
KİMYADA İLERİ ARAŞTIRMALAR

Editör: Dr.Öğr.Üyesi Serkan GÜNEY

Kimyada İleri Araştırmalar

Editör

Dr. Öğr. Üyesi Serkan GÜNEY

yaz
yayınları

2024

Kimyada İleri Araştırmalar

Editör: Dr. Öğr. Üyesi Serkan GÜNEY

© YAZ Yayınları

Bu kitabın her türlü yayın hakkı Yaz Yayınları'na aittir, tüm hakları saklıdır. Kitabın tamamı ya da bir kısmı 5846 sayılı Kanun'un hükümlerine göre, kitabı yayınlayan firmanın önceden izni alınmaksızın elektronik, mekanik, fotokopi ya da herhangi bir kayıt sistemiyle çoğaltılamaz, yayınlanamaz, depolanamaz.

E_ISBN 978-625-6171-37-4

Aralık 2024 – Afyonkarahisar

Dizgi/Mizanpaj: YAZ Yayınları

Kapak Tasarım: YAZ Yayınları

YAZ Yayınları. Yayıncı Sertifika No: 73086

M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar/AFYONKARAHİSAR

www.yazyayinlari.com

yazyayinlari@gmail.com

info@yazyayinlari.com

İÇİNDEKİLER

Geçiş Metali Katalizörlerinin Biyomimetrik Sentezi ve Biyomedikal Uygulamaları	1
---	----------

Serkan GÜNEY

Solid-State Emissive Bodipy Dyes: Recent Advances And Applications	17
---	-----------

Seda ÇETİNDERE, Musa ERDOĞAN

Vital Carotenoid "Lycopene"	41
--	-----------

Ebru COTELİ

Yüzme Havuzlarında Kullanılan Havuz Kimyasalları	51
---	-----------

Ayşegül TÜRK BAYDIR

Yağların Oksidasyon Mekanizması	61
--	-----------

Ayşegül TÜRK BAYDIR

Tıbbi Araştırmalar ve İlaç Geliştirme Süreçlerinde Biyokimyanın Anahtar Rolü	71
---	-----------

Hatice AKKAYA

Plazma Proteinlerinin Görevleri, Serumda Artması Ya Da Azalması Durumları ve Hastalıklarla İlişkisi.....	83
---	-----------

Burhan BUDAK, Pınar BOZBEYOĞLU

Derin Ötektik Çözücüler: Fizikokimyasal Özellikleri, Sınıflandırma ve Hazırlama Yöntemleri.....	95
--	-----------

Yasin YAKAR

Pikolinik Asitin Özellikleri ve Metal Kompleksleri	107
---	------------

Zeynep ALKAN ALKAYA

Usage Of Nanoparticles In Electrochemical Sensing Platforms.....	117
---	------------

Özgenur Büşra EKİZ, Derya KOYUNCU ZEYBEK

İyon Baskılanmış Polimerler ve Uygulamaları	133
--	------------

Zuhal YOLCU

Korozyon İnhibitörü Olarak Triazin Türevlerinin Teorik Hesaplamaları Part 1: Gaz ve Çözücü Fazında Protonlaşmış İnhibitörler İçin.....	153
---	------------

Zeynep Şilan TURHAN, Erhan ÖZTÜRK

Korozyon İnhibitörü Olarak Triazin Türevlerinin Teorik Hesaplamaları 2: Gaz Fazında Protonlaşmış İnhibitörler İçin.....	175
--	------------

Zeynep Şilan TURHAN, Yasemin KEŞKEK KARABULUT

Karbon Nanotüp-Polimer Nanokompozitler ve Sensör Uygulamaları.....	183
---	------------

Başak TUNA

"Bu kitapta yer alan bölümlerde kullanılan kaynakların, görüşlerin, bulguların, sonuçların, tablo, şekil, resim ve her türlü içeriğin sorumluluğu yazar veya yazarlarına ait olup ulusal ve uluslararası telif haklarına konu olabilecek mali ve hukuki sorumluluk da yazarlara aittir."

GEÇİŞ METALİ KATALİZÖRLERİNİN BİYOMİMETİK SENTEZİ VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI

Serkan GÜNEY¹

1. GİRİŞ

Geçiş metali katalizörleri, kimyasal reaksiyonları hızlandıran, genellikle düşük sıcaklıklarda çalışan ve tekrar tekrar kullanılabilen bileşiklerdir. Bu katalizörlerin biyomimetik sentezleri, doğada bulunan enzimlerin etkili katalitik özelliklerini taklit etmek amacıyla geliştirilmiştir. Özellikle geçiş metallerinin oksidasyon ve indirgenme özellikleri, biyomimetik katalizörlerin etkinliğini artıran unsurlardır (Wilson ve Lippard, 2013). Geçiş metallerinin biyomimetik kataliz sistemlerinde kullanımı, doğada bulunan enzimlere benzer yapıları ve işlevsellikleriyle, daha düşük maliyetli ve çevre dostu alternatiflerin geliştirilmesini sağlamaktadır. Doğadaki enzimlerin aksine, biyomimetik katalizörler, belirli kimyasal reaksiyonları hızlandırarak terapötik hedeflere yönelik daha hızlı ve verimli çözümler sunabilirler. Özellikle kanser tedavisi, oksidatif stresin tedavisi ve antibiyotik direncinin azaltılması gibi konularda biyomimetik katalizörlerin kullanımı umut verici sonuçlar doğurmuştur (Hoffmann, Martin, Choi ve Bahnemann, 1995; Lubitz, Ogata, Rüdiger, ve Reijerse, 2014).

2. BİYOMİMETİK KATALİZ KAVRAMI VE GEÇİŞ METALLERİ

2.1. Biyomimetik Kataliz Nedir?

Biyomimetik kataliz, doğadaki biyokatalizörlerin (özellikle enzimlerin ve metalloenzimlerin) işlevsel özelliklerini taklit eden sentetik katalizörlerin geliştirilmesi sürecini ifade eder. Bu yöntem, doğada bulunan yüksek seçicilik ve verimlilikle çalışan enzimlerin yapısal ve işlevsel özelliklerini laboratuvar ortamında model alır. Biyomimetik

¹ Dr.Öğr.Üyesi, Ordu Üniversitesi, Ulubey Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, serkanguney@odu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-6270-5458.

kataliz sayesinde, endüstriyel ve çevresel süreçlerde daha sürdürülebilir kimyasal tepkimeler gerçekleştirilebilir. Özellikle ilaç tasarımı, çevre kimyası ve biyomedikal uygulamalarda biyomimetik katalizörlerin kullanımı giderek artmaktadır (Breslow, 1995; Costas, Mehn, Jensen, ve Que, 2004).

Doğadaki biyolojik katalizörlerin mekanizmalarını model alan biyomimetik kataliz, karmaşık biyokimyasal dönüşümlerin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlar. Enzimlere benzer işlev gören biyomimetik katalizörler, yüksek reaksiyon hızları ve seçicilik sunarak, endüstriyel ve çevresel kimyada verimli çözümler sağlar. Örneğin, sitokrom P450 gibi oksidatif enzimleri taklit eden biyomimetik katalizörler, toksik yan ürünlerin oluşumunu en aza indirerek çevre dostu süreçlerin geliştirilmesine katkıda bulunur (Holm, Kennepohl ve Solomon, 1996; Zhang ve Lippard, 2003). Endüstriyel uygulamalarda biyomimetik katalizörlerin önemi her geçen gün artmaktadır. Biyomimetik katalizörler yalnızca sürdürülebilirlik açısından değil, aynı zamanda maliyet etkinlik açısından da büyük bir potansiyel sunmaktadır (Yoon, Ischay ve Du, 2008).

2.2. Geçiş Metallerinin Biyokimyasal İşlevleri ve Biyomimetik Katalizde Rolü

Geçiş metalleri, biyokimyasal süreçlerde kilit rol oynayan elementlerdir. Oksidasyon ve redüksiyon gibi kimyasal reaksiyonlarda değişken oksidasyon durumlarına sahip olabilmeleri, onları biyolojik sistemlerde ideal elektron taşıyıcıları haline getirir (Kaim ve Schwederski, 2013). Metalloenzimlerdeki geçiş metalleri, özellikle elektron transferi ve reaktif oksijen türlerinin yönetiminde önemli işlevler üstlenir. Örneğin; Demir (Fe), hemoglobin gibi proteinlerde oksijen taşıma görevi üstlenirken, sitokromlarda elektron transferi görevini görür; Bakır (Cu), elektron taşıyıcı olarak hücresel solunum sürecinde sitokrom oksidaz enzimi içerisinde yer alır; Nikel (Ni), üreaz gibi enzimlerde bulunur ve azot metabolizmasında gereklidir (Bertini, Gray, Stiefel ve Valentine, 2007). Biyomimetik kataliz alanında, bu metallerin biyolojik işlevlerini taklit eden katalizörler geliştirilmiştir. Demir ve bakır gibi geçiş metallerini içeren biyomimetik katalizörler, oksidasyon, hidrojenasyon gibi reaksiyonları doğadaki gibi katalize ederek, sürdürülebilir kimya alanında çevre dostu süreçlerin oluşturulmasına katkı sağlar (Feringa ve Browne, 2011). Demir içeren biyomimetik katalizörler de doğadaki enzimlerden

ilham alarak azot fiksasyonu gibi önemli biyokimyasal süreçleri taklit eder. Azotaz enziminin yapısında bulunan demir-molibden kofaktörü, atmosferdeki inert azot gazını reaktif amonyağa dönüştürme kapasitesine sahiptir. Bu biyomimetik katalizörler, tarım ve kimya endüstrilerinde nitrojen dönüşüm süreçlerinde önemli bir uygulama alanı bulur. Demir merkezli biyomimetik katalizörlerin azot fiksasyonundaki bu etkisi, daha düşük enerji gereksinimiyle çevre dostu bir tarımsal uygulama sağlamada umut vadeder (Rees ve Howard, 2000; Burgess ve Lowe, 1996).

3. BİYOMİMETİK SENTEZ YÖNTEMLERİ

3.1. Enzimatik Biyomimetik Kataliz

Enzimatik biyomimetik kataliz, doğada bulunan enzimlerin yapı ve işlevlerinin kimyasal sentezle taklit edilmesidir. Bu yaklaşım, doğadaki biyokimyasal süreçlerin daha verimli bir şekilde laboratuvar ortamında gerçekleştirilmesine olanak sağlar. Enzimlerin aktif bölgelerinde bulunan geçiş metallerinin katalitik özelliklerini taklit ederek, biyomimetik katalizörler geliştirilmiştir. Özellikle organik sentezler ve kanser tedavisinde enzimatik biyomimetik katalizörler önemli bir yer tutmaktadır (Wilson ve Lippard, 2013).

3.2. Kimyasal Sentez Yöntemleri

Biyomimetik katalizörlerin kimyasal sentezinde, geçiş metallerinin organik bağlar ile etkileşimi kullanılır. Bu sentezler, biyolojik süreçlerin taklit edilmesiyle elde edilen katalizörlerin etkinliğini artırır. Titanyum ve altın gibi metallerin biyomimetik katalizör olarak kullanımı, bu katalizörlerin yüksek verimlilikle çalışmasını sağlar (Hoffmann vd., 1995).

3.3. Nanoteknoloji ve Biyomimetik Tasarım

Nanoteknoloji, biyomimetik katalizörlerin etkinliğini artırmada önemli bir rol oynamaktadır. Nanomalzeme kullanımı, biyomimetik katalizörlerin yüzey alanını artırarak daha fazla etkileşim alanı sağlar. Nanoteknolojinin biyomimetik katalizör tasarımıındaki uygulamaları, özellikle kanser tedavisi ve ilaç taşıma sistemlerinde büyük bir potansiyel taşımaktadır (Lubitz vd., 2014).

4. GEÇİŞ METALİ KATALİZÖRLERİ VE ENZİM BENZERİ YAPILAR

Metalloenzimler, biyokimyasal reaksiyonları hızlandıran ve aktif bölgelerinde demir, bakır, çinko gibi geçiş metalleri içeren yapılardır. Bu metaller, enzimlerin oksidasyon, redüksiyon gibi kimyasal süreçleri katalize etmesine olanak tanır. Bu tür enzimlere bazı örnekler:

Sitokrom P450: Demir iyonları içeren bu enzimler, oksijen moleküllerini aktive ederek detoksifikasyon ve ilaç metabolizmasında rol alır. Demir merkezi, oksijenin etkin aktivasyonunu sağlar ve bu da toksinlerin daha az zararlı bileşiklere ayrıştırılmasını kolaylaştırır (Sono vd., 1996; Meunier, Visser ve Shaik, 2004).

Süperoksit Dismutaz (SOD): Bakır ve çinko içeren SOD, serbest radikalleri nötralize ederek hücreleri oksidatif hasardan korur. Bu özelliğiyle oksidatif stresin önlenmesi ve inflamatuvar hastalıklara karşı koruma sağlama gibi birçok biyomedikal uygulamada değerlidir (Fridovich, 1995; Miller, 2008).

Bu enzimlerin işlevlerini taklit eden biyomimetik geçiş metali kompleksleri, kontrollü biyokimyasal reaksiyonlar için laboratuvar ortamında geliştirilmiştir. Bu tür biyomimetik yapılar, enzimlerin doğal seçiciliğini taklit ederek biyomedikal ve çevresel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Que ve Tolman, 2008). Aşağıda enzim benzeri yapılar üzerine örnek çalışmalar yer almaktadır.

Hem Taklitleri: Demir porfirin kompleksleri, oksijen taşıma mekanizmasını taklit etmek amacıyla hemoglobin ve miyogloblin benzeri yapılar geliştirilmiştir. Bu biyomimetik kompleksler, kontrollü oksijen taşıyıcı olarak biyomedikal uygulamalarda (örneğin, oksijen terapisi veya sentetik kan ürünleri geliştirme) önemli bir rol oynamaktadır (Collman, Gagne ve Reed, 1975).

Süperoksit Dismutaz Taklitleri: Bakır ve çinko bazlı biyomimetik kompleksler, serbest radikallerin nötralize edilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Bu biyomimetik yapılar, hücresel hasarın önlenmesi ve oksidatif stresin azaltılması için antioksidan özellikleri nedeniyle değerlidir. Oksidatif hasarı azaltmaya yönelik bu kompleksler, özellikle yaşlanma karşıtı tedaviler ve hücresel koruma gerektiren çeşitli biyomedikal uygulamalarda potansiyel taşıyan bir araştırma alanıdır (Fridovich, 1995).

Sitokrom P450 Taklitleri: Demir bazlı biyomimetik kompleksler, P450 enzimlerini taklit ederek oksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonlarını katalize eder. Bu biyomimetik yapılar, ilaç metabolizması ve toksinlerin ayrıştırılması gibi alanlarda önem taşır ve özellikle ilaç tasarımında potansiyel hedef enzimler olarak değerlendirilmektedir (Sono vd., 1996; Shaik, Cohen, Wang, Chen ve Kumar 2010).

5. HİDROJENASYON, OKSİDASYON VE REDÜKSİYON REAKSİYONLARINDA BİYOMİMETİK KATALİZÖRLER

5.1. Hidrojenasyon Reaksiyonları

Hidrojenasyon reaksiyonları, biyomimetik katalizörlerin önemli bir uygulama alanıdır. Biyolojik sistemlerde, hidrojenasyon reaksiyonları yağ asitlerinin sentezinde, biyoyakıt üretiminde, yağların doymun hale getirilmesi ve organik bileşiklerin hidrojene edilmesi için gereklidir. Rutenyum, paladyum ve nikel bazlı biyomimetik katalizörler, doğadaki enzimatik hidrojenasyon süreçlerine benzer reaksiyonlar gerçekleştirebilir. Örneğin, rutenyum bazlı katalizörler, biyoyakıtların hidrojenasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve yüksek aktivite ve kararlılık sunar. Rutenyum katalizörlerinin, biyomimetik sistemlerdeki kullanımı, hidrojenasyon reaksiyonlarını verimli hale getirirken çevre dostu enerji üretimine katkıda bulunur (Chirik ve Morris, 2015). Aynı şekilde Paladyum ve Nikel katalizörleri de hidrojenasyon reaksiyonları için yaygın olarak kullanılır ve biyomimetik katalizör olarak potansiyel taşır (Cornils ve Herrmann, 2002).

5.2. Oksidasyon Reaksiyonları

Oksidasyon reaksiyonları, biyolojik sistemlerde önemli bir yer tutar ve biyomimetik katalizörler, bu reaksiyonları doğal enzimlere benzer şekilde katalize edebilir. Özellikle, sitokrom P450 ve diğer oksidatif enzimler, biyomimetik katalizörler için model teşkil eder. Demir ve bakır bazlı biyomimetik katalizörler, oksidasyon reaksiyonlarını katalize etmek için yaygın olarak kullanılır. Bu metallerin biyolojik işlevlerini taklit eden biyomimetik katalizörler, özellikle kanser tedavisi ve antioksidan etkiler gibi biyomedikal uygulamalarda önemli bir potansiyele sahiptir. Örneğin, sitokrom P450 taklitleri demir bazlı biyomimetik kompleksler kullanılarak oluşturulmuş ve ilaç metabolizması ile toksinlerin ayrıştırılmasında büyük

öneme sahiptir (Sono vd., 1996). Bakır komplekslerinin enzimatik aktiviteyi taklit edebileceğini ve oksijenin aktivasyonu ile hücresele düzeyde biyolojik reaksiyonları tetikleyebileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur (Que ve Tolman, 2008).

5.3. Redüksiyon Reaksiyonları

Redüksiyon reaksiyonları hücresele enerji üretimi ve ROS türlerinin nötralize edilmesi için önemlidir. Platin ve demir bazı biyomimetik katalizörler redüksiyon reaksiyonlarında etkili çözümler sunar. Özellikle süperoksit ve hidrojen peroksit gibi ROS türlerinin redüksiyonunda biyomimetik katalizörlerin kullanımı yaygındır.

Platin bazı biyomimetik katalizörler, redüksiyon reaksiyonlarında etkin ve biyomedikal alanda kullanım potansiyeli olan yapılardır. Bu tür katalizörler, hücre içinde oksijen tüketimini kolaylaştırarak ROS türlerini düzenler. Platin(II) ve Platin(IV) komplekslerinin biyoreduktif özellikleri, özellikle kanser hücrelerinde mitokondriye yönelik spesifik hedefleme ile tümör hücrelerinde oksidatif stresi artırmadan apoptozun indüklenmesini sağlar. Bu özellikler, biyomimetik platin komplekslerinin kanser tedavisinde kullanılma potansiyelini artırmaktadır. Bu bağlamda, monofonksiyonel platin(II) kompleksleri, DNA dışındaki hücresele hedeflere bağlanarak hücre metabolizmasında özgün redüksiyon etkileri gösterebilmektedir. Bu biyomimetik katalizörlerin ROS ile etkileşimi ve biyoreduktif özellikleri, redüksiyon reaksiyonlarının biyomedikal ve farmakolojik uygulamalarında geniş bir kullanım alanı sunar (Santini, Pellei, Gandin, Porchia, Tisato ve Marzano, 2018).

Demir-sülfür kompleksleri de doğal redoks döngülerini taklit ederek biyoyakıt hücrelerinde redoks aktivitelerini yönetme potansiyeline sahiptir (Thoi, Kornienko, Margarit, Yang ve Chang, 2013).

6. BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR: İLAÇ TAŞIMA VE KONTROLLÜ SALIM SİSTEMLERİNDE GEÇİŞ METALİ KATALİZÖRLERİ

Biyomedikal uygulamalarda geçiş metali katalizörlerinin biyomimetik yapıları, ilaç taşıma sistemleri ve kontrollü salım uygulamalarında yenilikçi çözümler sunmaktadır. Özellikle geçiş metalleri içeren biyomimetik katalizörler, hücre içi hedefleme, kontrollü ilaç salınımı ve biyoyumlu taşıyıcı yapılar olarak kullanılmaktadır. Bu

katalizörlerin, hücre spesifik hedefleme ve reaktif oksijen türlerinin üretimi gibi özellikleri, kanser ve dejeneratif hastalıklar gibi birçok alanda etkili olmalarını sağlar.

6.1. İlaç Taşıma ve Kontrollü Salım Sistemleri

Biyomimetik geçiş metali katalizörleri ilaçların hedef hücrelere spesifik olarak yönlendirilmesini ve kontrollü salınımını sağlayarak, tedavi sürecinde önemli avantajları sunar. Geçiş metali komplekslerinin hücre içine girişini ve spesifik hedeflere yönlendirilmesini anlamak, bu sistemlerin etkinliğini daha iyi kavrayabilmek için kritik öneme sahiptir. Örneğin, platinyum bazlı kompleksler (cisplatin gibi) kanser tedavisinde hücre içi hedeflemeyi sağlayarak, kanser hücrelerinin DNA'sına bağlanır ve çoğalmalarını engeller. Platinyum komplekslerinin hücre içi hedefleme yeteneği, ilaçların doğrudan kanserli hücrelere ulaşmasını sağlar ve sağlıklı hücrelere zarar verme riskini azaltır ve böylece kontrollü salım ve hücresel hassasiyet artırılabilir (Johnstone, Suntharalingam ve Lippard, 2016).

Biyomimetik katalizörlerin ilaç taşıma sistemlerindeki başlıca avantajları şunlardır:

Hedeflenmiş Taşıma: Geçiş metali kompleksleri, spesifik hücresel hedeflere ulaşabilir. Örneğin, kanser hücrelerinde yüksek asidik ortamı algılayarak aktive olabilen platinyum bazlı kompleksler, kanser hücrelerine özgü hedefleme sunar (Wilson ve Lippard, 2013).

Kontrollü Salım: Geçiş metalleri ile biyomimetik yapılar, biyolojik çevreye göre aktive olan yapılar sunar. Özellikle redoks duyarlı geçiş metali katalizörleri, biyolojik sistemlerde seçici olarak kontrol edilebilir.

Toksosite Kontrolü: Geçiş metali kompleksleri, biyomimetik yapıları sayesinde toksisiteyi minimize eder. Özellikle paladyum (Pd) ve altın (Au) nanoparçacıkları, biyomedikal uygulamalarda hücre içi toksisitenin azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Bu nanoparçacıklar, hedefe yönelik tedavi stratejileri sunarak, ilaç taşıma sistemlerinin etkinliğini artırmakla birlikte toksik etkileri minimize edebilmektedir (Georgeous, AlSawaftah, Abuwatfa ve Hussein, 2024; Prabhu ve Poulose, 2012).

6.2. Anti-Kanser Uygulamaları

Kanser tedavisinde geçiş metali komplekslerinin biyomimetik yapıları, oksidatif stres oluşturma ve DNA ile etkileşime girme gibi özellikleri sayesinde etkili antikanser ajanlar olarak kullanılır. Platinyum kompleksleri (örneğin cisplatin), kanser hücrelerinin DNA'sına bağlanarak onların çoğalmasını engeller. Ayrıca, geçiş metallerine dayalı biyomimetik yapılar, yüksek oksijen stresi oluşturarak kanser hücrelerini yok etme potansiyeli gösterir (Wheate, Walker, Craig ve Oun, 2010). Bazı geçiş metali bazlı biyomimetik katalizörlerin kanser tedavisindeki uygulamalarına şu örnekler verilebilir:

Altın Nanoparçacıkları: Fototermal özellikleri ile kanser hücrelerinde kontrollü ısı artışına neden olabilir, bu da hücre ölümüne yol açabilir (Huang, Jain, El-Sayed ve El-Sayed, 2008).

Paladyum ve Platin Kompleksleri: Kanser hücrelerinde kontrollü redoks reaksiyonları oluşturarak hücre ölümünü teşvik eder (Wheate vd., 2010).

Demir Oksit Nanoparçacıkları: Manyetik özellikleri sayesinde, kontrollü ısınma ve ilaç salınımı için kullanılmaktadır. Manyetik alan altında aktive olan demir oksit nanoparçacıkları, hedefleme ve salım sistemlerinde etkilidir (Shubhra, 2021).

6.3. Antioksidan ve Anti-enflamatuar Uygulamalar

Geçiş metali bazlı biyomimetik katalizörler, antioksidan özellikleri sayesinde, oksidatif stresin zararlı etkilerine karşı koruma sağlar. Süperoksit dismutaz (SOD) ve antioksidan özelliklere sahip biyomimetik katalizörler, serbest radikalleri nötralize ederek hücreleri oksidatif hasardan korur. Bu katalizörlerin özellikle mangan ve bakır bazlı kompleksler formunda kullanımı, biyomedikal alanda geniş bir uygulama yelpazesi sunar. Bu kompleksler, serbest radikallerin nötralize edilmesinde etkili olarak hücresel düzeydeki oksidatif hasarın önüne geçer, bu da enflamatuar hastalıkların tedavisinde büyük bir avantaj sağlar.

Ayrıca, metal-kurkumin kompleksleri, kurkuminin biyolojik etkinliğini artırarak anti-enflamatuar özellikler gösterir. Kurkumin, serbest radikal hasarını engelleyerek ve inflamasyon süreçlerini modüle ederek önemli bir terapötik ajan olarak işlev görür. Metal-kurkumin kompleksleri, kurkuminin biyolojik etkinliğini güçlendirir ve inflamasyonu azaltan mekanizmaları artırarak, bu tür komplekslerin tıbbi uygulamalarındaki

potansiyeli daha da arttırır (Prasad, DuBourdieu, Srivastava, Kumar ve Lall, 2021).

7. ÇEVRESEL VE ENERJİ UYGULAMALARI: KİRLİLİK AZALTIMI VE YENİLENEBİLİR ENERJİ ÜRETİMİNDE BİYOMİMETİK KATALİZÖRLER

7.1. Çevresel Kirlilik Azaltımında Geçiş Metali Katalizörleri

Geçiş metali katalizörlerinin çevresel ve enerji alanlarındaki biyomimetik uygulamaları, çevresel kirliliğin azaltılması ve yenilenebilir enerji üretiminin artırılması gibi kritik alanlarda önemli bir rol oynamaktadır. Biyomimetik katalizörler, doğadaki biyolojik enzimlerin yapısal ve işlevsel özelliklerini taklit ederek çevresel problemlerin çözülmesinde ve enerji üretim süreçlerinde devrim yaratmaktadır. Bu bölümde, biyomimetik katalizörlerin çevre ve enerji alanındaki kilit uygulamalarına odaklanacağız.

7.1.1. Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokatalitik reaksiyonlar, ışık enerjisinin kullanıldığı çevre dostu bir temizleme yöntemidir. Geçiş metali oksitleri, özellikle titanyum dioksit (TiO_2), ışık altında fotokatalitik özellik göstererek organik kirleticileri etkili bir şekilde parçalar. Bu tür fotokatalitik malzemeler, su arıtma sistemlerinde, endüstriyel atıklardan kirleticilerin arındırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO_2 , düşük maliyetli ve çevre dostu bir fotokatalizördür, bu nedenle birçok araştırma fotokatalitik oksidasyonun geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlar, zararlı organik bileşenleri oksitleyerek onları daha az toksik ve çevreye zararsız hale getirir (Hoffmann vd., 1995).

7.1.2. Demir Bazlı Katalizörler

Demir, çevresel kirleticilerin temizlenmesinde etkili bir geçiş metali katalizörüdür. Demir oksit bazlı biyomimetik katalizörler, ağır metallerin ve toksik kirleticilerin ayrıştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Demir bazlı katalizörler, özellikle fenol ve pestisitler gibi kirleticilerin oksidatif indirgenmesi işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörler, aynı zamanda ağır metallerin, özellikle cıva ve kurşun gibi zehirli metallerin su ortamından uzaklaştırılmasında etkinlik gösterir. Demir bazlı katalizörlerin düşük maliyetli olması ve

yüksek verimlilik sunması, bu sistemleri çevre dostu teknolojiler arasında önemli bir seçenek haline getirmektedir (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012).

7.2. Yenilenebilir Enerji Üretiminde Biyomimetik Katalizörler

Yenilenebilir enerji üretimi, fosil yakıtlardan bağımsız bir enerji geleceği yaratmak için kritik öneme sahiptir. Geçiş metali katalizörleri, hidrojen üretimi ve karbon dioksit (CO_2) dönüşümü gibi alanlarda biyomimetik çözümler sunmaktadır. Bu katalizörler, doğadaki biyolojik enzimlerin özelliklerini taklit ederek daha verimli ve çevre dostu enerji dönüşüm süreçlerini mümkün kılar. Yenilenebilir enerji sistemlerinin verimliliğini artırarak fosil yakıtların yerine temiz enerji kaynaklarının kullanılmasını teşvik etmektedir.

7.2.1. Hidrojen Üretimi

Hidrojen, temiz enerji üretimi için en umut verici kaynaklardan biridir. Su elektrolizi, hidrojen üretimi için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Biyomimetik katalizörler, bu süreçte yüksek verimlilik sağlayarak hidrojen üretimini hızlandırır. Geçiş metali bazlı biyomimetik katalizörler, enzimatik hidrojenaz yapısını taklit ederek hidrojen üretiminde yüksek verimlilik sunar. Örneğin: Nikel ve kobalt bazlı biyomimetik katalizörler, hidrojenaz enzimlerinin işlevini taklit ederek suyun elektroliziyle hidrojen üretiminde oldukça etkilidir. Nikel ve kobalt bazlı bu katalizörler, düşük maliyetli ve yüksek verimli çözüm sunduğu için hidrojen üretiminde gelecekte önemli bir rol oynayacaktır. Ayrıca, demir-sülfür kümeleri gibi demir bazlı biyomimetik katalizörler de hidrojen üretiminde etkili çözümler sunar. Bu katalizörler, doğada bulunan hidrojenaz enzimlerinin aktivite mekanizmalarını taklit ederek çevre dostu ve ekonomik çözümler sunmaktadır (Lubitz vd., 2014).

7.2.2. Karbon Dioksit (CO_2) Dönüşümü

Karbon dioksit (CO_2) dönüşümü, küresel ısınmayı engellemek ve karbonsuz bir enerji ekonomisine ulaşmak adına kritik bir konudur. Geçiş metali katalizörleri, CO_2 'yi metanol, metan veya diğer organik bileşiklere dönüştürmek için biyomimetik araçlar olarak kullanılmaktadır. Bakır ve çinko bazlı katalizörler, CO_2 'nin metanole veya diğer organik bileşiklere dönüştürülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu dönüşüm, karbon nötr yakıtların üretimini sağlar ve fosil yakıt kullanımının azalmasına yardımcı olur. Kobalt ve manganez katalizörleri ise CO_2 'nin

elektrokimyasal redüksiyonunu sağlayarak çevre dostu bir karbon yönetimi sunar. Bu tür katalizörler, aynı zamanda enerji maliyetlerini de düşürme potansiyeline sahiptir, çünkü düşük enerji tüketimi ile verimli bir CO₂ dönüşümü sağlarlar (Appel, Bercaw, Bocarsly, Dobbek, DuBois ve Dupuis, 2013).

7.3. Uygulama Alanları ve Çevreye Katkıları

Biyomimetik katalizörlerin çevresel ve enerji uygulamaları, sürdürülebilir gelişmeyi destekleyen önemli araçlar olarak öne çıkmaktadır. Bu katalizörler, fosil yakıt kullanımını azaltmak, CO₂ emisyonlarını düşürmek ve çevresel zararlı bileşenlerin daha hızlı bertaraf edilmesini sağlamak için büyük bir potansiyele sahiptir. Çevresel kirliliğin azaltılması ve enerji üretimindeki rolleri sayesinde biyomimetik katalizörler, çevre dostu teknolojiler olarak daha geniş alanlarda kullanılabilir.

Kirlilik Azaltımı: Fotokatalitik oksidasyon ve elektrokimyasal dönüşüm süreçleri, çevresel kirliliği kontrol altına almak için biyomimetik katalizörlerin sunduğu yenilikçi yaklaşımlardan biridir. Bu katalizörler, organik kirleticileri daha az toksik bileşiklere dönüştürmekte etkili olup, su ve hava arıtımı gibi alanlarda kullanımı yaygındır. Fotokatalizörler, endüstriyel atıklardan organik kirleticileri oksitleyerek zararsız hale getirirken, aynı zamanda zararlı partikülleri su ve hava ortamlarından uzaklaştırmaktadır (Hoffmann vd., 1995). Ayrıca, su arıtma süreçlerinde ağır metallerin ayrıştırılması için demir bazlı biyomimetik katalizörlerin kullanımı, çevre kirliliğinin azaltılmasında önemli bir katkı sağlamaktadır (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012).

Karbon Ayak İzi ve Enerji Verimliliği: Geçiş metali katalizörlerinin CO₂ dönüşümü üzerindeki katkıları, karbon nötr enerji kaynaklarının üretimi açısından büyük önem taşımaktadır. Karbon dioksitin metanole veya diğer yakıtlara dönüştürülmesi, fosil yakıtların yerine kullanılabilecek çevre dostu yakıtların üretimini mümkün kılmaktadır. Bu süreç, aynı zamanda enerji verimliliğini artırır ve sera gazı emisyonlarını önemli ölçüde azaltabilir. Bakır ve çinko bazlı biyomimetik katalizörler, CO₂'yi metanol gibi organik bileşiklere dönüştürerek enerji üretiminde daha sürdürülebilir bir yol sunar (Appel vd., 2013).

Biyomimetik katalizörlerin uygulama alanları, sadece çevre kirliliğinin azaltılmasında değil, aynı zamanda yenilenebilir enerji üretiminde de devrim yaratmaktadır. Bu katalizörler, sürdürülebilir bir

enerji altyapısının oluşturulmasında ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Çevre dostu uygulamalar, fosil yakıtlara dayalı enerji sistemlerinin yerine yenilenebilir enerji sistemlerinin benimsenmesini teşvik ederek küresel ısınma ve çevresel kirlenme ile mücadelede katkı sağlamaktadır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Geçiş metali katalizörlerinin biyomimetik sentezleri ve biyomedikal, çevresel ve enerji uygulamalarındaki kullanımları, günümüzün teknoloji odaklı ve sürdürülebilir çözümlerine önemli katkılar sağlamaktadır. Bu katalizörler, doğadaki enzimlerin etkinlik mekanizmalarını taklit ederek daha verimli, çevre dostu ve biyolojik uyumlu çözümler geliştirilmesini mümkün kılmaktadır. Özellikle biyomimetik geçiş metali katalizörleri, enerji üretimi, kirlilik azaltımı ve biyomedikal tedavi alanlarında devrim niteliğinde yenilikler sunmaktadır (Wilson ve Lippard, 2013; Hoffmann vd., 1995).

Biyomedikal alanda, biyomimetik geçiş metali katalizörleri, kanser tedavisinde önemli bir yer tutmaktadır. Platinyum, altın ve demir bazlı biyomimetik katalizörler, kanser tedavisinde ilaç taşıma sistemlerinde, kontrollü salım ve hücre içi hedefleme gibi özellikleri ile tedavi süreçlerini daha etkin ve güvenli hale getirmektedir. Bu katalizörler, kanser hücrelerine spesifik olarak yönlendirilerek sağlıklı hücrelere zarar vermeden tedavi etkinliğini artırmakta ve toksisiteyi en aza indirmektedir (Wilson ve Lippard, 2013). Ayrıca, biyomimetik katalizörlerin antioksidan özellikleri, oksidatif stresin yol açtığı enflamatuar hastalıkların tedavisinde umut verici sonuçlar ortaya koymaktadır. Mangan ve bakır bazlı katalizörler, serbest radikalleri nötralize ederek hücreleri oksidatif hasardan korur ve inflamasyonun önlenmesinde etkin rol oynar (Lubitz vd., 2014).

Çevresel kirliliğin azaltılması ve yenilenebilir enerji üretiminde biyomimetik geçiş metali katalizörleri, etkili ve sürdürülebilir çözümler sunmaktadır. Fotokatalitik oksidasyon ve ağır metal ayrıştırma gibi çevre dostu süreçlerde kullanılan biyomimetik katalizörler, organik kirlleticileri zararsız bileşiklere dönüştürerek çevreye zarar veren atıkların bertaraf edilmesine yardımcı olmaktadır (Hoffmann vd., 1995). Ayrıca, biyomimetik katalizörler suyun elektrolizi yoluyla hidrojen üretimi gibi yenilenebilir enerji uygulamalarında da önemli bir rol oynamaktadır. Nikel

ve kobalt bazlı katalizörler, suyun elektroliziyle hidrojen üretiminde verimliliği artırırken, çevre dostu bir enerji kaynağının elde edilmesini sağlar (Lubitz vd., 2014). Ayrıca, karbon dioksit (CO_2) dönüşümü, biyomimetik katalizörlerin bir diğer önemli uygulama alanıdır. Bakır ve çinko bazlı katalizörler, CO_2 'yi metanol gibi yararlı bileşiklere dönüştürerek karbon nötr yakıt üretiminin önünü açmaktadır (Appel vd., 2013). Bu uygulamalar, karbon ayak izinin azaltılması ve sürdürülebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır.

Biyomimetik geçiş metali katalizörlerinin potansiyeli, önümüzdeki yıllarda biyomedikal, çevresel ve enerji sektörlerinde daha da büyük bir etki yaratma potansiyeline sahiptir. Gelişmiş biyomimetik tasarım teknikleri ve nanoteknoloji ile birleşen bu katalizörler, daha verimli, ekonomik ve çevre dostu çözümler sunarak sektörlerde devrim yaratabilir. Özellikle biyoyumlu, düşük toksisiteye sahip ve çevre dostu biyomimetik katalizörlerin geliştirilmesi, bu alanların sürdürülebilir bir şekilde büyümesine önemli katkı sağlayacaktır (Wilson ve Lippard, 2013). Bu yenilikler, biyomimetik katalizörlerin uygulama alanlarının genişlemesine ve bu katalizörlerin sağlık, enerji ve çevre gibi kritik alanlarda daha geniş bir etki alanına sahip olmasına olanak tanıyacaktır.

KAYNAKÇA

- Appel, A.M., Bercaw, J.E., Bocarsly, A.B., Dobbek, H., DuBois, D.L., Dupuis, M., Ferry, J.G., Fujita, E., Hille, R., Kenis, P.J.A., Kerfeld, C.A., Morris, R.H., Peden, C.H.F., Portis, A.R., Ragsdale, S.W., Rauchfuss, T.B., Reek, J.N.F., Seefeldt, L.C., Thauer, R.K. ve Waldrop, G.L. (2013). Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO₂ fixation. *Chemical Reviews*, 113(8), 6621-6658.
- Bertini, I., Gray, H.B., Stiefel, E.I. ve Valentine, J.S. (2007). *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*. University Science Books.
- Breslow, R. (1995). Biomimetic chemistry and artificial enzymes: Catalysis by design. *Accounts of Chemical Research*, 28(3), 146-153.
- Burgess, B.K. ve Lowe, D.J. (1996). Mechanism of molybdenum nitrogenase. *Chemical Reviews*, 96(7), 2983-3011.
- Chirik, P.J. ve Morris, R.H. (2015). Getting down to earth: The renaissance of catalysis with abundant metals. *Accounts of Chemical Research*, 48(9), 2495-2495.
- Collman, J.P., Gagne, R.R. ve Reed, C.A. (1975). Synthetic Models for the Oxygen-Binding Hemoproteins. *Organotransition-Metal Chemistry*. Springer, Boston, MA., 329-344.
- Cornils, B. ve Herrmann, W.A. (2002). Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: *A Comprehensive Handbook in Two Volumes*. Wiley-VCH.
- Costas, M., Mehn, M.P., Jensen, M.P. ve Que, L. (2004). Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: Enzymes, models, and intermediates. *Chemical Reviews*, 104(2), 939-986.
- Feringa, B.L. ve Browne, W.R. (2011). *Molecular Switches*. Wiley-VCH Verlag.
- Fridovich, I. (1995). Superoxide radical and superoxide dismutases. *Annual Review of Biochemistry*, 64, 97-112.
- Georgous, J., AlSawaftah, N., Abuwatfa, W.H. ve Husseini, G.A. (2024). Review of gold nanoparticles: Synthesis, properties, cellular

- uptake, targeting, and applications in drug delivery and therapy. *Pharmaceutics*, 16(10), 1332.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemann, D.W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96.
- Holm, R.H., Kennepohl, P. ve Solomon, E.I. (1996). Structural and functional aspects of metal sites in biology. *Chemical Reviews*, 96(7), 2239-2314.
- Huang, X., Jain, P.K., El-Sayed, I.H. ve El-Sayed, M.A. (2008). Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers Med Sci.*, 23(3), 217-228.
- Johnstone, T.C., Suntharalingam, K. ve Lippard, S.J. (2016). The next generation of platinum drugs: Targeted platinum-based antitumor agents. *Chemical Reviews*, 116(5), 3436-3486.
- Kaim, W. ve Schwederski, B. (2013). *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life (2nd ed.)*. John Wiley ve Sons.
- Lubitz, W., Ogata, H., Rüdiger, O. ve Reijerse, E. (2014). Hydrogenases. *Chemical Reviews*, 114(8), 4081-4148.
- Meunier, B., de Visser, S.P. ve Shaik, S. (2004). Mechanism of oxidation reactions catalyzed by cytochrome P450 enzymes. *Chemical Reviews*, 104(9), 3947-3980.
- Nidheesh, P.V. ve Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1-15.
- Prabhu, S. ve Poulose, E.K. (2012). Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *Int Nano Lett* 2, 32.
- Prasad, S., DuBourdieu, D., Srivastava, A., Kumar, P. ve Lall, R. (2021). Metal–Curcumin Complexes in Therapeutics: An Approach to Enhance Pharmacological Effects of Curcumin. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(13), 7094.
- Que, L. ve Tolman, W.B. (2008). Biologically inspired oxidation catalysis. *Nature*, 455, 333-340.

- Rees, D.C. ve Howard, J.B. (2000). Nitrogenase: Standing at the crossroads. *Current Opinion in Chemical Biology*, 4(5), 559-566.
- Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F. ve Marzano, C. (2018). Advances in copper complexes as anticancer agents. *Chemical Reviews*, 118(2), 730-779.
- Shaik, S., Cohen, S., Wang, Y., Chen, H. ve Kumar, D. (2010). P450 enzymes: their structure, reactivity, and selectivity—modeled by QM/MM calculations. *Chemical Reviews*, 110(2), 949-1017.
- Shubhra, Q.T.H. (2021). Iron oxide nanoparticles in magnetic drug targeting and ferroptosis-based cancer therapy. *Med Rev.*, 3(5), 444-447.
- Sono, M., Roach, M.P., Coulter, E.D. ve Dawson, J.H. (1996). Heme-containing oxygenases. *Chemical Reviews*, 96(7), 2841-2888.
- Thoi, V.S., Kornienko, N., Margarit, C.G., Yang, P. ve Chang, C.J. (2013). Visible-light photoredox catalysis: Selective reduction of carbonyl groups with visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 135(40), 14413-14424.
- Wheate, N.J., Walker, S., Craig, G.E. ve Oun, R. (2010). The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials. *Dalton Transactions*, 39(35), 8113-8127.
- Wilson, J.J. ve Lippard, S.J. (2013). Synthetic methods for the preparation of platinum anticancer complexes. *Chemical Reviews*, 114(6), 4470-4495.
- Yoon, T.P., Ischay, M.A. ve Du, J. (2008). Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. *Nature Chemistry*, 1(7), 527-532.
- Zhang, C.X. ve Lippard, S.J. (2003). New metal complexes as potential therapeutics. *Current Opinion in Chemical Biology*, 7(4), 481-489.

SOLID-STATE EMISSIVE BODIPY DYES: RECENT ADVANCES AND APPLICATIONS

Seda CETINDERE¹

Musa ERDOĞAN²

1. INTRODUCTION

In recent years, luminescent organic dyes have become an important category of materials with diverse applications, such as in biomedical imaging (Kobayashi et al., 2010; Lovell et al., 2010), molecular recognition (Aragay et al., 2011), light-harvesting systems (Ajayaghosh et al., 2011), semiconductors (Zheng et al., 2012), and optoelectronic devices (Samuel et al., 2007; Yen et al., 2012). To achieve the desired functional properties, it is essential to modify the optical characteristics of these dyes (Mukherjee and Thilagar, 2017). The fluorescence of organic luminophores depends heavily on their various electronic structures and configurations between the ground (S_0) and excited (S') states. Various methods, such as cis-trans isomerization (Stavrov et al., 2006; Zhu et al., 2013), proton-transfer tautomerism (Fang et al., 2009; Demchenko et al., 2013; Hsieh et al., 2010), ring isomerization (Kim et al., 2012), geometry planarization (Yuan et al., 2013), and twisted intramolecular charge transfer (TICT) (Grabowski et al., 2013), have been used to create multiple energy levels between S_0 and S' , leading to diverse luminescent emissions. However, while these techniques generally work well in solution, they often face challenges in the solid state. In solid-state conditions, the molecules' rigid configurations caused by aggregation hinder the production of multiple emissions, and many organic luminophores suffer from aggregation-caused emission quenching (ACQ) due to extensive π -conjugation (Mei et al., 2015). BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) dyes are extensively researched for their use in biosensing and bioimaging due to their strong luminescent properties in dilute solutions

¹ Dr., Gebze Technical University, Department of Chemistry, Kocaeli, Türkiye
sdemirer@gtu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7599-8491.

