

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NEFESTEKİ COVID 19 BİYOBELİRTEÇLERİ İÇİN
ALGILAYICI MALZEMELER VE SENSÖR ÖZELLİKLERİ**

**FULDEN ZEYNEP KALKAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MOLEKÜLER BİYOLOJİ VE GENETİK ANABİLİM DALI
KİMYASAL, BİYOLOJİK, RADYOLOJİK VE NÜKLEER
SAVUNMA PROGRAMI**

**GEBZE
2023**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEFESTEKİ COVID 19
BİYOBELİRTEÇLERİ İÇİN ALGILAYICI
MALZEMELER VE SENSÖR ÖZELLİKLERİ

FULDEN ZEYNEP KALKAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MOLEKÜLER BİYOLOJİ VE GENETİK ANABİLİM DALI
KİMYASAL, BİYOLOJİK, RADYOLOJİK VE NÜKLEER
SAVUNMA PROGRAMI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. İLKE GÜROL

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SENSOR MATERIALS AND SENSOR
FEATURES
FOR COVID 19 BIOMARKETERS IN BREATH**

FULDEN ZEYNEP KALKAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MOLECULAR BIOLOGY AND GENETICS
**CHEMICAL, BIOLOGICAL, RADIOLOGICAL AND
NUCLEAR DEFENCE PROGRAM**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AYŞE GUL GUREK
II. THESIS SUPERVISOR
ASSOC.PROF.DR. ILKE GUROL

GEBZE

2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/07/2022 tarih ve 2022/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/11/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fulden Zeynep KALKAN'ın tez çalışması Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı Kimyasal, Biyolojik, Radyolojik, Nükleer Savunma (KBRN) Programında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE : Dr. Öğrt. Üyesi Mine Gül Şeker

ÜYE : Doç. Dr. Sinem TUNCEL KOSTAKOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Yapılan literatür çalışmalarında insan nefes profilinde hastalığa bağlı biyobelirteçlerin olduğu gözlenmiştir. Bu bağlamda, molekül baskılı polimerler(MIP) zorlayıcı şartlarda gösterdikleri dayanıklılık, kararlılık, tekrar kullanılabilirlik ve yüksek seçicilikte tanıma bölgelerine sahip olmaları nedeniyle birçok alanda tercih edilmektedir. MIP'lar sensör yüzey malzemesi olarak sentezlenip tanı teşhis erken tespit cihaz geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca ftalosiyanın bileşikleri de gazlar için çalışan kimyasal sensörler de kullanılmak üzere algılama özellikleri nedeniyle giderek daha fazla araştırılan önemli bir makromolekül sınıfıdır. Kimyasal olarak kararlı olan bu bileşiklerin SAW ve QCM gibi farklı sensör uygulamalarında kullanıldığı ve olumlu sonuçlar alındığı görülmüştür. Bu tez kapsamında, yapılan literatür araştırmalarından edinilen bilgiler doğrultusunda Covid-19 'a ait nefes analiz çalışmaları neticesinde belirlenmiş olan biyobelirteçler listesinde olan bütiraldehit ile etkileşime gireceği öngörülen moleküler baskılanmış polimerler ve ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Sentezlenen bütiraldehit baskılı (p(HEMA-MMA) nanopolimerinin spesifik yüzey alanı nanopolimerin kuru kütle grafiğinden yola çıkılarak hesaplanmıştır ve 13767.2 m²/g bulunmuştur. Sentezlenen Covid-19 biyobelirteçlerine uygun olan malzemelerin FTIR, NMR, SEM, Zeta potansiyel gibi analiz tekniklerinden elde edilen verilerle yapı aydınlatma çalışmaları yapılmış ve ardından SAW sensörler üzerine kaplanması için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İnsan nefesinde Covid-19 virüsünün kısa sürede, yerinde, hızlı, seçici ve hassas tespiti için gerekli olan algılayıcı malzemelerin SAW sensörler ile kontrollü laboratuvar koşullarında nemsiz, %30 nem, %50 nem ve %70 nemli ortamlarda UOB'lere karşı vermiş olduğu sensör cevapları değerlendirilmiştir. %70 nem oranında bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) nanopolimerin ve ZnPc-NH₂ bileşiğinin 6 farklı gaz ortamında bütiraldehite seçici olduğu görülmüş ve LOD değerleri sırasıyla 95.53 ppm ve 121.4 ppm olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Covid-19, Yüzey Akustik Dalga (SAW), Sensör, Piezoelektrik, Moleküler Baskılı Nanopolimerler (MIPs), Biyosensör

SUMMARY

In the literature studies, it has been observed that there are biomarkers related to the disease in the human breath profile. MIPs are synthesized as sensor surface material and enable the development of diagnostic and early detection devices. In addition, phthalocyanine compounds are an important class of macromolecules that are increasingly being investigated for their sensing properties for use in chemical sensors working for gases. It has been observed that these chemically stable compounds are used in different sensor applications such as SAW and QCM and positive results are obtained. Within the scope of this thesis, molecularly imprinted polymers and phthalocyanines, which are predicted to interact with butyraldehyde, which is on the list of biomarkers determined as a result of breath analysis studies of Covid-19, were synthesized in line with the information obtained from the literature research. The specific surface area of the synthesized butyraldehyde imprinted nanopolymer was calculated from the dry mass graph of the nanopolymer and was found to be 13767.2 m²/g. Structure illumination studies were carried out with the data obtained from analysis techniques such as FTIR, NMR, SEM, Zeta potential of materials suitable for the synthesized Covid-19 biomarkers, and then optimization studies were carried out for coating on SAW sensors. The sensor responses of the sensing materials required for the rapid, on-site, fast, selective and sensitive detection of the Covid-19 virus in human breath against VOCs in non-humid, 30% humidity, 50% humidity and 70% humidity environments under controlled laboratory conditions with SAW sensors evaluated. Butyraldehyde imprinted p(HEMA-MMA) nanopolymer and ZnPc-NH₂ compound at 70% humidity were found to be selective to butyraldehyde in 6 different gas environments, and their LOD values were calculated as 95.53 ppm and 121.4 ppm, respectively.

Key Words: Covid-19, Surface Acoustic Wave (SAW), Sensor, Piezoelectric, Molecularly Imprinted Nanopolymers (MIPs), Biosensor

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, destekleyen sevgili tez danışmanım Sayın Prof. Ayşe Gül GÜREK hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında fikirleri ile bana yol gösteren Doç. Dr. İlke GÜROL'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Sensör optimizasyon ve ölçüm çalışmalarında da bana yol gösteren Dr. Cihat TAŞALTIN'a, ayrıca bu süreçte birlikte çalıştığım arkadaşlarım başta Günseli GÜNEY, Duygu NUHOĞLU olmak üzere Fulya KARAŞAHİN, Gülay ALTINDEMİR KAPLAN, Ayşe EKİCİOĞLU'NA dostlukları, yardımları ve anlayışları için teşekkür ederim. Moleküler baskılanmış polimer sentez ve karakterizasyonlarında bana uzaktan destek veren eski laboratuvar çalışma arkadaşlarım Dr. Raziye Hilal ŞENAY, Dr. Esra FEYZİOĞLU ve Emir ÖZÇALIŞKAN'a çok teşekkür ediyorum. Akademik kariyerimin her aşamasında manevi destekleri ile desteğini esirgemeyen annem ve babama, tezimi hazırlamam esnasında ciddi destek veren sevdiğim sevgili eşim Dr. Orçun KALKAN'a ve canım kızım Maya KALKAN'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunuyorum. Bu tez çalışmasında kullanılan malzemeler 120N816 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında sentezlenmiştir. Bu malzemeler için verdiği maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	2
2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri	2
2.2. Polimerizasyon Yöntemleri	2
2.2.1. Emülsiyon Polimerizasyon Yöntemi	2
2.3. Fonksiyonel Monomerler	3
2.4. Çapraz Bağlayıcılar	4
2.5. Başlatıcılar	5
2.6. Moleküler Baskılanmış Nanopolimerler	5
2.6.1. Kalıp Molekül	6
2.6.2. Moleküler Baskılanmış Nanopolimerlerin Uygulama Alanları	6
3. FTALOSİYANİNLER	8
3.1. Ftolasianinlerin Genel Özellikleri	11
4. SENSÖRLER	14
4.1. Kimyasal Sensörler	14
4.1.1. Gaz Duyarlı Sensörler	14
4.2. Kimyasal Sensör Çeşitleri	15
4.2.1. Yüzey Akustik Dalgalar	16
4.2.2. Piezoelektrik Etki	18
4.2.3. IDT'lerle yüzey akustik dalgalarının üretilmesi	19
4.3. Saw Sensörler	20

Sayfa

5. MATERYAL METOT	22
5.1. Kullanılan Ekipmanlar Ve Kimyasal Maddeler	22
5.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	22
5.3. Sentezler	24
5.3.1. Ftalosiyanın Sentezi	24
5.3.1.1. 2,9(10),16(17),23(24)-tetranitroftalosiyaninatoçinko(II) Sentezi	24
5.3.1.2. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetraaminoftalosiyaninato çinko(II)	27
5.3.2. Bütiraldehit Baskılanmamış p(HEMA-MMA) Nanopolimerinin Sentezi	32
5.3.3. Bütiraldehit Baskılanmamış p(HEMA-MMA) Nanopolimerin Karakterizasyonu	31
5.3.4. Bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) Nanopolimer Sentezi	33
5.3.5. Bütiraldehit Baskılanmış p(HEMA-MMA) Nanopolimerin Karakterizasyonu	34
5.4. SAW Cihazların Yüzeylerinin Kaplanması	37
5.5. SAW Sensör Ölçümleri	38
6. SONUÇLAR ve YORUMLAR	48
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
f_0	: Rezonans farkı
AA	: Akrilik asit
AC	: Alternatif akım
AIBN	: 2,2-azobis izobütironitril
DMF	: Dimetilformamid
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
EGDMA	: Etilen glikol dimetakrilat
HEMA	: 2-hidroksi metakrilat
IDT	: Interdigitated Transducer
KPS	: Potasyum persülfat
LOD	: Limit of detection
MAA	: Metakrilik asit
MIP	: Moleküler imprinted polymer
NIP	: Non imprinted polymer
PDI	: Polidispersite indeksi
p(HEMA-MMA)	: Poli(hidroksietilmetskrilat-metilmetakrilat)
PVA	: Polivinilalkol
Pz	: Porfirazin
QCM	: Kuvars kristal mikrobals
SAW	: Yüzey akustik dalgası
TFMAA	: 2-(triflorometil)-akrilik asit
UOB	: Uçucu organik bileşik
VP	: Vinil pridin
ZnPc	: Çinko ftalosiyenin

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Emülsiyon polimerizasyon sentezinin şematik gösterimi.	3
2.2: En yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar.	4
2.3: Örnek başlatıcıların molekül yapısı.	5
3.1: Tetrapirrol halka bileşikleri; a-porfirin, b-porfirazin, c-tetrabenzoporfirin, d-ftalosiyanın.	8
3.2: Tetrapirrol halka bileşiklerinin gösterimi.	9
3.3: a-Klorofil b-Hemoglobinin biyolojik yapılarındaki pirol kompleksleri.	10
3.4: Ftalosiyanın bileşiğinin şematik gösterimi.	11
3.5: Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı a- Kare düzlemsel; KS: 4, b- Kare piramit ; KS: 5, c- Oktahedral; KS: 6.	12
3.6: Metal içermeyen ftalosiyanın (H ₂ Pc) ve metallo ftalosiyanın temsili. (MPc).	12
3.7: Ftalosiyanın merkezi atom olarak kullanılacak elementlerin gösterimi	13
4.1: Boyuna ve enine dalga formlarından oluşan Rayleigh dalgası.	16
4.2: a) Doğal bir kristalin ve eksenlerinin temsili bir görüntüsü b) kristal için ST kesim açıları.	17
4.3: Yüzey üzerinde iki IDT ile SAW şematik gösterimi.	18
4.4 : a) simetri merkezi olan bir kristal b) simetri merkezi olmayan bir iyonik kristalin 2 boyutlu kafesi için gerilimin elektrik dipol momenti üzerindeki etkisi.	18
4.5: SAW sensör cihazı üzerinden IDT'lerin yandan görünümü; a) IDT parmak mesafesi 'd' ve b) dalga boyu 'λ'.	20
4.6: a) Girişte SAW üretimi (piezoelektrik) b) çıkışta SAW sinyali alınması (ters piezoelektrik).	20
5.1 : 2,9(10),16(17),23(24)-tetranitroftalosiyanınato çinko(II).	24
5.2: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetranitroftalosiyanınato çinko(II) sentez yöntemi.	25
5.3 : 2,9(10),16(17),23(24)- Tetranitroftalosiyanınato çinko(II) bileşiğinin FTIR spektrumu.	25
5.4: 2,9(10),16(17),23(24)- Tetranitroftalosiyanınato çinko(II) bileşiğinin kütle spektrumu.	26

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.5: 2,9(10),16(17),23(24)- Tetranitroftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	27
5.6: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetraaminoftalosiyaninato çinko(II).	27
5.7: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetranitroftalosiyaninato çinko(II) indirgenme reaksiyonu.	28
5.8: 2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin FTIR spektrumu.	28
5.9: 2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin kütle spektrumu	29
5.10: 2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin proton ¹ H-NMR spektrumu.	30
5.11: p(HEMA-MMA) (NIP) FT-IR Spektrumu.	31
5.12: p(HEMA -MMA) NIP Zeta boyut ölçüm grafiği.	32
5.13: p(HEMA -MMA) SEM görüntüleri.	32
5.14: p(HEMA -MMA) kuru kütle grafiği.	33
5.15: a:Bütiraldehit desorbe edilmiş p(HEMA-MMA) FTIR spektrumu. b:Bütiraldehit desorbe edilmemiş p(HEMA-MMA)	35
5.16: Bütiraldehit baskılı P(HEMA-MMA) zeta boyutu ölçüm grafiği.	35
5.17: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) SEM görüntüleri.	36
5.18: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) kuru kütle grafiği.	36
5.19: SAW sensör yüzey mikroskop görüntüsü.	38
5.20: SAW sensör sistemi.	38
5.21: ZnPc-NH ₂ kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları (a) Nem, (b) N-Butiraldehit(%0-70 Nem ikili karışım).	39
5.22: ZnPc-NH ₂ kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları, (a)Aseton (%0-70 Nem ikili karışım), (b) Etanol(%0-66 Nem ikili karışım).	40
5.23: p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün keton, alkol ve aldehit buharlarına karşı cevapları (a) Nem, (b) N-Butiraldehit(%0-70 Nem ikili karışım), (c)Aseton (%0-50 Nem ikili karışım).	41
5.24: p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün keton, alkol ve aldehit buharlarına karşı cevapları, (a) Etanol(%0-50 Nem ikili karışım).	42

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.25: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları.	43
5.26: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları.	44
5.27: Bütiraldehit baskılanmış ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) nanopolimerlerin 2 farklı kalınlıkta kaplanmış SAW sensörlerin neme karşı sütun grafiği.	44
5.28: Bütiraldehit baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) aseton buharına karşı sütun grafiği.	45
5.29: Bütiraldehit baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) etanol buharına karşı sütun grafiği.	46
5.30: Bütiraldehit baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) bütiraldehit buharına karşı sütun grafiği.	46
5.31: a) Baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin neme ve 6 farklı gaza karşı (%0 nem) sütun grafiği b) Baskılanmış p(HEMA-MMA) (MIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin neme ve 6 farklı gaza karşı (%0 nem) sütun grafiği.	47

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Polimerizasyonda kullanılan en yaygın fiziksel yöntemler.	2
2.2 : En yaygın kullanılan monomerler.	4
5.1: Çalışmada kullanılan ekipmanlara ait liste.	22
5.2: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.	23

1. GİRİŞ

2019 yılından günümüze kadar tüm dünyayı etkisi altına alan pandemi biyoterörizme örnek vakalardan birisi olarak nitelendirilebilir. Havaalanı, metro, uçak, askeri kamplar, hastaneler, alışveriş merkezleri, çocuk kreşleri, okullar vb. ve çok sayıda insan hareketinin olduğu riskli alanlarda havada Covid-19'un varlığını tespit eden teşhis ve uyarı sisteminin geliştirilmesi gün geçtikçe önem arz etmektedir. Covid-19'un erken, hızlı ve doğru tespiti, virüsün yayılmasının kontrolü ve hasta tedavisi için özellikle önemlidir. Mevcut nükleik asit testi büyük ölçüde laboratuvar tabanlı teknolojiye dayanmaktadır ve tanı süreci normalde birkaç gün hatta birkaç hafta sürer, bu da Covid-19'un büyük ölçekli ve hızlı taranması için pratik değildir. Nefes analizi yoluyla hastalıkların ve virüslerin erken teşhisi, diğer alanlarda da yaygın olarak kullanılmış ve başarılı bir platform olarak kanıtlanmıştır. Covid-19'un tespiti için insan nefesinden non-invaziv ve ağrısız bir erken teşhis yönteminin geliştirilmesi Covid-19 için yepyeni, hızlı ve doğru bir tespit modu oluşturabilir. Tez çalışmasının gerçekleştirilmesi ile farklı türde sensör malzemeleri ve hibrit yapıları içeren yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip bir sensör dizisine sahip olacağımız planlanmaktadır. Bu çalışma ile herhangi bir profesyonel kişi olmadan insan nefes analizi yoluyla Covid-19'un hızlı ve doğru bir şekilde tespiti için cihaz tasarımı yapılmasına olanak sağlayacaktır.

2. POLİMERLER

2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlar ile düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler, monomerlerin birleşmesiyle oluşmaktadır. Polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini ilk kez Alman Herman Stauding tanımlamıştır. Stauding polimer alanında yaptığı çalışmalarıyla, 1953 yılında Nobel ödülüne layık bulunmuştur. Doğal polimerleri taklit ederek başladığı çalışmalar sonucunda 1930 yılında Wallace Carothers, naylonu sentezlemiştir. Bunun sonucu olarak günümüzde birçok polimer türü geliştirilmiş olup, her biri geniş uygulama alanlarına sahiptir.

2.2. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerizasyon reaksiyonları birkaç farklı fiziksel yöntemle elde edilir (Tablo 2.1) [Arshady, 1992].

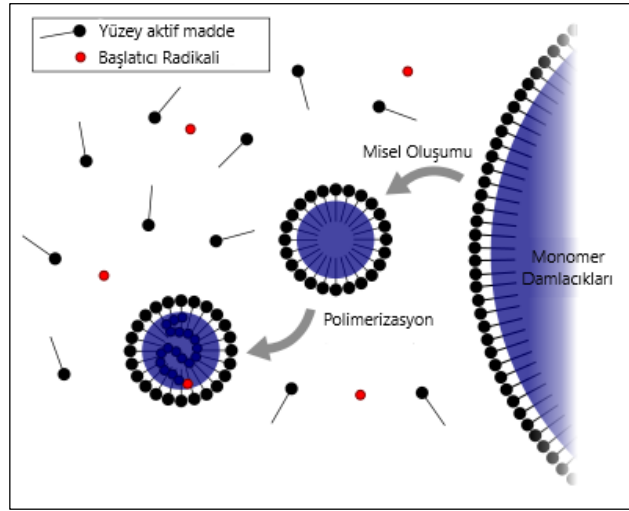
Tablo 2.1: Polimerizasyonda kullanılan en yaygın fiziksel yöntemler.

