TEOS (Tetraetil Ortosilikat (SiC₈H₂₀O₄)) damla damla eklenerek 24 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılır. 24 saat sonucunda ürün karışım içerisinden manyetik özelliği kullanılarak mıknatıs ile ayrılır ve kurumaya bırakılır. Yapılan kaplama kuruduktan sonra önce 2 saat 200°C'de daha sonra 5-6 saat 550°C'de fırınlanır.

3.4. SiO₂@ γ -Fe₂O₃ bileşiğinin çekirdek kısmının çıkartılıp, boş Silika-Kabuk Yapısının Sentezlenmesi

Bir önceki kısımda sentezlenen SiO₂@ γ -Fe₂O₃ bileşiğinden γ -Fe₂O₃ yapısını uzaklaştırıp kabuk-silika kısmını sentezlemek için; fırınlanan yüzeydeki silika kaplı SiO₂@ γ -Fe₂O₃ yapısındaki demiri uzaklaştırmak için katı SiO₂@ γ -Fe₂O₃ üzerine 3M 50ml der. HCl çözeltisi eklenerek geri soğutucuya takılır. Geri soğutucuda katısı ile beraber kaynayan karışımın rengi sarı-turuncu halden beyaz hale döner. Bu renk değişimi ortamdan demirin uzaklaştığını gösterir. Renk değişiminden sonra karışım balon içerisinden santrifüj tüplerine konulur. Santrifüj yapılan karışımdan sıvı kısım pastör pipeti ile katıdan ayrılır. Kalan katının kirliliklerinden ve tam olarak uzaklaşmayan demiri ortamdan tamamen arındırmak için önce üzerine yaklaşık 3ml HCl çözeltisi eklenerek 2 kere santrifüj yapıldı ve sıvı kısım katıdan ayrılarak atıldı, daha sonra aynı işlem H₂O ile tekrarlandı. En son MeOH ile aynı işlemin yapılması ile kalan katı petri kabında kurumaya bırakıldı. Yapılan santrifüj işlemindeki HCl-H₂O-MeOH sıralaması önemlidir.

3.5. İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Piren Yüklenme Mekanizması

Önceki aşamada hazırlanan manyetik özelliğini kaybetmiş içi boşaltılan silika-kabuk yapının içerisine piren-piren türevleri yüklenmiştir. Amaç pirenin çekirdek ve yüzeydeki por açıklıklarına yerleşmesini sağlamaktır. Piren bileşiğinin küçük olması, floresans özelliğinin yüksek ve kolay etkileşime girmesinden dolayı sensör reaksiyon mekanizmalarında oldukça tercih edilir. İçi boşaltılmış silika jel yapısına piren yüklemesi için gerekli reaksiyon koşulları; içi boşaltılmış olarak sentezi sağlanmış silika malzemesinden 0.2 gr, 0.04 pirenmetanol (C₁₇H₁₂O) ve 10ml diklorometan (CH₂Cl₂) çözücüsünden alınarak balon içerisine konuldu. İçerisinde karışım ve balık konulan balon 30°C'deki yağ banyosunda manyetik karışım üzerinde tam olarak yüklenmenin sağlanması için 3 gün karıştırıldı. Üçüncü gün yağ banyosu ve karıştırıcıdan alınan balonun içerisindeki karışım santrifüjdendi. Santrifüj sonucunda dipte kalan katı kuruması için petri kabında çeker ocağa konuldu.

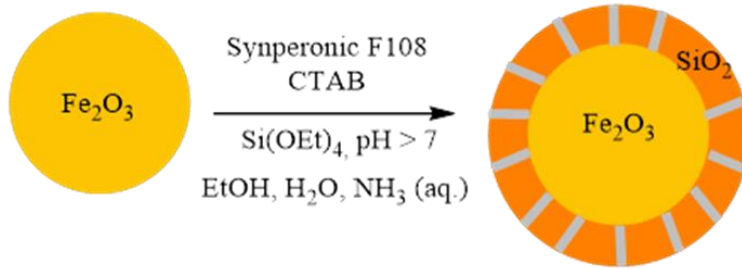
3.6. İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Yüklenen Piren Bileşiğinin Enkapsülasyonu

Piren yüklü içi boş kabuk silika yapının enkapsülasyonu için; bir balon içerisine; piren yüklü içi boş kabuk-silika yapıdan 0.1 gr, 5ml hekzan, ~5µl piridin ve ~33µl SiCl₂Ph₂ eklenerek manyetik karıştırıcıda, oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırıldı. Daha sonra petri kabına alınan karışım kurumaya bırakıldı. Elde edilen yapı XPS ile karakterize edildi.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

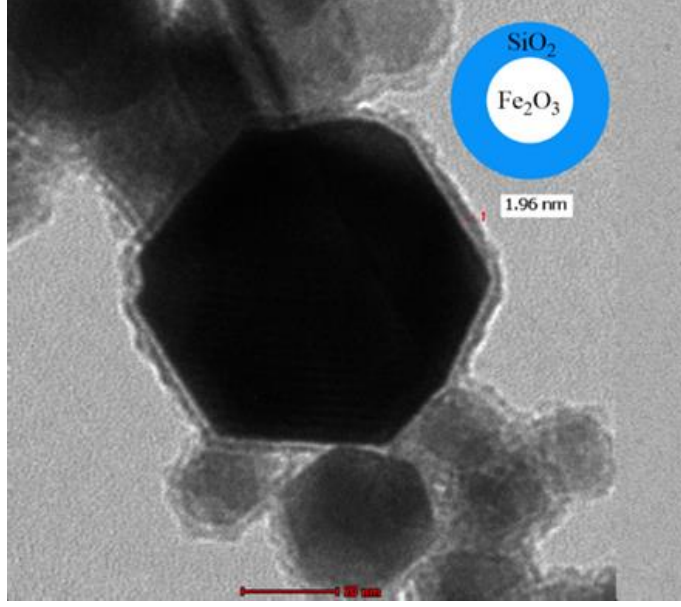
4.1. Manyetik Olarak Ayrılabilir Çekirdek Kabuk Silika Yapısının Sentezlenmesi

Sensör olarak kullanılacak SiO_2 sentezi ile çalışmaya başlanmıştır. Yüzey alanı yüksek, mezoporoz yapıdaki içi boş silika yapı sert-şablon metodu ile şablon olarak manyetik yapıdaki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşiği ve dış kabuk olarak SiO_2 katmanı kullanılarak hazırlanmıştır. Kaplama sırasında $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ manyetik çekirdeği etrafında ince SiO_2 katmanı oluşturulmuştur. Bu katmanın amacı yapıdaki difüzyonu kontrol eden bir engelleyici olmasıdır. Kaplama aşamasında manyetik çekirdek olan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ etrafına homojen bir yapı oluşması ve koagülasyonun önlenmesi için non-iyonik özelliğe sahip olan Synperonic F108 ve Setrimonyum bromür ($(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) (CTAB) kullanıldı. Kullanılan CTAB şekil ve boyut kontrolünde görev yapmaktadır. Şartlar sağlanıp kaplama gerçekleştiğinde yüzey alanı yüksek $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ olarak adlandırılan silika jel yapısı sentezlenmiştir (Şekil 29).



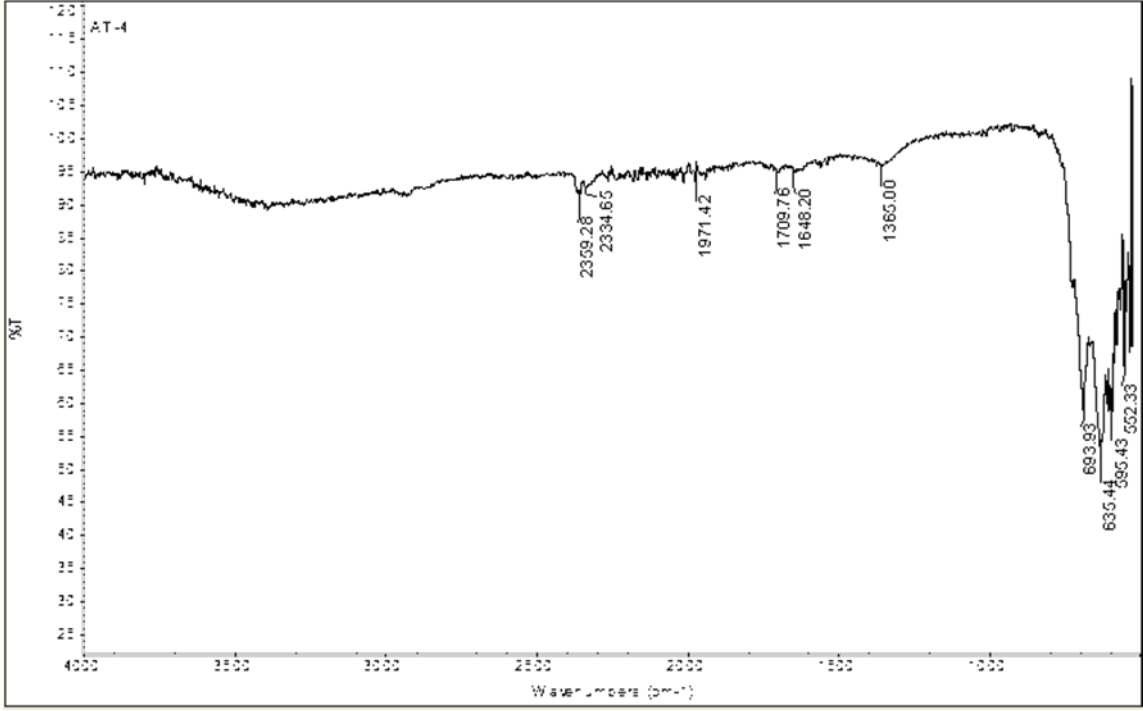
Şekil 29: Manyetik parçacıkların SiO_2 ile kaplanma reaksiyon şeması.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ manyetik çekirdekli silika kaplı yapı olan $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ TEM görüntüsü ile desteklendi (Şekil 30).

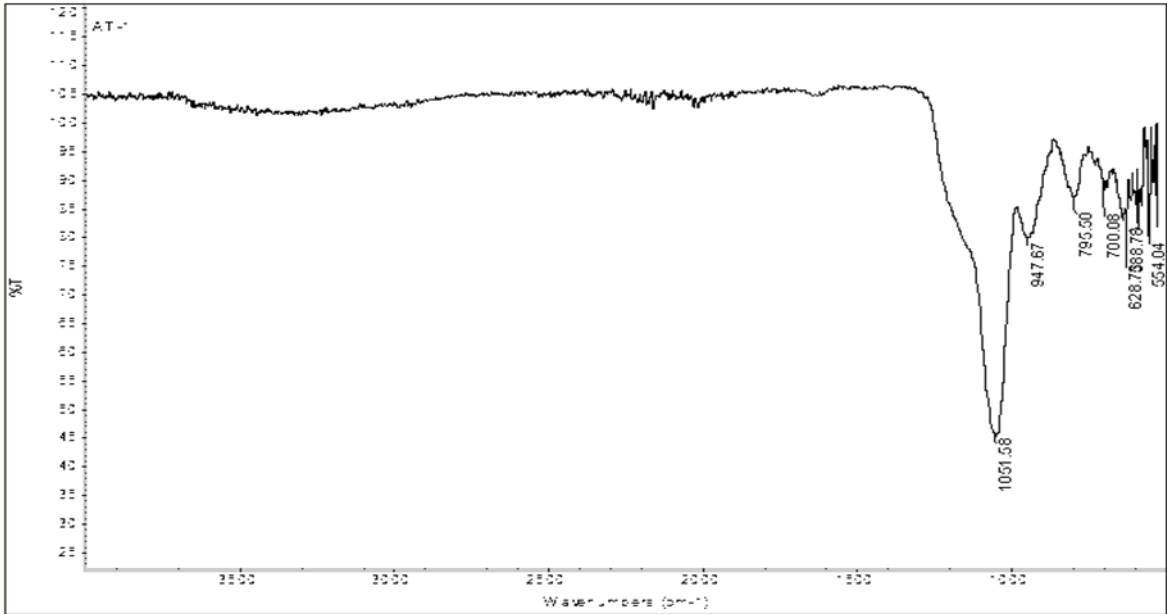


Şekil 30: Kaplamaya ait TEM görüntüsü.

Şekil 30'teki TEM görüntüsünde görüldüğü gibi γ - Fe_2O_3 parçacığı ortalama 1.96 nm kaplama kalınlığı ile SiO_2 ile kaplanmıştır. Parçacıkta herhangi bir yapışma-birleşme görülmemektedir. Her bir nano-parçacık bağımsız olarak SiO_2 ile homojen olarak kaplanmıştır. Manyetik özellikte olan çekirdek ve etrafına kaplanan SiO_2 ile birlikte oluşan $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşiğinin varlığı FTIR ile tespit edildi. Şekil 31-32'te FTIR spektrumları yorumlanarak bileşiklerin yapısı gösterildi.



Şekil 31: Manyetik özellik sağlayan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bileşiğinin FTIR spektrumu.

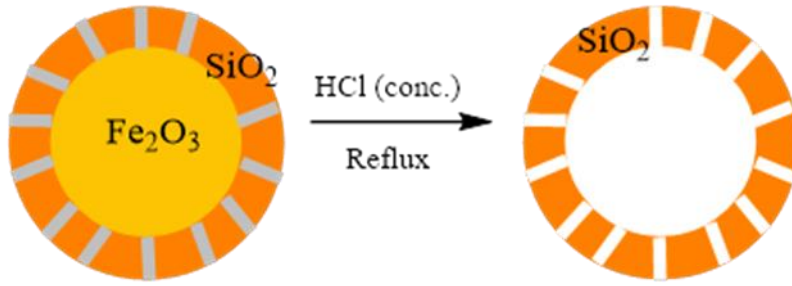


Şekil 32: Silika kaplı manyetik parçacık olan $\text{SiO}_2@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ürününün FTIR spektrumu.