² Assoc. Prof. Dr., Kafkas University, Department of Food Engineering, Kars, Türkiye,
musaerdogan0@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6097-2862.

(Lu et al., 2014; Boens et al., 2012; Kowada et al., 2015). Nonetheless, many BODIPY dyes experience ACQ when in the solid state. To overcome this, scientists have developed strategies such as adding bulky groups (Lu et al., 2012), to the classic BODIPY core, creating asymmetrical BODIPY structures (Patalag et al., 2016; Shiu et al., 2016), and incorporating aggregation-induced emission (AIE) properties (Qian et al., 2017; Yoshii et al., 2014; Wang et al., 2015). These modifications promote solid-state emission, enhancing the dyes' versatility. Recent research has found that BODIPYs can form emissive J-aggregates (Wurthner et al., 2001) in the solid state, as opposed to the non-emissive H-aggregates (Kasha et al., 1965). For instance, Johansson et al., first observed emissive J-dimers of BODIPYs in lipid vesicles (Bergström et al., 2002), with later studies by Kim, Chiara, and others showing enhanced emission from J-aggregates (Choi et al., 2014; Kim et al., 2015; Manzano et al., 2016). J-aggregates have the potential for multi-emission at longer wavelengths, as demonstrated by Spies (Spies et al., 2013), Vu (Vu et al., 2013), and Okada (Okada et al., 2016), who observed both green and red emissions from BODIPY monomers and J-dimers in the solid state. However, J-dimer emissions are typically the only ones detected, usually within the visible spectrum. Research on other forms, like trimers or larger J-aggregates in the solid state, is still limited (Tian et al., 2018). Among organic dyes, BODIPYs are particularly versatile (Loudet and Burgess 2007). Initially commercialized for bioimaging and as laser dyes, their utility has expanded across nearly all areas of materials chemistry (Ziessel et al., 2007; Ulrich et al., 2008), including fields like bioimaging (Zhang et al., 2012), fluorescent sensing (Madhu et al., 2013), light-harvesting (Collado et al., 2014), and photocatalysis (Zhang et al., 2013). BODIPYs are known for their sharp emission bands, structural rigidity, high fluorescence quantum yields, narrow emission profiles, and impressive photostability, making them ideal for applications in bioimaging, organic electronics, and light-harvesting systems. However, the common issue of ACQ limits their effectiveness in applications that require robust emissions in solid or aggregated states (Benniston et al., 2009). Recently, modifications to the BODIPY structure have been pursued to enable AIE, where fluorescence is enhanced upon aggregation. This chapter discusses design strategies, underlying mechanisms, and the applications of AIE-active BODIPY derivatives, emphasizing their growing importance in materials science, sensing, and bioimaging. To create BODIPY dyes that emit in both solution and solid states, a common method is to add bulky groups to the

BODIPY core (Hepp et al., 2004). These groups effectively reduce intermolecular interactions but often cause a small Stokes shift, which can lead to self-absorption and emission quenching. Another strategy is AIE, which produces solid-state BODIPYs with high quantum yields. However, AIE-active BODIPYs typically show weak or no emission in solution due to the free rotation of substituent groups (Zhao et al., 2013). Asymmetrizing the BODIPY core is another effective approach; it reduces the similarity between ground and excited state energies, minimizing intermolecular interactions and producing a large Stokes shift with solid-state emission (Cheng et al., 2015). Despite these advances, synthesizing asymmetrized ligand-based BF_2 complexes is still challenging, limiting their practical use. Thus, developing new BF_2 complexes with asymmetry-driven emission remains critical to support biological applications (Wang et al., 2016).

2. SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF SOLID-STATE EMISSIVE BODIPY DERIVATIVES

The synthesis of solid-state emissive BODIPY derivatives requires strategic modifications to the BODIPY core and precise control over the aggregation process. Techniques such as co-crystallization with compatible guest molecules, the incorporation of specific functional groups, and the use of polymer matrices have proven effective for achieving desired solid-state properties. Recently, methods like solvent-assisted crystallization have been introduced, which enables controlled molecular arrangements in the solid state, resulting in enhanced emission properties. Additionally, nanostructuring techniques for creating BODIPY nanoparticles or thin films increase the surface area and modify molecular packing, leading to improved luminescence. Like many fluorophores, BODIPY dyes often suffer from fluorescence quenching in the solid state due to reabsorption and self-quenching. However, the introduction of bulky tert-butyl groups on meso-phenyl positions helps increase molecular spacing in the solid state, resulting in highly luminous powders and films (Ozdemir et al., 2009). Adding large substituents is an effective method to enhance solid-state fluorescence, as it reduces molecular aggregation (Fu et al., 2011; Kubota et al., 2010; Vu et al., 2009; Badre et al., 2006). By incorporating large groups onto the BODIPY core, π - π stacking between chromophores is minimized, which is essential for preventing emission

quenching in solid-state aromatic fluorophores. Tert-butyl groups, especially when attached in a 3,5-di-tert-butylphenyl arrangement, are particularly effective in maintaining separation between π -systems (Davis et al., 2004; Mizukami et al., 2005). Conventional BODIPY synthesis techniques, which involve reactions between aryl aldehydes and pyrroles, have been used to produce compounds with improved solid-state fluorescence. Ozdemir et al., showed that even small structural changes to the BODIPY core (compounds 1 and 2 in Figure 1) can lead to highly emissive compounds in the solid state, enabling the fabrication of fluorescent thin films without the need for polymer matrix additives (Ozdemir et al., 2009).

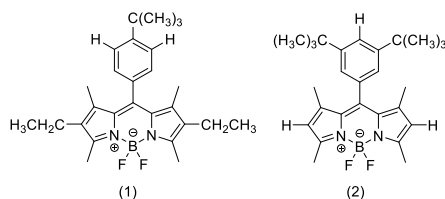


Figure 1. Molecular structures of compounds 1 and 2.

The addition of sterically bulky boryl groups, particularly those with aryl substituents such as Mes (2,4,6-trimethylphenyl) and Tip (2,4,6-triisopropylphenyl), plays a crucial role in enhancing the kinetic stability of BODIPY dyes by effectively preventing intermolecular interactions (Fu et al., 2011). With this approach, triarylborane-based BODIPY dyes (compounds 3 and 4 in Figure 2) were designed and synthesized, featuring one or two [(4-dimesitylboryl)phenyl]ethynyl groups at the 2- and 2,6-positions of the BODIPY core. The photophysical properties of these compounds were assessed in both solution and solid states. The findings show that the bulky boryl groups effectively prevent intermolecular interactions in the solid state, resulting in strong fluorescence in both solution and solid forms. This design approach highlights the significant role of steric bulk in preserving high luminescence efficiency for solid-state applications.

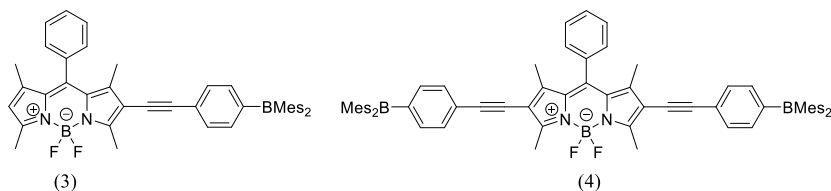


Figure 2. Molecular structures of compounds 3 and 4.

It has been observed that BODIPY derivatives with a single substituent at the 2-position (such as 2-triphenylsilylphenyl-substituted BODIPY) exhibit stronger solid-state emission than those with substituents on both the 2- and 6-positions (Lu et al., 2012). This single-sided substitution enhances solid-state fluorescence efficiency. Ziessel et al., successfully synthesized BODIPY dimers using (trifluoroacetate) (PIFA)/BF₃OEt₂, while Bard's group demonstrated that both dimers and trimers could be prepared via oxidative coupling at the 2/3-position using FeCl₃ as a catalyst (Rihn et al., 2011; Nepomnyashchii et al., 2011). Expanding on this, Gai et al., investigated the effect of triphenylsilylphenyl substituents on the solid-state fluorescence of BODIPY dimers. They synthesized BODIPY dimers with either a phenyl group (compound 5) or a larger triphenylsilylphenyl group (compound 6) (Figure 3). Compared to the monomers, the dimers showed increased molar absorption coefficients, moderate fluorescence quantum yields, and red-shifted emission in the spectrum. Interestingly, the dimers' luminescence yields were sensitive to solvent polarity, showing a marked decrease in more polar solvents like acetonitrile. In the solid state, the triphenylsilylphenyl-substituted BODIPY dimer (compound 6) displayed enhanced emission with a quantum yield of 9.7%, outperforming the phenyl-substituted dimer (compound 5). This improvement is attributed to the bulky triphenylsilylphenyl group, which effectively inhibits aggregation and thus enhances solid-state fluorescence (Gai et al., 2012).

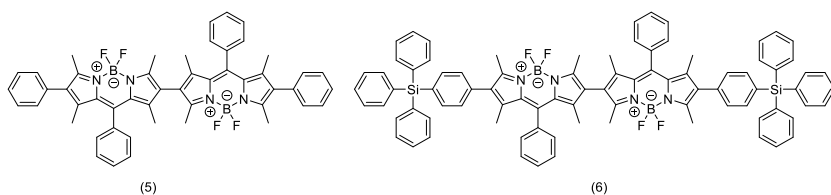


Figure 3. Molecular structures of compounds 5 and 6.

Wang and colleagues introduced BODIPY compounds (7–14) containing benzothiazole–pyrimidine-based bidentate ligands (Figure 4). In their study, these complexes demonstrated unique photophysical properties and a selective fluorogenic response to cysteine. The photophysical characteristics of these compounds were analyzed both in solution and in the solid state. In solution, the compounds exhibited strong fluorescence with high quantum yields, and moderate Stokes shifts. However, in the solid state, these compounds experienced significant

fluorescence quenching, likely due to strong intermolecular interactions, resulting in lower quantum yields between 0.03 and 0.20. This study highlights both the promising fluorescence properties and the challenges of achieving high solid-state quantum yields for these compounds (Wang et al., 2016).

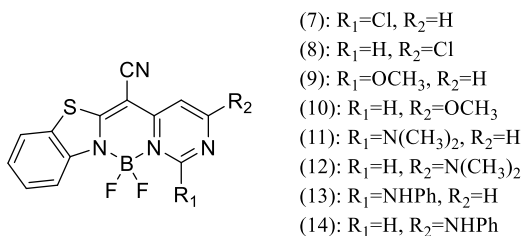


Figure 4. Molecular structures of compounds (7-14).

Telore et al., synthesized meso-substituted BODIPY derivatives based on N-phenylcarbazole (compounds 15 and 16, shown in Figure 5). These BODIPYs exhibited intense and sharp fluorescence emission, with narrow Stokes shifts, high fluorescence quantum yields, and long fluorescence lifetimes. Compounds 15 and 16 demonstrated improved photophysical properties compared to aryl-substituted BODIPYs, attributed to the influence of the bulky N-phenylcarbazole group. The orthogonal geometry of these molecules prevented intramolecular charge transfer, contributing to their stability and efficient fluorescence. Compounds 15 and 16 exhibited fluorescence lifetimes of up to 4.5 ns and 3.02 ns, respectively. Notably, compound 16 displayed strong solid-state fluorescence in the 600–650 nm range, making it a promising candidate for applications requiring robust solid-state emission (Rahul et al., 2016). Wang et al., introduced a solid-state red-emitting dye (17) (Figure 5). Compound 17 displayed strong emission ($\lambda_{\text{em}}=607$ nm) in the solid state, and proved useful for tracking pH changes in live cells. The dye showed efficient fluorescence in both solution and solid states, with an emission peak at 548 nm in solution and 607 nm in the solid state, highlighting its versatility for bioimaging and pH sensing applications (Hu et al., 2012).

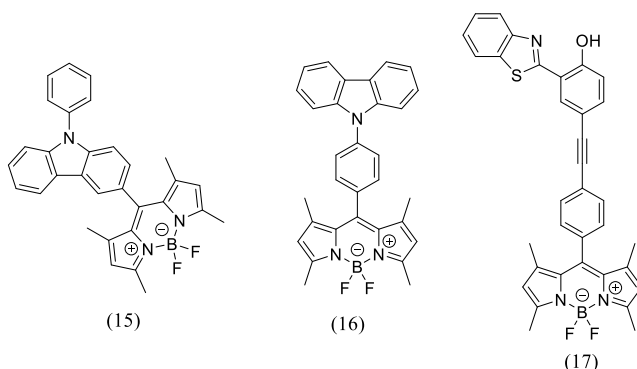


Figure 5. Molecular structures of compounds (15-17).

Tian and co-researchers developed a series of 2-/2,6-aryl-substituted BODIPY dyes (compounds 18–23, depicted in Figure 6) that exhibit multi-fluorescence emissions across the red and near-infrared (NIR) ranges when in aggregated states. The distinct emission properties of these dyes arise from a domino-like energy transfer mechanism associated with aggregation. This mechanism was validated through temperature-dependent fluorescence studies, time-resolved fluorescence measurements, and quantum chemical calculations. These dyes demonstrate exceptional, tunable multi-emission capabilities ranging from green to NIR, offering a substantial advantage over similar compounds for diverse applications (Tian et al., 2018).

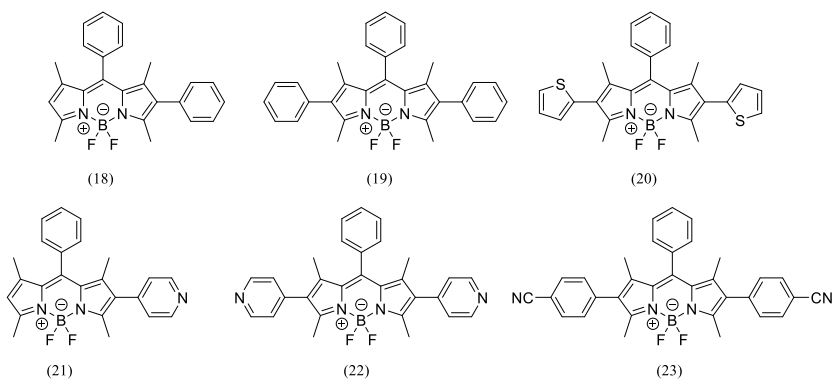


Figure 6. Molecular structures of compounds (18-23).

Hu and colleagues created BODIPY derivatives 24 and 25, integrating donor (D) and acceptor (A) units aimed at displaying dual photoresponses to both solvent polarity and the aggregation of luminogens. These compounds utilize both TICT and AIE processes (Figure 7). The

emission features of these compounds were investigated in various environments, including pure tetrahydrofuran (THF) and a 90% THF/water mixture. The study revealed that these luminogenic molecules exhibit solvatochromism, with their emission spectra tunable from visible to NIR by adjusting the solvent polarity. This behavior is attributed to the involvement of both locally excited (LE) and TICT states. In nonpolar solvents, fluorescence mainly arises from the LE state, while in polar solvents, the emission from the TICT state becomes weaker and red-shifted. Additionally, when poor solvents like water are added, the aggregation of BODIPY molecules is promoted, enhancing their TICT emissions via the AIE process. In solution, the intramolecular rotation associated with the TICT process reduces emission efficiency and causes a red shift in emission color. However, in aggregated states, the restricted intramolecular rotation and less polar local environment boost emission efficiency and cause a blue shift in the emission color, demonstrating the unique benefits of both TICT and AIE mechanisms for tunable fluorescence properties (Hu et al., 2009).

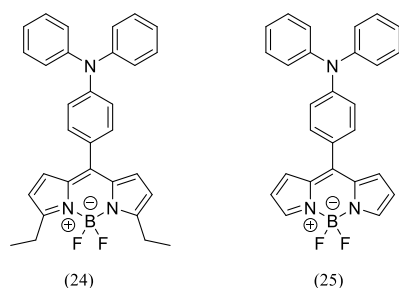


Figure 7. Molecular structures of compounds 24 and 25.

Hu and colleagues reported a series of tetraphenylethene-containing BODIPYs (compounds 26–28, shown in Figure 8) that exhibit emissions spanning from visible to NIR wavelengths, with large Stokes shifts up to 142 nm. These luminogenic molecules were displayed solvatochromism property. In aqueous suspension, the nanoaggregates of 26 showed fluorescence quenching due to aggregate formation, while 27 exhibited fluorescence enhancement, demonstrating a typical AIE phenomenon. The nanoaggregates of 28 exhibited both ACQ-active locally excited (LE) emission and AIE-active TICT emission. These dual emission properties enable 28 to serve as a fluorescent visualizer for intracellular imaging, making these BODIPY derivatives promising candidates for applications in bioimaging and diagnostic tools (Hu et al., 2012).

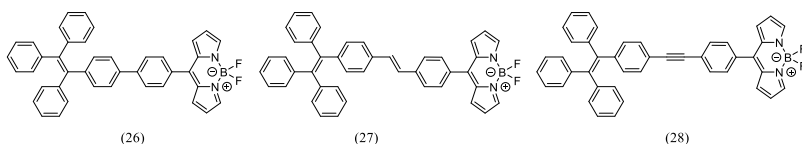


Figure 8. Molecular structures of compounds (26-28).

Baglan et al., synthesized BODIPY derivatives containing tetraphenylethene (TPE) groups at various positions: 8-position (29), 2,6-positions (30), and 2,6,8-positions (31) (Figure 9). These fluorophores exhibited high fluorescence in THF but were weakly fluorescent in a 60% water-THF solution. Notably, compounds 30 and 31 showed a significant increase in fluorescence in solutions with higher water content, which was attributed to the formation of amorphous aggregates linked to dynamic crystallization. In contrast, the fluorescence of compound 29 in THF was quenched as the solvent polarity decreased. The authors highlighted that compounds 30 and 31 are novel long-wavelength aggregation-induced emission enhancement (AIEE) active compounds. These dyes exhibit strong fluorescence in polar and nonpolar solvents, with their emission properties being governed by the transition from their highly soluble states to amorphous aggregate states, making them promising candidates for applications in environments with varying solvation conditions (Baglan et al., 2013).

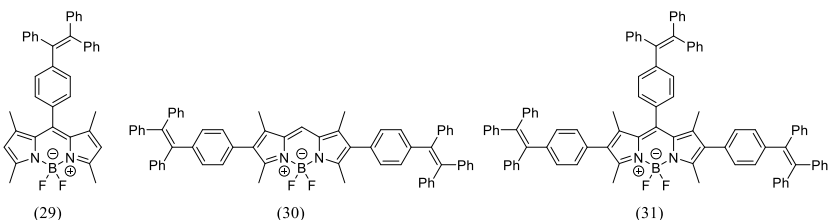


Figure 9. Molecular structures of compounds (29-31).

Choi et al., provided the first clear example of a structurally characterized emissive BODIPY J-aggregate, achieved using a meso-trifluoromethyl-substituted BODIPY dye (compound 32) (Figure 10). This dye displayed the hallmark photophysical properties of J-aggregates, including the characteristic head-to-tail solid-state arrangement responsible for these features. The spectroscopic behavior of dye 32, which incorporates a strongly electron-withdrawing trifluoromethyl group, showed notable differences from its methyl-substituted counterpart (compound 33), both in solution and in the solid state. To showcase the

potential of AIEE in solid-state applications, the authors analyzed the photophysical properties of dye 32 in solid solutions, comparing them with those of its non-fluorinated counterpart, dye 33. Their findings suggest that the design principles utilized in dye 32 offer significant value for creating solid-state luminescent J-aggregate-based devices, underlining the dye's promise for use in advanced luminescent materials and solid-state optoelectronic applications (Manzano et al., 2016).

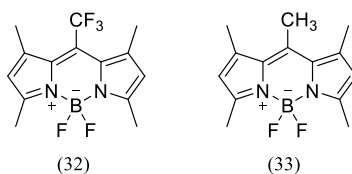


Figure 10. Molecular structures of compounds 32 and 33.

Mukherjee and Thilagar reported the synthesis and characterization of three new NPI–BODIPY dyads (where NPI stands for 1,8-naphthalimide) (34–36) and explored their potential for both solid-state and solution applications (Figure 11). These dyads exhibited dual emission and demonstrated aggregation-induced switching of emission color from green to red. Photophysical and structural studies revealed that the aggregation-induced emission switching (AIES) properties of the dyads were strongly influenced by the degree of intermolecular interactions. These interactions played a crucial role in enhancing emission efficiency in aggregated states. The comparison of the three dyads (34–36) showed that even small changes in molecular structure can significantly affect the intermolecular interaction patterns in the solid state, leading to drastically different emission properties, even among closely related molecules. This research underscores how subtle structural modifications can impact the photophysical behavior of BODIPY-based dyads, offering valuable insights for the design of efficient luminescent materials (Mukherjee et al., 2014).

Li and Qian synthesized a red AIEE chromophore (37), combining the structural units 4-N,N-bis[4-(3,6-di-tert-butylcarbazol-9-yl)phenyl]aminobenzaldehyde (BCPA) and BODIPY (Figure 11). In the solid state, BCPA exhibits bright blue fluorescence ($\lambda_{em} = 485$ nm), while compound 37 displays strong red fluorescence with a peak emission at 633 nm. Due to the exceptional performance of this chromophore in the aggregated state, nanoparticles containing compound 37 were prepared and

tested, showing stable morphology and strong fluorescence. Additionally, pure dye 37 was used for cell imaging, with efficient uptake by MCF-7 cells. This study highlights the potential of compound 37 for fluorescence imaging and nanoparticle-based drug delivery systems (Li and Qian 2016).

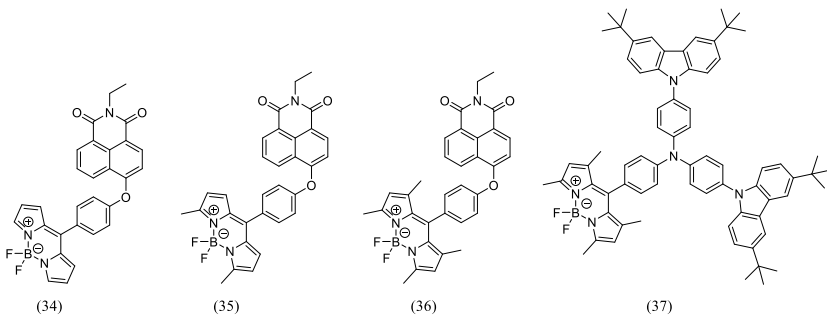


Figure 11. Molecular structures of compounds (34-37).

Xu and Qian synthesized a series of novel D- π -A conjugated dyes based on BODIPY-stilbene structures (38–40) through a palladium-catalyzed cross-coupling reaction (Figure 12). These AIEE chromophores feature a stilbene-based D- π bridge-A BODIPY structure and exhibit promising red fluorescence in the solid state. Among the three compounds, 39 shows the strongest solid fluorescence, while 40 is a poor emitter. Compound 38, which contains a carboxylic acid group, exhibits distinct red emission enhancement around 645 nm in the aggregated state. This enhancement is induced by the formation of aggregates when interacting with bovine serum albumin (BSA). This makes compound 38, a strong candidate for use as a scaffold in the development of BSA sensors, showcasing its potential in sensing applications (Xu and Qian 2018).

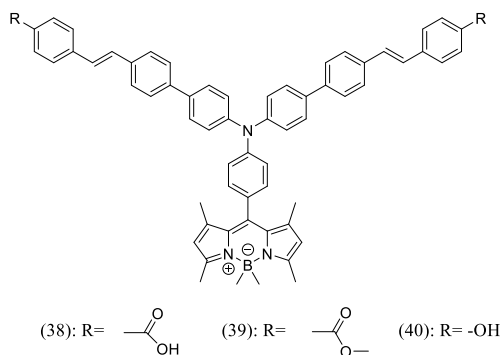


Figure 12. Molecular structures of compounds (38-40).

Che et al., developed a red fluorescent probe (compound 41) based on BODIPY, combining electron-accepting 1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-BODIPY (BDP) with electron-donating triphenylamine (TPA) units using Suzuki cross-coupling techniques (Figure 13). This compound, TPA-BDP (41), combines the benefits of AIE and TICT, resulting in a dual-functional system. The D-A-D structure and the twisted molecular conformation allow 41 to exhibit both AIE and TICT properties, as confirmed by photophysical experiments and DFT calculations. TPA-BDP (41) shows high selectivity for fluoride ion (F^-) detection with minimal interference from other anions. In cellular imaging, 41 demonstrated very low cytotoxicity and proved biocompatible, making it an effective fluorescent probe for HeLa cells. These findings suggest that BODIPY derivatives functionalized with AIE properties hold great potential as probes for detecting fluoride ions (F^-) in biological systems (Che et al., 2018).

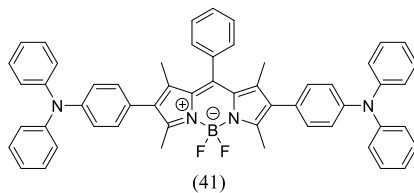


Figure 13. Molecular structures of compound 41.

Paitandi et al., synthesized a series of fluorescent azophenol BODIPYs (42–44) (Figure 14). The compounds exhibited distinct emission behaviors upon aggregation: compound 42 showed quenched emission due to ACQ, while compounds 43 and 44 demonstrated enhanced emission, showcasing an intriguing time-dependent AIEE phenomenon. The photophysical properties of these compounds were influenced by their substituents; specifically, the aggregated state of compound 44, bearing a $-CH_3$ group, exhibited stronger AIEE compared to 43, which had a $-OCH_3$ group. This study marks a pioneering effort in the development of azophenol BODIPYs with intense fluorescence both in solution and in aggregated states. The researchers also highlight the potential of combining AIE/AIEE BODIPY with diazo chromophores to create fluorescent phenolic azobenzene dyes, which could have diverse applications in various fields (Paitandi et al., 2018).

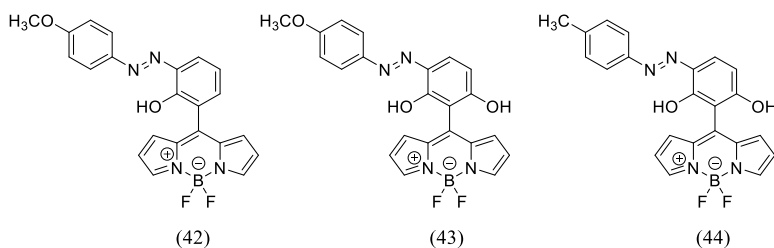


Figure 14. Molecular structures of compounds (42-44).

Bai et al., reported the integration of BODIPY with a proton-accepting benzimidazole moiety to create three compounds (45–47) (Figure 15). These compounds exhibited AIE around 595 nm in a neutral aqueous medium and intrinsic BODIPY emission around 510 nm in an acidic environment. The three compounds showed ratiometric pH sensing behavior in a dual excitation/dual emission mode. Notably, compound 47 retained its dual emission ratiometric pH sensing capability across its entire pH range. The emission ratio of $I_{\text{int}}/I_{\text{agg}}$ (intrinsic emission to aggregate emission) was fully reversible, with no interference from common chemical species found in live cells. The compounds showed different pKa values, which indicated that the substituents on the benzimidazole group were crucial in determining the pH range they could effectively sense. Ratiometric pH imaging of compound 45 in A549 cells provided a calibration formula for intracellular pH (pHi) based on the $I_{\text{int}}/I_{\text{agg}}$ emission ratio. This formula was used to study cellular acidification in response to small particle exposure, revealing that particle size and chemical nature contributed to the observed effect. Moreover, synchronization of lysosome disruption with cellular acidification was observed in A549 cells upon crystalline silica exposure, demonstrating the potential of compound 45 in studying silicosis and related diseases. This study highlights the effectiveness of integrating AIE with intrinsic emission transitions to design ratiometric sensors for biological applications (Bai et al., 2018)

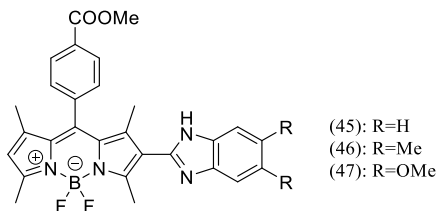


Figure 15. Molecular structures of compounds (45-47).

Guo and his team introduced a new category of BODIPY dyes by adding triphenylamine (TPA) units, known for their strong electron-donating properties, to the α -position of the BODIPY core (compounds 48 and 49, Figure 16). This alteration successfully converted traditional ACQ BODIPY fluorophores into dyes with aggregation-induced emission (AIE) properties. These innovative dyes feature NIR emission and significant Stokes shifts, making them well-suited for bioimaging. Furthermore, the dyes' NIR emission and two-photon excitation properties enhanced their suitability for imaging in liver tissues and live zebrafish larvae. Guo's research not only broadened the scope of BODIPY-based AIE systems with NIR emission but also provided new high-performance AIE-type NIR fluorescent probes that surpass existing commercial alternatives for bioimaging applications (Guo et al., 2024).

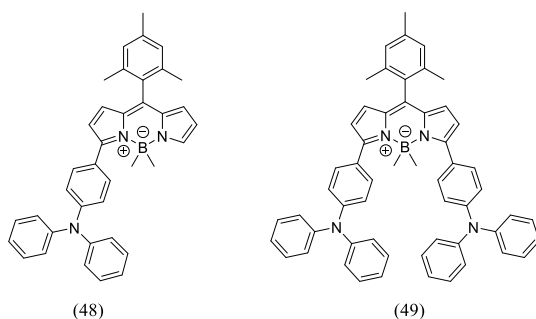


Figure 16. Molecular structures of compounds 48 and 49.

Xu et al., introduced a novel BODIPY-like small molecule (compound 50, Figure 17) with AIE properties and sonodynamic activities. The strong fluorescence of 50 in NIR range, specifically around 900–1000 nm, positions it as a promising candidate for NIR-II bioimaging. When co-assembled with mDSPE-PEG2000, the molecule forms nanoparticles (BODN-NP), which exhibit significant potential for biomedical applications. Under ultrasound conditions, BODN-NP demonstrated potent antimicrobial activity, effectively combating infections caused by *Staphylococcus aureus* and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). In addition, BODN-NP showed the ability to improve the inflammatory response and promote the healing of infected wounds. This work broadens the scope of AIE-based sonodynamic materials, offering new strategies for antimicrobial therapy and providing innovative solutions to combat multidrug-resistant bacterial infections (Xu et al., 2024).

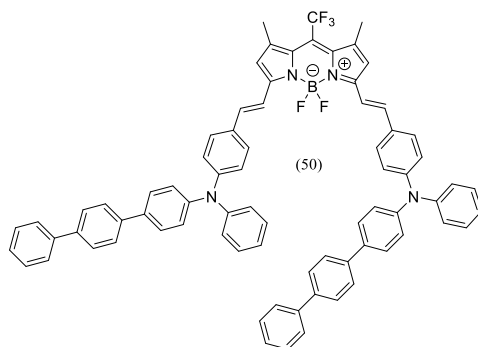


Figure 17. Molecular structures of compound 50.

3. CONCLUSION AND FUTURE PERSPECTIVES

The advent of solid-state emissive BODIPY derivatives has significantly advanced the field of photonic and optoelectronic applications. By overcoming challenges such as ACQ, researchers have successfully adapted these materials for a broad range of applications, including chemical sensing, bio-imaging, and optoelectronics. The inherent versatility of BODIPY derivatives, combined with ongoing advances in molecular engineering, promises further expansion of their applications across various sectors. As more efficient and stable solid-state BODIPY compounds are developed, their contributions to technology and science are expected to grow, driving innovation across industries. A particularly promising breakthrough in luminescent materials is the discovery of AIE in BODIPY dyes. By overcoming the limitations of ACQ, AIE-active BODIPY derivatives have paved new pathways for bio-imaging, sensing, and optoelectronic applications. The continued development of these materials will not only open up new possibilities for innovative applications but also deepen our understanding of their underlying photophysical mechanisms. Future research on solid-state emissive BODIPY derivatives should focus on exploring novel synthesis techniques, investigating the fundamental mechanisms of their emission, and expanding their application range. One exciting area of exploration involves integrating BODIPY with advanced materials, such as two-dimensional materials and nanocomposites, which could offer new opportunities for innovative device design.

In summary, the development of solid-state emissive BODIPY derivatives represents a significant milestone in material science. By

leveraging their unique properties, researchers and industry professionals can create new technologies that harness light in versatile and impactful ways. However, several challenges remain, particularly in controlling aggregation behavior to precisely tune emission properties for specific applications. Additionally, expanding the emission range of BODIPY derivatives to cover the full visible and NIR spectrum will require further exploration of functionalization strategies. With the growing interest in AIE, BODIPY dyes are poised to play a pivotal role in the development of advanced fluorescent materials for optical technologies, especially in applications where solid-state emission is critical.

REFERENCES

- Ahmad, M.; King, T. A.; Ko, D-K.; Cha, B. H.; Lee, J. (2002). Performance and photostability of xanthene and pyromethene laser dyes in sol-gel phases. *J. Phys. D*, 35 1473.
- Ajayaghosh, A.; Praveen, V. K.; Vijayakumar, C.; George, S. J. (2007). Molecular Wire Encapsulated into π Organogels: Efficient Supramolecular Light-Harvesting Antennae with Color-Tunable Emission. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6260–6265.
- Aragay, G.; Pons, J.; Merkoci, A. (2011). Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection. *Chem. Rev.*, 111, 3433–3458.
- Badr'e, S.; Monnier, V.; M'eallet-Renault, R.; Dumas-Verdes, C.; Schmidt, E. Y.; Mikhaleva, A. I.; Laurent, G.; Levi, G.; Ibanez, A.; Trofimov, B. A.; Pansu, R. B. (2006). Fluorescence of molecular micro- and nanocrystals prepared with Bodipy derivatives. *J. Photochem. Photobiol.*, A, 183, 238–246.
- Baglan, M.; Ozturk, S.; Gür, B.; Meral, K.; Bozkaya, U.; Bozdemir, O. A.; Atılgan, S. (2013). Novel phenomena for aggregation induced emission enhancement: highly fluorescent hydrophobic TPE-BODIPY couples in both organic and aqueous media. *RSC Adv.*, 3, 15866–15874.
- Bai, Y.; Liu, D.; Han, Z.; Chen, Y.; Chen, Z.; Jiao, Y.; He, W.; Guo, Z. (2018). BODIPY-derived ratiometric fluorescent sensors: pH-regulated aggregation-induced emission and imaging application in cellular acidification triggered by crystalline silica exposure. *Sci China Chem*, 61(11), 1413–1422.
- Benniston, A. C. & Copley, G. (2009). Lighting the way ahead with boron dipyrromethene (Bodipy) dyes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 4124–4131.
- Bergström, F.; Mikhalyov, I.; Hagglöf, P.; Wortmann, R.; Ny, T.; Johansson, L. B. A. (2002). Dimers of dipyrrometheneboron difluoride (BODIPY) with light spectroscopic applications in chemistry and biology. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 196–204.
- Boens, N., Leen, V. & Dehaen, W. (2012). Fluorescent indicators based on BODIPY. *Chem. Soc. Rev.* 41, 1130–1172.

- Che, W.; Li, G.; Zhang, J.; Geng, Y.; Xie, Z.; Zhu, D.; Su, Z. (2018). Exploiting aggregation induced emission and twisted intramolecular charge transfer in a BODIPY dye for selective sensing of fluoride in aqueous medium and living cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 358, 274–283.
- Cheng, C.; Gao, N.; Yu, C.; Wang, Z.; Wang, J.; Hao, E.; Wei, Y.; Mu, X.; Tian, Y.; Ran, C.; Jiao, L. (2015). Diversity-Oriented Facile Access to Highly Fluorescent Membrane-Permeable Benz[c,d]indole N-Heteroarene BF₂ Dyes. *Org. Lett.*, 17, 278.
- Choi, S., Bouffard, J. & Kim, Y. (2014). Aggregation-induced emission enhancement of a meso-trifluoromethyl BODIPY via J-aggregation. *Chem. Sci.* 5, 751–755.
- Collado, D.; Remon, P.; Vida, Y.; Najera, F.; Sen, P.; Pischel, U.; Perez-Inestrosa, E. (2014). Energy Transfer in Aminonaphthalimide-Boron-Dipyrromethene (BODIPY) Dyads upon One- and Two-Photon Excitation: Applications for Cellular Imaging. *Chem. Asian J.*, 9, 797–804.
- Davis, R.; Abraham, S.; Rath, N. P.; Das, S. (2004). Observation of a non-conventional Horner–Wadsworth–Emmons olefination product and the effect of the lateral ethyl substitution on the solid state fluorescence. *New J. Chem.*, 28, 1368.
- Demchenko, A. P., Tang, K.C. & Chou, P.T. (2013). Excited-state proton coupled charge transfer modulated by molecular structure and media polarization. *Chem. Soc. Rev.* 42, 1379–1408.
- Fang, C., Frontiera, R. R., Tran, R. & Mathies, R. A. (2009). Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy. *Nature* 462, 200–204.
- Fu, G. L.; Pan, H.; Zhao, Y. H.; Zhao, C. H. (2011). Solid-state emissive triarylborane-based BODIPY dyes: Photophysical properties and fluorescent sensing for fluoride and cyanide ions. *Org. Biomol. Chem.*, 9, 8141.
- Gai, L.; Lu, H.; Zou, B.; Lai, G.; Shen, Z.; Li, Z. (2012). Synthesis and spectroscopic properties of bodipy dimers with effective solid-state emission. *RSC Adv.*, 2, 8840–8846.

- Grabowski, Z. R., Rotkiewicz, K. & Rettig, W. (2003). Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures. *Chem. Rev.* 103, 3899–4032.
- Guo, X.; Tang, B.; Wu, Q.; Bu, W.; Zhang, F.; Yu, C.; Jiao, L.; Hao, E. (2022). Engineering BODIPY-based near-infrared nanoparticles with large Stokes shifts and aggregation-induced emission characteristics for organelle specific bioimaging. *J. Mater. Chem. B*, 10, 5612-5623.
- Hepp, A.; Uirich, G.; Schmechel, R.; Von-Seggern, H.; Ziesel, R. (2004). Highly efficient energy transfer to a novel organic dye in OLED devices. *Synth. Met.*, 146, 11.
- Hsieh, C.C., Jiang, C.M. & Chou, P.T. (2010). Recent experimental advances on excited-state intramolecular proton coupled electron transfer reaction. *Acc. Chem. Res.* 43, 1364–1374.
- Hu, R.; Lager, E.; Aguilar-Aguilar, A.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Zhong, Z.; Wong, K. S.; Peña-Cabrera, E.; Tang, B. Z. (2009). Twisted Intramolecular Charge Transfer and Aggregation-Induced Emission of BODIPY Derivatives. *J. Phys. Chem. C*, 113, 15845–15853.
- Hu, R.; Gómez-Durán, C. F. A.; Lam, J. W. Y.; Belmonte-Vázquez, J. L.; Deng, C.; Chen, S.; Ye, R.; Peña-Cabrera, E.; Zhong, Y.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. (2012). Synthesis, solvatochromism, aggregation-induced emission and cell imaging of tetraphenylethene-containing BODIPY derivatives with large Stokes shifts. *Chem. Commun.*, 48, 10099–10101.
- Kasha, M., Rawls, H. R. & El-Bayoumi, M. A. (1965). The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* 11, 371–392.
- Kim, S., Bouffard, J. & Kim, Y. (2015). Tailoring the solid-state fluorescence emission of BODIPY dyes by meso substitution. *Chem. Eur. J.* 21, 17459–17465.
- Kim, S., Yoon, S. J. & Park, S. Y. (2012). Highly fluorescent chameleon nanoparticles and polymer films: multicomponent organic systems that combine FRET and photochromic switching. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 12091–12097.

- Kobayashi, H.; Ogawa, M.; Alford, R.; Choyke, P. L.; Urano, Y. (2010). New Strategies for Fluorescent Probe Design in Medical Diagnostic Imaging. *Chem. Rev.*, 110, 2620–2640.
- Kowada, T., Maeda, H. & Kikuchi, K. (2015). BODIPY-based probes for the fluorescence imaging of biomolecules in living cells. *Chem. Soc. Rev.* 44, 4953–4972.
- Kubota, Y.; Uehara, J.; Funabiki, K.; Ebihara M.; Matsui, M. (2010). Strategy for the increasing the solid-state fluorescence intensity of pyromethene–BF₂ complexes. *Tetrahedron Lett.*, 51, 6195–6198.
- Li, Q. & Qian, Y. (2016). Aggregation-induced emission enhancement and cell imaging of a novel (carbazol-N-yl) triphenylamine–BODIPY. *New J. Chem.*, 40, 7095–7101.
- Loudet, A. & Burgess, K. (2007), BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.*, 107, 4891 – 4932.
- Lovell, J. F.; Liu, T. W. B.; Chen, J.; Zheng, G. (2010). Activatable Photosensitizers for Imaging and Therapy. *Chem. Rev.*, 110, 2839 –2857.
- Lu, H., Mack, J., Yang, Y. & Shen, Z. (2014). Structural modification strategies for the rational design of red/NIR region BODIPYs. *Chem. Soc. Rev.* 43, 4778–4823.
- Lu, H.; Wang, Q.; Gail, L.; Li, Z.; Deng, Y.; Xiao, X.; Lai, G.; Shen, Z. (2012). Tuning the solid-state luminescence of BODIPY derivatives with bulky arylsilyl groups: synthesis and spectroscopic properties. *Chem. Eur. J.* 18, 7852–7861.
- Madhu, S.; Kumar Sharma, D.; Basu, S. K.; Jadhav, S.; Chowdhury, A.; Ravikanth, M. (2013). Sensing Hg(II) in Vitro and in Vivo Using a Benzimidazole Substituted BODIPY. *Inorg. Chem.*, 52, 11136 – 11145.
- Manzano, H.; Esnal, I.; Marqués-Matesanz, T; Bañuelos, J., López-Arbeloa, I.; Ortiz, M. J.; Cerdán, L.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Chiara, J. L. (2013). Unprecedented J-aggregated dyes in pure organic solvents. *Adv. Funct. Mater.* 26, 2756–2769.

- Mei, J., Leung, N. L., Kwok, R. T., Lam, J. W. & Tang, B. Z. (2015). Aggregationinduced emission: together we shine, united we soar! *Chem. Rev.* 115, 11718–11940.
- Mizukami, S.; Houjou, H.; Sugaya, K.; Koyama, E.; Tokuhisa, H.; Sasaki, T.; Kaneshato, M. (2005). Fluorescence color modulation by intramolecular and intermolecular $\pi-\pi$ interactions in a helical zinc (II) complex. *Chem. Mater.*, 17, 50.
- Mukherjee, S.; Thilagar, P. (2014). Fine-Tuning Dual Emission and Aggregation-Induced Emission Switching in NPI–BODIPY Dyads. *Chem. Eur. J.*, 20, 9052 – 9062.
- Nepomnyashchii, A. B.; Broering, M.; Ahrens, J.; Bard, A. J. (2011). Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Electrogenerated Chemiluminescence Studies. Multiple Sequential Electron Transfers in BODIPY Monomers, Dimers, Trimers, and Polymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8633–8645.
- Okada, D.; Nakamura, T.; Braam, D.; Dao, T. D.; Ishii, S.; Nagao, T.; Lorke, A.; Nabeshima, T.; Yamamoto, Y (2016). Color-tunable resonant photoluminescence and cavitymediated multistep energy transfer cascade. *ACS Nano* 10, 7058–7063.
- Ozdemir, T.; Atilgan, S.; Kutuk, I.; Yildirim, L. T.; Tulek, A.; Bayindir, M.; Akkaya, E. U. (2009). Solid-state emissive BODIPY dyes with bulky substituents as spacers. *Org. Lett.*, 11, 2105–2107.
- Paitandi, R. P.; Singh, R. S.; Dwivedi, B. K.; Singh, W. D.; Pandey, D. S. (2018). Time dependent aggregation induced emission enhancement and the study of molecular packing in closely related azo-phenol BODIPY species. *Dalton Trans.*, 47, 3785–3795.
- Patalag, L. J., Jones, P. G. & Werz, D. B. (2016). BOIMPYs: rapid access to a family of red-emissive fluorophores and NIR dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 13340–13344.
- Qian, H.; Cousins M. E.; Horak, E. H.; Wakefield, A.; Diptak, M. D.; Aprahamian, I. (2017). Suppression of Kasha's rule as a mechanism for fluorescent molecular rotors and aggregation-induced emission. *Nat. Chem.* 9, 83–87.
- Rihn, S.; Erdem, M.; De Nicola, A.; Retaillieu, P.; Ziessel, R. (2011). Phenyliodine (III) bis (trifluoroacetate)(PIFA)-promoted synthesis

- of bodipy dimers displaying unusual redox properties. *Org. Lett.*, 13, 1916–1919.
- Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A. (2007). Organic Semiconductor Lasers. *Chem. Rev.*, 107, 1272–1295.
- Shiu, Y. J.; Cheng, Y. C.; Tsai, W. L.; Wu, C. C.; Chao, C. T.; Lu, C. W.; Chi, Y.; Chen, Y. T.; Liu, S. H.; Chou, P. T. (2016). Pyridyl pyrrolide boron complexes: the facile generation of thermally activated delayed fluorescence and preparation of organic lightemitting diodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 3017–3021.
- Spies, C., Huynh, A.-M., Huch, V. & Jung, G. (2013). Correlation between crystal habit and luminescence properties of 4,4-difluoro-1,3-dimethyl-4-bora-3a,4adiaza-s-indacene, an asymmetric BODIPY dye. *J. Phys. Chem. C* 117, 18163–18169.
- Stavrov, S. S., Solntsev, K. M., Tolbert, L. M. & Huppert, D. (2006). Probing the decay coordinate of the green fluorescent protein: arrest of cis–trans isomerization by the protein significantly narrows the fluorescence spectra. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1540–1546.
- Telore, R. D.; Jadhav, A. G.; Sekar, N. (2016). NLOphoric and solid state emissive BODIPY dyes containing N-phenylcarbazole core at meso position – Synthesis, photophysical properties of and DFT studies. *Journal of Luminescence* 179, 420–428.
- Tian, D.; Qi, F.; Ma, H.; Wang, X.; Pan, Y.; Chen, R.; Shen, Z.; Liu, Z.; Huang, H.; Huang, W. (2018). Domino-like multi-emissions across red and near infrared from solid-state 2-/2,6-aryl substituted BODIPY dyes. *Nature Communications*, 9, 2688.
- Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. (2008). The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 1184–1201.
- Vu, T. T.; Dvorko M.; Schmidt, E. Y.; Audibert, J. F.; Retailleau, P.; Trofimov, B. A.; Pansu, R. B.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R. (2013). Understanding the spectroscopic properties and aggregation process of a new emitting boron dipyrromethene (BODIPY). *J. Phys. Chem. C.* 117, 5373–5385.

