

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTLU KRİSTAL YAPILI POLİSTREN
KOLLOİTLERİN BAZI METAL İYONU OPTİK
SENSÖRLERİNİN YAPIMINDA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Can Serkan KESKİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Abdil ÖZDEMİR

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

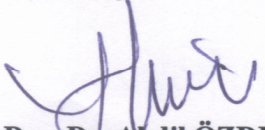
**NANO BOYUTLU KRİSTAL YAPILI POLİSTİREN
KOLLOİTLERİN BAZI METAL İYONU OPTİK
SENSÖRLERİNİN YAPIMINDA KULLANILMASI**

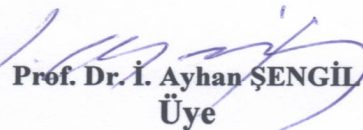
YÜKSEK LİSANS TEZİ

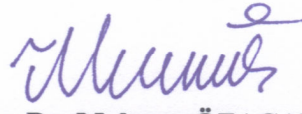
Can Serkan KESKİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 21 / 05 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Abdil ÖZDEMİR
Jüri Başkanı


Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Üye


Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmayı büyük bir titizlikle yöneten, çalışma boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen baőta Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, Kimya Bölümü ęretim üyelerine ve Araştırma Görevlilerine teőekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi desteklerini esirgemeyen mesai arkadaőım Semra YILMAZER'e ve aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiőtir (Proje no: 2006.50.01.057).

Mayıs 2008
Can Serkan KESKİN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLOLAR LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Kimyasal Sensör Teknolojisi.....	1
1.2. Fotonik Kristallerin Kimyasal Sensör Teknolojisindeki Yeri.....	2
1.3. Hidrojeller (Akıllı Polimerler).....	4

BÖLÜM 2.

ÇALIŞMA İLE İLGİLİ BİLGİLER.....	6
2.1. Kristal Yapılı Kolloitler ve Polimerize Kristal Yapılı Kolloitlerin Özellikleri.....	6
2.2. Karbodiimit Bağlama.....	12
2.3. Taç Eterler ve Algılama Prosesleri.....	16
2.3.1. Taç eterler.....	16
2.3.2. Algılama prosesleri.....	19
2.3.2.1. Küresel algılama.....	19
2.3.2.2. Tetrahedral algılama.....	20
2.3.2.3. Lineer algılama.....	20
2.3.2.4. Çoklu algılama.....	21

BÖLÜM 3.

GENEL BİLGİLER.....	22
3.1. Jellerin Özellikleri.....	22
3.1.1. Sıcaklığa duyarlı jeller.....	23
3.1.2. pH'a duyarlı jeller.....	24
3.1.3. Elektriksel alana duyarlı jeller.....	25
3.1.4. Manyetik alana duyarlı jeller.....	26
3.2. Kolloidal Sistemler.....	26
3.2.1. Kolloidal çözeltilerin hazırlanması.....	27
3.2.1.1. Dispersiyon yöntemleri.....	28
3.2.1.2. Kondenzasyon yöntemleri.....	28
3.2.2. Kolloidal çözeltilerin özellikleri.....	29
3.2.3. Kolloit parçacıkları arasındaki etkileşim.....	30
3.2.3.1. Keesom etkileşimi.....	31
3.2.3.2. Debye etkileşimi.....	31
3.2.3.3. London veya dispersiyon etkileşimi.....	32
3.3. Kristal Yapı ve Bragg Kanunu.....	33
3.3.1. Kristaller.....	33
3.3.2. Kristal yapı.....	33
3.3.3. Bragg kanunu.....	34

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOT.....	38
4.1. Kimyasal Maddeler.....	38
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	38
4.3. Serbest Radikalik Polimerizasyon ile Jel Sentezi.....	38
4.4. Hidrojel Özelliklerinin İncelenmesi.....	39
4.4.1. pH'ın etkisi.....	39
4.4.2. İyonik ortamın etkisi.....	39
4.4.3. pH ve iyonik ortamın beraber etkisi.....	40
4.4.4. Sıcaklığın etkisi.....	40
4.5. Sensör Materyali Üretim Aşamaları.....	40

4.5.1. Hidroliz.....	40
4.5.2. Karbodiimit bağlama.....	40
4.6. Sensör Materyali Metal Etkileşimleri.....	41
4.7. Sensöre Materyaline Sıcaklığın Etkisi.....	41
4.8. Sensör Materyalinin Cevap Verme Süresi.....	41
4.9. İyonik Ortamda Sensör Materyalinin Davranışı.....	41
4.10. Difraksiyon Ölçümleri.....	42
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	43
5.1. Jel Sentezi.....	43
5.2. Hidrojel Özelliklerinin İncelenmesi.....	44
5.2.1. pH'ın etkisi.....	44
5.2.2. İyonik ortamın etkisi.....	46
5.2.3. pH ve iyonik ortamın beraber etkisi.....	47
5.2.4. Sıcaklığın etkisi.....	48
5.3. Akıllı Polimerize Kristal Yapılı Kolloit Sentezi.....	49
5.4. Sensör Özelliği.....	50
5.4.1. Potasyum iyonu.....	51
5.4.2. Sodyum iyonu.....	53
5.4.3. Lityum iyonu.....	54
5.4.4. Baryum iyonu.....	56
5.4.5. Kalsiyum iyonu.....	57
5.4.6. Kurşun(II) iyonu.....	57
5.4.7. Hidrojen iyonu.....	59
5.5. Sensör Materyaline Sıcaklığın Etkisi.....	60
5.6. Sensör Materyalinin Cevap Verme Süresi.....	61
5.7. Yüksek İyonik Ortamda Sensör Materyalinin Davranışı.....	62
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	64

KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ba(NO ₃) ₂	: Baryum nitrat
°C	: Derece santigrat
CaCl ₂	: Kalsiyum klorür
CCA	: Kristal kolloit dizi
CH ₃ COOH	: Asetik asit
C ₃ H ₆ O	: Aseton
CH ₃ OH	: Metanol
cm	: Santimetre
CMC	: 1-sikloheksil-3-(2-morfolinoetil) karbodiimit
DCC	: Disikloheksil karbodiimit
DCU	: Disikloheksil üre
DEAP	: Dietoksiasetofenon
DIC	: Diizopropil karbodiimit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
dk	: Dakika
EDC	: 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)-karbodiimit
FCC	: Yüzey merkezli kübik sistem
g	: Gram
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma
IPCCA	: Akıllı polimerize kristal kolloit dizi
KCl	: Potasyum klorür
LiCl	: LiCl
LCST	: Düşük kritik çözelti sıcaklığı
MES	: 4-Morfolinetansülfonik asit
mM	: Milimolar
µm	: Mikrometre

μL	: Mikrolitre
N	: Normalite
NaCl	: Sodyum klorür
NH_3	: Amonyak
NHS	: N-Hidroksisülfosüksinimit
NIPAA	: n-izopropil akrilamit
NIR	: Yakın infrared bölge
nm	: Nanometre
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: Kurşun (II) nitrat
PCCA	: Polimerize kristal kolloit dizi
pH	: Tayin edilebilen hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
PNIPAM	: Poli(N-izopropilakrilamit)
ppm	: Milyonda bir konsantrasyon
PVC	: Polivinilklorür
PVME	: Poli(vinilmetileter)
TEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TEMED	: Tetrametilendiamin
UV	: Ultraviyole bölge
VIS	: Görünür bölge

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kolloit sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği.....	6
Şekil 2.2.	Değişik boyutlardaki polistiren parçacıkların TEM fotoğrafları.	7
Şekil 2.3.	CCA'lerin örgü düzeni.....	8
Şekil 2.4.	CCA oluşumu sonucunda kolloit parçacıklar arasındaki elektrostatik itim.....	8
Şekil 2.5.	FCC'de (111) düzlemi.....	9
Şekil 2.6.	CCA'de difraksiyon olayının şematik görünümü.....	10
Şekil 2.7.	CCA'den PCCA oluşumunun monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı beraberinde şematik görünümü.....	11
Şekil 2.8.	PCCA oluşum reaksiyonu.....	11
Şekil 2.9.	PCCA'in şişmesi.....	12
Şekil 2.10.	Jelin hacmine serbest enerjinin etkisi.....	12
Şekil 2.11.	EDC'nin açık formülü.....	13
Şekil 2.12.	EDC bağlama reaksiyonu.....	13
Şekil 2.13.	Sülfo-NHS kullanılan EDC bağlama reaksiyonu.....	14
Şekil 2.14.	CMC'nin açık formülü.....	15
Şekil 2.15.	DCC'nin açık formülü.....	15
Şekil 2.16.	DIC'in açık formülü.....	16
Şekil 2.17.	18 atomlu taç eter	16
Şekil 2.18.	18 atomlu taç eter ile bir metal iyonunun şematik kompleksi.....	17
Şekil 2.19.	18-taç-6 ile $KMnO_4$; 15-taç-5 ile $NaCN$ etkileşimi.....	18
Şekil 2.20.	CH_3CN içindeki bir yer değiştirme tepkimesi.....	18
Şekil 2.21.	Nonaktin açık formülü.....	19
Şekil 2.22.	Rb^+ un dibenzo-18-taç-6 ile kompleks hali.....	19
Şekil 2.23.	Tetrahedral NH_4^+ katyonuna bağlı makrotrisiklik kriptant.....	20
Şekil 2.24.	İki triamonyum grup içeren koreseptör.....	20

Şekil 2.25.	Birden fazla substrat ile etkileşmiş algılama molekülü.....	21
Şekil 3.1.	Sıcağa duyarlı jellerin sıcaklık artışına karşı verdiği hacim değişiklikleri.....	24
Şekil 3.2.	Bir birim hücre.....	34
Şekil 3.3.	Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması.....	35
Şekil 5.1.	Akrilamid polimerinin sentezi.....	43
Şekil 5.2.	Jelin hidrolizi.....	44
Şekil 5.3a.	pH 2-7 difraksiyon dalga boyu değişimleri.....	45
Şekil 5.3b.	pH 7-12 difraksiyon dalga boyu değişimleri.....	45
Şekil 5.3c.	Hidrolize jelin değişen pH'larda verdiği difraksiyon dalga boyu değişimleri.....	46
Şekil 5.4a.	Hidrolize jelin iyonik ortam değişmelerine verdiği cevap.....	47
Şekil 5.4b.	Artan NaCl konsantrasyonlarına göre hidrolize jelin difraksiyon dalga boylarının değişimi.....	47
Şekil 5.5.	İyonik ortam ve pH'ın beraber etkisi.....	48
Şekil 5.6.	Hidrolize jelin sıcaklığın etkisi.....	49
Şekil 5.7.	PCCA, hidrolize PCCA ve IPCCA difraksiyon dalga boyları....	50
Şekil 5.8.	2A18C6 molekülünün K^+ ile yaptığı sandviç kompleksi.....	51
Şekil 5.9.	2A18C6 molekülünün K^+ ile yaptığı 1:1 kompleks.....	52
Şekil 5.10.	Sensör materyalinin çeşitli K^+ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	52
Şekil 5.11.	Değişen K^+ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları.....	53
Şekil 5.12.	Sensör materyalinin çeşitli Na^+ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	54
Şekil 5.13.	Değişen Na^+ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları.....	54
Şekil 5.14.	Sensör materyalinin çeşitli Li^+ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	55
Şekil 5.15.	Değişen Li^+ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları.....	55

Şekil 5.16.	Sensör materyalinin çeşitli Ba ²⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	56
Şekil 5.17.	Değişen Ba ²⁺ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları.....	56
Şekil 5.18.	Sensör materyalinin çeşitli Ca ²⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	57
Şekil 5.19a.	Sensör materyalinin düşük Pb ²⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	58
Şekil 5.19b.	Sensör materyalinin yüksek Pb ²⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	58
Şekil 5.20.	Değişen Pb ²⁺ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları.....	59
Şekil 5.21.	Sensör materyalinin çeşitli H ⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları.....	59
Şekil 5.22.	Değişen H ⁺ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları.....	60
Şekil 5.23.	50 ppm K ⁺ içerisinde sensör materyalinin değişik sıcaklıklarda verdiği difraksiyon dalga boyları.....	60
Şekil 5.24.	Sensör materyalinin 50 ppm K ⁺ içerisinde zamanla değişen difraksiyon dalga boyları.....	61
Şekil 5.25.	Sensör materyalinin 50 ppm K ⁺ içerisinde zamanla değişen difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları.....	61
Şekil 5.26.	1,28 mM K ⁺ içeren çözelti içerisinde değişen konsantrasyonlardaki sodyumun orijinal difraksiyona etkisi.....	62
Şekil 5.27.	50 ppm K ⁺ içerisinde değişen NaCl konsantrasyonlarına göre difraksiyon dalga boyu değişimleri.....	62
Şekil 5.28.	Farklı metal iyon konsantrasyonlarına sahip çözeltiler içerisinde sensör materyalinin davranışı.....	63
Şekil 6.1.	2A18C6 molekülünün sodyum iyonu ile yaptığı kompleks.....	64
Şekil 6.2.	2A18C6 molekülünün lityum iyonu ile yaptığı kompleks.....	64
Şekil 6.3.	Literatürde akrilamidobenzo-18-taç-6 molekülü ile hazırlanan sensör materyalinden birkaç sonuç.....	65

Şekil Ek A.1. USB 2000 fiber optik spektrometresinin bileşenleri.....	70
---	----

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Bazı kimyasal sensör grupları.....	2
Tablo 2.1.	Bazı taç eterler ve kelat oluşturabilecekleri bazı metaller.....	17
Tablo 3.1.	Koloidal sistemlere örnekler.....	27
Tablo 3.2.	λ ve θ ya bağlı difraksiyon metotları.....	37
Tablo Ek A.1.	USB 2000 fiber optik spektrometre parçaları.....	70

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kristal yapılı kolloit, PCCA, metal iyonu optik sensörü, taç eter

Son yıllarda bilim dünyasına kristal yapılı kolloitler olarak adlandırılan yeni bir malzeme tanıtılmıştır. Bu malzemeler tek boyutlu aşırı miktarda aynı tür yük içeren polimer veya inorganik yapılı homojen taneciklerden oluşur. Söz konusu olan kristal yapılı kolloitler yeni malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Bu yeni malzemeler inorganik ve organik maddelerin tanınması için kullanılan optik sensörler olarak adlandırılır. Yeni geliştirilen bu metotta kristal yapılı kolloitler polimer içerisine hapsedilir. Bu polimerlere tanıyıcı olarak adlandırılan moleküllerin bağlanması ile de optik sensörler oluşturulur.

Bu çalışmada kristal yapılı kolloitlerin sensör yapımında kullanımı araştırılmıştır. Sensör üretimi için tanıyıcı molekül olarak 2-aminometil-18-taç-6 seçilmiştir. Hazırlanan sensör materyalinin, taç eterin kompleks yapma ihtimalinin olduğu K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} ve H^+ iyonlarına duyarlılığı araştırılmıştır. Bunların yanında hidrolize hidrojenlerin pH, sıcaklık, iyonik ortam sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

DEVELOPMENT OF A NEW METAL ION OPTIC SENSOR MATERIAL BASED ON NANO DIMENSIONAL POLYSTYRENE CRYSTALLINE COLLOIDAL ARRAYS

SUMMARY

Key Words: Crystalline colloidal arrays, PCCA, metal ion optic sensor, crown ether

As a new technology, recently a self assembled array of highly charged, monodisperse colloidal particles, called crystalline colloidal array (CCA) are introduced into the science. The particles are generally monodisperse polymer or inorganic spheres. The mentioned CCAs are mostly used development of novel materials. Novel materials are basically called sensors for metal ions and all kinds of organic molecules. This developed new method permanently locks the order of the CCA by embedding the CCA into a polymer network (PCCA). The polymer around the CCA can be functionalized with some recognition molecule, making these materials useful as optical sensors.

This study reports the development of a novel sensing material which contains periodic crystalline colloidal arrays. 2-aminomethyl-18-crown-6 (2A18C6) was used as the recognition agent. K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} and H^+ which have possibility to form complex with 2A18C6, tried to determine with our sensor material. We also showed that hydrolyzed PCCAs can be used as pH, temperature and ionic strength sensor.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Kimyasal Sensör Teknolojisi

Kimyasal sensörler, başka bir materyale ihtiyaç duymadan çevresindeki oluşumlar hakkında bilgi temin eden yapılardır. Bu amaçla, örnekte bulunan kimyasal bileşenler ile kimyasalın doğasına özgü etkileşim olan algılama ve algılama prosesi sonucu oluşan fiziksel sinyal (elektriksel, optik vb.) görevlerini yerini getirebilmelidirler [1].

Bir tür enerjiyi başka bir tür enerjiye dönüştüren aygıtlara çevireç denir. Genel olarak çevireç denilince bir tür enerjiyi elektrik enerjisine çeviren aygıt kastedilir. Bu aygıtlar girişlerine verilen enerjiyi algılar ve onun özellikleriyle orantılı bir voltaj değişimi yaratır. Sensör terimi çoğunlukla çevireçler ile eşanlamlı kullanılır. Oysa sensörler fiziksel olgulardaki (sıcaklık, yer değiştirme, kuvvet vb.) değişimlere duyarlıdır. Eğer sensör bir tür enerjiyi başka bir tür enerjiye çeviriyor ise ancak çevireç adını alabilir [2].

Artık alışılmış laboratuvar prosedürleri yerini hızlı algılamaya bırakmaktadır. Bu amaçla kimyasal maddelerin miktar analiz ve kontrol işlemlerinde, ihtiyaca uygun sensörlerin kullanılma yaygınlığı hızla artmaktadır. Diğer bir önemli nokta ise laboratuvar dışı analizlerdir. Dış saha analizlerinin yapılabilmesi için taşınabilir ve kullanışlı aletlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal sensörler, endüstride analitik kimya prosesleri; çevre biliminde kimyasal kirliliğin tespiti; biyomedikal biliminde biyolojik olarak öneme sahip bileşikler (O_2 , CO_2 ve kandaki glukoz içeriği) ve ilaçların hücre içi etkileşimlerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Gıda sanayisi ve biyoteknolojide ise pH, O_2 ve CO_2 içeriği veya besin konsantrasyonunun kimyasal parametrelerinin otomatik kontrolü için kullanılmaktadır [1]. Biyosensörlerin

duyarlılıkları diğer sensörlere (örneğin kimyasal sensörler) göre çok yüksektir [3]. Kimyasal sensörler yaygın olarak aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

Tablo 1.1. Bazı kimyasal sensör grupları

Elektrokimyasal Sensörler	Biyosensörler	Fiber-Optik Sensörler
Potansiyometrik sensörler	Enzim sensörleri	pH sensörleri
Yarı iletken aygıtlar kullanılan sensörler	Bağıışıklık sistemi sensörleri	Metal iyon sensörleri
Amperometrik sensörler	Sabitleme sensörleri	Gaz sensörleri

Bir kimyasal sensörde; duyarlılık, seçicilik, dayanıklılık, güç, ucuzluk gibi nitelikler aranır. Araştırmalar daha duyarlı, daha seçici, daha küçük ve daha ucuz algılayıcı malzemeler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bir sensör sistemi tasarımında değişik bilim dallarındaki gelişmeler kullanılmaktadır [4].

1.2. Fotonik Kristallerin Kimyasal Sensör Teknolojisindeki Yeri

Son zamanlarda fotonik kristal materyallerin optik uygulamalarda kullanılması, bu materyallerin geliştirilmesine yoğun ilgi duyulmasına yol açmıştır. Maddelerin içindeki ışık yayılımı üzerine yapılan araştırmalar ve bu maddelerin üretim metotlarındaki gelişmeler, çalışmaların ilerlemesine olanak sağlamıştır. Gelecek, ışık yayılımını kontrol etmek için geliştirilen fotonik kristaller açısından çok parlak görünmektedir. Gelişmeler sayesinde bu konudaki teorilerin test edilme imkanı doğacaktır. İlk üretim metodu, kristalize kolloit kürelerin kendiliğinden imalat veya kendi kendine düzenleme şeklinde tanımlanabilecek özelliklerinin kullanılmasıyla oluştuğudur. Bu küreler, suda iyonlaşarak yüksek yüzey yükü oluşturan binlerce güçlü asit grubu taşırlar [5].

Homojen kolloit parçacıklar ilk kez 1950'lerde Dow Chemical grubu tarafından sentezlenmiştir [6]. Hiltner ve Krieger bu yüklü parçacıkların görünür bölge ışığını Bragg difraksiyonuna göre kırınımına uğrattıklarını ilk belirtenlerdir [7]. Asher ve grubu ise ilk defa bu koloidal kristal dizilerin kendiliğinden yapı oluşturma özelliği kullanılarak kübik sistemin (111) düzlemlerinin, kristalleri kapatan kuartz tabakalara paralel yönlendiği, geniş yüzey merkezli tek kristal oluşumu için kullanılabileceğini

göstermiştir [8]. Bu sayede, tek boyutlu yüzey merkezli kübik (111) düzlem bant aralığına sahip fotonik kristallerin üretilmesine olanak sağlanmıştır.

Bu maddelerdeki ana sorun, hazırlamada çok saf materyaller kullanılmaz ve örneklerin saklanması dikkatli davranılmaz ise kararsız olmalarıdır. Uygun koşullar altında saklanan maddeler on yıl gibi bir süre kararlı kalabilmektedirler. İyonik kirliliklerin kristal kolloit dizileri içine sızması, maddelerin düzensizliklerini artırır. Ayrıca mekanik şoklar yüzünden kısa süreli düzen bozuklukları da meydana gelebilir [5].

Sularda özellikle de içme sularında bulunan metal katyonlarının belirlenebilmesi için basit ve pahalı olmayan sensörlere ihtiyaç vardır. Fotonik kristallere dayalı sensör yapımı, enstrümantasyon gerektirmediği için su kalitesinin belirlenmesinde kolaylık sağlar. Enstrümantasyon ile yapılan analizler hem pahalıdır hem de taşınabilir özelliği bulunmamaktadır. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP), atomik absorpsiyon veya emisyon spektroskopisi gibi yöntemler metal iyon miktarlarını öğrenmek için kullanılan enstrümantasyon yöntemleridir.

Pahalı olmayan veya daha az maliyeti olan metal katyon belirleme yöntemleri de mevcuttur. Metal katyonu belirlemede modern metotlar, floresans yapabilen kompleks ajanları kullanmaktadır. Bu yaklaşımın avantajları; yüksek sıcaklık atomizasyon kaynağı gerektirmemesi ve floresans enstrümanlarının bu alanda kullanılmak üzere minyatürize edilebilmesidir. Dezavantajı ise bu kompleks yapıcılarının çoğunun katyonlara kısmen organik ortamda bağlanmalarıdır. Alternatif olarak Ag^+ ve Hg^{2+} gibi katyonların bağlanması sonucu absorpsiyon değişimlerinin gözlenmesi esasına dayandırılarak yapılan tayin yöntemleri de mevcuttur. Benzer absorpsiyon sensörleri, absorpsiyon yapan iyonoforların nasyon membrana sabitlenmesi ile musluk suyunda Cu^{2+} belirlenmesi için kullanılmıştır. Son günlerde ise iyon seçici elektrot (ISE) kullanımı belirli bir ölçüde artmaktadır. ISE ile Pb^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} ve K^+ iyonları sularda seçici olarak belirlenebilmektedir. Sağladığı eser element iyon belirleme seçiciliği ve duyarlılığı memnuniyet vericidir. Bu iyon seçici elektrotlar küçük, taşınabilir, dayanıklı sensör materyalleri üretiminde kullanılabilir

ve elektrokimyasal devreleri küçük, taşınabilir, bataryalı aygıtlar içinde tasarlanabilir [9].