FTIR spektrumlarında kaplamadan önce ve sonrasındaki pikler karşılaştırıldığında 1051, 947 ve 795 cm^{-1} dalga boyuna sahip pikler spesifik olarak Si-O-Si bağının titreşim hareketlerine aittir.

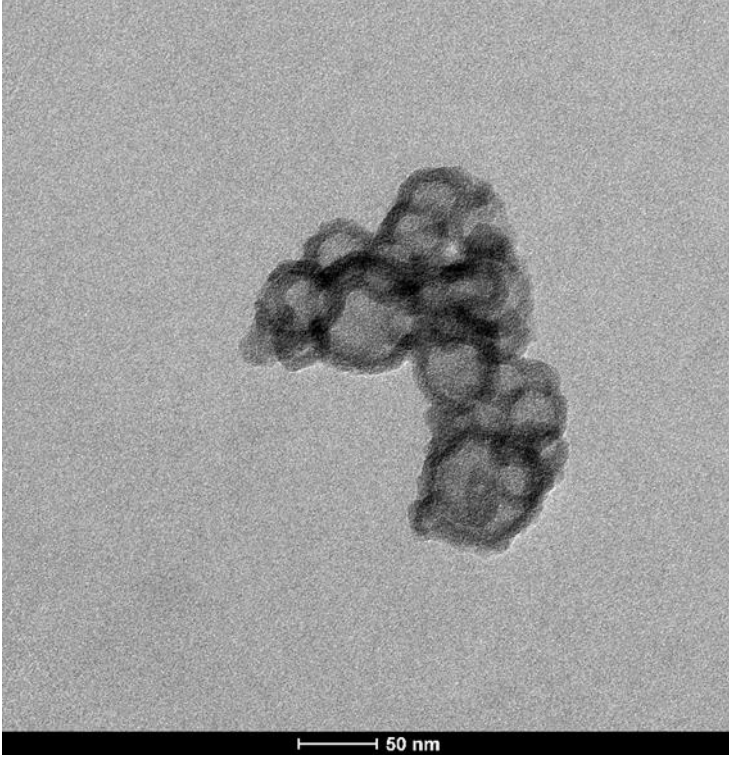
4.2. Boş Silika Yapısının Sentezlenmesi

İçi boş silika yapı elde etmek için, daha önce sentezlenen manyetik çekirdek etrafının silika yapı ile kaplı $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bulunduğu ortama HCl eklenir. Bu aşamada $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e eklenen HCl, yapıdaki demiri ortamdan uzaklaştırarak hem yapının manyetik özelliğini kaybetmesini hem de yapı üzerinde boşluklar oluşturulmasını sağlar. Şekil 33 içi boş silika yapının hazırlanması.



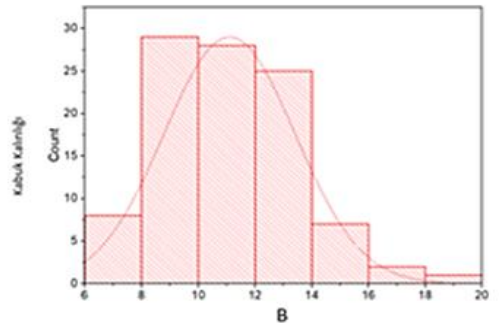
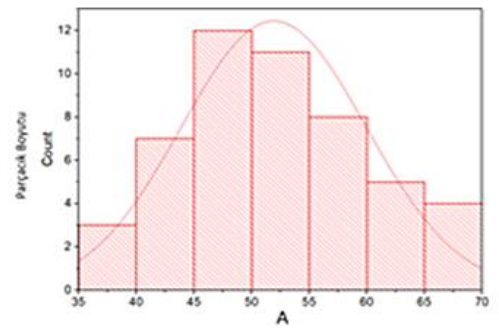
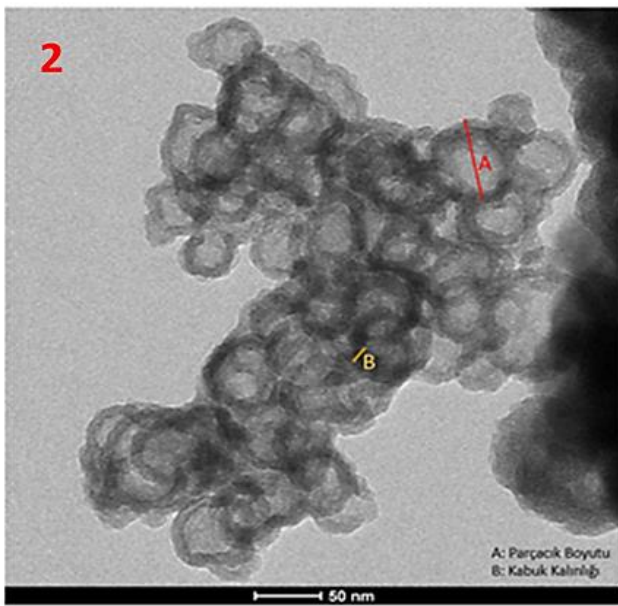
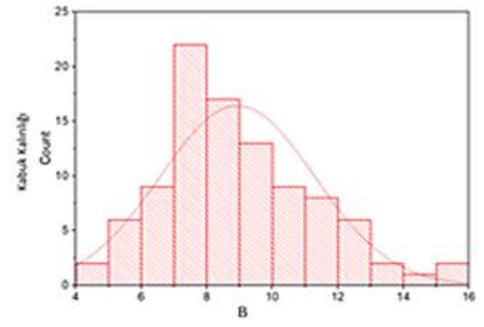
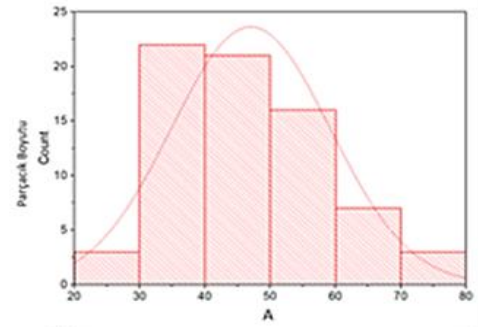
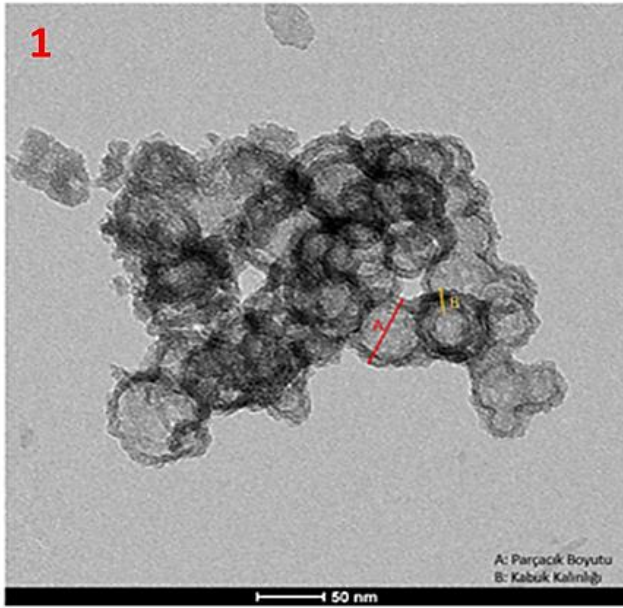
Şekil 33: İçi boş silika yapının hazırlanması.

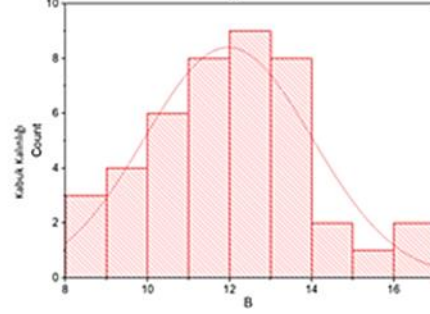
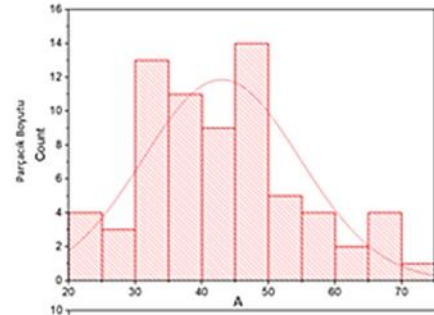
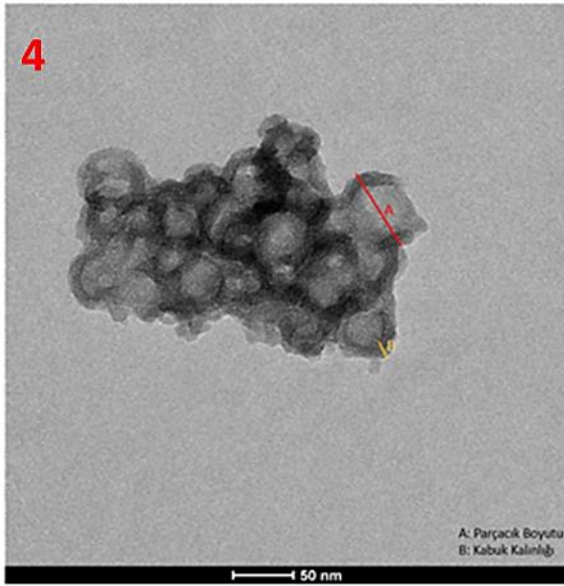
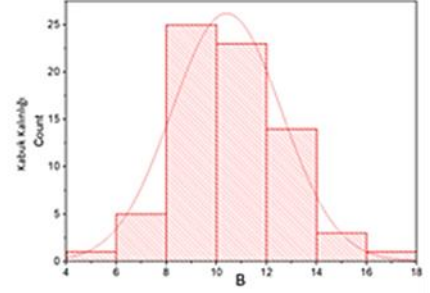
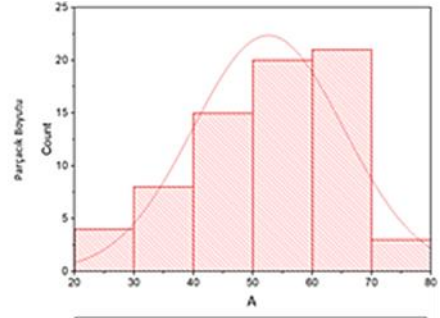
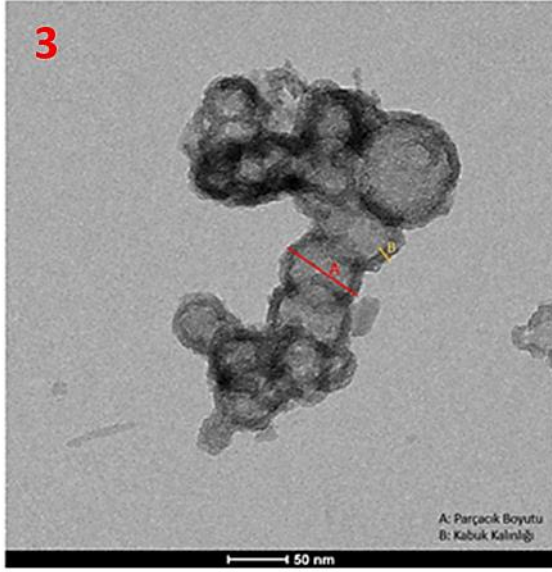
Önce silika yapı ile kaplama yapıldı daha sonrasında içi boşaltılan yapının yapının tespiti için yüksek konsantrasyonlu TEM görüntüsünden destek alınmıştır (Şekil 34).



Şekil 34: İçi boş silika yapıya ait TEM görüntüsü.

Silika kaplı $\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapının içi boş hale gelmesi için yapı içerisinde ve üzerinde bulunan Fe ortamdan uzaklaştırılmıştır. Çekilmiş olan TEM görüntülerini destekleyen kütle farkı ortamdan Fe'nin uzaklaştığını göstermektedir. Yapılan çalışmada kaplama sonrasında fırınlanan yapı ile HCl ile içi boşaltıldıktan sonraki kurutulan yapının arasında yaklaşık % 73'lük bir kütle kaybı saptanmıştır. İçi boşaltılan kabuk-silika yapı TEM ve BET metotları ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyonu TEM ile sağlanan yapı için TEM görüntüleri ve histogram grafikleri kabuk kalınlığı ve parçacık boyutu olarak Şekil 35'de verilmiştir.

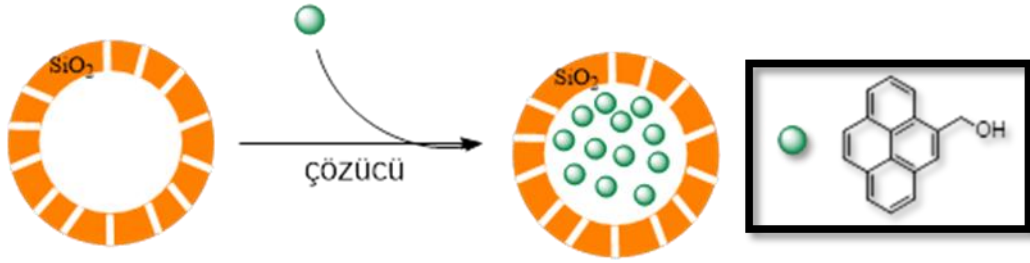




Şekil 35: İçi boş silika yapıya ait TEM görüntüleri ve histogramları.