- Vu, T. T.; Badr'e, S.; Dumas-Verdes, C.; Vachon, J.-J.; Julien, C.; Audebert, P.; Senotrusova, E. Y.; Schmidt, E. Y.; Trofimov, B. A.; Pansu, R. B.; Clavier, G.; M'eallet-Renault, R. (2009). New hindered BODIPY derivatives: solution and amorphous state fluorescence properties. *J. Phys. Chem. C*, 113, 11844–11855.
- Wang, L.; Cui, M.; Tang, H.; Cao, D. (2018). Synthesis of a BODIPY–2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole conjugate with solid state emission and its application as a fluorescent pH probe. *Anal. Methods*, 10, 1633–1639.
- Wang, X.; Liu, Q.; Qi, F.; Li, L.; Yu, H. D.; Liu, Z.; Huang, W. (2016). Benzothiazole–pyrimidine-based BODIPY analogues: promising luminophores with fluorescence sensing and imaging ability and asymmetrization-induced solid-state emission. *Dalton Trans.*, 45, 17274–17280.
- Wang, X.; Wu, Y.; Liu, Q.; Li, Z.; Yan, H.; Ji, C.; Duan, J.; Liu, Z. (2015). Aggregation-induced emission (AIE) of pyridyl-enamidobased organoboron luminophores. *Chem. Commun.* 51, 784–787.
- Wurthner, F., Kaiser, T. E. & Saha-Möller, C. R. (2001). J-Aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 3376–3410.
- Xu, X. & Qian, Y. (2018). A novel D- π -A BODIPY-stilbene with aggregation-induced red emission and Its interaction with bovine serum albumin. *Journal of Luminescence* 202, 206–211.
- Xu, Y.; Tang, D.; Li, L.; Li, X.; Chang, Q.; Xiao, H.; Li, W. (2024). A Bodipy-Based Aggregation-Induced Emission Nanoagent for Sonodynamic Antibacterial Studies. *Adv. Funct. Mater.*, 34, 2315385.
- Yen, Y. S.; Chou, H. H.; Chen, Y.C.; Hsu, C. Y.; Lin, J. T. (2012). Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 22, 8734 –8747.
- Yoshii, R., Hirose, A., Tanaka, K. & Chujo, Y. (2014). Functionalization of boron diiminates with unique optical properties: multicolor tuning of crystallizationinduced emission and introduction into the main chain of conjugated polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 18131–18139.

- Yuan, C.; Saito, S.; Camacho, C.; Irle, S.; Hisaki, I.; Yamaguchi, S. (2013). A π -conjugated system with flexibility and rigidity that shows environment-dependent RGB luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 8842–8845.
- Zhang, C.; Zhao, J.; Wu, S.; Wang, Z.; Wu, W.; Ma, J.; Guo, S.; Huang, L. (2013). Intramolecular RET Enhanced Visible Light-Absorbing Bodipy Organic Triplet Photosensitizers and Application in Photooxidation and Triplet–Triplet Annihilation Upconversion. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 10566–10578.
- Zhang, Z.; Kwiatkowski, N.; Zeng, H.; Lim, S. M.; Gray, N. S.; Zhanga, W., Yang, P. L. (2012). Leveraging kinase inhibitors to develop small molecule tools for imaging kinases by fluorescence microscopy. *Mol. BioSyst.*, 8, 2523 –2526.
- Zheng, J. Y.; Yan, Y.; Wang, X.; Zhao, Y. S.; Huang, J.; Yao, J. (2012). Wire-on-Wire Growth of Fluorescent Organic Heterojunctions. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2880– 2883.
- Zhao, Z.; Chang, Z.; He, B.; Chen, B.; Deng, C.; Lu, P.; Qiu, H.; Tang, B. Z. (2013). Aggregation-induced emission and efficient solid-state fluorescence from tetraphenylethene-based N, C-chelate four-coordinate organoborons. *Chem. Eur. J.*, 19, 11512.
- Zhu, L.; Li, X.; Zhang, Q.; Ma, X.; Zhang, H.; Luo, Z.; Agren, H.; Zhao, Y. (2013). Unimolecular photoconversion of multicolor luminescence on hierarchical self-assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 5175–5182.
- Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A. (2007). The chemistry of Bodipy: A new El Dorado for fluorescence tools. *New J. Chem.*, 31, 496–501.

VITAL CAROTENOID "LYCOPENE"

Ebru COTELI¹

1. INTRODUCTION

These substances, which are red-yellow in color and found especially in plants, fungi, photosynthetic bacteria, red and green algae, some microorganisms are called carotenoids. Carotenoid compounds consist of 8 isoprenoid (5 C) units. Their structural skeleton consists of 40 C atoms [1]. In particular, these substances give color to the substances they are in. Additionally, some of them exhibit provitamin A activity. They have strong antioxidant properties [2-6]. Research has shown the existence of 600 carotenoid compounds in nature [7]. It has been determined that there are 40 of these carotenoids, especially in human foods [8]. It has been reported that 20 of these 40 carotenoids consist of substances such as α - and β -carotene, lutein, cryptoxanthin, and lycopene [9]. Carotenoids are especially vital in preventing cardiovascular diseases, cancer, and chronic diseases. Therefore, it has been the focus of intensive studies in recent years [10]. Meat and dairy products are rich in lutein, lycopene, β -carotene, β -cryptoxanthin, and zeaxanthin [11-14]. Particularly, lutein is abundant in dark green plants and egg yolk, zeaxanthin in egg yolk, lycopene in tomatoes and tomato products, and cryptoxanthin in citrus fruits [11-13].

The aim of this study is to provide information about lycopene, one of the very important carotenoids, and its properties and to emphasize its importance for human health.

1.1. Lycopene

One of the important carotenoids is lycopene. The structure of lycopene is shown in Figure 1.

¹ Asist. Prof., Kirsehir Ahi Evran University Vocational School of Health Services, Medical Services and Techniques, Kirsehir/TURKEY, ORCID: 0009-0005-7193-8711.

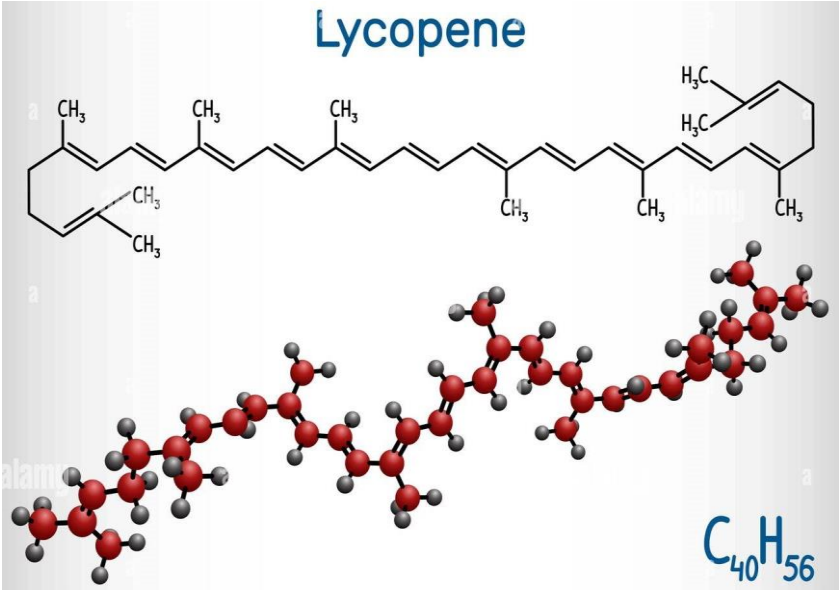


Figure 1. Structure of Lycopene

Lycopene is a substance found abundantly in fruits and vegetables containing red color, especially tomatoes, grapefruit, papaya, and watermelon. This red pigment was first discovered in tomatoes by the French chemist Millardet in 1876. Lycopene sources are shown in Figure 2 [15, 16].

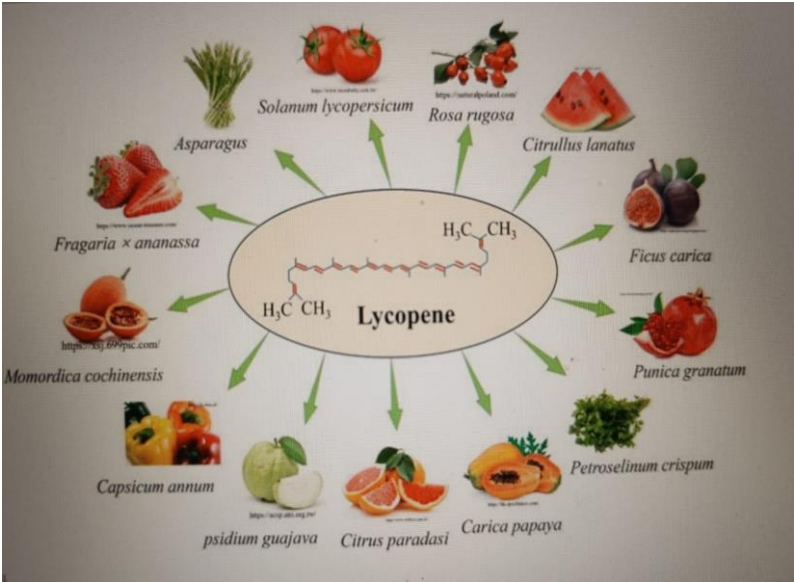


Figure 2. Sources of Lycopene

The amounts of lycopene in fruits and vegetables are described in Table 1.

Table 1. Lycopene amounts in some foods [17, 18].

Foods containing lycopene	Lycopene amounts (ppm)
Watermelon	23.0-42.0
Guava	52.3-55.0
Grapefruit	3.5-33.6
Papaya	1.1-53.0
Rosehip	6.8-7.1
Courgette	3.8-4.6
Sweet potato	0.2-1.1
Apple pulp	1.1-1.8
Fresh apricots	0.05
Canned apricots	0.65
Dried apricots	8.6
Processed red pepper	10.8-26.2

1.1.1. Physical and Chemical Properties of Lycopene

Lycopene is the major hydrocarbon carotenoid in tomato fruit. The pigment responsible for the red color in ripe tomatoes is lycopene, which has a long, needle-shaped crystalline structure. Although lycopene dissolves very well in chloroform, benzene, and other organic solvents, its solubility in water is low [19]. The physical properties of lycopene are shown in Table 2.

Table 2. Physical properties of lycopene [20].

Molecular formula	C ₄₀ H ₅₆
Molecular weight	536.85 Daltons (Da)
Melting point	172–175°C
Crystal form	Long, red, needle-shaped
Powder form	Dark reddish-brown
Resolution	Soluble in chloroform, benzene, carbon disulfide, acetone, and petroleum ether. While it is almost insoluble in methanol, ethanol, and water; slightly soluble in ether, hexane, and vegetable oils
Sensitivity	Light, oxygen, high temperature, acids

In addition, lycopene is a carotenoid with a total of 13 double bonds, 11 conjugated and 2 non-conjugated, with an acyclic, open-chain structure, linear, unsaturated, and without a β -ionone ring [21, 22]. The colors of carotenoids arise from their conjugated double bonds, and as the number of conjugated double bonds increases, their colors become darker. In particular, β -carotene, which contains 9 conjugated double bonds in its structure, is yellow-orange in color, while lycopene, which contains 11 conjugated double bonds, is red [23]. Lycopene shows antioxidant activity

due to its extremely hydrophobic structure and the double bonds it contains. Therefore, the antioxidant capacity of lycopene is stronger than that of lutein, α -carotene, and β -carotene [24].

1.1.2. Functions of Lycopene in Metabolism

1.1.2.1. Antioxidant Activity of Lycopene

Single-electron transfer during mitochondrial respiration in metabolism ROS (reactive oxygen species) are formed as a result of a series of reactions that begin with the formation of superoxide from oxygen. These types of ROS are peroxy ($\text{RO}_2^\cdot$), superoxide ($\text{O}_2^{\cdot-}$), hydroxyl ($\text{OH}^\cdot$), and alkoxy ($\text{RO}^\cdot$). Additionally, hydrogen peroxide (H_2O_2), ozone (O_3), singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), and hypochlorite non-radicals such as acid (HOCl) act as oxidizing agents in some species and can easily form radicals [25]. Especially thanks to the long double bonds in its structure, lycopene can trap free radicals and especially singlet oxygen [26]. Lycopene is found in high concentrations in the liver, testes, and adrenal glands, and in low concentrations in the lungs, kidneys, and ovaries [27]. In vitro studies have shown that lycopene has the potential to be used as a chemotherapeutic agent and induces apoptosis in cancer cells from various tissues [28]. It has been suggested that lycopene, in particular, can be used as an effective radioprotector in radiotherapy used in cancer treatment [29]. Research has shown that it contains vitamin E, selenium, and lycopene. nutrition with diets, reported that it significantly reduced liver metastasis and prostate cancer [30].

1.1.2.2. Effect of Lycopene on Apoptosis

Apoptosis is a chain of programmed events used to prevent damaged and abnormal cells from damaging other cells and tissues. Especially these damaged cells undergo apoptosis. If not, these cells will begin to divide very frequently over time. In these cells, it turns into cancer cells [31].

1.1.2.3. Lycopene Cancer Relationship

Lycopene has important roles in preventing some cancers, such as leukemia, prostate, bladder, lung, pancreas, colon, breast, and rectal cancers, and delaying the growth of tumors [32]. Studies have shown that there is an inverse relationship between dietary lycopene and the risk of cancer [33]. It has also shown an inverse relationship between lycopene and the risk of some advanced diseases [34].

1.1.2.4. Lycopene and Inflammatory Diseases

Lycopene activates the expression of antioxidant genes. In addition, studies have reported that lycopene has an important place in redox disorders and inflammation events, due to its ability to regulate the pathways responsible for inducing inflammatory mediators [35]. Additionally, lycopene inhibits the release of TNF- α (tumor necrosis factor). It exhibits its inflammatory effect by stimulating the production of interleukin (IL)-10 [36]. In particular, it has been reported that lycopene prevents vital mechanisms such as lipid accumulation, inflammation, and insulin resistance [37].

1.1.2.5. Relationship of Lycopene with Other Diseases

It strengthens immunity by increasing the activity of antioxidant enzymes such as glutathione peroxidase and catalase. Therefore, it prevents DNA damage and lipid peroxidation [38]. In a study, it was observed that after lycopene was given orally to mice, conditions such as skin moisture, appearance, inflammatory cells in the skin, and skin thickness improved [39]. It has also been reported that lycopene lowers cholesterol [40].

2. CONCLUSION

Oxidative stress and living conditions lead to an increase in free radicals in metabolism. The increase in these radicals causes cancer, diabetes, cardiovascular diseases, and many other diseases. It is very important to consume natural antioxidant substances in preventing these diseases. One of the antioxidant substances found especially in fruits and vegetables is lycopene. In this study, the importance of lycopene, its functions, and unknown important points about lycopene are explained. It is thought that especially this issue will raise public awareness and contribute to the literature.

REFERENCES

- [1] Ötleş, S., & Atlı, Y. (1997). The importance of carotenoids for human health. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 3(1), 249-254.
- [2] Perez-Galvez, A., & Minguez-Mosquera, M.I. (2005). Esterification of xanthophylls and its effect on chemical behavior and bioavailability of carotenoids in the human. *Nutrition Research*, 25, 631-640.
- [3] Su O., Rowley, K.G., & Balazs, N.D.H. (2002). Carotenoids: separation methods applicable to biological samples. *Journal of Chromatography B*, 781, 393-418.
- [4] Stahl, W., & Sies, H. (2005). Bioactivity and protective effects of natural carotenoids. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1740, 101–107.
- [5] Dembinska-Kiec, A. (2005). Carotenoids: risk or benefit for health. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1740, 93-94.
- [6] Handelman, G.J. (2001). The envolving role of carotenoids in human biochemistry. *Nutrition*, 17, 818-822.
- [7] Omoni, A.O., & Aluko, E. (2005). The anticarcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: a review. *Trends Food Sci Technol*, 16, 344–50.
- [8] Ma, L., & Lin, X.M. (2010). Effects of lutein and zeaxanthin on aspects of eye health. *J Sci Food Agric*, 90, 2–12.
- [9] Rao, A.V., & Rao, L.G. (2007). Carotenoids and human health. *Pharmacol Res*, 55, 207–16.
- [10] Kapoor, V.K., Dureja, J., & Chadha, R. (2009). Herbals in the control of ageing. *Drug Discov Today*, 14(19–20), 992–98.
- [11] Stahl, W., van den Berg, H., Arthur, J., Bast, A., Dainty, J., Faulks, R.M., Gartner, C., Haenen, G., Hollman, P., Holst, B., Kelly, F.J., Polidori, M.C., Rice-Evans, C., Southon, S., van Vliet, T., Vina-Ribes, J., Williamson, G., & Astley, S.B. (2002). Bioavailability and metabolism. *Molecular Aspects of Medicine*, 23, 39-100.
- [12] Cornelli, U. (2009). Antioxidant use in nutraceuticals. *Clin Dermatol*, 27, 175–94.

- [13] Davidson, G.P., & Decker, T.R. (2009). Chemopreventive role of fruits and vegetables in oropharyngeal cancer. *Nutr Clin Pract*, 24, 250–260.
- [14] Hassimotto, N.M.A., Pinto, M.D.S., Lajolo, F.M. (2008). Antioxidant status in humans after consumption of blackberry (*Rubus fruticosus* L.) juices with and without defatted milk. *J Agric Food Chem*, 56, 11727–33.
- [15] Saini, R.K., & Bekhit, A.E., Roohinejad, S., Rengasamy, K.R.R., Keum, Y.S. (2019). Chemical stability of lycopene in processed products: a review of the effects of processing methods and modern preservation strategies. *J Agric Food Chem*, 68, 712–26.
- [16] Hedayati, N., Naeini, M.B., Nezami, A., Hosseinzadeh, H., Wallace Hayes, A., Hosseini, S., & Imenshahidi M., Karimi G. (2019). Protective effect of lycopene against chemical and natural toxins: A review. *Biofactors*, 45, 5–23.
- [17] Kurzeja, E., Stec, M., Kościółek, A., Wardas, M., & Pawłowska-Góral, K. (2009). Biological activity of lycopene. *Farm PrzeglNauk*, 10, 17-19.
- [18] Zengin, F., & Kurt, Ş. (2018). Lycopene and the importance of Lycopene for human health. *Adyütayam*, 6(2), 30-45.
- [19] Shi, J., & Le Maguer, M. (2010). Lycopene in tomatoes: chemical and physical. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 40, 1-42.
- [20] Shi, J., Le Maguer, M., & Bryan, M. (2002). Lycopene from tomatoes. In Shi J, Mazza G, Le Maguer M, editors. Functional foods- biochemical and processing aspects. CRC Press, New York, USA, pp: 135-168.
- [21] Özgen, S. (2014). Synthesis of monodisperse chromatographic column fillers for lycopene isolation from tomatoes, purification and encapsulation of lycopene, Doctoral Thesis, Erciyes University, Institute of Science and Technology, Kayseri.
- [22] Akdemir, B. (2012). Protective role of lycopene and genistein in experimental liver cirrhosis induced with thioacetamide. Specialist Thesis, Firat University Faculty of Medicine, Elazığ.

- [23] Türkoğlu, S. (2008). Effects of lycopene on the acute lung injury model created with oleic acid. Specialization Thesis, Firat University, Faculty of Medicine, Elazig.
- [24] Kaya, E. (2016). The effect of lycopene on oxidative stress and DNA damage in rats administered with diethylnitrosamine, Doctoral Thesis, Firat University, Health Sciences Institute, Elazig.
- [25] Wiseman, H., & Halliwell, B. (1996). Damage to DNA by reactive oxygen and nitrogen species: role in inflammatory disease and progression to cancer. *Biochem J*, 313, 17-29.
- [26] Britton, G. (1995). Carotenoids 1: structure and properties of carotenoids in relation to function. *Faseb J*, 9, 1551–1558.
- [27] Kun, Y., Lule, U.S., & Xiao-Lin, D. (2006). Lycopene: its properties and relationship to human health. *Food Rev Intr*, 22, 309-33
- [28] Hantz, H.L., Young, L.F., & Martin, K.R. (2005). Physiologically attainable concentrations of lycopene induce mitochondrial apoptosis in LNCaP human prostate cancer cells. *Experimental Biology and Medicine*, 230, 171-179.
- [29] Srinivasan, M., Sudheer, A.R., Pillai, K.R., Kumar, P.R., Sudhakaran, P.R., & Menon, V.P. (2007). Lycopene as a natural protector against gamma-radiation induced DNA damage, lipid peroxidation and antioxidant status in primary culture of isolated rat hepatocytes in vitro. *Biochim Biophys Acta*, 1770, 659-665.
- [30] Venkateswaran, V., Klotz, L.H., Ramani, M., & Sugar, L.M., Jacob, L.E., Nam, R.K., Fleshner, N.E. (2009). A combination of micronutrients is beneficial in reducing the incidence of prostate cancer and increasing survival in the Lady transgenic model. *Cancer Prevention Research*, 2, 473-483.
- [31] Bennetts, P.S., & Pierce, J.D. (2010). Apoptosis: understanding programmed cell death for the *Crna*. *Aana J*, 8(3), 237-245.
- [32] Sahin, K., Orhan, C., Sahin, N., & Küçük, O. (2019). Anticancer properties of lycopene. In: Mérillon JM, Ramawat K. Editors. Bioactive molecules in food reference series in phytochemistry. Springer, London, UK, pp: 935-969.

- [33] Kelkel, M., Schumacher, M., Dicato, M., & Diederich, M. (2011). Antioxidant and antiproliferative properties of lycopene. *Free Radic Res*, 45, 925-940.
- [34] Kong, K.W., Khoo, H.E., Prasad, K.N., Ismail, A., Tan, C.P., & Rajab, N.F. (2010). Revealing the power of the natural red pigment lycopene. *Molecules*, 15, 959-987.
- [35] Campos, K.K.D., Araújo, G.R., Martins, T.L., Bandeira, A.C.B., Costa, G.P., Talvani, A., Garcia, C.C.M., Oliveira, L.A.M., Costa, D.C., & Bezerra, F.S. (2017). The antioxidant and anti-inflammatory properties of lycopene in mice lungs exposed to cigarette smoke. *J Nutr Biochem*, 48, 9-20.
- [36] Ascenso, A. (2012). Carrier-mediated dermal delivery for prevention or treatment of skin disorders.
- [37] Zeng, Z., He, W., Jia, Z., & Hao, S. (2017). Lycopene improves insulin sensitivity through inhibition of STAT3/Srebp-1c-mediated lipid accumulation and inflammation in mice fed a high-fat diet. *Exp Clin Endocrinol Diabetes*, 125, 610-617.
- [38] Durairajanayagam, D., Agarwal, A., Ong, C., & Prashast, P. (2014). Lycopene and male infertility. *Asian J Androl*, 16, 420-425.
- [39] Hiragun, M., Hiragun, T., Oseto, I., Uchida, K., Yanase, Y., Tanaka, A., Okame, T., Ishikawa, S., Mihara, S., Hide, M. (2016). Oral administration of β -carotene or lycopene prevents atopic dermatitis-like dermatitis in HR-1 mice. *J Dermatol*, 43, 1188-1192.
- [40] Jaswir, I., Noviendri, D., Hasrini, R.F., & Octavianti, F. (2011). Carotenoids: Sources, medicinal properties and their application in food and nutraceutical industry. *J Med Plant Res*, 5, 7119-7131.

YÜZME HAVUZLARINDA KULLANILAN HAVUZ KİMYASALLARI

Ayşegül TÜRK BAYDIR

1.Giriş

Havuzlar, insanlar tarafından yoğun olarak kullanılan yerlerdir. Havuzlarda hijyenik koşulların sağlanması, hastalık gibi istenmeyen durumların önlenmesi açısından büyük önem taşır. Bu nedenle havuz suyunun düzenli olarak dezenfekte edilmesi ve bakımlarının yapılması gerekmektedir. Havuz kimyasalları kullanımı suyun sağlıklı ve temiz kalması için gereklidir(*Uygulamalı Havuz Enstitüsü Havuz Operatör El Kitabı, UHE Teknik Komisyonu, 2005*).

Havuz suyu standartları konusunda 3 farklı norm bulunmaktadır. Bunlar TS 11899, ABD standardı (NSPI, APHA, AWWA) ve Avrupa standardıdır. Bu standartların karşılaştırmalı içeriği tablo 1 de verilmektedir. Tabloya göre standartlarda verilen koşulların sağlandığı durumlarda havuz suyu temiz kabul edilmektedir(*Johnson Diversey, Divergard Havuz Kimyasalları, n.d.*)(*Türk Standartları Enstitüsü , TSE 11899, Yüzme Havuzu Suyunun Hazırlanması, Teknik Yapım, Kontrol, Bakım ve İşletmesi İçin Genel Kurallar , Nisan 2000., n.d.*).

Tablo 1.Standartların Karşılaştırılması(*Johnson Diversey, Divergard Havuz Kimyasalları, n.d.*)(*Türk Standartları Enstitüsü , TSE 11899, Yüzme Havuzu Suyunun Hazırlanması, Teknik Yapım, Kontrol, Bakım ve İşletmesi İçin Genel Kurallar , Nisan 2000., n.d.*).

	TS 11899	NSPI	APHA/ AWWA	Aqua Europa
Serbest klor (ppm)	0.3-0.6 Maks.1.2	1.0-3.0	1.0-1.5	0.5-2 inorg. Klor 1.5-2.5 org. Klor
Bağlı klor (ppm)	Maks. 0.2	Maks. 0.2	Maks. 0.2	Maks. 0.6
pH	6.5-7.6	7.2-7.8	7.2-7.8	6.9-7.6

Siyanurik asit (ppm)	-	10-150	20-200	25-100
Kalsiyum sertliği(ppm)	-	150-500 200-400	50-150	150-500
Toplam alkalinite(ppm)	-	60-180	50-150	75-300
Toplam çözünmüş madde,TDS(ppm)	-	300-3000	Maks. 200	Maks. 3000

Havuzlarda kullanılan kimyasallar dezenfektanlar, yosun önleyici ve öldürücüler, ph düzenleyiciler ve çöktürücüler başlıkları altında incelenebilir.

2. Havuz Kimyasallarının Türleri ve İşlevleri

2.1. Dezenfektanlar

Dezenfektanlar, havuz suyunun sağlıklı kalmasını sağlamak için en önemli kimyasallardır. Bunlar, suyun içindeki mikroorganizmaları öldürerek hastalık risklerini önler. En yaygın dezenfektanlar arasında klor, brom ve ozon yer almaktadır. Klor suda çözündüğünde, patojenleri öldüren ve suyu sterilize eden hipokloröz asit (HOCl) oluşturur. Klor, etkili bir dezenfeksiyon sağlar, ancak havuzda aşırı miktarda bulunması durumunda cilt tahrişlerine yol açabilir(Arı-Kim, *İnşaat Yüzme Havuzu Yapımı ve Kimyasallar, Atık Su Arıtımı ve Su İzolasyonu ve Yapı Kimyasalları.*, n.d.; Ferrodor *Yüzme Havuzu Kimyasalları* [Http://Www.Ferrodor.Org/Incele.Php?Id=OQ==](http://Www.Ferrodor.Org/Incele.Php?Id=OQ==)., n.d.; [Https://Www.e-Havuzmarket.Com/Blog/Icerik/Havuz-Kimyasallari-Kullanım-Orani](https://Www.e-Havuzmarket.Com/Blog/Icerik/Havuz-Kimyasallari-Kullanım-Orani), n.d.)

Serbest klor, sudaki serbest halde bulunan ve mikroorganizmaları öldürme gücüne sahip olan klordur. Serbest klor, genellikle hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl⁻) şeklinde bulunur. Bu bileşikler, suda dezenfeksiyon işlevi görür ve bakterileri, virüsleri öldürür. Bağlı klor, suyun içinde serbest klor ile organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girerek oluşan bileşiklerdir. Bu bileşikler genellikle kloraminler (NH₂Cl, NHCl₂, NCl₃) gibi maddelerdir. Bağlı klor, serbest klorun etkisiz hale gelmesinin sonucu olarak ortaya çıkar. Özetle, serbest klor suyun dezenfeksiyonunu sağlayan etkili bir bileşen iken, bağlı klor suyun kalitesini düşüren, daha az etkin ve genellikle istenmeyen bir bileşiktir. Yüzme havuzlarında dezenfeksiyon amaçlı kullanılan kimyasallardan bazıları özellikleri ile birlikte tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. Yüzme havuzlarında dezenfeksiyon amaçlı kullanılan havuz kimyasalları(*Arı-Kim, İnşaat Yüzme Havuzu Yapımı ve Kimyasallar, Atık Su Arıtımı ve Su İzolasyonu ve Yapı Kimyasalları.*, n.d.; <https://Www.e-Havuzmarket.Com/Blog/Icerik/Havuz-Kimyasallari-Kullanim-Orani>, n.d.; <https://Www.Havuzcumarinet.Com/Blog/Icerik/Havuz-Kimyasallari-Nasil-Kullanilir>, n.d.).

ÖZET DEZENFEKTAN TABLOSU						
	Gaz Klor	Sodyum Hipoklorit	Kalsiyum Hipoklorit	Lityum Hipoklorit	Dikloro İzosyanürat	Trikloro İzosyanürat
% Mevcut Klor	%100	%12-15	%65-70	%35	%56-60	%90
Ph Etkisi	Düşürür. pH>1.5	Arttırır. pH 13	Arttırır. pH 11.8	Arttırır. pH 10.7	Nötral pH 6.9	Düşürür. pH 2.9
Güneş Işığında n Kayıp	Evet	Evet	Evet	Evet	hayır	hayır
Fiziksel Görünüm	gaz	sıvı	Granül ve tablet	toz	Granül	Granül ve tablet

2.1.1.Klor gazı:%100 klor içerir. Çok zehirli ve tehlikelidir. Çok dikkatli kullanılmalıdır. Kullanımı en pahalı dezenfektanlardan birisidir Gazı renk olarak soluk yeşildir ve havadan ağırdır. Uygun şekilde kullanılmaz ve depolanmaz ise ölümcül olabilir. Basıncılı çelik tüplerde muhafaza edilir. Gaz klor çok asidiktir. Bu yüzden kullanılırsa havuz pH'ını ayarlamak için çok fazla miktarda soda külü kullanılmalıdır.

2.1.2. Sıvı klor (sodyum hipoklorit): %10-12 aktif klor içerir; pH 12-13 arasındadır. Çok bazik olduğundan havuz suyunun pH'ında hafif bir artışa sebep olur. Daha ekonomik ve daha emniyetlidir. Kararlı değildir, aktivitesini çabuk kaybeder. Uygun stabilizatör kullanılmazsa açık havuzlarda güneş ışınları sodyum hipokloriti parçalar. Bu açıdan açık

yüzme havuzlarında kullanımı ekonomik değildir. Depolama süresi sınırlıdır ve yavaş yavaş ayrışarak etkili klor oranı düşer.

2.1.3. Kalsiyum hipoklorit (granül, tablet): Ağzı sıkıca kaplı kaplarda karanlık kuru ve serin ortamlarda saklandığında oldukça stabildir. Tozun yağ ve yanıcı maddelerle karışmamasına dikkat edilmelidir. Karışırsa yangına neden olabilir. Stabilizatör içermez. Alkalidir.

2.1.4. Lityum hipoklorür(LiOCl)(katı halde): %35 aktif klor içerir; pH 10-11 arasındadır. Çoğu klorlu dezenfektandan daha pahalıdır. Alkali bir üründür. Havuz suyuna lityum hipokloritin ilavesi havuzun pH'ını artırır. Mükemmel bir stabilizeye sahiptir. Bulanıklığa sebep olmaksızın sert havuz sularında çok iyi çalışır(*Arı-Kim, İnşaat Yüzme Havuzu Yapımı ve Kimyasallar, Atık Su Arıtımı ve Su İzolasyonu ve Yapı Kimyasalları.*, n.d.)(*Türk Standartları Enstitüsü , TSE 11899, Yüzme Havuzu Suyunun Hazırlanması, Teknik Yapım, Kontrol, Bakım ve İşletmesi İçin Genel Kurallar , Nisan 2000.*, n.d.).

2.2. pH Düzenleyiciler

Havuz suyunun pH seviyesinin kontrol altında tutulması, dezenfektanların etkinliğini artırır ve suyun kullanıcılar için güvenli olmasını sağlar. pH seviyesi 7.2 ile 7.8 arasında olmalıdır. Aksi takdirde, su fazla asidik ya da alkali hale gelir ve hem havuzdaki ekipmanlara zarar verir hem de kullanıcılar için rahatsızlık oluşturur. Sodyum karbonat, hidroklorik asit, karbonik asit gibi asidik ve bazik maddeler havuz pH ayarlamasında kullanılır(<https://www.mkhavuz.com/HizmetSayfaları/8/Havuz-Suyu-Sartlandirma.aspx>, n.d.).

2.2.1.pH'ın Havuz Suyundaki Önemi

- 1. Kimyasal Dengenin Sağlanması:** pH değeri, havuzda kullanılan dezenfektanların (örneğin, klor) etkinliğini doğrudan etkiler. Klor, pH 7.2 - 7.6 aralığında en etkili şekilde çalışır. Eğer pH değeri bu aralığın dışında olursa, klor ve diğer kimyasal maddeler etkin bir şekilde çalışamayabilir, bu da suyun kirlenmesine ve sağlıksız hale gelmesine yol açabilir.

- **Asidik pH (7'nin altında):** pH seviyesi düşükse, havuz suyundaki dezenfektanlar (örneğin, klor) daha hızlı reaksiyona girer ve etkilerini çabuk kaybedebilir. Ayrıca, asidik su, havuz ekipmanlarına zarar verebilir ve ciltte tahrişe yol açabilir.

- **Alkalik pH (7'nin üstünde):** pH seviyesi çok yüksekse, dezenfektanlar etkisizleşir, bu da bakterilerin ve yosunların çoğalmasına neden olabilir. Ayrıca, alkali su, havuzda mineral birikintileri (kireç ve su sertliği) oluşumuna yol açabilir.
- 2. **Su Berraklığı ve Temizliği:** pH dengesinin doğru olması, havuzun berraklığını korur. Düşük pH (asitlik) seviyeleri, suyun bulanıklaşmasına ve suyun kirlenmesine neden olabilir. Yüksek pH seviyeleri ise, minerallerin suyun içinde çözünmesini zorlaştırır, bu da suyun bulanık hale gelmesine yol açabilir.
- 3. **Havuz Ekipmanlarının Korunması:** pH değeri, havuz ekipmanlarının (filtreler, pompa sistemleri, ısıtıcılar vb.) ömrünü etkiler. Asidik su, metal ekipmanlarda korozyona (paslanmaya) yol açabilir, bu da ekipmanların zarar görmesine ve bakım masraflarının artmasına neden olur. Alkalik su ise, suyun içinde mineral birikintilerinin (kireç) oluşmasına yol açabilir, bu da filtrelerin tıkanmasına ve ekipmanların verimsiz çalışmasına neden olur.
- 4. **Cilt ve Göz Sağlığı:** Havuz suyunun pH seviyesi, suya giren kişiler için de önemlidir. Düşük pH (asitlik), ciltte tahriş, gözlerde yanmaya neden olabilir. Ayrıca, pH seviyesi çok yüksek olduğunda, su cildin doğal dengesini bozabilir ve kaşıntıya yol açabilir. Bu nedenle, havuz suyu pH seviyesinin doğru aralıkta tutulması, kullanıcıların konforu ve güvenliği için çok önemlidir.
- 5. **Yosun ve Bakteri Kontrolü:** pH dengesizliği, havuzda yosun ve bakteri üremesine yol açabilir. Yüksek pH seviyeleri (alkalik su), klorun etkisini zayıflatır ve bu da bakterilerin ve yosunların çoğalmasına neden olabilir. Bu yüzden doğru pH seviyesi, havuz suyunun sağlıklı ve hijyenik olmasını sağlar.

2.3. Yosun önleyiciler

Yosun yada algler, özellikle sıcak havalarda hızla büyüeyebilen mikroorganizmalar olup, suyun bulanıklaşmasına ve kayganlaşmasına yol açar. Yosunlar havuzun filtreleme sistemine zarar verebilir ve filtrenin verimli çalışmasını engelleyebilir. Yosun ve alglerin kontrolü için yosun önleyici ve öldürücü ajanlar kullanılır(<https://www.e-Havuzmarket.Com/Blog/Icerik/Havuz-Kimyasallari-Kullanim-Orani>,

n.d.; *Türk Standartları Enstitüsü , TSE 11899, Yüzme Havuzu Suyunun Hazırlanması, Teknik Yapım, Kontrol, Bakım ve İşletmesi İçin Genel Kurallar , Nisan 2000.*, n.d.; *Uygulamalı Havuz Enstitüsü Havuz Operatör El Kitabı, UHE Teknik Komisyonu, 2005).*

Havuz sularında yosun, özellikle sıcak hava koşullarında ve yetersiz kimyasal denetimlerde yaygın olarak görülen bir sorundur. Yosunlar, mikroskobik bitkiler olup genellikle havuz suyunda yeşil, sarı veya kahverengi renklerde görünebilirler. Yosunlar, suyun yüzeyine yapışarak çoğalır ve estetik kaygılarla birlikte sağlık açısından da tehlikeler oluşturabilir. Havuz suyunun pH seviyesi, klor düzeyi ve alkalinite gibi kimyasal denetimlerinin yetersiz olması yosunların çoğalmasına zemin hazırlar.

Yosunların Önlenmesi ve Temizlenmesi:

1. **Kimyasal Düzeyleri Kontrol Etmek:** Havuz suyunun pH seviyesi, klor düzeyi ve alkalinite gibi kimyasal denetimlerinin düzenli olarak kontrol edilmesi önemlidir. pH seviyesi genellikle 7.2-7.6 aralığında olmalıdır.
2. **Düzenli Temizlik:** Havuzun dip ve kenarları düzenli olarak temizlenmeli ve suyun filtrasyon sistemleri düzgün çalıştırılmalıdır. Filtrelerin düzenli bakımı yosunların önlenmesinde yardımcı olur.
3. **Şok Tedavisi (Superchlorination):** Yosunların yoğun olduğu durumlarda, havuz suyu şok tedavisi (yani yüksek miktarda klor kullanma) ile temizlenebilir.
4. **Yosun Önleyici Kimyasallar:** Yosunların büyümesini engellemek için piyasada yosun önleyici kimyasallar bulunmaktadır. Bu kimyasallar, düzenli kullanıldığında yosun oluşumunu engellemeye yardımcı olabilir.

Tablo 3: Piyasada satılan yosun önleyici ve öldürücü amaçlı kimyasallar(*Ferrodor Yüzme Havuzu Kimyasalları*
[Http://Www.Ferrodor.Org/Incele.Php?Id=OQ==](http://www.Ferrodor.Org/Incele.Php?Id=OQ==), n.d.; [Https://Www.e-Havuzmarket.Com/Blog/Icerik/Havuz-Kimyasallari-Kullanim-Orani](https://www.e-Havuzmarket.Com/Blog/Icerik/Havuz-Kimyasallari-Kullanim-Orani), n.d.; [Https://Www.Mkhavuz.Com/Dezenfeksiyondetay/27/Havuz-Kimyasallarinin-Kullanimi-ve-Olcumlerinin-Yapilmasi.aspx](https://www.Mkhavuz.Com/Dezenfeksiyondetay/27/Havuz-Kimyasallarinin-Kullanimi-ve-Olcumlerinin-Yapilmasi.aspx), n.d.)

Ürün Adı	Yosun Önleyici	Yosun Önleyici	Köpüksüz algisid, yosun önleyici	Yosun Önleyici
Kimyasal Adı	Quaterner Amonyum Sülfat	Benzalkonyum Klorür	Polimerik Quaterner amonyum, kompleks yapıcı ve stabilizatörlerin sudaki karışımı	Benzalkonyum klorür+ Quaterner amonyum tuzu
Bileşenler	Alüminyum Klorhidrat %10 Polimerik Quaterner Amonyum Tuzu %22 Katyonik Aktif Madde %24	Yüzey aktif madde %10	Alüminyum klorhidrat %5-15 Polimerik Quaterner amonyum tuzu %15-30 Bakır sodyum EDTA <5% Katyonik aktif madde %15-30 Kompleks yapıcı stabilizatör %1-5	Min%30 katyonik aktif madde
Form	Sıvı	Sıvı	Sıvı	Sıvı
Yoğunluk (Oda Sıcaklığında)	1.1 gr/cm ³	1-1,02	0.8-1.2 g/ml	
pH	6.1	7-7,5	5,5-6,5	8-8,2

2.4. Flokülanlar(Çöktürücüler)

Flokülanlar, suyun içinde bulunan küçük parçacıkları bir araya getirerek, bu parçacıkların filtreleme yoluyla temizlenmesini sağlar. Bu kimyasallar, suyun bulanık olmasını engelleyerek, havuzun estetik ve hijyenik kalitesini artırır. Flokülasyon amacıyla alüminyum ve demir tuzları kullanılır. Alüminyum esaslı topaklayıcı bileşikler pH değeri 6,5-7,2 arasında olan sularda ideal kullanımlı bileşiklerdir. Demir tuzları ise 6,5 -7,5 pH değerli sularda iyi netice verirler. Aşağıda, havuzlarda sıkça

kullanılan flokülant kimyasalları ve detayları verilmiştir(*Türk Standartları Enstitüsü , TSE 11899, Yüzme Havuzu Suyunun Hazırlanması, Teknik Yapım, Kontrol, Bakım ve İşletmesi İçin Genel Kurallar , Nisan 2000., n.d.; Uygulamalı Havuz Enstitüsü Havuz Operatör El Kitabı, UHE Teknik Komisyonu, 2005*). Flokülasyon amacıyla kullanılan kimyasallar,

- a)Alüminyum sülfat
- b)Alüminyum klorür hegzahidrat
- c)Sodyum alüminat
- d)Alüminyum hidroksi klorür
- e)Alüminyum hidroksilklorid sülfat
- f)Demir klorid sülfat
- g)Ozon
- h)Demir III sülfat
- ı)Demir III klorid hekza hidrat(*Uygulamalı Havuz Enstitüsü Havuz Operatör El Kitabı, UHE Teknik Komisyonu, 2005*)

2.4.1. Alüminyum Sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Alüminyum sülfat, havuzlarda en yaygın kullanılan flokülantlardan biridir. Suda çözüldüğünde, alüminyum iyonları serbest kalarak suyun içindeki negatif yüklü partikülleri toplar ve floklaşma sağlar. Bu kimyasal, özellikle inorganik partiküllerin giderilmesinde etkilidir. Alüminyum sülfatın kullanımı, suyun bulanıklığını gidermek için oldukça etkilidir, ancak dikkatli kullanılması gerekir, çünkü fazla kullanım durumunda pH seviyesinin düşmesine neden olabilir.

2.4.2. Demir(III) Sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

Demir(III) sülfat, alüminyum sülfatın bir alternatifi olarak kullanılabilen bir başka etkili flokülanttır. Özellikle organik kirleticileri temizlemek için tercih edilir. Demir iyonları, partikülleri çekerek birbirine bağlar ve daha büyük floklar oluşturur. Demir(III) sülfat, bazı durumlarda pH değişikliklerine neden olabilir, bu nedenle dikkatli bir şekilde uygulanması gerekir.