Yığın Polimerizasyonu
Dispersiyon Polimerizasyonu
Süspansiyon Polimerizasyonu
Emülsiyon Polimerizasyonu

2.2.1. Emülsiyon Polimerizasyon Yöntemi

Emülsiyon polimerizasyonu, su çözeltisinde polimerleri veya monomer adı verilen daha küçük kimyasal zincir gruplarını oluşturmak için bir prosestir. Bir emülsiyon, su fazında asılı monomerin veya polimerin çok küçük damlacıklarının kararlı bir karışımıdır (Şekil 2.1).

Emülsiyon polimerizasyon yönteminde genellikle su kullanılır. Monomer ya da monomerler emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılmıştır. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen hidrofilik bir maddedir. Emülsiyon yapıcı madde ise yüzey aktif bir maddedir. Emülsiyon yapıcı maddenin molekül yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar mutlaka bulunur.



Şekil 2.1: Emülsiyon polimerizasyon sentezinin şematik gösterimi.

Suda bir emülsiyon polimerizasyonu reaksiyonu meydana gelir ve monomer, suda az çözünürlüğe veya çözünürlüğe sahip olmayabilir. Kimyasallar birlikte iyice karıştırıldığında, küçük monomer damlacıkları su fazı boyunca eşit bir şekilde yayılır ve askıda kalır. Çok küçük monomer damlacıkları oluşmaya başlar. Bunlar miseller olarak bilinir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi başlatıcı moleküller ve fonksiyonel moleküller ile çevrilidir. Her monomer zinciri, monomerler tükenene kadar misel içindeki diğer moleküllere bağlanmaya başlar. Emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile 200nm ile 1500 nm arasında boyutlarda eş boyutlu küresel nano parçacıklar elde edilebilir [Van Herk, A., 2007].

2.3. Fonksiyonel Monomerler

Polimerik malzemede hidrofobik etkileşimler veya kovalent bağlanma gibi bağlanmaların etkili olabilmesi açısından fonksiyonel monomerler oldukça önemlidir.

Fonksiyonel monomer seçimini iyi yapmak gereklidir. Monomerler arasında bir uyum olmalıdır [Cormack ve Elorza, 2004].

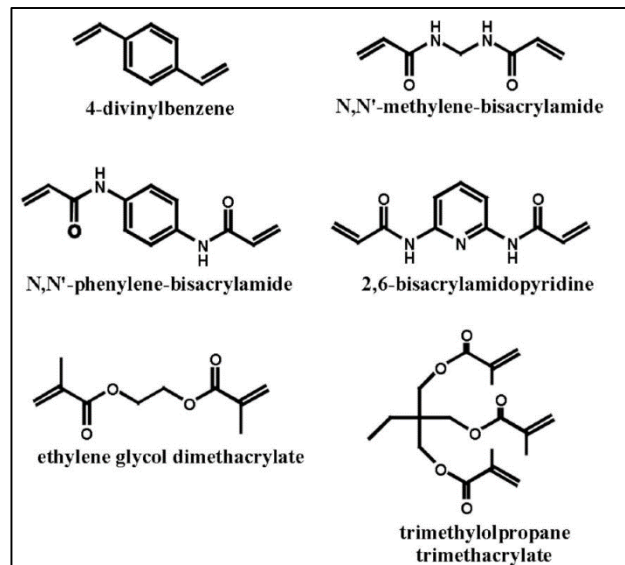
Asidik, bazik, nötr özelliklere sahip monomelere örnek aşağıdaki Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 : En yaygın kullanılan monomerler.

Asidik monomerler	Bazik monomerler	Nötr monomerler
Metakrilik asit (MAA)	4-vinil pridin(4-VP)	2-hidroksi metakrilat (HEMA)
akrilik asit (AA)	2-vinil pridin (2-VP)	Akrilamit
2-(triflorometil)-akrilik asit (TFMAA)	N,N'-dietil aminoetil metakrilamit (DEAEM)	Metakrilamit

2.4. Çapraz Bağlayıcılar

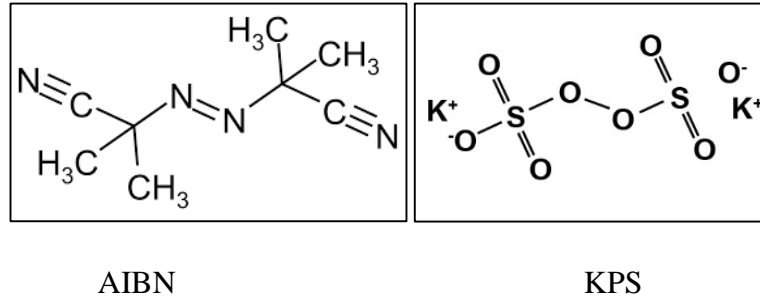
Çapraz bağlayıcılar, etkileşmesi istenilen molekülün bağlanma bölgelerinin daha etkin olmasında ve polimer yapısının kararlılığında oldukça etkilidir. Etkin bir bağlanma için, çapraz bağlayıcılar ile fonksiyonel monomerin birbiri ile uyumu olması gereklidir. Eğer aralarında uyum olmazsa olursa çapraz bağlayıcı ya da fonksiyonel monomer bağlanamaması sebebiyle polimerizasyon işlemi gerçekleşemez [Chapuis et al., 2004].



Şekil 2.2: En yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar.

2.5. Başlatıcılar

Serbest radikalik polimerizasyonlarda, başlatıcılar radikal kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak AIBN kullanılır. Monomer ile etkileşimi istenilen madde arasındaki etkileşimler zayıfsa eğer polimerizasyon çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmez.



Şekil 2.3: Örnek başlatıcıların molekül yapısı.

2.6. Moleküler Baskılanmış Nanopolimerler

Moleküler etkileşim kavramı ilk kez 1894'te Fischer enzim-substrat etkileşimini ortaya koymasıyla ortaya çıkmıştır. Moleküler etkileşim kavramının en yeni ve büyük çapta ilgi gören uygulamalarından biri de moleküler baskılama tekniğidir [Mosbach and Ramstrom, 1996].

Moleküler baskılamada seçilen kalıp molekülün çevresine fonksiyonel monomerlerin kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle çevrenmesi ve sonrasında ise uygun sentez koşullarıyla kimyasal bir yapıya sahip katı malzemeler oluşturulmaktadır. Sentez sonrasında kalıp molekülün uzaklaştırılması ile kalıp molekülün yapısında istenilen kalıp moleküle özgü bölgeler oluşmaktadır. Bu sentez sonucu elde edilen katı malzeme ayırma, saflaştırma, analiz ve kataliz gibi işlemler için kullanılır [Wulff and Poll, 1987], [Lu et al., 2002], [Yan and Ramstrom, 2005].

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), doğal moleküllere göre çok kararlı yapıda olmasıyla çok fazla sayıda uygulamada kullanılabilir. En önemli özelliği ise ayrılması ya da analiz edilmesi istenilen moleküle özgü yani spesifik sentezleniyor oluşudur. Bir nevi malzemeye hafıza etkisi kazandırılmaktadır [Ramstrom and Ansell, 1998].

MIP'lar dış etkilere karşı fiziksel ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek polimerlerdir. Yüksek sıcaklık ve basınca karşı oldukça dayanıklıdır. Moleküler baskılanmış polimerlerin saklama ömrü oldukça uzundur. Polimerlerin yapısında etkisinde bir değişiklik olmadan oda sıcaklığında birkaç yıl saklanabilir. Ayrıca hafıza etkisini yitirmeden çok kez tekrar kullanılabilme özelliğine sahiptir. Tüm bu özellikler sayesinde çeşitli alanlarda kullanılan bir çok malzemeye/yapıya göre avantajlara sahiptir (Komiya et al., 2003; Alexander et al., 2006).

2.6.1. Kalıp Molekül

MIP sentez aşaması öncesinde en önemli dikkat edilmesi gereken baskılanacak molekülün özellikleridir. Kalıp molekülün sentez aşamasında kolay polimerleşmesi için uygun yapıya sahip olması gereklidir. Farklı koşullarda kararlılığını sürdürebilmesi önemlidir. Kalıp molekülün uzaklaştırılması için yapılan işlemlerden etkilenmemelidir [Cormack and Elorza, 2004].

2.6.2. Moleküler Baskılanmış Nanopolimerlerin Uygulama Alanları

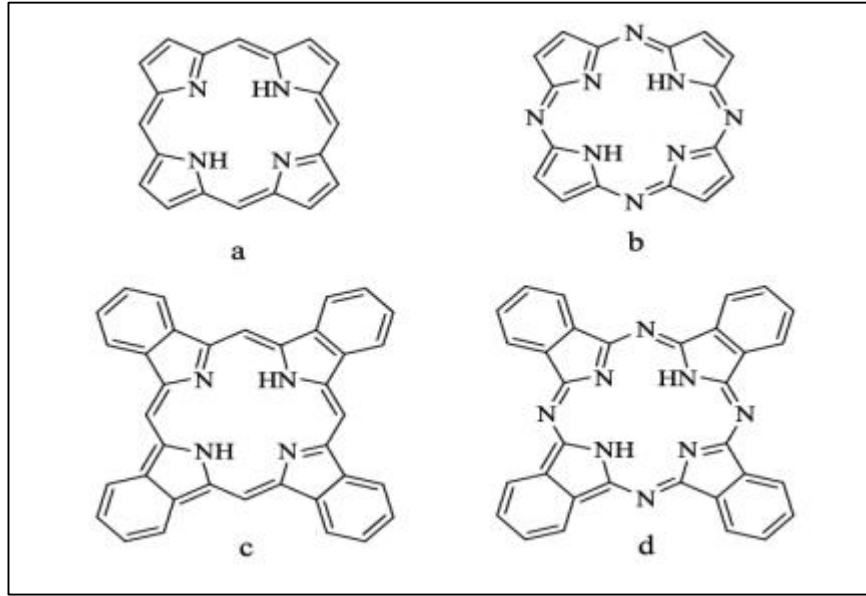
MIP'ların en yaygın kullanılan uygulama alanlarından biri ayırma işlemleridir. Kalıp molekülü, benzer birçok molekül içeren ortamda tanıyabilme özelliği olduğundan ayırma, saflaştırma gibi uygulamalarında çok kullanılır. MIP'ların ilaç ve medikal alanında kullanılmak üzere kontrollü salınım sistemlerinde yoğun bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır[Spegel et al., 2002]. Naproksen, Timolol gibi ilaçları birbirinden ayırma işlemlerinde MIP'lar kullanılarak yapılmış ve oldukça iyi sonuçlar vermiştir [Andersson, 2000].

MIP'ların su arıtıma sistemlerinde kullanılması da mümkündür. Su içerisindeki istenmeyen molekülleri ayrıştırıcı bir malzeme olarak görev yapar. Bunun yanı sıra savunma alanlarında kimyasal ve biyolojik ajanlara karşı kullanılabilirler. MIP'ların yüksek seçiciliğe sahip ve kararlı yapıda oluşları ile deriştirme ve saflaştırmada kullanımları da oldukça etkin olmaktadır. Kan serumu, idrar gibi kompleks örneklerden bir çok bileşimin ekstraksiyonu bu yöntemle gerçekleştirilmiştir [Goldman vd., 2000]. Bu sistemlerde MIP'ların hafıza etkisinden yararlanılarak kimyasal ve biyolojik ajan moleküllerinin MIP'lar tarafından tespit edilmesi sağlanabilir ve böylelikle erken tespit sistemleri/cihazları geliştirilebilir [Haupt, 2001]. Sıvı kromatografisi, katı-faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde kullanımı da gün geçtikçe artmaktadır [Hedborg et al., 1993].

Bir diğer uygulama alanı ise sensörlerin kullanıldığı tüm alanlar diyebiliriz. Tanınması istenilen moleküle özgü MIP'lar, yüzey malzemesi olarak sentezlenip erken tespit cihaz geliştirilmiştir [Kriz and Mosbach, 1995]. Bu sensörlerde kullanılan biyolojik moleküller genellikle kendi yapıları sebebiyle zayıf fiziksel ve kimyasal kararlılık gösterirler. Özellikle MIP'lar zorlayıcı şartlarda gösterdikleri dayanıklılık ve yüksek seçicilikte tanıma bölgelerine sahip olmaları nedeniyle bu alanda oldukça tercih edilmektedir. MIP'ların kullanıldığı ilk sensör baskılanmış polimerik malzeme içeren bir alan-etki kapasitörüdür. Tanınması istenen molekülün bağlanmasıyla kapasitansta meydana gelen fark ölçülmüş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [Pletskey et al., 1995].

3. FTALOSİYANİNLER

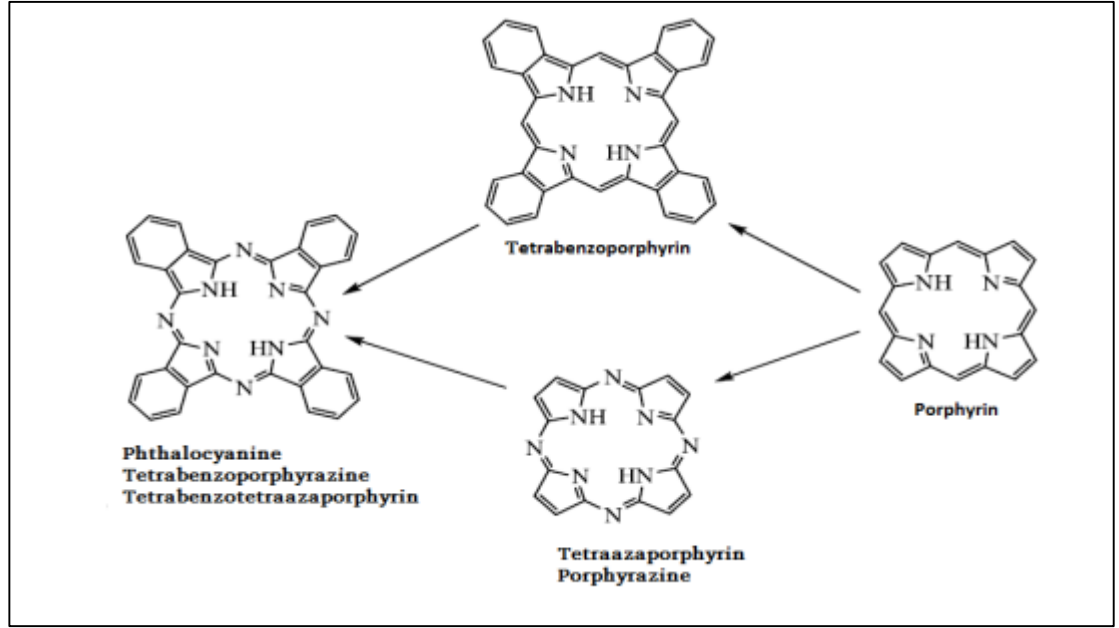
Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli en az üç düz atom içeren bileşiklerdir (Brown, 1957). Döngüsel bir iskelete bağlı donör atomları içeren bileşiklerdir. En az 3 farklı donör atomu içerebilir [Pedersen, 1967]. Azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) çoğunlukla karbon dışındaki heteroatomlar olarak anılır. Günümüzde makrosiklik bileşiklerin birçok örneği vardır. Örnekler arasında taç eterler, kriptanlar, ketananlar, kaliksarenler ve tetrapiröl türevleri bulunur [Thomas, 1990]. Makrosiklik tetrapiröl türevleri, birçok kimyasal mekanizmada porfirin türevlerine benzeyen porfirin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirini kapsar (Şekil 3.1) [Brown, 1957].



Şekil 3.1: Tetrapiröl halka bileşikleri; a-porfirin, b-porfirazin, c-tetrabenzoporfirin, d-ftalosiyanın.

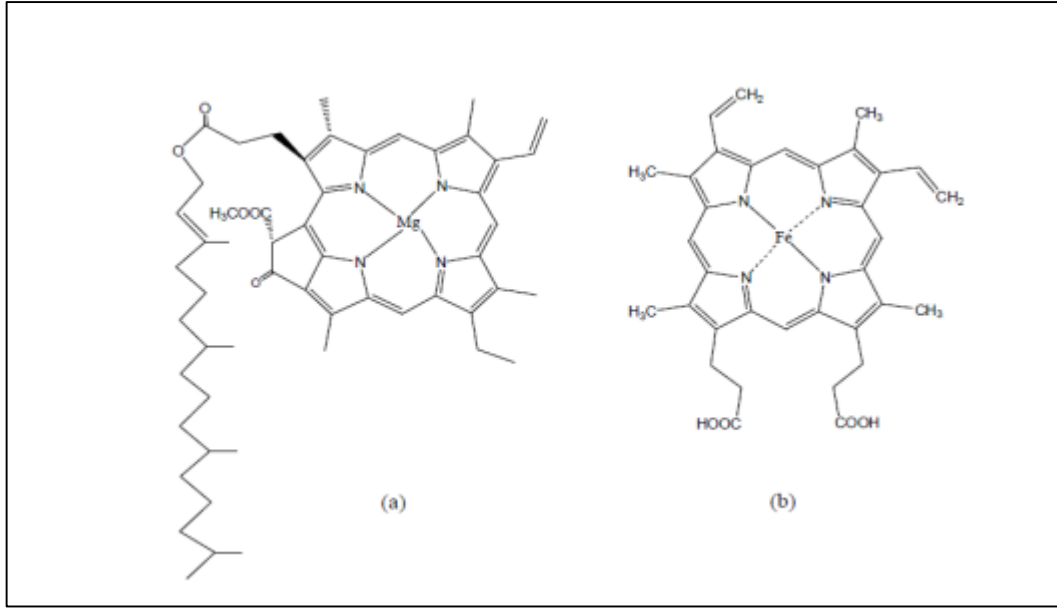
Tüm yapılarda göze çarpan ortak özellik bileşiklerin yapısında bulunan elektronların konjugasyonudur. Bu yapılar dört pirol biriminin metin köprüleri (=CH-) ile bağlanmasından oluşur ve oluşan yapıya porfirin adı verilir [Moser, 1983]. Porfirazin yapısındaki metin köprülerinin (=CH-) azometin fonksiyonel gruplarıyla (=N-) yer değiştirmesi ile elde edilen yapıya porfirin denir. Pirol gruplarına dört benzo yapısının eklenmesiyle oluşan yapıya tetrabenzoporfirin ve porfirazinin yapısına bağlı

benzo gruplarının oluşturduğu yapıya ftalosiyanın denir (Şekil 3.2) [Moser, 1983]; [Webb, 1965]; [Templeton, 1971].



Şekil 3.2: Tetrapirrol halka bileşiklerinin gösterimi.

Düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin aromatik halkalarının hem verici (verici) hem de alıcı (alıcı) olması çok farklı reaksiyonları katalize etme yeteneğini de ortaya koymaktadır [Kalkan, 2002]. Porfirinler ve türevleri, hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin birincil fonksiyonel kısmını oluşturan tetrapirrol çekirdekli makroheterosiklik yapılardır. Bileşiklerin moleküler yapıları Şekil 3.2'te gösterilmiştir [Ziminov, 2014].



Şekil 3.3: a-Klorofil b-Hemoglobinin biyolojik yapılarındaki pirol kompleksleri.

Bu yapıların hidrofilik karakterde bir iç boluğa sahiptir. Dış kısım hidrofobik yapıya sahip esnek bir alandır [Pedersen, 1967].