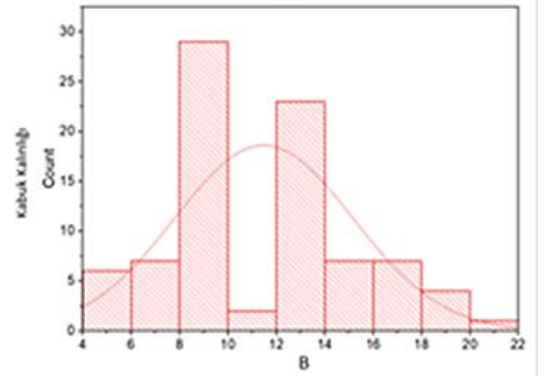
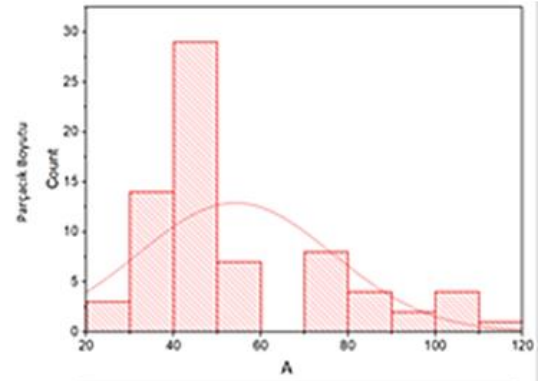
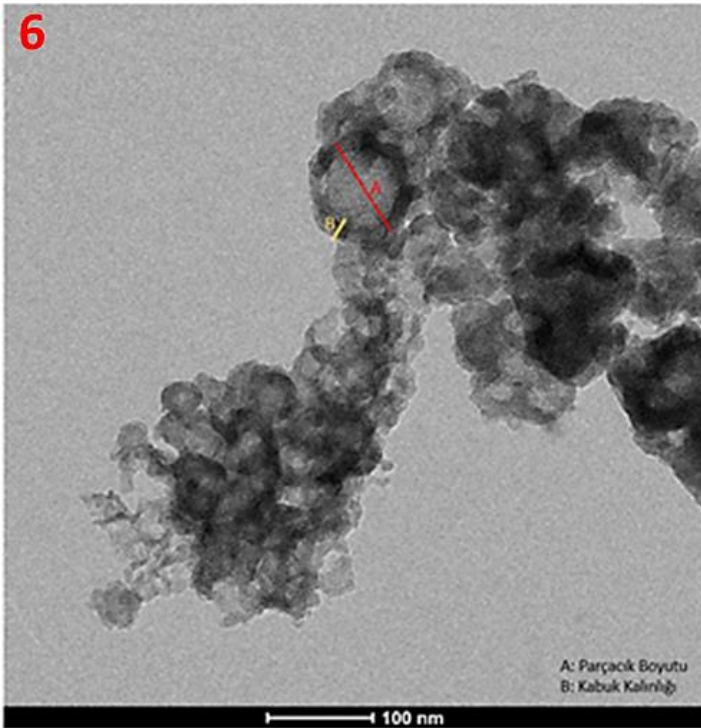
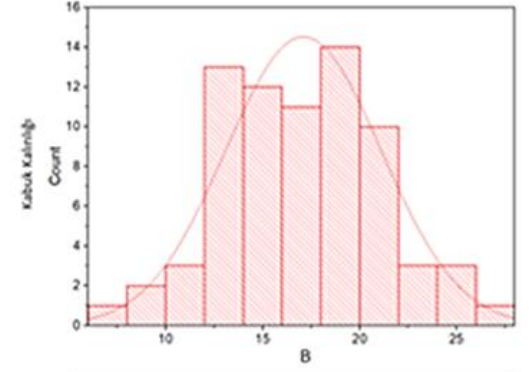
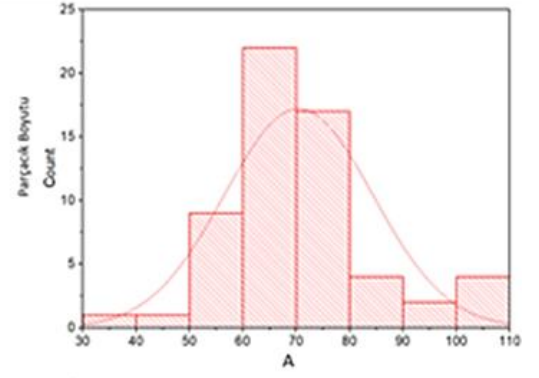
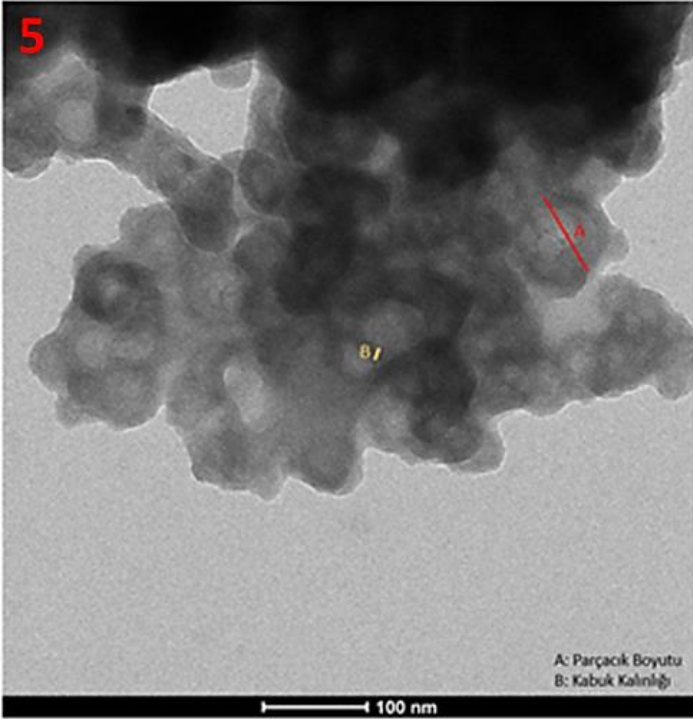
4.3. İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Piren Yükleme

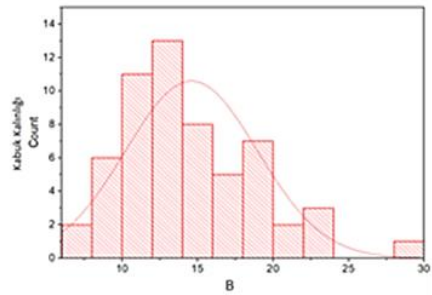
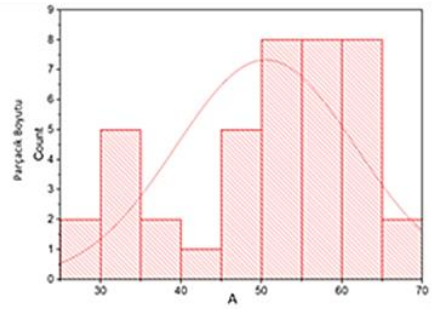
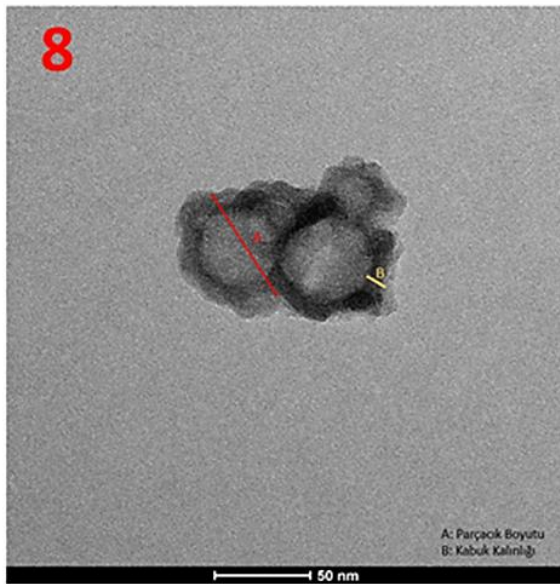
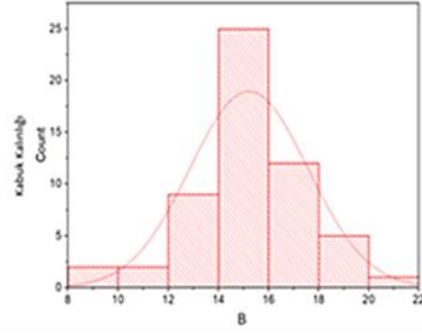
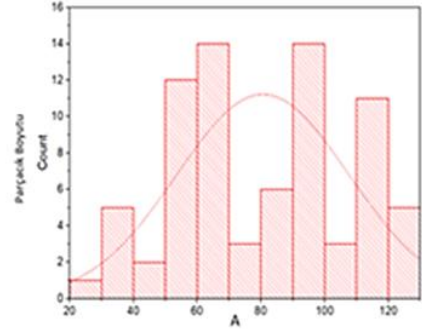
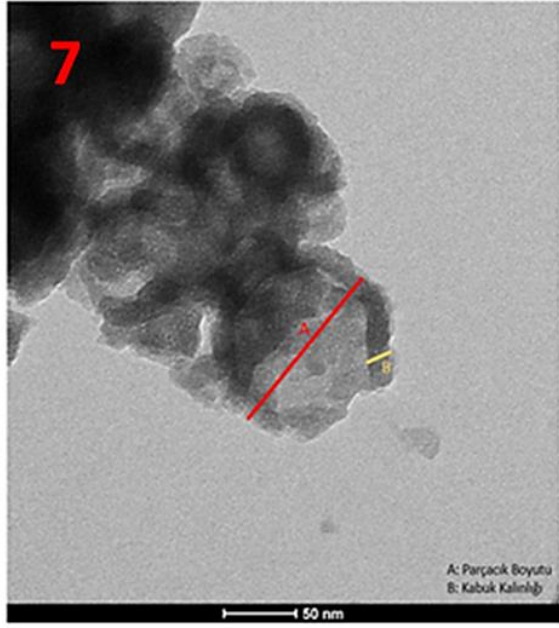
İçi boş olan silika yapı, karakterizasyon çalışmaları ile tespit edildikten sonra içerisinde oluşan boşuk kısmına pirenmetanol yükleme çalışmalarına geçilmiştir. İçi boşaltılan silika-kabuk yapısı içerisine piren yüklemesi yapılmış ve oluşan yapı çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 36'de içi boş kabuk silika yapı içerisine piren yüklenmesi gösterilmiştir.



Şekil 36: İçi boş kabuk silika yapı içerisine piren yüklenme mekanizması.

Sentezlenen piren yüklü kabuk-silika yapının tespiti yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu (CTEM) analizi yapılmıştır. Çekilen TEM görüntülerinin histogramı Şekil 37'da kabuk ve çekirdek boyutu olarak sunulmuştur.





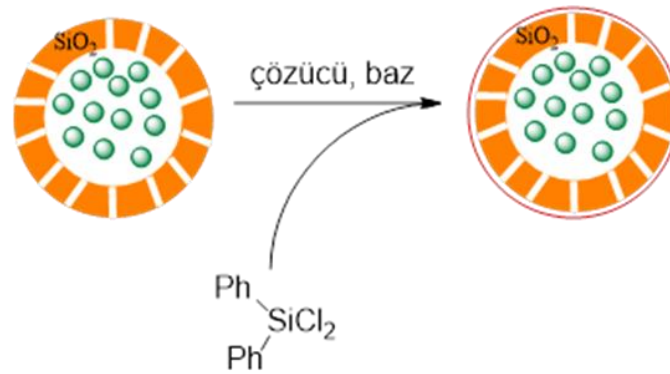
Şekil 37: İçi boş kabuk silika yapı içerisine piren yüklendikten sonraki TEM görüntüleri ve histogramları.

İçi boş silika ve piren yüklü silika yapı için çekilmiş TEM görüntüleri karşılaştırıldığında hem kabuk kalınlığı hem parçacık boyutundaki değişimler görülmektedir. İçi boş silika yapıların TEM analizlerine bakıldığında (Şekil 36) parçacık boyutunun ortalama 48.63 nm ve kabuk kalınlığının ortalama 10.47 nm olduğu bulunmuştur. Piren yüklenmiş olan yapıların TEM analizlerinde ise (Şekil

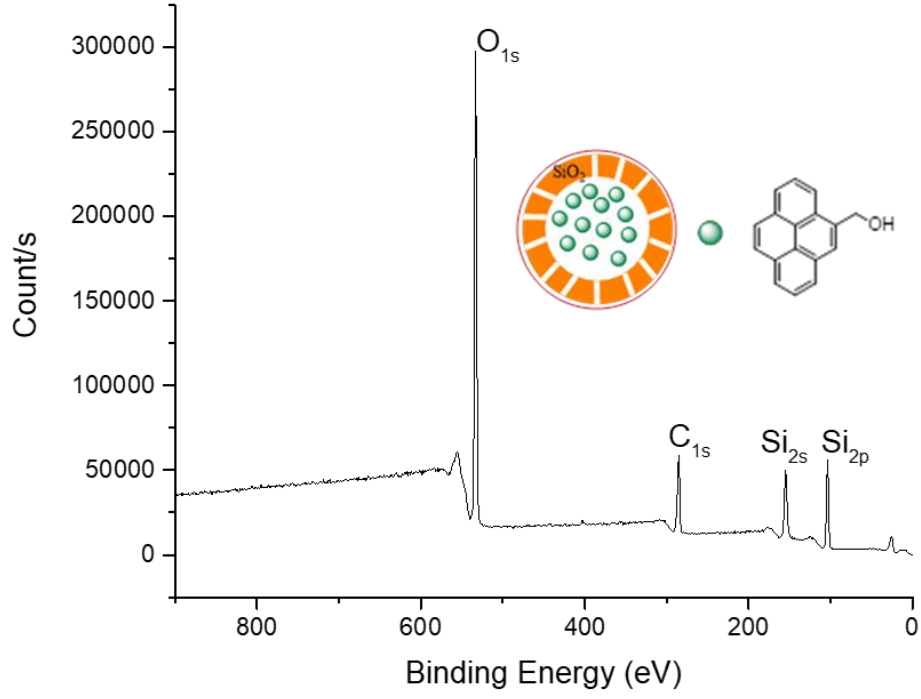
37) parçacık boyutunun ortalama 63.93 nm ve kabuk kalınlığının ortalama 14.60 nm olduğu hesaplanmıştır. Yapılan TEM analizleri karşılaştırıldığında piren yüklü yapıların parçacık boyutu ve kabuk kalınlığının, içi boş silika yapınıninkilere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum bize pirenin boşluklardan çok dış kabuklara yüklendiğini göstermiştir.