3.Sonuç

Dezenfektanlar, pH düzenleyiciler, algisitler ve flokülantlar gibi kimyasallar, su kalitesini korumak ve sağlıklı bir ortam yaratmak için kullanılır. Havuz kimyasallarının doğru kullanılmaması, insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir. Özellikle klor, yüksek dozlarda solunum yolu problemleri, göz ve deri tahrişlerine neden olabilir. Klorlu havuzlarda astım ve solunum problemleri yaşayan bireylerin sayısı artmaktadır. Bununla birlikte, kimyasalların aşırı kullanımı, çevresel etkiler yaratabilir. Kimyasal atıkların su yollarına karışması, su ekosistemlerinde bozulmalara yol açabilir. Havuz kimyasallarının etkili olabilmesi için doğru zamanda ve doğru miktarda kullanılması gerekmektedir. Kimyasalların doğru kullanılması, suyun kalitesinin kontrol edilmesi önemlidir. Havuz kimyasalları, suyun sağlıklı kalması ve kullanıcıların güvenliği için önemlidir.

Kaynakça

Arı-kim, inşaat yüzme havuzu yapımı ve kimyasallar, atık su arıtımı ve su izolasyonu ve yapı kimyasalları. (n.d.).

Ferrodor yüzme havuzu kimyasalları
<http://www.ferrodor.org/incele.php?id=OQ==>. (n.d.).

<https://www.e-havuzmarket.com/blog/icerik/havuz-kimyasallari-kullanim-orani>. (n.d.).

<https://www.havuzcumarket.com/blog/icerik/havuz-kimyasallari-nasil-kullanilir>. (n.d.).

<https://www.mkhavuz.com/Dezenfeksiyondetay/27/Havuz-Kimyasallarinin-Kullanimi-ve-Olcumlerinin-Yapilmasi.aspx>. (n.d.).

<https://www.mkhavuz.com/HizmetSayfalari/8/Havuz-Suyu-Sartlandirma.aspx>. (n.d.).

Johnson Diversey, divergard havuz kimyasalları. (n.d.).

Türk Standartları Enstitüsü , TSE 11899, Yüzme Havuzu Suyunun Hazırlanması, Teknik Yapım, Kontrol, Bakım ve işletmesi için Genel Kurallar , Nisan 2000. (n.d.).

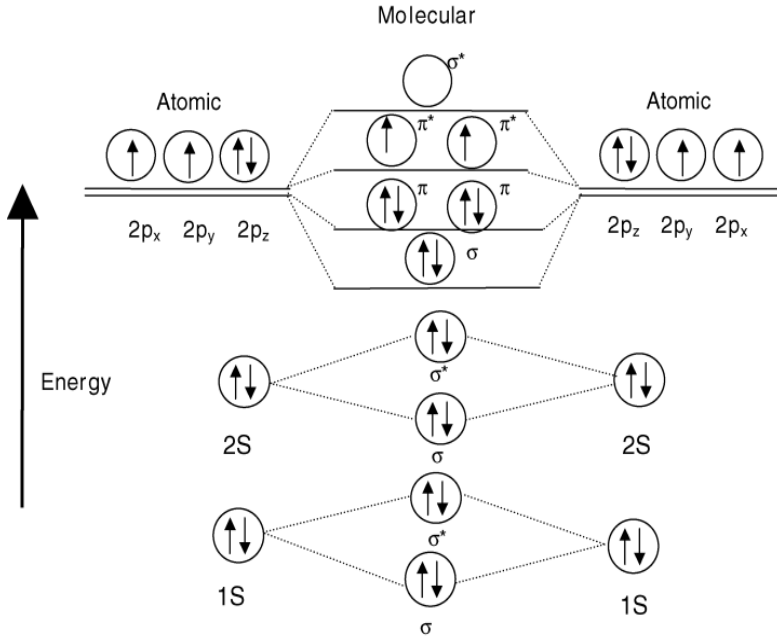
Uygulamalı havuz enstitüsü havuz operatör el kitabı, UHE teknik komisyonu. (2005).

YAĞLARIN OKSİDASYON MEKANİZMASI

Ayşegül TÜRK BAYDIR

Giriş

Yemeklik yağların oksidasyonu ışık, ısı, yağ asitlerinin kompozisyonu, oksijen türleri, metal gibi küçük bileşenler, pigmentler, fosfolipitler, serbest yağ asitleri, mono- ve diaçilgliseroller, termal olarak okside bileşikler, ve antioksidanlardan etkilenir. Yağların oksidatif stabilitesi işleme ve depolama sırasında oksidasyona karşı gösterdiği dirençtir. Oksidasyona karşı direnç, kritik noktaya ulaşmak için gerekli zaman süresi olup bu süre duyusal değişim veya oksidatif sürecinin ani hızlanma olduğu süre olarak ifade edilebilir. Oksidasyon sırasında düşük molekül ağırlıklı tadını değiştirecek bileşikler olduğu için oksidatif stabilize yağ kalitesi ve raf ömrünü belirlemek için önemli bir göstergedir. Ayrıca yağların oksidasyonu sırasında yağ asitleri yok olarak toksik bileşikler ve oksitlenmiş polimerler üretilmektedir. Farklı kimyasal mekanizmalar, oto-oksidasyon ve Fotoduyarlı oksidasyon, işleme ve depolama esnasında oksijenin türlerine bağlı olarak yemeklik yağların oksidasyonundan sorumludur. Triplet oksijen $^3\text{O}_2$ ve singlet oksijen $^1\text{O}_2$ olmak üzere iki farklı oksijen yemeklik yağların oksidasyonundan sorumludur(Choe & Min, 2006). Bu oksijen türlerinin molekül orbitalleri Şekil 1 ve Şekil 2 de verilmiştir.



Şekil 1. Triplet oksijenin molekül orbitali



Şekil 2. Singlet oksijenin molekül orbitali (Choe & Min, 2006)

Oksijen molekülü temel halde triplet halde bulunur ve singlet haline göre daha karardır (Azadeh, 2008). Temel halde oksijen molekülü peroksit hidroksil ve süperoksit formlarına göre daha karardır. Temel halde oksijen molekülü triplet olup çiftlenmemiş iki elektronu aynı spin kuantum sayılı olup herbiri farklı antibağ π^* orbitallerinde bulunur. Oksijen başka moleküllerle oksidasyon tepkimesi verebilir, ancak, yüksek termodinamik reaktiviteye rağmen reaksiyonları kinetik olarak spin kısıtlaması nedeniyle yavaştır. Enerji absorblayarak singlet oksijen oluşumuna sebep olur. Spin kısıtlaması singlet oksijende kaldırıldığı için oksidasyon kapasitesi de oldukça artar. Özellikle bitkilerde klorofil ve öncülleri tarafından ışık absorblayarak üretilir. Singlet oksijenin 200ns gibi oldukça kısa yarılanma ömrü olup yakınındaki hedef moleküllerle tepkimeye girer (Krieger-Liszkay, 2004).

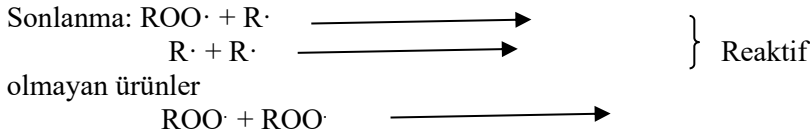
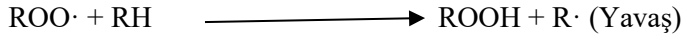
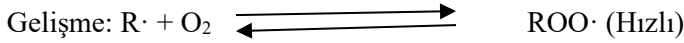
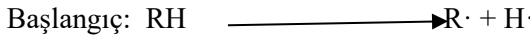
3O_2 molekülü lipid radikalleri ile reaksiyona girerek serbest radikal zincir reaksiyonu olarak adlandırılan otooksidasyona neden olur. Fotoduyarlı oksidasyonu 1O_2 üretildiği ışık duyarlılaştırıcı ve atmosferik oksijenin varlığında meydana gelir. 1O_2 uyarılmamış halde 3O_2 'ye göre 93,6 kJ daha yüksek enerjiye sahiptir (Choe & Min, 2006). Singlet oksijen, lipidleri yaygın olan triplet oksijenden çok daha hızlı okside eder. Çünkü

triplet oksijende son yörüngedeki elektronlar paralel spinli iken singlet oksijende zıt spinlidir. (Şekil 1-2) Bu yüzden singlet oksijen baskılayıcılar da lipid oksidasyonu üzerinde önemli inhibitör etkiye sahiptir(Çalıkoglu, 2008).

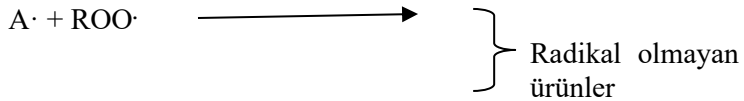
1.Yemeklik Yağlarda Otooksidasyon

Doymamış yağların oksijenle reaksiyona girerek hidroperoksitlerin oluşumu serbest radikal zinciri olarak adlandırılır ve üç basamakta gerçekleşir. 1. Basamakta serbest radikal oluşumu($R\cdot$) gerçekleşir. Gelişme basamağında $R\cdot$ oksijenle tepkimeye girerek peroksi radikali ($ROO\cdot$) oluşturur ve oluşan bu peroksi radikali doymamış yağlarla peroksitleri($ROOH$) oluşturur. Sonlanma basamağında $R\cdot$ ve $ROO\cdot$ ların birleşmesiyle radikal olmayan ürünler oluşur(Frankel, 1985). Yağların oto-oksidasyonu, serbest radikal zincir reaksiyonu, başlangıç gelişme ve sonlandırma aşamaları:

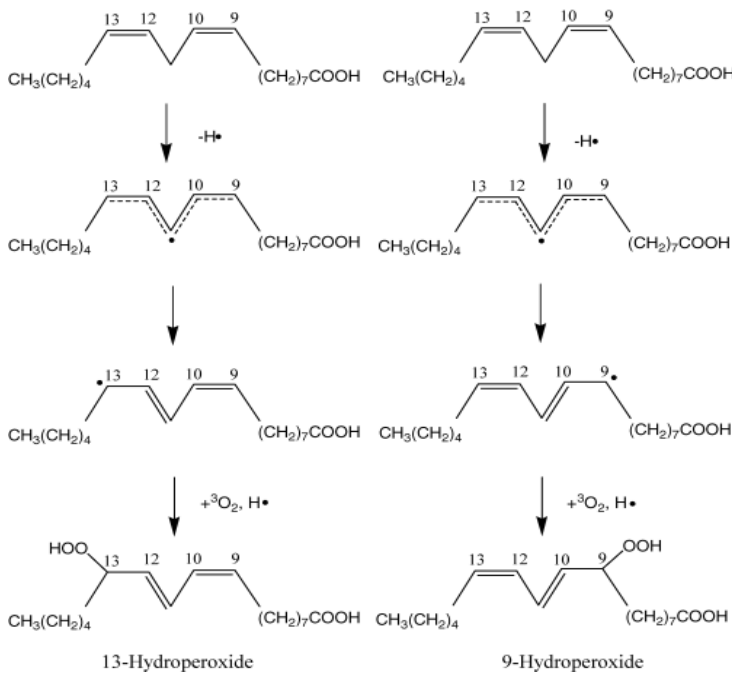
R =lipid alkil



Antioksidanlar(AH) ise reaksiyon başlangıç yada gelişme aşamasında müdahale ederek zincir reaksiyonunun kesilmesine sebep olur(Frankel, 1985).



Yağların oto-oksidasyonunda yağ asitleri ya da açılgliserollerin radikal formları gereklidir. Yağ asitleri veya açılgliserollerden başlangıç reaksiyonunda hidrojen ayrılarak lipid alkil grupları oluşur. Isı, metal katalizörler ve ultraviyole ve görünür ışık yağ asitleri veya asilgliserollerden serbest radikal oluşumunu hızlandırabilir. Yağ asitleri veya açılgliserollerden hidrojeni ayırmak için gerekli enerji molekül içindeki hidrojenin pozisyonuna bağlıdır. Çift bağa bitişik hidrojen atomu, 2 çift bağ arasındaki hidrojen atomu kolaylıkla kırılır. Linoleik asitin C11 hidrojeni 50 kcal / mol ile C8 ve C14 'hidrojeni ayırmak için gereken enerji 75 kcal / mol, C17 ya da C18 hidrojeninin ayrışma enerjisi yaklaşık 100 kcal / moldür. Lipid alkil kökü $^3\text{O}_2$ ile reaksiyona girer ve bir reaktif radikal, peroksi lipid radikali oluşturur. Bu reaksiyon normal oksijen basıncında oldukça hızlıdır. Bu nedenle lipid alkil radikalının konsantrasyonu lipid peroksi radikalının konsantrasyonundan oldukça düşüktür. lipid peroksi radikali diğer lipid moleküllerinden hidrojen alır ve hidroperoksit ve diğer lipid alkil radikallerini oluşturur. Bu radikaller oksidasyon reaksiyonunu katalize eder ve oto-oksidasyon, serbest radikal zincir reaksiyonu olarak adlandırılır. Lipid peroxy radikali and hydroperoxide lipid oluşum oranları sadece sıcaklık ve oksijenin kullanılabilirliğine bağlıdır(Choe & Min, 2006). (Şekil 3)



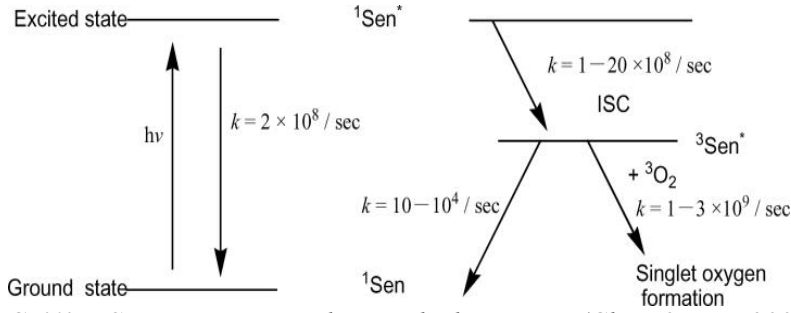
Şekil 3. Linoleik asitten oto-oksidasyonla hidroperoksit oluşumu(Choe & Min, 2006)

Sınıf	Oleik asit	Linoleik asit	Linolenik acid
Aldehitler	Oktanal	Pentanal	Propanal
	Nonanal	Heksanal	Butanal
	2-Decenal	2-Octenal	2-Butenal
	Decanal	2-Nonenal	2-Pentenal
		2,4-Decadienal	2-Hexenal
			3,6-Nonadienal
			Decatrienal
Karboksilli asitler	Metil heptanoat	Metil heptanoat	Metil heptanoat
	Metil octanoat	Metil octanoat	Metil octanoat
	Metil 8-oksooctanoat	Metil 8-oksooctanoat	Metil nonanoat
	Metil 9-oksononanoat	Metil 9-oksononanoat	Metil 9-oksononanoat
	Metil 10-oksodecanoat	Metil 10-oksodecanoat	Metil 10-oksodecanoat
	Metil 10-okso-8-decenoat		
	Metil 11-okso-9-undecenoat		
Alkoller	1-Heptanol	1-Pentanol	
		1-Octen-3-ol	
Hidrokarbonlar	Heptan	Pentan	Etan
	Oktan		Pentan

Tablo 1. Yağ asidi metil esterlerinden otooksidasyon mekanizmasıyla oluşan ikincil oksidasyon ürünleri(Choe & Min, 2006).

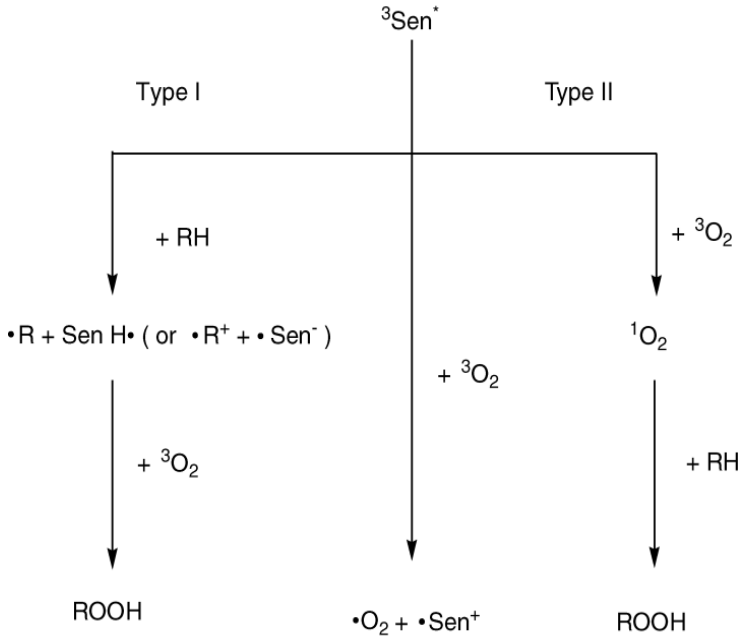
2.Singlet Oksijen Oluşumu Ve Yemeklik Yağlarda Fotoduyarlı Oksidasyonun Mekanizması

Yağ oksidasyonu, özellikle klorofil gibi duyarlandırıcılar(sensitizers) varlığında ışık tarafından hızlandırılır. Sensitizers singlet halde pikosaniyeler içinde ışık enerjisini absorblayarak kararsız hale gelir. Kararsız singlet sensitizers ışık emisyonuyla, iç dönüşüm veya sistemler arası geçiş yoluyla eski durumuna geri döner. Işık emisyonu ve iç dönüşüm sırasında sıcaklık ve floresans oluşur. Sistemler arası geçiş sensitizerin kararsız triplet durumunun oluşumuna neden olur(Choe & Min, 2006).



Şekil 5. Sensitizerin uyarılma ve deaktivasyonu(Choe & Min, 2006).

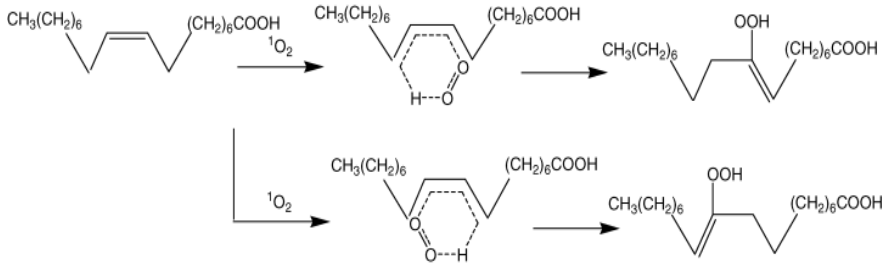
Kararsız triplet sensitizers hidrojen ya da alt tabakadan bir elektron kabul ederek radikalleri üretebilir. Kararsız triplet sensitizers $^3\text{O}_2$ ile reaksiyona girerek elektron transferi ile süperoksit anyon üretir. Süperoksit anyon, spontan dismutasyon tarafından reaktif oksijen türlerinin biri olan hidrojen peroksit üretir, ve demir ya da bakır gibi metaller varlığında, Haber-Weiss reaksiyonu ile hidrojen peroksitin süperoksitlerle reaksiyonu sonucu singlet oksijen oluşumu gerçekleşir(Choe & Min, 2006).



Şekil 6. Triplet uyarılmış sensitizerin substractlarla reaksiyonu(Choe & Min, 2006)

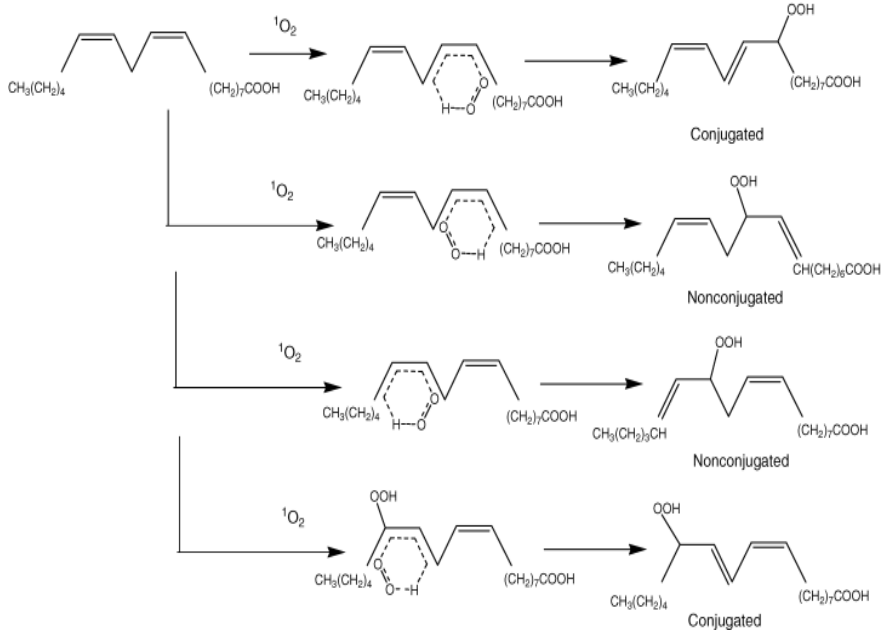
Sensitizerin uyarılma enerjisi $^3\text{O}_2$ 'ye aktarılarak $^1\text{O}_2$ molekülünün

oluşumu sağlanır ve sensitizers eski haline döner. Sensitizersin 1 molekülü inaktif olmadan önce 10^3 - 10^5 molekülü oluşturabilir. Tip I veya II işlemler oranı sensitizörlerin ve substratlar türüne ve substract ve oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Kolaylıkla okside olan fenol ve aminler kolaylıkla indirgenen kinonlar tip I lehine sonuçlanırken Diğer yandan, kolaylıkla okside olmayan yada indirgenmeyen olefinler, dienler ve aromatik bileşikler, daha çok tip II tercih etmektedir. 1O_2 diğer moleküllerle kimyasal reaksiyona girerek onlara enerjisini aktarır. 1O_2 doymamış yağlı asitler ile reaksiyona girer, daha çok alil hidroperoksitleri oluşturur(Choe & Min, 2006).



Şekil 7. Oleik asitten alil hidroperoksit oluşumu(Choe & Min, 2006).

Elektrofilik 1O_2 doğrudan yüksek elektron yoğunluklu çift bağları ile reaksiyona girerek bir alkil radikalini oluşturmaksızın, hidroperoksitler oluştururlar. Hidroperoksit oluştuğu zaman çift bağ göçüyle konjuge ve konjuge olmayan trans yağ asitleri oluşur(Choe & Min, 2006).



Şekil 8. Singlet oksijenle linoleik asit oksidasyonunda Hidroperoksit oluşumu(Choe & Min, 2006)

KAYNAKLAR

- Azadeh, N. (2008). Singlet and Triplet oxygen. *Cognition Reflection and Analysis, Nasrin Afshar Azadeh*. Retrieved from <http://genuspolitics.blogspot.com.tr/2008/09/singlet-and-triplet-oxygen.html>
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation, 5, 169–186.
- Çalikoğlu, E. (2008). *Fındıkların Uçucu Yağ İçeren Yenilebilir Protein Filmlerle Kaplanması ve Depolama Sırasındaki Oksidatif Stabilité ve Duyusal Kalite Üzerine Etkisi*. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Frankel, E. N. (1985). *Flavor Chemistry of Fats and Oils*. (D. B. Min & Thomas A. Smouse, Eds.).
- Krieger-Liszkay, A. (2004). Singlet oxygen production in photosynthesis. *Oxford Journals Science & Mathematics Journal of Experimental Botany*, 56(411), 337–346.

TIBBİ ARAşTIRMALAR VE İLAÇ GELİşTİRME SÜREÇLERİNDE BİYOKİMYANIN ANAHTAR ROLÜ

Hatice AKKAYA¹

1. GİRİş

Biyokimya, hastalıkların kökenlerini ve nasıl ilerlediğini anlayabilmek için sinyal yollarını ve genetik mekanizmaları çözerek, atomik ve hücresele düzeydeki süreçlerin işleyişini anlamamıza yardımcı olur. Bu sayede daha hassas tanı araçları geliştirilmiş ve hastalıkların doğru şekilde teşhis edilip tedavi edilmesi sağlanmıştır (Barr, 2018)

Son dönemde CRISPR gen düzenleme, proteomik, moleküler profillemeye gibi ileri düzey teknolojiler, tıp dünyasını devrim niteliğinde değiştirmiştir. Yeni tedavi stratejilerinin belirlenerek, yüksek özgüllüklü, az yan etkili ilaçların tasarlanması, biyokimyanın ilaç keşfi alanındaki rolünü vurgulamaktadır; bu da kişiye özel tıp alanının gelişimine imkan tanımaktadır (Zhu, 2022).

Bireylerin genetik, biyolojik ve çevresel özelliklerine dayalı özel tedavi planlarından oluşan kişiselleştirilmiş tıp, biyokimya alanındaki en dikkat çekici gelişmelerden biridir. Bu yaklaşım, her bireyin hastalıklara yatkınlık, tedavilere karşı gösterilen yanıtlar ve metabolik süreçleri daha doğru bir şekilde tespit etmeye imkan tanır. Genetik testler ve biyobelirteçlerle tedavi süreçleri daha verimli hale gelir ve hem tedaviye umut katılmış olur, hem de hastaların yaşam kalitesi artırılır (Mathur, & Sutton, 2017).

Biyokimyanın disiplinlerarası iş birliği, modern tıpta gelişmelere olanak sağlamıştır. Bu iş birliği, bilgiyi yenilikçi tedavi yöntemlerine dönüştürmüştür (Madhu, Cherian, & Gautam, 2022). Sonuç itibariyle, biyokimya modern sağlık hizmetlerinde bilimsel ve teknolojik yeniliklerin yapılmasına ve sürdürülebilir sağlık çözümleri sunulmasına olanak sağlamaktadır.

¹ Doç. Dr., Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Hamidiye Eczacılık Fakültesi, hatice.akkaya@sbu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7276-6919.

2. BİYOKİMYASAL SÜREÇLER VE HASTALIKLARLA İLİŞKİSİ

Nörodejeneratif hastalıklar ve diyabet gibi kompleks hastalıkların temel mekanizmalarını ortaya koyan biyokimya, tedavi hedeflerini ve hastalıkların ilerlemesini yönlendiren metabolik değişiklikleri açıklığa kavuşturur.

Kanser, metabolik enzim düzensizliğinden etkilenir, bu da hücre proliferasyonunun artmasına ve apoptoza karşı direncin gelişmesine yol açarken yağ asidi oksidasyonu ve mitokondriyal solunum gibi adaptasyonlar da geçirir. Bir tür peptidilprolyl izomeraz olan FKBP51 proteini, PI3K/Akt sinyal yollarıyla etkileşir ve bir tümör baskılayıcı gen gibi hareket eder (Mahé, Rios-Fuller, Karolin, & Schneider, 2023; Galila, Atawna, Damri, Abed, & Azab, 2024). Özellikle Tip 2 diyabet (T2DM), yine bu proteinle ilişkili olup, T2DM’deki metabolik bozukluklar, diyabetin karakteristik semptomlarına neden olur (Smedlund, Sanchez, & Hinds, 2021).

Hücre içinde yanlış katlanmış proteinlerin birikimi ve toksik hale gelmesi nörodejeneratif hastalıklarda önemli bir rol üstlenir. AKT/MAPK ve mTOR yollarının düzensizliği nöronal işlev bozukluğuna ve yanlış katlanmış protein birikimine yol açar ki bu değişiklikler nörodejeneratif hastalıkların tedavilerine de dirençli hale getirir (Jha vd., 2024). Bu bağlamda metabolik ve nörodejeneratif hastalıkları anlamak için sadece biyokimyasal süreçleri değil, çevresel etmenler ve tabii ki bireysel sağlığı da içine alan geniş bir perspektif gereklidir.

NF-κB, mTOR ve Hippo gibi hücresel yanıt ve metabolizma düzenleyici sinyal yolları (Cucu, 2022) ve kalsiyum dengesindeki anormallikler kardiyovasküler hastalıklarda (Marín-García, 2011) önemli rol oynadığından, bu etkileşimler ilaç geliştirme açısından kritik bir alan oluşturmaktadır.

Biyolojik sistemlerin farklı düzeylerdeki etkileşimlerini ifade eden Multiskale interaktom çerçevesi hastalıkların daha etkili bir şekilde anlaşılmasına ve tedavi edilmesine yardımcı olmaktadır (Ruiz, Zitnik, & Leskovec, 2021). Ayrıca Denge Modellerinin Yarı-Definit Gevşetilmesi yöntemi, denge durumlarını ve etkileşimleri modelleyen sistemlerde daha doğru sonuçlar vererek, hastalıkların mekanizmalarının anlaşılmasını kolaylaştırır (Gitter, & Bar-Joseph, 2016).

3. İLAÇ KEŞFİ VE BİYOKİMYA

Hesaplamalı teknikler, ilaç keşif sürecinin daha verimli ve etkili olmasını sağlarken, ilaçların vücutta nasıl davrandığını anlamamıza olanak tanır. Bu sayede, ilaçların hedef yapı ile etkileşimini, nasıl metabolize olduklarını ve hangi yan etkilere neden olabileceklerini inceleyerek, daha güvenli tedavi seçeneklerinin bulunmasına yardımcı olur (Akkaya, & Sümer, 2024).

Moleküler docking, ilaç adayları ligand yapıları ile hedef proteinleri arasındaki bağlanma etkileşimlerini değerlendirir. Örneğin, *Verbena officinalis* L. bitkisine ait bir metabolit olan quercetin Glukoz-6-fosfat dehidrojenaz enzimi ile gösterdiği etkileşim, onu güçlü bir ilaç adayı olarak ortaya koymaktadır. Ayrıca, moleküler dinamik simülasyonları quercetin flavonoidinin stabilitesini kanıtlayarak, biyolojik sistemlerde etkili olabileceğini göstermiştir (Akkaya, & Özmaldar, 2024). Ayrıca, *Matricaria chamomilla* L. içeriğinde bulunan apigenin, quercetin ve galaxolide gibi bileşiklerin IL-6, JAK-1 ve TNF- α gibi Romatoid artrit (RA) ile iliőekli hedef proteinlere karşı inhibitör aktiviteleri *in silico* yöntemlerle ortaya konmuş, ilaç benzeri özellikleri ile ADME/T özellikleri online araçlarla belirlenmiştir (Özmaldar, & Akkaya, 2024).

ADME/T analizi ilaç adaylarının farmakokinetik, farmakodinamik ve toksikolojik özelliklerini inceleyerek, ilaç benzerliğini, etkinliğini ve güvenlik profillerini belirlemeye katkı sağlar (Wu vd., 2020). Örneğin altı quinazolin türevinin, uygun farmakokinetik profilleri ve düşük toksisite özellikleri ile potansiyel EGFR inhibitörleri olabileceği raporlanmıştır (Shah vd., 2024).

Hesaplamalı analizler ilaç tasarımında önemli ilerlemeler sağlamış olsa da her zaman gerçek biyolojik sonuçları tam olarak karşılayamayabilir. Bu nedenle deneysel doğrulamanın rolü son derece önemlidir.

Kanser tedavisinde kiőıye özel tedavi yöntemlerinin geliştirilmesinde önemli bir rolü olan, özellikle tümör biyobelirteçleri, tümörlerdeki spesifik moleküler değişiklikleri tespit ederek özel tedavi stratejilerine olanak sağlar. Yeni nesil dizileme ve çoklu omik teknolojileri, tümör biyobelirteçlerinin keşfini genişletmiş ve bu da klinik anlamda

büyük önem taşımaktadır (Tikam vd., 2024). Hastaların tümör profillerine göre özelleştirilmiş tedavi yöntemlerini kullanan kişiye özel tıp, daha etkili tedavi seçenekleri sunarak tedavi sürecini iyileştirmekte ve başarısını artırmaktadır (Cerella, Lorant, Aquilano, & Diederich, 2022). Yine de biyobelirteçlerin güvenilirliği konusunda hala zorluklar bulunmaktadır. Gelecekte, yapay zeka (AI) ve görüntüleme tekniklerinin birleşimi ile biyobelirteç doğrulamasında önemli gelişmeler beklenmektedir (Cerella, Lorant, Aquilano, & Diederich, 2022).

4. BİYOTEKNOLOJİ VE YAPAY BİYOKİMYA

Bilimsel araştırmalarda ve uygulamalarda köklü değişiklikler sağlayan CRISPR-Cas9, genom düzenlemenin temel ilkelerini yeniden tanımlayarak genetik hastalıkların tedavisinden çevresel iyileştirme projelerine kadar çok çeşitli uygulamalara imkan sunmaktadır (Ansori vd., 2023). Bu teknoloji, Çin Hamsteri Ovary (CHO) hücre hatlarının optimizasyonunda, biyofarmasötik kaliteyi ve verimi artırarak, biyoterapötiklerin üretim süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır (Grav, la Cour Karottki, Lee, & Kildegard, 2017).

CRISPR-Cas9' un tıptaki potansiyeli büyük olsa da, germ hattı üzerindeki genetik değişiklikler etik kaygılar oluşturmaktadır. Bu nedenle, güvenli ve sorumlu bir şekilde kullanılabilmesi için küresel mevzuat ve etik standartların oluşturulması gerekmektedir (Doudna & Charpentier, 2014).

Enzimlerin ilaç taşıma ve biyomalzeme alanlarındaki kullanımı, terapötik etkinlik ve materyal fonksiyonelliği bakımından önemlidir. Özellikle enzim duyarlı ilaç taşıma sistemleri (DDS), hedefe yönelik ilaç salınımını daha hassas gerçekleştirir ve yan etkileri minimize eder (Shahriari vd., 2019). Geleneksel tedavilerin dezavantajlarını aşmak için kullanılan ve ilaç güvenliğini artırarak, tedavi etkinliğine önemli katkı sağlayan nanomalzeme tabanlı ilaç taşıma sistemleri, ilaçların hedeflenmiş şekilde taşınmasını sağlamaktadır (Cheng, Xie, & Sun, 2023). Ayrıca çoklu ilaç dirençli bakterilere karşı mücadelede tıp ve gıda endüstrisi gibi alanlarda çözümler sunan antimikrobiyal enzimler, bakteriyel enfeksiyonları önlemede faydalıdır. (Efremenko vd., 2023).

5. BİYOKİMYASAL YAKLAŞIMLAR

Laboratuvar tıbbındaki biyokimyasal analizlerde önemli dönüşümler gerçekleşmiştir. Tarihi antik uygarlıklarda belgelenen biyolojik sıvıların görsel analizine odaklanan uygulamalara kadar gitmektedir (Panchenko, 2020). 19. yüzyılın sonları ile 20. yüzyılın başlarında laboratuvar testleri tıbbi bir uzmanlık alanı olarak resmileşmiştir. Teknolojik ilerlemelerle geleneksel kimyasal yöntemlerde gelişmiş enzimatik tekniklere geçiş sağlanmıştır (Kohli, 2024). Polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) dayalı moleküler tanı yöntemleri enfeksiyöz ajanların tespitinde, klinik uygulamalarda tedavi sürecini önemli ölçüde etkilemiştir (Yang & Rothman, 2004). Hastaların tedavi aldıkları yerlerde klinik kararların hızlı bir şekilde alınmasını sağlayan Point-of-care technology (POCT) yani noktada bakım teknolojisi son yıllarda önemli gelişmeler göstermiştir (Wang & Kricka, 2018). Mikrobiyoloji süreçlerinin otomatize olması organizma tanımlaması ve örnek işleme gibi işlemlerde zorlukların aşılması açısından büyük kolaylık sağlamaktadır (Ledebor & Dallas, 2014). Fakat yeterli kaynağa sahip olmayan laboratuvarlarda bu teknolojilerin uygulanması konusunda zorluklar bulunmaktadır (Aroor, 2011).

Kişiselleştirilmiş tıp, özellikle biyobelirteç temelli tedavi yaklaşımlarıyla sağlık hizmetlerine daha uygun müdahaleler sağlarken sağlık sistemleri üzerindeki finansal yükü de azaltır (Mathur & Sutton, 2017). Onkoloji, nöroloji ve kardiyoloji gibi farklı alanlarda alanlarda kullanılabilen biyobelirteçler kritik göstergeler olarak kabul edilir. Kanser biyobelirteçlerinin uyumunda zaman içinde ilerlemeler olsa da, standartlaştırılma ve doğrulanma da engeller devam etmektedir (Passaro et al., 2024). Nöroloji alanında, geçerli biyobelirteçler antiepileptik ilaçların etkinliğinde, tedaviye yanıtında ve yan etkilerinde iyileştirmeye olanak tanır (Weber, Nies, Schwab, & Lerche, 2014). Kardiyovasküler hastalıklarda kişiselleştirilmiş tedaviyi destekleyen kardiyovasküler biyobelirteçlerin keşfi, hesaplamalı biyoloji ile birleşerek hasta sonuçlarını iyileştirme potansiyelini artırmıştır (Batta, Patial, Sobti, & Agrawal, 2024). Bireysel özelliklere göre uyarlanmış tedaviler sunan kişiselleştirilmiş tıbbın proteomik, DNA dizileme ve AI gibi yaklaşımlarla uyumu önemli olsa da etkililik ve güvenilirlik gibi zorluklar devam etmektedir (Strianese et al., 2020)

6. ARAŞTIRMALARDA GELECEK NESİL YÖNELİMLERİ

AI ve biyoteknolojinin entegrasyonu, daha hassas ve kişiselleştirilmiş tedavi yaklaşımlarını mümkün kılarak ilaç keşif süreçlerini hızlandırma, hasta sonuçlarını iyileştirme, tıbbi araştırmaların geleceğini şekillendirme potansiyeline sahiptir (Vora vb., 2023). Nanopartikül tabanlı ilaç taşıma sistemlerinin optimizasyonu AI hedefe yönelik ilaç taşıma sağlamakta ve daha kişiselleştirilmiş terapötik yaklaşımlar sunabilmektedir (Kapoor, Sharma, Gandhi, Prajapati, Thanawuth, Limmatvapirat, & Srimornsak, 2024). Bu ilerlemeler, ilaç keşfini optimize ederek maliyetleri düşürmekte ve tedavileri bireysel ihtiyaçlara göre uyarlayarak tedavi sonuçlarını iyileştirmektedir (Vora et al., 2023). AI'nın proteomik verilerin kalitesini ve güvenilirliğini artırabilmesi, klinik ortamlarda başarılı bir şekilde kullanılabilmesine olanak tanımaktadır. Bu teknolojilerin sağlık alanındaki potansiyelinin tam anlamıyla gerçekleştirilmesi kişiselleştirilmiş tıbbın daha doğru ve verimli bir şekilde uygulanmasını sağlayacaktır (Mann, Kumar, Zeng, & Strauss, 2021)

KAYNAKÇA

- Akkaya, H., & Özmalidar, A. (2024). In silico trial approaches between phytochemical composition of *Verbena officinalis* and liver cancer targets. *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, 48(3), 975-992. <https://doi.org/10.33483/jfpau.1417289>
- Akkaya, H., & Sümer, E. (2024). In silico approaches on phenylalanine hydroxylase inhibitor-related compounds used in Parkinson's disease treatment. *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, 48(2), 513-524. <https://doi.org/10.33483/jfpau.1380350>
- Ansori, A. N., Antonius, Y., Susilo, R. J., Hayaza, S., Kharisma, V. D., Parikesit, A. A., Zainul, R., Jakhmola, V., Saklani, T., Rebezov, M., Ullah, M. E., Maksimiuk, N., Derkho, M., & Burkov, P. (2023). Application of CRISPR-Cas9 genome editing technology in various fields: A review. *Narra Journal*, 3(2), e184. <https://doi.org/10.52225/narra.v3i2.184>
- Aroor, A. R. (2011). Molecular clinical biochemistry in laboratory medicine: The present and the future. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 26(2), 101-103. <https://doi.org/10.1007/S12291-011-0130-6>
- Barr, A. J. (2018). The biochemical basis of disease. *Essays in Biochemistry*, 62(5), 619–642. <https://doi.org/10.1042/EBC20170054>
- Batta, I., Patial, R., Sobti, R. C., & Agrawal, D. K. (2024). Computational biology in the discovery of biomarkers in the diagnosis, treatment, and management of cardiovascular diseases. *Cardiology and Cardiovascular Medicine*, 8(5), 405–414.
- Cerella, C., Lorant, A., Aquilano, K., & Diederich, M. (2022). Editorial: Next-Generation Cancer Therapies Based on a (R)evolution of the Biomarker Landscape. *Frontiers in Pharmacology*, 13, Article 861424. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.861424>
- Cheng, X., Xie, Q., & Sun, Y. (2023). Advances in nanomaterial-based targeted drug delivery systems. *Frontiers in Bioengineering and*

- Biotechnology, 11, 1177151.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1177151>
- Cucu, I. (2022). Signaling pathways in inflammation and cardiovascular diseases: An update of therapeutic strategies. *Immuno*, 2(4), 630-650. <https://doi.org/10.3390/immuno2040039>
- Doudna, J. A., & Charpentier, E. (2014). Genome editing: The new frontier of genome engineering with CRISPR-Cas9. *Science*, 346(6213), 1258096. <https://doi.org/10.1126/science.1258096>
- Efremenko, E., Stepanov, N., Aslanli, A., Lyagin, I., Senko, O., & Maslova, O. (2023). Combination of Enzymes with Materials to Give Them Antimicrobial Features: Modern Trends and Perspectives. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(2), 64. <https://doi.org/10.3390/jfb14020064>
- Galila, A., Atawna, B., Damri, O., Abed, N., & Azab, A. (2024). The role of FKBP in complex disorders: Neuropsychiatric diseases, cancer, and type 2 diabetes mellitus. *Cells*, 13(10), 801. <https://doi.org/10.3390/cells13100801>
- Gitter, A., & Bar-Joseph, Z. (2016). The SDREM method for reconstructing signaling and regulatory response networks: Applications for studying disease progression. *Methods in Molecular Biology* (Clifton, N.J.), 1303, 493–506. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2627-5_30
- Grav, L. M., la Cour Karottki, K. J., Lee, J. S., & Kildegaard, H. F. (2017). Application of CRISPR/Cas9 genome editing to improve recombinant protein production in CHO cells. *Methods in Molecular Biology* (Clifton, N.J.), 1603, 101–118. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6972-2_7
- Jha, S. K., Jha, N. K., Kar, R., Ambasta, R. K., & Kumar, P. (2015). p38 MAPK and PI3K/AKT signalling cascades in Parkinson's disease. *International Journal of Molecular and Cellular Medicine*, 4(2), 67–86
- Kapoor, D. U., Sharma, J. B., Gandhi, S. M., Prajapati, B. G., Thanawuth, K., Limmatvapirat, S., & Sriamornsak, P. (2024). AI-driven design and optimization of nanoparticle-based drug delivery

- systems. *Science, Engineering and Health Studies*, 18, 24010003. <https://doi.org/10.69598/sehs.18.24010003>
- Kohli, V. (2024). Evolution of In-vitro Diagnostics Methods. *International Journal of Health Technology and Innovation*, 3(01), 1-4. <https://doi.org/10.60142/ijhti.v3i01.01>
- Ledeboer, N. A., & Dallas, S. D. (2014). The automated clinical microbiology laboratory: Fact or fantasy?. *Journal of Clinical Microbiology*, 52(9), 3140–3146. <https://doi.org/10.1128/JCM.00686-14>
- Madhu, A., Cherian, I., & Gautam, A. K. (2022). Interdisciplinary approach to biomedical research: A panacea to efficient research output during the global pandemic. In *Coronavirus Drug Discovery* (pp. 331–347). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85156-5.00018-3>
- Mahé, M., Rios-Fuller, T. J., Karolin, A., & Schneider, R. J. (2023). Genetics of enzymatic dysfunctions in metabolic disorders and cancer. *Frontiers in Oncology*, 13, 1230934. <https://doi.org/10.3389/fonc.2023.1230934>
- Mann, M., Kumar, C., Zeng, W.-F., & Strauss, M. T. (2021). Artificial intelligence for proteomics and biomarker discovery. *Cell Systems*, 12(8), 759-770. <https://doi.org/10.1016/j.cels.2021.06.006>
- Marín-García, J. (2011). Targeting signaling pathways. In *Handbook of Cardiac Metabolism* (pp. 455-466). https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9461-5_21
- Mathur, S., & Sutton, J. (2017). Personalized medicine could transform healthcare. *Biomedical reports*, 7(1), 3–5. <https://doi.org/10.3892/br.2017.922>
- Özmalidar, A., & Akkaya, H. (2024). In silico investigation targeting the IL-6/JAK-1/TNF- α pathway in rheumatoid arthritis: *Matricaria chamomilla* L. compounds. *Journal of Computational Biophysics and Chemistry*, 0(0), 1-14.