Pederson, 1967'de alkali ve toprak alkali metalleri ile kristal kompleksler veren siklik etilen glikol veya taç eterlerin bir kombinasyonu olan ilk sentetik makrosiklik bileşiği elde etti [Pedersen, 1967]. Bu, Pederson'ın 1987'de Nobel Kimya Ödülü'nü almasına yol açtı [Thomas, 1990]. Daha sonra farklı hetero atomları taşıyan makro halkalı bileşikler Lehn tarafından sentezlendi [Ovchinnikov, 1974].

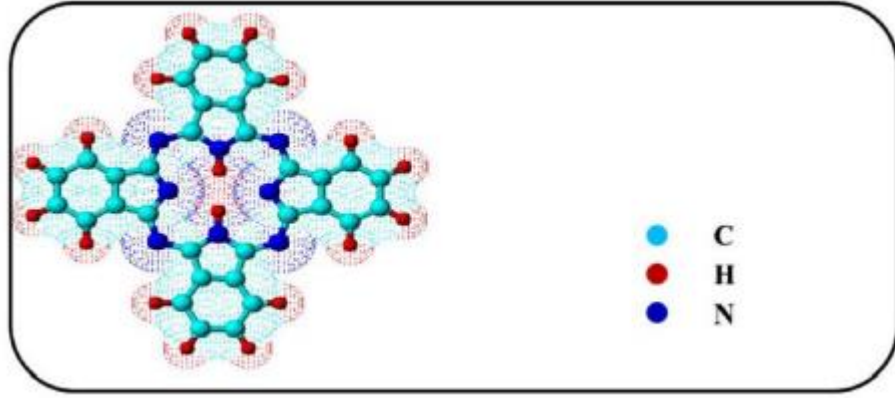
Tetrapirrol türevlerinin en önemli özellikleri düzlemsel ve aromatik olmalarıdır. Bu bileşikler konjuge çift bağlar içerir ve tüm atomlar konjugasyon boyunca sp^2 hibridizasyonu gerçekleştirir. Bu nedenle yapıları düzlemseldir. Ayrıca Hunkel kuralına göre konjugasyona neden olan π -bağ elektronlarının toplam sayısı, n 'si bir tam sayı olan $4n+2$ kuralına uyduğundan aromatiktir. Aromatik yapılar oldukları için çok kararlıdır. Bu istikrar, onları birçok alanda kullanılabilir hale getirdi [De Diesbach, 1927].

Porfirazin halkası ayrıca amfoter özelliklerine de sahiptir. Asit ortamda baz özelliği taşımasının nedeni dört mezo nitrojene sahip olmasıdır. Bazik ortamdaki asitlik de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. Bu makrosiklik bileşikler, kare düzlem moleküler geometrileri, π -elektron sayıları, fiziksel özellikleri açısından

incelendiğinde ftalosiyanin benzeri sistemler olarak tanımlanabilir. (çözünürlük özellikleri ve yüksek termal kararlılık) [Kalkan, 2002].

3.1. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

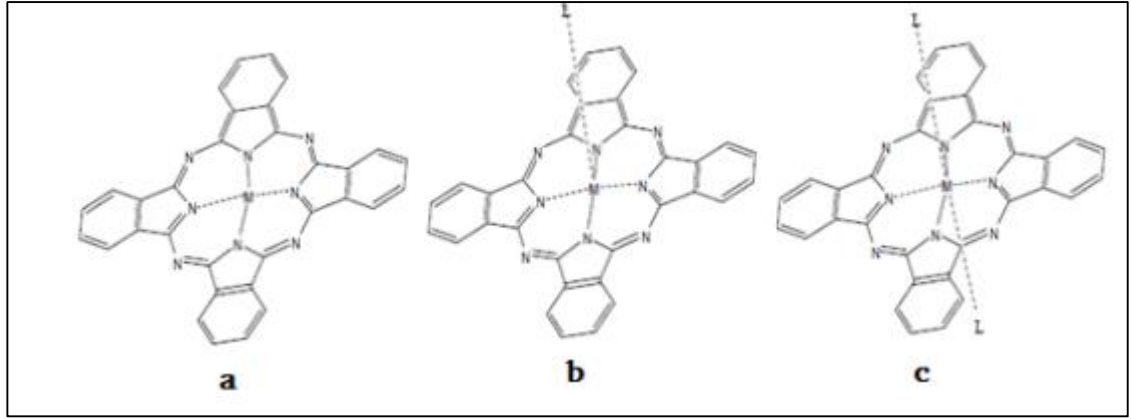
Ftalosiyaninler, yüksek 18π elektron konjugasyonuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 nitrojen) çok sağlam renkli makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 3.4) [Moser, 1983].



Şekil 3.4: Ftalosiyanin bileşiğinin şematik gösterimi.

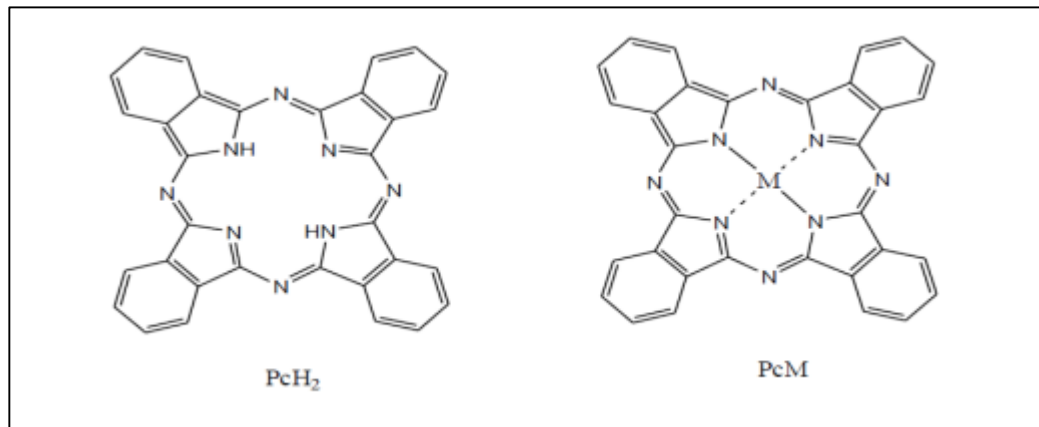
Ftalosiyanin, birçok metal iyonunu tutacak kadar büyük bir merkezi boşluğa sahip dört imino izoindolin biriminden oluşan asimetrik makro halkadır [Stuzhin P.K., 1996]; [McKeown N.B., 1998]. Yapısı porfirin sistemine benzemektedir [McKeown N.B., 1998]; [Sesler, 2007]. Görülen farklılıklar, mezo konumlarında bulunan dört benzo birimi ve dört nitrojen atomudur. Ftalosiyanin ayrıca tetra benzo tetraaza porfirin olarak da adlandırılır.

Tetrabenzotetraazaporfirin adı verilen ftalosiyaninler, porfirin iskeletinde CH grupları yerine pirol halkalarının birbirine CH gruplarıyla bağlandığı porfirazin (Pz) tipi bir merkeze sahiptir. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirin ile birlikte olmalarına rağmen doğal olarak bulunmazlar ve laboratuvar çalışmalarında elde edilen tamamen sentetik maddelerdir. Ftalosiyanin yapılarının geometrik yapıları Şekil 3.5'te gösterilmiştir [Gregory, 1991].



Şekil 3.5: Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı a- Kare düzlemsel; KS: 4, b- Kare piramit ; KS: 5, c- Oktahedral; KS: 6.

Genel olarak ftalosiyenler, tetrabenzotetraazaporfirin veya dört diiminoizindolin kondenzasyon ürünleri birimi olarak kabul edilir. Metalsiz ftalosiyenler kısaca H_2Pc 'de ve metallo ftalosiyenler MPc formülleri ile gösterilmiştir (Şekil 3.6) [Moser, 1983].



Şekil 3.6: Metal içermeyen ftalosiyenin (H_2Pc) ve metallo ftalosiyenin temsili. (MPc).

Ftalosiyenlere çeşitli süstitüentler, makro halkalar Pc molekülünün çevresel veya çevresel olmayan konumlarına bağlanarak ve koordinasyon boşluğuna farklı metaller eklenerek farklı özellikler kazandırılabilir. MPc , Pc molekülünün merkezdeki iki hidrojen atomunu periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla değiştirmesi sonucu sentezlenebilir [Rosenthal, 1991]. Günümüzde ftalosiyen merkezi atomu olarak 70'e yakın farklı element kullanılmaktadır (Şekil 3.7). Hemen

4. SENSÖRLER

Kimyasal sensörler, kimyasal moleküllerin algılanmasına yardımcı olan araçlardır. pH değeri, asidik ya da bazik oluşu gibi kimyasal bilgileri elektrik sinyallerine okunabilir. Bu elektrik sinyalleri esas olarak belirli bir kimyasal maddenin mevcudiyeti ve/veya konsantrasyonu ile ilgili bilgileri içerir. Bu kimyasallar sıvı, katı veya gaz fazında olabilirler. Bu çeşitliliğe göre seçilecek sensör belirlenir. Glikoz dedektörü, karbon monoksit dedektörü ve pH sensörler, kimyasal sensörlere dair en yaygın örnekler olarak verilebilir.

4.1. Kimyasal Sensörler

4.1.1. Gaz Duyarlı Sensörler

Gaz algılama teknolojisi, son birkaç on yıldaki gelişmelerle dikkate değer bir dikkat çekmiştir, ancak çeşitli sektörler için daha iyi sensör malzemelerine ve cihazlarına duyulan ihtiyaç, bu alandaki gelişmeleri geride bırakmıştır.

Hava kalitesi refah ve konfor için çok önemli olduğundan, çevresel algılama çok önemli bir ilgi görmüştür. Her gün açık havada, bir kısmı zehirli, dolayısıyla insan sağlığına zararlı çeşitli kimyasal gazlara maruz kalınmaktadır. Bu gazlar hem kısa hem de uzun vadede bir kişinin esenliğini bozabilir, örn. göz tahrişine veya baş dönmesine ve hatta bazı kanser türlerine neden olur.

“Elektronik algılama” terimi, sanal anlamda insan duyularını taklit etmek ve sensör dizileri ve örüntü tanıma sistemleri kullanarak yanıt vermek olarak tanımlanmaktadır. Elektronik burun -veya yaygın olarak bilinen tabiriyle "e-burun"- gazlı ortamlarda bulunan belirli kimyasal bileşikleri tanımlayabilen elektronik bir cihazdır. Cihaz, kokuları algıladıktan sonra mantıklı bir evet/hayır yanıtıyla yanıt verir. İnsan nefesinin, insan nefesini belirli bir hastalık veya bir dizi hastalıkla ilişkilendirmek için gerekli bilgileri tutan belirteçler olarak bir e-burun uygulamasında kullanılabilen UOB'ler sanki yukarıda başka şekilde kısaltma verilmişti bir karışımını içerdiği bulunmuştur.

Hastalıkların koku alma yoluyla saptanmasına benzer şekilde, moleküler spektroskopi ve kromatografi gibi analitik araçlara dayalı olarak çeşitli saptama mekanizmaları uygulanmaktadır. Ancak, bu cihazların boyutları ve bir analizin sonuçlandırılması için gereken süre gibi bazı dezavantajlı sınırlamaları olduğundan, marker moleküllerini test etmek için küçük boyutlu hızlı yanıt veren sensör cihazlarına ihtiyaç vardır. Bu nedenle, minyatür kimyasal sensörler ve güvenilir örüntü tanıma yöntemleri, daha iyi algılama cihazları elde etmek için önemli ölçüde dikkat çekmeye başlamıştır. Önde gelen algılama mekanizmalarından biri, çeşitli dönüştürücü birimleri kullanan kimyasal sensör cihazlarıdır. Kimyasal tespit yöntemleri aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

4.2. Kimyasal Sensör Çeşitleri

Kimyasal sensör cihazları, analiz cihazının dönüştürücüsünün çalışma prensibine göre sınıflandırılabilir: akustik, elektrokimyasal, optik, manyetik ve ısıya duyarlı. Optik cihazlar, ışık yoğunluğundaki bir değişiklik gibi, analit ve alıcı hedef arasındaki optik özelliklerdeki değişikliklere duyarlıdır. Elektrokimyasal sensör, elektrokimyasal etkileşimler sırasındaki değişikliklere duyarlıdır. Termo duyarlı kimyasal sensörler, adından da anlaşılacağı gibi, analit sensör etkileşimindeki termal değişikliklere duyarlıdır.

Akustik sensörler ise bu sensörler arasında benzersiz bir tiptir, çünkü esas olarak sensör yüzeyindeki kütle değişimlerine duyarlıdır ve kütle, herhangi bir hedef gazın aşağıdaki gibi başka özellikler göstermese bile sahip olduğu temel bir özellik olarak kabul edilir. Bu nedenle, hedef kütleyle duyarlı akustik sensörler tarafından hala tespit edilebilir.

Akustik kütle sensörleri arasında üç tip vardır: Yüzey Akustik Dalgası (SAW), Kuvars Kristal Mikro terazisi (QCM) ve konsollar.

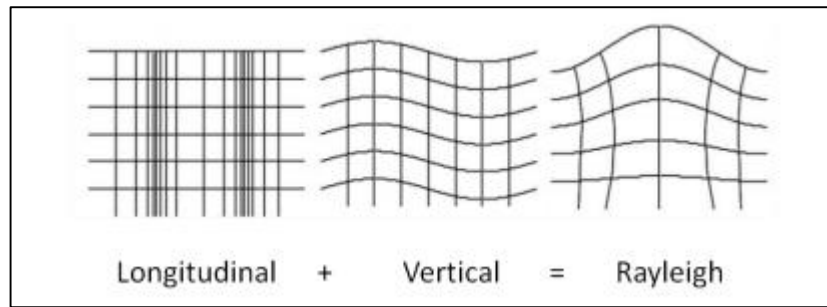
QCM ve SAW sensörleri, analitlerin (fiziksel) absorpsiyonuna seçici bir kaplama yoluyla kütle algılaması için kullanılır. Analitleri kapsüllemek için gözenekli kaplamalara dayalı olarak tasarlanmış son derece hassas kimyasal kütle sensörlerine bir örnek, QCM üzerinde kaplanmış çinko oksit (ZnO) olarak verilebilir. Konsollar, kütle algılama uygulamalarında kullanılan nanomekanik araçlardır. Konsolun etkileşimli tarafında moleküler adsorpsiyon meydana geldiğinde, konsolun bükülmesi,

kütle yüklemesi nedeniyle rezonans frekansını değiştirir ve bu kayma, seçici adsorpsiyon için bir sensör sinyali olarak ölçülür.

SAW dönüştürücü cihazlarının rezonans frekansları yüzlerce Megahertz (MHz) ile Gigahertz (GHz) arasında değişir [Lord Rayleigh, 1885]. QCM sensörlerinden daha yüksek frekanslarda çalıştırılabildiklerinden, QCM sensörlerine kıyasla çok daha geniş bir hassasiyet aralığı sağlarlar.

4.2.1. Yüzey Akustik Dalgalar

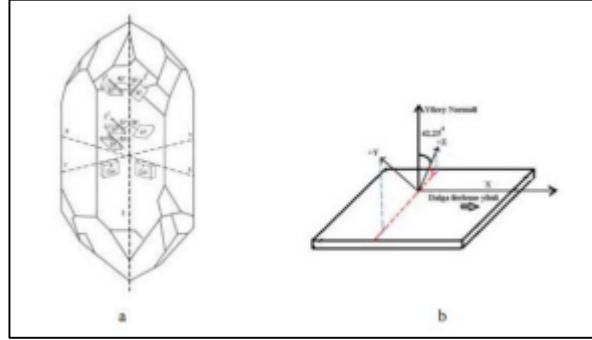
SAW sensör cihazları, cihaz yüzeyindeki mekanik değişiklikleri algılamak ve bu mekanik değişiklikleri elektrik sinyallerine dönüştürmek için kullanılan minyatür cihazlardır. SAW teorisi ilk olarak 1896'da Rayleigh tarafından önerildi. Rayleigh dalgaları olarak da adlandırılan yüzey akustik dalgaları, yalnızca birkaç λ penetrasyon derinliğine sahip katı elastik malzemenin sınırsız yüzeyi boyunca yayılan dalgalardır. Boyuna dalga, yer değiştirmesi yayılma yönünde olan bir dalgadır. Öte yandan, enine (kayma olarak da adlandırılır) dalga, yer değiştirme yönüne dikey olarak yayılır (Şekil 4.1). Bir Rayleigh dalgası iki kısımdan oluşur: boyuna ve dikey bileşen. Katı bir malzeme içindeki akustik dalgalar, Rayleigh dalgaları gibi davranır ve yüzeyden katlanarak uzaklaşarak malzemenin içinde tüm yönlerde yayılır. Böylece, dalga enerjisinin çoğu (yaklaşık %95'i) yüzeyden bir dalga boyu mesafesi içinde sınırlandırılmıştır.



Şekil 4.1: Boyuna ve enine dalga formlarından oluşan Rayleigh dalgası.

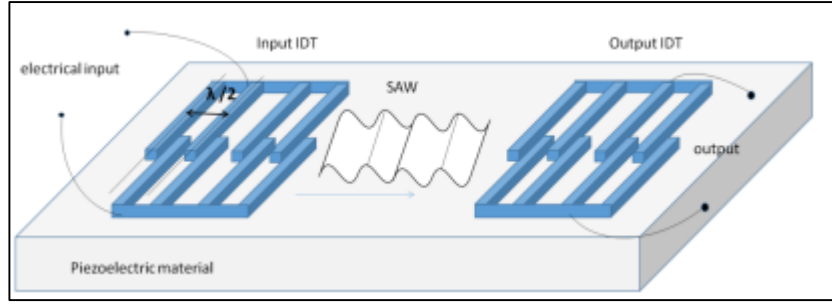
İstenilen dalga hızı ve frekansında yüzey akustik dalgasını elde etmek için piezoelektrik kuvars kristalini kesmek için belirli açılar vardır. Akustik dalganın

frekansı kuvars tipine ve IDT'nin parmak kalınlığına bağlıdır. C. Tasaltin 'in tez çalışmasından Şekil 4.2a, doğal bir kristalin ve eksenlerinin temsili bir görüntüsünü verir. Eksenler, optik (z), elektriksel (x) ve sıcaklığa bağlı (y) özellikler gibi fiziksel özelliklerle belirlenir. X eksenini boyunca mekanik stres ve gerinim uygulanırsa maksimum potansiyel farkı elde edilir. Kristal düzlem x, y ve z eksenlerinde belirli açılarla kesildiğinde ST, BT ve AT kesim tipleri elde edilir. Stabil Sıcaklık (ST) kesimi, SAW cihazlarının imalatında kullanılan yaygın tiplerden en bilinenidir ve ST-cut kuvars kristali için Rayleigh dalgasının hızı 3158 m/s olarak belirlenmiştir. ST-cut SAW cihazları, sıcaklık değişikliklerinden çok az etkilenir ve bu da kütleye duyarlı sensörler için uygun olmalarını sağlar. Şekil 4.2b, kristal için ST kesim açılarını gösterir.



Şekil 4.2: a) Doğal bir kristalin ve eksenlerinin temsili bir görüntüsü b) kristal için ST kesim açıları.