1.3. Hidrojeller (Akıllı Polimerler)

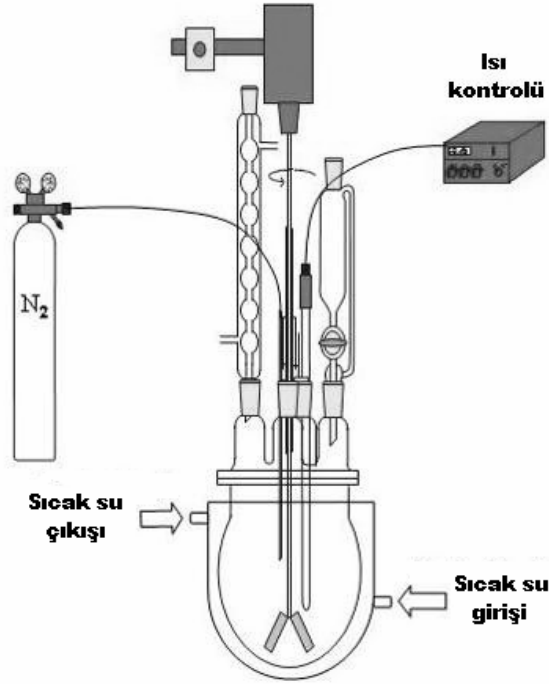
Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin yönlendirilmesi, biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı hataları, yüzey kimyası gibi konulara uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi, çağımız kimyacılarını özellikle analitik kimyacıları nanoteknolojiye yönlendirmiştir. Akıllı moleküller olarak adlandırılan moleküller, çevresinden gelen herhangi bir uyarıya (elektrik, ısı, ışık vb.) karşı tepki gösteren moleküllerdir. Özellikle polimerik yapıdaki doğal ve sentetik büyük moleküllerde bu duyarlılık görülür. Örnek olarak sıcaklık duyarlı bir polimerler olan n-izopropil akrilamit (NIPAA) verilebilir. NIPAA, 31-32 °C olan düşük kritik çözelti sıcaklığının (LCST) altında hidrofilik ve suda çözünürken, üstünde hidrofobik ve suda çözünmezler. NIPAA bu özelliği sayesinde, komonomerler, çapraz bağlayıcılar ve başlatıcılar kullanılarak mikro ve nano küreler hazırlanmasında kullanılabilir. NIPAA'nın LCST değeri vücut sıcaklığına yakın olduğundan ve bu değer çeşitli komonomerler ile ayarlanabildiğinden biyomedikal uygulamaları yaygındır. NIPAA, hidrojel, biyokonjugant ve polimerik miseller şeklinde ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. NIPAA proteinler, DNA ve RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla da kullanılmaktadır [10]. Hidrojeller, bir ya da daha çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanan, suda şişebilen ve çapraz-bağlı polimerik yapılara denilmektedir. Ana zincirler arasındaki hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimleri gibi kuvvetler nedeniyle suda çözünmezler. Hidrojeller, tıbbi uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son 30 yıldır ilgi odağı durumundadırlar. Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel olan çapraz-bağlı polihidroksietilmetakrilat (HEMA) sahip olduğu su içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük bir benzerlik göstermektedir. Normal biyolojik reaksiyonlara karşı inert, bozunmaya dirençli, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, çok değişik şekil ve formlarda hazırlanabilir. Tıbbi öneme sahip bir diğer hidrojel poliakrilamittir. 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve akrilamit

monomerlerinin yanısıra, N-vinil-2-pirolidon (NVP), metakrilik asit (MAA), metil metakrilat (MMA) ve maleik anhidrit (MAH) tıp amaçlı hidrojel formulasyonlarında sıklıkla yer alırlar. Örneğin polivinil-2-pirolidon (PNVP), yumuşak kontakt lenslerde kullanılır. Ayrıca, istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi amacıyla hidrojel çeşitli malzemelerle birleştirilebilirler. Az miktardaki MAA, PHEMA'nın şişmesini büyük ölçüde artırır. MMA-HEMA kopolimerlerinin şişmesiye saf PHEMA'ya nazaran düşük olur. Hidrojellerin ilk uygulaması, kontakt lensler olarak ortaya çıkar. Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının temel nedenidir. Hidrojellerin diğer uygulamaları; yapay tendon materyalleri, yara iyileşmesinde biyoyapışkan madde, yapay böbrek zarları, yapay deri, estetik cerrahide malzeme olarak kullanımları şeklinde sıralanabilir. Son yıllardaki en önemli uygulamalardan biriye eczacılık alanında, kontrollü ilaç salan sistemlerdeki kullanımlardır. Örnek olarak insülin salımı verilebilir. İnsülin salımının kontrolü, glukoz seviyesinde artma olduğunda daha fazla insülin salabilen akıllı hidrojelilerin yardımıyla başarılabilmektedir. Pek çok glukoz cevaplı hidrojel sistemi, pH'a duyarlı polimerlerden (HEMA-dimetilaminoetil metakrilat kopolimeri) hazırlanmaktadır. Hidrojellerin ileri uygulamalarından biri de yapay kasların geliştirilmesidir. Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren akıllı hidrojel, insan kas dokusu işlevi görebilirler. Bu özellikten yararlanarak yapay kaslar yapılmaktadır. Fizikokimyasal uyarılara karşı tersinir büzülme ve genişleme kabiliyeti olan polimerik jeller, ileri robotiklerin geliştirilmesinde gereklidir. Biyoteknolojik uygulamalarda da, özellikle biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojelilerden faydalanılmaktadır [11].

BÖLÜM 2. ÇALIŞMA İLE İLGİLİ BİLGİLER

2.1. Kristal Yapılı Kolloitler ve Polimerize Kristal Yapılı Kolloitlerin Özellikleri

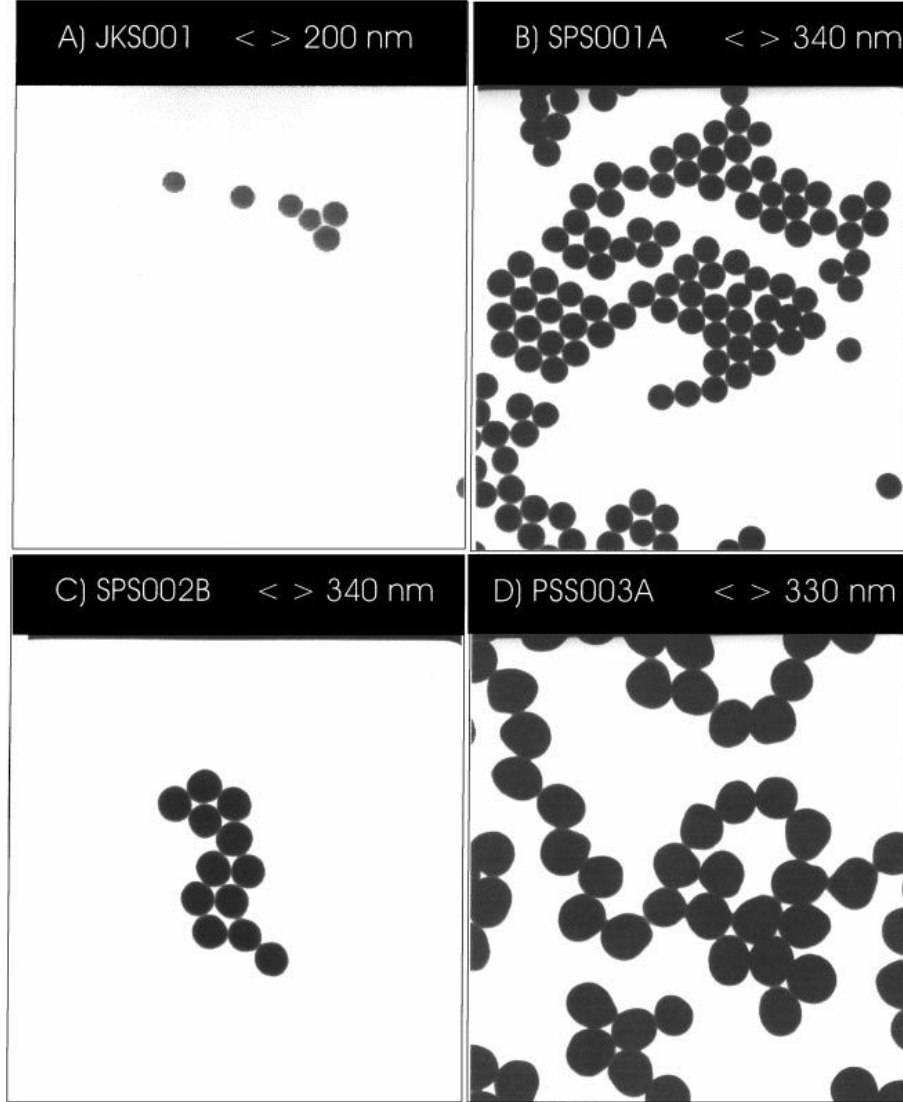
Optik materyaller olarak bilinen CCA (kristal kolloit dizi)'ler, aşırı miktarda aynı tür yük içeren homojen koloidal taneciklerdir [12]. Çapı 100-400 nm arasında değişen küresel kolloit parçacıklar, emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanır. Reaksiyon, ceketli silindirik kap içerisinde gerçekleştirilir (Şekil 2.1) [13].



Şekil 2.1. Kolloit sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği [14]

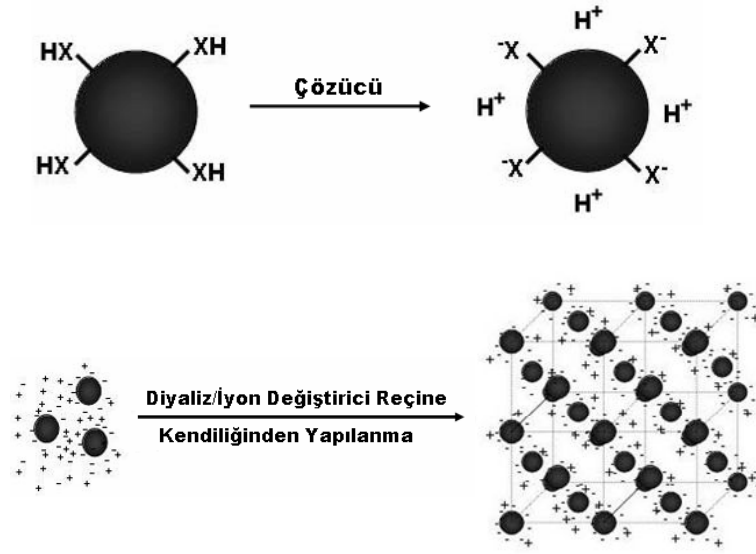
Reaksiyon ortamında; emülsiyon haline getiriciler, suda çözünebilen monomerler, çapraz bağlayıcı, suda çözünebilen başlatıcı ve polimerleşmenin içerisinde gerçekleşebileceği bir tampon bulunur. Yüzejde oluşacak yük miktarı ve oluşacak taneciklerin büyüklüğü, yukarıda sayılan reaktiflerin bağlı miktarları değiştirilerek

ayarlanabilir. Şekil 2.2.'de değişik boyutlardaki polistiren parçacıkların TEM fotoğrafları görülmektedir.



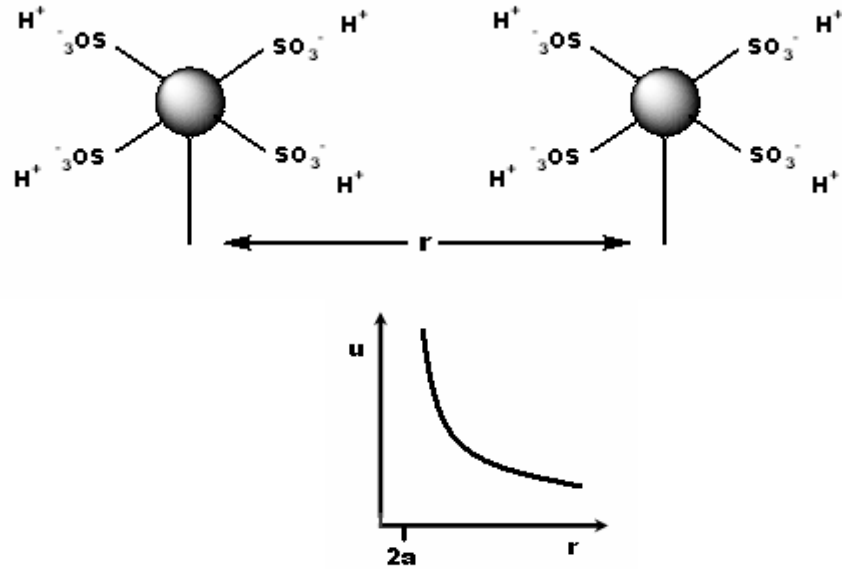
Şekil 2.2. (A) 118.0 nm kolloit, (B) 179.1 nm kolloit, (C) 246.4 nm kolloit, (D) 303.8 nm kolloit [13]

Parçacıklar arasındaki elektrostatik itme dolayısıyla sistem minimum enerji düzeyine ulaşmak için çoğunlukla hacim merkezli veya yüzey merkezli kübik sistemde kristal dizileri halinde bulunur (Şekil 2.3) [12]. Tercih edilen örgü yapısı, düşük hacim fraksiyonlarında (<2%) hacim merkezli kristal; yüksek hacimli fraksiyonlarda (>2%) yüzey merkezli kristal yapısıdır (FCC) [15].



Şekil 2.3. CCA'lerin örgü düzeni

CCA'lerde örgü boşlukları parçacık çaplarından daha büyüktür [13]. Küreler suda iyonlaşarak, yüksek yüzey yükü oluşturan binlerce güçlü asit grubu taşırlar. Bu yüksek yüklü küreler makroskopik uzaklıklarda birbirlerini iterler ve sistem minimum enerji durumunu benimser (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. CCA oluşumu sonucunda kolloit parçacıklar arasındaki elektrostatik itme

Etkileşim potansiyel enerjisi;

$$U(r) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left[\frac{e^{Ka}}{1+Ka} \right]^2 \frac{e^{-Kr}}{r} \quad (1)$$

U : Etkileşim potansiyel enerjisi

ϵ : Dielektrik sabiti

a : Küre yarıçapı

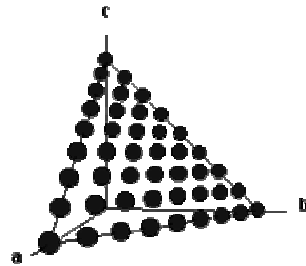
$$K^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} (n_p Z + n_i) \quad (2)$$

K : Debye düzlem kalınlığının tersi

n_p : Parçacık konsantrasyonu

n_i : İyonik kirlilikler [16].

CCA'lerin örgü boşlukları 0,1-2,0 μm arasında olduğu için görünür bölge ışığını Bragg kanununa göre kırarlar. Bu özelliği sayesinde üzerine görünür bölge ışığı düştüğünde çeşitli renk karışımlarında görünürler [12,15]. Atomik kristallerin X-ışınlarını Bragg şartına bağlı olarak kırmasına benzer şekilde CCA'ler ultraviyole, görünür ve yakın infrared ışığı örgü boşluklarına bağlı olarak kırarlar [17]. Aralarındaki ana fark CCA'lerin atomik veya moleküler kristallere göre daha geniş bir aralıkta (10 nm–3 μm) difraksiyon yapmasıdır [18]. Oluşturulan fotonik kristaller yüzey merkezli kübik kristalde (111), hacim merkezli kübik kristalde (110) düzlemi ile ışığı difraksiyona uğrattırır [19].



Şekil 2.5. FCC de (111) düzlemi

CCA optik ışığı (3) formülüne göre kırar.

$$M\left(\frac{\lambda_0}{n}\right) = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3)$$

M : Difraksiyon düzeltme faktörü

n : Koloidal süspansiyonunun kırılma indisi

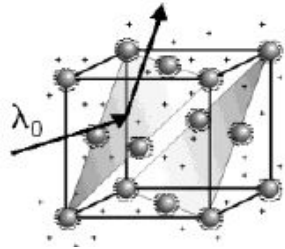
λ_0 : Işığın havadaki dalga boyu

λ_0/n : Işığın koloidal süspansiyondaki dalga boyu

d_{hkl} : hkl kristal düzlemi için düzlemler arası aralık

θ : Bragg saçılma açısı

İyi hazırlanmış CCA'in difraksiyon verimliliği çok yüksektir [15]. CCA'de gerçekleşen difraksiyon olayı Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



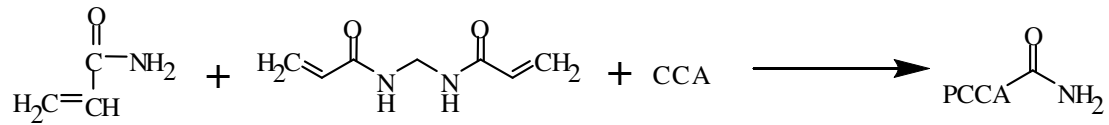
Şekil 2.6. CCA de difraksiyon olayının şematik görünümü [20]

CCA'ler iyonik kirliliklere çok duyarlıdırlar. Ortamda kirlilik yaratacak iyonlar bulunduğu zaman örgü düzenleri bozulur. Fiziksel ve termal şoklar CCA'lerin düzenini geçici olarak bozsada CCA tekrar kendini düzenine geçer. Fakat çok aşırı koşullar altında CCA'ler geri dönüşü olmayan pıhtılaşmaya gidebilirler. CCA'ler kirlilikler, fiziksel ve termal koşullar gibi etkilerden korumak için polimerizasyon ile hidrojel ağ içerisine alınır. PCCA (polimerize kristal kolloit dizi) adı verilen bu yeni sistem kristal yapılı kolloitleri içine almış hidrojel ağı simgelemektedir (Şekil 2.7) [12].



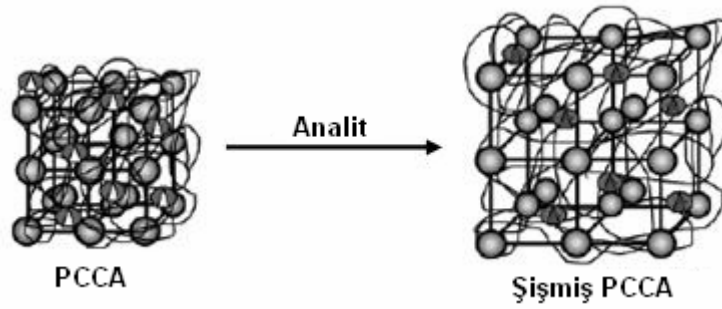
Şekil 2.7. CCA den PCCA oluşumunun monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı beraberinde şematik görünümü [21]

PCCA'ler monomer olarak kullanılan akrilamit, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan bisakrilamitin radikalik fotopolimerizasyona tabi tutulması ile hazırlanır. Böylece kristal yapılu kolloitler poliakrilamit esaslı hidrojel ağ içerisine hapsedilmiş olur (Şekil 2.8) [22]. Bu sayede dirençli, yarı katı fotonik kristal materyali elde edilmiş olur [23].



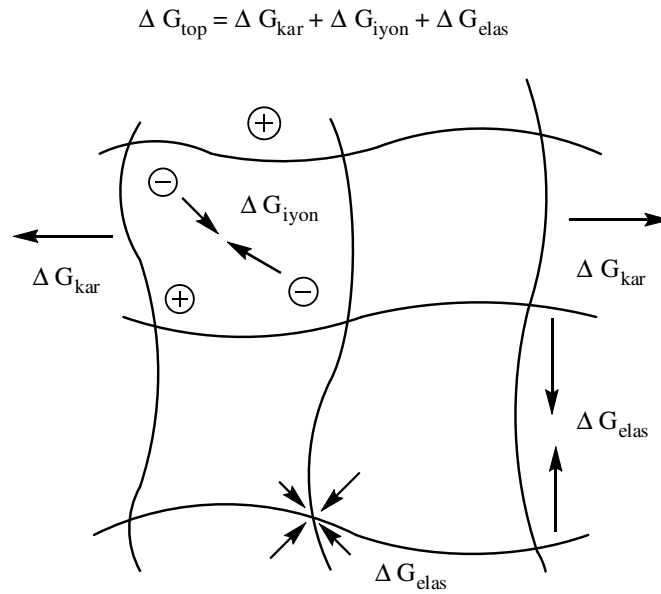
Şekil 2.8. PCCA oluşum reaksiyonu

Oluşturulan hidrojel ağın hacminde meydana gelecek değişimler, ağ içerisinde bulunan CCA'in örgü sabitinin değişmesine dolayısıyla difraksiyon dalga boyunun kaymasına neden olur. Hidrojel ağın bu optik özelliği PCCA'lerin sensör olarak kullanılmasına olanak sağlar [12]. PCCA iskeletindeki serbest amit gruplarına direkt veya dolaylı olarak algılama moleküllerinin bağlanmasıyla akıllı polimerize kristal kolloit dizileri (IPCCA) elde edilir. Polimere bağlı tanıyıcı molekül, ilgisi olduğu analit ile kompleks yaptığı zaman hidrojel ağın hacminde şişme veya büzülme meydana gelir (Şekil 2.9). Şişme veya büzülme ile gerçekleşen hacim değişiklikleri, ağ içerisinde gömülü halde bulunan CCA'lerin örgü boşluklarını değiştirir. Hidrojel ağın şişmesiyle difraksiyon dalga boyunda kırmızı kayma meydana gelir. Bu değişim PCCA'in fark edilen renginin değişmesine neden olur.



Şekil 2.9. PCCA'in şişmesi

Elde edilen IPCCCA optik özellikleriyle, ilgisi olduğu analitin konsantrasyonunun belirlemede kullanılır [22]. IPCCCA'lerin hacmini, ortam ile karışık hidrojin serbest enerjisi, hidrojel üzerindeki yüklerin elektrostatik etkileşimi ve hidrojin çapraz bağlı yapısı yüzünden oluşan eski durumuna dönme istek gücü kontrol eder (Şekil 2.10) [16].