- Panchenko, S. B. (2020). History of formation and development of laboratory diagnostics. 10–14. <https://doi.org/10.33920/MED-10-2012-01>
- Passaro, A., Al Bakir, M., Hamilton, E. G., Diehn, M., André, F., Roy-Chowdhuri, S., Mountzios, G., Wistuba, I. I., Swanton, C., & Peters, S. (2024). Cancer biomarkers: Emerging trends and clinical implications for personalized treatment. *Cell*, 187(7), 1617–1635. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2024.02.041>.
- Prelaj, A., Miskovic, V., Zanitti, M., Trovo, F., Genova, C., Viscardi, G., Rebuzzi, S. E., Mazzeo, L., Provenzano, L., Kosta, S., Favali, M., Spagnoletti, A., Castelo-Branco, L., Dolezal, J., Pearson, A. T., Lo Russo, G., Proto, C., Ganzinelli, M., Giani, C., Ambrosini, E., ... Pedrocchi, A. L. G. (2024). Artificial intelligence for predictive biomarker discovery in immuno-oncology: A systematic review. *Annals of Oncology: Official Journal of the European Society for Medical Oncology*, 35(1), 29–65. <https://doi.org/10.1016/j.annonc.2023.10.125>
- Ruiz, C., Zitnik, M., & Leskovec, J. (2021). Identification of disease treatment mechanisms through the multiscale interactome. *Nature Communications*, 12(1), 1796. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21770-8>
- Shah, A. A., Ahmad, S., Yadav, M. K., Raza, K., Kamal, M. A., & Akhtar, S. (2024). Structure-based virtual screening, molecular docking, molecular dynamics simulation, and metabolic reactivity studies of quinazoline derivatives for their anti-EGFR activity against tumor angiogenesis. *Current Medicinal Chemistry*, 31(5), 595–619. <https://doi.org/10.2174/0929867330666230309143711>
- Shahriari, M., Zahiri, M., Abnous, K., Taghdisi, S. M., Ramezani, M., & Alibolandi, M. (2019). Enzyme responsive drug delivery systems in cancer treatment. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, 308, 172–189. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.004>
- Smedlund, K. B., Sanchez, E. R., & Hinds, T. D., Jr. (2021). FKBP51 and the molecular chaperoning of metabolism. *Trends in*

Endocrinology and Metabolism, 32(11), 862–874.
<https://doi.org/10.1016/j.tem.2021.08.003>

- Strianese, O., Rizzo, F., Ciccarelli, M., Galasso, G., D'Agostino, Y., Salvati, A., Del Giudice, C., Tesorio, P., & Rusciano, M. R. (2020). Precision and personalized medicine: How genomic approach improves the management of cardiovascular and neurodegenerative disease. *Genes*, 11(7), 747. <https://doi.org/10.3390/genes11070747>
- Tikam, C., Dakal, R., Beura, A., Moar, K., Maurya, P. K., Sharma, N. K., Ranga, V., & Kumar, A. (2024). Emerging methods and techniques for cancer biomarker discovery. *Pathology Research and Practice*, 262, 155567. <https://doi.org/10.1016/j.prp.2024.155567>
- Vora, L. K., Gholap, A. D., Jetha, K., Thakur, R. R. S., Solanki, H. K., & Chavda, V. P. (2023). Artificial intelligence in pharmaceutical technology and drug delivery design. *Pharmaceutics*, 15(7), 1916. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15071916>
- Wang, P., & Kricka, L. J. (2018). Current and emerging trends in point-of-care technology and strategies for clinical validation and implementation. *Clinical Chemistry*, 64(10), 1439–1452. <https://doi.org/10.1373/clinchem.2018.287052>
- Weber, Y. G., Nies, A. T., Schwab, M., & Lerche, H. (2014). Genetic biomarkers in epilepsy. *Neurotherapeutics: The Journal of the American Society for Experimental NeuroTherapeutics*, 11(2), 324–333. <https://doi.org/10.1007/s13311-014-0262-5>
- Wu, F., Zhou, Y., Li, L., Shen, X., Chen, G., Wang, X., Liang, X., Tan, M., & Huang, Z. (2020). Computational approaches in preclinical studies on drug discovery and development. *Frontiers in Chemistry*, 8, 726. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00726>
- Yang, S., & Rothman, R. E. (2004). PCR-based diagnostics for infectious diseases: Uses, limitations, and future applications in acute-care settings. *The Lancet Infectious Diseases*, 4(6), 337–348. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(04\)01044-8](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(04)01044-8)

- Zhang, J., Zhang, Y., Wang, J., Xia, Y., Zhang, J., & Chen, L. (2024). Recent advances in Alzheimer's disease: Mechanisms, clinical trials and new drug development strategies. *Signal Transduction and Targeted Therapy*, 9(1), 211. <https://doi.org/10.1038/s41392-024-01911-3>
- Zhu, Y. (2022). Advances in CRISPR/Cas9. *BioMed Research International*, 2022, 9978571. <https://doi.org/10.1155/2022/9978571>

PLAZMA PROTEİNLERİNİN GÖREVLERİ, SERUMDA ARTMASI YA DA AZALMASI DURUMLARI VE HASTALIKLARLA İLİŞKİSİ

Burhan BUDAK¹, Pınar BOZBEYOĞLU²

1. GİRİŞ

Kan plazmasında çözünmüş katı maddelerin büyük çoğunluğunu proteinler oluşturmaktadır. Sağlıklı erişkin bir insanda kan plazma veya serumun total protein düzeyi ortalama 7 g/dL'dir. Total plazma proteinlerinin 3,5-5 g/dL kadarını serum albümini, 2,5-3,2/dL kadarını globülinler oluşturur. Çeşitli yöntemlerle kan plazmasında 300 farklı protein varlığı gösterilmiştir. Plazma proteinlerinin birçok fonksiyonları vardır. Bu fonksiyonlar;

- Kan basıncının dengede tutulması
- Plazmadaki birçok maddenin taşınması
- Asit-baz dengesi
- Plazma suyunun damar yatağı içinde tutulması
- Organizmanın enfeksiyon ve zararlı maddelere karşı koruma
- Kanın süspansiyon stabilitesinin sürdürülebilirliği
- Dokuların protein ihtiyacının karşılanması gibi fonksiyonları vardır (1).

1.1. Prealbümin

Karaciğer parankim hücreleri tarafından sentezlenen bir proteindir. Bütün proteinlerin yaklaşık % 0,2-0,5 kadarını oluşturur. Triptofan amino asidi bakımından zengin olup, tiroksin hormonu ve A vitamini taşınmasında rol oynar. Prealbümin molekülü üzerinde retinol bağlayan protein ve tiroksin bağlayabilecek yerler bulunur. Oral

¹ Öğr. Gör. Dr, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, ORCID ID: 0000-0002-3715-5861

² Dr. Öğr. Üyesi., Gümüşhane Üniversitesi Gümüşhane Meslek Yüksekokulu, ORCID ID: 0000-0002-3704-2701

kontraseptif alınımlı, gebelik, malign tümör, karaciğer hastalıkları ve inflamatuvar durumlarda serum albümin düzeylerinde azalma meydana gelebilir (2).

1.2. Albümin

Plazma proteinlerinin en önemlisidir. Kanda bulunan protein miktarlarının % 50-60'ını oluşturur. Plazma konsantrasyonu yaklaşık 40 g/L'dir. Molekül ağırlığı 66.000 Da olup, moleküler çapı 7 nm'dir. Karaciğerde sentezlenir ve yarı ömrü 20 gündür. Çok küçük miktarı glomerüler kapiller duvarını geçebilir. Albümin sentezi amino asitlerin taşınmasını sağlar. Protein eksikliğinde sentez hızı düşer. Açlık gibi durumlarda yıkım hızı azalırken, yaralanma, enfeksiyon ve cerrahi girişimler gibi durumlarda yıkım hızı artar. Albüminin başlıca görevleri;

- Onkotik basıncın ayarlanması
- Kanda tamponlama
- Taşıma (hormon, kalsiyum, ilaç, bilirubin)
- Kan ile doku sıvıları arasında suyun dengelenmesi
- Suda çözünmeyen toksik metabolik ürünlerin vücut için zararsız hale getirilmesini sağlar (1,2).

İnsan serum albümi, kanser, romatoid artrit, iskemi, obezite ve diyabet gibi birçok hastalığın biyobelirtecidir. Ayrıca, şok travma, kanama, akut solunum sıkıntısı, hemodiyaliz, akut karaciğer yetmezliği, kronik karaciğer hastalığı ve hipoalbüminemi dahil olmak üzere çeşitli patojenlerin tedavisinde klinikte sıkça uygulanır (3).

Albüminin serumda normal değerler altına inmesi durumuna hipoalbüminemi denir. Aşırı alkol kullanımı, siroz, hepatit ve diğer karaciğer hastalıkları hipoalbümine neden olabilir. Albümin düşüklüğünde vücut dokularında sıvı birikimi olarak tanımlanan ödem oluşur. Ödemin dışında albümin eksikliğinin bazı belirtileri vardır. Bunlar;

- Halsizlik ve yorgunluk
- Bulantı ve kusma
- Ateş
- Kaşıntı
- Ödem
- İştah ve kilo kaybı

- Nefes darlığı gibi fizyolojik belirtilerdir (2).

1.3. Globülin

Kanda bulunan moleküler ağırlığı yüksek olan bir proteindir. Bağışıklık sisteminde ve vücudun savunmasında görev alırlar. Çoğunlukla karaciğerde bulunur. Bir kısmı da lenfoid dokularda yapılmaktadır. Alfa, beta ve gama olmak üzere üç tipi mevcuttur. α_1 - Globulin, kendi içerisinde α_1 -antitripsin, alfa fetaprotein, α_1 -asit glikoprotein ve α_1 -antikimotripsin olmak üzere dört sınıfa ayrılır. α_1 -antitripsin, karaciğer parankim hücreleri ve alveolar makrafojlarında sentezlenir. Fagositoz sonucu nötrofillerden açığa çıkan elastazı ile kollagenazı inhibe etme görevi vardır. Alfa fetaprotein, fetüsün ana proteinidir. Amniyon sıvısında ve gebe kanında belli bir seviyededir. α_2 -globülin, içerisinde heptoglobin barındırır, karaciğerde sentezlenen ve eritrosit dışındaki serbest hemoglobinin bağlanması sağlayan plazma glikoproteinidir. β -globülin ise, hemopeksin ve transferin gibi protein fraksiyonlarını içerir. Transferin, plazmaya girecek olan demiri bağlama yeteneğine sahip bir proteindir. En son olarak ise, γ -globulin immünoglobülin gibi önemli fraksiyonları vardır. Karaciğer hastalıkları, kronik enfeksiyon, sarkoidoz gibi durumlarda miktarı artar, nefrotik sendrom, ağır malabsorpsiyon, malnütriyon ve primer ile sekonder immün yetmezlik durumlarında miktarı azalır (1,2).

Plazma proteinleri doğuştan beri sabittir. Çok az miktarda değişiklik gösterirler. Sağlıklı bir kişinin aylar veya yıllar boyunca takip edilen protein değerleri sadece % 0,5 g kadar bir sapma gösterir. Bilinen kişisel normal değerlerde % 0,8 g ve üzerinde total protein değerinde değişiklik patolojik olarak değerlendirilir. Serum total protein konsantrasyonundaki artma ve azalmalar disproteinemi olarak adlandırılır. Disproteinemi kendi içerisinde hiperproteinemi (serum protein konsantrasyon artışı) ve hipoproteinemi (serum protein konsantrasyon azalışı) olmak üzere ikiye ayrılır.

2. Hiperproteinemi (serum protein konsantrasyon artışı)

Hiperproteinemi, anormal derecede yüksek plazma protein konsantrasyonu (PPC) ile karakterize edilen önemli bir metabolik hastalıktır (4). Hiperproteinemi;

- Multipl miyelom
- Romatoid artrit

- Sarkoidoz
- Hemokonsantrasyon
- Kronik enfeksiyonlar
- Nefropati
- Hepatopati
- Karaciğer sirozu gibi birçok önemli klinik hastalıklarda yaygın olarak görülür (2, 5).

2.1. Multiple miyelom

Multipl miyelom (MM), dünyada insidansı artan bir plazma hücreleri malignitesidir. Plazma hücreleri, kemik iliğinde bulunan ve humoral bağışıklığı korumak amacıyla olgun antikor üreten B hücreleridir. Multipl miyelom, monoklonal antikor üretimi ve plazma hücrelerinin monoklonal proliferasyonu ile karakterize bir hastalıktır (6). Multiple miyelom (MM), tüm hematolojik malignitelerin yaklaşık % 10'unu oluşturur (7). Yapılan bir klinik çalışmada teşhis edilen 99 multiple miyelom hasta vakalarının yaklaşık % 30'unda hiperproteinemi (> 9 mg/dL) geliştiği gözlemlenmiştir (5).

Ekstramedüller multiple miyelom (EMM), miyelom hücrelerinin kemik iliği mikroçevresinde bağımsız hale geldiği, diğer organlara sızdığı ve kanda serbest olarak dolaştığı multiple miyelomun daha az görülen türüdür. Doğrulanmış multipl miyelom olan hastalarda ekstramedüller multiple miyelom tanısında tipik olarak;

- Fiziksel muayene
- Bilgisayarlı tomografi (CT)
- PET/CT
- Manyetik rezonans (MR)
- Ultrason
- Biyopsi yöntemleri uygulanır (8).

2.2. Romatoid artrit

Romatoid artrit (RA) sinoviyal eklemleri etkileyen ve ilerleyen durumlarda iskelet-kas sistem hasarına neden olan inflamatuvar hastalıktır. Romatoid artrit, bağışıklık sisteminde görev alan hücresel elemanların kendi sağlıklı hücrelerini hedef alarak savaşması sonucu

ortaya çıkar. İlerleyen yaşlarda gözükmesine rağmen en sık grlen insidansı 50-60 yaş aralığıdır. RA'nın eklem dışında kalp yetmezliği, iskemik kalp hastalıkları, pulmoner hastalıklar, kardiyovasküler sistem hastalıkları ve osteoporoz gibi hastalıklara neden olabilmektedir (9,10).

RA hastalığında kalıtım, yaş, cinsiyet, obezite, sigara ve alkol kullanımı risk faktörleri arasında yer alır. RA hastalığında herhangi bir tedavi edici yöntem olmamasına rağmen geleneksel yaklaşımlar yer almaktadır. Bu geleneksel yaklaşımlar;

- Glukokortikoidler
- Anti romatizmal ilaçlar
- Nonsteroid antienflamatuvarlar
- Monoklonal antikolar yer alır (10).

2.3. Sarkoidoz

Sarkoidoz, nekrotizan olmayan granülomların çeşitli organlara infiltrasyonu ile karakterize, etiyolojisi bilinmeyen çoklu sistem hastalığıdır. Hastalık tüm doku ve organlarda görülebilmekte olup en sık akciğer ve göğüs içindeki lenf bezleri tutulur ve aynı anda birçok organda birden ortaya çıkabilir. Hastalık, makrofaj ve lenfosit gibi bağışıklık sistemini harekete geçirerek granlomaları oluşturduğu bilinmektedir. Nedeni tam bilinmeyen uzun süreli ve düşük yoğunluktaki antijenek bir uyarının bağışıklık sistemini harekete geçirerek granlomaları oluşturduğu bilinmektedir. (1,2, 11).

Sarkoidoz genellikle 50 yaş altı erişkinlerde gözükmeye başlar. Vakaların yaklaşık %70'i 25-40 yaş arasında ortaya çıkar. Sarkoidozlu hastaların tümü sistemik tedaviye ihtiyaç duymaz. Bu tedavi genellikle yaşamı tehdit eden organ tutulumuna göre (pulmoner fibrozis, pulmoner hipertansiyon, kardiyak sarkoidoz, portal hipertansiyon) değişmektedir. Sarkoidozlu hastaların yaşam beklentisi genel popülasyona göre daha kısadır. Batı lkelerinde sarkoidozdan kaynaklanan ölümlerin çoğu, solunum yetmezliği ve pulmoner hipertansiyon nedeniyledir. Tedaviye bağlı ölümlerin yanı sıra daha az grlen ölüm nedenleri arasında hastalık yapıcı lenfoma ve miçetoma bağlı hemoptizi yer alır (11).

2.4. Hemokonsantrasyon

Plazma su içeriğinin azaldığı durumlarda relatif olarak hiperproteinemi ortaya çıkabilir. Bu durumlar;

- İshal ve kusma
- Sindirim kanalından su kaybı
- Sıcak ortamlarda ve ateşli hastalıklarda deri yoluyla su kaybı
- Böbrek yetmezliği
- Tuz kaybettiren nefrit
- Diabetes mellitus
- Diüretikle tedavi durumları
- Poliüre halinde böbrekler yoluyla su kaybı
- Su alınmasının kısıtlanması gibi durumlardır (1,2).

Yukarıda bahsettiğimiz hiperproteiniye neden olan patolojik hastalıkların fiziksel bulguları Tablo 1.'de gösterilmiştir.

Tablo 1: Hiperproteiniye neden olan patolojik hastalıkların fiziksel bulguları

Hastalık	Bulgular	Kaynak
Multipl miyelom	Kemik ağrısı, kemik kırılması, hiperkalsemi, böbrek yetmezliği, lenf nodları, kemik iliği, deri ve yumuşak doku tutulumu	(8, 12)
Romatoid artrit	Ateş, yorgunluk, eklem ağrısı, kilo kaybı, eklem hassasiyeti	10
Sarkoidoz	Nefes darlığı, öksürük, göğüs ağrısı, hırıltılı solunum, halsizlik, yorgun, iştahsızlık, ateş, gece terlemesi, bulantı, kusma	13

3. Hipoproteinemi (serum protein konsantrasyon azalışı)

Hipoproteinemi, anormal derecede düşük plazma protein konsantrasyonu ile karakterize edilen önemli bir metabolik hastalıktır. Hipoproteinemi;

- Hipertiroidizm
- Diabetes mellitus
- Nefrotik sendrom
- Enteropati

- Kronik glomerülonefrit
- Yanıklar, sulanan yara ve deri lezyonları
- Mide polibi
- Ülseratif gastrit
- Cerrahi ve travmatik şoklar
- Gebelik toksemileri
- Vücuttan aşırı sıvı boşalması gibi birçok önemli klinik hastalıklarda yaygın olarak görülür (1,2).

3.1. Hipertiroidizm

Hipertiroidizm, tiroid hormonlarının ((T3 (triiodotironin) ve T4 (tiroksin)) kana aşırı sentezlenmesi ve salgılanmasının görüldüğü tıbbi bir durumdur. Görünür hipertiroizdm, azalmış TSH konsantrasyonlarına karşı artmış serbest T3-T4 konsantrasyonlarıyla karakterizedir (14).

Hipertiroidizm, sinir sistemi, kardiyovasküler sistemli ve gastrointestinal sistemler gibi vücudun birden fazla sistemini etkiler. Kadınlarda görülme sıklığı erkeklere kıyasla 5 kat daha fazladır. Ayrıca sigara için kişilerde görülme oranı daha yüksektir. Hipertiroidizm genel insidansı yaklaşık % 0,05-1,3 arasında olduğu ve çoğunluğunun subklinik olduğu tahmin edilmektedir. Bu oran yaşlı kadınlarda yaklaşık % 4-5 değere kadar çıkabilmektedir (15).

3.2. Diabetes mellitus

Diabetes mellitus, insülin üretimindeki anormalliklerden kaynaklanan karbohidrat, lipid ve protein metabolizmasında değişiklikle kronik hiperglisemi ile tanımlanan çoklu etiyolojik ve metabolik hastalıktır. Diabetes mellitusun yaygınlığı dünya çapında yaklaşık % 8,5'tir. Bu değerin karşılığı dünyada 451 milyon kişidir. Diabetes mellitus, insülin eksikliği veya sinyal yollarındaki bozulmalardan kaynaklanan hiperglisemi ile tanımlanan bir dizi bozukluktur. Tip 1 ve Tip 2 en sık görülen diyabet tipleridir. Tip 1 diabetes mellitus, insülin eksikliğine neden olan bir otoimmün hastalıkken, tip 2 diabetes mellitus, genellikle kusurlu insülin üretimiyle ilişkili olan periferik insülin direnci ile tanımlanır (16).

İlk kez ortaya çıkan veya gebelik sırasında teşhis edilen aldoheksoz intoleransı fizyolojik diyabetes mellitus, gestasyonel diyabetes mellitus (GDM) olarak ortaya çıkar. GDM, gebelik sırasında

gelişebilen fizyolojik diyabet durumu doğumdan sonra ortadan kalkabilir ve muhtemelen geçer (17).

3.3. Nefrotik sendrom

Nefrotik sendrom, glomerüler geçirgenliğin bazı sebepler nedeniyle artması sonucu, hipoproteinemi, proteinüri, hipoalbüminemi, hiperlipidemi ve periferik ödem ile karakterize bir klinik tablodur. Nefrotik sendromun klinik tablosunda, hipoalbüminemi (serum albümin 3.0 g/dL düşük), proteinüri (protein değeri 3.0-3.5 g/24 saat üstü), serum total protein eksikliği (serum total protein 6.0 g/dL düşük), hiperlipidemi (total kolesterol 10mmol/L yüksek), enfeksiyon, D vitamini eksikliğine bağlı kemik hastalıkları ve akut renal hasar varlığına göre belirlenir. Nefrotik sendromun belirtisi için fiziksel muayene, böbrek metabolizma bozukluğu ve diğer hastalıkların bulgusunu değerlendirmek için kan ve üre tahlili, görüntüleme testleri ve böbrek biyopsisi yapılarak değerlendirilir. (18).

Nefrotik sendromun en önemli sendromu ödemdir. Hastalığın erken safhalarında göz çevresinde ödem oluşur, ileri dönemlerde ise genel ödem, asit oluşumu ve plevral efüzyon gelişir (19).

3.4. Enteropati

Protein kaybettiren enteropati (PLE), gastrointestinal sistemden protein kaybıyla karakterize nadir bir durumdur ve serum protein seviyelerinin düşmesine neden olur. PLE, hastalık değil, gastrointestinal sistemi kaplayan zarların doku sıvılarının proteinlerini tutmada başarısız olduğu çeşitli bağırsak bozukluklarının bir komplikasyonudur. En çok etkilenen protein, sabit durumda yavaş dönüşüm hızı nedeniyle albümindir. Bu nedenle PLE'deki hipoproteinemi genellikle hipoalbüminemi olarak tespit edilir. Sadece albümin değil, aynı zaman, immünoglobulinler ve seruloplazmin gibi yavaş bir dönüşüm hızına sahip diğer proteinlerde etkilenir. IgE, pıhtılaşma faktörleri ve transferin gibi yarı ömürleri daha kısa olan proteinlerin seviyeleri çok etkilenmez. Bağırsak plazma protein kaybında artışın meydana gelebileceği iki farklı mekanizma vardır. Birincisi, protein açısından zengin lenfin sızmasına neden olan lenfatik sistem anormallikleridir. İkincisi ise, mukozal geçirgenliğin artmasıyla oluşan mukozal yaralanmadır (20).

Yukarıda bahsettiğimiz hipoproteinemiye neden olan patolojik hastalıkların fiziksel bulguları Tablo 2.'de gösterilmiştir.

Tablo 2: Hiperproteiniye neden olan patolojik hastalıkların fiziksel bulguları

Hastalık	Bulgular	Kaynak
Hipertiroidizm	Taşikardi, titreme, sinirlilik hali, heyecan, yorgunluk, çarpıntı, artan terleme, artan iştaha rağmen kilo kaybı, sık bağırsak hareketleri, kas güçsüzlüğü, uyku bozuklukları, kadınlarda adet döngüsünün bozukluğu, terleme, pürüzsüz ve parlak cilt.	(14)
Diabetes mellitus	Aşırı susama, idrarın sık boşaltılması, terleme, bulanık görme, ani kilo kaybı, hızlı ve içli soluk alıp verme, yorgunluk, ağızda kuruluk ve yavaş iyileşen yaralar.	(17)
Nefrotik sendrom	Ödem, plevral efüzyon	(19)
Enteropati	İshal, doku şişmesi (ödem), karın bölgesinde sıvı birikimi, plevral efüzyon, perikardiyal efüzyon	(20)

4. SONUÇ

Kanda hormonların ve ilaçların taşınma, su dengesi, patojenlere karşı savunma, kanamanın durdurulması ve benzeri birçok görevi olan plazma proteinleri mevcuttur. Sağlıklı kişilerde serum plazma protein miktarı sabittir ve normal şartlarda değişiklik göstermez. Lakin bazı fizyolojik durumlarda düşük oranda değişirken (0,5 gr), patolojik durumlarda kalıcı olarak değişebilir. Serum protein düzeyi patolojik olarak artabilir (hiperproteinemi) yada azabilir (hipoproteinemi). Serum protein düzeyindeki değişikliğe sebebiyet veren patolojik durumların farklı fizyolojik bulguları mevcuttur. Bu bulgular bazen aynı olurken bazen de patolojik hastalığın durumuna özgü değişiklik gösterebilir. Sonuç olarak, serum protein düzeyi doğuştan beri sabittir ve 7-8 gr/dL

aralığında olması önemlidir. Bu değerde 0,8 gr ve üstü değişiklik göstermesi patolojik bir durumun göstergesidir.

KAYNAKLAR

1. Konukoğlu, D. (2019), *Temel ve Klinik Biyokimya*, İstanbul: Nobel Tıp Kitabevleri.
2. Mehmetoğlu, İ. (2019), *Klinik Biyokimya El Kitabı (Hematoloji ve Seroloji Laboratuvarları İlaveli)*, Konya: Atlas Yayınevi.
3. Simone, G. D., Masi, A. D. ve Ascenzi, P. (2021). Serum Albumin: A Multifaced Enzyme. *International Journal of Molecular Sciences*. 22, 10086.
4. Wang, Y. F., Chen, X. D., Wang, G., Li, Q. Y., Liang, X. Y., Sima, Y. H. ve Xu, S. Q. (2019). Influence of hyperproteinemia on reproductive development in an invertebrate model. *International Journal of Biological Sciences*. 15(10), 2170-2181.
5. Wang, Y. F., Wang, G., Li, J. L., Qu, Y. X., Liang, X. Y., Chen, X. D., Sima, Y. H. ve Xu, S. Q. (2021). Influence of hyperproteinemia on insect innate immune function of the circulatory system in *bombyx mori*. *Biology*, 10, 112.
6. Padala, S. A., Barsouk, A., Barsouk, A., Rawla, P., Vakiti, A., Kolhe, R., Kota, V. ve Ajebo, G. H. (2021). Epidemiology, staging, and management of multiple myeloma. *Medical Sciences*, 9, 3.
7. Rajkumar, S. V. (2019). Multiple myeloma: every year a new standard. *Hematological Oncology*, 37(S1), 62-65.
8. Bhutani, M., Foureau, D. M., Atrash, S., Voorhees, P. M. ve Usmani, S. Z. (2020). Extramedullary multiple myeloma. *Leukemia*, 34, 1-20.
9. Mandacı, M., Sarandöl, A. ve Akkaya, C. (2022). Bipolar bozukluk ve romatoid artrit ilişkisi. *Psikiyatride Güncel Yaklaşıklar*, 14(2), 131-142.
10. Akdağ, H. ve Kırmusaoğlu, S. (2019). Romatoid artrit tedavisinde uygulanan güncel yaklaşımlar. *Haliç Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 197-206.
11. Seve, P., Pacheco, Y., Durupt, F., Jamilloux, Y., Gerfaud-Valentin, M., Isaac, S., Boussel, L., Calender, A., Androdias, G., Valeyre, D. ve El Jammal, T. (2021). Sarcoidosis: A clinical overview from symptoms to diagnosis. *Cells*, 10, 766.
12. Wallington-Beddoe, C. T. ve Mynott, R. L. (2021). Prognostic and predictive biomarker developments in multiple myeloma. *Journal of Hematology & Oncology*, 14, 151.

13. Tunçay, E., Yalçınsoy, M., Güngör, S., Sucu, P., Aplarslan-Bekir, S., Tokgöz-Akyıl, F., Yavuz, D., Altınsoy, B., Saltürk, C. ve Özşeker, Z. F. (2019). Sarkoidoz: Tanı, tedavi ve takipte 20 yıllık deneyim. *İzmir Göğüs Hastanesi Dergisi*, 33(3), 177-187.
14. Niedziela, M. (2021). Hyperthyroidism in adolescents. *Endocrine Connections*, 10,11.
15. Yorke, E. (2021). Hyperthyroidism and Liver Dysfunction: A Review of a Common Comorbidity. *Clinical Medicine Insights: Endocrinology and Diabetes*, 15, 1-3.
16. Choudhury, A. A. ve Rajeswari, V. D. (2021). Gestational diabetes mellitus – A metabolic and reproductive disorder. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 143, 112183.
17. Kumar, R., Saha, P., Kumar, Y., Sahana, S., Dubey, A. ve Prakash, O. (2020). A Review on Diabetes Mellitus: Type 1 & Type 2. *Word Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 9, 10, 838-850.
18. Beyaz, E. K. (2018). Nefrotik Sendrom ve Tıbbi Beslenme Tedavisi. *Beslenme ve Diyet Dergisi*. 46, 57-62.
19. Çakır, B. ve Sivrikaya, S. K. (2020). Nefrotik Sendrom ve Hemşirelik Yönetimi. *Nefroloji Hemşireliği Dergisi*. 15, 3, 260-266.
20. Marjet, J. A. M. B., Koert, M. D. ve Merit, M. T. (2010). Protein-losing Enteropathy in Children. *European Journal of Pediatrics*. 169, 1179-1185.

DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER: FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ, SINIFLANDIRMA VE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Yasin YAKAR¹

1. GİRİŞ

Yeşil Kimya, tehlikeli maddelerin üretim ve kullanımını en aza indirmek veya tamamen ortadan kaldırmak amacıyla kimyasal maddelerin ve süreçlerin tasarımı olarak tanımlanmaktadır (Anastas & Eghbali, 2010).

Yeşil Kimyanın temel amacı, kimyasalların planlanması, üretimi ve uygulanması sırasında kullanıcıların sağlığına ve çevreye yönelik tehditleri en aza indirmek için tehlikeli maddelerin hem üretim hem de tüketimlerini azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak amacıyla kimyasal beceri ve bilginin kullanılmasıdır. Bu nedenle, toksik atık üretimini ortadan kaldırma veya en aza indirme kaygısı, halihazırda üretilen atığı arıtmaktan daha önemli hale gelmiştir (de Marco et al., 2019).

Yeşil kimyada son yıllardaki en önemli keşiflerden biri de derin ötektik çözücülerdir (DÖÇ). DÖÇ'ler, toksik olmama, iyi elektriksel iletkenlik, uçucu olmama, termal kararlılık, sürdürülebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, düşük maliyet, geniş uygulama alanı ve kolay bir şekilde hazırlanabilme gibi avantajları nedeniyle benzersiz bir çözücü türüdür (Wang et al., 2021). DÖÇ'ler hidrojen bağları ile birleşebilen bileşiklerin ikili veya üçlü karışımları olarak tanımlanır. Bu bileşiklerin belirli bir mol oranında birleştirilmesi ötektik bir karışımla sonuçlanır (El Achkar et al., 2021; Omar & Sadeghi, 2022). İlk olarak 2001 yılında Abbot ve arkadaşları, kolin klorür ile çinko klorürün 100°C'den daha düşük sıcaklıklarda bir sıvı oluşturabileceğini bildirmiştir. İki yıl sonra, aynı grup bir hidrojen bağı donörü olan üre ile bir kolin klorür karışımı geliştirdi ve bunu DÖÇ olarak adlandırdı. Sonraki yıllarda, kolin klorürün oksalik asit, malonik asit ve süksinik asit gibi farklı karboksilik asitlerle

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Harran Üniversitesi, Organize Sanayi Bölgesi Meslek Yüksekokulu Kimya Teknolojisi Programı, yasinyakar@harran.edu.tr, ORCID: 0000-0003-3297-3379.

karıştırılmasıyla oluşan başka DÖÇ'ler de rapor edilmiştir (Cunha & Fernandes, 2018).

2. DÖÇ'LERİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

DÖÇ'lerin fizikokimyasal özellikleri uygulamalarını belirlemek için önemlidir. DÖÇ'lerin en çok araştırılan fizikokimyasal özellikleri erime noktası, faz davranışları, yoğunluk, iletkenlik, yüzey gerilimi, polarite, viskozite ve kırılma indisidir.

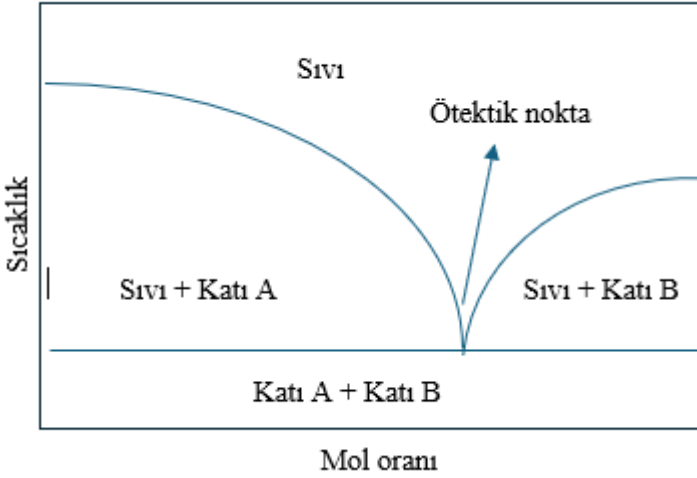
2.1. Erime Noktası

DÖÇ'ler, erime noktalarına göre tanımlanabilir. Hazırlanan tüm DÖÇ'ler, saf bileşenlerine kıyasla daha düşük bir erime noktasına sahiptir. Örneğin, kolin klorür ile ürenin erime noktası sırasıyla 302 ve 133 °C'dir. Bunların belirli bir oranda (1:2 mol) karıştırılmasıyla elde edilen ötektik çözücünün erime noktası 12 °C'dir. Buradan anlaşılabacağı üzere DÖÇ kendini oluşturan saf bileşenlerinden daha düşük bir erime noktasına sahiptir (Abbott et al., 2003; Hansen et al., 2021).

Hidrojen bağı alıcısı (HBA) ve hidrojen bağı vericisi (HBV) arasındaki güçlü etkileşim ötektik çözücülerin erime noktasının düşmesine neden olur. Erime noktası 50 °C'den daha düşük olan DÖÇ'ler, güvenliği, düşük maliyeti ve endüstriyel alanda uygulanabilirliği nedeniyle araştırmacılar tarafından daha fazla araştırılmaktadır. DÖÇ'lerin erime noktası üzerinde organik tuzların molar oranı, alkil zincir uzunluğu ve HBV büyük bir etkiye sahiptir (Omar & Sadeghi, 2022).

2.2. Faz davranışı

DÖÇ'ler saf bileşikler olmayıp, iki veya daha fazla saf bileşiğin karışımları olarak ifade edilirler. Bu sistem, erime sıcaklığını karışım bileşiminin fonksiyonu olarak gösteren bir katı-sıvı faz diyagramı ile temsil edilebilir. A ve B bileşiklerinin ikili bir karışımını ele alırsak, her iki bileşiğin erime eğrilerinin kesiştiği yer ötektik nokta olarak ifade edilir (Şekil 1).

Şekil 1. Katı -Sıvı Haldeki İkili Karışımların Faz Diyagramı

DÖÇ'lerin adlandırılması yalnızca ideal ötektik sıcaklığından daha düşük bir erime noktasına sahip karışımları kapsmalıdır; aksi takdirde, DÖÇ'ler "derin" olarak adlandırılmaz ve diğer karışımlardan ayırt edilemez. Ayrıca, DÖÇ, ötektik olandan farklı bir bileşim gerektirse bile çalışma sıcaklığında sıvı olmalıdır. Kısacası, bir faz diyagramına sahip olmak esastır ve ideal çözünürlük eğrisini belirlemek için saf bileşiklerin erime özelliklerini bilmek gerekir. Bununla birlikte, bugüne kadar DÖÇ'lerin termodinamik davranışı hakkında çok az şey bildirilmiştir. DÖÇ'lerin çoğunun donma noktası genellikle -69 ile 149 °C arasında değişir, ancak hepsi 150 °C'den düşük bir donma noktasına sahiptir (Bao et al., 2024).

2.3. Yoğunluk

Yoğunluk, sıvıların temel fiziksel özelliklerinden biridir. Bildirilen DÖÇ'lerin çoğu 25 °C'de $1,0$ ila $1,35$ g/cm³ arasında değişen değerlerle sudan daha yüksek yoğunluklar gösterirken, metal tuzlarına dayanan DÖÇ'ler $1,3$ – $1,6$ g/cm³ aralığında yoğunluklara sahiptir. Ancak hidrofobik DÖÇ'lerin yoğunlukları sudan daha düşüktür. DÖÇ'lerin yoğunluğu sıcaklığa bağlı bir davranış gösterir; artan sıcaklıkla doğrusal olarak azalır (Cichowska-Kopczyńska et al., 2023).

Bir DÖÇ'nün yoğunluğu su içeriğine, sıcaklığa, bileşime, HBA ve HBV'nin türüne ve boyutuna bağlıdır. Yoğunluk, DÖÇ'nün su içeriği arttıkça azalır. Ayrıca, HBA ve HBV'lerin oranı da DÖÇ'lerin yoğunluğu üzerinde etkilidir. Gliserole kolin klorür eklenmesinin, serbest hacmin artması nedeniyle hazırlanan DÖÇ'nün yoğunluğunda bir azalmaya neden olduğu bildirilmiştir (Omar & Sadeghi, 2022).

2.4. Viskozite

Viskozite, DÖÇ'lerin bir diğer önemli ve kapsamlı olarak incelenen özelliğidir. DÖÇ'lerin viskozitesine ilişkin deneysel veriler ve sıcaklığa bağımlılıkları, proses ve ekipmanları tasarlamak ve kütle transferi fenomenini ve aktivasyon enerjisini anlamakta önemli ve temel bir rol oynar. Bu nedenle, DÖÇ'lerin viskoziteleri pratik uygulamalar için önem taşır. DÖÇ'lerin çoğu, moleküler çözücülere kıyasla oda sıcaklığında nispeten yüksek bir viskozite sergiler ($\eta > 100$ mPa.s). Şeker bazlı DÖÇ'lerden kolin klorür:sorbitol (1:1, 30 °C) 12.730 mPa.s, ve kolin klorür:glikoz (1:1, 50 °C) 34.400 mPa.s viskozite değerine sahiptir. Metal tuzları bazlı DÖÇ'ler için daha da yüksek viskoziteler kaydedilmiştir. Örnek olarak kolin klorür:çinko klorür için (1:2, 25 °C) 85.000 mPa.s viskozite değeri bildirilmiştir. Buna karşın, DL-mentol bazlı hidrofobik DÖÇ'ler için çok düşük viskoziteler kaydedilmiştir. DL-mentol:oktanoik asit için viskozite değeri (1:3, 25 °C) 7,61 mPa.s'dır (El Achkar et al., 2021; Q. Zhang et al., 2012).

DÖÇ'lerin yüksek viskozitesi, hidrojen bağlarının yanı sıra DÖÇ'lerin münferit bileşenleri arasındaki elektrostatik ve van der Waals etkileşimlerinin varlığından da kaynaklanmaktadır (Cichowska-Kopczyńska et al., 2023).

2.5. İletkenlik

DÖÇ'ler yüksek viskoziteye sahiptir. Bu nedenle oda sıcaklığında zayıf iletkenlik gösterirler. Bu DÖÇ'lerin viskozitesi ve iletkenliği arasında güçlü bir ilişki olduğunu gösterir. HBV/HBA'ların molar oranı, katyonun alkil zincir uzunluğu ve sıcaklık DÖÇ'lerin iletkenliğini etkileyen önemli parametrelerdir.

Örneğin, kolin klorür-gliserol bazlı DÖÇ'nün iletkenliği, kolin klorürün %33 mol fraksiyonunun eklenmesiyle daha yüksek bir orana

kadar artar ve bu da iletkenliğin 1,047'den 1 mS/cm'nin üzerine çıkmasına neden olur. Ayrıca, alkil zinciri katyonunun uzunluğu DÖÇ iletkenliği üzerinde etilamonyum bromür > propilamonyum bromür > bütillamonyum bromür şeklinde hafif bir etkiye sahiptir (Omar & Sadeghi, 2022).

2.6. Yüzey gerilimi

Yüzey gerilimi (γ), akışkanın mümkün olan en küçük yüzey alanına ulaşma eğilimi olarak tanımlanır. DÖÇ'lerin yüzey gerilimi ile ilgili çalışmalar, diğer fizikokimyasal özellikler ile ilgilenen çalışmalara kıyasla oldukça sınırlıdır. Yine de HBV ve karşılık gelen tuz arasında gerçekleşen moleküller arası kuvvetlerin yoğunluğuna büyük ölçüde bağlı olduğundan önemli bir özelliktir. Bununla birlikte, oldukça viskoz sıvılar yüksek yüzey gerilimleri sunar. Bildirilen derin ötektik çözücülere göre değerler, genellikle 25 °C'de 35 ile 75 mN m⁻¹ arasında değişmektedir (El Achkar et al., 2021).

Normalde, artan sıcaklıkla birlikte bir DÖÇ'nün yüzey gerilimi azalır, ancak bileşenlerinin ve mol oranlarının da ortaya çıkan yüzey gerilimlerinden sorumlu olduğuyı bilinmektedir (Halder et al., 2022).

Hem HBV'ler hem de HBA'lar, DÖÇ'lerin yüzey gerilimini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüzey gerilimindeki farklılıklar, bileşen özellikleri, mol oranları, elektrostatik etkileşimler, van der Waals etkileşimleri ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile ilişkilendirilmiştir (Bao et al., 2024).

2.7. Polarite

Polarite, çözücülerin genel solvasyon kabiliyetini yansıtmayı bakımından önemli bir özelliktir. Buna rağmen, DÖÇ'lerin polaritesi yakın zamana kadar yeterince incelenmemiş ve ele alınmamıştır (El Achkar et al., 2021). Organik asit bazlı DÖÇ'ler en polar olanlardır. Ardından amino asit ve şeker bazlı olanlar gelirken, polialkol bazlı DÖÇ'ler polaritesi en düşük olanlardır. Bununla birlikte DÖÇ'lerin polaritesi, çeşitli fitokimyasal bileşiklerin çıkarılmasına daha fazla yardımcı olabilecek polar veya polar olmayan çözücüye dönüştürülebilir. Bu özellik, onu

metanol, etanol, su ve aseton gibi geleneksel çözücülere göre oldukça etkili hale getirir.

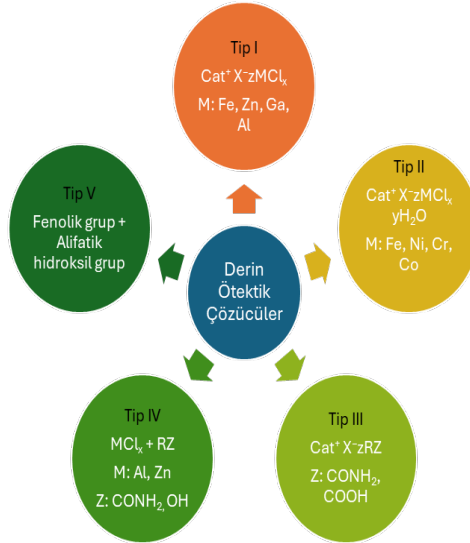
Daha önce keşfedilen DÖÇ'ler çoğunlukla hidrofilikti ve bu da suda çözünmeyen numunelerde kullanımını engelliyordu. Bu nedenle, hidrofobik DÖÇ'ler araştırmacıların ve bilim insanlarının dikkatini çekti. Hidrofobik DÖÇ'ler ilk olarak 2015 yılında bulundu ve uçucu yağ asitlerinin yanı sıra vanilin ve kafein gibi biyomoleküllerin çıkarılması için kullanıldı. Hidrofobik veya hidrofilik DÖÇ'lerin kullanımı, çıkarılacak hedef bileşiğin yanı sıra söz konusu gıda numunesinin katı veya sıvı oluşuna da bağlıdır. Hidrofobik DÖÇ'ler kullanılarak organik ve inorganik bileşiklerin başarılı bir şekilde ekstraksiyonu gerçekleştirilebilir (Negi et al., 2024).

3. DÖÇ'LERİN SINIFLANDIRILMASI

DÖÇ'ler genel olarak Cat^+X^-zY şeklinde gösterilebilir. Burada Cat^+ , bir katyon (amonyum, sülfonyum veya fosfonyum gibi); X^- , bir Lewis bazı (tipik olarak bir halojenür anyonu); Y, bir Lewis veya Brønsted asidi ve z ise bu formüldeki Y moleküllerinin sayısıdır (Ramezani et al., 2022).

DÖÇ'ler esas olarak beş grupta sınıflandırılır (Şekil 2). Bunlardan tip I DÖÇ, metal klorürler ve kuaterner amonyum tuzlarından hazırlanır. Tip II, metal hidratların kuaterner amonyum tuzlarıyla birleşmesiyle oluşur. Tip III DÖÇ, literatürde en çok çalışılan grup olup genellikle kuaterner amonyum tuzlarından ve amidler, alkoller veya karboksilik asitler gibi çeşitli organik bileşiklerden elde edilir. Tip IV ötektik karışım, metal halojenürlerden ve HBV'lerden oluşur. Tip V DÖÇ ise, iyonik olmayan, moleküler HBA'lar ve HBV'lerden oluşan nispeten yeni bir sınıftır (Abranches & Coutinho, 2022; Gao et al., 2024; Hansen et al., 2021).