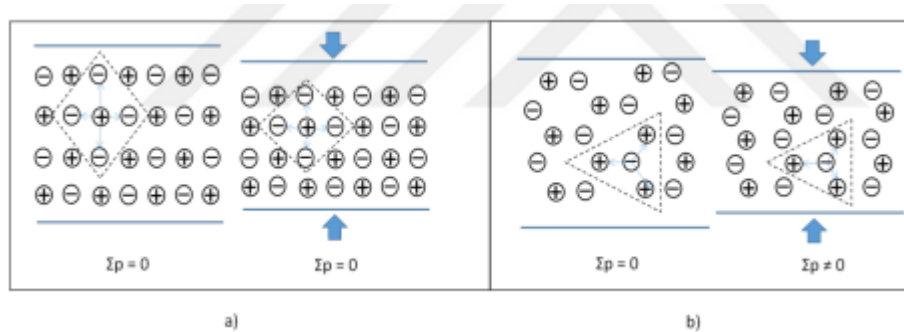
SAW aygıtları tek bağlantı noktalı, iki bağlantı noktalı veya daha fazla olabilir, öyle ki tek bağlantı noktalı bir aygıt yalnızca bir IDT çiftine sahipken, iki bağlantı noktalı aygıtlarda bunlardan ikisi vb. vardır. İki portlu cihazlarda bir IDT dalga üretimi için kullanılırken diğer IDT üretilen SAW dalgasını almak için kullanılır. IDT'lerin altında piezoelektrik malzeme bulunan iki IDT'den oluşan tipik bir iki portlu SAW rezonatörü Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3: Yüzey üzerinde iki IDT ile SAW şematik gösterimi.

4.2.2. Piezoelektrik Etki

Piezoelektriklik, merkez simetrisi olmayan bazı dielektrik malzemelere belirli bir mekanik stres uygulandığında ortaya çıkan algıdır. Mekanik kuvvetler katı malzeme üzerinde basınç oluşturur ve bu basınç ya yüklerin birikmesiyle elektrik potansiyelinde bir değişiklik ya da elektrik alanında bir değişiklik yaratır. Karşılık olarak, kristal yapıya uygulanan elektrik polarizasyonu malzeme üzerinde mekanik stres oluşturabilir ve bu olaya ters piezoelektrik etki denir. Bir stres uygulandığında, malzemenin içindeki net elektrik polarizasyonu, yükün konumu ve göreceli mesafesindeki değişiklik ile değişir ve malzeme boyunca bir voltaj farkına neden olur. Simetri merkezine sahip bir kristal için, kafes birimi içindeki net elektrik dipolü, yükler arasındaki eşit mesafeden dolayı her zaman sıfır olacaktır. Bununla birlikte, simetri merkezi olmayan bir iyonik kristal için, net elektrik dipolü uygulanan gerilim altında sıfırdan kayar (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : a) simetri merkezi olan bir kristal b) simetri merkezi olmayan bir iyonik kristalin 2 boyutlu kafesi için gerilimin elektrik dipol momenti üzerindeki etkisi.

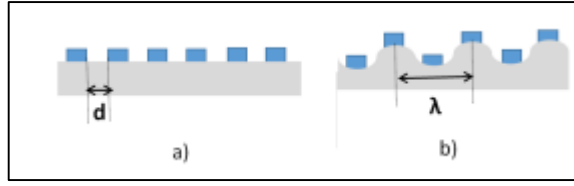
Örneğin kuvars gibi tek kristaller ve bazı belirli seramik ve polimer türleri (örneğin PVDF ve naylon), uygulanan kuvvet veya uygulanan voltaj farkı altında piezoelektrik davranış sergiler. Piezoelektrik malzemeler, yarı iletken teknolojisi, otomotiv endüstrisi ve park sensörleri gibi ultrasonik sensörler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

4.2.3. IDT'lerle yüzey akustik dalgalarının üretilmesi

Yüzey akustik dalgası, metal IDT'nin bir tarağına voltaj farkı uygulanarak üretilir. IDT'nin taraqlarından biri topraklanmış ve diğer taraqlardan biri de bir alternatif akım (AC) tedarikçisine bağlıdır. Giriş IDT çiftine AC voltajı uygulandığında, voltajdaki değişiklik mekanik bir sinyale dönüştürülür ve böylece bir akustik dalga üretilir. IDT'nin girişindeki bitişik elektrotlar arasındaki zamanla değişen elektrik alanları, elektrik alanlarının mekanik akustik dalgalara dönüştürülmesine yardımcı olur ve bunun tersi, çıkış IDT'sinde gerçekleşir. Başka bir deyişle, bir IDT çifti bir jeneratör gibi davranır, voltajı mekanik yüzey akustik dalgalarına dönüştürür. Çıkıştaki ikinci IDT çifti ise sinyal alıcısı ve mekanik SAW titreşimlerinin çıkış voltajlarına dönüştürücüsü olarak kullanılır. IDT'ler periyodik olarak yapılandırıldığından, periyodik gerinim nedeniyle yüzeyde bir SAW dalga formu oluşur[C. Tasaltin, 2013]. Rezonans frekansı, Denklem 4.1'de verildiği gibi dalga hızına ve IDT parmakları arasındaki mesafeye bağlıdır.

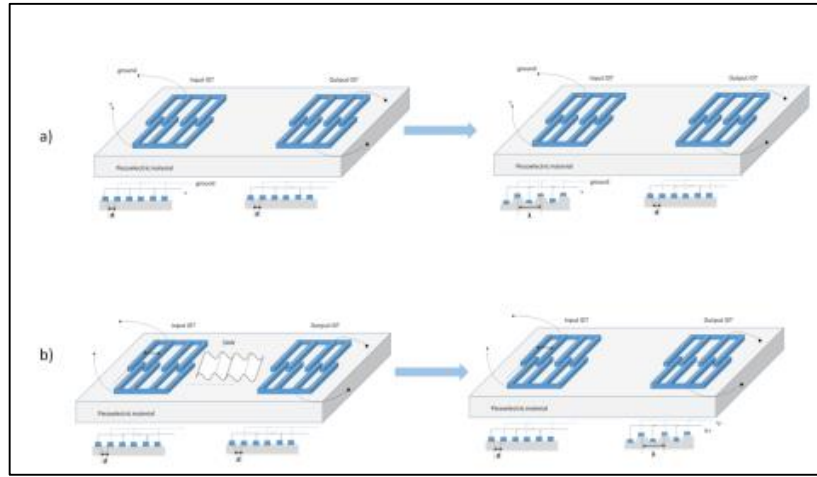
$$f_0 = \frac{V_R}{\lambda} = \frac{V_R}{4d} \quad (4.1)$$

f_0 rezonans frekansı, λ dalga boyu, V_R Rayleigh dalgasının hızı ve d , Şekil 4.5'de yandan görünümle gösterilen IDT parmakları arasındaki boşluk mesafesidir.



Şekil 4.5: SAW sensör cihazı üzerinden IDT'lerin yandan görünümü; a) IDT parmak mesafesi 'd' ve b) dalga boyu 'λ'.

Şekil 4.6'da a-b'de, giriş IDT'si ile SAW sinyalinin üretilmesi ve çıkış IDT'sinde alınması şematik olarak gösterilmektedir. Şekil ayrıca, SAW sinyal üretimi sırasında IDT'lerin kesitsel temsilini gösterir.



Şekil 4.6: a) Girişte SAW üretimi (piezoelektrik) b) çıkışta SAW sinyali alınması (ters piezoelektrik).

4.3. Saw Sensörler

Rayleigh dalga enerjisinin iletimindeki herhangi bir küçük bozulma, SAW sensör cihazlarının çıkış IDT'sinde alınan sinyalde gözlemlenebilir bir değişikliğe neden olabilir. Bu küçük düzensizlik elektriksel, mekanik veya kütle değişikliklerinden kaynaklanabilir. Dalganın hızını etkileyen herhangi bir faktör rezonans frekansını değiştirir. Sıcaklık, kütle ve basınç, dalga hızını değiştirebilen bazı parametrelerdir. Kütle yüklemesi dalga hızını değiştirdiğinden, yayılma çizgisindeki elastik yüzeyin kütledeki değişiklik, substrat piezoelektrik malzemesinin temel

frekansını anında değiştirir. Matematiksel ilişki, Sauerbrey denklemi [M. Penza ve ark, 2007] tarafından Denklem 4.2'de aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\Delta f = \frac{-k \Delta m f_0^2}{A} \quad (4.2)$$

Burada Δf , kütle değişimi/yükleme nedeniyle kaymayı temsil ederken, f_0 temel rezonans frekansını, Δm kütle değişimini, A hassas film tarafından kaplanmış alanı ve k önceden ayarlanmış bir piezoelektrik sabitini temsil eder. Bu Sauerbrey denklemini, cihaz yüzeyindeki kütle arttıkça frekansın azaldığı şekilde, kütle değişimi ve sensör yanıtı arasındaki korelasyonu gösterir.

Geçici değişiklikler, yani hassas katmanla etkileşime giren gaz moleküllerinin adsorpsiyonu veya desorpsiyonu, akustik dalga hızını değiştirir. Değişiklikler, faz hızını ve osilatörün frekansını değiştirir.

İki portlu SAW cihazlarında IDT'ler arasındaki alanda belirli bir kimyasala duyarlı bir tabaka biriktirilir, bu da analitin (polimerler, metaller ve metal oksitler gibi) alana bağlanması veya hassas madde ile reaksiyona girmesine izin verir. katman, analitin yoğunluğunun tespit edilebilmesi için bir kütle değişikliği yapar. SAW yüzeyinde bir analitin özel olarak tanınması, SAW rezonatörünün frekansını, yani bir sensör tepkisini düşürür. Bu nedenle, analitin neden olduğu yükleme ile rezonans frekansındaki kayma arasında doğrudan bir bağlantı oluşur. Bir molekül, SAW cihazının yüzeyine adsorbe edildiğinde, salınım frekansını değiştirir, böylece algılama materyalinin moleküle karşı duyarlılığı olarak algılamamız için bir sinyal oluşturur.

Potansiyel kimyasal algılama uygulamaları için bildirilen oldukça geniş bir reseptör arayüzü yelpazesi vardır. Örneğin, supramoleküler kaplamalar, metal oksit nanoyapıları, karbon nanotüpler ve kompozitler, kendiliğinden oluşan tek tabakalar, MIP'ler ve doğal reseptörler, gaz halindeki moleküllerin gözetlenmesi için dedektörler olarak hizmet etmek üzere SAW cihazlarıyla entegre edilebilir.

5. MATERYAL METOT

5.1. Kullanılan Ekipmanlar Ve Kimyasal Maddeler

Tablo 5.1: Çalışmada kullanılan ekipmanlara ait liste.

Cihazın İsmi	Modeli	Yer
FT-IR Spektrometresi	Perkin Elmer Spektrum B	TÜBİTAK MAM Malzeme Teknolojileri
SEM cihazı	FEG 250 Field Emission	TÜBİTAK MAM Malzeme Teknolojileri
Zeta-sizer	Nanosize Malvern	TÜBİTAK MAM Malzeme Teknolojileri
NMR spektrometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi

5.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Sentez işlemlerinde kullanılmak üzere elde edilen ürünlerin saflık kontrolleri ince tabaka kromatografisi (TLC, Kiesegel 60, F254, Merck) kullanılarak izlenmiş ve oluşan ürünler UV ışığı (254-360 nm) altında görüntülenmiştir. Sentez ve yapısal aydınlatma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 5.2’de verilmiştir.

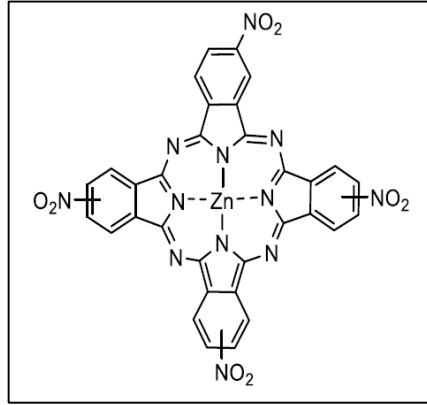
Tablo 5.2: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Madde	Üretici Firma	Cas No.
4-nitroftalonitril	Sigma Aldirch %99	31643-49-9
Çinko(II)asetat / Zn(OAc) ₂	Sigma Aldirch	557-34-6
Hidroksietilmetakrilat / HEMA	Sigma Aldirch	868-77-9
Metilmetakrilat / MMA	Abcr %99	80-62-6
Potasyum per sülfat / KPS	Sigma Aldirch	7727-21-1
Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)	Sigma Aldirch	335-681
Diklorometan / DCM	Merck	75-09-2
Amilalkol / n-pentanol	Merck	71-41-0
n-hekzan	Merck %95	110-54-3
Toluen	Sigma Aldirch %99.7	108-88-3
Metanol / MeOH	Carlo Erba %99.9	67-56-1
Hidroklorikası / HCl	VWR Chemicals %37	7647-01-0
Sodyum Hidroksit / NaOH	Carlo Erba %97	1310-73-2
Sodyum sülfid	Carlo Erba	1313-84-4
Etanol / EtOH	Carlo Erba %96	64-17-5
1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en DBU	Merck	6674-22-2
Polivinilalkol / PVA	Sigma Aldirch	9002-89-5
N-bütiraldehit	Acros Organics %99	123-72-8

5.3. Sentezler

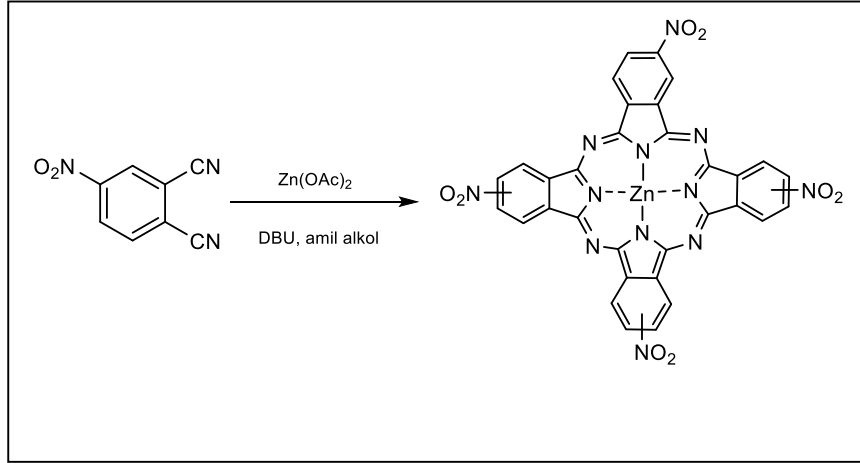
5.3.1. Ftalosiyeninlerin Sentezi

5.3.1.1. 2,9(10),16(17),23(24)-Tetranitroftalosiyaninatoçinko(II) Sentezi

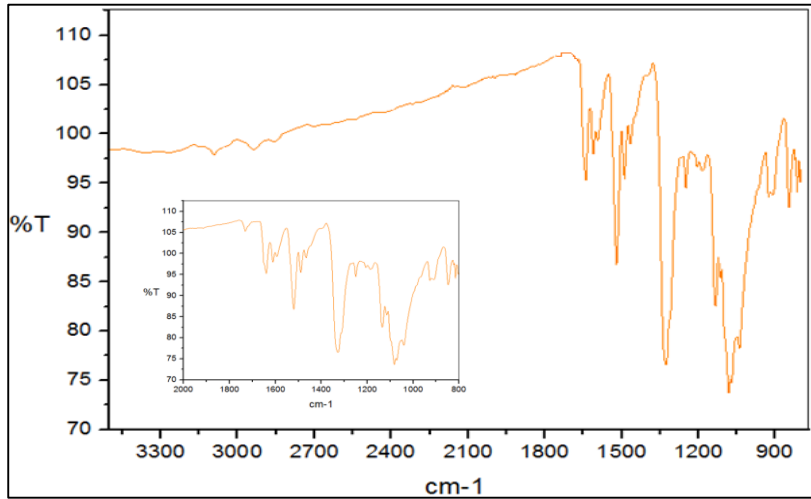


Şekil 5.1 : 2,9(10),16(17),23(24)-Tetranitroftalosiyaninato çinko(II).

Bir balon içerisine 4-nitroftalonitril, $Zn(OAc)_2$ metal tuzu, amilalkol ve DBU konularak geri soğutucu altında inert atmosferde $140^\circ C$ 'de 7 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonunda amil alkolün fazlası ortamdand uzaklaştırıldı ve su ile karıştırılarak sinterli filtreden süzöldü. Ele geçen çinko ftalosiyaninden safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla dietiler, toluen ve n-hekzan ile en az 3'er kez kaynatılarak süzöldü. Elde edilen ürün ince katman kromatografisi (TLC) ile 20:1 diklorometan:metanol karışımında yürütölerek saflık kontrolü yapıldı. Maddenin FTIR, kütle spektrumları ve 1H -NMR spektrumları alınarak yapısal doğrulamaları gerçekleştirilmiştir.



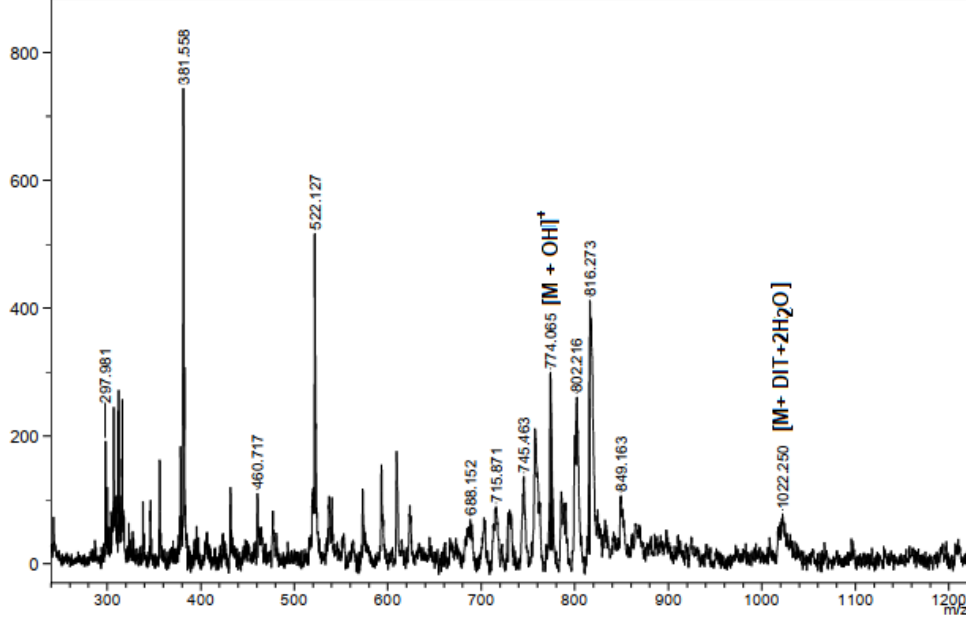
Şekil 5.2: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetranitroftalosiyaninato çinko(II) sentez yöntemi.