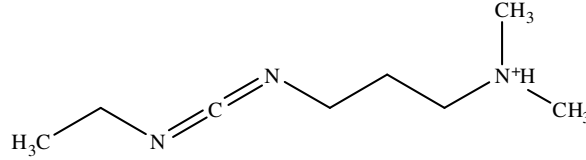


Şekil 2.10. Jelin hacmine serbest enerjinin etkisi

2.2. Karbodiimit Bağlama

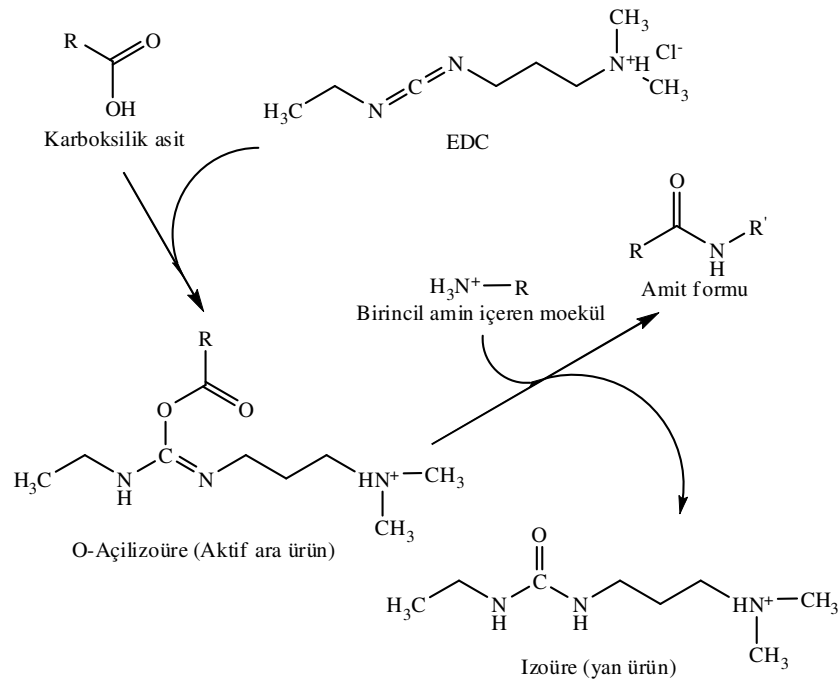
Şekil 2.11'de görülen EDC (veya EDAC) biyolojik maddeleri bağlamada kullanılan en popüler karbodiimittir. Suda çözünebilir özelliği reaksiyona direkt olarak eklenebilmesi kolaylığını sağlamıştır. Fazla reaktif ve reaksiyon sırasında

oluşabilecek suda çözünebilen izoüre, diyaliz işlemi veya jel filtrasyonla kolayca uzaklaştırılabilir.



Şekil 2.11. EDC'nin açık formülü

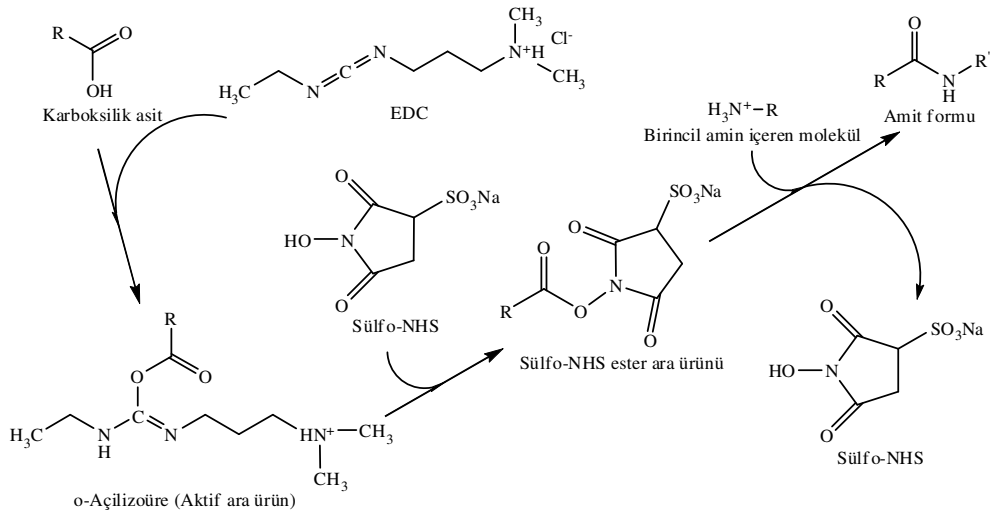
Bir kimyasal reaksiyonda, moleküllerden biri amin ve diğeri karboksil grubu taşıyor ise EDC kullanılarak bu iki molekül birbirine bağlanabilir. N-süstitüe karbodiimitler, karboksilik asitler ile reaksiyona girdiklerinde yüksek reaktiviteye sahip o-açilizoüre araürünü oluştururlar. Bu aktif araürün ortamda bulunan birincil amin taşıyan bileşikler ile tepkimeye girdiğinde amit bağılı bileşikler oluşur (Şekil 2.12). Sülfhidril grupları taşıyan bileşikler, aktif araürüne saldırarak tiyol ester bağıını oluşturur. Fakat oluşan bağı, amin ile oluşturulan bağılar kadar kararlı değildir. Bunun yanında bileşiklerde bulunan oksijen atomları da nükleofil olarak hareket ederek aktif araürüne saldırabilirler.



Şekil 2.12. EDC bağlama reaksiyonu

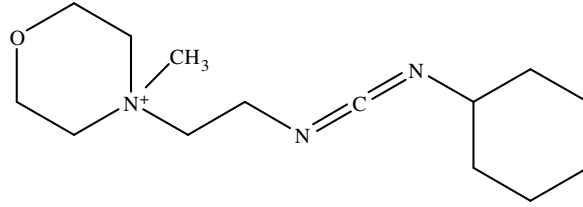
Sulu çözeltilerde, aktive olmuş araürün esterlerini bölerek izoüre oluşturan ve karboksilat gruplarının yeniden oluşmasına neden olan hidroliz reaksiyonu EDC reaksiyonu ile yarış halindedir. Aktif ester araürünün hidrolizi, reaksiyona gireceği madde miktarının düşük konsantrasyonlarda olması halinde meydana gelme olasılığı yüksektir. EDC'nin hedef molekül yerine diğer molekülü ile reaksiyona girip kendiliğinden polimerizasyona uğraması bir diğer dikkat edilmesi gereken husustur. Karbodiimit reaksiyonları pH 4,7 ve 6,0'da yüksek verimle gerçekleştiği gibi önemli bir verim kaybı olmadan pH 7,5'de de gerçekleşebilir.

Suda çözünebilir karbodiimit olan EDC ile birlikte N-hidroksisülfosüksinimit (sülfo-NHS), aktif ester grupları oluşturmak için kullanılabilir. Sülfo-NHS esterleri, hedef molekülde bulunan aminler ile hızlı reaksiyona giren hidrofilik aktif gruplardır. Sülfolanmamış NHS esterlerinin aksine sülfo-NHS esterleri suda çözünebilir ve uzun ömürlüdürler. Sülfo-NHS'nin EDC reaksiyonuna eklenmesinin faydası, amin ile reaksiyona girecek olan aktif araürün kararlılığını artırmasıdır. Sadece EDC olan reaksiyonlarda oluşan aktif araürün, suda hızlı hidroliz olabilmektedir. Amin gruplarının hızlı bir şekilde aktif karboksilat gruplarını bulamaması halinde reaksiyon gerçekleşmeyebilir. Reaksiyon ortamına eklenen sülfo-NHS ise hidroksil grubuyla aktif ara ürün esteri ile reaksiyon vererek, daha kararlı ara ürün oluşturmaktadır (Şekil 2.13). Böylece reaksiyon verimi artmaktadır. EDC/sülfo-NHS kullanılan bağlama reaksiyonları verimliliğini artıran etkili reaksiyonlardır.



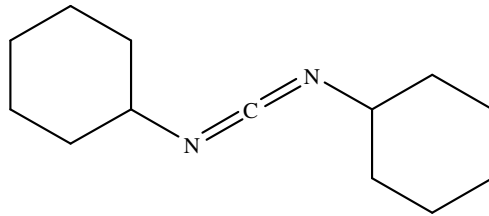
Şekil 2.13. Sülfo-NHS kullanılan EDC bağlama reaksiyonu

Şekil 2.14'te görülen 1-sikloheksil-3-(2-morfolinoetil) karbodiimit (CMC), EDC yerine kullanılabilen suda çözünebilir bir karbodiimittir. Reaksiyon mekanizması EDC ile benzerdir.



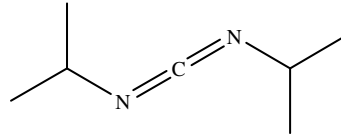
Şekil 2.14. 1- CMC'nin açık formülü

Şekil 2.15'te görülen disikloheksil karbodiimit (DCC) organik sentez reaksiyonlarında sıklıkla kullanılan bağlama ajanıdır. DCC kullanılarak yapılan aktif ester sentezi, organik çözücülerde gerçekleştirildiği için hidroliz problemi bulunmamaktadır. Bağlama reaksiyonu sonunda yan ürün olarak oluşan disikloheksil üre'nin (DCU) suda hidroliz olmaması nedeniyle, organik çözücülerle yıkanarak uzaklaştırılmasının gerekliliği dışında reaksiyon mekanizması diğer karbodiimitler gibidir.



Şekil 2.15. DCC'nin açık formülü

Bir diğer suda çözünmeyen bağlama ajanı olan diizopropil karbodiimit (DIC) Şekil 2.16'da gösterilmiştir. DCC gibi viskoz olmadığı ve oda sıcaklığında sıvı olduğu için alımı daha kolaydır. Yan ürünleri olan diizopropilüre ve diizopropil-n-açilüre, organik çözücülerde kolayca çözünebilir olmaları DCC'ye göre bir diğer avantajıdır. Reaksiyon mekanizması yan ürünleri dışında diğer karbodiimit reaksiyonları ile aynıdır [24].

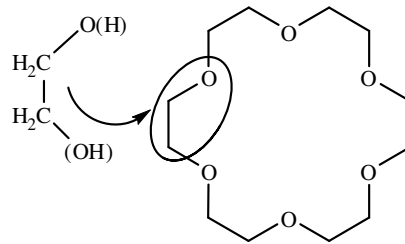


Şekil 2.16. DIC'in açık formülü

2.3. Taç Eterler ve Algılama Prosesleri

2.3.1. Taç eterler

Taç eterler 1,2-etandiolden türeyen $-OCH_2CH_2-$ birimlerinin tekrarlanmasıyla meydana gelen halkalı yapıdaki eterlerdir (Şekil 2.17) [25]. Bu bileşikler taç benzeri bir şekle sahip olmalarından ötürü taç eter olarak bilinir [26].



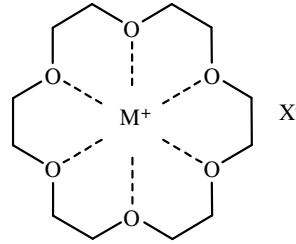
Şekil 2.17. 18 atomlu taç eter

Taç eterlerin en önemli özelliği, farklı büyüklükteki halkalı eterlerin farklı büyüklüklerdeki metal iyonlarıyla kelat oluşturabilmesidir. Pozitif iyonlar, halka büyüklüğü ve iyonun çapına bağlı olarak makrosiklik halkalara seçimli uygunluk gösterirler. Örneğin; 18-taç-6 K^+ 'yı daha küçük çaptaki Na^+ 'dan (halka boşluğuna göre çok küçük) veya daha büyük olan Cs^+ 'dan daha sıkı tutar. Benzer şekilde 15-taç-5 Na^+ 'yı, 12-taç-4 Li^+ 'yı daha sıkı bağlar [26, 27].

Tablo 2.1. Bazı taç eterler ve kelat oluşturabilecekleri bazı metaller [28]

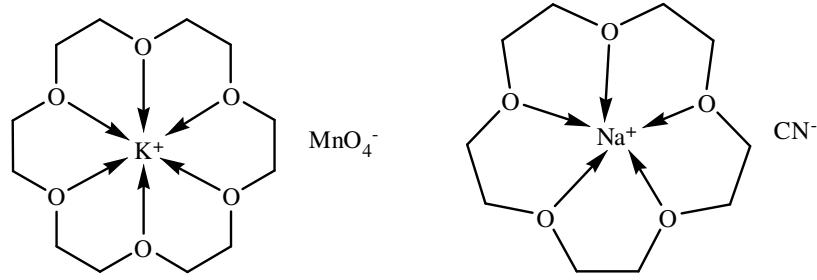
Kasyon	Kasyon Çapı (Å)	Taç eter	Oyuk Çapı (Å)
Li ⁺	1,36	12-taç-4 Benzo-12-taç-4	1,2 – 1,5 1,2 – 1,5
Na ⁺	1,90	15-taç-5 Sikloheksano-15-taç-5 Benzo-15-taç-5 Disikloheksano-15-taç-5 Dibenzo-15-taç-5	1,7 – 2,2 1,7 – 2,2 1,7 – 2,2 1,7 – 2,2 1,7 – 2,2
K ⁺	2,66	18-taç-6 Disikloheksano-18-taç-6 Dibenzo-18-taç-6	2,6 – 3,2 2,6 – 3,2 2,6 – 3,2

Bu komplekslerde çoğu kez taç eter konak, metal iyonu ise konuk olarak tanımlanır. Eğer çözeltide uygun metal varsa taç eterlere yol açan halka kapanması kolayca gerçekleşir. Kelat oluşumu halka kapanmadan önce olursa iki uç grup daha kolayca kapanır.



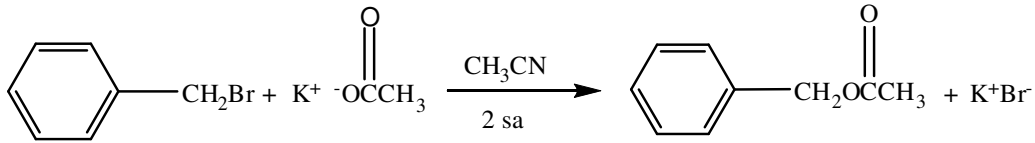
Şekil 2.18. 18 atomlu taç eter ile bir metal iyonunun şematik kompleksi

Kompleksleşme yeteneği o kadar kuvvetlidir ki iyonik bileşikler bile taç eter içeren organik çözücülerde çözünür hale gelirler (Şekil 2.19). Potasyum permanganat (KMnO₄) suda çözünür, benzende ise çözünmez. Benzende bir miktar disikloheksil-18-taç-6 çözüldüğünde potasyum permanganatı, sudan benzen fazına ekstrakte etmek mümkündür. Sonuçta, güçlü bir yükseltgen olan serbest permanganat iyonlarını içeren “mor benzen” adı verilen çözelti elde edilir.



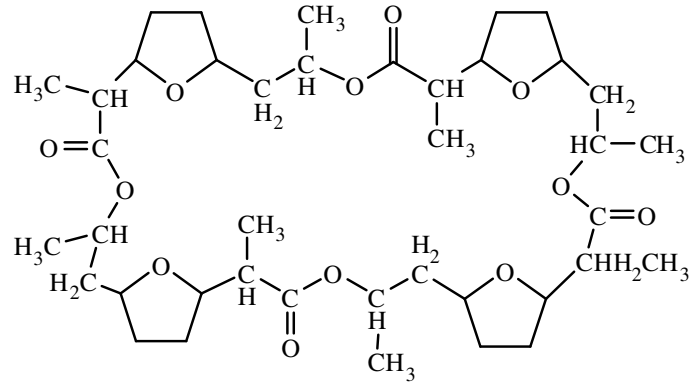
Şekil 2.19. 18-taç-6 ile KMnO_4 ; 15-taç-5 ile NaCN etkileşimi

Apolar bir çözücüde çözülmüş olan iyonik bir bileşiğe sahip olmanın bir önemi iyonik bileşik, organik fazda çözülmüş olduğundan suda çözünmeyen organik bir bileşik ile etkileşebilmesidir. Bir diğer önemi ise CN^- ve CH_3COO^- gibi anyonların nükleofil özelliği, apolar çözücüler içerisinde büyük orandan artırılmasıdır. Çünkü anyon çok zayıf solvatize edilir. Şekil 2.20’de gösterilen etkileşme bir taç eterin, iyonik bileşikleri çözmeyen ve polar bir çözücü olan CH_3CN içinde yer değiştirme etkileşmesinin hızını nasıl arttırdığına örnektir.



Şekil 2.20. CH_3CN içerisindeki bir yerdeğiştirme tepkimesi

Doğal makrosiklik bileşikler tarafından metal iyonlarının seçimli bağlanması önemi büyüktür. Nonaktin (Şekil 2.21) ve benzer halkalı eterler, düzenli aralıklarla dizilmiş oksijen atomları içeren geniş halkalara sahip iyonofor antibiyotiklerdir. Sağlıklı hücrelerde belirli K^+ - Na^+ oranının korunması gerekmektedir. İyonofor antibiyotiklerden, 4 ester zinciriyle birbirine bağlı 4 THF (tetrahidrofur) halkası içeren nonaktin, sulu ortamda K^+ 'yı seçimli olarak bağlar. Antibiyotik K^+ iyonunu sarar, bağ yapar ve taç eterlerin oluşturduğu komplekse benzer bir kompleks oluşturur. Antibiyotiğin hidrokarbona benzer kısmı, hücrenin hidrokarbon lipid engelinden kompleksin geçmesine olanak sağlar [26, 27].



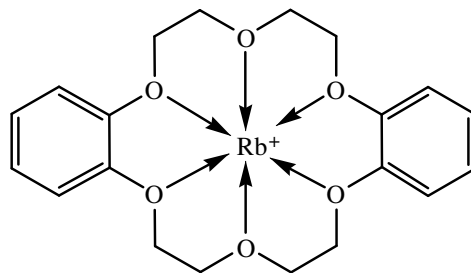
Şekil 2.21. Nonaktin'in açık formülü

2.3.2. Algılama prosesleri

Algılama molekülleri, afinitesinin olduğu molekül veya atomlarla enzim-substrat ilişkisi kuran moleküllerdir. Buna göre söz konusu algılama molekülü duyarlı olduğu molekül veya atom ile karşılaşınca, algılama molekülün ve substratın türüne bağlı olarak bir etkileşim gerçekleşir. Algılama prosesinin itim veya çekim esasına dayanmasına bağlı olarak solvent molekülleri proste önemli rol oynamaktadırlar. Algılama prosesleri küresel, tetrahedral, lineer ve çoklu algılama olmak üzere dörde ayrılabilir.

2.3.2.1. Küresel algılama

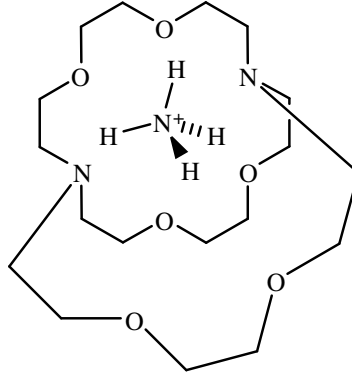
Küresel algılama en basit algılama prosesidir. Bu proste substratlar, küresel pozitif yüklü metal katyonları (alkali ve toprak alkali) veya halojenür iyonlarıdır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Rb^{+} 'un dibenzo-18-taç-6 ile kompleks hali

2.3.2.2. Tetrahedral algılama

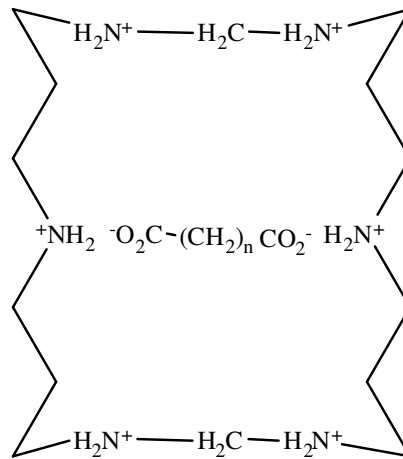
Tetrahedral algılama çok karmaşık etkileşimlere dayanır. Tetrahedral substratın köşelerinde bağ yapabilecek dört adet uygun yer vardır. Bu türün tipik örneği Şekil 2.23’de görülen küresel makrotrisiklik kriptanttır.



Şekil 2.23. Tetrahedral NH_4^+ kationuna bağlı makrotrisiklik kriptant

2.3.2.3. Lineer algılama

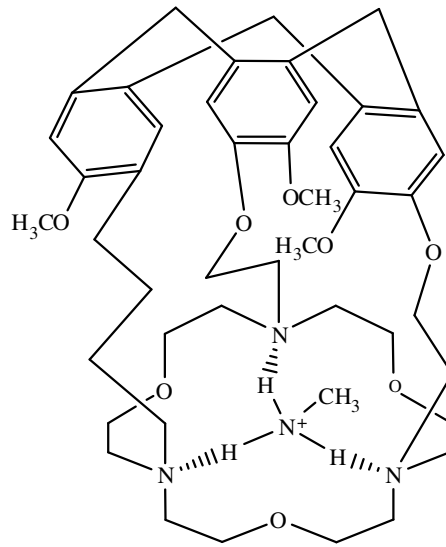
Substaratın iki fonksiyonel grubu ile moleküle bağlandığı yapılardır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. İki triamonyum grup içeren koreseptör

2.3.2.4. Çoklu algılama

Çoklu algılama, aynı makropolisiklik yapıda birden fazla algılama biriminin bulunması ile gerçekleşir. Bu yapı aynı zamanda pek çok bağlanma alt ünitesi içeren koreseptör moleküllerini de içerir ve pek çok substrat ile kompleksleşebilir (Şekil 2.25) [29].



Şekil 2.25. Birden fazla substrat ile etkileşmiş algılama molekül

BÖLÜM 3. GENEL BİLGİLER

3.1. Jellerin Özellikleri

Materyalleri, sert-kuru materyaller (metaller, seramikler ve plastikler vs.) ve yumuşak-yaş materyaller (polimer jeller, manyetik akışkanlar) olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür.

Bunlardan polimer jeller "uyarı-cevap polimerleri, akıllı polimerler ya da akıllı jeller" olarak adlandırılan uzun zincirli moleküllerin dış ortamdan gelen çeşitli uyarılara karşı şişerek ya da büzülerek cevap verebilmeleri esasına dayanırlar.

Çok sayıda monomer birimlerin bir araya gelmesiyle polimer zincirleri elde edilir. Polimerler düz zincirli olabileceği gibi dallanmış yapıda da olabilirler. Polimer ana zincirine bağlanmış yan dalların başka ana zincire bağlanmasıyla çapraz bağlı polimerler oluşur. Dallanmanın olması polimerin çözünürlüğünü düşürür. Çapraz bağlı yapılar çözünmeyip, çözücüyü emerek şişerler. Hidrojeller üç boyutlu hidrofilik çapraz bağlı polimerlerdir. Midedeki epitel hücreleri son derece asidik olan mide öz suyundan jeller sayesinde korunur. Kan pıhtısı da fibrinojen monomerinin, enzimlerin yol açtığı bir seri tepkimeyle polimerleşmesi sonucu oluşan tipik biyolojik jellere dendir.

Hopolimer hidrojeller, kopolimer hidrojeller, çoklu polimer hidrojeller, IPN (içine işlenen) hidrojeller olmak üzere 4 çeşit hidrojel vardır. Hopolimer hidrojeller, tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılardır. Kopolimer hidrojeller, monomerden biri hidrofilik yapıda olan iki monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşur. Çoklu polimer hidrojelleri, iki ya da daha fazla sayıda komonomerin reaksiyonu ile oluşur. IPN hidrojeller, çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşur. Örneğin polioksietilen ve poliakrilik

asitten hazırlanan IPN yapılar mevcuttur. Önce çapraz bağlı polioksietilen hazırlanır sonra bu örgü akrilik asit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilirken polimerizasyon gerçekleşir.