4.4. İçi Boşaltılan Kabuk Silika Yapı İçerisine Yüklene Piren Bileşiğinin Enkapsülasyonu

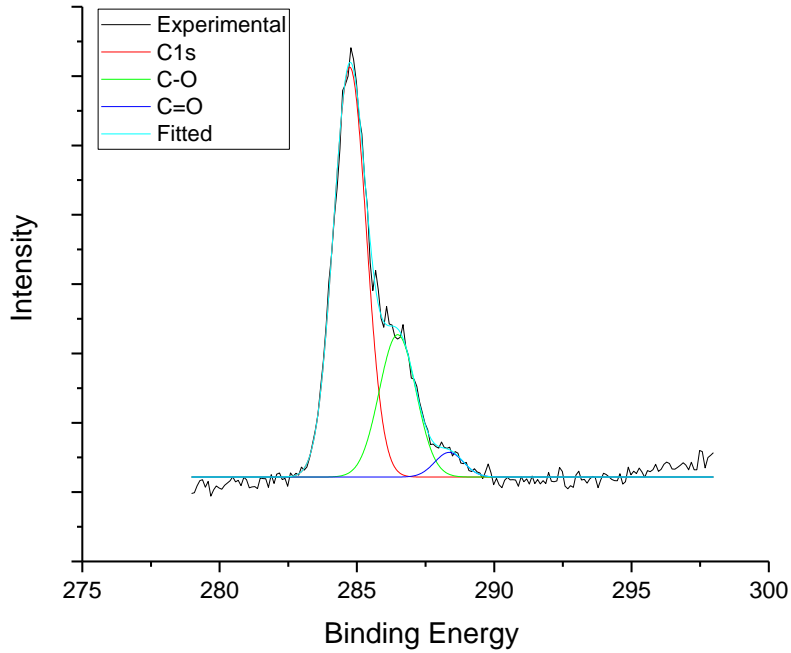
İçi boşaltılan, dışı silika ile kaplanan ve içerisine ve boşluklara piren yüklene yapıların por boyutları oldukça önemlidir. Yüzeyindeki boşluklara yüklene piren bileşiğinin amaca uygun hareket etmesi için yüzeydeki boşluklarda kalması, istenilen etkiyi sağlaması ancak yapı üzerinden veya içerisinden çıkmaması ile sağlanır. Bunun için oluşturulan gözeneklerin piren molekülünü içerisinde tutacak boyutta olması gerekir. Bunun için; içi boşaltılan kabuk silika içerisine piren yüklendikten sonra yapı üzerindeki gözeneklerin küçültülerek piren moleküllerinin dışarı çıkışını önlemek gerekir (Şekil 38). Gözeneklerde pirenin tutulmasındaki asıl amaç tespiti sağlanacak moleküllerin porlara girişini sağlayıp, piren ile etkileşiminin ardından tespiti sağlanan molekülün ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Aynı zamanda piren moleküllerinin dışarı çıkış yapması engellenmelidir. Böylece sentezlenen sensör tekrar tekrar kullanılabilir özelliğe sahip olabilir.



Şekil 38: İçi boşaltılan kabuk silika içerisine yüklene piren bileşiğinin enkapsülasyonu.



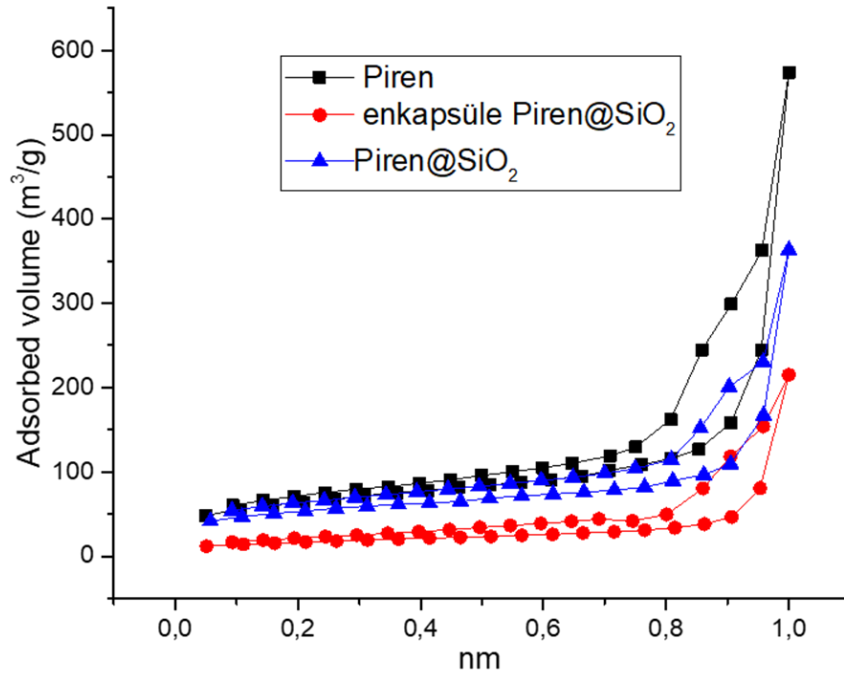
Şekil 39: Enkapsülasyon işlemi sonrası yapının XPS spektrumu.



Şekil 40: C_{1s} 'e ait kısmi XPS tarama sonucu verilmiştir.

Enkapsülasyon işlemi sonrası ürünün içerik analizi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ile yapılmıştır. XPS tarama analizinde yapıımızda olması beklenen C_{1s} , O_{1s} , Si_{2s} ve Si_{2p} pikleri gözlemlenmiştir. C_{1s} piki 284.8 eV değerinde gözlenirken, O_{1s} piki 531.1 eV değerinde gözlenmiştir. XPS spektrumunda (Şekil 39) hem Si_{2p} hem Si_{2s} sinyali gözlemlenmektedir. Si_{2p} sinyali 103.2 eV değerinde, Si_{2s} sinyali 199.0-200.10 eV aralığında gözlemlenmiştir.

Şekil 40'de C_{1s} 'e ait kısmi XPS tarama sonucu verilmiştir. İlgili C_{1s} piki çoklu pik analizi (multiple-peak analysis) ile incelendiğinde yapıdaki 1-pirenmetanol ve gözenek boyut küçültücü fenil gruplarından kaynaklı sp_2 hibritleşme basamağında bulunan C_{1s} 'e ait 284.7 eV değerinde görülürken, 1-pirenmetanol'ün C-O bağındaki C_{1s} 'e ait sinyal ise 286.5 eV değerinde görülmüştür. Spektrumun sağında ufak bir omuz şeklinde görülen pik çözümlendiğinde C=O varlığına işaret etmekte ve 1-pirenmetanolün reaksiyon ortamında 1-pirenkarboksaldehit yapısına dönüşmüş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 41: SiO_2 , piren@ SiO_2 ve enkapsüle piren@ SiO_2 yapılarına ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.

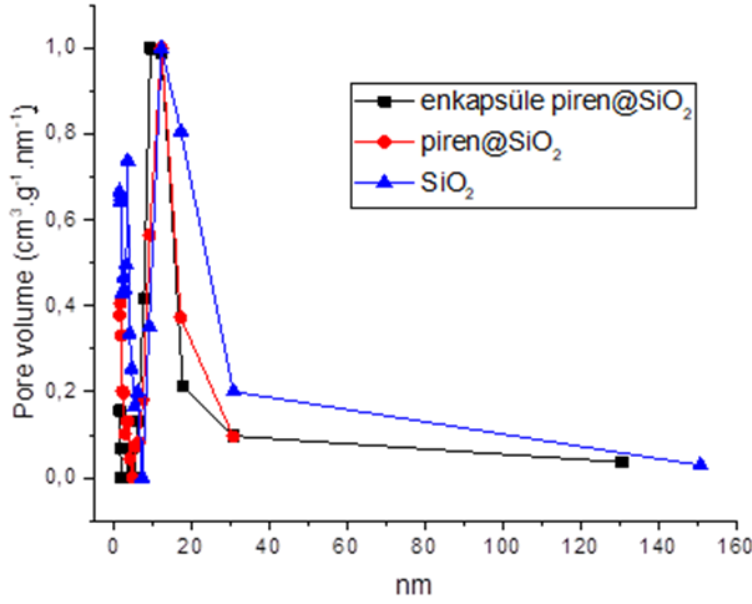
Tablo 2: N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonuçları.

	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek boyutu (nm)
Boş Silika (SiO ₂)	164	0.74	12.2
Piren@SiO ₂	133	0.68	11.8
Enkapsüle piren@SiO ₂	59	0.33	6.9

Tablo 2’de ilgili bileşiklere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri sonrası belirlenmiş yüzey alanı (m²/g), gözenek hacmi (cm³/g) ve gözenek boyutu (nm) değerleri verilmiştir. İçi boş silika bileşiğinde yüzey alanı 164 m²/g çıkarken piren yüklemesini takiben yüzey alanı 133 m²/g değerine düşmüş ve enkapsülasyon sonrası ise 59 m²/g değerine ulaşmıştır. Benzer şekilde por boyut hacimlerinde de ciddi bir düşüş olmuş ve sırasıyla 0.74, 0.68 ve 0.33 cm³/g değerleri görülmüştür.

Şekil 41’de içi boş SiO₂, piren@SiO₂ ve enkapsüle piren@SiO₂ yapılarına ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmiştir. İlgili yapılar Tip IV ve V izoterm modellerinin arasında izoterm vermiştir. Bu bağlamda yapı hem Tip IV hem de Tip V izotermi karakteristik özelliklerini göstermektedir. Düşük basınç bölgesinde (P/P₀: 0.0-0.6) tek veya çok tabakalı adsorpsiyon gözlemlenmektedir. Basıncın artmasını takiben P:P₀: 0.7-0.99 basınç değerleri arasında kılcal (kapiler) yoğunlaşma görülmektedir. Bu tip izotermde adsorsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yolları takip etmektedir. Bu duruma adsorsiyon histerezisi denir ve izotermdeki göbekli yapı ile belirtilir. Tip IV ve V izotermi mezopor içeren malzemelere özgü bir izoterm şeklidir. Tip IV-V izotermde kapiler kondenzasyon mezopor yapıları içinde olmakta ve izotermdeki göbekli yapı SiO₂ boş alanın varlığına işaret etmektedir.

Adsorpsiyon histerezis halkası incelendiğinde ilgili yapının H3-tipi olduğu görülmektedir. H3-tipi histerezis halkası yapıda por ağzlarının dar yarıklar şeklinde olduğunu göstermektedir. Yüksek basınçta histerezis halkasının sonsuza gitmesi de yapının H3 tipi olduğuna dair ikinci bir işarettir.

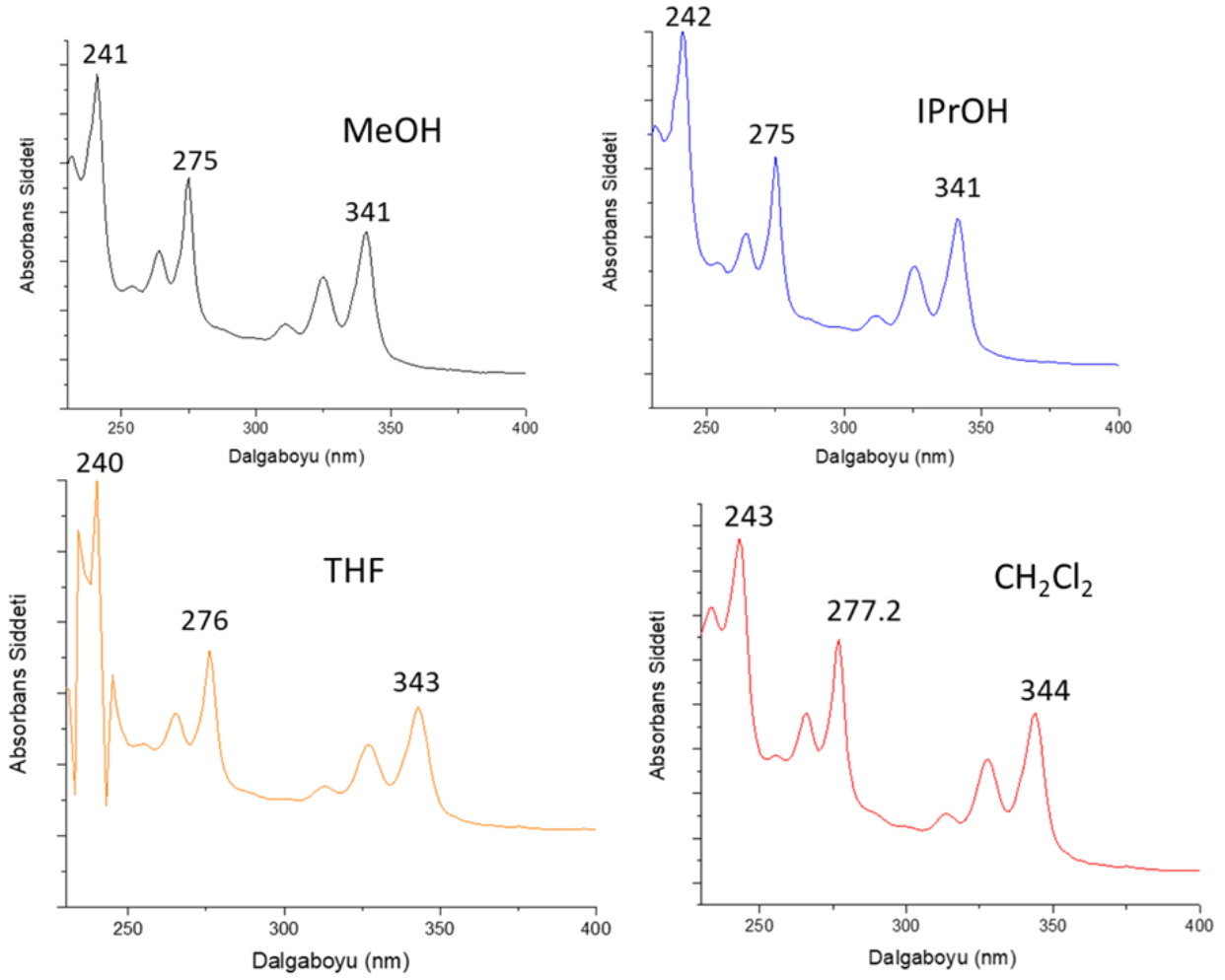


Şekil 42: İçi boş SiO₂, piren@SiO₂ ve enkapsüle piren@SiO₂ yapılarına ait por boyut dağılımı.