Şekil 5.3 : 2,9(10),16(17),23(24)- Tetranitroftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin FTIR spektrumu

Ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu gösteren en önemli göstergelerden bir tanesi ftalonitril türevinin FT-IR spektrumunda görülen nitril ($C\equiv N$) grubuna ait piklerin yok olmasıdır. $ZnPc-NO_2$ bileşiğinde nitril grubuna ait 2200 cm^{-1} civarında pik bulunmamaktadır. Bu pikin yok olması bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Ek olarak, olarak $ZnPc-NO_2$ bileşiğine ait diğer önemli pikler FT-IR spektrumunda aromatik-CH piki 3090 cm^{-1} 'de, alifatik CH ve CH_2 gruplarına ait gerilmeler ise 2934 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca; sübtitüe grup olarak bulunan NO_2 grubuna ait pikler 1520 cm^{-1} ve 1327 cm^{-1} 'de, halka gerilmesine ait pikler $1489-1119-1082\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-

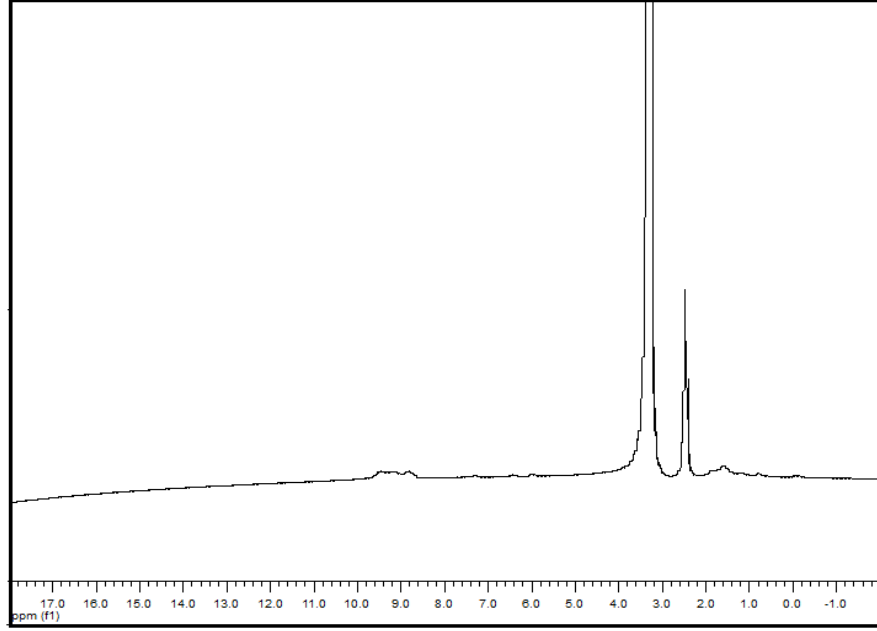
NO₂ grubuna ait pik 847 cm⁻¹'de, Ar-C=C gerilmesine ait pikler 1639-1610-1592-1463 cm⁻¹'de ve Ar-O-Ar gerilmesine ait pik 1250 cm⁻¹' de tespit edilmiştir. Şekil 5.3'te gözlemlenen bu pikler hedeflenen bileşiğin yapısını desteklemektedir.



Şekil 5.4: 2,9(10),16(17),23(24)- Tetranitroftalosiyanimato çinko(II) bileşiğinin kütle spektrumu.

C₃₂H₁₂N₁₂O₈Zn (757.91). MS (MALDI-TOF), matriks DIT, m/z (%): 1022.25 [M+DIT+H₂O]⁺, 774 [M+OH]⁺

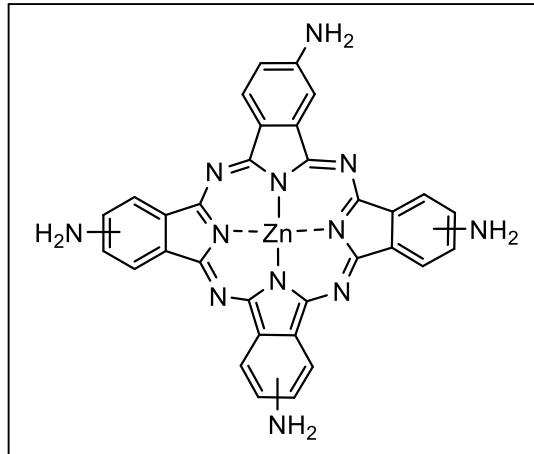
Alınan kütle spektrumlarında 774 [M+OH]⁺ şeklinde mol pikinin gözlenmesinin yanı sıra kütle spektroskopisinde matriks olarak kullanılan ditranole ait mol piki de ilaveli olarak gözlenmiştir. Zn metali üzerinden aksiyel pozisyonda bağlanmış olduğu düşünülmüştür (Şekil 5.4).



Şekil 5.5: 2,9(10),16(17),23(24)- tetranitroftalosiyano çinko(II) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

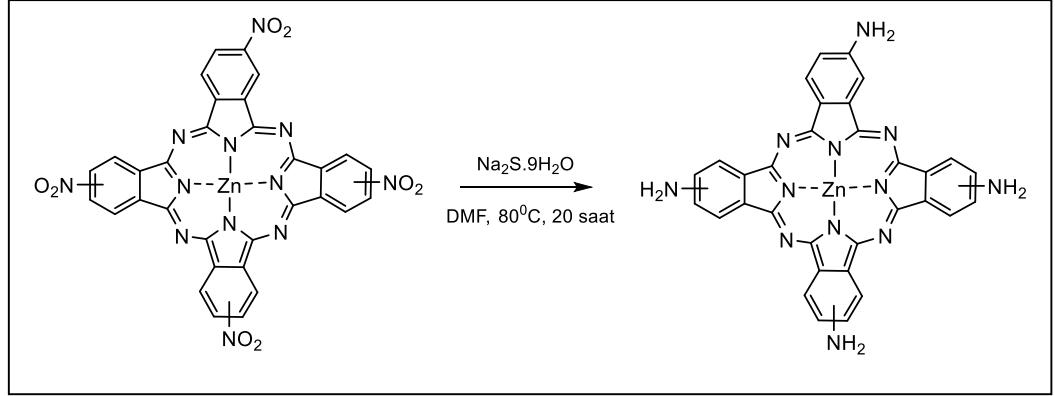
Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında Şekil 5.5'te de görüldüğü gibi yapının DMF içerisinde agregasyona uğradığı ve bu yüzden spektrumda benzen halkasına ait piklerin 9.9 ppm ile 8.5 ppm aralığında oldukça yayvan olduğu gözlenmiştir.

5.3.1.2. 2,9(10),16(17),23(24) Tetraaminoftalosiyano çinko(II)



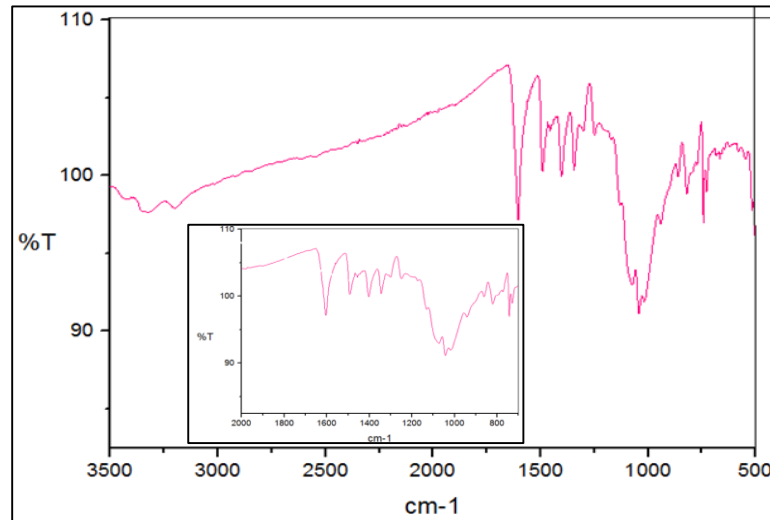
Şekil 5.6: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetraaminoftalosiyano çinko(II)

2,9(10),16(17),23(24)-Tetraaminoftalosiyanimato çinko(II) alınarak indirgeme maddesi olan $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve DMF eklenerek reaksiyon başlatıldı ve 80°C inert atmosfer şartlarında 20 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda DMF düşük vakumda damıtılarak kalan yeşil renkli madde su ile yıkandı. Madde önce 100 ml 1M HCl çözeltisi sonra 100 ml 1M NaOH çözeltisi ile yıkanarak süzülde, ardından 60°C 'de kurutuldu.



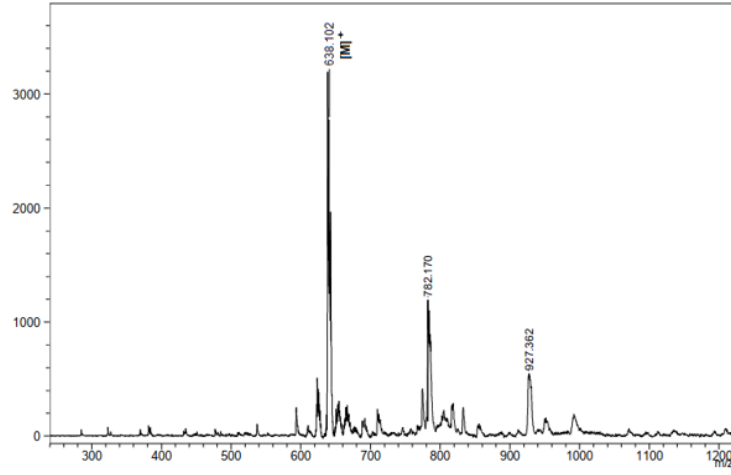
Şekil 5.7: 2,9(10),16(17),23(24)-Tetraaminoftalosiyanimato çinko(II) indirgenme reaksiyonu

Vakum altında kurutulan maddenin FT-IR, kütle spektrumları alınarak yapısal doğrulamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8: 2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyanimato çinko(II) bileşiminin FTIR spektrumu.

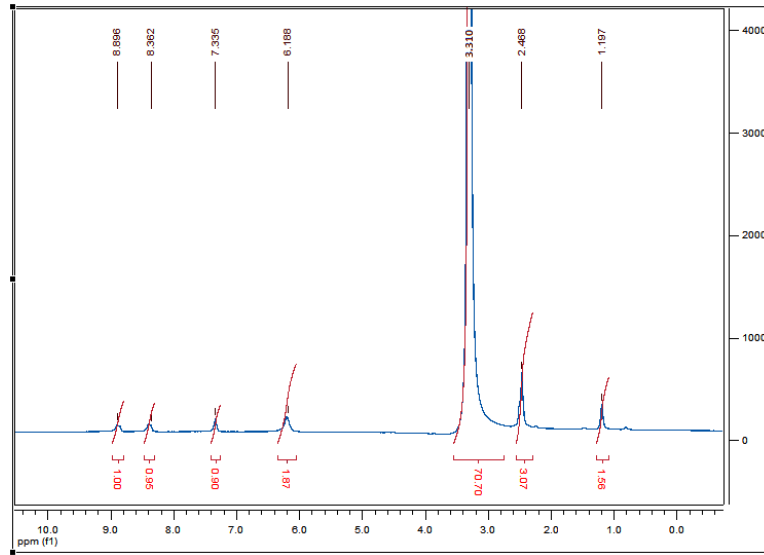
2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyaninato çinko(II) bileşiminin oluştuğunu gösteren en önemli göstergelerden bir tanesi NO_2 grubuna ait olan 1520 cm^{-1} ve 1327 cm^{-1} 'de çıkmış olan piklerin kaybolmasıdır. Bu pikin yok olması bileşimin oluştuğunu desteklemektedir. Ek olarak, olarak ZnPc-NH_2 bileşimine ait diğer önemli primer amine ait $-\text{NH}$ pikleri 3429 cm^{-1} ve 3326 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}$ bağı titreşimi ve NH grubuna ait pik 1604 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağı gerilme pikini 1490 cm^{-1} 'de ve $\text{C}-\text{N}$ bağı gerilmesine ait pikler 1248 cm^{-1} ve 1073 cm^{-1} olarak FT-IR spektrumunda tespit edilmiştir. Gözlemlenen bu pikler hedeflenen bileşimin yapısını desteklemektedir (Şekil 5.8).



Şekil 5.9: 2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyaninato çinko(II) bileşiminin kütle spektrumu.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{Zn}$ (637.98). MS (MALDI), m/z (%): 638.102 $[\text{M}]^+$.

Ditranol matrisi kullanılarak alınan kütle spektrumunda 638.102 $[\text{M}]^+$, 927.362 $[\text{M}+16\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{M}+\text{DIT}+\text{Zn}]$, 782.170 $[\text{M}+8\text{H}^2\text{O}]$ şeklinde mol pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5.10: 2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyano çinko(II) bileşiğinin proton ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 8.90 (4H, s, ArCH), 8.40 (4H, d, ArCH), 7.34 (4H, d, ArCH), 6.21 (8H, s, NH_2)

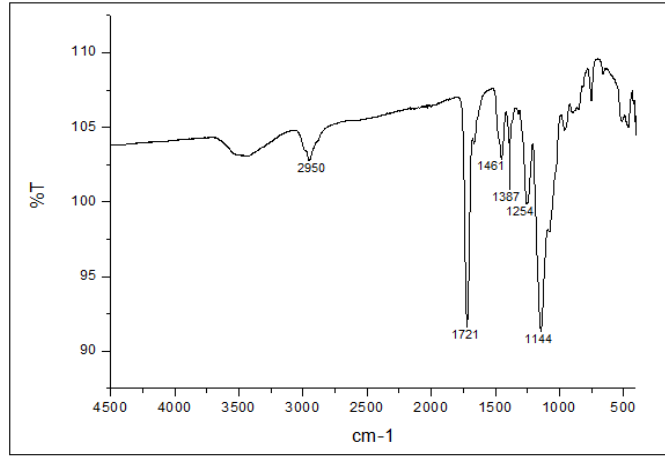
Alınan ^1H -NMR spektrumunda benzen halkası üzerindeki protonların beklenildiği gibi çıktığı gözlenmiştir. Tüm spektroskopik analizlerin değerlendirilmesi sonucu 2,9,16,23-Tetraaminoftalosiyanoçinko(II) yapısını doğruladığı belirlenmiştir (Şekil 5.10).

5.3.2. Bütiraldehit Baskılanmamış p(HEMA-MMA) Nanopolimerinin Sentezi

p(HEMA-MMA) sentezi sürfaktant içermeyen emülsiyon polimerizasyonu yöntemi modifiye edilerek gerçekleştirildi. Küresel şeklin oluşması için stabilizör olarak kullanılan yüksek molekül kütleli (M_w : 80000-100000) PVA distile su içerisinde ısıtılarak çözüldü ve sürekli faz oluşumu sağlandı. HEMA ve MMA monomerleri reaktördeki sürekli faza eklendi ve reaksiyon ortamına çapraz bağlayıcı olarak EGDMA ilave edildi. Polimerleşmeyi başlatmak için ortama distile su içerisinde çözülmüş KPS eklenerek karıştırılmalı su banyosunda $70\text{ }^\circ\text{C}$ de 5 saat inkübe edildi. Elde edilen polimer 14500 rpm'de 20 dakika santrifüjlendi ve ardından da sırasıyla distile su ve etanol ile yıkandı. Her yıkama sonrası aynı santrifüj işlemi tekrarlandı ve p(HEMA-MMA) nanopolimeri $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de depolandı.

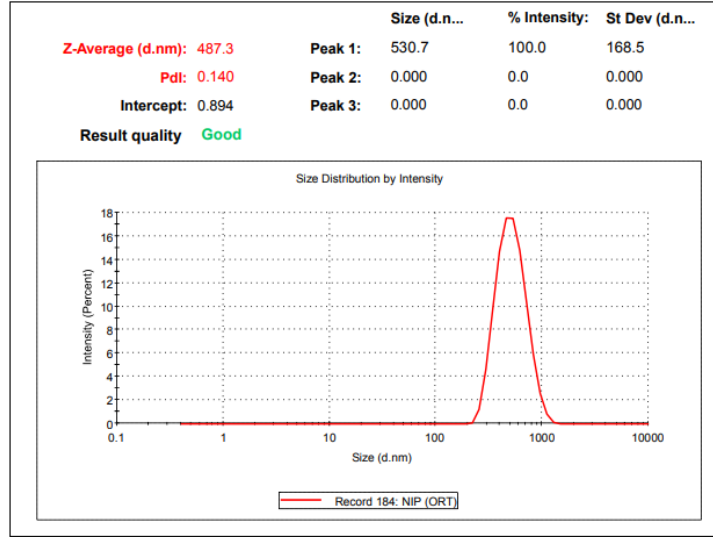
5.3.3. Bütiraldehit Baskılanmamış p(HEMA-MMA) Nanopolimerin Karakterizasyonu

p(HEMA-MMA) nanopolimerinin karakterizasyon çalışmalarında yapıya MMA'nın katıldığı FTIR, nanokürelerin boyutu Zeta-Sizer, nanoyapıların küresel morfolojisi ve boyutu SEM teknolojileri ile belirlendi. Ayrıca nanopolimerin kuru kütle tayini yapıp 1 mL'deki kuru polimer kütlesi mg cinsinden hesaplandı bu veriler kullanılarak polimerin spesifik yüzey alanı hesaplandı. Baskılanmamış p(HEMA-MMA) polimerlerinin FT-IR spektrumu, FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi.



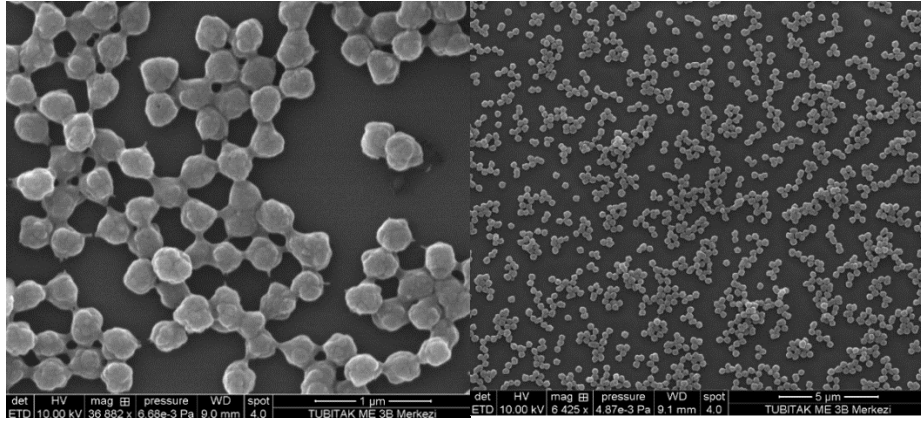
Şekil 5.11: p(HEMA-MMA) (NIP) FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin yapı aydınlatma çalışmaları için alınan FT-IR spektrumunda MMA yapısında olmayan fakat p(HEMA-MMA) nanopolimerinde bulunan HEMA yapısından gelen -OH grubuna ait 3444 cm^{-1} 'de pik gözlemlendi (Şekil 5.11).