Fiziksel yapılarına göre hidrojelere üçe ayrılır. Amorf hidrojelere, makromolekül zincirleri gelişigüzel yerleşmiş yapılardır. Yarıkristalin hidrojelere, yapı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlar (kristalit) bulunan yapılardır. Hidrojen bağlı yapılarda ise üç boyutlu yapı hidrojen bağlarıyla oluşmuştur.

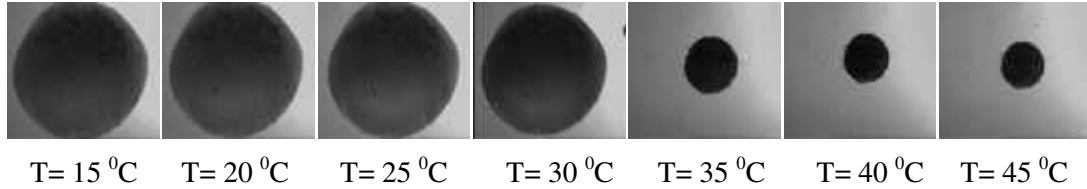
Hidrojelere, vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından besinler, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar; hidrojelere çevredeki dokulara sürtünmesi azdır; yumuşaktırlar; mukoza zarı ve dokularla düşük oranda yapışma gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı vücutta hidrojelere kullanımını yaygınlaşmaktadır. Ayrıca, kuru hidrojelere bazı yollarla belli miktarda su absorplayabilirler. Bu sayede aşırı miktardaki vücut sıvılarının atılmasında kullanılmaktadırlar. Şişmiş hidrojeldeki suyun bir kısmı polimer yapıda belli büyüklükteki moleküller (ilaçlar) için difüzyon yolları sağlar. Polimerik yapı, büyük moleküller, hücreler ve bakteriler için bariyer gibi davranmaktadır.

Hidrojelere ortam koşullarına duyarlılıkları açısından sıcaklığa, pH'a, elektriksel alana, manyetik alana duyarlı olmak üzere sınıflara ayrılırlar.

3.1.1. Sıcaklığa duyarlı jeller

Üzerinde çalışılan en önemli polimerler poli(N-izopropilakrilamid), kısaca PNIPAM ve poli(vinilmetileter), kısaca PVME'dir. Bu polimerlerin en önemli özellikleri diğer metaryallerin aksine sıcaklık artışı ile büzüşmesidir. Bu iki polimer de sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında faz ayrımı meydana gelmesi sonucu büzülürler. Bu sıcaklığın altında polimer zincirlerinin genleşmesi sonucu suda çözünürken üstünde ise çözünmemektedir. PNIPAM ve PVME'in sıcaklık değişimlerine karşı gösterdikleri şişme ve büzüşme tepkileri geri dönüşümlüdür. PNIPAM jeli kritik sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında orijinal hacminin %30'una kadar

büzüşebilmektedir. PVME jeli ise sulu çözeltisinin çapraz bağlanmasıyla hazırlanır ve 37 °C’de büzüşme davranışı gösterir. Jel iplikçikleri 20°C de 400 m uzunlukta iken 40 °C de ise 200 m’ye kadar büzüşürler. Şekil 3.1’de sıcaklık artışına karşı ani hacim değişiklikleri görülmektedir.



Şekil 3.1. Sıcağa duyarlı jellerin sıcaklık artışına karşı verdiği hacim değişiklikleri

PNIPAM-PAAM sisteminin bir uygulaması “jel-el”dir. Sıcaklık değişimiyle çeşitli nesnelere tutulmasını sağlayan bir tür cımbız olarak açıklanabilir. Laboratuvar cımbızlarının milyonda biri kadar olan bu jel tutucular, sulu çözeltilerden göremeyeceğiniz kadar küçük nesnelere almada kullanılır. Yapılacak olan, jeli nesneye yaklaştırmak ve sıcaklığı arttırmaktır. Böylece PNIPAM tabakası büzüşerek tutucu uçları birbirine yaklaşır ve nesne yakalanır. İki jel arasındaki ısıl genişleme katsayısı farkı yüksektir. Ayrıca PNIPAM jeli görünür ışığa hassas bir kromofor, örneğin klorofil yerleştirilerek hazırlanan jel, ışığın ısıtma etkisine bağlı olarak büzüşmesine neden olur. Bir mikron çapındaki jelin cevap süresi 5 milisaniye civarındadır ve bu jel ışık duyarlı yapay kaslarda ve hafıza cihazlarında kullanım alanları bulunmaktadır.

3.1.2. pH’ya duyarlı jeller

pH’ya bağlı olarak şişme ya da büzülme davranışının gözlendiği iyonik ağı yapılarıdır. Bu iyonik ağ şeklindeki yapılar, zincirlerine takılı hem asidik hem de bazik gruplar içerir. Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak jelde sabit bir elektriksel yük (negatif ya da pozitif) oluştururlar. Bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapısına çözücü girişi (su) artarak yapı şişer. pH duyarlı polimerler mide için zararlı ilaçların bağırsakta salınması amacıyla kullanılmaktadır. Mide pH’ında (pH<2,0) büzüşen jeller, bağırsaklarda (pH>7,0) şişerek ilacı salırlar. Bunun tersi bir uygulamadaysa, düşük pH’da şişebilen

polimerler vasıtasıyla kötü tatlı ilaçların salımı gerçekleştirilmektedir. Ağzın nötral pH'ında (pH=7,0) polimer düşük şişme derecesine sahiptir ve içerisindeki ilaç salınmaz. Midenin asidik ortamında pH düşer ve ilaç salınır. Diğer bir önemli uygulaması ise şeker hastalığının tedavisinde kullanılan insülinin salınımıdır. Jel, insülin içeren bir rezervuar ve bunun etrafını çevreleyen poli(metakrilik asit-poli-etilen glikol) zardan oluşur. Bu kopolimer zarın içinde glukoz oksidaz enzimi hapsedilmiş durumdadır. Zar gözenekli bir yapıya sahiptir ve üzerinde açıklıklar (moleküler kapılar) vardır. Yüksek pH değerlerinde (örneğin normal vücut pH'ı 7,4'te) jelin genişmesi ile kapılar kapanır. Kandaki şeker (glukoz) seviyesi yükseldiğinde zarda hapsedilmiş glukoz oksidaz enzimi glukoz ile reaksiyona girerek pH'ın 4,0'a düşmesine neden olur. Bu düşük pH'da jel büzülerek kapılar açılır ve insülin salınımı gerçekleşir.

3.1.3. Elektriksel alana duyarlı jeller

Jel gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanır ve kenarlarındaki bir desteğe tutturulur. Elektrik akımı uygulayarak jel büzülmesi veya şişmesi sağlanabilir. Jel büzülüşünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözülmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış durur. Akımı orta değerlerde tutarak gözenek boyutu kontrol edilebilmektedir. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır. Özellikle bu tür sistemler, değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır. Zayıf çapraz bağlı polielektrolit jelden oluşan sisteme, elektrik akımı verildiğinde jel, insülinin dışarı sızmasına izin verirken akım kesildiğinde akışı durmaktadır. Aseton-su karışımına batırılmış poliakrilamid jelde yarım voltluk elektriksel alan uygulanmasıyla milimetreye uygulanan 5 voltluk elektrik akımı jel partiküllerini büzer ve 1 mikron çapındaki partiküller 1 milisaniyede orijinal hacimlerinin % 4'üne büzülürler. Bu hızlı cevap, jellerin robotlar, diğer mekanik aygıtlarda veya insan protezlerinde kas olarak kullanılmasını sağlar.

3.1.4. Manyetik alana duyarlı jeller

Koloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı NIPA ve PVA hidrojelcerinin içine yerleştirilmesiyle oluşmaktadır. Jel manyetik alana girdiğinde ısınırken, manyetik alan kaldırıldığında soğuyarak başlangıç haline gelmektedir. Bu özelliği ilaç salınımında kullanılmaktadır. Bu sistemde ilaç salınımı ile ilgili manyetik alan sağlayan bir bobin kullanılmaktadır. Hastanın vücuduna yerleştirilecek olan bobin üzerine jel geldiğinde, cihaz çalışarak manyetik alanı harekete geçirecek ve jel ilacı salacaktır. Gebelikten korunma için vajinal yolla ilaç salan sistemler geliştirilmiştir. Capronor olarak bilinen en gelişmiş cihaz, biyobozunur poli(e-kaprolakton) kapsül içerisinde levonorgestrel kontraseptik (gebelik önleyici hormon) steroidini içermektedir. Cihaz, sabit hızlarda 1 yıl süreyle levonorgestrel salınımı sağlamak için tasarlanmıştır ve 3 yılda tamamıyla bozunmaktadır. Ocusert® adıyla bilinen ürün, glokom hastalığının (körlüğe neden olan bir göz hastalığı) tedavisinde kullanılmak üzere pilokarpin isimli bir ilacı salan rezervuar sistemden ibarettir. Gözün alt boşluğuna yerleştirilerek kullanılan Ocusert, uzun süreli olarak sabit hızda pilokarpin salar.

Günümüzde de sert metaryallerden, polimer jeller gibi yumuşak metaryeller üzerine bir kayma söz konusudur. Geleceğin teknolojisinin temelini akıllı jeller oluşturacaktır. Akıllı polimerler teknolojik uygulamalar açısından büyük bir gelecek vaat etmektedir [30].

3.2. Kolloidal Sistemler

Daha önce de incelenen koloidal sistemler olmakla beraber, 1860'larda Graham'ın yaptığı kantitatif denemeler [31], konunun başlangıcı sayılabilir. Graham, sulu çözeltilerde birçok solutun difüzyon hızlarını ölçmüş; zatk, nişasta ve jelatin gibi bazı maddelerin, tuzlar, alkaliler, asitler, şekerlerden daha yavaş difüzlendiğini bulmuştur. Graham hızlı difüzlenenler kristal, yavaş difüzlenenler ise kola görünümünde oldukları için, hızlı difüzlenenlere kristalloit ve yavaş difüzlenenlere kolloit demiştir. Kolloit özellikleri belirleyen faktör tanecik büyüklüğüdür. Graham'ın zamanından beri birçok kristalloit, kolloit halde elde edilmiş, birçok

kolloit de kristallendirilmiştir. Koloidal taneciklerin çapları 10^{-7} – 10^{-5} cm arasındadır.

Tanecikler, tanecik ve likit arasındaki yoğunluk farkına, likidin vizkozitesine ve taneciğin büyüklüğüne bağlı olarak likit içinde asılı kalır, belli bir hızla yükselir ya da düşerler. Koloidal tanecikler çok küçük olduğundan çökme hızı son derece yavaştır ve birkaçının bir araya gelip kümelenmesi, likit içindeki zayıf termik hareketle büyük ölçüde önlenmiştir. Likit moleküllerin karmaşık hareketlerine bu taneciklerde katılırlar.

Koloidal çözeltiler solut veya çözücünün fiziksel haline, bir başka deyişle dispers faza ve dispersiyon ortamına göre sınıflandırılır. Dispers faz ayrı taneciklerden oluşurken, dispersiyon ortamı ise sistem içerisinde sürekli dir. Tablo 3.1’de gaz, katı ve sıvı hallerin dispersiyon ortamı ya da dispers faz oluşumuna göre ortaya çıkan koloidal sistemlere örnekler verilmiştir.

Tablo 3.1. Koloidal sistemlere örnekler

Dispersiyon Ortamı	Dispers Faz	Koloidal Sistem
Gaz	Sıvı Katı	Sis Duman
Sıvı	Gaz Sıvı Katı	Köpük Emülsiyon Sol
Katı	Gaz Sıvı	Jel Jel

3.2.1. Koloidal çözeltilerin hazırlanması

Koloidal taneciklerin büyüklüğü, süspansiyonlar ile gerçek çözeltilerin tanecik büyüklüğü arasında bulunduğundan, hazırlama yöntemleri iki başlık altında toplanabilir.

a) Daha büyük taneciklerin koloidal büyüklüğe kadar ufalanması (dispersiyon yöntemi)

b) Molekül iriliğinden kolloit iriliğine kadar büyüme (kondenzasyon veya agregasyon yöntemleri)

3.2.1.1. Dispersiyon yöntemleri

Kendiliğinden koloidal çözelti veren maddeleri, sadece çözücüsüyle bir araya getirmekle koloidal çözelti elde edilebilir. Graham'ın kolloit adını verdiği maddeler liyofil kolloitler, çözücü su ise hidrofil kolloitler adını alır. Koloidal çözelti haline getirmek için özel çaba isteyen maddelerle yapılan kolloitler, liyofob kolloitler; çözücüsü su ise hidrofob kolloitler adını alırlar. Isıtma liyofil maddelerin dispersiyonunu hızlandırır. Bir liyofil madde çözeltilisinden, çözücü buharlaştırılacak olursa geride kalan madde çözücü ile yeniden temasa getirildiğinde yine koloidal çözelti verir. Oysa liyofoblarda madde bir defa koloidal halin dışına çıkarsa, bir daha eski hale gelmez.

Hem dispers faz, hem de dispersiyon ortamı sıvı ise, şiddetli bir karıştırma ile koloidal dağılım elde edilebilir.

3.2.1.2. Kondenzasyon yöntemleri

Çoğunun hareket noktası gerçek çözeltilerdir. Gerçek bir çözeltide, dispers faz olması istenen madde çöktürülür ve süspansiyon iriliğine ulaşmadan taneciklerin büyümesi durdurulur. Peter Petrovich von Weymarn'ın yaptığı denemeler [32] sonucu oluşturduğu kanun; bir maddeyi koloidal halde elde etmek için, en uygun şartların, dispersiyon ortamında dispers fazın çözünürlüğünün az, dispersiyon ortamının viskozitesinin yüksek olması ve koloidal taneciklerin oluşmasından önce yüksek bir aşırı doymuşluğa varılması ile sağlanabileceği şeklindedir. Sıcaklığın yükselmesi viskoziteyi düşürdüğü ve çözünürlüğü artırdığı için, liyofobların koloidal çözeltileri genellikle soğuk çözeltilerden hazırlanır.

Çözücü karıştırma yöntemi denen bir yöntem daha vardır. Buna göre örneğin, kalsiyum asetatın sudaki doymuş bir çözeltisi, hacmin dokuz-on katı alkol içine

dökülüp hızla karıştırılırsa, katı alkol denen bir jel oluşur. Bunun nedeni kalsiyum asetatın suda çözünüp alkolde çözünmemesidir.

3.2.2. Kolloidal çözeltilerin özellikleri

Graham, koloidal çözeltilerde yavaş difüzyonu incelerken, diyaliz denen önemli bir olayın farkına varmıştır. Koloidal tanecikleri, gerçek çözelti taneciklerine geçirgen olan parşomen kağıdından geçemezler. Geçirgenlikteki bu fark, bu iki cins solutu birbirinden ayırmak için kullanılabilir. Uygun zarlar kullanılarak bu yöntemle kolloit taneciklerini de farklı büyüklüklerde ayırma olanağı vardır.

Bir koloidal çözelti içerisinde bir ışık demeti geçirildiğinde tıpkı toz taneciklerinden yansıyan güneş ışığının yandan görüldüğü gibi görünür. Bu olaya Tyndall olayı denir. Işık demetinin çözelti içinde bir noktada toplanması ve koloidal çözeltinin mikroskopla gözlenmesini sağlayan düzenek, ultra mikroskoptur.

Koloidal çözeltilerde tanecikler, moleküllerin karmaşık hareketine katıldığından, gerçek çözeltilerin kolligatif özelliklerini (çözücünün buhar basıncının azalması, kaynama noktasının yükselmesi, donma noktasının alçalması, osmotik basınç) göstermesi beklenir. Fakat bu tanecikler moleküllerden çok büyük olduklarından birim hacimdeki tanecik sayısı az ve dolayısıyla sayısal özellikler üzerine etkisi önemsiz kalmaktadır.

Koloidal tanecikler, aynı maddenin süspansiyon taneciklerinden daha küçük olduğundan yüzey alanları daha büyüktür. Bu alan genişlemesinin önemli bir sonucu, katalitik etkinin artmasıdır.

Koloidal taneciklerin karalılığı, üzerlerindeki elektriksel yükü çok yakından ilgilidir. Çünkü tanecik üzerindeki bu elektriksel yük, moleküller arası çekim kuvvetlerinin etkisini azaltır ve taneciklerin birbirlerine fazla yaklaşarak çökmelerini önler.

Yüzey alanı büyük bir sistemin potansiyel enerjisi, aynı maddenin aynı miktardaki fakat daha küçük yüzey alanına sahip olanından daha büyüktür. Bir yüzeye ilişkin bu potansiyel enerjiye yüzey enerjisi denir. Potansiyel ya da depolanmış enerjiye sahip

sistemlerin doğal eğilimi bu enerjiyi salıvermektir. Buna göre, ufak tanecikli bir sistemin büyük tanecikler halinde koagülasyonla salıverilecek önemli ölçüde bir yüzey enerjisi vardır. Ancak aynı işaretli yükler birbirlerini ittiği için yüklü bir koloidal taneciği etkileyen moleküller arası çekim kuvvetleri, yüksüz taneciği etkileyenlerden yine de az olmakta ve koloidal hal gerçekleşebilmektedir.

Bir kolloit taneciği üzerindeki elektriksel yükün adsorbe iyonlardan geldiğine inanılmaktadır. İyonlaşabilen katıların koloidal tanecikleri, genellikle ortak iyonları en kolay adsorplarlar [33].

3.2.3. Kolloit parçacıkları arasındaki etkileşim: moleküller arası çekim

İntermoleküler çekim, tanecikler arasındaki moleküller arası kuvvetlerdir. Moleküller arası etkileşimlerden bazıları kovalent bağ gibi güçlüyken bazıları da hidrojen bağı gibi nispeten daha zayıftır [34]. Komşu moleküller içindeki parçacıkların elektrik titreşimi, karşılıklı etkileşim olaylarına yol açar. Bu intermoleküler güçler, bütün yakın komşu moleküller arasında mevcut olan çekim güçleridir [35]. Bunlar ideal olmayan gazları ve ideal gaz eşitliğinde basitçe açıklanan davranışlardan sapmaları açıklamak için kullanılan güçlerdir:

$$\frac{PV}{T} = NR = nk_B \quad (1)$$

P : Basınç

V : Hacim

T : Sıcaklık

n : Hacim içinde bulunan gaz moleküllerinin sayısı

N : Mol sayısı

k_B : Boltzman sabiti

Moleküller arasındaki elektrodinamik etkileşimlere dayanan birçok etkileşim bulunmaktadır [34]. En önemlileri; Keesom (sabit ve açılı kutuplanmalar), Debye (dönme) ve London (elektron bulutu dağılımı) etkileşimleridir [36].

3.2.3.1. Keesom etkileşimi

Gaz molekülleri arasındaki kovalent bağın polarizasyonundan güçlü ve kalıcı dipol moment oluşur. Dipoller bir düzene girme eğilimindedirler. Bu dipol-dipol etkileşimler “Keesom Etkileşimleri” olarak bilinirler ve etkileşim serbest enerjisi moleküller arası uzaklığa (r) bağlı olarak:

$$u(r)_K = -\frac{C_K}{r^6} \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir. C_K molekülün parçacık tipine bağlı sabittir. Örneğin iki özdeş molekülün dipol momentleri μ :

$$C_K \propto \mu^4 \quad (3)$$

dir.

3.2.3.2. Debye etkileşimi

Bir polar molekül ve bir polar olmayan molekül arasında gerçekleşen etkileşim tipidir. Polar molekülün dipolü, polar olmayan molekülün elektron bulutunu polarize eder. Bu dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi, dipol-dipol etkileşim ifadesi ile benzer bir ifade ile açıklanabilir:

$$u(r) = -\frac{C_D}{r^6} \quad (4)$$

Sistem iki farklı moleküle sahip olduğu için etkileşim sabiti (C_D) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$C_D \propto (\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2) \quad (5)$$

3.2.3.3. London veya dispersiyon etkileşimi

Polar olmayan moleküller arasında gerçekleşen etkileşimlerdir [34]. Herhangi bir anda elektronların, bir atomun ya da molekülün bir bölgesine yığılma olasılığı vardır. Elektronların böyle hareket etmesi, apolar olan bir molekülün polarlaşmasına yol açar ve bir anlık dipol oluşur. Bir molekülde anlık dipol oluşunca, komşu moleküldeki elektron yoğunluğu da asimetric olur ve bu molekülde de dipol oluşur. Buna "indüklenmiş dipol" denir. Anlık dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi moleküller arası çekim kuvvetlerinin oluşmasına neden olur. Bu etkileşime yaygın olarak "London kuvvetleri" denir [37].

Etkileşim aralığı daha önce açıklanan iki etkileşim ile benzer özellik gösterir fakat elektronik geçişlerin olduğu dalgalanmanın aralığına bağlı olarak elektromanyetik spektrumun VIS/UV bölgesi göz önüne alınmalıdır. Buna göre etkileşim enerjisi:

$$u(r) = -\frac{C_L}{r^6} \quad (6)$$

şeklinde yazılabilir. İki benzer atom için C_L , London sabiti, dıştaki elektronların iyonizasyon enerjisi ($h\nu_1$) ve polarizabilitesi ile orantılıdır:

$$C_L \propto h\nu_1\alpha^2 \quad (7)$$

İki farklı molekül için bu ifade:

$$C_L \propto h \frac{(\nu_{11}\nu_{12})}{\nu_{11}+\nu_{12}} \alpha_1\alpha_2 \quad (8)$$

şeklinde yazılabilir [34].

3.3. Kristal Yapı ve Bragg Kanunu

3.3.1. Kristaller

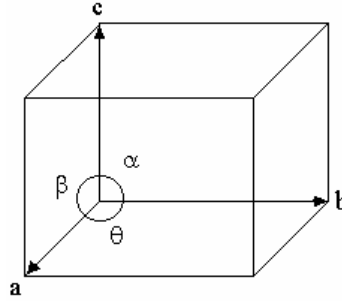
Dış görünüşlerinin düzenli olması, kristallerin özdeş yapı taşları olarak seçilebilecek birimlerin, düzenli tekrarı sonucu oluştuklarını göstermektedir. Bir katı dışarıdan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görülür. Deneyler ise, katıların atomlar ve atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerinin düzenli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Bu temel birimler katının içinde rastgele dağılmamışlardır.

Atom veya atom gruplarının oldukça düzenli konumlarda yerleştiği katı cisimlere kristal denir. Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen birçok kristal yapı tipi vardır. Katının fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapı tipine bağlı olduğundan, bu yapıların bilinmesi bilim adamları kadar mühendisleri de ilgilendirmektedir.