Şekil 2. Derin Ötektik Çözücülerin Sınıflandırılması



4. DÖÇ'LERİN HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

DÖÇ'ler çoğunlukla HBA ve HBV'lerinden oluşur ve genellikle bir kuaterner amonyum katyonu ile birleşmiş bir halojenür anyonu içerir. HBA ve HBV arasındaki hidrojen bağı etkileşiminden kaynaklanan yükün delokalizasyonu sonucu bireysel bileşenlerine kıyasla daha düşük bir erime noktası sergileyen DÖÇ'ler oluşur (Bao et al., 2024).

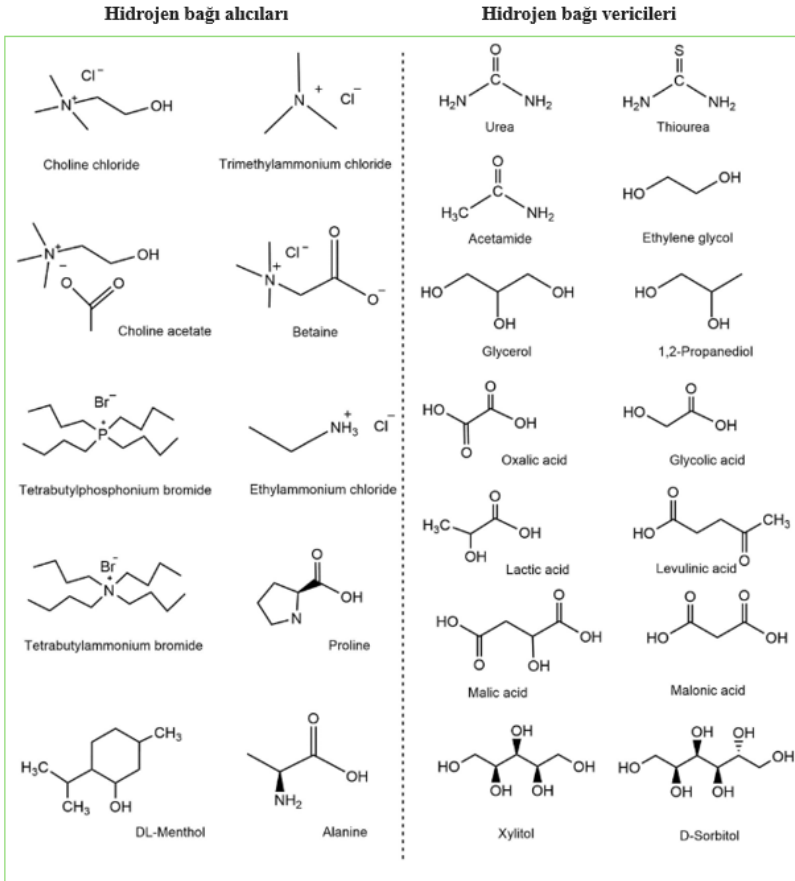
DÖÇ'lerin hazırlanmasında ısıtma ve karıştırma, mikrodalga, ultrasonikasyon, öğütme, dondurarak kurutma ve vakumlu buharlaştırma gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Ferreira & Sarraguça, 2024; Negi et al., 2024; C. Zhang et al., 2022).

En fazla tercih edilen yöntemlerden biri, tek tek bileşenlerin bilinen miktarda suyla veya susuz karıştırılmasını ve ardından berrak homojen bir sıvı elde edilene kadar su banyosunda veya sıcak bir plaka üzerinde 50–100 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılmasını içeren ısıtma ve karıştırma yöntemidir. Bu yöntem en basit, ucuz ve güvenli olanlardan biridir ancak hazırlanması için daha fazla zaman gerektirir (Farooq et al., 2020; Martín et al., 2024).

Mikrodalga yöntemi genellikle DÖÇ'leri sentezlemek için daha uygun maliyetli ve daha hızlı bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntem, diğer yöntemler uygulandığında saatler alabilen hazırlama süresini saniyelere kadar düşürürken aynı zamanda enerji tüketiminde dikkate değer bir azalma sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemin etkinliği büyük ölçüde ısıtma süresinin, güç seviyelerinin ve bileşen seçiminin dikkatli bir şekilde yapılmasına dayanmaktadır (Martín et al., 2024).

Farmasötik amaçlar için DÖÇ'lerin hazırlanmasında büyük ölçüde araştırılan öğütme yöntemi, iki bileşenin karıştırılması ve ardından homojen bir sıvı oluşana kadar oda sıcaklığında bir havan ve tokmakla öğütülmesinden oluşur (Florinde, 2014). Dondurarak kurutma yönteminde, stokiyometrik miktarlarda HBA ve HBV eklendikten sonra su ilavesiyle yaklaşık %5'lik bir çözelti elde edilir. Bu sulu çözelti çok düşük bir sıcaklıkta (-196°C veya -20°C) dondurulur ve ardından berrak, viskoz bir sıvı elde etmek için liyofilizasyonla dondurularak kurutulur (Farooq et al., 2020; Gutiérrez et al., 2009; Santana et al., 2019).

Şekil 3. DÖÇ Hazırlamada Kullanılan Bazı HBA ve HBV'lerin Kimyasal Yapıları



Kaynak: (El Achkar et al., 2021).

DÖÇ hazırlamada kullanılan yöntemlerden biri de ultrasonikasyondur. Bu yöntemde DÖÇ elde etme süresi birkaç saatten onlarca saniyeye kadar düşürülebilmektedir. Ancak, ultrason kullanımı, ses dalgalarının yayılabileceği yarı sıvı bir ortam gerektirir. Bu nedenle bu yöntem en az bir bileşen sıvı olduğunda veya katı bileşenlere su ilave edildiğinde kullanılabilir (Długosz & Banach, 2024).

Döner buharlaştırma yöntemi, DÖÇ'leri elde etmek için suyu buharlaştırarak yapılan bir yaklaşımdır. Isıtma yöntemiyle karşılaştırıldığında, bu yöntem nispeten daha düşük sıcaklıklarda

gerçekleştirilebilir. Ancak, bu yöntemi kullanmak için HBA ve HBV'nin suda çözünür olması gerekir. Ek olarak, suyun tamamen uzaklaştırılması zaman alıcı olabilir (Dai et al., 2013; Gomez et al., 2018; C. Zhang et al., 2022).

KAYNAKÇA

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 1, 70–71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>
- Abranches, D. O., & Coutinho, J. A. P. (2022). Type V deep eutectic solvents: Design and applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 35, 100612. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100612>
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- Bao, Y., Wang, Y., Yan, C., & Xue, Z. (2024). Deep eutectic solvents for fractionation and valorization of lignocellulose. *Green Chemical Engineering*, 6(1), 21–35. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2024.04.001>
- Cichowska-Kopczyńska, I., Nowosielski, B., & Warmińska, D. (2023). Deep Eutectic Solvents: Properties and Applications in CO₂ Separation. *Molecules*, 28(14), 1–30. <https://doi.org/10.3390/molecules28145293>
- Cunha, S. C., & Fernandes, J. O. (2018). Extraction techniques with deep eutectic solvents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 105, 225–239. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.001>
- de Marco, B. A., Rechelo, B. S., Tótolí, E. G., Kogawa, A. C., & Salgado, H. R. N. (2019). Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2018.07.011>
- El Achkar, T., Greige-Gerges, H., & Fourmentin, S. (2021). Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(4), 3397–3408. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01225-8>
- Gao, Y., Fan, M., Cheng, X., Liu, X., Yang, H., Ma, W., Guo, M., & Li, L. (2024). Deep eutectic solvent: Synthesis, classification, properties and application in macromolecular substances.

- International Journal of Biological Macromolecules, 278(July).
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134593>
- Halder, A. K., Haghbakhsh, R., Voroshylova, I. V., Duarte, A. R. C., & Cordeiro, M. N. D. S. (2022). Predicting the Surface Tension of Deep Eutectic Solvents: A Step Forward in the Use of Greener Solvents. *Molecules*, 27(15).
<https://doi.org/10.3390/molecules27154896>
- Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. R. (2021). Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232–1285.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
- Negi, T., Kumar, A., Sharma, S. K., Rawat, N., Saini, D., Sirohi, R., Prakash, O., Dubey, A., Dutta, A., & Shahi, N. C. (2024). Deep eutectic solvents: Preparation, properties, and food applications. *Heliyon*, 10(7), e28784.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28784>
- Omar, K. A., & Sadeghi, R. (2022). Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 360, 119524. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119524>
- Ramezani, A. M., Ahmadi, R., & Yamini, Y. (2022). Homogeneous liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 149, 116566.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116566>
- Wang, J., Zhang, S., Ma, Z., & Yan, L. (2021). Deep eutectic solvents eutectogels: progress and challenges. *Green Chemical Engineering*, 2(4), 359–367.
<https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.06.001>
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108–7146. <https://doi.org>

PİKOLİNİK ASİTİN ÖZELLİKLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

Zeynep ALKAN ALKAYA¹

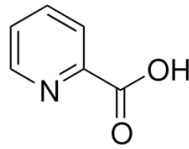
1.GİRİŞ

Piridin karboksilatlar, iki farklı fonksiyonel grubu içermesi nedeniyle çok yönlü bir ligand yapısına sahiptir. Piridin karboksilatların 1980'lerden itibaren, besin takviyeleri için fonksiyonel metal bazlı bileşiklerde kullanımına yönelik yoğun araştırmaların başladığı belirtilmektedir (Berner v.d. 2004, Maret, 2019). Bunun yanı sıra, bu ligandların geçiş metallerine bağlanma yeteneklerinin artmasıyla, antikanser ajanı olarak potansiyel uygulamalarının yer aldığı birçok çalışma yayımlanmıştır (Al-Saif, v.d., 2020, Patel, v.d., 2011, Singh ve Dutta, 2011). Piridin karboksilatlar grubunda yer alan pikolinik asit (piridin-2-karboksilik asit), biyokimya ve biyoteknoloji alanlarında dikkat çeken önemli bir bileşiktir. Biyoteknolojik katalizlerde ve organik sentezlerde kullanılabilen etkili bir bileşen olarak değerlendirilmektedir (Hackenberger, v.d., 2017). Pikolinik asitin çift karakterli (asidik ve bazik) doğası, özellikle organik reaksiyonlar ve malzeme bilimi uygulamalarında çok yönlü olmasını sağlar (Sharma, v.d., 2020). Katalizör olarak yer aldığı organik sentezlerde, özellikle çok bileşenli reaksiyonlarda, yüksek verimlilik ve kısa reaksiyon süreleriyle başarılı sonuçlar vermektedir. Ayrıca, biyolojik aktiviteleri ve antibakteriyel etkileri sayesinde patojenlere karşı çoklu ilaç direncine sahip potansiyel etkiye sahip bir ajan olarak değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra, düşük toksisite profiline sahip olması, çevre dostu kimyasal süreçlerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sunmaktadır (Khan, v.d., 2022, Shohayeb, v.d., 2016, Song, v.d., 2017).

Kimyasal yapısı, piridin halkasına bağlanmış bir karboksilik asit grubundan oluşur ve bu da hem fiziksel hem de biyolojik özelliklerinin

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Uşak Üniversitesi, Banaz Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Uşak, Türkiye, zeynep.alkan@usak.edu.tr, Orcid ID: 0000-0003-0934-4195

şekillenmesinde önemli bir rol oynar (Şekil 1). Altı üyeli halka yapılarına sahip nikotinik asit ve izonikotinik asidin izomeridir. Pikolinik asit ve nikotinik asit vücutta triptofanın bozunmasının ürünleri olarak oluşan önemli biyolojik bileşiklerdir (Somphon ve Haller 2013). İlk defa doğada keşfedilen bu organik bileşik, başta insan metabolizması olmak üzere çeşitli biyolojik sistemlerde kritik bir yere sahiptir, sindirim sırasında bağırsaklara salgılanır ve temel metallerin emilimini sağlar (Evans, 1982). Pikolinik asit, insan vücudunda triptofan metabolizmasının bir yan ürünü olarak oluşur ve çeşitli fizyolojik süreçlerin düzenlenmesinde önemli bir rol oynar. (Abbas, v.d., 2021, Grant, v.d., 2009, Xu, v.d., 2010).



Şekil 1. Pikolinik asitin yapısı

Kimyasal olarak, pikolinik asidin çeşitli reaksiyonlara uygunluğu, molekülün kimyasal stabilitesi ve farklı reaktiflerle kolay etkileşime girme yeteneği ile açıklanabilir (Somphon ve Haller, 2013). Pikolinik asit, çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahip bir organik bileşiktir. Akademik kaynaklar, bu bileşiğin özellikle biyokimya, ilaç geliştirme, endüstriyel kimya ve analitik kimyada kullanıldığını göstermektedir.

- **Biyomedikal Uygulamalar:** Pikolinik asit ve türevleri, antimikrobiyal etkileri nedeniyle ilaç geliştirme çalışmalarında değerlidir. Özellikle enfeksiyon kontrolü ve yeni ilaç geliştirme süreçlerinde dikkate alınmaktadır (Borawska v.d., 2008, Lalic, v.d., 2021, Paruszewski, v.d., 2005).
- **Biyokimyasal Uygulamaları:** Pikolinik asit, piridin azotu ile karboksilik asit grubundaki karbonil oksijeninin koordinasyonu yoluyla metal kompleksleri oluşturur. Bu nedenle, fizyolojik pH'da tamamen ayrışır ve çinko, demir ve bakır gibi biyolojik olarak önemli metallerle oldukça kararlı kompleksler meydana getirir. (Mellilo, v.d., 1996, Pulimamidi, v.d., 2014)
- **Analitik ve Endüstriyel Kimya:** Pikolinik asidin metal iyonlarıyla şelat oluşturma kapasitesi, su ve atık su arıtımı gibi süreçlerde kullanılmasını sağlar. Bu, çevresel analizler veya farmasötik formülasyonlar gibi alanlarda önemli bir uygulama

alanını oluşturur. Ayrıca, reaktif ekstraksiyon yöntemlerinde pikolinik asit, trioktilamin (TOA) gibi bileşiklerle kullanılarak ağır metal giderimi ve endüstriyel çözümlerde etkili bir madde olarak öne çıkar (Cai, v.d., 2006, Clegg ve Sanches, 2003).

- **Optik ve Fiziksel Özellikler:** Pikolinik asit ve türevleri, konformasyonel ve optik özellikleri açısından incelenmiştir. Bu özellikler, yeni malzeme geliştirme ve moleküler yapıların anlaşılması için kullanılmaktadır (Ravichandran v.d., 2022).
- **Beslenme ve Sağlık:** Pikolinik asit, çinko ve diğer metal iyonlarının biyoyararlanımını artıran bir faktör olarak tanımlanmıştır. İnsan vücudunda çinko, manganez, bakır, molibden, demir ve krom gibi elementlerle bidentat bir şelat ajanı olarak işlev görür. Pek çok pikolinik asit kompleksi nötrdür ve bu nedenle lipofilik özellikler gösterir. Özellikle çinko dipikolinat takviyeleri, vücuda çinko alımını etkili bir şekilde sağladığı gösterildiği için popülerlik kazanmıştır. Bu nedenle gıda takviyelerinde ve tıbbi beslenme ürünlerinde yer alır (Prema ve Pasupathy).

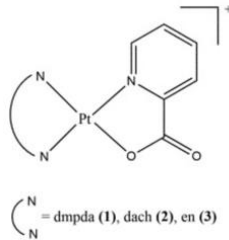
Pikolinik asitin önemi, bu molekülün terminal bir triptofan metaboliti olarak biyolojik sistemlerdeki rolü göz önüne alındığında daha net görülmektedir. Bu molekül, enzimlerin yapısal motifini oluşturan kritik bir bileşen olmasının yanı sıra, birçok ilacın aktif bir parçasıdır. (Dazzi, v.d., 2001, Lalic v.d., 2021). Bazı raporlara göre, pikolinik asitin sitotoksitesite çalışmaları kapsamında, yüksek konsantrasyonlarının, kültürde İnsan İmmün Yetmezlik Virüsü (HIV), Herpes Simplex Virüsü (HSV) ve Simian Virüsü (SV) gibi çeşitli virüsleri seçici bir şekilde inhibe ettiği belirlenmiştir (Fernandez v.d., 1977, Fernandez v.d., 2001).

2. METAL KOMPLEKSLERİ

Piridin halkasına bağlı bir karboksilik asit grubu içeren bu molekül, özellikle metal iyonlarıyla şelasyon yapma kapasitesi dikkat çekmektedir (Testa, v.d., 1985). İnsan ve hayvan metabolizmasında bulunan pikolinik asit, iz elementlerin taşınmasında ve emiliminde kritik bir işlev görür. Bunun yanında, nörolojik işlevler, bağışıklık tepkileri ve hücrel enerji metabolizması gibi biyokimyasal süreçlerde de etkili olduğu bilinmektedir (Grant, v.d., 2009, Mellilo, v.d., 1996). Özellikle biyomedikal alandaki uygulamaları, kanser tedavisinden antimikrobiyal

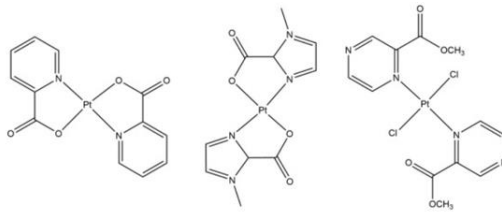
ajanların geliştirilmesine kadar uzanan geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır (Oladipo v.d., 2013). Ayrıca, çevresel süreçlerde ağır metal iyonlarının giderilmesi, tarımsal uygulamalarda bitki besleme ürünlerinin geliştirilmesi ve farmasötik sektörde ilaç taşıma sistemleri gibi alanlarda da önemli bir potansiyel sunmaktadır (Lee, v.d., 2002).

Günümüzde platin bazlı antikanser tedavisi en çok kullanılan tedavi olup, konvansiyonel kemoterapi temsilcileri olarak sisplatin, karboplatin, oksaliplatin kullanılır (Wang ve Lippard, 2005). Song v.d. 1999 yılında yapmış olduğu çalışmada, aralarında pikolinik asitin de bulunduğu izomerik piridin karboksilat ligandları ile platin (II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu yapıların anti tümör aktivitesi çalışmaya eklenmiştir (Şekil 2) (Song, v.d., 1999).



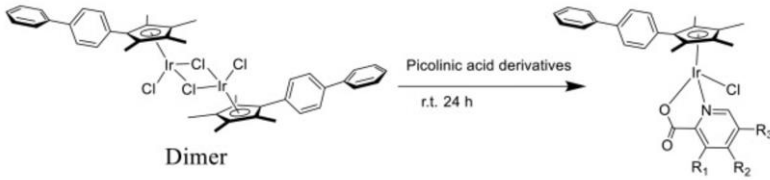
Şekil 2. Song v.d. (1999) sentezlediği bileşik

Buczkowska v.d., 2011 yılında yapmış olduğu çalışmasında, pikolinik asit ve çeşitli karboksilik asit türevleri ile Pt(II) kompleksleri hazırladılar (Şekil 3). Bu kompleksler, karboksi heterosiklik N, O ligandları ile antitümör aktif trans-Pt(II) komplekslerinin ilk örnekleriydi (Buczkowska, v.d., 2011).



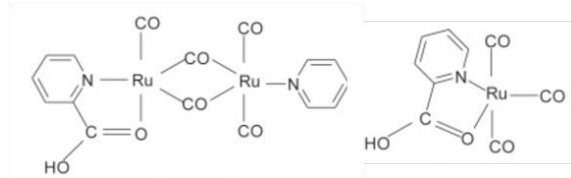
Şekil 3. Buczkowska v.d. (2011) sentezlediği bileşik

Hao v.d., 2019 yılında çalışmalarında, pikolinik asit ile Ir(II) komplekslerinin (Şekil 4), yeni potansiyel antitümör ajanları geliştirmek için umut verici aktivite sonuçlarına sahip olduğunu bildirmişlerdir (Hao, v.d., 2019).



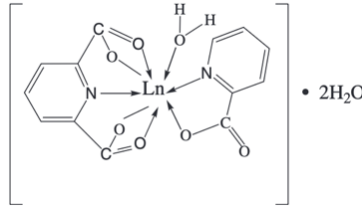
Şekil 4. Hao v.d. (2011) sentezlediği bileşik

Shohayeb v.d. ise çalışmalarında, sentezlemiş oldukları pikolinik asit ve türevlerinin Rutenyum ile yaptıkları metal komplekslerinin (Şekil 5), antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir (Shohayeb, v.d., 2016).



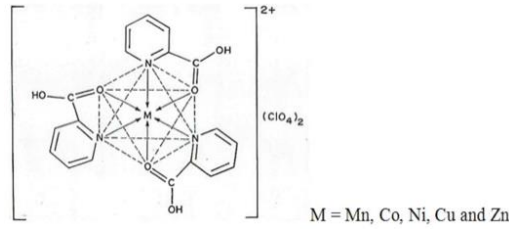
Şekil 5. Shohayeb v.d. (2016) sentezlediği bileşik

Xu v.d. çalışmalarında 2,6- piridin dikarboksilik asit ve pikolinik asit ligantlarını kullanarak lantanit metal kompleksleri elde etmişlerdir (Şekil 6). Komplekslerin farklı değerlerde antibakteriyel aktivite gösterdikleri yapılan testlerde belirlenmiştir (Xu, v.d., 2010).



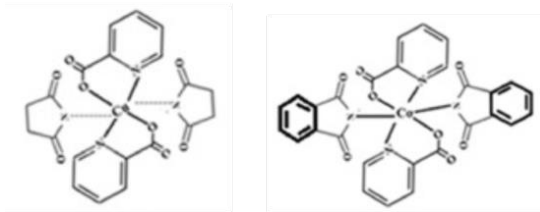
Şekil 6. Xu v.d. (2010) sentezlediği bileşik

Prema ve Leema çalışmalarında pikolinik asit ligantını kullanarak çeşitli metal kompleksleri elde etmişlerdir. Ligandın kompleksleri mantar ve bakteri suşlarına karşı antimikrobiyal aktivite açısından değerlendirilmiştir. Özellikle Ni (II) kompleksinin oldukça iyi aktivite değeri gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 7) (Prema ve Leema, 2022).



Şekil 7. Prema ve Leema'nın (2022) sentezlediği kompleksler

Srivastava v.d. yaptıkları çalışmada pikolinik asit ligantını kullanarak Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri elde etmişlerdir (Şekil 8). Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin, DMSO'da mikroorganizmaların (*E. coli*, *B. subtilis*, *A. niger* ve *A. brassicicola*) antibiyotik (Amikasin) ve antifungal (Ketokonazol) ilaçlarla birlikte kullanımına karşı iyi bir biyolojik (in vitro) aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Srivastava, v.d., 2021).



Şekil 8. Srivastava, v.d. (2021) sentezlediği kompleksler

3. SONUÇ

Pikolinik asit, geniş kapsamlı biyolojik ve kimyasal uygulamalarıyla dikkat çeken önemli bir organik bileşiktir. Antimikrobiyal ve antiviral etkileri, özellikle enfeksiyon hastalıklarına karşı yeni nesil tedavi ve koruma stratejilerinde umut vaat etmektedir. Ayrıca, eser minerallerin biyoyararlanımını artıran özelliği, pikolinik asidi gıda ve sağlık takviyelerinde değerli bir bileşen haline getirmektedir. Pikolinik asidin sahip olduğu çok yönlü özellikler, bu molekülün gelecekte yenilikçi ve etkili uygulamalar için kilit bir bileşen olabileceğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, pikolinik asidin mevcut ve olası kullanım alanlarını anlamak, hem bilimsel hem de uygulama açısından literatüre değerli bir katkı sunacaktır.

KAYNAKÇA

- Abbas, A. H., Mahmood, A. A. R., Tahtamouni, L. H., Al-Mazaydeh, Z. A., Rammaha, M. S., Alsoubani, F., Al-bayati, R. I. (2021). A novel derivative of picolinic acid induces endoplasmic reticulum stress-mediated apoptosis in human non-small cell lung cancer cells: synthesis, docking study, and anticancer activity. *Pharmacia*, 68(3), 679-692.
- Al-Saif, F. A., Al-Humaidi, J. Y., Binjawhar, D. N., Refat, M. S. (2020). Six new palladium (II) mixed ligand complexes of 2-, 3-, 4-monosubstituted derivative of pyridine ring with caffeine moiety: Synthesis, spectroscopic, morphological structures, thermal, antimicrobial and anticancer properties. *Journal of Molecular Structure*, 1218, 128547.
- Berner, T. O., Murphy, M. M., Slesinski, R. (2004). Determining the safety of chromium tripicolinate for addition to foods as a nutrient supplement. *Food and Chemical Toxicology*, 42(6), 1029-
- Borawska, M. H., Czechowska, S. K., Markiewicz, R., Palka, J., Swislocka, R., Lewandowski, W. (2008). Antimicrobial activity and cytotoxicity of picolinic acid and selected picolines as new potential food preservatives. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 58(4), 415–418.
- Buczowska, M., Bodtke, A., Lindequist, U., Gdaniec, M., Bednarski, P. J. (2011). Cytotoxic and antimicrobial activities of Cu (II), Co (II), Pt (II), and Zn (II) complexes with N, O-chelating heterocyclic carboxylates. *Archiv der Pharmazie*, 344(9), 605-616.
- Cai, S., Sato, K., Shimizu, T., Yamabe, S., Hiraki, M., Sano, C., Tomioka, H. (2006). Antimicrobial activity of picolinic acid against extracellular and intracellular *Mycobacterium avium* complex and its combined activity with clarithromycin, rifampicin and fluoroquinolones. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 57(1), 85-93.
- Clegg, W., Cucurull-Sánchez, L. (2003). Synthesis and magnetic properties of cobalt (II) complexes with picolinic acid derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 348, 77-85.
- Dazzi, C., Candiano, G., Massazza, S., Ponzetto, A., Varesio, L. (2001). New high-performance liquid chromatographic method for the detection of picolinic acid in biological fluids. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 751(1), 61-68.

Evans, G. W. (1982). The role of picolinic acid in metal metabolism. *Life Chemistry Reports*, 1, 57–66.

Fernandez-Pol, J. A., Johnson, G. S. (1977). Selective toxicity induced by picolinic acid in simian virus 40-transformed cells in tissue culture. *Cancer Research*, 37, 4276–4279.

Fernandez-Pol, J. A., Klos, D. J., Hamilton, P. D. (2001). Antiviral, cytotoxic and apoptotic activities of picolinic acid on human immunodeficiency virus-1 and human herpes simplex virus-2 infected cells. *Anticancer Research*, 21, 3773–3776.

Grant, R. S., Coggan, S. E. (2009). The physiological action of picolinic acid in the human brain. *International Journal of Tryptophan Research*, 2(1), 71–79.

Grant, R. S., Coggan, S. E., Smythe, G. A. (2009). The physiological action of picolinic acid in the human brain. *International Journal of Tryptophan Research*, 2, IJTR-S2469.

Hao, H., Liu, X., Ge, X., Zhao, Y., Tian, X., Ren, T., Liu, Z. (2019). Half-sandwich iridium (III) complexes with α -picolinic acid frameworks and antitumor applications. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 192, 52–61.

Hackenberger, D., Weber, P., Blakemore, D. C., Goossen, L. J. (2017). Synthesis of 3-Substituted 2-Arylpyridines via Cu/Pd-Catalyzed Decarboxylative Cross-Coupling of Picolinic Acids with (Hetero) Aryl Halides. *The Journal of Organic Chemistry*, 82(7), 3917–3925.

Khan, F. A., Yaqoob, S., Ali, S., Tanveer, N., Wang, Y., Ashraf, S., ... El-Seedi, H. R. (2022). Designing functionally substituted pyridine-carbohydrazides for potent antibacterial and devouring antifungal effect on multidrug resistant (MDR) strains. *Molecules*, 28(1), 212.

Lee, S. M., Ryu, S. K., Jung, C. H., Won, H. J., Oh, W. Z. (2002). The effects of picolinic acid and pH on the adsorption of Cu (II) by activated carbon fibers. *Carbon*, 40(3), 329–334.

Maret, W. (2019). Chromium supplementation in human health, metabolic syndrome, and diabetes. *Metal Ions in Life Sciences*, 19, 231–251.

Melillo, G., Bosco, M. C., Musso, T., Varesio, L. (1996). Immunobiology of picolinic acid. *Recent Advances in Tryptophan Research: Tryptophan and Serotonin Pathways*, 135–141.

Mihajlović-Lalić, L. E., Poljarević, J., Grgurić-Šipka, S. (2021). Metal complexes with α -picolinic acid frameworks and their antitumor activity. *Inorganica Chimica Acta*, 527, 120582.

Ogata, S., Inoue, K., Iwata, K., Okumura, K. (2001). Apoptosis induced by picolinic acid-related compounds in HL-60 cells. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 65(11), 2476–2481.

Oladipo I., Adeoye I., Onawumi O.O.E. (2013). Antimicrobial activity of picolinic acid. *Elixir Appl. Chem.*, 58, 14759-14761

Pallepogu, R. R., Nomula, R. (2014). Picolinic acid-based Cu (II) complexes with heterocyclic bases—crystal structure, DNA binding, and cleavage studies. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 79, 117–127.

Paruszewski, R., Strupinska, M., Rostafinska-Suchar, G., Stables, J. P. (2005). New derivatives of picolinic acid and nicotinic acid with anticonvulsant activity. *Protein and Peptide Letters*, 12(7), 701-704.

Patel, N. B., Agravat, S. N., Shaikh, F. M. (2011). Synthesis and antimicrobial activity of new pyridine derivatives-I. *Medicinal Chemistry Research*, 20, 1033-1041.

Prema, S., Leema, R. A. (2022). A Study of Metal Complexes of 2-Picolinic Acid. *Oriental Journal of Chemistry*, 38(3), 753.

Pulimamidi, R. R., Nomula, R., Pallepogu, R., Shaik, H. (2014). Picolinic acid-based Cu (II) complexes with heterocyclic bases—crystal structure, DNA binding and cleavage studies. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 79, 117-127.

Srivastava, A. K., Srivastava, K., Yadav, P., Prasad, J., Maurya, A. K. (2021). Synthesis, characterization, biological (in vitro) activity and electrochemical studies of mixed-ligand copper (II) and cobalt (II) complexes with picolinic acid and imides. *Chemical Data Collections*, 31, 100620.

Shohayeb, S. M., Mohamed, R. G., Moustafa, H., El-Medani, S. M. (2016). Synthesis, spectroscopic, DFT calculations and biological activity studies of ruthenium carbonyl complexes with 2-picolinic acid and a secondary ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1119, 442-450.

Sharma, M. G., Vala, R. M., Patel, H. M. (2020). Pyridine-2-carboxylic acid as an effectual catalyst for rapid multi-component synthesis of pyrazolo [3, 4-b] quinolinones. *RSC Advances*, 10(58), 35499-35504.

Singh, J., Dutta, P. K. (2011). Antibacterial and physiochemical behavior of prepared chitosan/pyridine-3, 5-di-carboxylic acid complex for biomedical applications. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 48(3), 246-253.

Somphon, W., Haller, K. J. (2013). Crystal growth and physical characterization of picolinic acid cocrystallized with dicarboxylic acids. *Journal of Crystal Growth*, 372, 62–68.

Testa, U., Louache, F., Titeux, M., Thomopoulos, P., Rochant, H. (1985). The iron-chelating agent picolinic acid enhances transferrin receptors expression in human erythroleukaemic cell lines. *British journal of haematology*, 60(3), 491-502.

Tuyun, A. F., Uslu, H. (2011). Extraction equilibria of picolinic acid from aqueous solution by tridodecylamine (TDA). *Desalination*, 280, 153–160.

Wang, D., Lippard, S. J. (2005). Cellular processing of platinum anticancer drugs. *Nature Reviews Drug Discovery*, 4(4), 307-320.

Xu, D., Xu, Y., Cheng, N., Zhou, X., Shi, Y., He, Q. (2010). Synthesis, characterization, and biological studies of lanthanide complexes with 2, 6-pyridine dicarboxylic acid and α -picolinic acid. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(13), 2360-2369.

USAGE OF NANOPARTICLES IN ELECTROCHEMICAL SENSING PLATFORMS

Özgenur Büşra EKİZ¹, Derya
KOYUNCU ZEYBEK²

1. INTRODUCTION

Nanomaterials vary in size from 1 to 100 nm and can exist in a single dimension or several dimensions (Ravi et al., 2024). Assuming that at least one of the nanomaterial dimensions is less than or equal to 100 nm, nanoparticles can be defined as nanomaterials with all dimensions between 1 and 100 nm (Mekuye and Abera, 2023). Nanomaterials can organize and manipulate the material structure at the nanoscale. At the nanoscale, the specific surface area of the particle is enormous, so more energy can be stored, which is not possible in bulk material (Khan and Hossain, 2022). In recent years, nanoparticles have made significant progress due to their controllable properties, such as size, shape, surface charge, and physicochemical properties (Ye et al., 2017).

Nanoparticles have been used for a long time in human history, with the oldest examples of them dating back to 40,000 BC. After the Industrial Revolution and technological growth and developments in the 1900s, nanoparticles began to attract rapid attention in scientific studies (Prakash et al., 2024).

Nanoparticles exhibit distinct biological, chemical, and physical properties that make them indispensable for numerous applications, such as healthcare, electronics, energy, medicine, and environmental remediation (Baykara and Zeybek, 2023; Rao and Vakkalagodda, 2024). Nanostructures, especially nanoparticles, are among the primary modifiers

¹ MSc Özgenur Büşra Ekiz, Kütahya Dumlupınar University, Institute of Graduate Education, Department of Biochemistry, 0009-0001-2464-8712, ozgenur.ekiz0@ogr.dpu.edu.tr

² Prof. Dr. Derya Koyuncu Zeybek, Kütahya Dumlupınar University, Science and Art Faculty, Department of Biochemistry, 0000-0003-4214-1744, derya.kzeybek@dpu.edu.tr.

used to increase sensitivity and specificity in the development of electrochemical sensors for the determination of various species (Zhu et al., 2015)

Electrochemical sensors are devices that convert chemical reactions into electrochemical signals that can be analyzed qualitatively or quantitatively. This electrochemical signal is then converted into measurable data, such as current or voltage, proportional to the analyte concentration (Kumar et al., 2025).

Electrochemical sensors have essential advantages, including measurement speed, low cost, high sensitivity, lower space requirement, easy portability, scalability, and selectivity (Gajdár et al., 2024).

One of the most critical parts of an electrochemical sensor is the working electrode interface, which has a direct impact on its performance. For this reason, different and various functional materials have been studied to improve the electrochemical sensing performance of modified electrodes (Wang, J. et al., 2024).

2. NANOPARTICLES

Nanoparticles offer various advantages in sensor studies, such as high surface volume, reactive capacity, biocompatibility, and high adsorption properties (Baranwal et al., 2022). They also have essential functions such as electrochemical reaction catalysis, biomolecule immobilization, and increased electron transfer rate. In recent studies, the use of nanoparticles in the construction of electrochemical sensors has been quite remarkable (Baranwal et al., 2022).

Nanoparticles can be synthesized using chemical, physical, and biological synthesis methods. In Figure 2, these synthesis paths and the roles of nanoparticles in electrochemical sensing platforms are mentioned (Luo et al., 2006).

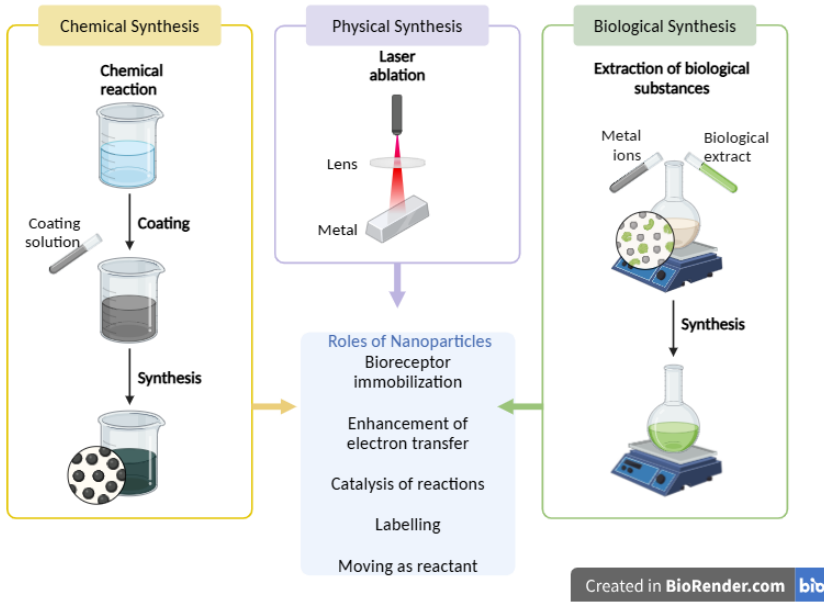


Figure 2. Synthesis paths of nanoparticles and their roles in sensing platforms.

3. CLASSIFICATION OF NANOPARTICLES

The first classification of nanoparticles and nanostructures was made by H. Gleiter in 1995. It was later classified in more detail by V. Skorokhod (Skorokhod et al., 2001). They are classified as 0D, 1D, 2D, and 3D nanostructures according to their dimensions (D). Essentially, three basic categories are also used to categorize nanoparticles based on their structure: organic, inorganic, and carbon-based nanoparticles (Rao and Vakkalagodda, 2024). Metal NPs such as gold and silver and metal oxide NPs such as Fe_3O_4 , CuO , NiO , and ZnO are examples of inorganic structures. NPs such as MWCNT, SWCNT, graphene and its derivatives, and quantum dots (QDs) are carbon-based nanoparticles. Examples of organic nanoparticles are micelles and vesicles, liposomes, and polymeric nanoparticles (Klinkova and Thérien-Aubin, 2023; Tığ et al., 2023). Classification of nanoparticles, related examples, and basic applications are given in Figure 1.

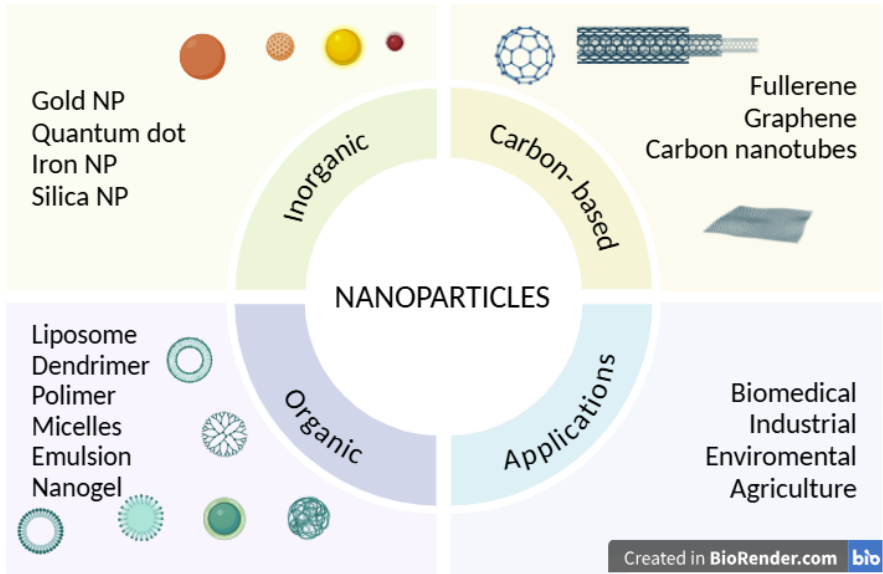


Figure 1. Classification of nanoparticles according to their structure and their basic applications.

3.1. Organic Nanoparticles

Organic nanoparticles contain carbohydrates, organic polymers, lipids, proteins, nucleic acids, and any nanostructures associated with these nanomaterials (Khan and Hossain, 2022). Polymers, micelles, liposomes, and dendrimers are some examples of organic-based nanoparticles (Klinkova and Thérien-Aubin, 2023; Rao and Vakkalagodda, 2024).

Micelles are nanoparticle structures composed of molecules with a hydrophobic center, a hydrophilic or polar head group, and a hydrophobic tail structure consisting of the hydrocarbon portion of long fatty acids. Another distinct class of colloidal amphiphile assemblies are vesicle structures. Unlike micelles, *vesicles* consist of hollow spheres surrounded by a bilayer of amphiphilic molecules (Klinkova and Thérien-Aubin, 2023; Austria Jr. et al., 2025).

Polymeric nanoparticles (PNPs) can be defined as solid particle materials at the nanoscale. They are basically composed of a natural or synthetic polymeric core, matrix, and/or surface. They can be examined in two types: nanospheres and nanocapsules (Saha et al., 2022; Austria Jr. et al., 2025).

3.2. Inorganic Nanostructures

Inorganic nanoparticles are nanoparticles without carbon atoms. They are usually metal-based or metal oxide-based nanoparticles (Mekuye et al., 2024).

Metallic Nanoparticles (MNPs) are known as nanosized metals in the size range of 10-100 nm (Aralekallu and Sannegowda, 2021). MNPs, the subunit of the class of inorganic nanomaterials, are synthesized from metals of nanometric sizes (Rafatmah and Hemmateenejad, 2023). They can be adapted, synthesized, and functionalized for desired applications with appropriate functional groups. The most crucial feature of MNPs is their high surface area-to-volume ratio, which allows them to interact with other particles easily (Aralekallu and Sannegowda, 2021).

Gold nanoparticles are the oldest and most widely used metal nanoparticle. Since the research of nanoscale gold particles, they have been widely used due to their superior physical properties. Most importantly, their morphological properties, such as size and shape, can be adjusted as desired by controlling the solvent, surface ligand, temperature, etc. (Khan and Hossain, 2022).

Copper nanoparticles are widely used because they are cheaper, chemically decided, and easy to synthesize. Iron nanoparticles exhibit good thermal and electrical conductivity and are the most vital magnetic structure among all magnetic nanoparticles. Due to these properties, iron nanoparticles are indispensable (Khan and Hossain, 2022).

Metallic Oxide Nanoparticles have a suitable shape and form, stability, easy preparation, extensive surface area, easy functionalization, low cost, and high selectivity, allowing them to show super properties (Tığ et al., 2023). The superior electrical and catalytic properties of metal oxides make them indispensable in areas such as medical, sensor, environmental, and industrial applications (Saha et al., 2022). Biocompatible metal oxide nanoparticles also provide the opportunity to immobilize bioreceptors in electroanalytical sensors. Various metal oxide nanoparticles are, for example, cobalt oxide (Co_3O_4), iron oxide (Fe_2O_3), tin oxide (SnO_2), manganese oxide (MnO_2), titanium oxide (TiO_2), cerium dioxide (CeO_2), copper oxide (CuO), cadmium oxide (CdO) (Maduraiveeran et al., 2018; Tığ et al., 2023).

Iron oxides are among the most studied magnetic nanoparticles. When smaller than 10 nm in size, they exhibit superparamagnetic properties, which makes them attractive for different studies (Khan and Hossain, 2022).

Cerium(IV) oxide nanoparticles are among the rare earth oxides. They are critical in sensor areas such as biosensors due to their high catalytic activity and easy binding of biological structures such as enzymes or proteins on the electrode surface (Maduraiveeran et al., 2018).

Manganese oxide nanoparticles, an example of a transition metal oxide, are widely used in electrochemical sensing for many reasons, such as low cost, high reserves, less environmental damage, and catalytic activity (Bohlouli et al., 2021).

Copper oxide-based nanoparticles have functional properties such as tunable electron transport performance, different valence states, ordered nanostructures, and high surface area. Since the discovery of CuO nanomaterials, they are a promising structure in studies such as sensing and biosensing (Maduraiveeran et al., 2018).

3.3. Carbon-Based Nanoparticles

Carbon-based nanoparticles are nanoscale particles that can range from 1 to 100 nm. These are often called nanocarbons or carbon nanomaterials (Jain and Shimpi, 2023). Carbon-based nanoparticles consist of carbon atoms arranged in nanometer-sized structures (Haque and Rahman, 2024). CNTubes are carbon allotropes with a cylindrical nanostructure (Dhall et al., 2023). The discovery of carbon-based nanomaterials began with the discovery of fullerenes, followed by the discovery of carbon nanotubes and later graphene and its derivatives. (Tığ et al., 2023). Carbon-based nanoparticles (CBPs) have outstanding electronic, optical, thermal, and mechanical properties. Carbon-based nanoparticles can be mainly classified as carbon nanotubes, fullerenes, graphene, and carbon quantum dots (Jain and Shimpi, 2023).

Carbon Nanotubes are hollow carbon cylinders with a hexagonal lattice of rolled graphitic monolayers in the diameter range of a few nanometers. They can be classified as single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) (Jain and Shimpi, 2023).