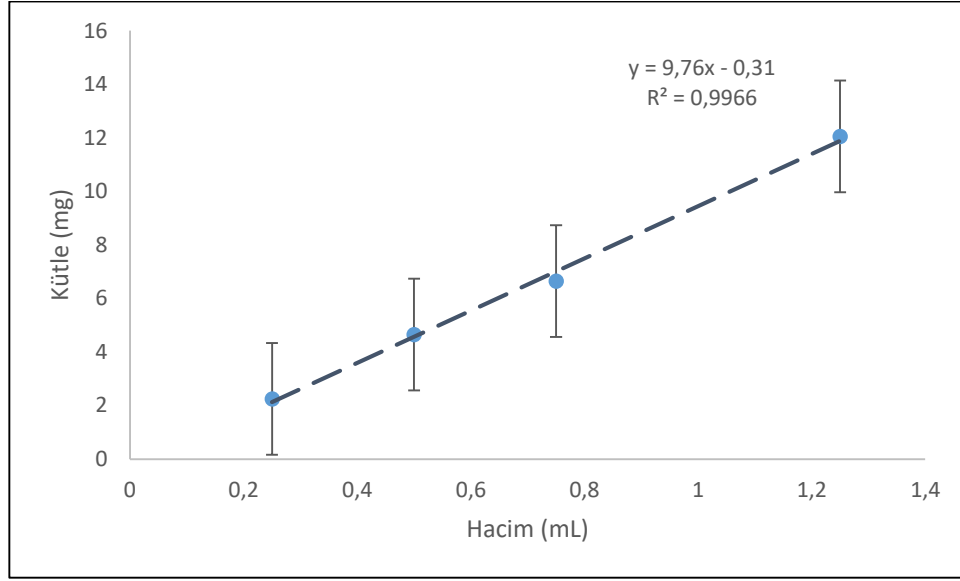
Şekil 5.12: p(HEMA -MMA) NIP Zeta boyut ölçüm grafiği.

Zeta boyut analizi sonucuna bakıldığında sentezlenen nanopolimerin boyut dağılımının belli bir aralıkta toplandığı 0.140 olan PDI değerinden anlaşıldı. Ortalama partikül büyüklüğünün 487.3 nm olduğu belirlendi (Şekil 5.12). Bu analiz sıvı formda çekildiği için elde edilen bu değerlerin SEM görüntüleri ile de uyumlu olduğu gözlemlendi.



Şekil 5.13: p(HEMA -MMA) SEM görüntüleri.

Nanopolimerler sıvı formda cam yüzeylere damlatılıp liyofilizasyon ile kurutuldu. Polimerin iletkenliğini arttırmak için yüzeye platin kaplama yapılarak görüntü alındı. Nanopolimerin morfolojik özellikleri ve boyutu incelendi. Bu karakterizasyon sonucunda homojen dağılım gösteren küresel morfolojide nanopolimerler görüldü (Şekil 5.13).



Şekil 5.14: p(HEMA -MMA) kuru kütle grafiği.

Çizilen grafiğin korelasyon katsayısı 0.9966 olarak bulunmuştur (Şekil 5.14). Tüm deney aşamalarında kullanılan sıvı polimerin mg cinsinden miktarına ulaşabilmek için bu grafikteki veriler kullanılmıştır. Sentezlenen nanopolimerin yoğunluğu 9.45 mg/mL olduğu çizilen kuru kütle grafiğinden yola çıkılarak hesaplandı. Bu bilgiler doğrultusunda spesifik yüzey alanı hesaplandı ve 13767.2 m²/g bulundu.

5.3.4. Bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) Nanopolimer Sentezi

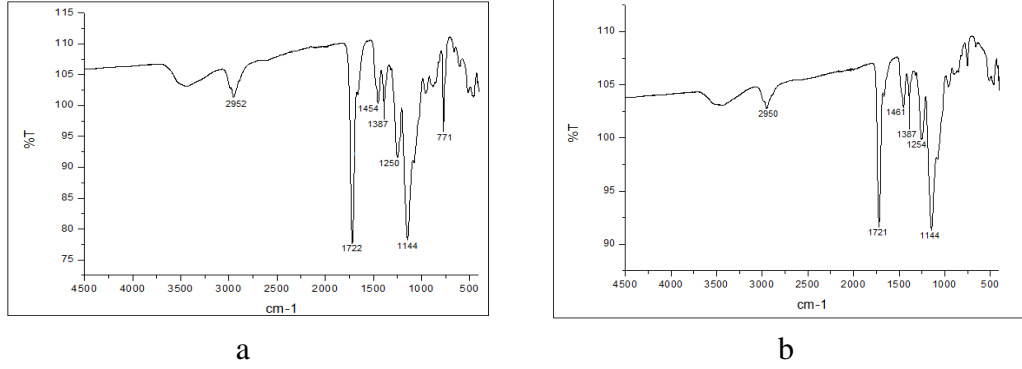
Moleküler baskılama için kalıp olarak önemli uçucu bileşiklerden olan bütiraldehit kullanıldı. Ön-kompleks oluşturmak için fonksiyonel monomer olarak metilmetakrilat yani MMA monomeri tercih edildi. Bütiraldehit baskılı p(HEMA–MMA) nanopolimerler, yüzey aktif madde içermeyen emülsiyon polimerizasyonu ile üretildi. İlk aşama olarak, ön kompleks oluşumu için fonksiyonel monomer MMA ve bütiraldehit etanol içinde 3 saat karıştırılmıştır. Poli(vinil alkol), sürekli fazın hazırlanması için deiyonize su içinde çözüldü. Akabinde Bütiraldehit-MMA ön kompleksine, 0.6 mL HEMA, çapraz bağlayıcı olarak 0.3 mL EGDMA ve son olarak başlatıcı olan 45 mL KPS eklendi ve yaklaşık 1-2 dakika ultrasonik banyoda

karıştırıldı. Polimerizasyondan önce, çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için ortamdan yaklaşık 1-2 dakika N₂ gazı geçirildi ve reaksiyon polimerizasyon için 70°C sabit sıcaklıkta karıştırılmalı su banyosunda tutuldu. Polimerizasyondan sonra, reaksiyona girmemiş monomerleri uzaklaştırmak için elde edilen polimer 14500 rpm'de 20 dakika santrifüjlendi ve ardından sırasıyla distile su ve etanol ile yıkandı. Her yıkama sonrası aynı santrifüj işlemi tekrarlanarak ele geçen Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) nanopolimeri +4 °C'de depolandı.

Yıkama işleminden sonra kalıp molekül olan bütiraldehiti polimerik yapıdan uzaklaştırmak için desorpsiyon ajanı olarak metanol: asetik asit (9:1) karışımı (50 mL) kullanıldı. Belirli zaman aralıklarında polimer çöktürülüp taze desorpsiyon çözeltisine aktarıldı. Bu işleme desorpsiyon çözeltisi içerisinde bütiraldehit tayin edilemeyene kadar devam edildi. Kalıp molekül bütiraldehitin uzaklaştırıldığı nanopolimerler, 70 mL deiyonize su içerisinde tekrar dağıtılıp 4°C'de saklandı.

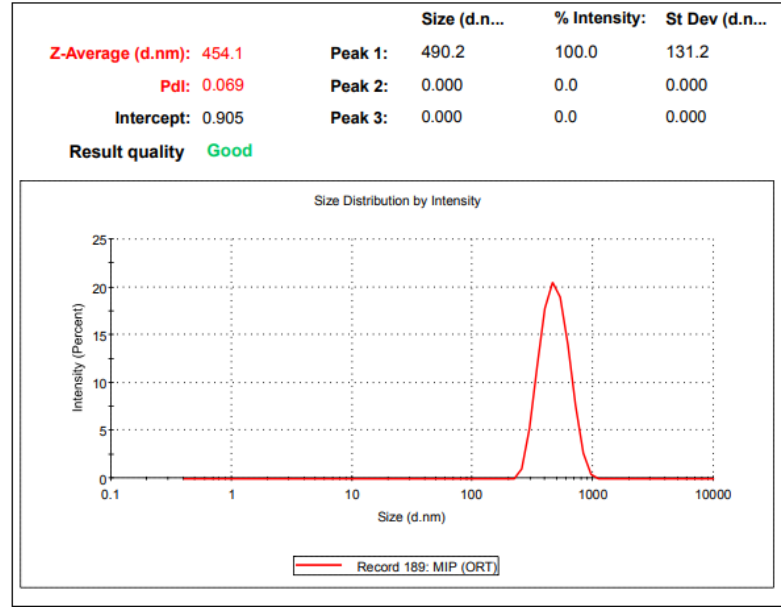
5.3.5. Bütiraldehit Baskılanmış p(HEMA-MMA) Nanopolimerin Karakterizasyonu

Bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) nanopolimerinin karakterizasyon çalışmalarında yapıya MMA'nın katıldığı FTIR; nanokürelerin boyutu Zeta-Sizer; ve nanoyapıların küresel morfolojisi ve boyutu SEM teknolojileri ile belirlendi. Ayrıca nanopolimerin kuru kütle tayini yapılarak ml'deki kuru polimer kütlesi mg cinsinden hesaplandı bu veriler kullanılarak polimerin spesifik yüzey alanı hesaplandı. Bütiraldehit desorbe edilmiş p(HEMA-MMA) ve Bütiraldehit desorbe edilmemiş p(HEMA-MMA) FTIR spektrumu Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.15: a:Bütiraldehit desorbe edilmiş p(HEMA-MMA) FTIR spektrumu
b:Bütiraldehit desorbe edilmemiş p(HEMA-MMA).

Her iki spektruma bakıldığı zaman uzaklaştırma sonrası nanopolimerin yapısında bozulma gözlenmemiştir.

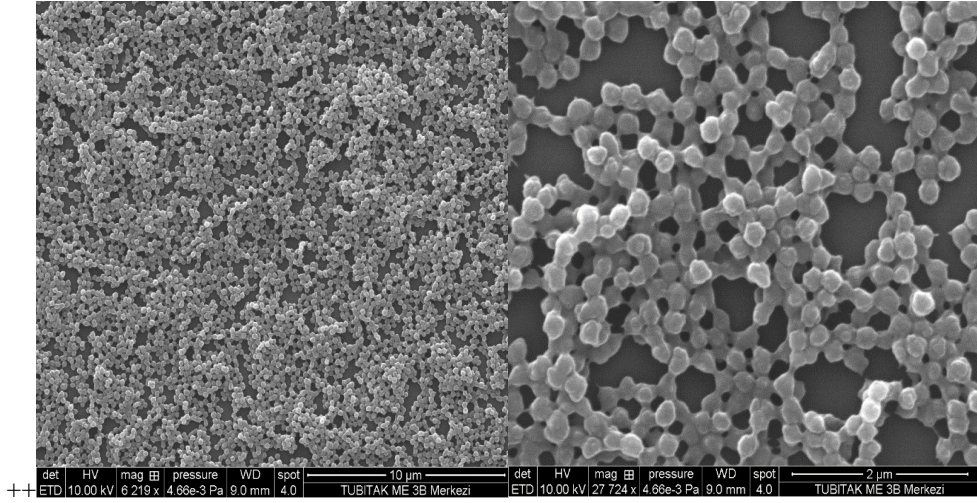


Şekil 5.16: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) zeta boyutu ölçüm grafiği.

Sentezlenen bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) nanopolimerinin zeta boyut analizi, Nano Zetasizer ile analiz edildi. Bu amaçla zeta boyut analizi cihazının örnek haznesine 1 mL seyreltik polimer çözeltisi enjekte edilerek boyut ölçümü gerçekleştirildi.

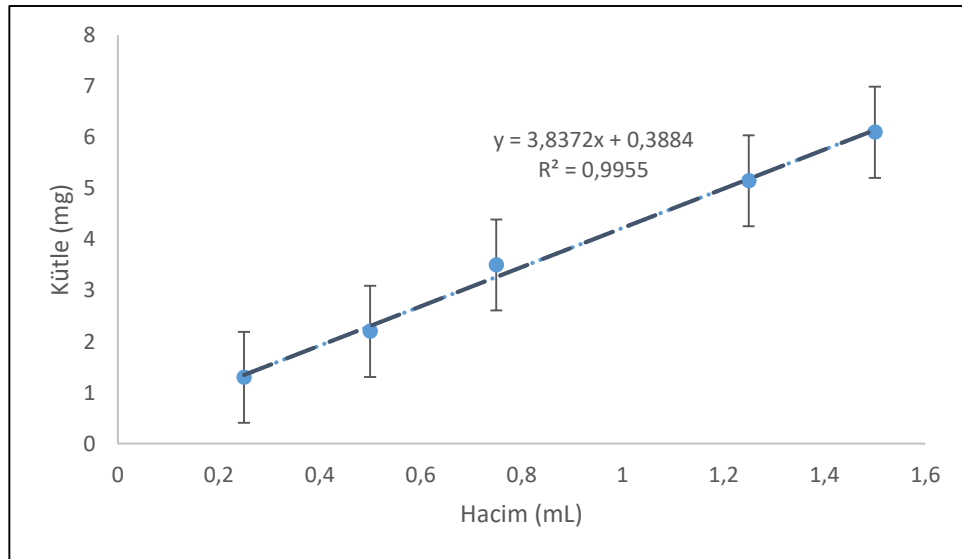
Zeta boyut analizi sonucuna bakıldığında sentezlenen nanopolimerin boyut dağılımının belli bir aralıkta toplandığı 0.069 olan PDI değerinden anlaşılmıştır. Ortalama partikül büyüklüğünün 454.1 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.16). Bu

analiz sıvı formda çekildiği için elde edilen bu değerlerin SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.17: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) SEM Görüntüleri.

Nanopolimerler sıvı formda cam yüzeylere damlatılıp kurutuldu. Polimerin iletkenliğini arttırmak için yüzeye platin kaplama yapılarak görüntüleri alındı. Nanopolimerin morfolojik özellikleri ve boyutu incelendi. Bu karakterizasyon sonucunda bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) nanopolimerlerinin homojen, küresel ve eş boyutlu yapılar olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.18: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) kuru kütle grafiği.

Bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) nanopolimerinin kuru kütlesi için, darası alınan tüplere 0,50-0,75-1,25 ve 1,50 mL nanopolimer çözeltisinden eklendi. Tüpler 45°C'deki etüve konularak polimer kurutuldu. Son kütleden tüplerin daraları çıkartılarak kuru polimer kütlesi belirlendi. Kütle-hacim grafiği çizilerek birim hacim (mL) başına düşen mg polimer miktarı hesaplandı. Çizilen grafiğin korelasyon katsayısı 0.9955 olarak bulundu (Şekil 5.18). Tüm deney aşamalarında kullanılan sıvı polimerin mg cinsinden miktarına ulaşabilmek için bu grafikteki veriler kullanılmıştır. Sentezlenen nanopolimerin yoğunluğunu 4.2256 mg/mL olduğu çizilen kuru kütle grafiğinden yola çıkarak hesaplanmıştır. Bu bilgiler doğrultusunda spesifik yüzey alanı hesaplandı ve 73998.1 m²/g bulundu.

5.4. SAW Cihazların Yüzeylerinin Kaplanması

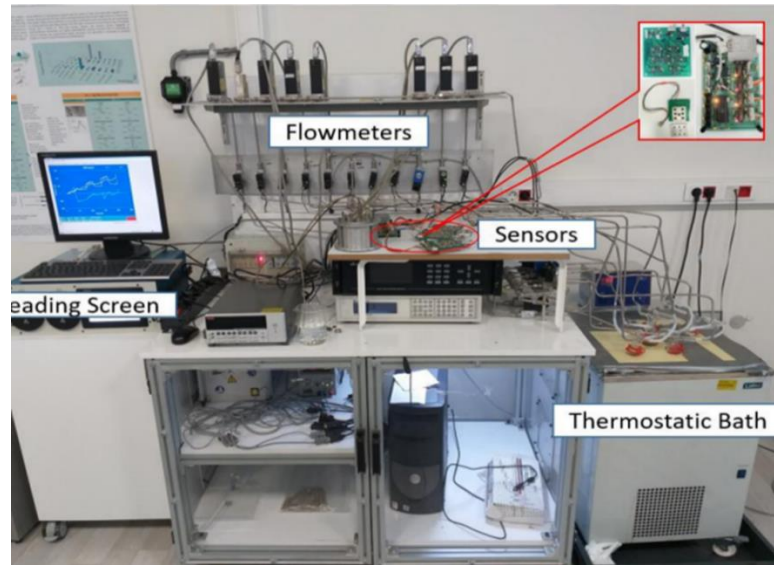
SAW sensörleri önce, SAW'un yüzeyindeki herhangi bir organik kirleticinin uzaklaştırılması amacıyla THF içerisinde 5 dakika kadar bekletildi. Çözücü içinden alınan SAW sensörlerin algılayıcı kaplanacak yüzeyleri azot gazı ile kurutuldu. Ön temizlik işlemleri yapılan her bir SAW sensörün öncelikle frekans değerleri kayıt edildi. Ardından, SAW sensörlerin yüzeylerinin kaplanması için ilk adım olarak 1 mg/mL çinko ftalosiyanın (ZnPc) çözeltileri hazırlandı. Bu konsantrasyondaki çözelti sensörün salınım yapmasını engellediğinden dolayı 1000 kat seyreltilerek sensör yüzeyine damlatılarak kaplandı. Damlatmadan önce homojenliğin ve çözünürlüğün tam sağlanması için ultrasonik banyo da birkaç dakika tutuldu. ZnPc'nin kaplanması hedeflenen yüzey üzerinde homojenliği kontrol edildikten önce frekans değerleri tekrar kayıt edildikten sonra ölçüm hücrelerine dikkatli bir şekilde bir mikropipet yardımı ile SAW sensör yüzeylerine damlatıldı (Şekil 5.19). Oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakılan sensörler, etüv de 60°C de 4 saat daha kurutulduktan sonra mikroskop altında incelendi. Kuruma işleminden sonra frekans değerleri kayıt edilmek üzere tekrar ölçüldü.



Şekil 5.19: SAW sensör yüzey mikroskop görüntüsü.

Yukarıda ifade edilen kaplama süreçleri, p(HEMA-MMA) nanopolimeri ve bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) (MIP) algılayıcı molekülleri için de yapıldı.

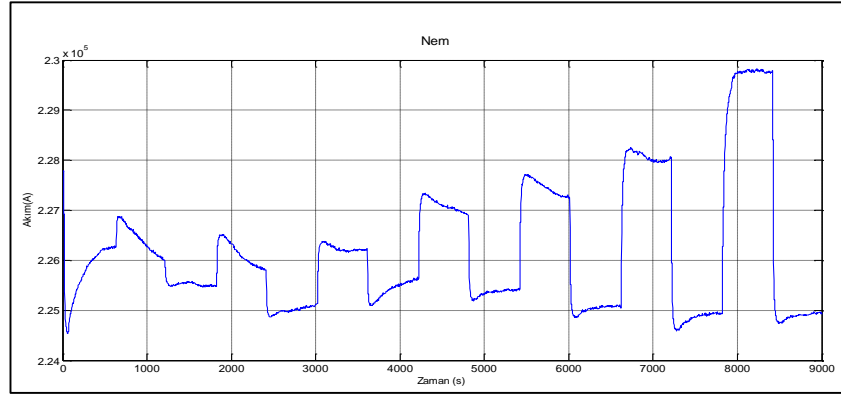
5.5. SAW Sensör Ölçümleri



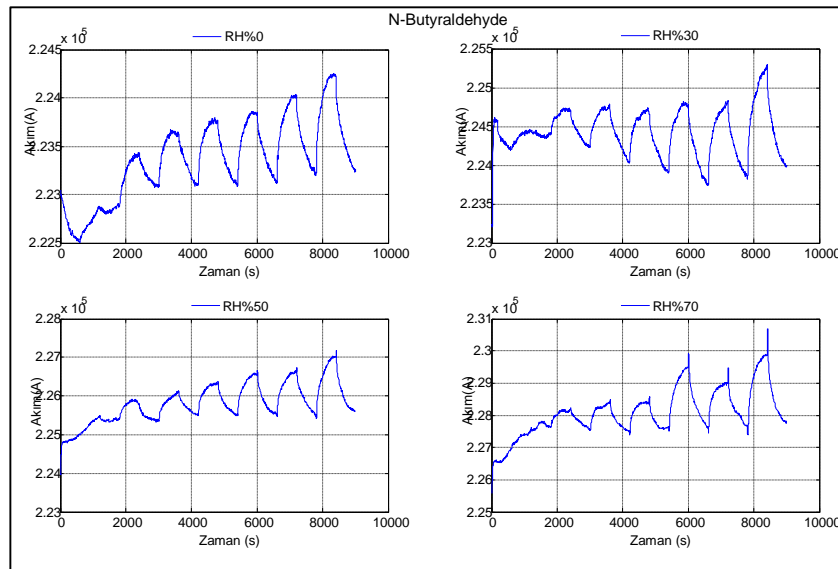
Şekil 5.20: SAW sensör sistemi.