3.3.2. Kristal yapı

Kristal üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan atomlardan oluşur. Kristaller gazlardan ve sıvılardan ayrılırlar. Çünkü sıvı ve gazlarda atomların yerleşimi kısa mesafelerde bir düzene sahip iken uzun mesafelerde bu düzen bozulur. Bununla birlikte bütün katılar kristal değildir. Cam gibi bazıları amorfudur. Amorf katılarda atomların uzun mesafe düzeni olmayıp, kısa mesafeli düzeni söz konusudur.

Kristalin tüm özelliklerini taşıyan en küçük yapı taşına birim hücre denir. Bir birim hücrenin şekli ve büyüklüğü, orijin olarak alınan köşeden çizilen a, b ve c vektörleri ile belirtilir. Bu vektörler hücreyi temsil eder ve hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılır. Bu vektörler ve aralarındaki arasındaki açılar (α , β , θ) birim hücre parametreleri olarak adlandırılır. Şekil 3.2'de birim hücre görülmektedir.

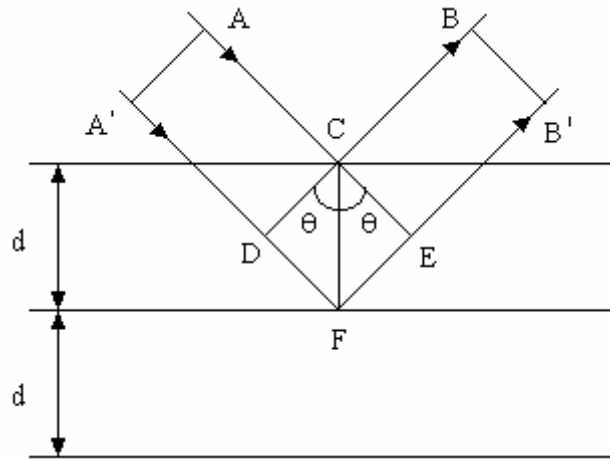


Şekil 3.2. Bir birim hücre

Uzayı üç takım düzleme bölünce, bu düzlemleri seçiş şeklimize göre çeşitli şekilde birim hücreler elde edebiliriz. Birim hücre parametrelerinin alabileceği farklı değerlere bağlı olarak, doğada bulunan bütün kristalleri temsil edebilmek için birim hücrelerin yedi farklı şekil ve büyüklükte olduğu görülür. Bunlara yedi kristal sistemi denir. 1848’de Fransız bilim adamı Bravais, noktaların (atomların) birim hücrelerin köşelerinde bulunması ile oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında (yüzeylerinde, hacim merkezlerinde) da başka noktaların bulunması ile en fazla on dört çeşit nokta örgü olabileceğini ispatlamıştır. Bu on dört çeşit nokta örgüye Bravais örgüsü denir.

3.3.3. Bragg kanunu

W. L. Bragg bir kristal tarafından kırınıma uğratılan ışın demeti için basit bir açıklama yapmıştır. Buna göre monokromatik bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde x-ışını kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem x-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar, kuvvetlendirici girişim meydana getirebilecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur. Kristallerde kırınım olayını fiziksel bir modelle anlatılmasını sağlayan Bragg kanununu açıklayabilmek için Şekil 3.3’de olduğu gibi bir kristal yapıda yer alan paralel atomik düzlemler düşünülmelidir.



Şekil 3.3. Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması

Şekil 3.3'te monokromatik x-ışını demeti, kristal düzlemlerine bir θ açısı altında düşürülmüştür. Gelen ışınların, geliş doğrultusuna dik bir AA' dalga cephesi kristale ulaştığında, kristalin F noktasındaki atoma çarparak saçılan B' ışını, kristalin C noktasındaki atomuna çarparak saçılan B ışınına göre $|FD| + |FE|$ mesafelik bir yolu fazladan gider ve saçılan bir dalga cephesi oluşturur. C ve F noktalarında difraksiyona uğrayan A ve A' ışınlarının kuvvetlendirici girişim yapabilmesi için iki ışın arasındaki yol farkı λ dalga boyunun tam katı olmalıdır;

$$\text{Yol farkı} = |FD| + |FE| = n\lambda \quad (1)$$

Şekil 3.3'e göre;

$$|FD| = d\sin\theta \quad \text{ve} \quad |FE| = d\sin\theta \quad (2)$$

yazılabilir. Bu durumda ilk denklem;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

olur. Bu eşitliğe Bragg Kanunu adı verilir.

λ : Kullanılan ışının dalga boyu

n : Difraksiyon derecesi

d : Düzlemler arası mesafe

θ : Bragg saçılma açısı olup gelen ve saçılan ışının kristalin yüzeyi ile yaptığı açı

$n = 1$ için son eşitlik;

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (4)$$

olur. Bu da;

$$\sin\theta = \lambda / 2d \quad (5)$$

şeklinde yazılabilir. $\sin\theta$ 1 den büyük olamayacağına göre kırınım deneyinde kullanılabilen x-ışınlarının dalga boyları; $\lambda \leq 2d$ aralığı ile sınırlıdır [38].

Belirli bir dalga boyunda olan x-ışınları ile birbirinden “d” kadar uzaklıkta olan düzlem takımından farklı açılarda yansımalar elde edilir. Bu yansımalar $n = 1, 2, 3$ ve diğer yansımalara karşılık gelerek birinci mertebeden, ikinci mertebeden, üçüncü mertebeden ve diğer mertebeden yansımalar olarak isimlendirilirler. Mertebenin artması ile “ θ ” artar, yansıyan ışının şiddeti azalır [39].

İlk bakışta kristal difraksiyonu ile görünür ışığın aynalardan yansımaları çok benzer görünür. Fakat difraksiyon ve yansıma hiç değilse üç bakımdan esaslı şekilde farklıdır:

a) Bir kristalin verdiği difraksiyon demeti, gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomların saçtığı ışınlar tarafından oluşturulur. Görünür ışığın yansımaları sadece ince bir yüzey tabakasında olur.

b) Kristal difraksiyonu Bragg kanununu sağlayan özel açılarda meydana gelir. Görünür ışığın yansımaları herhangi bir geliş açısında olur.

c) Görünür bir ışığın iyi bir aynadan yansması hemen hemen yüzde yüz verimle olur. Difraksiyona uğramış ışın demetinin şiddeti ise gelen demetin şiddetine nazaran son derece zayıftır.

Difraksiyon esas itibariyle çok sayıda atomun iştirak ettiği bir saçılma olayıdır. Atomlar, bir örgüde periyodik olarak yerleşmiş olduğundan bunlardan saçılan ışınlar arasında belirli faz bağlantıları vardır. Bu faz bağlantıları öyledir ki saçılma doğrultularının çoğunda bozucu girişim olur fakat çok az doğrultuda yapıcı girişim gerçekleşebilir ve difraksiyon demetleri meydana gelir. İki esas unsur, girişim meydana getiren dalga hareketi ve periyodik olarak yerleşmiş saçıcı merkezlerdir.

$\lambda = 2d\sin\theta$ Bragg kanununun gerçekleşmesi için “ λ ” ve “ θ ” değerlerinin birbirleri ile uyum içinde bulunması gerekmektedir. Verilen herhangi bir kristal için “ λ ” ve “ θ ” değerleri üzerinde sınırlayıcı koşullar bulunur. Difraksiyonun oluşabilmesi için deney süresince “ λ ” ya da “ θ ” değerinin sürekli olarak değiştirilmesi gereklidir. λ ve θ 'nın değiştirme durumu için üç esas difraksiyon metodu vardır: [40]

Tablo 3.2. λ ve θ ya bağlı difraksiyon metotları

Metot	λ	θ
Laue	Değişken	Sabit
Döner kristal	Sabit	Değişken (kısmen)
Toz	Sabit	Değişken

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kimyasal Maddeler

Akrilamit (Sigma), Bisakrilamit (Fluka), DMSO (Aldrich), DEAP (Aldrich), CH₃CHOOH (Merck), NH₃ (Merck), NaCl (Merck), KCl (Merck), LiCl (Merck), CaCl₂ (Merck), Ba(NO₃)₂ (Lachema), Pb(NO₃)₂ (Riedel deHaen), 2-aminometil-18-taç-6 (Aldrich), EDC.HCl (Fluka), TEMED (Fluka), MES (Fluka), CH₃OH (Riedel deHaen), C₃H₆O (Riedel deHaen). Deneyleerde kullanılan tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar

USB 2000 Minyatür Fiber Optik Spektrometre (Ocean Optics), pH metre (Hanna pH 211), Vortex Genie 2 (Scientific Industries), UV lambası (Blak-Ray Longwave), Millipore Milli-Q Gradient ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

4.3. Serbest Radikalik Polimerizasyon ile Jel Sentezi

Polimerleşmenin arasında gerçekleşeceği iki adet kuartz disk sırayla, ultra saf su, aseton, metanol, ultra saf su ile yıkanarak etüv içerisinde kurutulmuştur. Monomer olarak kullanılan akrilamitten 0,10 g ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan bisakrilamitten 0,05 g ağız vida kapaklı küçük cam şişeye tartılmıştır. Üzerine 2,00 g emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış olan yüksek yüke sahip homojen 115 nm çaplı polistiren kolloit süspansiyonundan ve 0,10 g iyon değiştirici reçine eklenip vortex cihazı ile 5 dk çalkalanmıştır. Süre sonunda 10 µL başlatıcı olarak kullanılan %10'luk DEAP-DMSO çözeltisinden eklenip tekrar 5 dk vortex cihazı ile çalkalanmıştır. Santrifüjlenen çözelti, parafilm ile çözeltinin tutulacağı bölge sabitlenen iki kuartz disk arasına şırınga yardımı ile yavaşça enjekte edilip, UV

lambasının önünde 90 dakika polimerleşmeye bırakılmıştır. Süre sonunda kuartz diskler ters çevrilerek diğer tarafının da polimerleşmesi için 90 dakika UV ışınına maruz bırakılmıştır. Polimerleşme bitiminde kuartz diskler yavaşça açılıp, disklerden birine yapışık halde bulunan jel jilet ile yavaşça kazınarak alınmıştır. Hazırlanan jel, içinde ultra saf su bulunan bir beher içine bırakılmıştır.

4.4. Hidrojel Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1. pH'ın etkisi

0,1 g NaOH bir miktar suda çözüldükten sonra üzerine 2,5 mL TEMED ilave edilerek hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır ve çözelti içerisine PCCA bırakılarak 1,5 saat hidroliz edilmiştir. Hidroliz sonrası hidrojel, 15 dk arayla üç kez ultra saf su ile yıkandıktan sonra gece boyu ultra saf su içinde bekletilmiştir.

pH 3,08; 3,55; 4,00; 5,10; 5,92 değerlerine sahip olan çözeltiler asetik asit kullanılarak, pH 6,58; 7,04; 7,51; 7,96; 8,45; 11,49; 11,90 değerlerine sahip olan çözeltiler amonyak kullanılarak hazırlanmıştır. Hidrolize hidrojel, sırayla pH çözeltileri içerisine bırakılmıştır. Donnan potansiyelinin dengeye ulaşması amacıyla, asit ortamlar için 15 dk, baz ortamlar için 35 dk beklenmiştir. Süre sonunda difraksiyonlar USB 2000 Minyatür Fiber Optik Spektrometre ile ölçülerek kayıt edilmiştir.

4.4.2. İyonik ortamın etkisi

4.4.1. maddesinde hazırlanan hidrolize hidrojel 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM, 6 mM, 7 mM, 8 mM, 9 mM, 10 mM NaCl çözeltilerine sırayla bırakılmıştır. Donan potansiyelinin dengeye gelmesi için 15'er dakika beklenmiştir. Difraksiyonlar USB 2000 Minyatür Fiber Optik Spektrometre ile ölçülerek kayıt edilmiştir.

4.4.3. pH ve iyonik ortamın beraber etkisi

İki ayrı 1 mM konsantrasyona sahip NaCl çözeltisi, biri pH'ı asetik asitle 4,00'a ayarlanan ultra saf su ile diğeri ise pH'ı amonyak ile 7,96'ya ayarlanan ultra saf su ile hazırlanmıştır. 4.4.1. maddesinde hazırlanan hidrojel pH'ı 4,00'a ayarlanan 1 mM'lık NaCl çözeltisi içerisine bırakıldıktan sonra denge için 15 dk beklenmiştir. Süre sonunda hidrojel, ultra saf su ile 3 kez yıkanarak pH'ı 7,96 olan 1 mM'lık NaCl çözeltisi içine konulmuştur. Difraksiyonlar USB 2000 Minyatür Fiber Optik Spektrometre ile ölçülerek kayıt edilmiştir.

4.4.4. Sıcaklığın etkisi

4.4.1. maddesinde hazırlanan hidrolize hidrojel, 6 °C, 13 °C, 23 °C, 29 °C, 38 °C'lerdeki ultra saf su içerisine bırakılmıştır. Sistemin dengeye gelmesi için 15 dk beklenmiştir. Difraksiyonlar USB 2000 Minyatür Fiber Optik Spektrometre ile ölçülerek kayıt edilmiştir.

4.5. Sensör Materyali Üretim Aşamaları

4.5.1. Hidroliz

0,1 g NaOH bir miktar suda çözüldükten sonra üzerine 2,5 mL TEMED ilave edilerek hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Yaklaşık 1x1 cm boyutlarında kesilen PCCA hazırlanan çözelti içerisine bırakılarak 90 dakika hidroliz edilmiştir. Hidroliz sonrası hidrojel, 15 dk arayla üç kez ultra saf su ile yıkandıktan sonra gece boyu ultra saf su içinde bekletilmiştir.

4.5.2. Karbodiimit bağlama

0,025 g 2-aminometil-18-taç-6 ve 0,200 g EDC, 0,100 M MES çözeltisi ile hacmi 25 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti içine hidrolize jel bırakılmıştır. Bağlama prosesi, hidrolize jelin çok yapışkan olması nedeniyle polistiren kap içerisinde

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen algılama molekülü bağlanmış jel ultra saf su ile 15'er dk arayla üç kez yıkanarak ultra saf su içinde bırakılmıştır.

4.6. Sensör Materyali Metal Etkileşimleri

KCl, NaCl, LiCl, Ba(NO₃)₂, CaCl₂, Pb(NO₃)₂ maddeleri kullanılarak, K⁺, Na⁺, Li⁺ Ba²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺ stok çözeltileri hazırlanmıştır. H⁺ iyon konsantrasyonlarını içeren çözeltiler ise şişe konsantrasyonu 17,5 M olan CH₃COOH kullanılarak teker teker hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu çözeltilere sensörün verdiği cevaplar gözlenmiştir. Aynı elemente ait çözeltiler, artan konsantrasyonlara doğru art arda sensör ile etkileştirilmiştir. Element değişikliğinde ise sensör 15'er dakika arayla 5 kez ultra saf su ile yıkandıktan sonra ultra saf su içerisine bırakılmıştır.

4.7. Sensör Materyaline Sıcaklığın Etkisi

Hazırlanan 50 ppm'lik K⁺ çözeltisi buzdolabında bekletilerek soğutulmuştur. 20 dk boyunca sıcaklığın 20 °C'de sabit kalması için polistiren kap altından buz desteği yapılmıştır. 26 °C ultra saf suyun Temmuz ayındaki doğal sıcaklığıdır. 31 °C ise 50 ppm'lik çözeltinin ısıtılması ile elde edilmiştir. Etkileşim sırasında sıcaklığın düşmemesi için polistiren kap altında sıcaklık desteği yapılmıştır.

4.8. Sensör Materyalinin Cevap Verme Süresi

Sensör materyali 50 ppm K⁺ çözeltisi içerisinde tutularak 2, 4, 6, 8, 10, 15 ve 20. dakikalarda difraksiyon dalga boyları ölçülmüştür.

4.9. İyonik Ortamda Sensör Materyalinin Davranışı

0-17 mM arasındaki iyonik ortam NaCl ile oluşturulmuştur. 1,28 mM K⁺, 10 ayrı iyonik ortamda sensör materyali ile etkileştirilmiştir. Bunun yanında K⁺ derişimi sabit tutularak (50 ppm), denenen diğer metal iyonlarının bulunduğu dört ayrı çözelti

içinde sensör potasyum etkileşimi incelenmiştir. Çözeltilerde bulunan K^+ dışındaki metal iyonlarının konsantrasyonları; 50'şer ppm Na^+ , Li^+ , Ba^{+2} , Ca^{+2} ; 50'şer ppm Na^+ , Li^+ , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Pb^{2+} ve 25'şer ppm Na^+ , Li^+ , Ba^{+2} , Ca^{+2} ; 25'şer ppm Na^+ , Li^+ , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Pb^{2+} şeklindedir.

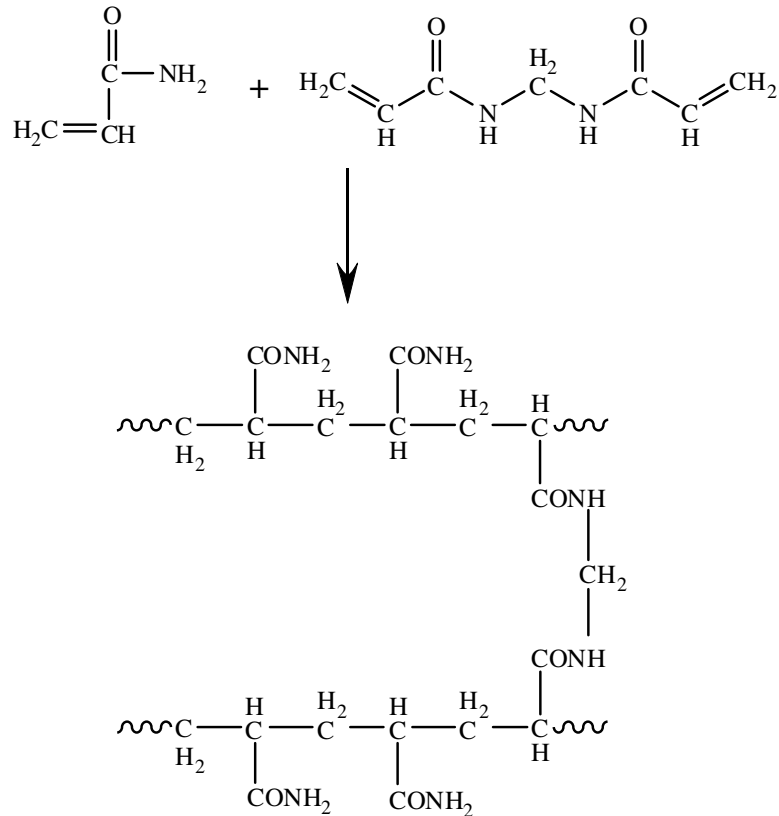
4.10. Difraksiyon Ölçümleri

Tüm ölçümler polistren kap içerisinde yapılmıştır. Spektrometre probu çözeltilere daldırılmadan ölçümler alınmıştır. Her ölçümde dengenin oluşması için 20 dk beklenmiştir. Ölçümler OOIBASE32 programı kullanılarak kaydedilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Jel Sentezi

Monomer olarak akrilamid, çapraz bağlayıcı olarak bisakrilamid kullanılarak, serbest radikalik fotopolimerizasyon ile jeller sentezlenmiştir (Şekil 5.1). Sentez sonunda serbest amit gruplarına sahip polimer yapı elde edilmiştir. Bu serbest amit grupları, sentezlenen jele uygun tanıyıcı molekülün doğrudan veya dolaylı yol ile polimere bağlanmasına olanak sağlamaktadır.

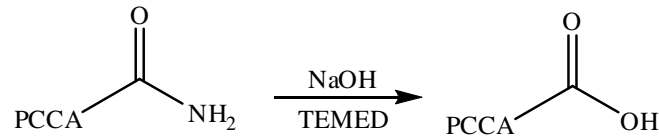


Şekil 5.1. Akrilamid polimerinin sentezi

5.2. Hidrojel Özelliklerinin İncelenmesi

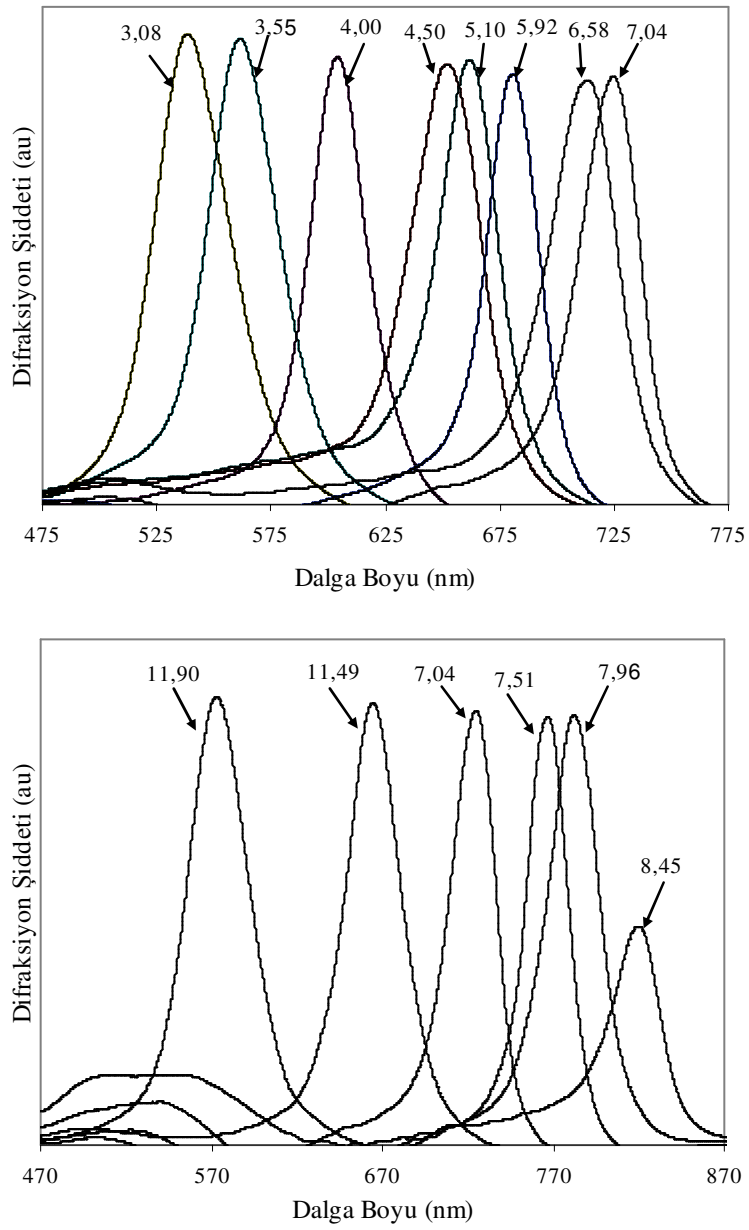
5.2.1. pH'm etkisi

Hidrojin pH değişimlerine karşı verdiği cevap, hidrolize jel üzerinde incelenmiştir. Hidrolize olmayan hidrojin pH, sıcaklık, iyonik ortam değişmelerine karşı kararlı olduğu gözlenmiştir. Hidroliz ile jel üzerinde bulunan amit grupları karboksil gruplarına dönüştürülür (Şekil 5.2). Hidrolize olmuş jel, oluşan hidroksil grupları sayesinde, değişen pH'larda iyonlaşmaya uğramaktadır. pH artışlarındaki bu iyonlaşma ters yüklerin jel içinde sabitlenmesine neden olarak ozmotik basıncı artırmaktadır. Bunun sonucu olarak jelin şişmesi iyonizasyon bitene kadar devam etmektedir.