Fullerenes are known as the third allotropic form of carbon, which are spherical, symmetrically closed cage molecules with carbon atoms located at the corners of a polyhedral structure consisting of pentagons and hexagons (Siqueira and Oliveira, 2017; Dhall et al., 2023). The presence of different numbers of pentagonal and hexagonal rings can form an infinite number of fullerene structures (Jain and Shimpi, 2023). Due to some characteristic properties of fullerenes, such as large surface/volume ratio, superior structural stability and electron affinity, and biocompatibility, their use is quite widespread (Saha et al., 2022).

Graphene is a nanomaterial consisting of a single layer of carbon allotrope graphite in a hexagonal lattice structure of carbon atoms (Khan and Hossain, 2022). It has unique properties, such as high thermal and electrical conductivity (Yang et al., 2024). Graphene is a 2-D planar nanomaterial that can be converted into 0D-fullerene and 1D-Nanotube by rolling and into 3D-graphite by stacking the sheets. Therefore, it is known as the basis of all graphitic materials (Chintala, 2023).

Graphene oxide is the oxidized type of graphene. Graphene oxide has functionalized groups containing oxygen. Reduced graphene oxide can be obtained by removing oxygen-containing functional groups (Chintala, 2023).

Carbon Quantum Dots can be defined as highly carbonized nanoparticles of small size with chemical groups on their surfaces. Nanodots are amorphous and hemispherical and split into carbon nanoparticles. Much attention has been paid to the synthesis and use of carbon quantum dots due to their well-defined optical properties, high biocompatibility, more accessible synthesis, relatively less toxicity, and variable precursor sources (Parveen et al., 2025).

4. ELECTROCHEMICAL SENSING

An electrochemical sensor is a device designed to detect the concentration of analytes by means of oxidation or reduction reactions occurring at an electrode (Keles et al., 2024). The analyte recognition surface generates an electrical signal that provides analytical data in electrochemical sensors. The resulting electrochemical signal is converted into measurable data, such as current or voltage, in direct proportion to the concentration of the analyte (Kumar et al., 2025). The most essential

features of electrochemical sensors can be considered low-cost and high-efficiency devices (Chintala, 2023).

Three-electrode systems are generally used in electrochemical sensors: working, reference, and counter electrode. Electrodes are usually composed of conductive structures such as metals or carbon-based compounds, making them an essential part of electrochemical sensing (Kumar et al., 2025). The reference electrode, usually made of Ag/AgCl, plays an important role in evaluating and maintaining a constant reference potential without allowing current to flow. The electrochemical reaction usually occurs at the working electrode, which is made of inert material such as carbon. In contrast, the counter electrode, also known as the auxiliary electrode, is responsible for establishing a connection to the electrolytic solution so that a current can be applied to the working electrode. These electrodes should be both conductive and chemically stable. Therefore, compounds such as gold and carbon are usually preferred, depending on the analyte (Grieshaber et al., 2008; Kumar et al., 2025). The working electrode, whose primary purpose is to increase the selectivity for analysis, can be modified by various materials (Kumar et al., 2025). To create a reliable, accurate, and decided electrochemical sensor system, attentive consideration and choice of the working electrode are of great importance (Sutanto et al., 2024).

Electrochemical sensors are classified according to their operating principle: voltammetric, amperometric, conductometric, potentiometric, and impedimetric (Kumar et al., 2025).

In *voltammetry* analysis methods are essentially based on measuring the electric current as an analytical signal by continuously scanning the applied potential at the electrode-solution interface. Cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), differential pulse voltammetry (DPV), and square wave voltammetry (SWV) are examples of voltammetry methods used in electrochemical sensors. (Aronbaev et al., 2024; Kumar et al., 2025). The *amperometric* method examines the change in current during the constant potential of the electrode versus the reference electrode. The measurement of current passing through an electrochemical cell is the working principle of amperometric electrochemical sensors (Baranwal et al., 2022; Kumar et al., 2025). *Potentiometry* can be defined as a method of evaluating the potential or voltage difference between two electrodes to determine the amount of analyte in the analysis. The pH meter

can be shown as an important use of the potentiometry method (Ramya et al., 2022; Kumar et al., 2025). The basic principle of the *Conductometric* sensor is to examine changes in electrical conductivity to measure the concentration of analytes in the sample. *Impedimetric* sensors are a technique based on impedance measurement that allows precise, real-time analysis (Kumar et al., 2025).

Electrochemical sensors have not only improved traditional analytical processes but have also eliminated the use of expensive reagents and the need for specialized personnel. They have become available as inexpensive, portable, and easy-to-use analytical devices. Electrochemical sensors offer applications in many areas, including clinical diagnosis, environmental monitoring (Wang et al., 2008).

5. NANOPARTICLES MODIFIED SENSING PLATFORMS

Electrochemical techniques have many advantages over traditional analytical methods in terms of velocity, low expense, simple process, high sensitivity, selectivity, and real-time detection with place analysis (Kalaarasi et al., 2024). Nanoparticles-based electrochemical sensors are the preferred method due to their fast and repeatable response, high sensitivity, selectivity, and smaller size compared to traditional electrochemical sensors (Wang, L. et al., 2024). The nanoparticle-based electrochemical sensor and its preparation procedure are schematized in Figure 3.

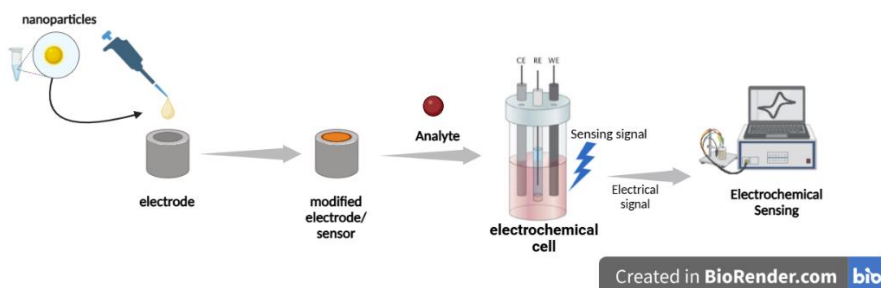


Figure 3. Nanoparticle-based electrochemical sensor.

The development of modified electrodes has enabled the investigation of various chemical materials and molecules to achieve maximum performance of electrochemical sensors. The sensing interface of the electrode coated with modified material is one of the critical factors to improve electrochemical performance (Wang, L. et al., 2024). The electrode is the component that comes into direct contact with the sample and is a key factor in determining the performance of the sensor (Sutanto et al., 2024).

Nanoparticles are considered electrochemical sensor materials with practical potential in sensing platforms for the detection of many biomolecules (Sutanto et al., 2024). Nanoparticles with many different structures are used in electrochemical sensor studies to improve mass and electron transfer rates, adsorption, and catalytic activity (Wang, L. et al., 2024).

Nanoparticles have recently become an attractive research topic in electrochemical sensing research due to their electrical conductivity, structural and catalytic properties, high biocatalyst loading, high stability, and excellent penetration (Wang et al., 2008). Various types of nanoparticles are used in electrochemical sensors (Ahammad et al., 2009; Aksun Baykara et al., 2024 ; Erdoğan et al., 2021; Guo et al., 2023; Atış et al., 2024; Turan et al., 2024; Mgenge et al., 2024; Mei et al., 2024).

REFERENCES

- Ahammad, A. J. S., Lee, J. -J., & Rahman, M. A. (2009). Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. *Sensors*, 9(4), 2289-2319.
- Aralekallu, S., & Sannegowda, L. K. (2021). Metal nanoparticles for electrochemical sensing applications. In *Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications* (pp. 589-629). Elsevier.
- Aronbaev, S., Aronbaev, D., & Isakova, D. (2024). Voltammetry in the pharmaceutical analysis: A review. In *BIO Web of Conferences* (Vol. 116, p. 06002). EDP Sciences.
- Atış, H. E., Turan, K., & Tığ, G. A. (2024). Development of a Cu@ERGO-p (L-Lys) Modified GCE Electrochemical Sensor for the Simultaneous Detection of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 171(7), 077503.
- Austria Jr, E., Bilek, M., Varamini, P., & Akhavan, B. (2025). Breaking biological barriers: Engineering polymeric nanoparticles for cancer therapy. *Nano Today*, 60, 102552.
- Baranwal, J., Barse, B., Gatto, G., Broncova, G., & Kumar, A. (2022). Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. *Chemosensors*, 10(9), 363.
- Baykara E. A., Üğge, A., Gençoğlu, M., Genys, P., Zeybek, D. K., Gök Ö., Ramanavicius, A., & Zeybek, B. (2024). A hybrid structure based on poly(p-phenylenediamine) and multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles: A highly selective platform for electrochemical sensing of dopamine and acetaminophen. *Microchemical Journal*, 205, 111387.

Baykara E. A., & Zeybek, B. (2023). The preparation of polypyrrole/carboxyl functionalized multi-walled carbon nanotube@cobalthexacyanoferrate hybrid composite for high-performance supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*, 73, 109091.

Bohlooli, F., Yamatogi, A., & Mori, S. (2021). Manganese oxides/carbon nanowall nanocomposite electrode as an efficient non-enzymatic electrochemical sensor for hydrogen peroxide. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 31, 100392.

Chintala, K. (2023). Graphene based materials for electrochemical sensing. In *2D Materials-Based Electrochemical Sensors* (pp. 159-198). Elsevier.

Dhall, S., Nathawat, R., & Sood, K. (2023). Carbon-based nanomaterials. In *Carbon Nanomaterials and their Nanocomposite-Based Chemiresistive Gas Sensors* (pp. 3-39). Elsevier.

Erdoğan, M. K., Tığ, G. A., & Saçak, M. (2021). A novel tool for the adsorption of dsDNA: Electrochemical reduction of Pd nanoparticles onto reduced-keratin particles extracted from wool wastes. *Bioelectrochemistry*, 140, 107835.

Gajdár, J., Gaspar, S., & Almeida, M. G. (2024). Trends in Nitrite Detection: Recent Advances in Electrochemical Sensor Technologies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118105.

Grieshaber, D., MacKenzie, R., Vörös, J. ve Reimhult, E. (2008). Elektrokimyasal Biyosensörler - Sensör Prensipleri ve Mimarileri. *Sensörler* , 8 (3), 1400-1458.

Guo, X., & Fan, Y. (2023). Determination of nitrite in food specimens using electrochemical sensor based on polyeutral red modified

reduced graphene oxide paste electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(10), 100290.

Haque, F., & Rahman, M. Z. (2024). Carbon-based nanomaterials and nanocomposites synthesis, characterization, properties and applications: A review.

Jain, S., & Shimpi, N. G. (2023). Carbon-based smart nanomaterials. In *Carbon-Based Nanomaterials and Nanocomposites for Gas Sensing* (pp. 3-24). Elsevier.

Kalaiaarasi, S., Kavitha, G., Karpagavinayagam, P., & Vedhi, C. (2024). Theoretical aspects of surfactant-based electrochemical sensing and biosensing. In *Surfactant Based Electrochemical Sensors and Biosensors* (pp. 69-86). Elsevier.

Keles, G., Oktay, A., Aslan, P., Yarman, A., & Kurbanoglu, S. (2024). Electrochemical sensors. In *Sensory Polymers* (pp. 225-270). Elsevier.

Khan, S., & Hossain, M. K. (2022). Classification and properties of nanoparticles. In *Nanoparticle-based polymer composites* (pp. 15-54). Woodhead Publishing.

Klinkova, A., & Thérien-Aubin, H. (2023). *Nanochemistry: Chemistry of Nanoparticle Formation and Interactions*. Elsevier.

Kumar, A., Majumder, A., Paramasivam, S., Cappellini, G. & Gatto, G. (2025). *Electrochemical Devices | Electrochemical Sensors and Actuators*, Editor(s): Jürgen Garche, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (Second Edition), (pp. 395-408), Elsevier.

Luo, X., Morrin, A., Killard, A. J., & Smyth, M. R. (2006). Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors.

Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 18(4), 319-326.

Maduraiveeran, G., Sasidharan, M., & Ganesan, V. (2018). Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 103, 113-129.

Mei, W. A. N. G., Fang, L. I. U., Yingkuan, S. U. N., & JIANG, L. (2024). A flexible electrochemical sensor based on AuBi bimetal for detection of Cd ions in packaged drinking water. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 52(11), 100457.

Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486-501.

Mekuye, B., Höfer, R., & Abera, B. (2024). Nanomaterials: Terms, Definition and Classification.

Mgence, L., Saha, C., Kumari, P., Ghosh, S. K., Singh, H., & Mallick, K. (2024). Electrochemical sensing of dopamine using nanostructured silver chromate: Development of an IoT-integrated sensor. *Analytical Biochemistry*, 115726.

Parveen, S., Latif, N., Chotana, G. A., Kanwal, A., Hussain, S., Habila, M. A., ... & Farooq, N. (2025). ZnO/carbon quantum dots nanocomposites derived from *Moringa oleifera* gum: An improved catalytic vitiation of methylene blue dye. *Materials Research Bulletin*, 181, 113106.

Prakash, K., Manu, K. R., Rout, S. R., Almalki, W. H., Kumar, P., Sahebkar, A., ... & Dandela, R. (2024). History, introduction, and physiochemical properties of gold nanoparticles. In *Gold Nanoparticles for Drug Delivery* (pp. 3-30). Academic Press.

Rafatmah, E., & Hemmateenejad, B. (2023). Metal nanoparticles for sensing applications. In *Fundamentals of Sensor Technology* (pp. 311-366). Woodhead Publishing.

Ramya, M., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Rajesh, G., Nirmala, K., Saravanan, A., & Krishnapandi, A. (2022). A recent advancement on the applications of nanomaterials in electrochemical sensors and biosensors. *Chemosphere*, 308, 136416.

Rao, G. N. M., & Vakkalagadda, M. R. K. (2024). A review on synthesis, characterization and applications of nanoparticles in polymer nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 98, 68-80.

Ravi, S. N., Rajendran, S., Madhumathi, G. S., Packirisamy, A. S. B., Vallinayagam, S., Khan, A. A., & Malik, A. (2024). Carbon Nanomaterials: Pioneering Innovations in Bio imaging and Biosensing Technologies. *Journal of Molecular Structure*, 138987.

Turan, K., Üge, A., Zeybek, B., & Tiğ, G. A. (2024). Development of a facile electrochemical sensor based on GCE modified with one-step prepared PNMA-CeO 2-fMWCNTs composite for simultaneous detection of UA and 5-FU. *Analytical Methods*, 16(1), 40-50.

Saha, S., Bansal, S., & Khanuja, M. (2022). Classification of nanomaterials and their physical and chemical nature. In *Nano-Enabled Agrochemicals in Agriculture* (pp. 7-34). Academic Press.

Siqueira Jr, J. R., & Oliveira Jr, O. N. (2017). Carbon-based nanomaterials. In *Nanostructures* (pp. 233-249). William Andrew Publishing.

Skorokhod, V., I. V. Uvarova, and A. V. Ragulya. "Physico-chemical kinetics in nanostructured systems." Kyiv: Academperiodica 1 (2001): 180-192.

Sutanto, L. G., Sabilla, S., Wardhana, B. Y., Ramadani, A., Sari, A. P., Anjani, Q. K., ... & Jiwanti, P. K. (2024). Carbon nanomaterials as electrochemical sensors for theophylline: a review. *RSC advances*, 14(39), 28927-28942.

Tığ, G. A., Zeybek, D. K., & Zeybek, B. (2023). Functionalized Nanobiomaterials in Electroanalysis and Diagnosis of Biomolecules. In *Handbook of Nanobioelectrochemistry: Application in Devices and Biomolecular Sensing* (pp. 457-482). Singapore: Springer Nature Singapore.

Wang, L., Gu, C., Wu, L., Tan, W., Shang, Z., Tian, Y., & Ma, J. (2024). Recent advances in carbon dots for electrochemical sensing and biosensing: a systematic review. *Microchemical Journal*, 111687.

Wang, J., Liu, C., Di, Z., Huang, J., Wei, H., Guo, M., ... & Cheng, B. (2024). Polyimide-multiwalled carbon nanotubes composite as electrochemical sensing platform for the simultaneous detection of nitrophenol isomers. *Chemosphere*, 367, 143654

Wang, Y., Xu, H., Zhang, J., & Li, G. (2008). Electrochemical Sensors for Clinic Analysis. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 8(4), 2043–2081.

Yang, K., Wu, C., & Zhang, G. (2024). A state of review for graphene-based materials in preparation methods, characterization, and properties. *Materials Science and Engineering: B*, 310, 117698.

Ye, W., Huang, Q., Liu, X., & Hu, G. (2017). A facile synthesis of CaF₂: Eu²⁺ nanoparticles using citrate-stabilized Au catalysts. *Acta Materialia*, 122, 420-430.

Zhu, C., Yang, G., Li, H., Du, D., & Lin, Y. (2015). Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Analytical chemistry*, 87(1), 230-249.

İYON BASKILANMIŞ POLİMERLER VE UYGULAMALARI

Zuhal YOLCU¹

1. GİRİŞ

İyon baskılanmış polimerler (IIP'ler), aynı matrislerden farklı rakip iyonların varlığında seçilen iyonları tanıyan bir grup yüksek seçici malzeme olarak tanımlanabilir. IIP'ler, enzimler ve antikorların etkileşimine dayanan moleküler baskılanmış polimerlere (MIP'ler) benzemektedir. MIP'ler ve IIP'ler arasındaki fark, moleküller veya iyonlar olabilen tanıma maddesinin türünde yatmaktadır. MIP'ler kaynağını moleküler tanımaya dayalı, 1930'larda Stuart Mudd ve 1940'larda Linus Pauling tarafından ileri sürülen insan bağışıklık sistemi ile ilgili varsayımlardan alır. Bağışıklık sisteminin anlaşılmasına katkı olarak Mudd'un önerdiği varsayımda, eğer antikoruñ şekli antijenin şekli için mükemmel uygunlukta bir boşluk sağlıyorsa antikor hedef molekül ya da antijene saldırabilir. Bu durum biyokimyasal reaksiyonlardan sorumlu olan ve reaksiyonların hızlarını artıran enzimlerin davranışını açıklamak için kullanılan anahtar-kilit yapısına çok benzerdir [1]. Moleküler tanıma, enzimlerin yanı sıra diğeri biyolojik işlevlerin de temelini oluşturmastan dolayı, bu özelliğesi sahip sentetik bileşiklerin sentezlenmesi yoluyla biyolojik fonksiyonelliğesi olan biyomimetik moleküller elde edilmiş olacaktır [2].

Tanınması istenen molekülün polimer yüzeyine baskılandığı ilk MIP'ler 1972 yılında Wulff ve Klotz tarafından önerilmiştir [3, 4] ve MIP'lerle ilgili makalelerin sayısı hala artmaktadır. IIP'ler 1976'da Nishide ve arkadaşları [5] tarafından poli(4-vinilpiridin)'in metal iyonları varlığında 1,4-dibromobütan ile çapraz bağlanmasıyla şablon olarak Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları kullanılarak tanıtılmıştır. Metal ile ligant arasındaki koordinasyon bağlarının dayanıklı, aynı zamanda hızlı reaksiyon kinetiğesine sahip olmaları, geçiş metal iyonlarının baskılama tekniğinde kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [6].

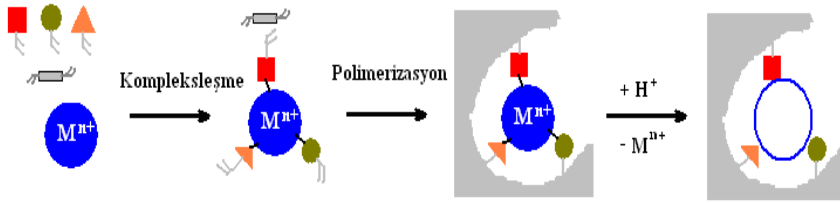
¹ Doç. Dr., Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, zuhal.yolcu@giresun.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7761-122X.

Baskılı polimerlerin düşük maliyetle kolay hazırlanmaları, kararlı ve sağlam olmaları biyolojik sistemler için uygulanmaları için en önemli avantajlarıdır. IIP'ler yüksek oranda çapraz bağlı oldukları için aktivite kaybı olmadan tekrar tekrar kullanılabilirler. Ayrıca; klasik şelatlama reçineleri gibi doğal sistemlerde kontrolü zor olan pH, çözücü, basınç ve sıcaklık koşullarında saklanabilir ve kullanılabilirler [7, 8].

2. İYON BASKILAMA TEKNİĞİ

IIP'lerin genel hazırlama prosedürü üç basamaktan oluşmaktadır (Şekil.1)

- (1) Metal iyonunun polimerize olabilen bir ligant ile kompleksleştirilmesi,
- (2) polimerizasyon,
- (3) metal iyonun uzaklaştırılması.



Şekil 1. İyon baskılamanın şematik gösterimi

IIP'ler genellikle fonksiyonel bir monomer, bir çapraz bağlayıcı, bir başlatıcı ve bir şablondan oluşan bir reaksiyon karışımı ile hazırlanır [5-7]. Polimerizasyon sırasında, monomer ve şablon arasında bir kompleks oluşumu meydana gelir. Bir sonraki adımda kompleks, çapraz bağlayıcı tarafından çevrelenerek şablon iyonlarının hapsediği üç boyutlu bir polimer ağı oluşturur. Daha sonra, şablon iyonları, şekil, boyut ve etkileşim açısından şablonu tamamlayan bölgeler bırakmak üzere asitle yıkanarak süzülür. Ağ yapılı polimerden asitle metal iyonunun çıkarılmasıyla oluşan kavite, hedef metal iyonunun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine uygundur [9].

IIP'lerin özellikleri, hazırlanma süreçlerinden dolayı bir hedef iyonla karşı sahip oldukları hafıza etkisiyle sergiledikleri yüksek seçicilikleri dikkat çekicidir. Bu yüksek seçicilikten sorumlu olan iki önemli faktör: ligantın afinitesi ve oluşturulan boşlukların boyutu ve

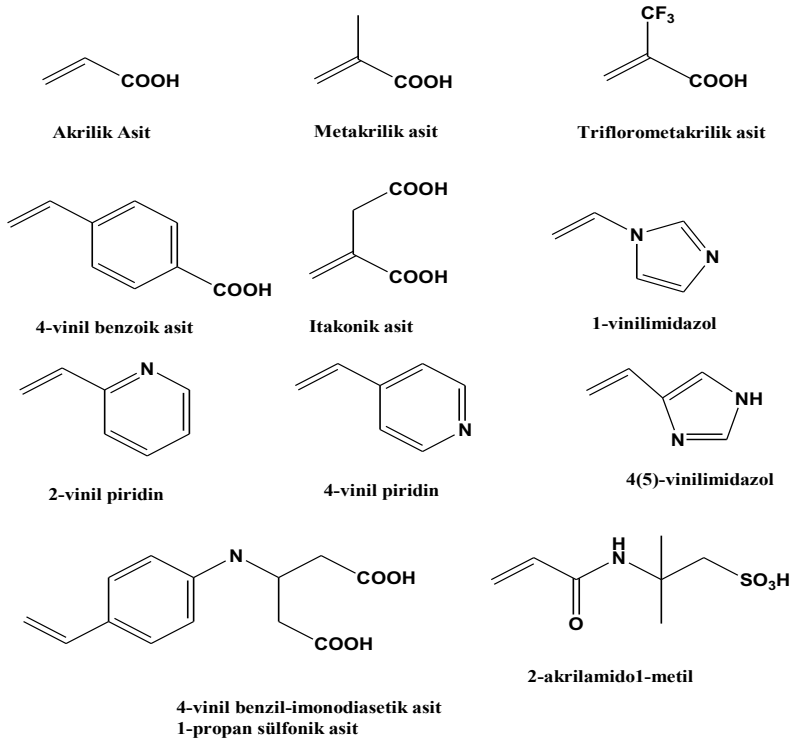
şeklidir [10]. Tanıma bölgeleri, şablon iyonun etrafındaki bazı ligant(lar)ın kendi kendine birleşmesi ve ardından çapraz bağlanmasıyla oluşturulduğundan, bu düzenleme bağlanma bölgelerinin iyonun yükü, boyutu ve koordinasyon sayısı ile eşleşmesini sağlar [11]. Dahası, kompleks geometrisi çapraz bağlama ve süzme adımları boyunca korunarak şablon iyonun yeniden bağlanması için uygun bir ortam yaratılabilir. Bu nedenlerden dolayı, IIP'ler yapay afinite ortamı olarak tanımlanabilir [12].

3. IIP BİLEŞENLERİ

IIP'lerin sentezi, polimerizasyon işlemi için uygun bileşenlerin seçimini içerir: ligand, monomerler, çapraz bağlayıcı, çözücü ve başlatıcı. Bu bileşenlerin miktarı ve doğası iyon baskılı polimerin özelliklerini belirler.

3.1. Ligant ve Monomerler

Organik baskılanmış polimerler temel olarak serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlandığından, vinil grupları bu amaca uygun klasik polimerize olabilen fonksiyon tipidir. Polimerize olabilen ligantlar genellikle iki fonksiyonlu reaktifler olarak adlandırılır: birinci fonksiyonellik şelatlama yeteneklerinden, diğeri ise vinil fonksiyonlarından gelir. Bu yaklaşım yaygın olarak uygulanmasına rağmen, IIP'leri hazırlamak için daha basit bir yöntem polimerize olmayan ligant kullanmaktan ibarettir, bu durumda ligant bazı tuzaklama işlemleriyle polimer matrisinin içine gömülür [13]. Ligantın dahil edilmesine yönelik seçim ne olursa olsun, polimer çerçeve ile kompleks iyon arasındaki etkileşimler, bazı elektron verici hetero atomlardan (oksijen, azot veya sülfür gibi) metal iyonlarının dış küresinin doldurulmamış orbitallerine koordinatif bağlara dayanmaktadır. Metal iyon baskılamada ligantlar, şablon metal iyonuna göre termodinamik eğilimleri temel alınarak seçilir. Seçilen ligantın termodinamik eğilimi şablon metal iyonuna maksimum, şablon iyonuna rakip olan diğer metal iyonlarına minimum olmalıdır [1]. İyon baskılamada, metal iyonları ile üçlü kompleks oluşturmak için mono vinillenmiş bir monomer gereklidir. Yaygın olarak kullanılan bazı monomerler Şekil 2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2. İyon baskılama tekniğinde yaygın olarak kullanılan bazı monomerler

3.2. Çapraz Bağlayıcılar

Çapraz bağlayıcı da bağlanma bölgelerinin oluşumunu tetiklediği için IIP oluşumunda önemli bir rol oynar. Çapraz bağlayıcılar, polimerizasyon aşındaki fonksiyonel monomerlerin ve şablonun yönelimini belirler. Ayrıca, çapraz bağlayıcı oranının kopolimer ağlarda gözeneklilik oluşumundan büyük ölçüde sorumlu olduğu iyi bilinmektedir [14]. Bu nedenle, çapraz bağlayıcı, fonksiyonel monomerler ile uygun oranda kullanılmalıdır. EDMA (etilenglikoldimetakrilat), IIP'lerin hazırlanması için hangi yaklaşım seçilirse seçilsin tartışmasız en çok kullanılan çapraz bağlayıcıdır. Divinilbenzen (DVB) ikinci en popüler olanıdır [15-17]. MBA (N,N'-metilen-bis(akrilamit)) [18], PETRA (pentaeritritoltriakrilat) [19] ve TRIM (trimetilolpropanetrimetakrilat) [20] gibi diğer bazı çapraz bağlayıcılar da kullanılmıştır.

3.3. Başlatıcılar

Polimerizasyon başlatıcısı, reaksiyonun başlatılmasından sorumludur ve termal ayrışma, fotoliz veya iyonlaştırıcı radyasyon ile elde edilebilir. Radikal polimerizasyon iyon baskılı polimerlerin sentezinde en yaygın kullanılan ilk tekniktir. Uygulanan en popöler başlatıcılar BPO (benzoilperoksit) [21, 22] ve AIBN (2,2'-azobisisobutironitril)'dir [23, 24].

3.4. Çözücüler

Polimer malzemelerin gözenekli yapısını oluşturmak için IIP'lerin sentezi sırasında organik bir çözücü eklenir. Çözücü, hem polimerizasyon için gerekli reaktiflerin (örn. şablon iyonları, fonksiyonel monomerler, çapraz başlayıcı maddeler ve başlatıcılar) çözünmesinden hem de gözeneklilikten sorumludur. Polarite ve dielektrik sabiti, IIP'lerin termodinamik özelliklerini doğrudan etkileyen çözücünün önemli özellikleridir. Makrogözenekli polimerlerin toplam gözenek hacmi ve morfolojisi, bir IIP'nin tasarımını doğrudan değiştiren porojenin doğası ile kontrol edilebilir [25]. Yaygın olarak kullanılan çözücüler toluen [26], kloroform [12], asetonitril [27], DMSO [28], metanol [16] ve diğerleridir.

4. IIP HAZIRLAMADA FARKLI YAKLAşIMLAR

IIP hazırlamada şapraz başlama, başlanma boşluklarının oluşumuna yol ačan ve farklı yollarla gerçekleştirilebilen kilit bir adımdır. Bu farklı mekanizmalar dört grupta sınıflandırılmıştır [13]: (i) metal başlayıcı gruplar taşıyan doğrusal zincirli polimerlerin şapraz başlanması, (ii) metal iyonlarıyla etkileşime giren vinil grubu bulunduran ligantların şapraz başlanma yoluyla kimyasal immobilizasyonu, (iii) ligandın polimer ağı içinde hapsedilmesi, (iv) sulu-organik arayüzeyde gerçekleştirilen yüzey baskılama.

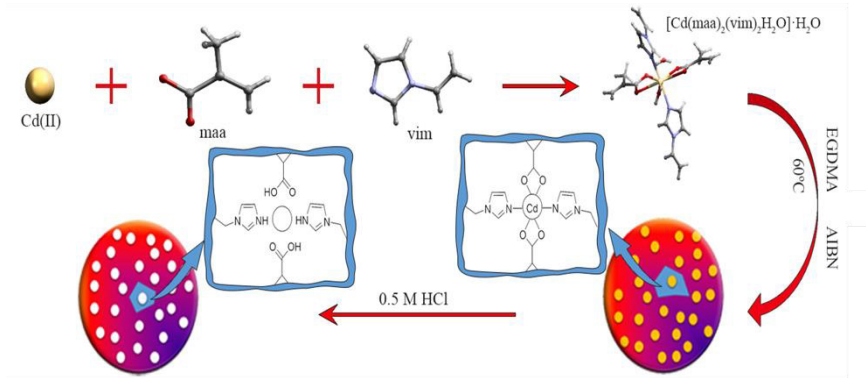
4.1. Doğrusal Zincirli Polimerler

IIP'lerin hazırlanmasında kullanılan ilk yöntem, metal başlayıcı gruplar taşıyan doğrusal zincirli polimerlerin çapraz başlanmasıdır. 1976 yılında Nishide ve arkadaşları Metal iyonlarının tanınması için polimer

sentezlemeye yönelik ilk girişimlerinde, metal iyonları varlığında poli(4-vinilpiridin)i 1,4-dibromobütan ile kopolimerize etmişlerdir [5]. Polimerler, şablon olarak kullanılan metal iyonunu daha iyi adsorbe etmiştir. Bununla birlikte, katyonlar söz konusu olduğunda, bu prosedür artık esas olarak doğal lineer polimerler olan selüloz ve kitosan ile kullanılmaktadır.

4.2. Kimyasal İmmobilizasyon

Kimyasal immobilizasyon; vinil gruplarına sahip ligant ile metal iyonun kompleksinin hazırlanması, izolasyonu ve ardından polimerleşmesi olarak detaylandırılmıştır [13]. İzolasyon adımı birçok yazar tarafından terk edilmiş olsa da bu prosedürle Yolcu ve arkadaşları tarafından, iki ticari monomer (metakrilik asit ve 1-vinilimidazol) aynı anda kullanılarak Cd(II) baskılanmış polimer hazırlanmıştır [29]. Çalışmada önce Cd(II)-metakrilat-1-vinilimidazol monomer kompleksi sentezlenmiş, kompleks izole edilip karakterize edildikten sonra çapraz bağlayıcı EGDMA (etilenglikoldimetakrilat) varlığında polimerleştirilmiştir. Polimerden Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasıyla elde edilen Cd(II) baskılanmış (Cd(II)-IIP) polimerler Pb(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin yarışmacı iyon olarak bulunduğu sulu çözeltilerden Cd(II)'nin yüksek seçici ayrımı için kullanılmıştır.



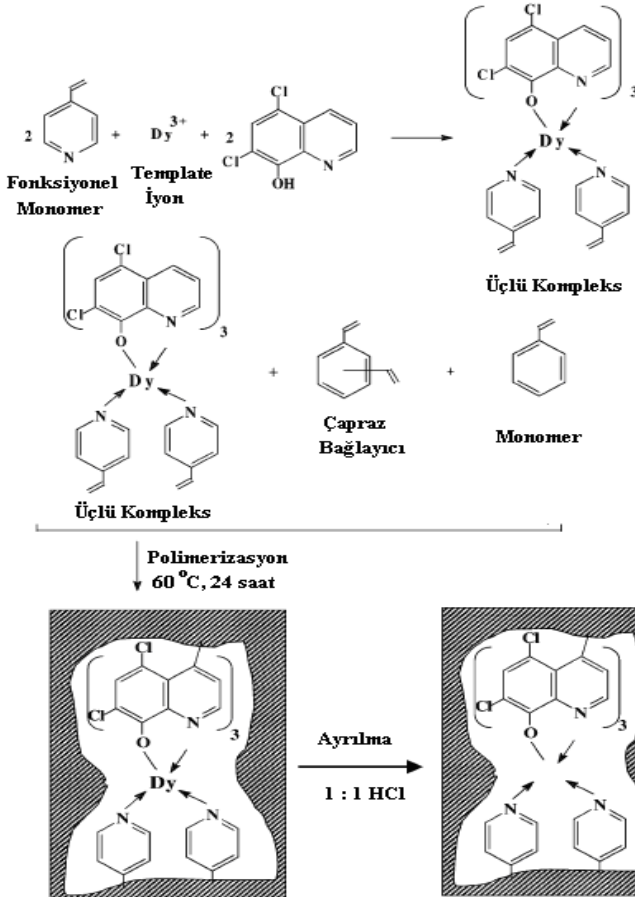
Şekil 3. Cd(II) iyon baskılı polimerin oluşum şeması

Aslında, fonksiyonelleştirilmiş ligandı polimer ağına dahil edilmesinin en kolay yolu, iyon, şelatlayıcı monomer ve çapraz bağlayıcının polimerizasyondan önce karıştırılmasıyla tek adımda

ilerlemektir. Bu prosedür ile bazı ticari monomerler seçilerek baskılanan iyonların tanınması sağlanmıştır: Hg(II) [30] ve Cu(II) [31] için 4-vinilpiridin, Cd(II) için 1-vinilimidazol [32], Cu(II) için akrilamid [16] veya Fe(II) için akrilik asit.

4.3. Tuzaklama

Tuzaklama işleminde bir vinillenmiş bir de vinillenmemiş şelatlayıcı monomer kullanılır. Vinillenmiş ligant polimerize edilirken, vinillenmemiş ligant bir polimer ağına hapsedilir. Vinillenmemiş ligant polimer ağına kimyasal olarak bağlı değildir, bu nedenle polimer ağına doğru bir şekilde dağıldığının ve iyon şablonunun çıkarılması sırasında süzülmediğinin belirlenmesi gerekir.



Şekil 4. Dy(III) iyon baskılanmış polimerin oluşum şeması

Bu tuzaklama prosedürü çok basit bir kavram gibi görünse de, Rao ve arkadaşları tarafından 2003 yılında disprosyum(III) ekstraksiyonu için uygulanmıştır [33]. İlgili IIP, Dy(III), 5,7-diklorokinolin-8-ol ve 4-VP arasındaki bir kompleks ile stiren ve çapraz bağlayıcı olarak DVB monomerlerinin kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 4). Elde edilen malzeme, Y(III) girişim türlerine kıyasla Dy(III) için iyi bir seçicilik sunmuştur. “Tuzaklama” terimi, ligantın (5,7-diklorokinolin-8-ol) polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlı olmayıp polimer matrisinin içine hapsedilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Bu teknik artık yaygın olarak geliştirilmiştir ve çeşitli ligant seçeneklerinden türetilen bir metal kompleksini baskılamak için popüler bir yaklaşım olarak görünmektedir [34].

4.4. Yüzey Baskılama

İlk olarak 1992 yılında Takagi ve arkadaşları tarafından önerilen yüzey baskılama prosedürü emülsiyon polimerizasyonunu içerir [35]. Amfifilik bir monomer, bir emülsiyonun ara yüzeyinde şablon ile bir kompleks oluşturur. Polimerizasyondan sonra şablon çıkarılır ve bağlanma bölgeleri malzemenin yüzeyinde kalır. Bu prosedürde, bağlanma bölgeleri baskılanmış polimerlerin yakınında veya yüzeyinde oluşturulur, yani şablonların tamamen çıkarılması kolaylaştırılır ve düşük kütle transfer direnci sağlanır [36]. Maeda ve arkadaşları, Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları için iyon baskılı polimerler veren bir yağ-su emülsiyonunda yüzey baskısı uygulamıştır [37]. Uezu ve arkadaşları, çinko iyonu baskılı reçineler elde etmek için diolefosforik asit kullanarak yağ içinde su emülsiyonunda yüzey baskılamayı önermişlerdir [38].

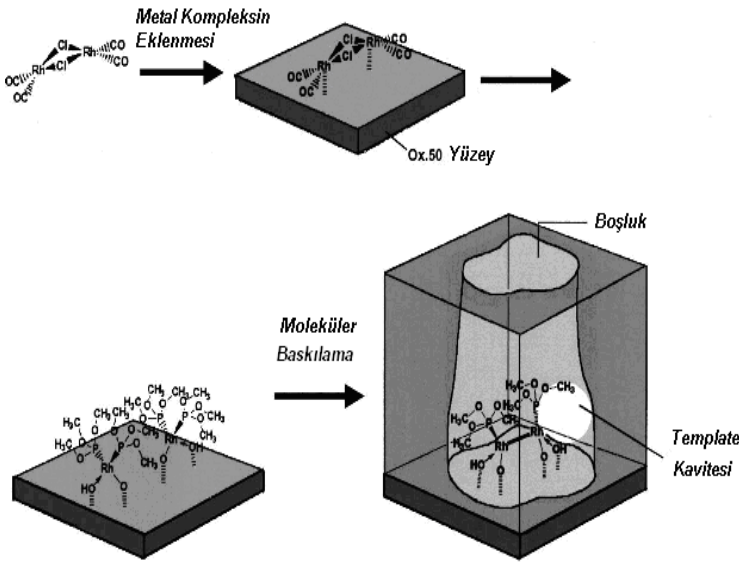
Kimyasal immobilizasyon süreci veya tuzaklama yaklaşımından kaynaklanan IIP'ler çoğunlukla geleneksel polimerizasyon yöntemleriyle (yığın, çökeltme, süspansiyon) hazırlanmaktadır. Bu malzemeler yüksek seçicilik sergileyebilmelerine rağmen, son derece sert polimer ağının içine gömülü bağlanma bölgelerine erişimin kısıtlı olmasının bir sonucu olarak genellikle yeniden bağlanma kapasitelerinin düşük olmasından muzdariptirler. Bu zayıf bölge erişilebilirliğinin bir başka sonucu da yavaş kütle transferidir ve bu da yavaş bağlanma kinetiğine neden olur [39,40]. Yüzey baskılama, baskılanmış polimerlerin yüzeyinde veya yakınında

bağlanma boşlukları oluşturarak bu sorunları çözmek için tanıtılmıştır [41,42].

5. IIP'LERİN KULLANIM ALANLARI

5.1. Katalizör

Doğal enzimlerin kullanılmadığı katalitik reaksiyonlar için %100 seçicilikte moleküler-tanımaya izin veren, bir seri şablon molekülün kullanıldığı, yapay enzim katalizörleri sentezlenmiştir. Moleküler aşamada baskılama olayının güç olmasından dolayı moleküler baskılama katalizörleri üzerine yapılan çalışmaların çoğu, metal ve metal kompleksleri kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5. SiO₂ yüzeyine baskılanmış Rh-dimer katalizörünün hazırlama basamakları

Organik matriksler üzerinde tutturulmuş metal komplekslerin ana uygulaması katalizdir [43]. Metal komplekslere dayalı katalizörler en yaygın olarak organik substratların hidrojenasyonunda kullanılırlar. Metal kompleks monomerlerinin polimerizasyonu, hidrojenasyon reaksiyonlarında, dihidrojen ilavesi veya hidrojen transferi için kullanılır. Alkenlerin hidrojenasyonu için SiO₂ yüzeyinde Rh-dimer moleküler

baskılaması Şekil 5.'te şematik olarak gösterilmiştir. Burada önce metal kompleksi SiO_2 yüzeyine tutturulmuştur. Daha sonra yüzey üzerinde polimerleşme gerçekleşmiş ve son olarak baskılanmış molekül polimerik yüzeyden ayrılarak kendine özgü kaviteyi oluşturmuştur [44].

5.2. Ayırma

5.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Baskılanmış polimerlerin en yaygın uygulama alanlarından biri olan katı faz ekstraksiyonu (SPE), çözeltideki analiti ekstrakte etme ve saflaştırmada yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Baskılanmış polimerlerin yüksek ilgi ve seçicilikleri, analizden önce örnek ekstraksiyonu, ön deriştirme ve temizleme gibi işlemlerde baskılanmış polimerlerin kullanılmalarına imkân vermiştir. Bu şekilde bir uygulama için polimer, hedef metal iyon uzaklaştırıldıktan sonra, baskılanmış iyonun ekstrakte edildiği metal iyonları içeren çözeltiye konur [9].

İyon baskılama yönteminde bir polimerik adsorbanın seçiciliği;

- Ligandın spesifikliğine,
- Metal iyonunun koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine,
- İyonların yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır.

Çok sayıda çalışma grubu baskılanmış polimer temelli SPE'yi biyolojik örneklerle ve çevresel örneklerle uygulamışlardır. Şekil 17.' de SPE' ye dayalı baskılanmış polimerin seçiciliği şematize edilmiştir [2].

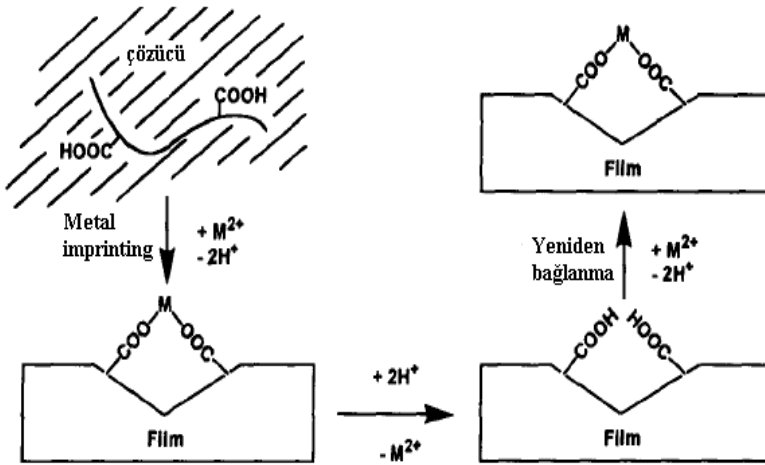
5.2.2. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Baskılanmış polimerlerin HPLC' de durgun faz olarak kullanımı şimdiye kadar en iyi çalışılan baskılanmış polimer uygulamalarından biridir. Çünkü; HPLC, üretilen baskılanmış polimerlerin kalitesinin nicel olarak değerlendirilmesi için uygun bir metot sağlar. Çalışmaların çoğu kiral bileşiklerin ayrımı üzerine yoğunlaşmıştır [45]. Baskılanmış polimerler kullanılarak oldukça verimli kiral ayırım durgun fazları oluşturulabilir. Bu maddelerin özellikleri sadece hedef olarak kullanılan maddenin formuna bağlı olarak değişen enantiyomerlerin elüsyon

sırasıdır. Piyasada çok sayıda optikçe aktif ilaç bulunduğundan, ilaçların rasemik ayrımı yaygın uygulama alanları arasındadır [46].

5.2.3. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

Baskılanmış polimerler, ince tabaka kromatografisinde (TLC) kiral bileşiklerin ayrımı için de incelenmiştir [47]. Bu uygulama ile bazı başarılı sonuçlar elde edilebilmiştir (bazı aminoasit türevleri ayrılabilmiştir). Fakat TLC’ de alan genişlemesi problemiyle karşı karşıya kalınmıştır. Bu da R_f değerlerinin hesaplanmasında hatalı sonuçların bulunmasına neden olmuştur. Yeni baskılanmış polimer hazırlama metotları ile daha homojen polimerler hazırlanabilirse TLC çok sayıda örneğin analizinde kullanılabilir.