Ölçümler, referans SAW sensörlerinin yüzey kristallerine göre frekans farklarının ölçülmesi ile gerçekleştirildi. 0.5 saniye aralıklarla SAW'ların frekans

değeri okunarak ölçümler alındı. Tüm ölçüm zamanı 3 saniyedir. Hangi SAW kristalinin ölçüleceği osilatör devresi üzerinden binary kod ile seçilerek gerçekleştirildi. SAW transdüserin frekans değeri bir sayaç ile okunmaktadır. RS-232 vasıtasıyla bilgisayar ortamına aktarıldı.

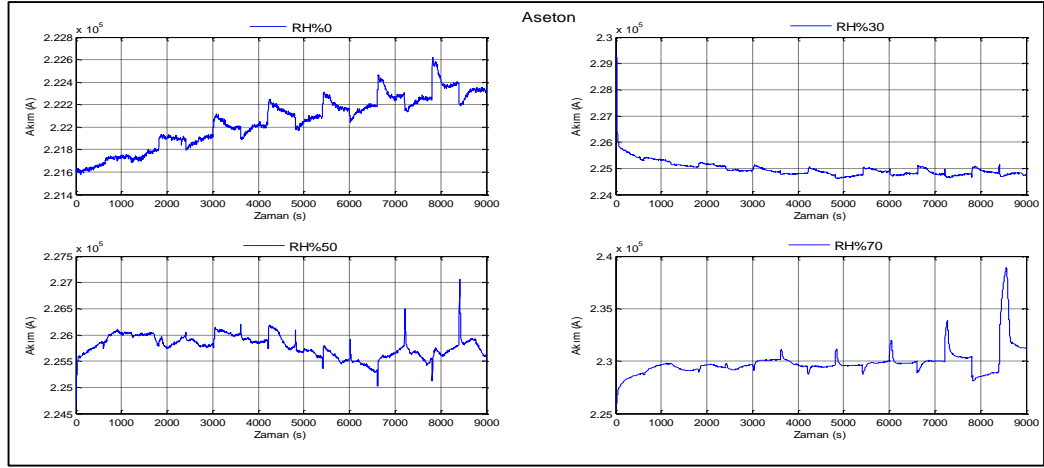


(a)

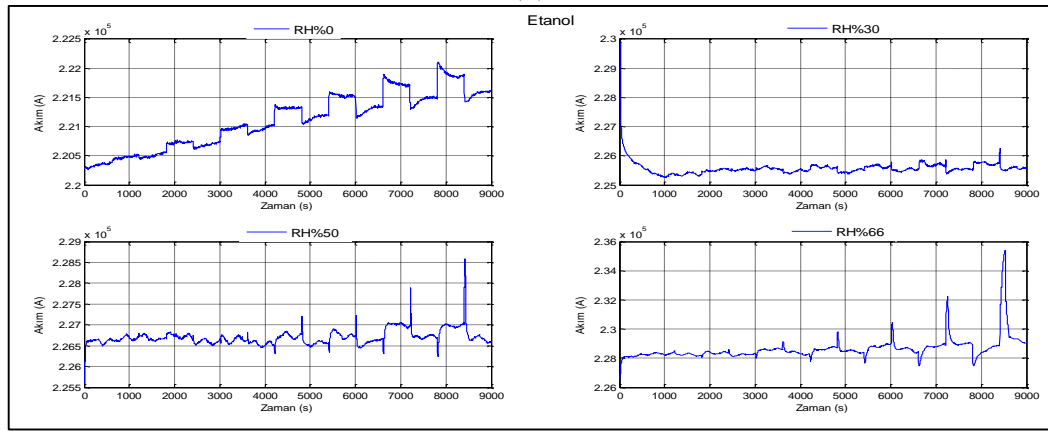


(b)

Şekil 5.21: ZnPc-NH₂ kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları (a) Nem, (b) N-Butiraldehit(%0-70 Nem ikili karışım).



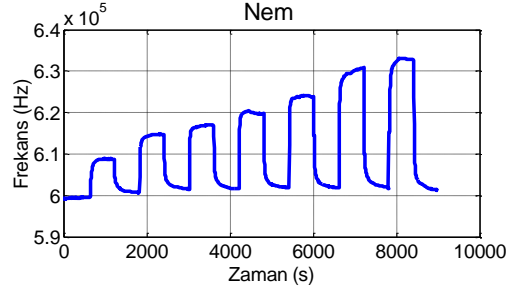
(a)



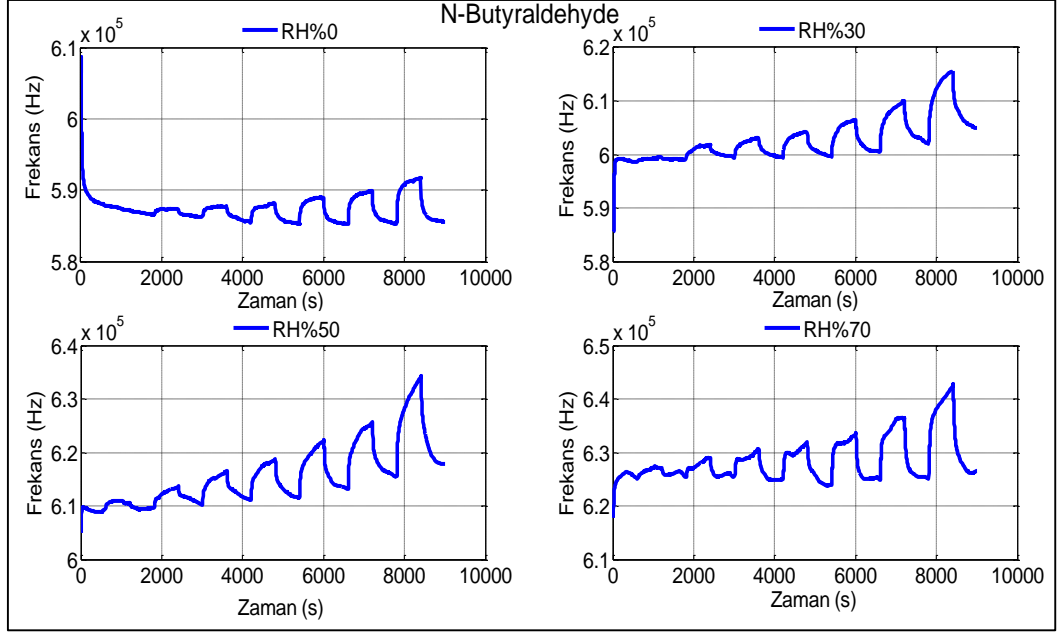
(b)

Şekil 5.22: ZnPc-NH₂ kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları, (a)Aseton (%0-70 Nem ikili karışım), (b) Etanol(%0-66 Nem ikili karışım).

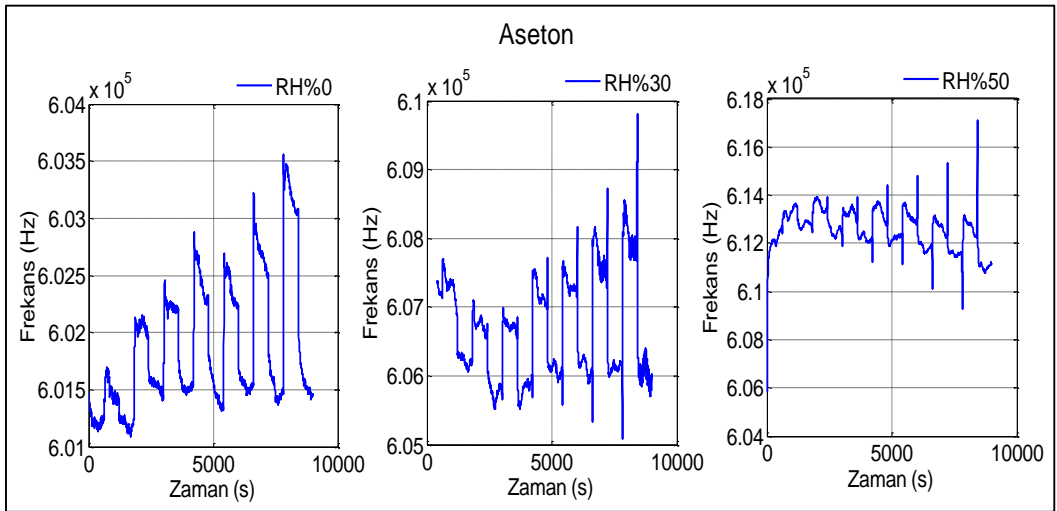
Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'den de görüldüğü üzere ZnPc-NH₂ bileşiğinin alkol, keton ve aldehit gruplarına sensör cevaplarının özellikle bütiraldehite hem nemli hem de nemsiz cevaplarında seçici davrandığı görülmüştür. Aseton ve etanole ise nemsiz ortamlarda kısmen cevap verdiği görülmüştür.



(a)

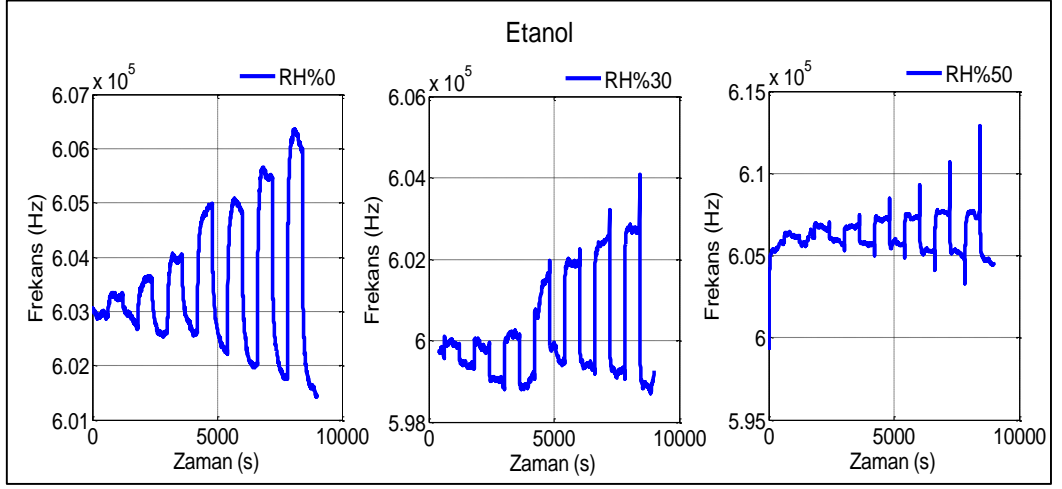


(b)



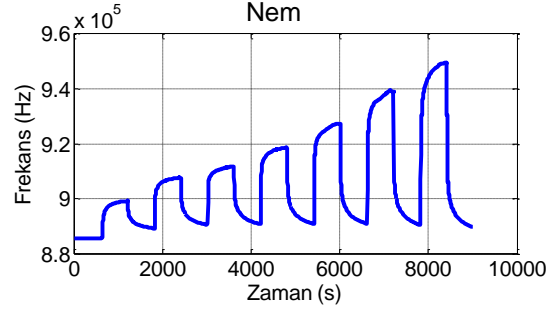
(c)

Şekil 5.23: p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün keton, alkol ve aldehit buharlarına karşı cevapları (a) Nem, (b) N-Butiraldehit(%0-70 Nem ikili karışım), (c)Aseton (%0-50 Nem ikili karışım).

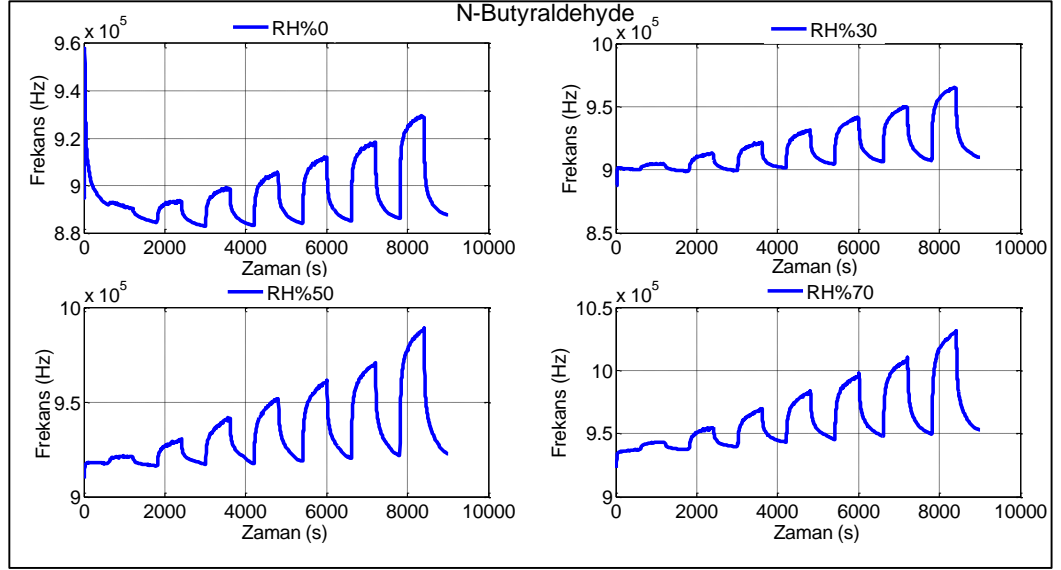


(a)

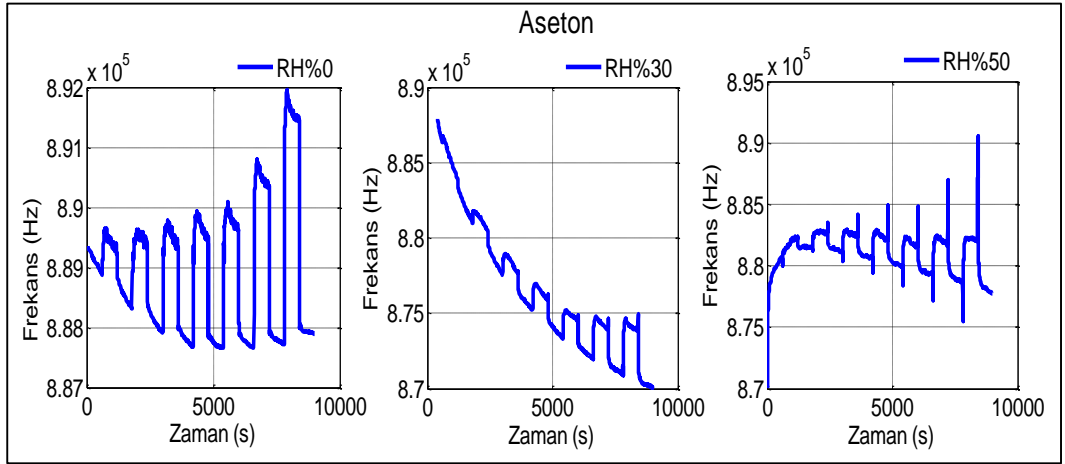
Şekil 5.24: p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün keton, alkol ve aldehit buharlarına karşı cevapları, (a) Etanol(%0-50 Nem ikili karışım).



(a)

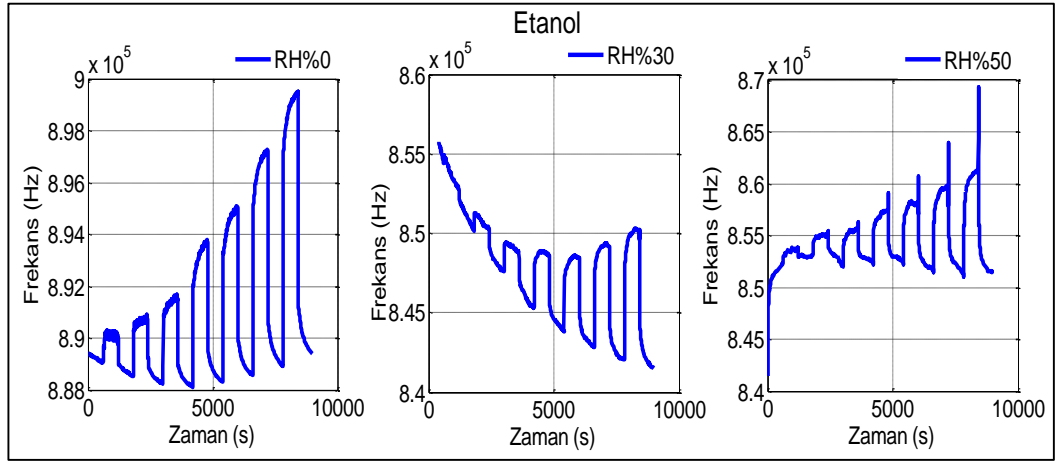


(b)



(c)

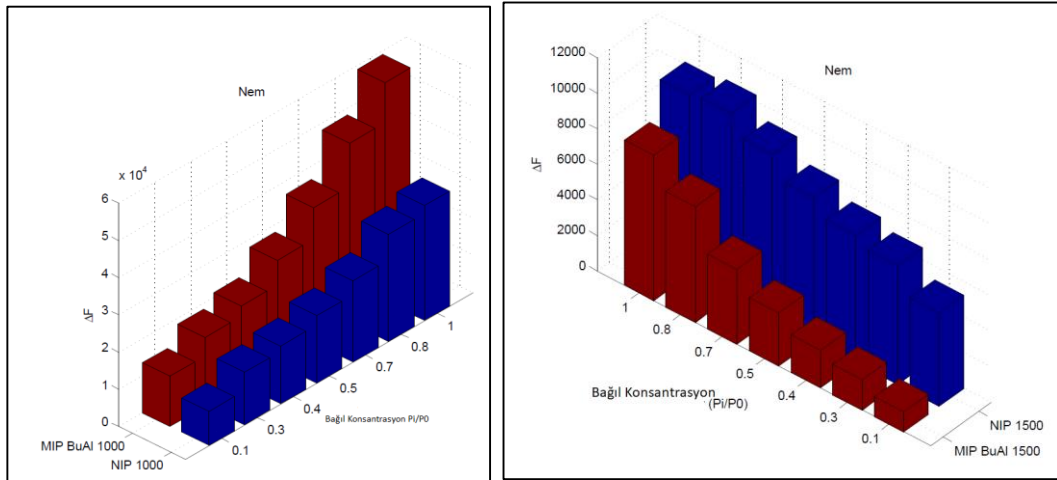
Şekil 5.25: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları (a) Nem, (b) N-Butiraldehit(%0-70 Nem ikili karışım), (c)Aseton (%0-50 Nem ikili karışımı).



(a)

Şekil 5.26: Bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) kaplı SAW sensörün nem, etanol, aseton ve n-bütiraldehit buharlarına karşı cevapları, (a) Etanol(%0-50 Nem ikili karışım).