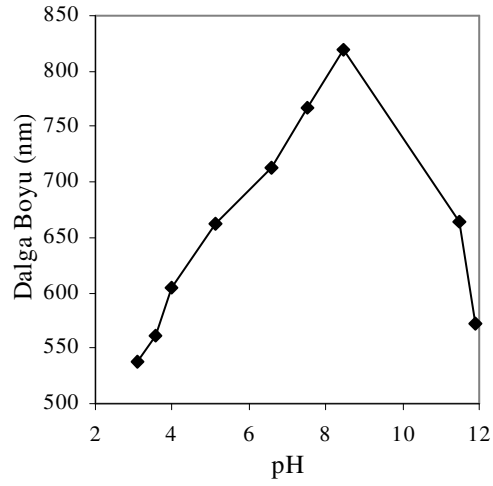
Şekil 5.2. Jelin hidrolizi

pH incelemesi pH 3 - 7 arasında ve 7 - 12 arasında olmak üzere iki kısımda yapılmıştır. pH yediden ikiye doğru gittikçe iyonlaşma azaldığı için difraksiyon dalga boyları maviye kayma göstermiştir (Şekil 5.3a). Sırayla pH'lara karşılık gelen difraksiyon dalga boyları; 7,04 ; ~724 nm, 6,58 ; ~713 nm, 5,92 ; ~680 nm, 5,10 ; ~661 nm, 4,50 ; ~652 nm, 4,00 ; ~604 nm, 3,55 ; ~561 nm, 3,08 ; ~538 nm'dir. pH yediden on ikiye doğru gittiğinde ise iyonlaşma artığından şişme gerçekleşip difraksiyon dalga boyu kırmızıya kayma göstermiştir (Şekil 5.3b). Sırayla pH'lara karşılık gelen difraksiyon dalga boyları; 7,04 ; ~724 nm, 7,51 ; ~766 nm, 7,96 ; ~781 nm, 8,45 ; ~819 nm, 11,49 ; ~664 nm, 11,90 ; ~572 nm'dir. pH 7 - 12 denemelerinde pH 8,45'den sonra difraksiyon dalga boyunun kırmızıya kayması durmuş maviye kaymaya başlamıştır. Bunun nedeni iyonizasyonun bitmesi ve sadece iyonik ortamın artmasıdır. İyonik ortam artışı, jel içindeki ozmotik basıncı düşürerek jelin büzülmesine neden olmaktadır. Şekil 5.40'da pH 3 - 12 arasında hidrolize jelin verdiği tepki gösterilmiştir.



Şekil 5.3a. pH 3-7 difraksiyon dalga boyu değişimleri

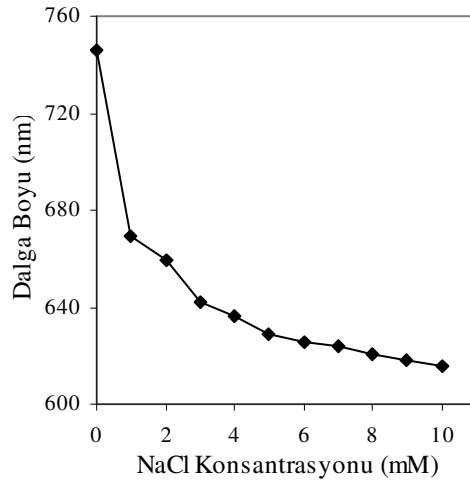
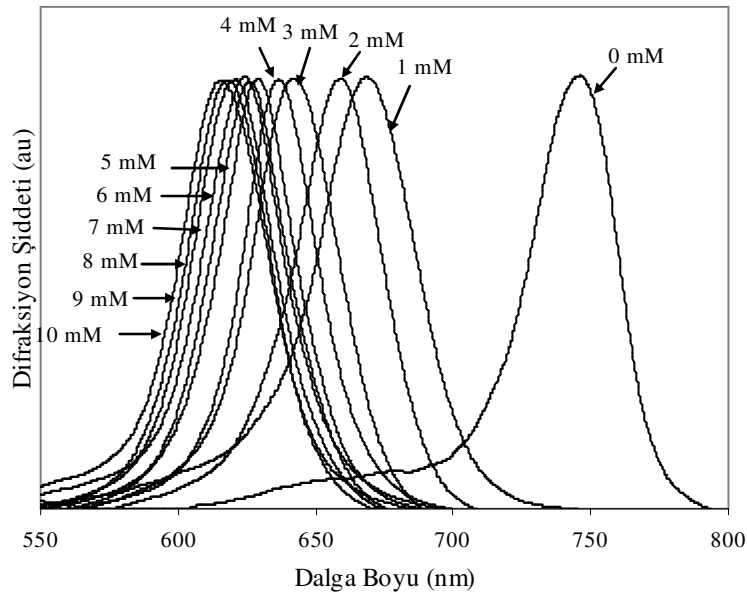
b. pH 7-12 difraksiyon dalga boyu değişimleri



Şekil 5.3c. Hidrolize jelin değişen pH'larda verdiği difraksiyon dalga boyu değişimleri

5.2.2. İyonik ortamın etkisi

Hidrolize jel üzerinde yapılan denemelerde iyonik ortam NaCl kullanılarak artırılmıştır. İyonik ortam artışı, jel içindeki ozmotik basıncı düşürerek jelin büzülmesine dolayısıyla difraksiyon dalga boyunun maviye kaymasına neden olmuştur (Şekil 5.4a ve Şekil 5.4b.). Sırasıyla artan NaCl konsantrasyonlarında gözlenen difraksiyon dalga boyları; 1 mM; ~688 nm, 2 mM; ~659 nm, 3 mM; ~641 nm, 4 mM; ~636 nm, 5 mM; ~628 nm, 6 mM; ~625 nm, 7 mM; ~623 nm, 8 mM; ~620 nm, 9 mM; ~617 nm, 10 mM; ~615 nm'dir.



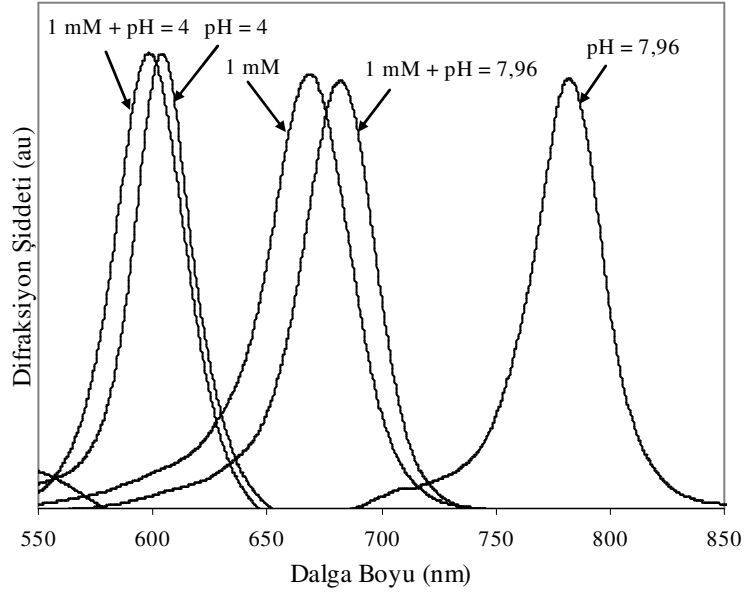
Şekil 5.4a. Hidrolize jelin iyonik ortam değişmelerine verdiği cevap

5.4b. Artan NaCl konsantrasyonlarına göre hidrolize jelin difraksiyon dalga boylarının değişimi

5.2.3. pH ve iyonik ortamın beraber etkisi

1 mM NaCl kullanılarak pH 7,96 ve 4,00'da difraksiyon değişimleri gözlenmiştir (Şekil 5.5). pH 7,96'da difraksiyon dalga boyu ~781 nm iken 1 mM NaCl + pH 7,96 çözeltisi içinde difraksiyon dalga boyu, 1 mM çözelti içinde jelin verdiği difraksiyon dalga boyu olan ~668 nm'ye yakın çıkarak, ~681 nm'de verdiği gözlenmiştir. pH 7,96'da jel şişmeye çalışmakta, 1 mM'lık iyonik ortamda ise büzölmeye çalışmaktadır. İyonik ortamın gücünün daha baskın olduğu gözlemlenmiştir. 1 mM + pH 4 çözeltisinde ise 1mM + pH 7,96 çözeltisinin aksine zıt güçler

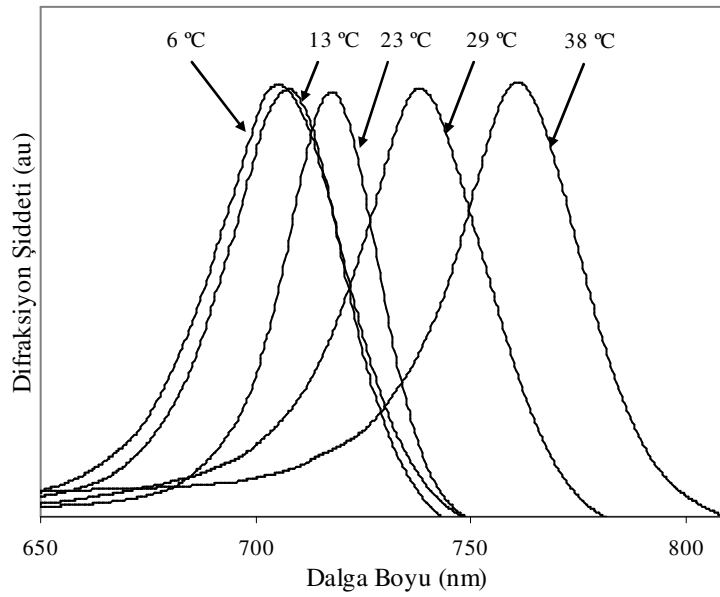
bulunmamaktadır. Hem pH değeri hem de iyonik ortam ozmotik basıncın düşmesine neden olacağından jelin büzülme değerini arttırmıştır ve difraksiyon dalga boyu ~598 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.5. İyonik ortam ve pH'ın beraber etkisi

5.2.4. Sıcaklığın etkisi

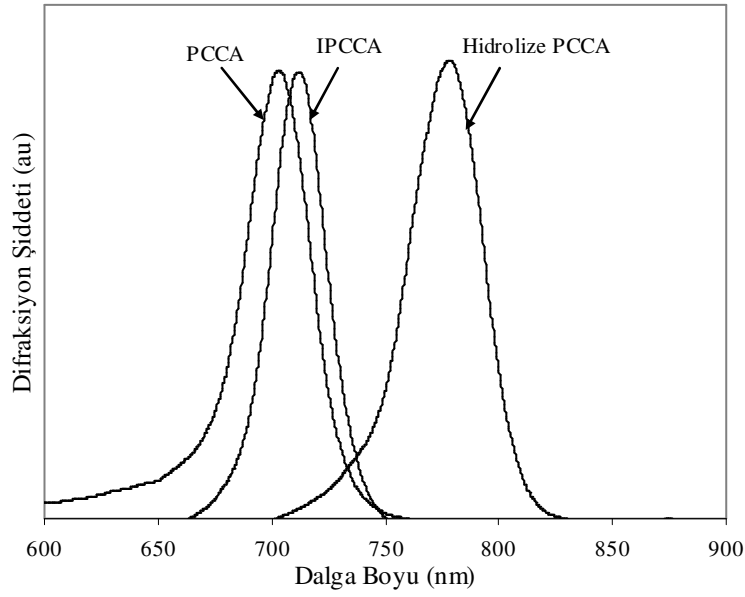
Hidrolize jel üzerinde yapılan sıcaklık değişim gözlemlerinde, sıcaklığın artmasıyla jelin şiştiği azalmasıyla ise büzüldüğü görülmüştür (Şekil 5.6). Sıcaklık artışı ile jel içindeki serbest enerji artarak jelin şişmesine neden olmuştur. Sırasıyla değişik sıcaklıklarda gözlenen dalga boyları; 6 °C; ~705 nm, 13 °C; ~708 nm, 23 °C; ~717 nm, 29 °C; ~738 nm, 38 °C; ~761 nm'dir.



Şekil 5.6. Hidrolize jele sıcaklığın etkisi

5.3. Akıllı Polimerize Kristal Yapılı Kolloit Sentezi

115 nm çapında kolloitler içeren PCCA ~703 nm’de difraksiyon vermiştir. Şekil 5.7’de gösterildiği gibi hidroliz edildikten sonra ise bu değer ~778 nm’ye kaymıştır. Bu kırmızıya kaymanın nedeni, amit gruplarının hidrolize olarak korboksilik asit gruplarına dönüşmesi sonucu oluşan hidroksil yapılarında meydana gelen iyonizasyondur. Bu yük oluşumu o kadar fazladır ki, hidroliz sonrası ultra saf su içerisine konulan hidrojel kendi etrafında ve polistiren kap içerisinde hızlı bir şekilde dönmektedir. Bu iyonizasyon jel içindeki ozmotik basıncı arttırmış ve şişen jelin difraksiyon dalga boyu ~778 nm’ye kaymıştır. EDC bağlama reaksiyonu sonucu ise difraksiyon ~712 nm’ye kaymıştır. Bu maviye kaymanın nedeni ise iyonize olmuş –OH gruplarına tanıyıcı moleküllerin bağlanması ve ozmotik basıncın düşmesidir.



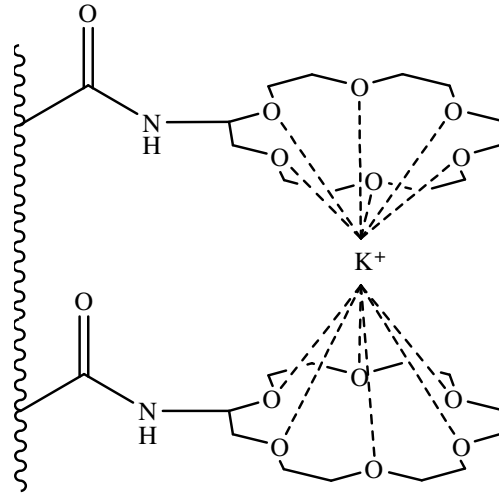
Şekil 5.7. PCCA, hidrolize PCCA ve IPCCCA difraksiyon dalga boyları

5.4. Sensör Özelliği

K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , H^+ olmak üzere 7 iyonu karşı sensörün duyarlılığı ölçülmüştür. 2-aminometil-18-taç-6 molekülünün kompleks yapma ihtimalinin bulunduğu elementler seçilmiştir.

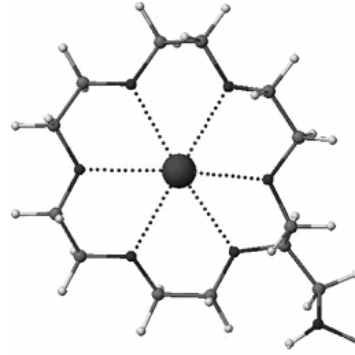
5.4.1. Potasyum iyonu

Algılama molekülü olan 2A18C6 taç eterinin oyuk yarıçapına en uyumlu katyon yarıçapına sahip metal iyonudur. Hazırlanan sensör materyali değişen K^+ konsantrasyonlarına iki farklı şekilde cevap vermiştir. Düşük konsantrasyonlarda hidrojel yüzeyinde bulunan tanımlama moleküllerinin Şekil 5.8'de gösterildiği gibi K^+ ile sandviç kompleksi [41] oluşturması sonucu hidrojel yüzeyinde çapraz bağlanmalar gerçekleşmiştir. Bu çapraz bağlanmalar hidrojin büzüşmesine yol açarak difraksiyon dalga boyunun maviye kaymasına yol açmıştır.



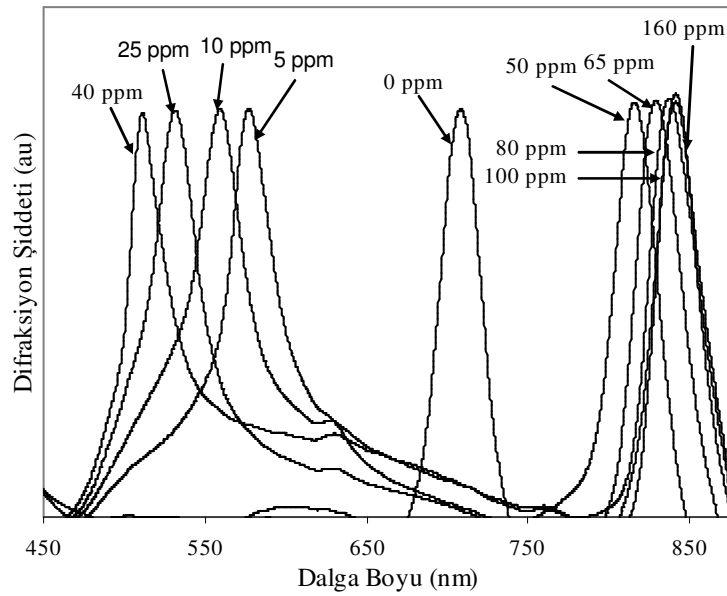
Şekil 5.8. 2A18C6 molekülünün K^+ ile yaptığı sandviç kompleksi

Maviye kaymaya neden olan diğer bir faktör ise hidrojel içinde algılama molekülü ile potasyum iyonlarının oluşturduğu kompleks miktarının az olmasıdır. Jel içindeki yük miktarı jel dışındaki yük miktarından daha az olduğu için jel içindeki ozmotik basınç düşmüş ve jelin büzülmesine neden olmuştur. Bu etkenler sonucu difraksiyon dalga boyları maviye kayma göstermiştir; 5 ppm; ~577 nm, 10 ppm; ~559 nm, 25 ppm; ~532 nm, 40 ppm; ~511 nm. 50 ppm K^+ konsantrasyonundan itibaren hidrojel yüzeyinde oluşan çapraz bağlar kopmuş ve 1:1 kompleksleşme (Şekil 5.9) [42] miktarı hidrojel içerisinde artmaya başlamıştır. Bunun sonucu olarak hidrojel şişmiş ve difraksiyon dalga boyu kırmızıya kaymaya başlamıştır; 50 ppm; ~816 nm, 65 ppm; ~829 nm, 80 ppm; ~837 nm, 100 ppm; ~842 nm, 160 ppm; ~842 nm. 160 ppm K^+ konsantrasyonunun üstündeki değerlerde difraksiyon dalga boyları tekrar maviye kaymaya başlamıştır. Bu değerlerin üstünde kompleksleşme durmuş veya azalmış, jel dışındaki yük miktarı ise artmaya devam etmiştir. Bunun sonucu olarak jel içinde ozmotik basınç düşmüş ve büzülme gerçekleşmiştir.

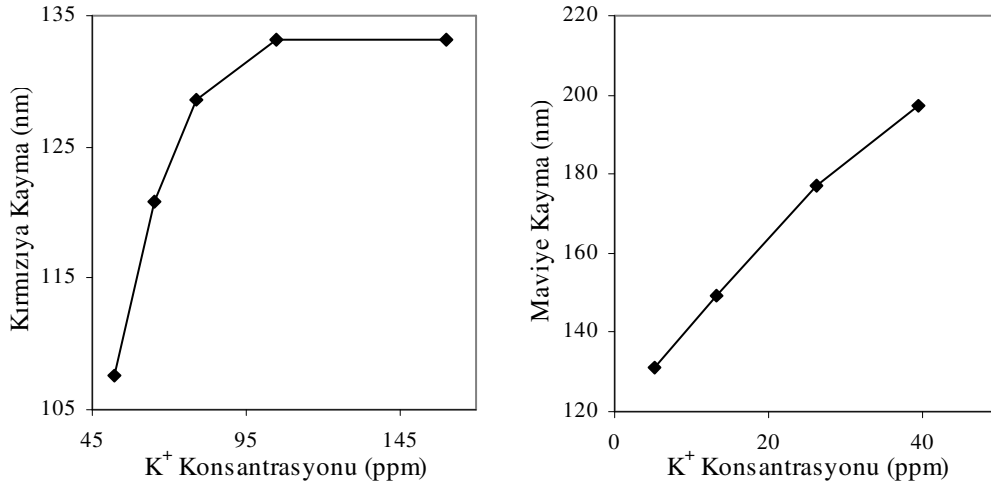


Şekil 5.9. 2A18C6 molekülünün K^+ ile yaptığı 1:1 kompleks

50 ppm K^+ derişiminde IPCCCA difraksiyon dalga boyu ~108 nm kırmızıya kayma göstermiştir ki denenen tüm iyonlar içinde en yüksek çıkışı veren kaymadır. Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’da değişen potasyum iyonu konsantrasyonlarında sensör materyalinin verdiği cevaba göre gerçekteşen difraksiyon değişmeleri görölmektedir.