Şekil 42 'de ilgili bileşiklere ait por boyut dağılım grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde mezopor yapıdaki porların varlığı görülmüştür. Ortalama por boyutu içi boş SiO₂'de 12.2 nm iken piren yüklemesi sonrası por boyutu 11.8 nm'ye düşmekte ve SiCl₂Ph₂ bileşiği ile yapılan por boyutu küçültme/enkapsülasyon işlemi sonrası ise por boyutunun 6.9 nm değerine kadar düştüğü görülmektedir.

4.5. Enkapsüle piren@SiO₂ Yapısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışmanın bu aşamasında enkapsüle edilmiş piren yüklü SiO₂ yapısının (en-py@SiO₂) fotofiziksel özellikleri ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) ile incelenmiştir. İlgili yapıların UV-Vis spektrumları 230-450 nm aralığında taranmış ve farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Bu deneylerde çözücü polaritesine bağlı λ_{max} kayma değerleri belirlenmiştir. İlgili spektrumlar Şekil 43'de verilirken, elde edilen sonuçlar Tablo 3'de özetlenmiştir.



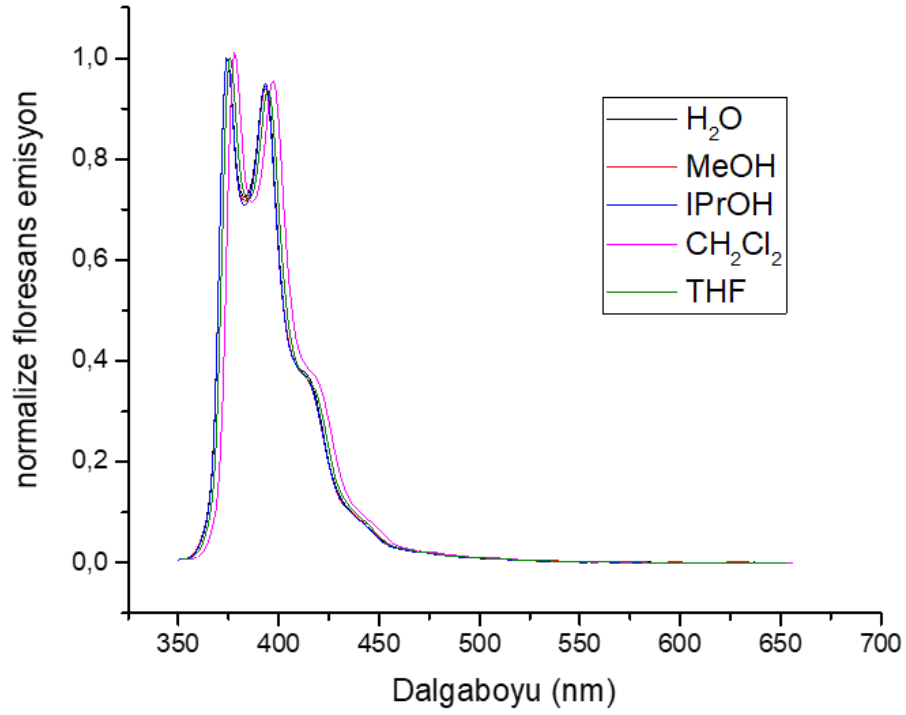
Şekil 43: En-Py@SiO₂ yapısının farklı çözücüler (MeOH, IPrOH, THF, CH₂Cl₂) içerisinde ki UV-Vis spektrumları.

En-Py@SiO₂ yapısının farklı çözücüler (MeOH, IPrOH, THF, CH₂Cl₂) içerisinde UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Protik polar çözücüler olan alkol türevleri metanol (MeOH) ve isopropil alkol (IPrOH) içerisinde kaydedilen (0.1 mg en-py@SiO₂/mL) UV-Vis spektrumları birbirine benzer çıkmış ve maksimum absorbans dalga boyları sırasıyla 241, 275 ve 341 nm değerlerinde gözlemlenmiştir. Aprotik polar çözücü sınıfından Tetrahidrofuran (THF) ve diklorometan (CH₂Cl₂). Bu çözücüler içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumlarında ise maksimum absorbans değerlerinde batokromik etki (bathochromic effect) gözlemlenmiş ve kırmızıya kayma görülmüştür ve maksimum absorbans değerleri 243, 277.2 ve 344 nm olarak gözlemlenmiştir.

Tablo 3: Enkapsüle edilmiş piren yüklü SiO₂ yapısının (en-py@SiO₂) UV-Vis spektrumlarının absorbans değerleri.

Çözücü	λ_1 (nm) (absorbans)	λ_2 (nm) (absorbans)	λ_3 (nm) (absorbans)
H ₂ O	241	275	342
MeOH	241	275	341
IPrOH	242	275	341
THF	240	276	343
CH ₂ Cl ₂	243	277	344

Aynı çözeltilerin floresans emisyon spektrumları 342 nm dalgaboyunda ışığa ile ilgili çözeltilerin uyarılması ile kaydedilmiştir. Şekil 44'de en-py@SiO₂ yapısının farklı çözücüler içerisindeki floresans emisyon spektrumları görülmektedir.



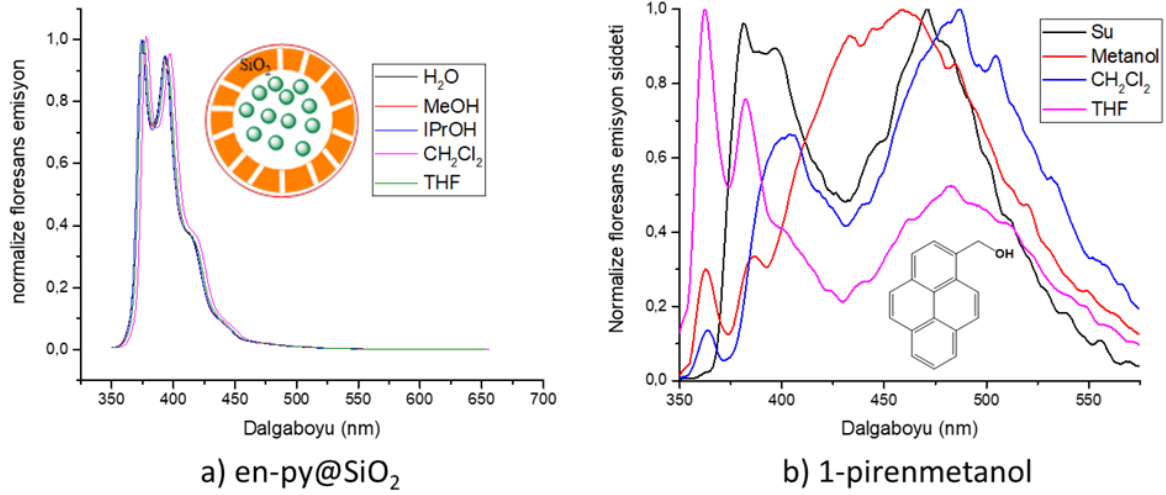
Şekil 44: En-py@SiO₂ yapısının farklı çözücüler içerisindeki floresans emisyon spektrumları.

Tablo 4: En-py@SiO₂ yapısının farklı çözücüler ile kaydedilen floresans emisyon spektrumlarında monomer emisyon sinyal değerleri.

Çözücü	$\lambda_{1,monomer}$ (nm) (emisyon)	$\lambda_{2,monomer}$ (nm) (emisyon)
H ₂ O	374	394
MeOH	374	394
IPrOH	374	394
THF	376	395
CH ₂ Cl ₂	378	397

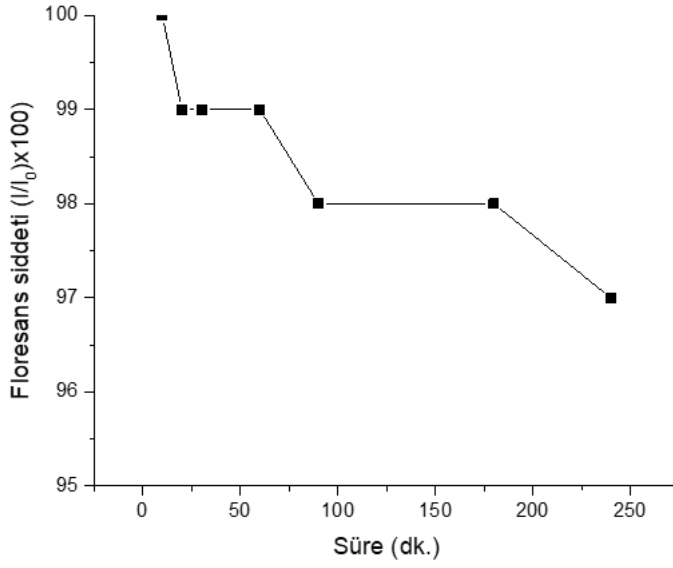
En-py@SiO₂ bileşiğinin floresans spektrumları incelendiğinde piren grubuna ait sadece monomer emisyon sinyali gözlemlenmiştir. Literatürde bilindiği üzere piren bileşiğinin iki tip floresans emisyon sinyali bulunmaktadır. Bu sinyallerden biri tek bir piren molekülünün uyarılması ile oluşan monomer emisyon sinyali, diğeri ise birden çok piren bileşiğinin istiflenmesi sonrası oluşan eksimer (excimer) sinyalleridir. En-py@SiO₂ yapısındaki silika yüzeyinde 1-pirenmetanol grubunun yüzey Si-OH ve HO-CH₂-piren grubu arasındaki hidrojen bağı etkileşimi nedeniyle homojen dağılması ve bu nedenle piren istiflenmesinin olmamasının bir sonucu olarak normalde 500 nm civarında çıkması gereken eksimer sinyali görülmemiştir. Bu durum 1-piren metanol bileşiğinin silika jel yüzeyindeki por yapılarına istiflenmeden yerleştiğini göstermektedir. Farklı çözücüler ile kaydedilen floresans emisyon spektrumlarında monomer emisyon sinyali 374-397 nm aralığında gözlemlenmiştir. Protik polar çözücüler (su, metanol ve izopropil alkol) içerisinde en-Py@SiO₂ bileşiği 374 ve 394 nm değerlerinde floresans emisyon sinyalleri vermekteyken, aprotik polar çözücülerde emisyon sinyal değerlerinde ufak kaymalar olmakta ve THF içerisinde 376 ve 395 nm değerleri elde edilirken, diklorometan içerisinde 378 ve 397 nm değerleri elde edilmiştir (Tablo 4).

Teorinin geçerliliğinin kanıtlanması için 1-pirenmetanol bileşiği tek başına aynı organik çözücüler içerisinde çözülmüş ve floresans emisyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 45'de de verildiği gibi 1-pirenmetanol bileşiğinin su ve metanol içerisinde kısıtlı çözünürlüğe sahip olması nedeniyle eksimer (excimer) ve monomer sinyalleri birlikte gözlemlenmiştir. 450-500 nm aralığında geniş bir sinyal olarak gözlemlenen eksimer sinyali baskın olarak görülmüştür. Özellikle su ortamında pirenmetanolün düzensiz dağılması ve düşük çözünürlük göstermesi floresans spektrumunu karmaşık kılmakta ve çözünmeye ve ortamda dağılmaya bağlı eksimer/monomer ($I_{excimer}/I_{monomer}$) emisyon şiddet oranlarında değişim gözlemlenmektedir. Bu bağlamda silika jel üzerine ilgili bileşiğin dağıtılmasının pozitif etkileri kıyaslamaları olarak floresans emisyon spektrumlarından da görülmektedir.



Şekil 45: 1-pyrenmetanol'ün farklı organik çözücülerdeki floresans emisyon spektrumları.