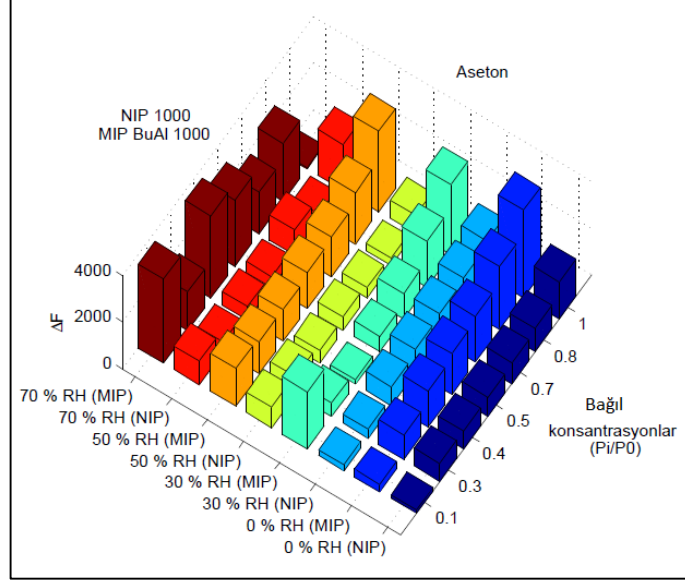
Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'ye bakıldığında bütiraldehit baskılanmamış (NIP) p(HEMA-MMA) nanopolimerinin bütiraldehit baskılı olan p(HEMA-MMA)'nın nem, alkol, keton ve aldehite karşı daha az seçici olduğu görülmektedir.



Şekil 5.27: Bütiraldehit baskılanmış ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) nanopolimerlerin 2 farklı kalınlıkta kaplanmış SAW sensörlerin neme karşı sütun grafiği.

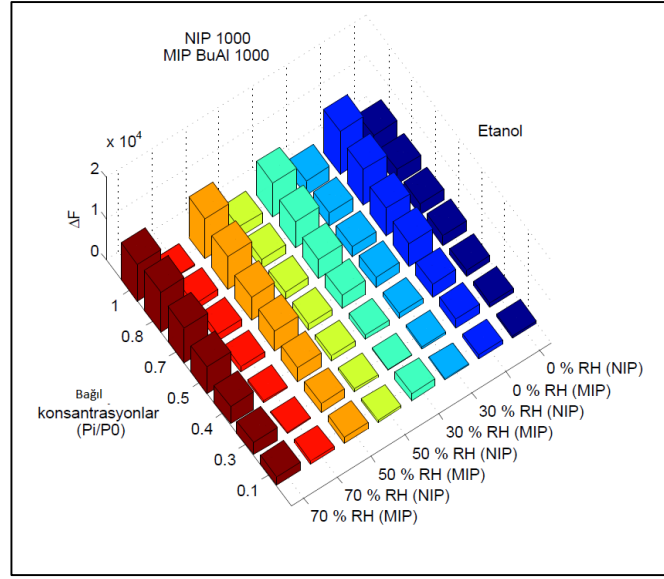
1000 ve 1500 kat seyreltilmiş NIP ve bütiraldehit baskılı MIP nanopolimerleri ile kaplı SAW sensör cevaplarına bakıldığında kalın kaplanma yapılan SAW sensör

cevaplarının frekans değerlerinin yüksek olduğu görüldü. Kalınlık optimizasyon çalışmasından çıkan bu sonuç ile denemelere 1000 kat seyreltilmiş nanopolimer ile devam edildi.



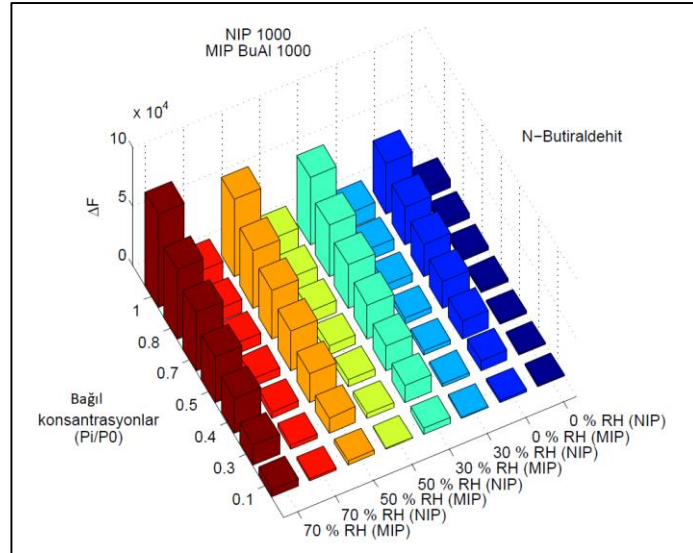
şekil 5.28: Bütiraldehit baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) aseton buharına karşı sütün grafiği.

Artan nem ve konsantrasyona bağlı olarak çizilen şekil 5.28'teki grafikte bütiraldehit baskılı MIP kaplı SAW yüzeylerinde nemin etkisiyle asetonun biyobelirtece (bütiraldehit) kıyasla etkin bir yüzey oluşturmadığı ve kararlı cevaplar vermediği gözlenmiştir.



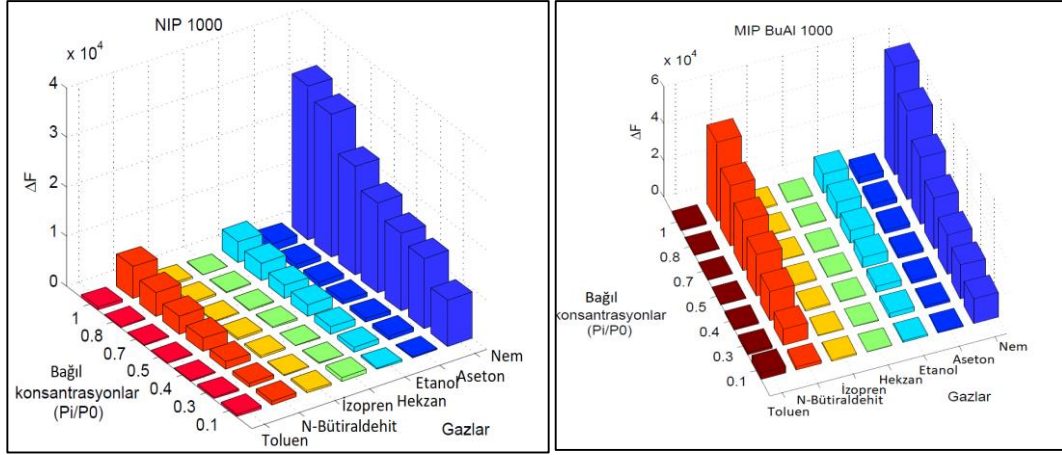
Şekil 5.29: Bütiraldehit baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) etanol buharına karşı sütun grafiği.

Artan nem ve konsantrasyona bağlı olarak çizilen Şekil 5.29'teki grafikte bütiraldehit baskılı p(HEMA_MMA)nanopolimer kaplı SAW (MIP) yüzeylerindeki cevabın kararlı olduğu fakat biyobelirticimize (bütiraldehit) kıyasla daha az yanıt oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.30: Bütiraldehit baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) bütiraldehit buharına karşı sütun grafiği.

Artan nem ve konsantrasyona bağlı olarak çizilen Şekil 5-30'daki bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA)nanopolimer kaplı SAW (MIP) yüzeylerinde nemin etkisiyle biyobelirtecimiz olan bütiraldehite cevabın oldukça kararlı, seçici ve artan nem konsantrasyonu ile daha yüksek bir yanıtı sahip olduğu belirlenmiştir.



a

b

Şekil 5.31: a) Baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin neme ve 6 farklı gaza karşı (%0 nem) sütun grafiği b) Baskılanmış p(HEMA-MMA) (MIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin neme ve 6 farklı gaza karşı (%0 nem) sütun grafiği.

Şekil 5.31'e bakıldığında nemsiz ortamda tüm gazların verdiği yanıtlar görülmektedir. Her iki sütun grafiği incelendiğinde nemsiz ortamda nanopolimerlerin bütiraldehit gazına karşı kararlı ve iyi bir yanıt verdiği gözlemlenmiştir. Bu grafiklere bakıldığında sentezlenmiş olan baskılı nanopolimerin (MIP) baskılanmamış nanopolimere (NIP) göre bütiraldehite seçici olduğu ve kararlı olduğu görülmüştür.

6. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu tezde Covid-19 virüsünün tanısında kullanılacak bütiraldehit uçucu bileşiğine özgü malzemeler sentezlenmiştir. Öncelikle 2,9(10),16(17),23,(24)-Tetranitroftalosiyanimato çinko(II) maddesi sentezlenmiştir. Elde edilen çinko ftalosiyanim TLC ile saflık kontrolü yapılmıştır. Maddenin FTIR, kütle spektrumları ve ¹H NMR spektrumları alınarak yapısal doğrulamaları gerçekleştirilmiştir. 2,9(10),16(17),23,(24)-Tetranitro Ftalosiyanimato çinko(II) alınarak indirgenme maddesi olan Na₂S.9H₂O ve DMF eklenerek indirgenme reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen 2,9(10),16(17),23,(24)-Tetraaminofталosiyanimato çinko(II) maddesi yıkama işlemlerinden sonra vakum altında kurutulmuştur. FTIR ve kütle spektrumları alınarak yapısal doğrulamaları gerçekleştirilmiştir.

Bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) nanopolimeri sürfaktansız emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle alkol içerisinde çözünmüş bütiraldehit çözeltisi, HEMA, MMA ve EGDMA eklenerek 70°C’de sentezlenmiştir. Yıkama işlemleri sonrasında p(HEMA-MMA) nanopolimeri +4°C’de saklanmıştır. Sentezlenen nanopolimerin yoğunluğunu 4.2256 mg/mL olduğu çizilen kuru kütle grafiğinden yola çıkarak hesaplanmıştır. Bu bilgiler doğrultusunda spesifik yüzey alanı hesaplandı ve 73998.1 m²/g bulunmuştur. Bütiraldehit baskılanmamış (Non-imprinted) nanopolimeri bütiraldehit çözeltisi eklenmeden aynı işlemler gerçekleştirilerek sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopolimerin yoğunluğu 9.45 mg/mL olduğu çizilen kuru kütle grafiğinden yola çıkılarak hesaplandı. Bu bilgiler doğrultusunda spesifik yüzey alanı hesaplandı ve 13767.2 m²/g bulunmuştur. Nanopolimerlerin karakterizasyon çalışmalarında yapıya MMA’nın katıldığı FTIR, nanopartiküllerin boyutları Zeta-Sizer, nanoyapıların küresel morfolojileri de SEM teknolojileri ile belirlenmiştir.

Malzemelerin SAW yüzeylerine kaplanması için önce SAW sensörlerini temizlemek amacıyla THF içerisinde 5 dakika kadar tutulmuştur. Azot gazı ile kurutulduktan sonra frekans değerleri kaydedilmiştir. Sentezlenen maddeler 1000 kat seyrektilip kaplamaya uygun konsantrasyon değerleri için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Maddeler kaplamadan önce birkaç dakika ultrasonik banyoda homojen dağılım sağlanması amacıyla tutulmuştur. Frekans değerleri kaydedilen SAW sensörlere mikro pipet yardımıyla mikroskop altında maddeler titizlikle damlatılmıştır.

Oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakılan sensörler ertesi gün etüve konmuştur. 4 saat sonra SAW sensörler etüvden alınarak mikroskop altında tekrar kaplama yüzeylerinin kontrolü yapılmış ve ardından frekans değerleri kaydedilmek üzere tekrardan ölçülmüştür.

İnsan nefesinde Covid-19 virüsünün kısa sürede, yerinde, hızlı, seçici ve hassas tespiti için gerekli olan algılayıcı malzemeler olan ZnPc-NH₂, bütiraldehit baskılılı p(HEMA-MMA) (MIP) ve p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri SAW sensörler ile kontrollü laboratuvar koşullarında nemsiz, %30 nem, % 50 nem ve %70 nemli ortamlarda UOB'lere karşı vermiş olduğu sensör cevapları değerlendirilmiştir.

ZnPc-NH₂ bileşiğinin etanol,aseton ve bütiraldehit buharlarına karşı cevaplarına bakılınca malzemenin hem nemli hem nemsiz ortamda aseton ve etanole karşı kısmen yanıt verdiği fakat nemli ortamda bütiraldehite yanıtının daha iyi ve kararlı olduğu görülmektedir.

İki farklı konsantrasyonda hazırlanmış olan bütiraldehit baskılanmış(MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA)(NIP) nanopolimer malzemeler SAW sensör üzerine kaplanıp ölçümleri alındığında, daha derişik olanın neme karşı daha iyi sensör cevabı verdiği ve seçici davrandığı görülmektedir. Nemli ölçümlerde moleküler baskılanmış nanopolimerler şişerek yüksek spesifik yüzey alanına sahip olma özelliğini ortaya koymuştur. Bu sebeplerden dolayı kaplama ve ölçüm çalışmalarına belirlenen konsantrasyonda devam edilmiştir.

Bütiraldehit baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA) (NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) aseton buharına karşı sütun grafiğine bakıldığında nemsiz ortamda artan bir cevap olduğu fakat nemli ortamda pek kararlı sonuçlar elde edilmediği görülmüştür. Bütiraldehit baskılanmış(MIP) ve baskılanmamış p(HEMA-MMA)(NIP) nanopolimerleri ile kaplı SAW sensörlerin (%0-70 nem ortamı) etanol buharına karşı sütun grafiğine bakıldığında ise nemli ve nemsiz ortamda asetona kıyasla etanole karşı yanıtlar çok daha anlamlı ve kararlıdır. Etanol ile asetonun dipol momentleri birbirlerine yakın olsa dahi etanolde sterik engel oluşturmayacağından asetona göre daha iyi bir yanıt verdiği düşünülmektedir.

Artan nem ve konsantrasyona bağlı çizilen grafikte, MIP ve NIP cevaplarına bakıldığında sentezlenen bu malzemenin bütiraldehite karşı kararlı, seçici ve yüksek sensör cevabına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tez kapsamında tespit edilmek istenen biyobelirteçler insan nefesinde aranacak biyobelirteçler olmasından dolayı sensör cevapları üzerinde nem etkisi oldukça önemlidir. Nemli ortam, sensör yanıtlarını oldukça değiştirmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere %70 nem ortamında artan bütiraldehit buharı ile bütiraldehit baskılanmış p(HEMA-MMA) nanopolimerinin sensör cevaplarında artış açıkça görülmektedir.

En düşük algılama limiti (LOD) hesaplaması için ZnPc-NH₂ bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA) nanopolimeri ve p(HEMA-MMA) nanopolimerinin %70 nem ortamında verdiği yanıtlara bağlı olarak Δf değerleri hesaplanmış ve konsantrasyona bağlı grafik çizilmiştir. Bu grafikten elde edilen sonuç ise ZnPc-NH₂ için LOD= 95.53 ppm; bütiraldehit baskılı p(HEMA-MMA)(MIP) için LOD=121.4 ppm'dir.

KAYNAKLAR

- Alzeer J., (2009), "An efficient two-step synthesis of metal-free phthalocyanines using a Zn(ii) template", *Chemical Communications*, 0(15), 1970-1971.
- Arshady R., (1992), "Suspension, emulsion, and dispersion polymerization", A methodological survey, *Colloid & Polymer Science*, 270(8), 717-732.
- Brown P.S., (1957), "Tetramethyltetrazaporphin", *Journal of Chemical Society*, 2882.
- Chapuis F., Pichon V., Henmon M.C., (2004), "Molecularly Imprinted polymer" Developments and applications of New selective Solid-Phase Extraction Materials LC-GC Europe, 17 (7), 408-417.
- Cormack P.A.G., Elorza Z., (2004), "Molecularly Imprinted Polymers: and Characterisation", *Journal of Chromatography B*, 804, 173-182.
- Congur G., Senay H., Turkcan C., Canavar E., Erdem A., Akgol S., (2013), Estrone specific molecularly imprinted polymeric nanospheres, Synthesis, characterization and applications for electrochemical sensor development, *Combinatorial Chemistry High Throughput Screening*, 16(7), 503-510.
- De Diesbach H. V., (1927), "Quelques Sels Complexes des o-nitriles Avec le Cuivre et la Pyridine", *Helvetica Chimica Acta*, 1(10), 886-888.
- Gregory P., (1991), "In High Technology Applications of Organic Colorants", New York: Plenum. Ed., (59), 7.
- Kalkan A., (2002), "Yeni Bir Ftalosiyenin-Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Lord R., (1885), "On waves propagated along the plane surface of an elastic solid", *Proc. London Math. Soc.*, 17(1), 4-11.
- M. Penza P., Aversa G., Cassano W., Wlodarski K., (2007), "Layered SAW gas sensor with single-walled carbon nanotube-based nanocomposite coating", *Sensors Actuators, B Chem.*
- McKeown N. B., (1998), "In Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function. Cambridge", Cambridge University Press.
- Moser F. T., (1983), "In The Phthalocyanines", *Manufacture and Applications*, (2).
- Ovchinnikov Y. I., (1974), "In Membrane-Active Complexones", New York American Elsevier Scientific Pub. Co.

Pedersen C., (1967), "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts", *Journal of American Chemical Society*, (89), 7017-7036.

Rosenthal I., (1991), "Phthalocyanines Photodynamic Sensitizers", *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 6(53), 859-870.

Sessler J. T., (2007), "Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins", *Accounts of Chemical Research*, 5(40), 371-379.

Stuzhin P. K., (1996), "Azaporphirins: Structure of The Reaction Centre and Reactions of Complex Formation", *Coordination Chemistry Reviews*, (147), 41-86.

Tasaltin C., (2013), "Investigation of gas sensors properties of the Zn, Sn, Ti oxide structures onto the saw transducers and sensor data analysis," *Doktora Tezi, Gebze Technical Üniversitesi*.

Templeton D. F., (1971), "Structure and Chemistry of The Porphyrins: The Crystal and Molecular Structure of The Monohydrated Dipyrindinated Phthalocyanine Complex", *Journal of American Chemistry Society*, 11(93), 2622-2628.

Thomas A. L., (1990), "In Phthalocyanine", *Research and Applications*.

Ullmann F., (1992), "Phthalocyanines", In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 213-413.

Uygun M., Feyzioğlu E., Özçalışkan E., Caka M., Ergen A., Akgöl S., Denizli A., (2013), New generation ion-imprinted nanocarrier for removal of Cr (VI) from wastewater, *Journal of nanoparticle research*, 15(8), 1-11.

Van Herk A., (2007), "Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation", *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*.

Webb L. F., (1965), "Crystal Structure of Porphyrin, *The Journal of Chemical Physics*, (29), 615-621.

Ziminov A. P., (2014), "Synthesis of 4-(4-Hydrazinylphenoxy) phthalonitrile and Phthalonitriles on Its Base Containing N-Heterocycles", *Saint-Petersburg State Institute of Technology*.

ÖZGEÇMİŞ

Fulden Zeynep KALKAN, 2007 yılında başladığı Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 2013 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalında başladı. 2016 yılında yüksek lisansını tamamlayarak 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı KBRN Savunma bölümünde ikinci yüksek lisansına başladı. 2016 yılından beri nanomalzemeler ile ilgili çalışmalar yapmaktadır.