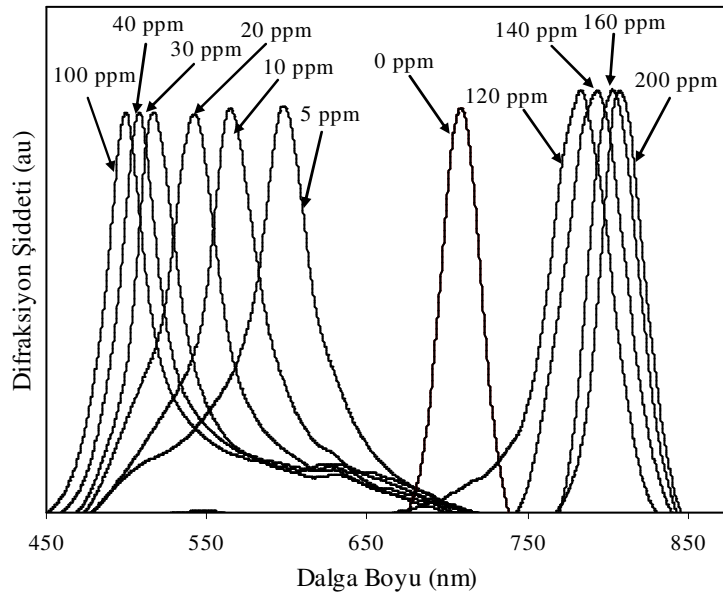
Şekil 5.10. Sensör materyalinin çeşitli K^+ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları



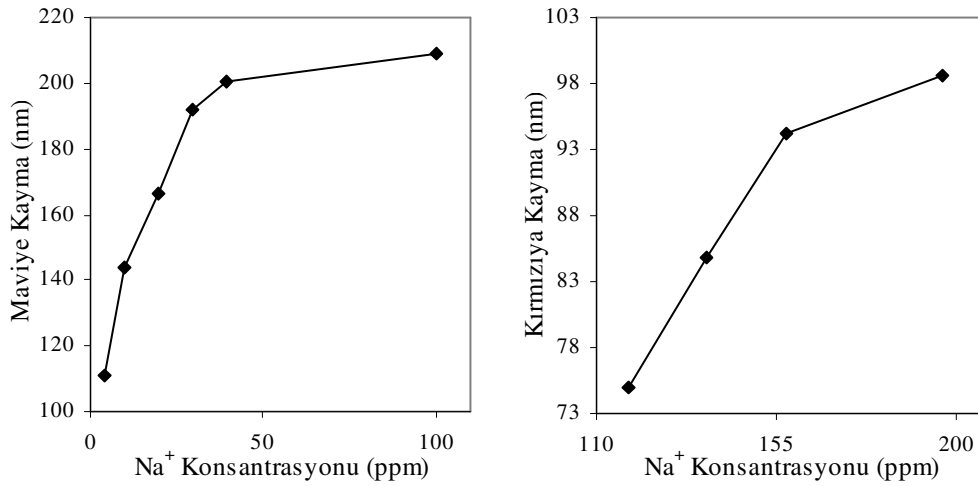
Şekil 5.11. Değişen K⁺ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları

5.4.2. Sodyum iyonu

Algılama molekülünün duyarlı olduğu bir diğer metal iyonudur. Değişen Na⁺ konsantrasyonlarında sensör materyalinin verdiği cevap K⁺'ya benzemektedir (Şekil 5.12). Düşük konsantrasyonlarda daha önce bahsedilen nedenlerden maviye kayma gerçekleşmektedir; 5 ppm; ~598 nm, 10 ppm; ~565 nm, 20 ppm; ~542 nm, 30 ppm; ~517 nm, 40 ppm; ~508 nm. 18-taç-6 yapılarının Na⁺ ile yaptığı kompleks kararlılığı K⁺'ya göre daha az olması [43] maviye kayan difraksiyon dalga boylarının miktarlarını değiştirmiştir. 120 ppm Na⁺ konsantrasyonundan itibaren kırmızıya kayma başlamıştır. 200 ppm Na⁺ konsantrasyonu üstünde K⁺'ya benzer şekilde difraksiyon dalga boyu maviye kaymaya başlamıştır. Şekil 5.13'de değişen sodyum iyonu konsantrasyonlarında sensör materyalinin verdiği cevaba göre gerçekleşen difraksiyon kaymaları görülmektedir.



Şekil 5.12. Sensör materyalinin çeşitli Na^+ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları

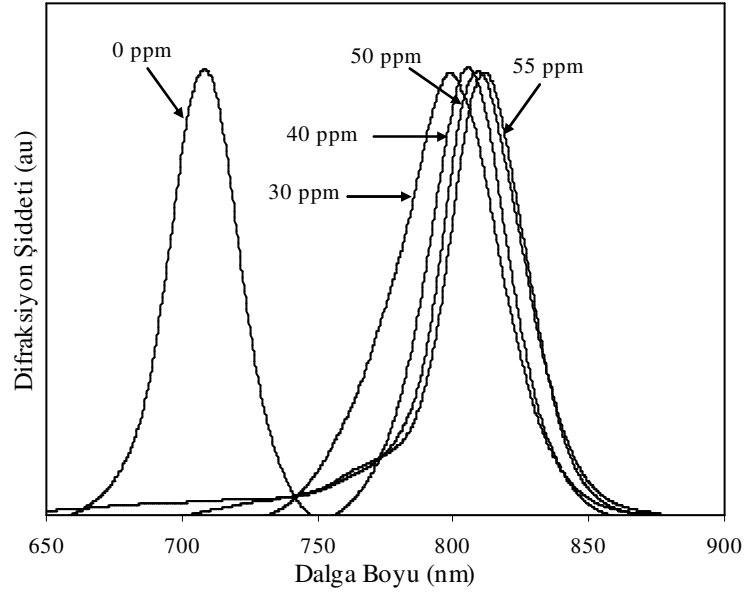


Şekil 5.13. Değişen Na^+ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları

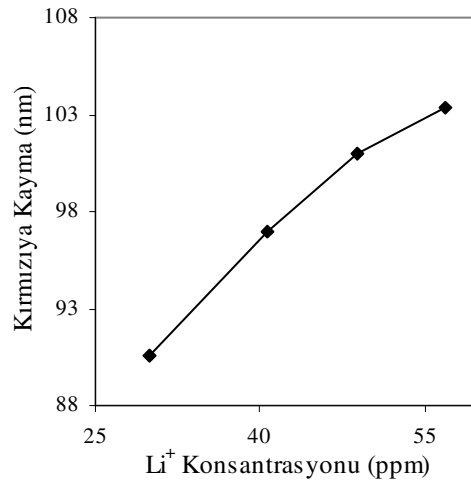
5.4.3. Lityum iyonu

Algılama molekülünün potasyuma ve sodyuma göre daha az duyarlı olduğu metal iyonudur. Düşük konsantrasyonlardaki difraksiyon dalga boyunun maviye kayması tutarlı değildir. K^+ ve Na^+ 'daki gibi yüzeyde sandviç tipi bir kompleksleşme gerçekleşmemiş veya az oranda gerçekleşmiştir. Bu da düzensiz maviye kaymalara neden olmuştur. Belirleme alt sınırı 30 ppm, üst sınırı ise 55 ppm olarak

bulunmuştur. Üst değerlerde maviye kayma gözlenmiştir. Sensörün materyalinin lityum iyonuna verdiği cevap Şekil 5.14 ve Şekil 5.15.'de görülmektedir.



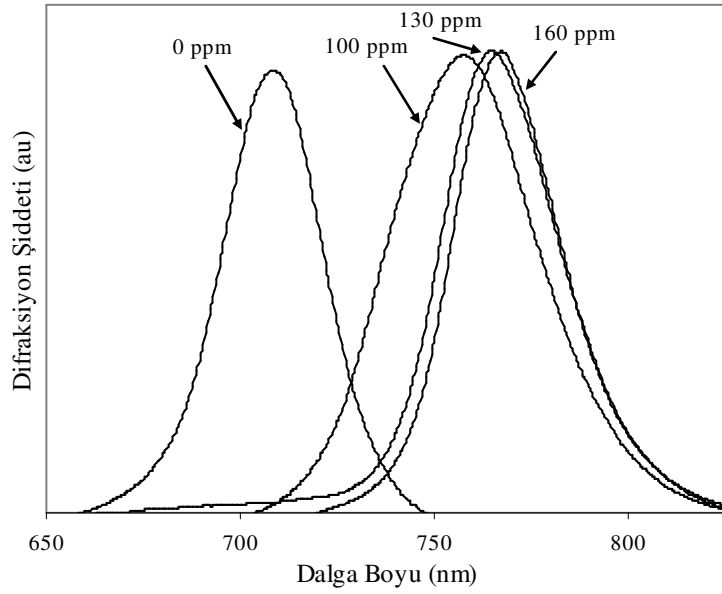
Şekil 5.14. Sensör materyalinin çeşitli Li^+ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları



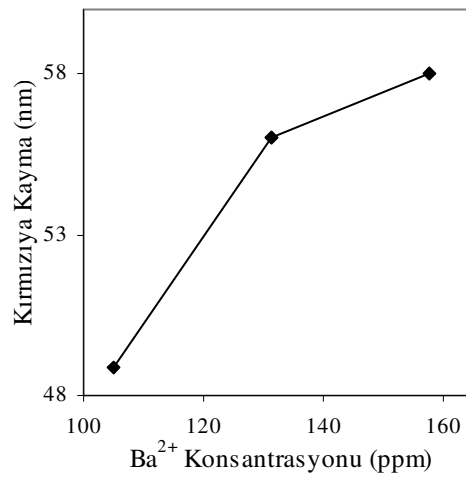
Şekil 5.15. Değişen Li^+ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları

5.4.4. Baryum iyonu

Algılama molekülünün Ba^{2+} iyonuna çok duyarlı olmadığı sonucuna varılmıştır. Belirleme alt sınırı 100 ppm, üst sınırı 160 ppm olarak bulunmuştur. Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 sensör materyalinin baryum iyonuna verdiği cevabı göstermektedir.



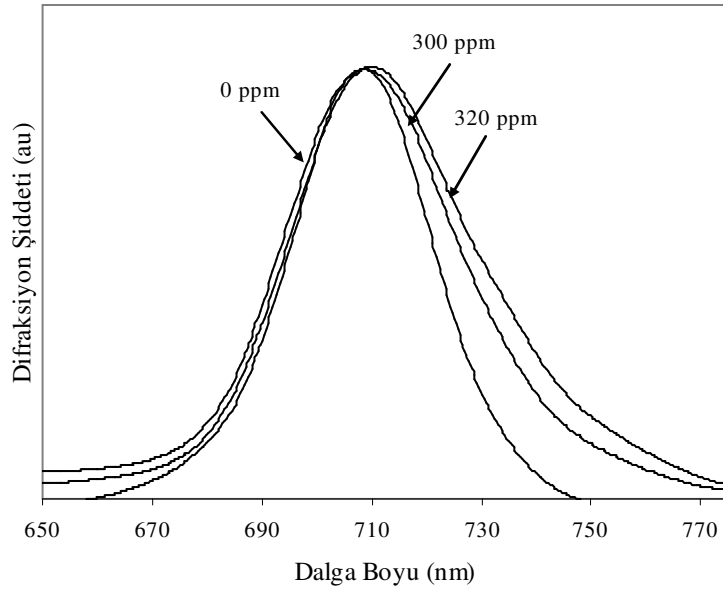
Şekil 5.16. Sensör materyalinin çeşitli Ba^{2+} konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalgaları,



Şekil 5.17. Değişen Ba^{2+} konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalgalarının kayma miktarları

5.4.5. Kalsiyum iyonu

Algılama molekülünün duyarlılığının çok az olduğu sonucuna varılmıştır. Belirleme alt sınırı 300 ppm, üst sınırı 320 ppm olarak bulunmuştur. Şekil 5.18’de sensör materyalinin kalsiyum iyonuna verdiği cevap görülmektedir.

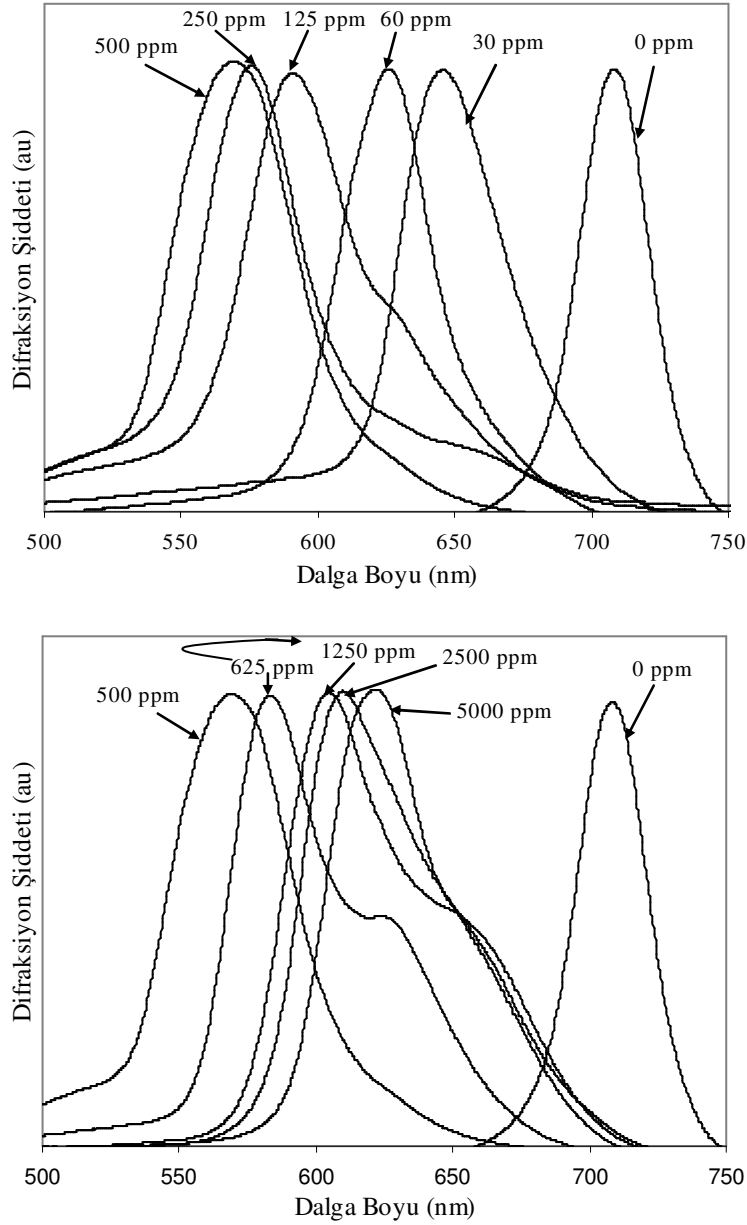


Şekil 5.18. Sensör materyalinin çeşitli Ca^{2+} konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalgaları

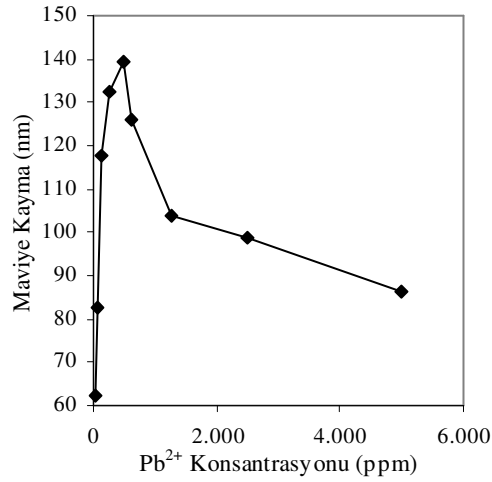
5.4.6. Kurşun (II) iyonu

18-taç-6 yapısının kurşun (II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerin kararlı olduğu bilinmektedir [43]. Düşük kurşun (II) iyonu konsantrasyonlarında ölçülen difraksiyon dalgaları; 30 ppm; ~646 nm, 60 ppm; ~626 nm, 125 ppm; 591 nm, 250 ppm; ~576 nm, 500 ppm; ~569 nm şeklindedir (şekil 5.19a). Sensörün verdiği difraksiyon dalgasının maviye kayması 625 ppm kurşun (II) iyonu çözeltisinde durarak ~583 nm’de difraksiyon vermiştir. Artan kurşun (II) iyonu çözeltisi konsantrasyonlarında kırmızıya kayma devam etmiş fakat IPCCCA’in difraksiyon dalgasının üstüne çıkılamamıştır; 1250 ppm; ~605 nm, 2500 ppm; ~610 nm, 5000 ppm; 622 nm (Şekil 5.19b). Hidrojel yüzeyinde oluşan 2A18C6 - Pb^{2+} , 2:1 sandviç kompleksi ve artan iyonik ortam difraksiyon dalgasının maviye kaymasına neden olurken, artan konsantrasyonlarda, bu kuvvetli kompleks

yüzünden oluşan çapraz bağlanmalar tam olarak kırılmamış ve IPCCCA'in difraksiyon dalga boyunun üzerine çıkılmamıştır. Şekil 5.20'de değişen kurşun (II) iyonu konsantrasyonlarında sensör materyalinin verdiği cevaba göre gerçekleşen difraksiyon kaymaları görülmektedir.



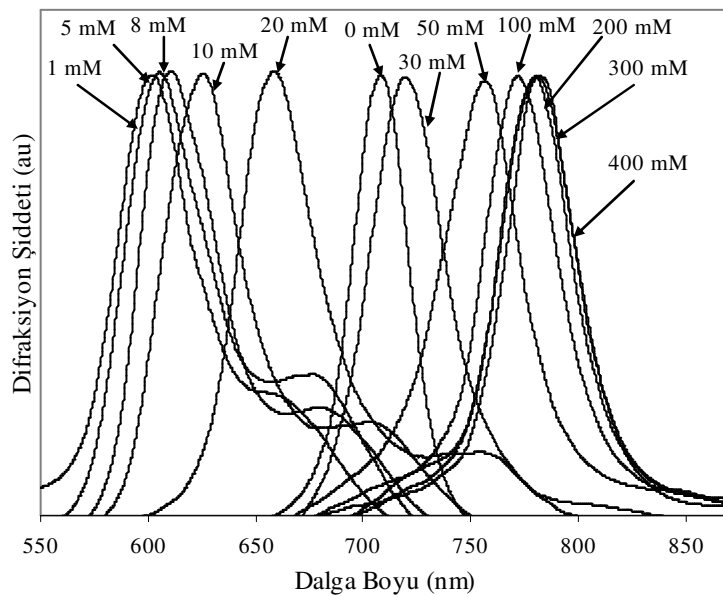
Şekil 5.19a. Sensör materyalinin düşük Pb²⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları
 b. Sensör materyalinin yüksek Pb²⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları



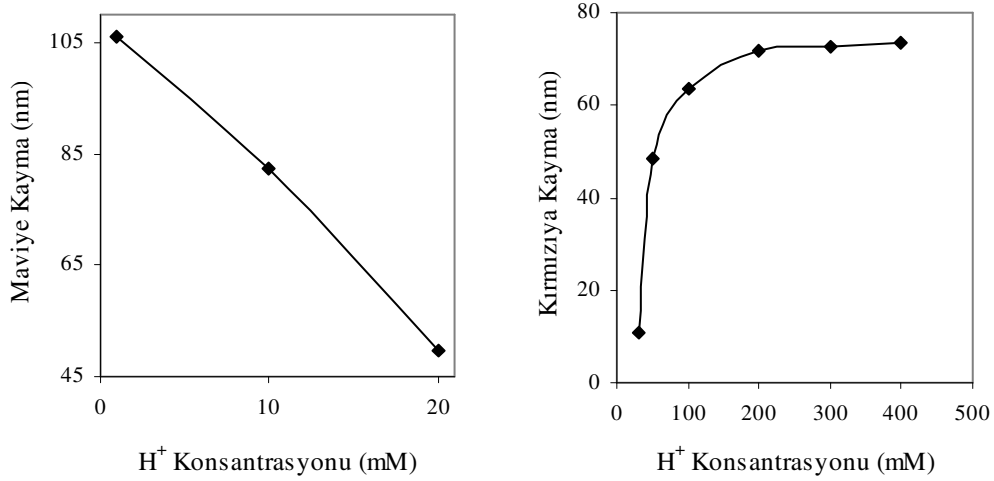
Şekil 5.20. Değişen Pb²⁺ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları

5.4.7. Hidrojen iyonu

Düşük konsantrasyonlarda kompleksleşmenin az olması buna karşılık iyonik ortamın artması sonucu difraksiyon dalga boyları maviye kaymıştır. Konsantrasyonların artırılmasıyla ise kompleksleşmenin fazlalaşmasıyla kırmızıya kaymalar başlamıştır. Şekil 5.21 ve Şekil 5.22 sensör materyalinin hidrojen iyonuna verdiği cevapları göstermektedir.



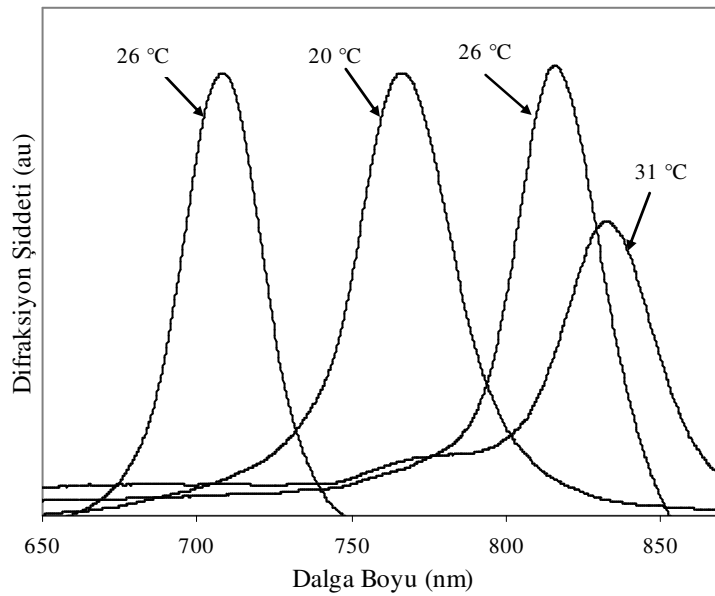
Şekil 5.21. Sensör materyalinin çeşitli H⁺ konsantrasyonlarında verdiği difraksiyon dalga boyları



Şekil 5.22. Değişen H⁺ konsantrasyonlarına göre sensör materyalinin verdiği difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları

5.5. Sensör Materyaline Sıcaklığın Etkisi

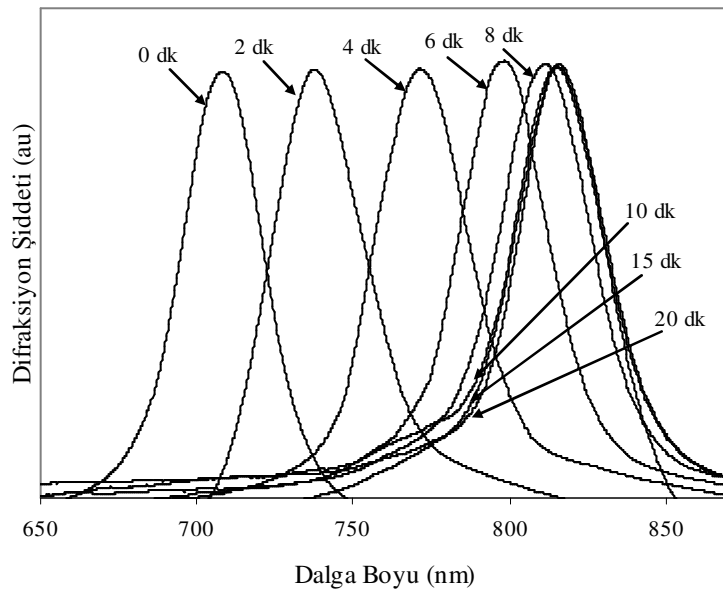
50 ppm K⁺ içinde yapılan denemelerde 20 °C'de difraksiyon dalga boyunun ~767 nm'ye; 26 °C'de ~816 nm'ye; 31 °C'de ~833 nm'ye kaydığı görülmüştür (Şekil 5.23). Sıcaklığın artması hidrojel içerisinde serbest enerjiyi artırmış dolayısıyla hidrojel şişmiş ve difraksiyon dalga boyları kırmızıya kaymıştır.



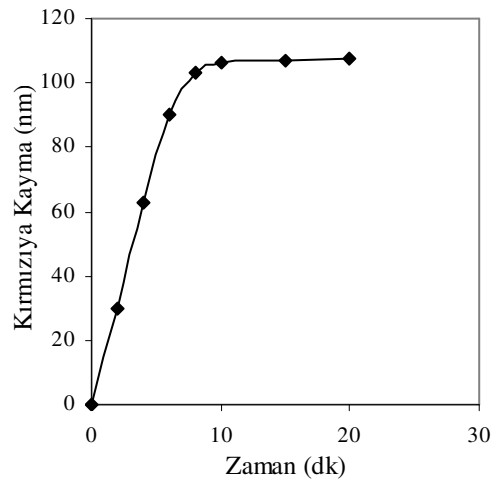
Şekil 5.23. 50 ppm K⁺ içerisinde sensör materyalinin değişik sıcaklıklara verdiği difraksiyon dalga boyları

5.6. Sensör Materyalinin Cevap Verme Süresi

Hazırlanan sensör materyalinin cevap verme süresi hedef metal olan potasyum üzerinde incelenmiştir (Şekil 5.24 ve Şekil 5.25). Buna göre 10 dk içerisinde ~106 nm difraksiyon kayması gözlenmiştir. Sonraki zamanlarda difraksiyon kayması yavaşlamıştır ve yirminci dakikada difraksiyon dalga boyu ~816 nm'de sabitlenmiştir.