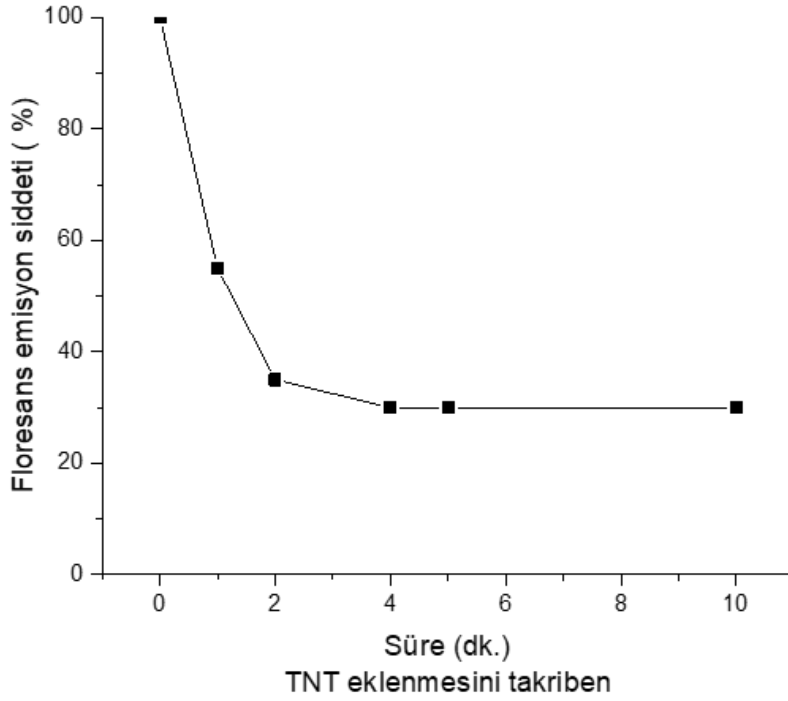
En-py@SiO₂ bileşiğinin su ortamındaki floresans emisyon kararlılığı floresans spektroskopisi ile 374 nm değerinde gözlemlenen floresans emisyon sinyal şiddetinin takip edilmesi ile incelenmiştir. Bu amaçla belirli zaman aralıklarında 0.1 mg/mL konsantrasyonuna sahip en-py@SiO₂ yapısının floresans emisyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 46). 250 dakikalık bir zaman aralığında ilgili bileşiğin floresans emisyon sinyal şiddeti \pm % 3'lük bir değişim göstermektedir. Emisyon şiddetindeki bu değişiklik silika kürelerin topaklanması veyahut zamana bağlı olarak çözeltinin dibine çökmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 46: 0.1 mg/mL konsantrasyonuna sahip en-py@SiO₂ bileşiğinin floresans emisyon spektrumu.

4.6. Floresans Sönümlenme Deneyleri

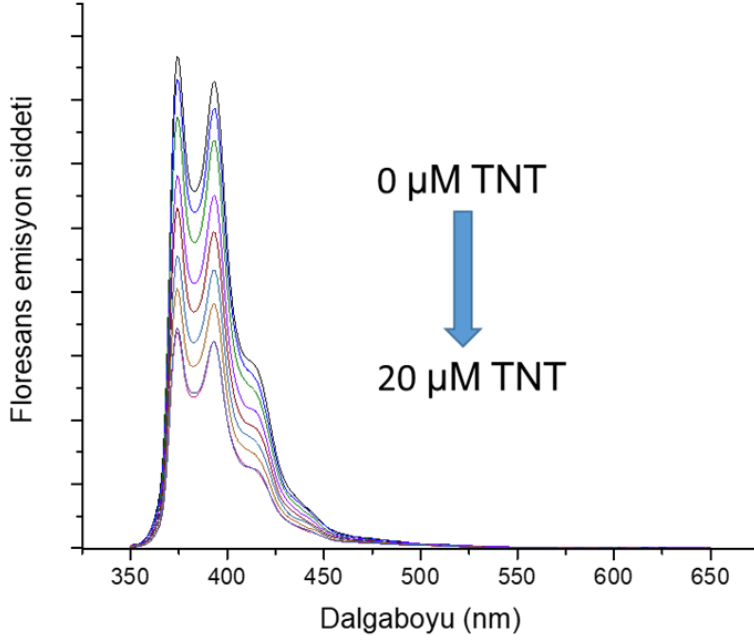
Çalışmanın bu aşamasında trinitrotoluen (TNT) çözeltisi (1.0×10^{-6} M, metanol içerisinde) su içerisinde bulunan 0.1 mg en-py@SiO₂ karışımı üzerine damlatılmış ve disperse edildikten sonra floresans ölçümü alınmıştır. Floresans sönümlenmenin sabit kaldığı nokta analiz için referans bekleme süresi olarak seçilmiştir.



Şekil 47: En-py@SiO₂ yapısı üzerine eklenen TNT çözeltisinin oluşturduğu floresans emisyon şiddet grafiği.

Şekil 47’de gibi ilk bir dakikada sinyal şiddetinde keskin bir azalma görülürken, bu azalmanın sabit bir değere ulaşması için geçen süre toplamda dört dakikadır. Bu nedenle ilerleyen floresans sönümlenme deneylerinde TNT eklenmesi takriben dört dakika beklenmiş ve floresans emisyon pikinin sabit kaldığı emisyon pik sinyal şiddeti kaydedilmiştir.

Floresans titrasyon deneyleri TNT bileşiği kullanılarak floresans sönümlenme ilkesine dayalı olarak yapılmıştır. Bu amaçla TNT üzerinde bulunan ve elektronca fakir olan –NO₂ (nitro) substituentinin elektronca zengin piren bileşiği ile etkileşmesi sonrası pirenden yapısından kaynaklı floresans şiddetinde bir azalma olmaktadır. Bu azalmanın şiddeti TNT konsantrasyonu ile orantılı (doğrusal veya doğrusal olmayan şekilde) şekilde artmaktadır. Bunun için TNT konsantrasyon 0-20 µM aralığında değişecek şekilde en-py@SiO₂’nin sulu karışımının üzerine TNT bileşiği belirli oranlarda eklenmiş ve sonrasında floresans emisyon spektrumları kaydedilerek titrasyon işlemi yapılmıştır (Şekil 48).



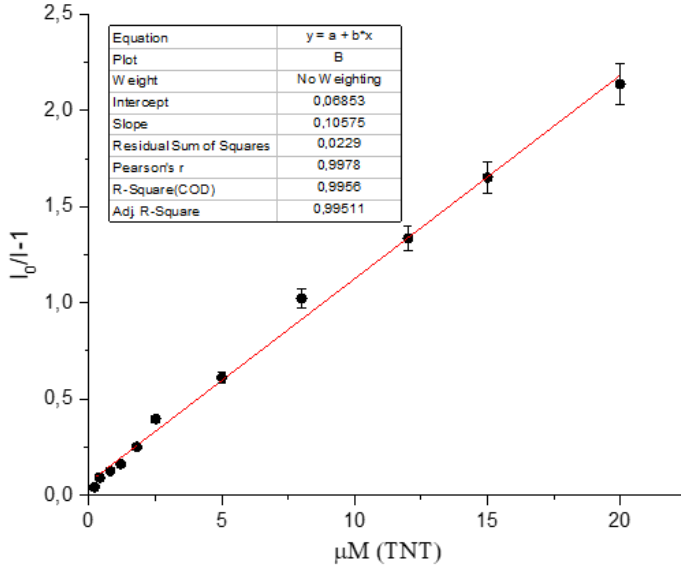
Şekil 48: En-py@SiO₂'nin sulu karışımının üzerine TNT'nin belirli oranlarda eklenmesi ile elde edilmiş floresans emisyon spektrumları.

Şekil 48'da verilen floresans spektrumunda da görüldüğü üzere artan TNT konsantrasyonuna bağlı olarak eksimer emisyon sinyallerinde azalma olmaktadır. Floresans emisyon değerlerindeki bu azalma değerleri Stern-Volmer diyagramına geçilerek ilgili bileşiğin sensör özelliği incelenmiştir. Stern-Volmer sabiti (K_{sv}) matematiksel olarak aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanabilir:

$$[Q].K_{sv} = I_0/I - 1$$

$$K_{sv(TNT)} = 1.057 \times 10^5 \text{ M}$$

I_0 değeri TNT eklenmeden önceki emisyon şiddetini belirtmektedir. "I" ise TNT eklendikten sonraki emisyon şiddetine karşılık gelmektedir. [Q] eklenen TNT bileşiğinin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda TNT eklenmesi sonrası 374 nm değerindeki emisyon piki referans alınarak sönmüleme değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 50'de grafiğe geçirilmiştir. Grafiğin y-ekseninde $I_0/I - 1$ değeri bulunurken x-ekseninde ise TNT konsantrasyonu (μM) bulunmaktadır.



Şekil 49: Farklı konsantrasyonlarda TNT eklenmesi ile oluşturulan Stern-Volmer sönümlenme grafiği.

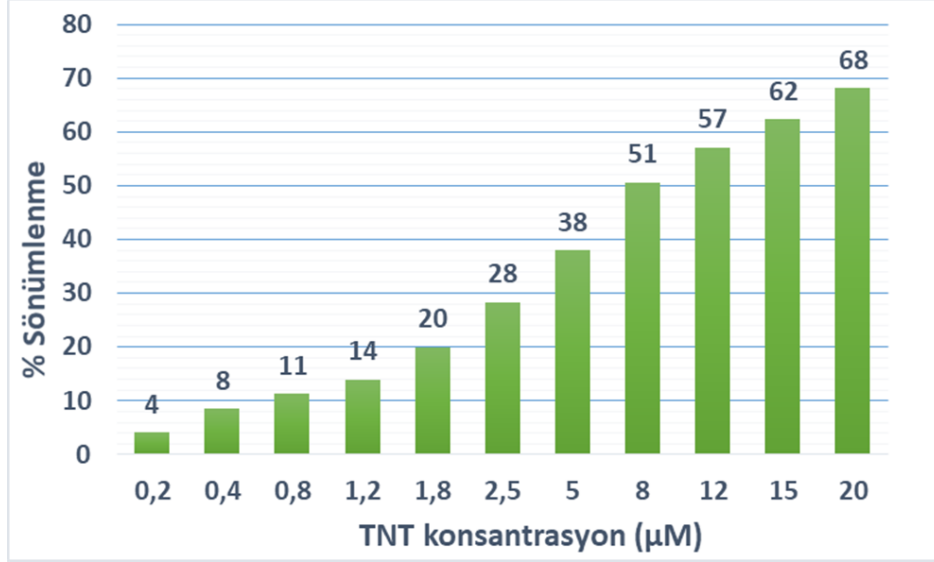
Şekil 49'de bulunan Stern-Volmer grafiği incelendiğinde grafiğin R^2 değerinin 0.995 değerinde olduğu görülmektedir. Grafiğin eğimi 1.057×10^5 M değerine yani Stern-Volmer sabiti diye adlandırılan $K_{sv,TNT}$ değerine karşılık gelmektedir. K_{sv} değerinin büyüklüğü sensörün TNT tespitindeki hassasiyetini ve etkinliğini ortaya koymaktadır. Bu işlemi takiben lineer regresyon hesaplamaları yapılmış ve elde edilen grafiğin standart hata(sapma) değerleri excel programı ile hesaplanmıştır (EK-1A). Standart hata x ve y eksen verilerinin sisteme girildikten sonra x-eksen kesişimi için hesaplanmıştır. Sensörün TNT bileşiği için tespit limiti (LOD) ve ölçüm limiti LOQ aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$LOD (TNT) = (3.3 \cdot \text{standart hata}) / K_{sv} = 7.03 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$LOQ (TNT) = (10 \cdot \text{standart hata}) / K_{sv} = 2,22 \times 10^{-7} \text{ M}$$

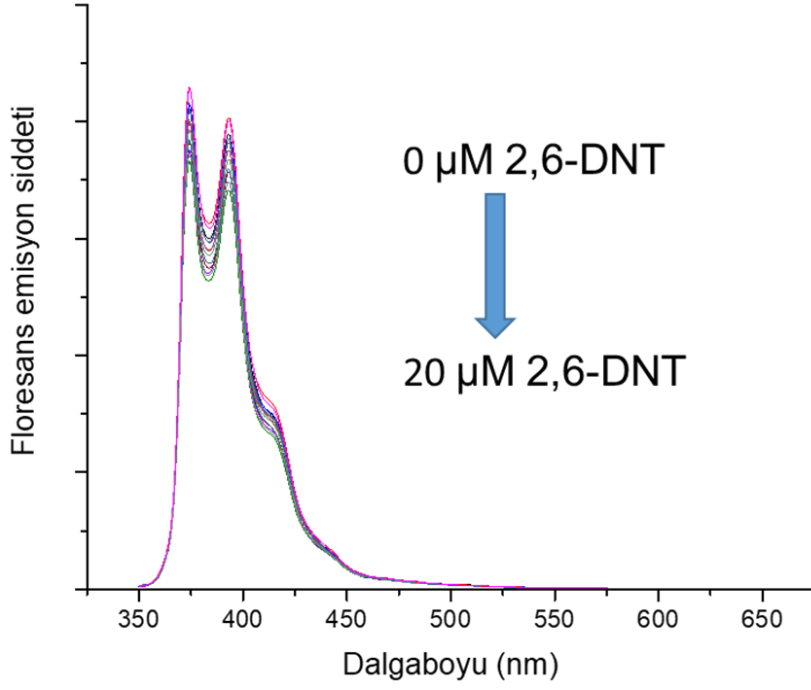
Stern-Volmer grafiğinin çizilmesi, K_{sv} ve LOD değerlerinin hesaplanması sonrası konsantrasyona bağlı % sönümlenme değerleri detaylı şekilde sütun grafiği olarak Grafik 1'de verilmiştir. 20 μM TNT eklenmesi sonrası % 68'lik bir sönümlenme

değeri elde edilmiştir. TNT tespit deneylerinde TNT konsantrasyonu lineer bir davranış göstermesi için 0,2-20 μM konsantrasyon aralığında kullanılmıştır.



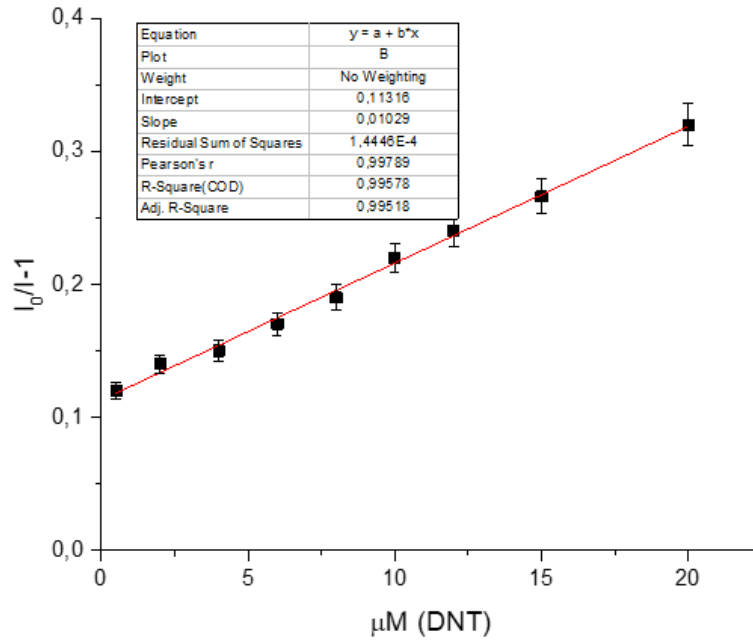
Grafik 1. TNT Konsantrasyona bağlı % sönümlenme sütun grafiği.

TNT bileşiğinin floresans sönümlenme çalışmaları sonrası 2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT) bileşiği kullanılarak sönümlenme bazlı floresans sensör çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla DNT konsantrasyonu kademeli olarak artırılarak 0-20 μM DNT aralığında elde edilen floresans emisyon değerleri Şekil 50'de özetlenmiştir.



Şekil 50: Farklı DNT konsantrasyonlarına karşı floresans emisyon spektrumları.

Şekil 52’de görüldüğü üzere TNT bileşiğine kıyasla DNT bileşiğinde sönmleme oranı çok daha düşük kalmaktadır. Bunun başlıca nedenlerinden birisi TNT bileşiğinde elektronca fakir üç tane nitro fonksiyonel grubu varken, DNT bileşiğinde iki nitro grubu olmasıdır. Bu nedenle TNT bileşiğine kıyasla DNT ile yapılan sönmleme değerlerinde daha düşük sönmleme oranları/yüzdeleri beklenmektedir.



Şekil 51: Farklı konsantrasyonlarda DNT eklenmesine karşı oluşturulan Stern-Volmer sönümlleme grafiği.

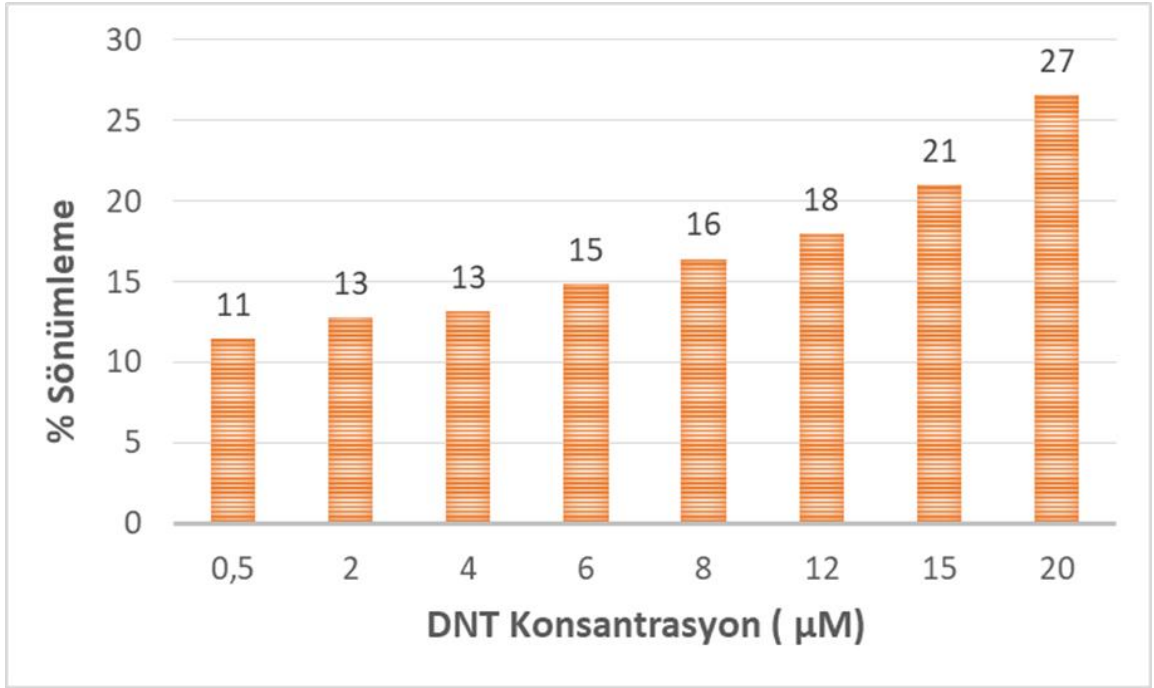
DNT bileşiğine ait $I_0/I-1$ değerine karşılık konsantrasyon verileri kullanılarak çizilen Stern-Volmer grafiği Şekil 51'de verilmiştir. Grafik 0-20 μM aralığında lineer davranış göstermektedir ve R^2 değeri 0.99578 olarak ölçülmüştür. Grafiğin eğim değeri incelendiğinde Stern-Volmer sabiti ($K_{sv(DNT)}$) $1.03 \times 10^4 \text{ M}$ olarak hesaplanmıştır. Stern-Volmer grafiğinin lineer regresyon analizi (EK-1B) yapıldığında ise sensörün DNT bileşiği için tespit limit değeri (LOD) $8.01 \times 10^{-8} \text{ M}$ ve ölçümiti (LOQ) $2.46 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak bulunmuştur.

$$[Q].K_{sv} = I_0/I-1$$

$$K_{sv(DNT)} = 1.03 \times 10^4 \text{ M}$$

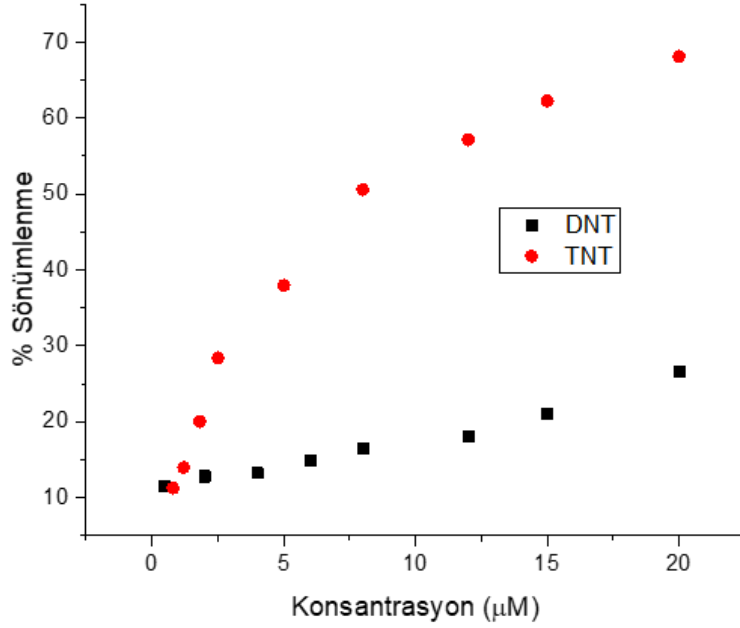
$$\text{LOD (DNT)} = (3.3 \cdot \text{standart hata}) / K_{sv} = 8.01 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{LOQ (DNT)} = (10 \cdot \text{standart hata}) / K_{sv} = 2.46 \times 10^{-7} \text{ M}$$



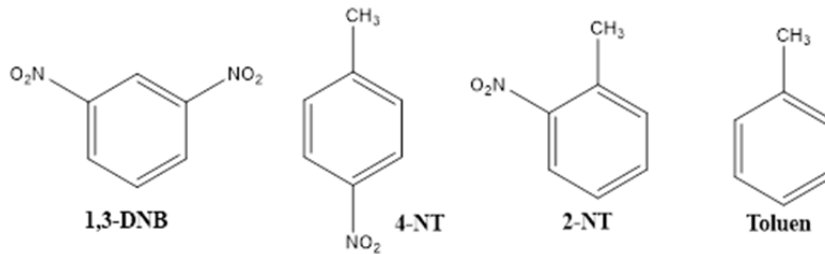
Grafik 2. DNT konsantrasyonuna karşı % sönümlenme sütün grafiği.

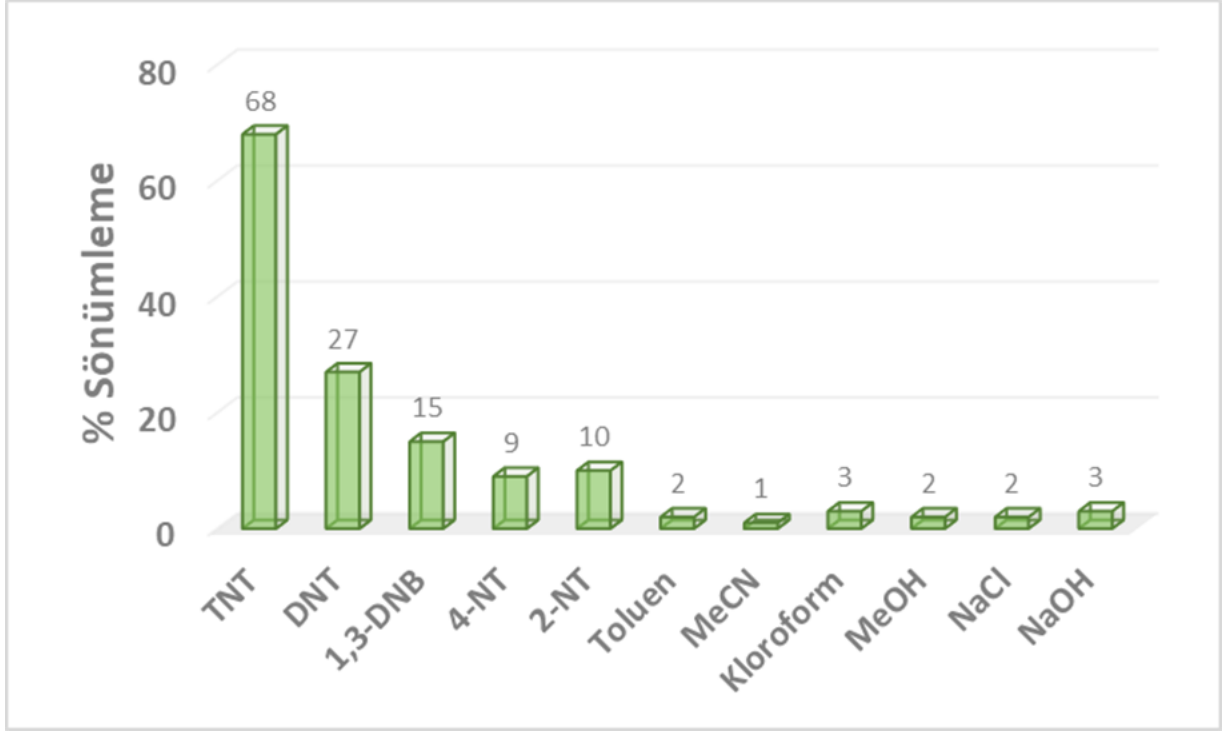
Grafik 2'de verilen DNT konsantrasyonuna karşı % sönümlenme değerleri incelendiğinde lineer davranış eğiliminde olup 20 µM DNT varlığında % 27 sönümlenme değeri gözlemlenmiştir. Şekil 52'de TNT ve DNT bileşiklerinin karşılaştırmalı sönümlenme değerleri verilmiştir.



Şekil 52: TNT ve DNT bileşiklerinin karşılaştırmalı sönümlenme değerleri.

TNT ve DNT bileşikleri ile yapılan sönümlenme çalışmaları sonrası farklı nitro-aromatik bileşikler, 1,3-dinitrobenzen (DNB) (%15), 4-nitrotoluen (4-NT) (%9), 2-nitrotoluen (2-NT) (%10); farklı çözücülerde; MeOH (%2), MeCN (%1), Kloroform (Ch) (%3) ve Tolüen (Tol.) (%2) ve tuzlarda NaCl (%2) ve NaOH (%3), aynı miktarda eklenerek sensörün sönümlenme performansı test edilmiştir. Test aşamasında her bir bileşiğin son konsantrasyonu 20 µM olacak şekilde ayarlanmıştır. İlgili sönümlenme yüzdeleri Grafik 3'te verilmiştir.





Grafik 3. Farklı nitro-aromatik bileşikler, farklı çözücü ve tuzlar eklenerek sensörün sönümleme performansı.