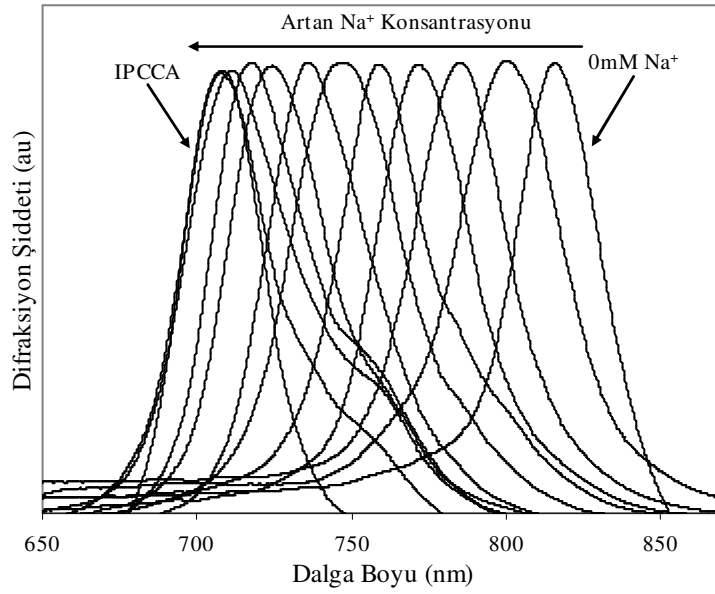
Şekil 5.24. Sensör materyalinin 50 ppm K⁺ içerisinde zamanla değişen difraksiyon dalga boyları



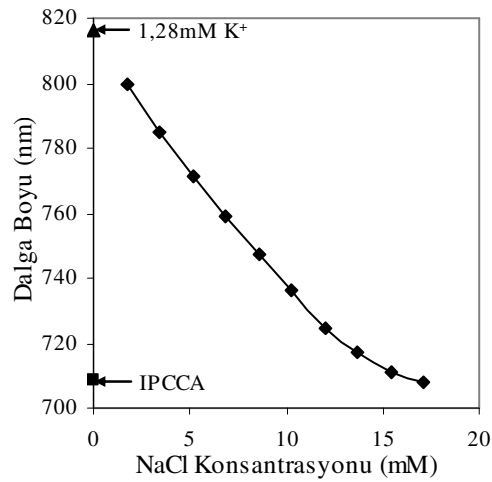
Şekil 5.25. Sensör materyalinin 50 ppm K⁺ içerisinde zamanla değişen difraksiyon dalga boylarının kayma miktarları

5.7. Yüksek İyonik Ortamda Sensör Materyalinin Davranışı

NaCl kullanılarak yaratılan 0-17 mM aralığındaki iyonik ortamda sensör materyalinin potasyum iyonuna verdiği cevap incelenmiştir. 17 mM (1000 ppm) NaCl konsantrasyonuna kadar sensörden cevap alınabilmektedir (Şekil 5.26 ve Şekil 5.27). Buna rağmen NaCl'siz ortamda sensör materyalinin 1,28 mM (K^+)'ya verdiği cevaptan sapma görülerek, piklerin bu değerden solda çıktığı gözlenmiştir.

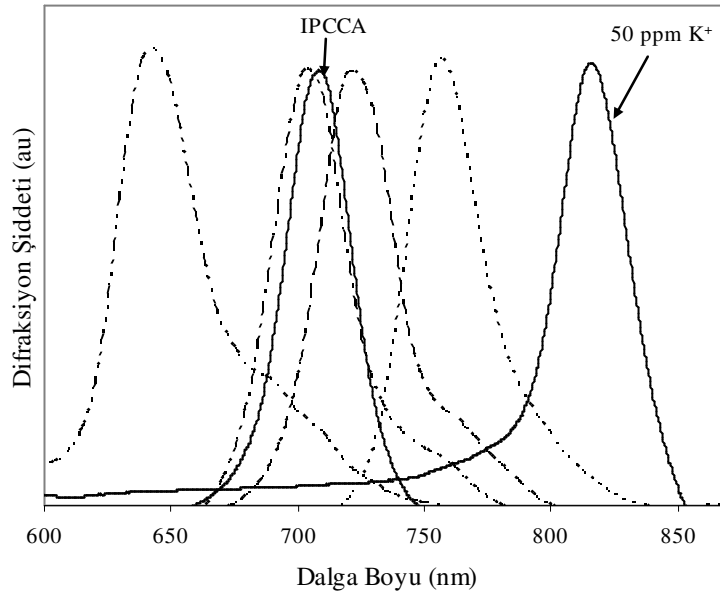


Şekil 5.26. 1,28 mM K^+ içeren çözelti içerisinde değişen konsantrasyonlardaki sodyumun orijinal difraksiyona etkisi



Şekil 5.27. 50 ppm K^+ içerisinde değişen NaCl konsantrasyonlarına göre difraksiyon dalga boyu değişimleri

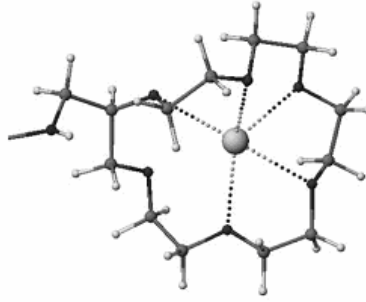
Şekil 5.28’de denenen tüm metal iyonlarını içeren dört farklı çözelti içerisinde sensör materyalinin davranışı görülmektedir. Pb^{2+} olmayan çözeltilerde K^+ ile tanıyıcı moleküller arasında gerçekleşen 1:1 kompleksler nedeniyle kırmızıya kayma gerçekleşmiş olmasına rağmen, sadece 50 ppm K^+ içeren çözeltiliye göre sapma meydana gelmiştir. Pb^{2+} bulunan çözeltilerde ise Pb^{2+} ile tanıyıcı moleküller arasında gerçekleşen kuvvetli 2:1 sandviç komplekslerin oluşturduğu çapraz bağlanmaların kırılmaması sonucu kırmızıya kayma gerçekleşmemiştir.



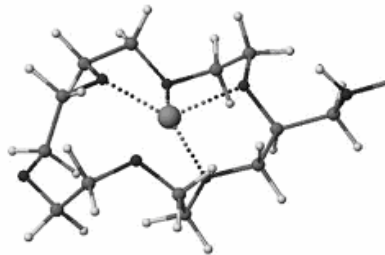
Şekil 5.28. Farklı metal iyon konsantrasyonlarına ait çözeltiler içerisinde sensör materyalinin davranışı. (---) 50 ppm K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , (-.-) 50 ppm K^+ ; 25 ppm Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , (-.-) 50 ppm K^+ ; 25 ppm Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , (—) 50 ppm K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+}

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

2A18C6 taç eteri kullanılarak hazırlanan hidrojel yapıları sensör materyalinin K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} metal iyonlarına duyarlılığı araştırılmıştır. Hazırlanan sensör materyalinin denenen metal iyonlarından herhangi birine karşı seçici olmadığı sonucuna varılmıştır. 18-taç-6 taç eterleri, bulundukları oksijen donör atomları sayesinde pek çok element ile tam uyum içerisinde olmasa da kompleks yapma yeteneğine sahiptirler. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de 2-aminometil-18-taç-6 molekülünün, sodyum ve lityum iyonları ile yaptıkları kompleksler gösterilmektedir [42]. Bu yöntemle hazırlanacak olan sensör materyallerinde kullanılacak olan tanıyıcı moleküllerin suda çözünebilir ve $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ gruplarından herhangi bir tanesine sahip olma zorunluluğu, seçici kompleks yapan organik moleküllerin bulunmasını zorlaştırmaktadır.

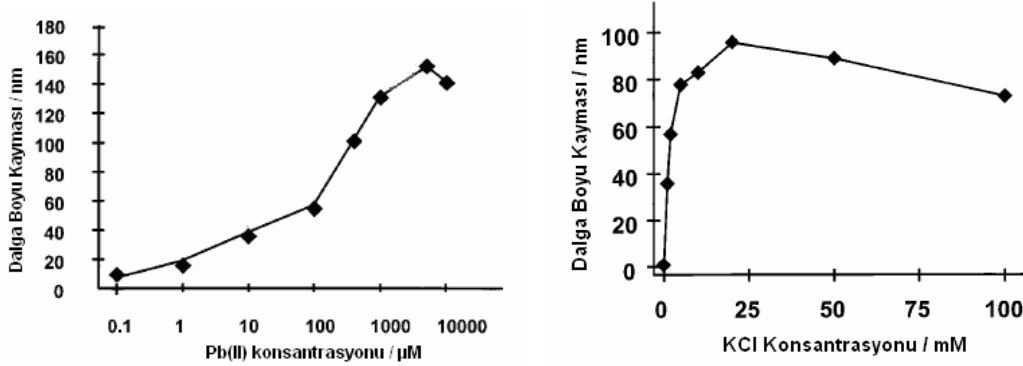


Şekil 6.1. 2-aminometil-18-taç-6 molekülünün sodyum iyonu ile yaptığı kompleks



Şekil 6.2. 2-aminometil-18-taç-6 molekülünün lityum iyonu ile yaptığı kompleks

Şekil 6.3 literatürde [44] bu ve benzer yöntemlerle hazırlanmış olan sensör materyallerinin sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Literatürde akrilamidobenzo-18-taç-6 molekülü ile hazırlanan sensör materyalinden birkaç sonuç

İncelenen literatürde sensör materyalinin Pb^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Na^+ iyonlarına karşı ilgisi belirtilmektedir. Literatürden farklı olarak, hazırlanan sensör materyalinde meydana geldiğini öne sürdüğümüz 2:1 sandviç komplekslerden kaynaklanan farklı davranışa sahip kaymalar, kırmızıya kayma değerlerinin yanında maviye kayma değerlerinin de sensör materyali için kullanılabileceğini göstermiştir. EDC kullanılarak bağlama işleminin yapılması, hidrojelin içinden çok dışarısına tanıyıcı moleküllerinin bağlanmasına neden olmuştur ki bunun sonucu olarak düzenli maviye kaymalar elde edilmiştir. EDC ile bağlama reaksiyonu yerine, tanıyıcı moleküllerin polimerleşme esnasında ortama katılmasıyla hazırlanan sensör materyallerinde maviye kaymalar, hidrojel içerisindeki kompleksleşme miktarının az ve hidrojel dışında sadece iyonik ortam artışı olması nedeniyle daha az olmaktadır. Bu yöntemle hazırlanacak olan sensör materyalleri için seçilecek olan tanıyıcı moleküllerinin de suda çözünebilir ve polimerleşmeye katılabilecek gruplarının olması gerekmektedir.

Bu çalışmada hazırlanan sensör materyalinin, çeşitli konsantrasyon aralıklarında, iyon çeşitliliği, ortamın iyonik gücü, sıcaklık ve pH değerleri göz önüne alınarak optik sensör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.nt.ntnu.no/users/floban/KJ%20%203056/KJ%203056.htm>, Ocak 2008.
- [2] ERAR, H., Çevireç (transducer) ve Sensör, Bilim ve Teknik Dergisi, S.100, Nisan 2005.
- [3] PİŞKİN, E., Biyosensörler, Bilim ve Teknik Dergisi, S.47, Ocak 1994.
- [4] ÖZTÜRK, Z. Z., Yeni Bir Bilim Dalı: Koku Ölçümü?, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü E-Bülten, 9, Haziran 2005.
- [5] Asher, S. A., Adventures with Smart Chemical Sensing, S. 145-147.
- [6] KRİEGER I. M., O'NEILL, F. M., J. Am. Chem. Soc. 90, 3114, 1968.
- [7] HİLTNER, P. A., KRİEGER, I. M., J. Phys. Chem. 73, 2386, 1969.
- [8] ASHER, S. A., FLAUGH, P. L., WASHİNGER, G., Spectroscopy 1, 26, 1986.
- [9] ASHER, S. A., SHARMA, A. C., GOPONENKO, A. V., WARD, M. M., Photonic Crystal Aqueous Metal Cation Sensing Materials, Analytical Chemistry., 75, 1676-1683, 2003.
- [10] DOĞAN, M., Kimyada Nanoteknoloji Devri, Kimya Teknolojileri Dergisi, Eylül 2005.
- [11] Biyomalzemeler, Bilim ve Teknik Dergisi Eki, Temmuz 2002.
- [12] HOLTZ, J. H., Development of Responsive Polymerized Crystalline Colloidal Arrays for Sensing Applications, for the Degree of Doctor, University of Pittsburgh, B. S. Rose-Hulman Institute of Technology, 1999, UMI Company, S. 1-2, USA, 1998.
- [13] REESE, C. E., GUERRERO, C. D., WEISSMAN, J. M., LEE, K., ASHER, S. A., Synthesis of Highly Charged, Monodisperse Polystyrene Colloidal Particles for the Fabrication of Photonic Crystals, Journal of Colloid and Interface Science, 232, 76-80, 2000.
- [14] <http://www.pitt.edu/~asher/homepage/colgrp.html>, Ocak 2008.

- [15] PAN, G., Optically Nonlinear Bragg Diffracting Nanosecond Optical Switches, for the Degree of Doctor, University of Pittsburgh, B.S. Rose-Hulman Institute of Technology, 1999, UMI Company, S. 1-2, USA, 1998.
- [16] ASHER, S. A., Adventures with Smart Chemical Sensing, University of Pittsburgh, S.147,164-165, 2004.
- [17] ASHER, S. A., HOLTZ, J., WEISSMAN, J., PAN, G., Mesoscopically Periodic Photonic-Crystal Materials for Linear and Nonlinear Optics and Chemical Sensing, Material Research Soc., 24, 44-50, 1998.
- [18] ASHER, S. A., PAN, G., KESAVAMOORTHY, R., Crystalline Colloidal Array Optical Switches and Limiters, Nonlinear Optics, 21, 343-352, 1999.
- [19] ASHER, S. A., KESAVAMOORTHY, R., JAGANNATHAN, S., Rundquist P., New Nonlinear Bragg Diffraction Devices, Nonlinear Optics III, 1626, 238-242, 1992.
- [20] KAMENJICKI, M., LEDNEV, I. K., ASHER, S. A., Photoresponsive Azobenzene Photonic Crystals, J. Phys. Chem. B, 108, 12637-12639, 2004.
- [21] KAMENJICKI, M., ASHER, S. A., Epoxide Functionalized Polymerized Crystalline Colloidal Arrays, Sensors and Actuators B, 106, 373-377, 2005.
- [22] WALKER, J. P., ASHER, S. A., Acetylcholinesterase-Based Organophosphate Nerve Agent Sensing Photonic Crystal, Anal. Chem., 77, 1596-1600, 2005.
- [23] KAMENJICKI, M., ASHER, S. A., Photochemically Controlled Cross-Linking in Polymerized Crystalline Colloidal Array Photonic Crystals, Macromolecules, 37, 8293-8296, 2004.
- [24] HERMANSON, G. T., Bioconjugate Techniques, Academic Pres, S. 169-181, 1996.
- [25] PÜTÜN, E. A., Kimyasal Bağlanma, T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, 1080 S. 52-53, 1999.
- [26] UYAR, T. (çeviri editörü), Organik Kimya, Güneş Kitabevi Ltd. Şti., S.326-327, Ankara, 2001.
- [27] UYAR, T. (çeviri editörü), Organik Kimya, Palme Yayıncılık, S.250-251, Ankara, 1998.
- [28] UNRUH, G. R, Cumbest J.H., Crown Ethers Enhance Ionic Residue Removal, Research and Development, Eylül, 1994.
- [29] JIN, V. X., Syntheses And Characterization of α - and β -cyclodextrin Rotaxanes with Dinuclear Platinum(II) and Pentacyanoferrate(II) Stoppers, for the Degree of Doctor, Queen's University, Department of Chemistry, S 4-7, National Library of Canada, 2000.

- [30] SEKİ, Y., Ders Notu, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Böl.
- [31] GRAHAM, T., On the Properties of Silicic Acid and Other Analogous Colloidal Substances, Journal of the Chemical Society of London, 17, 318-323, 1864.
- [32] VON WEIMARN, P. P., Der Kolloide Zustand als Allgemeine Eigenschaft der Materie (I-III), Russ. Phys. Chem. Gesellschaft, 1906.
- [33] UYANIK, G., Fizikokimya, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, S. 187-196, Trabzon, 1992.
- [34] GOODWIN, J. W., Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction, John Wiley&Sons, Ltd., S. 63-65, England, Ocak 2004.
- [35] LANDAU, E. W., Entropi İlkesi ve Kuantum Teorisi, Evrensel Kültür Dergisi, 107, Kasım, 2000.
- [36] TARLACI, S. Quantum Field Theory and Consciousness, NeuroQuantology, 3:228, 2005.
- [37] PÜTÜN, E. A., Kimyasal Bağlanma, T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, 1080, S. 52-53, 1999.
- [38] DİKİCİ, M., Katıhal Fiziğine Giriş, O.M.Ü. Yayınları, s.1, 45-46, Samsun, 1993.
- [39] MORTIMER, C. E., Modern Üniversite Kimyası, Çağlayan Kitabevi, S. 296, İstanbul, 1993.
- [40] GEZCİ, S., Katıhal Fiziği, T.C. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, S. 50-51, İstanbul, 1991.
- [41] KONIG, B., Changing the Reactivity of Eneidyne by Metal - Ion Coordination, European Journal of Organic Chemistry, 3, 381 – 385, 2000.
- [42] PRZYBYLSKI, P., SCHROEDER, G., BRZEZINSKI, B., The Schiff Base of Gossypol with 2-(aminomethyl)-18-crown-6 Complexes and H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ Cations Studied by ESI MS, ¹H NMR, FT-IR and PM5 Semiempirical Methods, Journal of Molecular Structure, 699, 65-77, 2004.
- [43] Holtz J.H., Asher S.A., Polymerized Colloidal Crystal Hydrogel Films as Intelligent Chemical Sensing Materials, 389/23, 829-832, 1997.
- [44] Holtz, J. H., Holtz J. S. W., Munro C. H., Asher Sa. A., Intelligent Polymerized Crystalline Colloidal Arrays: Novel Chemical Sensor Materials, 70, 780 791, 1998.
- [45] USB 2000 Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual.

EKLER

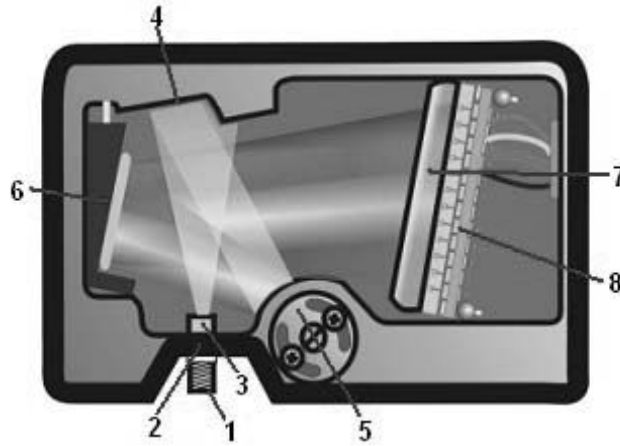
Ek A. USB 2000 Fiber Optik Spektrometresi

USB 2000 fiber optik spektrometresi dört ana bileşenden oluşmaktadır:

- USB 2000 spektrometresi
- OOIBASE32 yazılımı
- Işık kaynağı
- Optik örnekler

Çalışma prensibi aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Doğru ölçümler alabilmek için karanlık ve referans ölçümleri alınır
- Işık kaynağından çıkan ışık, optik fiberden geçerek örneğe ulaşır
- Işık örnekle etkileşime girer
- Başka bir optik fiberle sonuçlar alınarak spektrometreye iletilir
- Spektrometre ışığın miktarını ölçerek sayısal dataya dönüştürür
- Spektrometre bilgileri OOIBASE32 programına gönderir
- Program referans ölçüm ile gelen bilgileri karşılaştırarak spektral bilgiyi oluşturur



Şekil Ek A.1. USB 2000 fiber optik spektrometresinin bileşenleri

Tablo Ek A.1’de, Şekil Ek A.1. deki diyagramda belirtilen numaralanmış parçaların işlevleri gösterilmiştir [45].

Tablo Ek A.1. USB 2000 fiber optik spektrometre parçaları

Parça	İsim	Tanım
1	SMA Bağlayıcı	Fiberin bağlandığı yerdir. Işık fiber içinden geçerek bu bağlayıcı sayesinde spektrometre içindeki optik alana gelir.
2	Slit	SMA bağlayıcının hemen arkasında bulunan, dikdörtgen şeklinde deliği olan karanlık parçadır. Dikdörtgen deliğin büyüklüğü, optik alana gelen ışığın miktarını ayarlayarak spektral çözünürlüğü kontrol eder.
3	Filtre	Dalga boyu bölgesini önceden belirleyebilmek için optik ışımayı sınırlandıran parçadır. Işık filtreden geçerek optik alana ulaşır.
4	Ayarlayıcı Ayna	Optik alana gelen ışığı ızgaraya doğru yönlendirir.
5	Izgara	Ayarlayıcı aynadan gelen ışığı kırarak direkt olarak odaklama aynasına gönderir. Çeşitli oluk yoğunluğunda ızgaralar mevcut olup dalga boyu kapsamını ve çözünürlüğünü ayarlamayı sağlar.
6	Odaklama Aynası	Izgaradan gelen ışığı CCD dedektöre veya L2 dedektör merceğine (dedektör içeriğine göre) odaklar.

Tablo Ek A.1. (Devam) USB 2000 fiber optik spektrometre parçaları

7	L2 Dedektör Merceği	CCD dedektörüne bağlanır. Gelen ışığı uzun slit ile kısa CCD dedektör öğesinin üstüne odaklar. Bu parça geniş çaptaki slitlerle veya düşük ışık düzey uygulamalarında kullanılmalıdır. Ayrıca saçılan ışığı azaltarak ışık verimini artırır.
8	CCD Dedektör (UV veya VIS)	Odaklama merceğinden veya L2 dedektör merceğinden gelen optik sinyali dijital sinyale dönüştürür.

ÖZGEÇMİŞ

Can Serkan KESKİN, 1982 de Adapazarı'nda doğdu. Lise eğitimini Adapazarı Ali Dilmen Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı bölümde tamamladı. 2001 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak 2005 yılında mezun oldu. Aynı sene Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa kabul edildi. 2006 yılında aynı yerde araştırma görevlisi olarak alındı ve görevini halen devam ettirmektedir.