Disubstitue nitro grubu içeren 1,3-dinitrobenzen (1,3-DNB) bileşiği ile yapılan deneylerde 20 μ M DNB çözeltisi varlığında % 15 değerinde bir sönümleme değeri gözlemlenmiştir. 4-nitrotoluen ve 2-nitrotoluen ile yapılan deneylerde ise sırasıyla %9 ve %10 sönümleme görülmüştür. Bu sonuçlar, substituent pozisyonunun sönümlemede ciddi bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Organik çözücülerin sönümleme üzerindeki etkisinin incelenmesi için benzer testler tolüen, asetonitril, kloroform, metanol kullanılarak yapılmıştır. Bütün çözücülerde ortalama % 1-3 arasında değişen sönümleme değerleri gözlemlenmiştir. Bu durum aprotik veya protik polar çözücülerin sönümlemeyi olumsuz etkilemediğini göstermektedir. NaCl ve NaOH ile yapılan deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

5. YORUM

Çeşitli nitro aromatik yapıların varlığını tespit etmek için enkapsüle piren yapısına sahip sensör sistemi geliştirilmiştir. Kaplama için γ -Fe₂O₃ manyetik çekirdeği etrafında ince SiO₂ katmanı oluşturulmuştur. Bu katmanı yapıdaki difüzyonu kontrol eden bir engelleyici niteliindedir. Kaplama gerçekleştiğinde yüzey alanı yüksek SiO₂@ γ -Fe₂O₃ olarak adlandırılan silika jel yapısı elde edilmiştir. İçi boş silika jeller, sert-şablon (hard-template) metoduyla, çekirdek olarak γ -Fe₂O₃, dış kabuk olarak SiO₂ katmanı kullanılarak oluşturulmuştur. Elde edilen yapının manyetik çekirdek kısmı boşaltılıp, kabuk kısmında yarıkların oluşması sağlanmıştır. Sentezlenen içi boş silika yapıya pirenmetanol yüklenmesi yapılmıştır. Yapılan yükleme sonrası pirenin yapı içerisinde çok yüzeydeki boşluklara yerleştiği saptanmıştır. Daha sonra yüzeydeki piren moleküllerinin sensör özelliğini kullanabilmesi için yüzeyine yerleşen yapıdaki porlarda kalması sağlanmıştır. Bu durum için piren yüklenen yapıya enkapsülasyon işlemi uygulanarak pirenin yüzeyde oluşan ve yerleştiği porlardan dışarı çıkmaması için por boyutları küçültülmüştür. Yapılan enkapsülasyon işlemi ile porlara yerleşmiş piren çeşitli nitro aromatik yapılar varlığında por içerisine bileşimi olarak sönümlenmesini yapıp sensör özelliği gösterirken, reaksiyon tamamlandığında ortamdan sadece nitro-bileşik ayrılıp pirenin gözenek içerisinde kalması sağlanmıştır. SiO₂, piren@SiO₂ ve enkapsüle piren@SiO₂ yapılarının gözenek hacimleri, yüzey alanları ve gözenek boyutları karşılaştırılmıştır. Sonuçta olarak enkapsüle piren@SiO₂ yapısının beklediği gibi en düşük ölçülerde olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda yüklenen piren miktarı UV-Vis. kullanılarak Beer Yasasıyla pirenmetanol ile çizilen kalibrasyon eğrisine göre absorbans değerine karşılık gelen enkapsüle pirenin absorbansının %95 olduğu hesaplanmıştır. En-Py@SiO₂ bileşiminin farklı çözücüler (MeOH, IPrOH, THF, CH₂Cl₂) içerisinde UV-Vis spektrumları karşılaştırılmıştır. Protik polar çözücüler olan metanol (MeOH) ve isopropil alkol (IPrOH) içerisinde UV-Vis spektrumlarının birbirine benzer çıktığı fakat Tetrahidrofuran (THF) ve diklorometan (CH₂Cl₂) gibi aprotik polar çözücüler içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumlarında ise maksimum absorbans değerlerinde batokromik etki (bathochromic effect) gözlemlenmiş ve kırmızıya

kayma olduğu tespit edilmiştir. En-Py@SiO₂ bileşğinin farklı çözücüler (MeOH, IPrOH, THF, CH₂Cl₂) içerisinde floresans ölçümleri yapılmış ve tüm çözücüler içinde sadece monomer emisyon sinyali gözükmiştir. Böylece yapı içerisindeki pirenin istiflenmediğini ve tek bir piren molekülü uyarıldığı bulunmuştur. Sentezlenen yapı ile nitro aromatik bileşiklerden TNT ile floresans analizleri yapılmış ve TNT üzerinde bulunan ve elektronca fakir olan –NO₂ (nitro) substituentinin elektronca zengin piren bileşği ile etkileşmesi sonrası piren yapısından kaynaklı floresans şiddetinde bir azalma olmadığı görülmüştür. Farklı nitro aromatik bileşikleriyle yapılan sönümlene testlerinde substituent pozisyonunun sönümlenmede ciddi bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Aynı zamanda organik çözücülerinde sönümlene etkisi karşılaştırılmış ve aprotik veya protik çözücülerin sönümlenmeyi olumsuz etkilemediği görülmüştür.

Yapılan çalışmaların sonucunda, daha önce yapılmamış silika bazlı içi boş enkapsülepiren yüklü nitro-aromatik sensör geliştirilmiş ve sensör özelliği çeşitli testlerle gösterilmiştir.

Günümüzde maalesef oldukça sık rastlanan terör olaylarında yaygın olarak yüksek tahribat etkisi gösteren malzeme olarak kullanılan nitro-aromatik yapıların tespitini sağlayacak hızlı, kolay ve ucuz bir yöntem olarak yeni bir sensör sistemi geliştirmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] R. F. Ruthruff, H. S. Booth, and A. Dolance, "Silica Gel," in *Inorganic Syntheses*, 2007.
- [2] A. Yildirim and M. Bayindir, "A porosity difference based selective dissolution strategy to prepare shape-tailored hollow mesoporous silica nanoparticles," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3839–3846, 2015, doi: 10.1039/c4ta06222a.
- [3] H. Guo *et al.*, "Hollow mesoporous silica nanoparticles for intracellular delivery of fluorescent dye," *Chem. Cent. J.*, 2011, doi: 10.1186/1752-153X-5-1.
- [4] M. Xiao *et al.*, "Hollow Nanostructures for Photocatalysis: Advantages and Challenges," *Advanced Materials*. 2019, doi: 10.1002/adma.201801369.
- [5] S. Park *et al.*, "Mass spectrometric analysis of eight common chemical explosives using ion trap mass spectrometer," *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2013, doi: 10.5012/bkcs.2013.34.12.3659.
- [6] 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, doi: 10.1155/2012/132424.
- [7] Y. Takeuchi, "Sagittal plane spinal mobility is associated with dynamic balance ability of community-dwelling elderly people," *J. Phys. Ther. Sci.*, 2017, doi: 10.1589/jpts.29.112.
- [8] D. L. Green, S. Jayasundara, Y. F. Lam, and M. T. Harris, "Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles - NMR and SAXS investigation," *J. Non. Cryst. Solids*, 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(02)01577-6.
- [9] Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, and J. Ma, "Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications," *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.02.040.
- [10] R. Muñoz-Espí, Y. Mastai, S. Gross, and K. Landfester, "Colloidal systems for crystallization processes from liquid phase," in *CrystEngComm*, 2013, doi: 10.1039/c3ce26657e.
- [11] H. Zou, S. Wu, Q. Ran, and J. Shen, "A simple and low-cost method for the preparation of monodisperse hollow silica spheres," *J. Phys. Chem. C*, 2008,

doi: 10.1021/jp800557k.

- [12] S. Wang, M. Zhang, D. Wang, W. Zhang, and S. Liu, "Synthesis of hollow mesoporous silica microspheres through surface sol-gel process on polystyrene-co-poly(4-vinylpyridine) core-shell microspheres," *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.10.002.
- [13] Y. Wang, X. Su, P. Ding, S. Lu, and H. Yu, "Shape-controlled synthesis of hollow silica colloids," *Langmuir*, vol. 29, no. 37, pp. 11575–11581, 2013, doi: 10.1021/la402769u.
- [14] H. Fan, Z. Lei, J. H. Pan, and X. S. Zhao, "Sol-gel synthesis, microstructure and adsorption properties of hollow silica spheres," *Mater. Lett.*, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.03.045.
- [15] Y. Li *et al.*, "A dual soft-template synthesis of hollow mesoporous silica spheres decorated with Pt nanoparticles as a CO oxidation catalyst," *RSC Adv.*, 2015, doi: 10.1039/c5ra17340j.
- [16] M. Vallet-Regi, A. Rámila, R. P. Del Real, and J. Pérez-Pariente, "A new property of MCM-41: Drug delivery system," *Chem. Mater.*, 2001, doi: 10.1021/cm0011559.
- [17] Q. Gao, W. Xie, L. Zhao, Y. Wang, W. Zhang, and Q. Cai, "Synthesis of hierarchical sieve-like mesoporous silica nanoparticle aggregates via centrifugal method for drug delivery system," *Chinese Chem. Lett.*, 2018, doi: 10.1016/j.ccllet.2018.09.006.
- [18] A. Zhang, Y. Zhang, N. Xing, K. Hou, and X. Guo, "Hollow silica spheres with a novel mesoporous shell perforated vertically by hexagonally arrayed cylindrical nanochannels," *Chem. Mater.*, 2009, doi: 10.1021/cm8024236.
- [19] H. Bamnolker and S. Marcel, "Dispersion polymerization of styrene in polar solvents: Effect of reaction parameters on microsphere surface composition and surface properties, size and size distribution, and molecular weight," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19960730)34:10<1857::AID-POLA3>3.0.CO;2-M.
- [20] S. Liu, M. Wei, J. Rao, H. Wang, and H. Zhao, "A controlled formation of cage-like nanoporous hollow silica microspheres," *Mater. Lett.*, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.04.005.
- [21] X. Fu, X. He, and X. Hu, "Preparation of single-hole silica hollow microspheres by precipitation-phase separation method," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.01.010.
- [22] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, and A. Vrij, "Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism,"

- J. Colloid Interface Sci.*, 1992, doi: 10.1016/0021-9797(92)90163-G.
- [23] A. Albanese, P. S. Tang, and W. C. W. Chan, "The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems," *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2012, doi: 10.1146/annurev-bioeng-071811-150124.
- [24] D. Kyprianou *et al.*, "Synthesis of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) using flow chemistry," *Molecules*, 2020, doi: 10.3390/molecules25163586.
- [25] J. Willem Borst and A. J. W. G. Visser, "Fluorescence lifetime imaging microscopy in life sciences," *Measurement Science and Technology*. 2010, doi: 10.1088/0957-0233/21/10/102002.
- [26] A. Ciupa, M. F. Mahon, P. A. De Bank, and L. Caggiano, "Simple pyrazoline and pyrazole 'turn on' fluorescent sensors selective for Cd²⁺ and Zn²⁺ in MeCN," *Org. Biomol. Chem.*, 2012, doi: 10.1039/c2ob26608c.
- [27] B. Qiu *et al.*, "A colorimetric and ratiometric fluorescence sensor for sensitive detection of fluoride ions in water and toothpaste," *RSC Adv.*, 2016, doi: 10.1039/c6ra04747e.
- [28] 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, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121868.
- [29] Y. Wang, A. La, Y. Ding, Y. Liu, and Y. Lei, "Novel signal-amplifying fluorescent nanofibers for naked-eye-based ultrasensitive detection of buried explosives and explosive vapors," *Adv. Funct. Mater.*, 2012, doi: 10.1002/adfm.201200047.
- [30] G. He *et al.*, "Pyrene-containing conjugated polymer-based fluorescent films for highly sensitive and selective sensing of TNT in aqueous medium," *Macromolecules*, 2011, doi: 10.1021/ma200953s.
- [31] A. Chauhan, "GC-MS Technique and its Analytical Applications in Science and Technology," *J. Anal. Bioanal. Tech.*, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000222.
- [32] R. Malviya, V. Bansal, O. P. Pal, and P. K. Sharma, "High performance liquid chromatography: A short review," *Journal of Global Pharma Technology*. 2010.
- [33] F. Yan, Y. He, L. Ding, and B. Su, "Highly ordered binary assembly of silica mesochannels and surfactant micelles for extraction and electrochemical analysis of trace nitroaromatic explosives and pesticides," *Anal. Chem.*, 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b00433.

- [34] T. Li *et al.*, "Coupling poly-(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) monolith microextraction to capillary electrophoresis for the determination of phenols in water samples," *Talanta*, 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.02.021.
- [35] X. Zhang, Z. Gou, Y. Zuo, and W. Lin, "Pyrene-based polymer fluorescent materials for the detection of 2,4,6-trinitrophenol and cell imaging," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113183.
- [36] P. Beyazkilic, A. Yildirim, and M. Bayindir, "Nanoconfinement of pyrene in mesostructured silica nanoparticles for trace detection of TNT in the aqueous phase," *Nanoscale*, 2014, doi: 10.1039/c4nr05514d.
- [37] K. M. Roscioli *et al.*, "Modular ion mobility spectrometer for explosives detection using corona ionization," *Anal. Chem.*, 2011, doi: 10.1021/ac200945k.

7. EKLER

EK 1 -Yardımcı Grafikler

EK 1-A: TNT için lineer regresyon hesaplamaları ve elde edilen grafiğin standart hata(sapma) değerleri

ÖZET ÇIKIŞI								
<i>Regresyon İstatistikleri</i>								
Çoklu R	0,99779549							
R Kare	0,99559584							
Ayarlı R Ka	0,995106488							
Standart H	0,050441502							
Gözlem	11							
ANOVA								
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>			
Regresyon	1	5,17652672	5,17652672	2034,522261	6,47065E-12			
Fark	9	0,022899106	0,002544345					
Toplam	10	5,199425825						
	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>	<i>Düşük %95</i>	<i>Yüksek %95</i>	<i>Düşük 95,0%</i>	<i>Yüksek 95,0%</i>
Kesişim	0,068528522	0,020847404	3,28714885	0,009421123	0,021368416	0,115688627	0,021368416	0,115688627
X Değişken	0,105749262	0,002344478	45,10567881	6,47065E-12	0,100445685	0,111052839	0,100445685	0,111052839

EK 1-B: DNT için lineer regresyon hesaplamaları ve elde edilen grafiğin standart hata(sapma) değerlerinin Excel programı

ÖZET ÇIKIŞI								
<i>Regresyon İstatistikleri</i>								
Çoklu R	0,997888777							
R Kare	0,99578201							
Ayarlı R Kare	0,995179441							
Standart Hat	0,004542817							
Gözlem	9							
ANOVA								
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>			
Regresyon	1	0,034104157	0,03410416	1652,558402	1,42074E-09			
Fark	7	0,00014446	2,0637E-05					
Toplam	8	0,034248618						
	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>	<i>Düşük %95</i>	<i>Yüksek %95</i>	<i>Düşük 95,0%</i>	<i>Yüksek 95,0%</i>
Kesişim	0,113160036	0,00265463	42,6274192	1,02037E-09	0,106882832	0,119437239	0,106882832	0,119437239
X Değişkeni	0,010293206	0,000253205	40,6516716	1,42074E-09	0,009694471	0,010891941	0,009694471	0,010891941