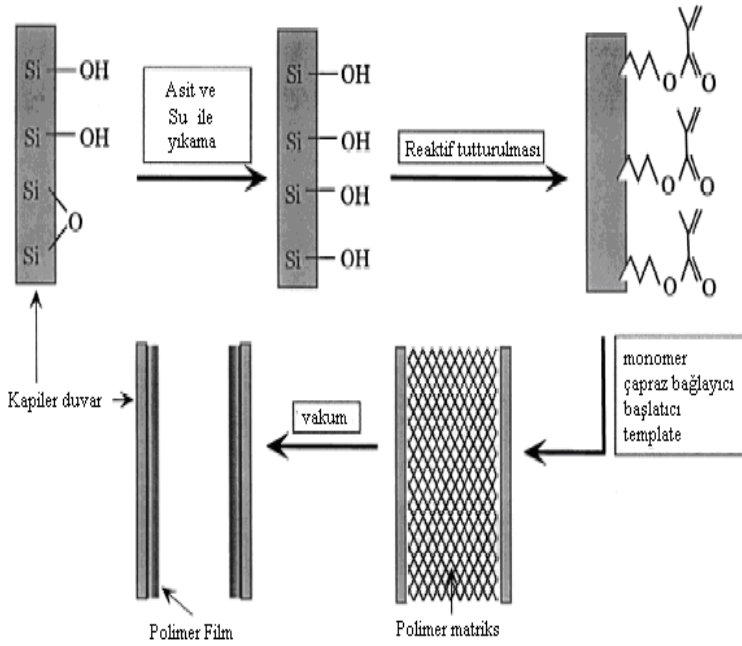


Şekil 6. İnce Film Tabakasında Metal-Baskılama ve Yeniden Bağlanma Prosesinin Şematik Gösterimi

TLC’ de metal iyonunun film tabakasına baskılanması ve yeniden bağlanma işleminin basit bir şematik gösterimi Şekil 6.’da gösterilmiştir [48].

5.2.4. Kapiler Elektroferez (CE) ve Kapiler Elektrokromatografi (CEC)

Baskılanmış polimerler kapiler elektroforetik sistemlerde de kullanılabilirler. Kapiler baskılanmış polimer taneciklerle doldurulur ya da polimerizasyon kapilerin içinde gerçekleşir. Ayırma işlemi, analitlerin elektrik akımıyla göç hızlarının ve baskılanmış polimerlerle etkileşimlerinin farklı oluşuna bağlıdır. CE ayırmalarda verim analit ve baskılanmış polimer arasındaki bağlanma hızına oldukça bağlıdır. Monomer, çapraz bağlayıcı ve çapraz bağlanmanın aşırısı önemli değişkenlerdir. Hareketli faz ve çalışma tamponunun seçimi de analitin ve polimerin fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim şiddetini etkiler [45].



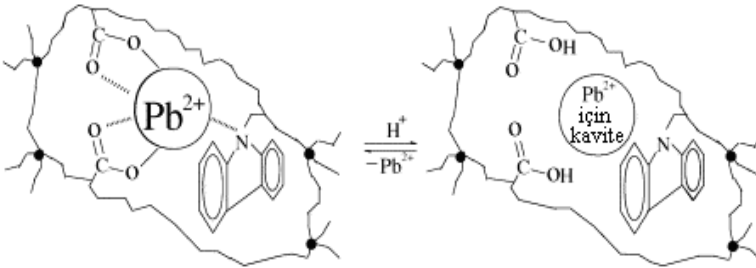
Şekil 7. MIP-CEC için Boru Şeklinde Kapiler Kolonların Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemin Şematik Diyagramı

Şekil 7.'de Moleküler baskılanmış polimer-kapiler elektrokromatografi (MIP-CEC) için boru şeklinde kapiler kolonların hazırlanmasında kullanılan yöntem şematik olarak gösterilmiştir [49]. Burada polimerleşme kapiler kolonun içinde gerçekleşmiştir. Monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve template ile kapiler duvarın yüzeyinde polimer matrisi hazırlanır. Vakum uygulanarak polimerin kapilerin duvarına sabitlenmesi sağlanır.

5.3. Sensörler

Sensörlerin gıda analizi, çevre analizi, klinik teşhis, kirlilik izleme, ilaçların ve kimyasal savaş ajanlarının tespitinde birçok potansiyel uygulaması vardır. Bir sensörün ana parçası, karmaşık örneklerde hedef analitin tanınması ve bağlanmasıyla sorumlu olan bir tanıma elemanıdır. İyon baskılı polimerler, düşük maliyetle iyi termal, mekanik ve kimyasal özelliklere sahip seçici kimyasal sensörler oluşturmayı mümkün kılar. Metakrilat temelli iyon baskılanmış polimerler, yüksek seçiciliklerinden dolayı sensörlerde, analit belirleyici bileşen olarak kullanılan en yaygın polimerlerdir. İyon baskılı sensörlerde sinyal iletimi için spektroskopik veya elektrokimyasal özelliklere dayanan iki ana yöntem kullanılır.

Spektroskopik yöneme örnek olarak Pb(II) iyonu baskılanmış floresans sensör verilebilir. Sentezlenen Pb(II)-IIP çözeltideki Pb(II) iyonlarının miktarının belirlenmesi amacıyla floresans sensör olarak tasarlanmıştır. Şekil 8.'de çapraz bağlı bir polimerde oluşturulan Pb²⁺ iyonuna özel kavite şematik olarak gösterilmiştir [50].



Şekil 8. Çapraz bağlı bir polimerde oluşturulan Pb²⁺ iyonuna özel kavite

Elektrokimyasal yöntem olarak iyon baskılı polimer temelli potansiyometrik sensörler; kolay hazırlanabilir, düşük maliyetli, yerinde doğru ve hassas ölçüm yapılmasına imkân verdiği için oldukça fazla çalışılmıştır. Cu(II) [51], Pb(II) [52], Zn(II) [53] ve Ag(I) [54] iyonları için potansiyometrik mikrosensörler tanımlanmıştır.

6. SONUÇ

IIP'lerle ilgili yayınlanmış makalelerin sayısı son birkaç yıldır büyük ölçüde artmaktadır. Kolay ve düşük maliyetli hazırlama, kolay

depolama, yeniden kullanılabilirlik ve uzun kullanım ömrü gibi çok ilginç özellikleri nedeniyle, IIP'ler SPE için oldukça seçici sorbentler olarak uygulama alanına sahiptir. IIP'ler ayrıca sensörlerde ve membran ayırmalarında da uygulanabilir. IIP'ler farklı şekillerde hazırlanabilir, ancak en popüler olanı basitliği nedeniyle toplu polimerizasyondur. Özellikle iyon baskılı hibrit malzemelerin üretilmesinde umut verici bir polimerizasyon yöntemi yüzey baskılamadır. Atık su arıtımı, içme suyu arıtımı, ilaç dağıtımı, taşınabilir biyomimetik sensörler ve pahalı ve nadir metallerin geri dönüşümü için endüstriyel ölçekte kullanılabilir.

KAYNAKÇA

1. Murray, G. M., Jenkins, A. L., Bzhelyansky, A., & Uy, O. M. (1997). Molecularly imprinted polymers for the selective sequestering and sensing of ions. *Johns Hopkins APL Technical Digest*, 18(4), 465.
2. Takeuchi, T., & Haginaka, J. (1999). Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 728(1), 1-20.
3. Wulff, G. (1972). The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 341-341.
4. Takagishi, T., & Klotz, I. M. (1972). Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 11(2), 483-491.
5. Nishide, H., Deguchi, J., & Tsuchida, E. (1976). Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly (vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. *Chemistry letters*, 5(2), 169-174.
6. Daniel, S., Gladis, J. M., & Rao, T. P. (2003). Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application. *Analytica chimica acta*, 488(2), 173-182.
7. Özkara, S., Andaç, M., Karakoç, V., Say, R., & Denizli, A. (2011). Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe³⁺ ions from aqueous solutions. *Journal of applied polymer science*, 120(3), 1829-1836.
8. Rammika, M., Darko, G., & Torto, N. (2011). Incorporation of Ni (II)-dimethylglyoxime ion-imprinted polymer into electrospun polysulphone nanofibre for the determination of Ni (II) ions from aqueous samples. *Water SA*, 37(4), 539-546.
9. Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T., & Denizli, A. (2003). Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Analytica Chimica Acta*, 480(2), 251-258.
10. Lopes Pinheiro, S. C., Descalzo, A. B., Raimundo, I. M., Orellana, G., & Moreno-Bondi, M. C. (2012). Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu (II) optosensing. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 402, 3253-3260.
11. Andaç, M., Özyapı, E., Şenel, S., Say, R., & Denizli, A. (2006). Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous

- solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(5), 1780-1786.
12. Ozkara, S., Say, R., Andac, C., & Denizli, A. (2008). An ion-imprinted monolith for in vitro removal of iron out of human plasma with beta thalassemia. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(20), 7849-7856.
 13. Rao, T. P., Kala, R., & Daniel, S. (2006). Metal ion-imprinted polymers—novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica chimica acta*, 578(2), 105-116.
 14. Okay, O. (2000). Macroporous copolymer networks. *Progress in polymer science*, 25(6), 711-779.
 15. Ganjali, M. R., Alizadeh, T., Azimi, F., Larjani, B., Faridbod, F., & Norouzi, P. (2011). Bio-mimetic ion imprinted polymer based potentiometric mercury sensor composed of nano-materials. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(11), 5200-5208.
 16. Baghel, A., Boopathi, M., Singh, B., Pandey, P., Mahato, T. H., Gutch, P. K., & Sekhar, K. (2007). Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(12), 3326-3334.
 17. Singh, D. K., & Mishra, S. (2010). Synthesis and characterization of Fe (III)-ion imprinted polymer for recovery of Fe (III) from water samples. *Journal of Scientific Industrial Research*, 69(10), 767-772.
 18. Lin, C. X., Liu, M. H., & Zhan, H. Y. (2011). Pb (II)-imprinted polymer prepared by graft copolymerization of acrylic acid onto cellulose. *Advanced Materials Research*, 295, 2045-2048.
 19. Zhai, Y., Liu, Y., Chang, X., Chen, S., & Huang, X. (2007). Selective solid-phase extraction of trace cadmium (II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Analytica chimica acta*, 593(1), 123-128.
 20. Zhu, L., Zhu, Z., Zhang, R., Hong, J., & Qiu, Y. (2011). Synthesis and adsorption performance of lead ion-imprinted micro-beads with combination of two functional monomers. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), 1955-1961.
 21. Dam, A. H., & Kim, D. (2008). Metal ion-imprinted polymer microspheres derived from copper methacrylate for selective separation of heavy metal ions. *Journal of applied polymer science*, 108(1), 14-24.

22. Tobiasz, A., Walas, S., Trzewik, B., Grzybek, P., Zaitz, M. M., Gawin, M., & Mrowiec, H. (2009). Cu (II)-imprinted styrene–divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection–flame atomic absorption determination of copper. *Microchemical Journal*, 93(1), 87-92.
23. Andaç, M., Mirel, S., Şenel, S., Say, R., Ersöz, A., & Denizli, A. (2007). Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum. *International Journal of Biological Macromolecules*, 40(2), 159-166.
24. Rammika, M., Darko, G., & Torto, N. (2012). Optimal synthesis of a Ni (II)-dimethylglyoxime ion-imprinted polymer for the enrichment of Ni (II) ions in water, soil and mine tailing samples. *Water Sa*, 38(2), 261-268.
25. Saatçılar, Ö., Şatıroğlu, N., Say, R., Bektas, S., & Denizli, A. (2006). Binding behavior of Fe³⁺ ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications. *Journal of applied polymer science*, 101(5), 3520-3528.
26. Walas, S., Tobiasz, A., Gawin, M., Trzewik, B., Strojny, M., & Mrowiec, H. (2008). Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Talanta*, 76(1), 96-101.
27. Chauvin, A. S., Bünzli, J. C. G., Bochud, F., Scopelliti, R., & Froidevaux, P. (2006). Use of dipicolinate-based complexes for producing ion-imprinted polystyrene resins for the extraction of yttrium-90 and heavy lanthanide cations. *Chemistry–A European Journal*, 12(26), 6852-6864.
28. Chen, L., Xu, S., & Li, J. (2011). Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2922-2942.
29. Yolcu, Z., & Çıtlakoğlu, M. (2021). Novel Cd (II) methacrylate monomer complex with 1-vinylimidazole: Synthesis, characterization and ion imprinted polymer applications. *Polyhedron*, 205, 115322.
30. Alizadeh, T., Ganjali, M. R., & Zare, M. (2011). Application of an Hg²⁺ selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions. *Analytica chimica acta*, 689(1), 52-59.
31. Ng, S. M., & Narayanaswamy, R. (2010). Demonstration of a simple, economical and practical technique utilising an imprinted polymer for metal ion sensing. *Microchimica Acta*, 169, 303-311.

32. Segatelli, M. G., Santos, V. S., Presotto, A. B. T., Yoshida, I. V. P., & Tarley, C. R. T. (2010). Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly (ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). *Reactive and Functional Polymers*, 70(6), 325-333.
33. Biju, V. M., Gladis, J. M., & Rao, T. P. (2003). Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications. *Analytica Chimica Acta*, 478(1), 43-51.
34. Tsoi, Y. K., Ho, Y. M., & Leung, K. S. Y. (2012). Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta*, 89, 162-168.
35. Yu, K. Y., Tsukagoshi, K., Maeda, M., & Takagi, M. (1992). Metal ion-imprinted microspheres prepared by reorganization of the coordinating groups on the surface. *Analytical sciences*, 8(5), 701-703.
36. Li, T., Wu, L., Chen, S., Li, H., & Xu, X. (2011). A Simple Scheme for Grafting an Ion-Imprinted Layer onto the Surface of Poly (propylene) Fibers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(19), 2166-2172.
37. Kido, H., TSUKAGOSHI, K., MAEDA, M., TAKAGI, M., & MIYAJIMA, T. (1992). Metal-ion complexation behavior of resins prepared by a novel template polymerization technique. *Analytical sciences*, 8(6), 749-753.
38. Uezu, K., Nakamura, H., Goto, M., Murata, M., Maeda, M., Takagi, M., & Nakashio, F. (1994). Novel metal ion-imprinted resins prepared by surface template polymerization with W/O emulsion. *Journal of chemical engineering of Japan*, 27(3), 436-438.
39. Luo, X., Luo, S., Zhan, Y., Shu, H., Huang, Y., & Tu, X. (2011). Novel Cu (II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 949-955.
40. Fu, X. C., Wu, J., Nie, L., Xie, C. G., Liu, J. H., & Huang, X. J. (2012). Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nanoparticles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of trace mercury (II) in water. *Analytica chimica acta*, 720, 29-37.
41. Li, T., Wu, L., Chen, S., Li, H., & Xu, X. (2011). A Simple Scheme for Grafting an Ion-Imprinted Layer onto the Surface of Poly (propylene) Fibers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(19), 2166-2172.

42. Milja, T. E., Prathish, K. P., & Rao, T. P. (2011). Synthesis of surface imprinted nanospheres for selective removal of uranium from simulants of Sambhar salt lake and ground water. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 384-390.
43. Mastorilli, P., & Nobile, C. F. (2004). Supported catalysts from polymerizable transition metal complexes. *Coordination chemistry reviews*, 248(3-4), 377-395.
44. Tada, M., & Iwasawa, Y. (2003). Design of molecular-imprinting metal-complex catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 199(1-2), 115-137.
45. Mayes, A. G., & Mosbach, K. (1997). Molecularly imprinted polymers: useful materials for analytical chemistry?. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 16(6), 321-332.
46. Ramström, O. (1996). Molecular Imprinting Technology A Way to Make Artificial Locks for Molecular Keys. *Pure & Applied Biochemistry*, 124, 221.
47. Kriz, D., Kriz, C. B., Andersson, L. I., & Mosbach, K. H. (1994). Thin-layer chromatography based on the molecular imprinting technique. *Analytical chemistry*, 66(17), 2636-2639.
48. Kanekiyo, Y., Inoue, K., Ono, Y., & Shinkai, S. (1998). Facile design of a metal-imprinted surface from a poly (vinyl chloride-co-acrylic acid)/poly (propylene glycol) blend. *Tetrahedron letters*, 39(42), 7721-7724.
49. Vallano, P. T., & Remcho, V. T. (2000). Highly selective separations by capillary electrochromatography: molecular imprint polymer sorbents. *Journal of Chromatography A*, 887(1-2), 125-135.
50. Güney, O., Yılmaz, Y., & Pekcan, Ö. (2002). Metal ion templated chemosensor for metal ions based on fluorescence quenching. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 85(1-2), 86-89.
51. Yolcu, M., & Dere, N. (2018). All-solid-State Potentiometric Cu (II)-selective Sensor Based on Ion Imprinted Methacrylamide Polymer. *Electroanalysis*, 30(6), 1147-1154.
52. Çıtlakoğlu, M., & Yolcu, Z. (2023). Dinuclear Pb (II) monomer complex: Synthesis, characterization, and application of Pb (II) ion-imprinted polymer as a selective potentiometric microsensor. *Polyhedron*, 243, 116539.
53. Shirzadmehr, A., Rezaei, M., Bagheri, H., & Khoshshafar, H. (2016). Novel potentiometric sensor for the trace-level determination of Zn²⁺ based on a new nanographene/ion imprinted polymer

composite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96(10), 929-944.

54. Shamsipur, M., Hashemi, B., Dehdashtian, S., Mohammadi, M., Gholivand, M. B., Garau, A., & Lippolis, V. (2014). Silver ion imprinted polymer nanobeads based on a aza-thioether crown containing a 1, 10-phenanthroline subunit for solid phase extraction and for voltammetric and potentiometric silver sensors. *Analytica chimica acta*, 852, 223-235.

KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK TRİAZİN TÜREVLERİNİN TEORİK HESAPLAMALARI PART 1: GAZ ve ÇÖZÜCÜ FAZINDA PROTONLANMAMIŞ İNHİBİTÖRLER İÇİN

Zeynep Şilan TURHAN¹

Erhan ÖZTÜRK²

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin ve alaşımlarının çevresel faktörlerle kimyasal veya fiziksel etkileşimleri sonucunda bozunarak malzeme özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesi olarak tanımlanır. Başka bir ifadeyle, metallerin bulundukları ortamda kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini yitirmesi durumudur. Korozyon inhibitörleri ise, aşındırıcı ortamlarda metalin korozyon hızını azaltan veya tamamen durduran kimyasal maddelerdir (Ahmet & Ömer ,2021; Hegazy & ark., 2015; Deng & Li, 2012; Muthukumar & ark., 2009; Saratha & Vasudha, 2009). Metalik malzemeleri korozyondan kaynaklanan bozulmaya karşı korumanın önemli bir yöntemi inhibitörlerin kullanılmasıdır. Korozyon inhibitörleri, metallerin korozyona karşı korunmasını sağlayan maddelerdir. Bu maddeler, ortama düşük konsantrasyonlarda eklendiklerinde korozyon hızını azaltır veya tamamen durdurur. Etkilerini, anodik, katodik ya da her iki reaksiyonun hızını yavaşlatarak gösterir ve böylece korozyon sürecini kontrol altına alırlar.

Bileşikleri korozyon inhibitörleri olarak değerlendirmek ve yeni inhibitörler tasarlamak için, moleküllerin yapısal özellikleri ile inhibisyon etkileri arasındaki ilişki araştırılmaktadır (Allah & Moustafa, 1992; Bentiss & ark., 2003; Beytur & ark., 2019). Çeşitli organik bileşikler, inhibisyon davranışları açısından araştırılmış ve inhibisyon etkilerinin kökenlerini açıklamak için moleküler yapıları da kuantum kimyasal yöntemlerle incelenmiştir (Durnie & ark., 2005; Gece, 2008).

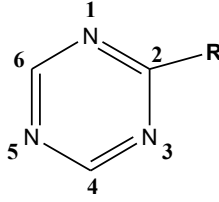
¹ Doç.Dr. Iğdır Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Iğdır zeynepsilanturhan@hotmail.com, ORCID: 0000-0002-3587-2576.

² Dr. Iğdır Üniversitesi, Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı, Iğdır kimyagerhan@hotmail.com, ORCID: 0000-0003-4006-2428.

Organik bileşikler çeşitli ortamlarda etkili korozyon inhibitörleri olarak yaygın olarak kabul görmüştür. Moleküllerinde azot, oksijen, kükürt atomları ve çoklu bağlar içeren organik inhibitörlerin çoğu metal yüzeyinde adsorpsiyonu kolaylaştırır (Badr, 2009; Al-Sarawy, Fouda & El-Dein, 2008; Gao, Liang & Wang, 2007; Laarej & ark., 2010).

Azot içeren organik bileşiklerin korozyonun iyi inhibitörleri olarak görev yaptığı ve bunların inhibe edici etkisinin serbest elektron çiftlerinin sayısı, serbest elektronların π -orbital karakteri ve azot atomu etrafındaki elektron yoğunluğu açısından açıklandığı bulunmuştur (Granese & ark., 1992; Zucchi & ark., 1993; Osman, Khamis & Michael, 1994; Bilgiç & Çalışkan, 2001; Quraishi & Sardar, 2002; Quraishi & Jamal, 2003). Birçok alanda önemli bileşikler olan triazinler daha önce çelik için korozyon inhibitörleri olarak bildirilmiştir. Bu bileşikler ve türevleri çok çeşitli ortamlarda mükemmel korozyon inhibitörleridir ve esas olarak makroskobik fiziko-kimyasal özelliklerine dayanan ampirik bilgiden seçilirler. (Chauhan & ark., 2021; Isin & Karakuş, 2015; Wang & ark., 2022; Yıldız, 2023). Son zamanlarda, korozyon inhibitörlerinin verimliliğinin teorik tahmini, bilgisayar donanımındaki ilerleme ve moleküler kuantum hesaplamalarının rutin gelişimine yardımcı olan verimli algoritmaların geliştirilmesiyle paralel olarak çok popüler hale geldi (Rho & ark., 2009). Literatürde teorik yaklaşımların moleküller ve metal yüzeyler arasındaki etkileşimlerin açıklığa kavuşturulması için araçlar sağladığı bilinmektedir.

Bu çalışmanın amacı, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak, hesap sonuçlarından sağlanan bilgilerden yararlanarak 1,3,5-triazin (**Trz**), 2-amino-1,3,5-triazin (**ATrz**), 2-(N,N-dimetilamino)-1,3,5-triazin (**DMeATrz**), 2-nitro-1,3,5-triazin (**NTrz**), 2-siyano-1,3,5-triazin (**STrz**) moleküllerinin korozyon inhibisyon etkinliklerinin gaz ve çözücü fazında değerlendirmektir. Araştırılan inhibitör bileşiklerin 2B moleküler yapıları Şekil 1'de verilmiştir.



İnhibitör	R
1,3,5-triazin (Trz)	-H
2-amino-1,3,5-triazin (ATrz)	-NH ₂
2-(N,N-dimetilamino)-1,3,5-triazin (DMeATrz)	-N(CH ₃) ₃
2-nitro-1,3,5-triazin (NTrz)	-NO ₂
2-siyano-1,3,5-triazin (STrz)	-CN

Şekil 1: Bileşiklerin 2D moleküler yapıları

2. HESAPLAMA DETAYLARI

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), bilim insanlarına kimyasal türlerin kimyasal tepkimelerinin anlaşılması için önemli kolaylıklar sağlamıştır (Parr, 1989; Dreizler & ark., 1990; Chattaraj, 2009). Yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemleri, moleküllerin kimyasal reaktivlik özelliklerini tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Mevcut çalışmada, incelenen moleküllerin giriş dosyaları GaussView 5.0.9 ile hazırlanmıştır (Dennington, Keith, & Millam, 2009). Gaussian09 yazılım programı (Frisch, 2009), inhibitör moleküllerinin teorik aktivitelerini karşılaştırmak için kullanılmıştır. Tüm moleküller için 6-311G++(2d,p) baz kümesi kullanılarak tam bir optimizasyon gerçekleştirilmiştir. İncelenen inhibitörlere ilişkin kuantum kimyasal hesaplamalar, gaz fazında DFT/B3LYP yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Becke, 1996; Paier, Marsman & Kresse, 2007).

Elektrokimyasal korozyonun sulu fazda meydana geldiği iyi bilinmektedir. Bu nedenle, yukarıda moleküller için belirtilen hesaplamalar sulu faz için de tekrarlanmıştır. Çözücü fazında yapılan hesaplamalarda integral denklem formalizmi varyantını (IEFPCM) kullanan Polarize Edilebilir Süreklilik Modeli (PCM) yöntemi kullanılmıştır (Irak & Gümüş, 2017).

Demir (Fe) metali ile oluşturdukları kompleksler de sadece gaz gazında gen anahtarı kullanılarak B3LYP /LANL2DZ düzeyinde optimize edilmiş ve sonuçları değerlendirilmiştir (İrak & Poyraz).

Deneysel yöntemler inhibisyon mekanizmasının anlaşılmasında yararlıdır ancak bunların genellikle pahalı, zaman alıcı olduğu ve

inhibisyon mekanizmasını 3 boyutlu atom seviyesinde incelemede yetersiz olduğu belirtilmelidir. Donanım ve yazılımların gelişmesiyle birlikte son zamanlarda yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve moleküler simülasyon yöntemleri, metal yüzeylerin korozyonuna karşı karmaşık moleküllerin korozyon inhibisyon etkinliklerini tahmin etmek için hızlı ve güçlü araçlar haline gelmiştir (Bhrara, Kim & Singh, 2008; Oguzie & ark., 2011; Chidiebere & ark., 2012; Cruz & ark., Zang & ark., 2011; Gece & Bilgiç, 2009; Arslan & ark., 2009; Kovačević & Kokalj, 2011; Khaled, 2008; Awad, Mustafa & Elnga, 2010). Korozyon inhibitörlerinin tasarımında bir araç olarak DFT'nin kullanımıyla ilgili olarak tarafımızca yapılmış bir inceleme literatürde ve buradaki referanslarda mevcuttur (Beytur & ark., 2019). Sonuç olarak bir molekülün kuantum kimyasal parametreleri hesaplanarak ilgili molekülün korozyon inhibitör etkinliği deneysel çalışma yapmadan öngörülebilir.

3. SONUÇ ve TARTIŞMA

Hesaplamalar yoluyla moleküllerin korozyon inhibisyon etkinlikleri, en yüksek dolu moleküler orbital (E_{homo}) ve en düşük boş moleküler orbital (E_{lumo}) enerjileri, HOMO–LUMO enerji aralığı (ΔE), dipol moment (μ), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegatiflik (χ), nükleofilisite (ϵ) ve elektrofilisite (ω) gibi kuantum kimyasal parametrelerle ilişkilendirilir. Demir yüzeyi ile moleküller arasında iletilen elektron transferi (ΔN) ve komplekslere ait etkileşim enerjileri (E_{int}) de hesaplanarak değerlendirilmiştir.

Kuantum kimyasal parametreler diğer bir deyişle elektronik yapı tanımlayıcıları molekülün elektronik yapısından türetilmiş ve elektronik yapıya bağlanmıştır (Koopmans, 1934). E_{homo} , E_{lumo} , ΔE , η , σ , χ , ϵ , ω ve μ 'yi içeren tutarlı elektronik yapısal parametrelerdir. HOMO, LUMO ve μ verileri, Gaussian sonuç dosyasından elde edilir. Literatürdeki mevcut denklemler diğer parametreleri hesaplamak için kullanılabilir. E_{homo} ve E_{lumo} değerleri bir malzemenin reaktivitesini veya pasifliğini belirler. Koopman teoremine göre herhangi bir kimyasal türün E_{homo} ve E_{LUMO} değerleri, onun iyonlaşma enerjisi ve elektron afinite değerleriyle ilişkilidir (Plakhutin & Davidson, 2009; Omer, Koparir & Ahmed, 2022). ΔE (Jesudason & ark., 2009), η , σ (Gokce & Bahçeli, 2011), χ (Masoud & ark., 2012) parametreleri aşağıdaki denklemlere (Eşitlik 1-6) göre hesaplanır:

$$I = -E_{\text{homo}} \quad (1)$$

$$A = -E_{\text{lumo}} \quad (2)$$

$$\Delta E = (E_{\text{lumo}} - E_{\text{homo}}) \quad (3)$$

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (4)$$

$$\sigma = I/\eta \quad (5)$$

$$\chi = (I + A) / 2 \quad (6)$$

Elektrofiliklik (ω) indeksi, verici ile alıcı arasındaki maksimum elektron akışından kaynaklanan enerji tükenmesinin bir ölçüsüdür (Kiyooka, Kaneno & Fujiyama, 2013). Denklem 7'de olduğu gibi verilmiştir. Nükleofiliklik (ϵ) indeksi yeni bir moleküler yapı tanımlayıcıdır (Pearson, 1988). Eşitlik 8'deki gibi verilmiştir.

$$\omega = \pi^2/2\eta \quad (7)$$

$$\epsilon = \pi \cdot \eta \quad (8)$$

İnhibitör ile metal yüzey arasında taşınan elektronların sayısı (ΔN) aşağıdaki eşitlik 9 kullanılarak hesaplanır (Omar, Koparir & Koparir, 2021):

$$\Delta N = \chi_{\text{metal}} - \chi_{\text{inhibitor}} / 2 \cdot (\eta_{\text{metal}} + \eta_{\text{inhibitor}}) \quad (9)$$

Denklemdaki inhibitörün $\chi_{\text{inhibitor}}$ ve $\eta_{\text{inhibitor}}$ değerleri teorik olarak hesaplanırken (Musa, Jalgham & Mohamad, 2012), metal atomunun χ_{metal} ve η_{metal} değerleri Pearson tarafından deneysel olarak belirlenmiştir. Pearson'a göre tek bir metalin elektron ilgisi (A) ve iyonizasyon potansiyeli (I) eşit kabul edildiğinden ($I = A$), tek bir metal için η_{metal} değeri sıfır olarak alınır (Pearson, 1963; 1988; 1989; Sastri & Perumareddi, 1997; Dewar & Thiel, 1977).

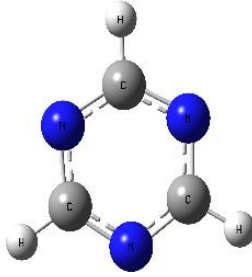
İnhibitör molekülünün bir demir bölgesine bağlanma enerjisi önemli bir husus olduğundan (Şahin & ark., 2008), inhibitör bileşikler ile demir atomu arasındaki etkileşimi (E_{int}) araştırmak için etkileşim enerjisini aşağıdaki şekilde denklem 10 ile hesaplamak uygundur:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{inh-Fe}} - (E_{\text{inh}} + E_{\text{Fe}}) \quad (10)$$

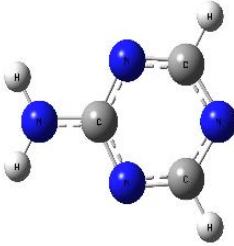
burada E_{Fe} demir atomunun toplam termal enerjisidir ve E_{int} ise inhibitör bileşiğin toplam termal enerjisidir.

3.1. Gaz Fazında Protonlanmamış (Nötral) Triazin ve Türevlerinin Korozyon İnhibitör Etkinliklerinin Değerlendirilmesi

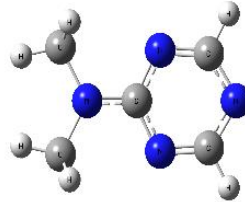
Araştırılan inhibitörün gaz fazında optimize edilmiş yapıları Şekil 2'de, kuantum kimyasal tanımlayıcılar Tablo 1' de verilmiştir.



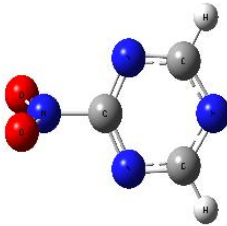
Trz



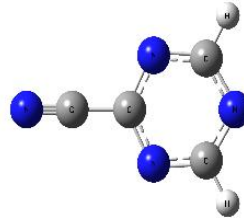
ATrz



DMeATrz



NTrz



STrz

Şekil 2: İnhibitör bileşiklerinin gaz fazında optimize edilmiş yapılar

Triazinler benzenden daha düşük rezonans enerjisine sahip olduklarından nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu yerine elektrofilik süstitüsyon reaksiyonuna tercih ederler. Kovalent bağ oluşumunda halkada bulunan azot atomunun elektron çiftini verebildiğinden zayıf bazik özellik gösterirler. Bununla beraber triazinler sulu sistemlerde ortamın pH'sına göre nötr veya protonlanmış halde bulunabilirler (Giacomelli, Porcheddu & Luca, 2004).

Korozyon olayında bir organik maddenin metali koruması organik maddenin metal yüzeyine adsorbsiyonu ile gerçekleşir. İnhibitör olarak seçilen organik bileşiğin metal yüzeyi üzerine adsorbsiyonu fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon olarak iki şekilde gerçekleşir. İnhibitör bileşiklerinin inhibisyon etkisi genellikle bu moleküllerin çelik yüzeyine adsorbsiyonuna atfedilir. Adsorpsiyon kuvvetine bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olabilir. Van der Waals ve Coulomb etkileşimlerinin neden olduğu adsorpsiyon, fizisorpsiyon olarak tanımlanırken, organik moleküllerin p-elektronları ile metalin d-orbitalinin arasındaki etkileşimden kaynaklanan adsorpsiyon, kemisorpsiyona karşılık gelir. Fiziksel adsorpsiyon kaçınılmaz olarak kemisorpsiyondan önce gelir. Fiziksel adsorpsiyondan sonra inhibitör bileşikler daha sonra metal yüzey üzerinde kimyasal olarak emilir ve koordine kovalent bağ oluşur. Koordine kovalent bağ oluşumu inhibitör bileşiğinden metale elektron çifti aktarılması (inhibitör bileşiğinin donör olarak davranması) veya metalin d orbitallerinden inhibitör bileşiğine elektron çifti aktarılması (inhibitör bileşiğinin akseptör olarak davranması) ile gerçekleşmektedir (Şahin & ark., 2008; Kılınç, 2013).

Sınır orbitallerine ait enerji değerleri reaktifliğin bir ölçüsüdür. Korozyon inhibitörü olarak kullanılacak bileşiklerin inhibitör etkinlikleri reaktivlikle ilişkilidir (Chen & ark., 2008).

Azot atomu içeren elektron veren grupların varlığındaki türevlerin ($-NH_2$ ve $-N(CH_3)_2$) Tablo 1'deki E_{homo} değerlerine bakıldığında, bağlı grup içermeyen triazine göre yükseldiği belirlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü azot atomu içeren gruplar aromatik triazin halkasındaki π -elektron yoğunluğunun artmasına katkı sağlar. DMeATrz bileşiğinin daha yüksek HOMO enerjisine sahip olması da azot atomuna bağlı $-CH_3$ grubunun elektron verici özelliğinden kaynaklanmaktadır. E_{homo} değerleri yüksek olan inhibitörlerin E_{lumo} değerlerinin de yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle, elektron veren grupları içeren triazin

türevlerinin genel olarak donör davranarak reaktif oldukları ve buna bağlı inhibitör etkinliklerinin yüksek olacağı söylenebilir (Chen & ark., 2008).

HOMO enerji sıralaması: DeMATrz > ATrz > Trz

Elektron alan grupları içeren triazin türevlerinde ise E_{homo} düzeylerinin, bağlı grup içermeyen triazine göre azaldığı belirlenmiştir. Bu da beklenen bir durumdur. Çünkü elektron alan gruplar aromatik triazin halkasındaki π elektron yoğunluğunun azalmasına neden olur.

Tablo 1: İnhibitör bileşiklerinin gaz fazında hesaplanan toplam enerji, negatif yüklerin toplamı (TNC) ve kuantum kimyasal parametreleri değerleri

	$E_{\text{ho}}^{\text{mo}}$ (eV)	$E_{\text{lu}}^{\text{mo}}$ (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	η (eV)	σ (eV)	χ (eV)	ω (eV)	ε (eV ²)	TN C (au)	T.Ene rji* (au)
Trz	- 7.92 4	- 1.94 3	5.9 81	0.0 00	2.9 91	0.3 34	4.93 4	4.0 69	- 14.7 53	- 0.81 0	- 280.3 78
ATrz	- 7.34 4	- 1.47 9	5.8 65	2.5 39	2.9 33	0.3 41	4.41 2	3.3 18	- 12.9 37	- 1.09 2	- 335.7 62
DMe ATrz	- 6.61 7	- 1.30 0	5.3 17	3.0 94	2.6 59	0.3 76	3.95 9	2.9 47	- 10.5 24	- 1.11 5	- 414.3 36
NTrz	- 8.62 3	- 3.00 6	5.6 26	3.7 07	2.8 13	0.3 56	5.81 9	6.0 19	- 16.3 69	- 0.77 5	- 484.9 30
STrz	- 8.66 5	- 3.21 8	5.4 47	3.7 04	2.7 24	0.3 67	5.94 2	6.4 81	- 16.1 82	- 0.79 8	- 372.6 35

*hesaplanan termodinamik verilerden alınmıştır.

Tablo 2: Gaz fazında hesaplanan triazin-demir komplekslerine ait ΔN , E_{int} , N-Fe bağ uzunluğu ve toplam enerji değerleri

	Demir ile etkileşen azot atomları	ΔN	E_{int} (eV)	N-Fe (Å)	T.Enerji* (au)
Trz	N	0.345	-1.497	1.858	-403.685
ATrz	N1	0.441	-1.524	1.898	-459.070
	N5		-1.551	1.897	-459.071
DMeATrz	N1	0.572	-1.553	1.941	-537.644
	N5		-1.934	1.922	-537.658
NTrz	N1	0.209	-2.966	1.821	-608.291
	N5		-1.497	1.830	-608.237
STrz	N1	0.194	-1.225	1.836	-495.932
	N5		-1.034	1.847	-495.925

*hesaplanan termodinamik verilerden alınmıştır.

E_{homo} değerleri düşük olan inhibitörlerin E_{lumo} değerlerinin de düşük olduğu görülmektedir. E_{homo} değerleri düşük olan bileşiklerin metale karşı reaktivliği azalırken, metal inhibitöre karşı donör olarak davranır ve buna bağlı olarak inhibisyon etkinliği azalırken metalin reaktivliğinin arttığı söylenebilir (Chen & ark., 2008).

HOMO enerji sıralaması: Trz > NTrz > STrz

Sonuç olarak, hesaplanan E_{homo} değerlerine bakıldığında, elektron veren grupları içeren türevlerin inhibitör etkinliğini arttırdığını, elektron alan grupların ise azaldığı görülmektedir. Bunun yanında elektron veren grupları içeren bileşiklerin E_{homo} değerlerini, elektron çeken grupların ise E_{lumo} değerini daha fazla etkilendikleri görülmektedir. Tüm tasarlanan bileşikler içerisinde de DMeATrz en etkili korozyon önleyici özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

DMeATrz molekülünün en etkili korozyon engelleme özelliğine sahip olabileceği halkadaki toplam negatif yük (TNC) değerleri (Bereket, Öğretir & Özşahin, 2003; Issa, Awad & Atlam, 2008) tarafından da desteklenmektedir. TNC, elektron donörü olma yeteneği ile ilgilidir. Tablo 1'deki TNC değerlerinden en negatif yükün DMeATrz inhibitöründe olduğu görülmektedir.

Sınır orbitalleri arasındaki enerji boşluğu (ΔE) bir molekülün başka bir moleküle karşı aktivitesinin bir ölçüsü ve aynı zamanda inhibitör etkinliği hakkında bilgi veren diğer parametredir. İnhibitör çalışmaları için ΔE 'nin karşılaştırılması önemlidir. Enerji aralığının değeri ne kadar düşük olursa, inhibisyonun etkinliği o kadar iyi olur (Chen & ark., 2008).

Tablo 1'deki ΔE değerlerine bakıldığında hem elektron veren hem de elektron alan grupları içeren türevlerin, triazine göre düştüğü görülmektedir. ATrz ve DMeATrz bileşiklerine ait ΔE değerleri sırasıyla; 5.865 eV ve 5.317 eV'dir. NTrz ve STRz bileşiklerine ait ΔE değerleri ise sırasıyla; 5.626 eV ve 5.447 eV'dir. Bu sonuçlar, elektron veren grupların E_{homo} 'ya, elektron alan grupların E_{lumo} 'ya daha fazla etki ederek ΔE 'yi değiştirdiği söylenebilir. Korozyon inhibitörleri olarak tasarlanan bileşiklerde ΔE değerinin düşük olması LUMO enerjisinden çok HOMO enerji değerine bağlıdır. Hesaplanan tüm veriler doğrultusunda E_{homo} ve ΔE göz önüne alındığında, DMeATrz'nin iyi bir inhibisyon aktivitesi sağlayacağı söylenebilir.

İnhibitör bileşiklerinin dipol moment (μ) değerleri de inhibitör etkinliği ile ilgili bilgiler verebilmektedir. Fakat dipol moment ile inhibitör etkinliği arasında literatürde henüz net bir değerlendirme mevcut değildir. Bazı araştırmacılar yüksek bir dipol momente sahip olan bileşiklerin yüksek inhibitör etkinliği gösterdiğini, bazı araştırmacılar ise tam tersine düşük dipol momente sahip olan bileşiklerin yüksek inhibitör etkinliği gösterdiğini belirtmişlerdir (Stoyanova, Petkoca & Peyerimhoff, 2002; Khalil, 2003; Gao & Liang, 2007). Literatürde bahsedildiği gibi yapılan hesaplamalar sonucunda da dipol moment ile inhibitör etkinliği arasında genel bir ilişki kurulamamıştır (Masoud & ark., 2010).

Mutlak sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) bir inhibitörün stabilitesi, reaktivitesi ve inhibitör aktivitesi hakkında bilgi veren diğer önemli parametrelerdir. İnhibitörün metal atomuna veya kütesine doğru koordinasyon eğilimleri, HSAB (sert yumuşak asit bazı) yaklaşımıyla tartışılabilir (Li & ark., 2009). Kural, sert asidin sert bazlarla, yumuşak asitlerin ise yumuşak bazlarla koordine olmayı tercih etmesidir. Sert bir inhibitörün ΔE değeri büyük; yumuşak bir inhibitörün ΔE değeri ise küçük olur (Özcan, Dehri & Erbil, 2004; Musa, Jalgham & Mohamad, 2012; Zang & ark., 2012; Koch, 2005). Yumuşak bazlar olarak sınıflandırılan inhibitörler, metal yüzeyindeki kusurları onarmak veya korozyonu önlemek için stabil tuzlar veya metalik yığınlar gibi yumuşak asitlerle

kompleksler oluşturabilir (Fujioka, Nishihara & Aramaki, 1996). Sonuç olarak, yumuşak tabanlar metalik yığınlar için en etkili olanlardır. Çünkü metalik kütle metal atomuna göre daha yumuşaktır (Alexander & Moccari, 1993). Buna bağlı olarak yumuşak inhibitörler sert inhibitörlere göre daha reaktiftirler yani daha iyi korozyon inhibitörü olarak davranırlar (Fujioka, Nishihara & Aramaki, 1996).

Triazin ve elektron veren grupları içeren bileşiklerin η ve σ 'ları sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\eta; \text{Trz} > \text{ATrz} > \text{DMeATrz}$$

$$\sigma; \text{DMeATrz} > \text{ATrz} > \text{Trz}$$

Triazin ve elektron alan grupları içeren bileşiklerin η ve σ 'ları sıralaması ise;

$$\eta; \text{Trz} > \text{NTrz} > \text{STrz}$$

$$\sigma; \text{STrz} > \text{NTrz} > \text{Trz}$$

şeklinde. Bir inhibitörün η ve σ değerleri HOMO ve LUMO enerji değerlerine bağlı olarak hesaplanmaktadır. Bu nedenle η ve σ değerleri için yapılacak değerlendirmelerin HOMO, LUMO ve ΔE değerleri için yapılan değerlendirmelerle paralellik göstermesi beklenir. Tablo 1'e bakıldığında η ve σ değerleri DMeATrz ve STrz inhibitörlerin etkili inhibitör etkiye sahip olduğunu desteklemektedir $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ve $-\text{CN}$ gruplarını içeren triazin türevleri için HOMO, LUMO, ΔE , η ve σ değerleri sırasıyla -6.617 eV, -1.300 eV, 5.317 eV, 2.659 eV, 0.376 eV⁻¹ ve -8.665 eV, -3.218 eV, 5.447 eV, 2.724 eV, 0.367 eV⁻¹'dir. TNC değerleri de göz önünde bulundurularak, HOMO enerji değeri ve σ değeri yüksek; ΔE değeri ve η değeri düşük; LUMO enerji değeri ise genellikle yüksek olan triazin türevinin iyi bir inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ içeren triazin türevi olan DMeATrz bileşiğinin inhibitör etkinliğinin yüksek olduğu hesaplanan η ve σ değeriyle de görülmektedir.

Elektronegatiflik (χ), inhibitör aktivitesi için hesaplanan diğer parametrelerdir. χ dizisi aşağıdaki gibidir:

$$\chi; \text{Trz} > \text{ATrz} > \text{DMeATrz}$$

$$\chi; \text{STrz} > \text{NTrz} > \text{Trz}$$

İnhibitörlerin hesaplanan χ değerleri, metal ile inhibitör arasındaki koordineli kovalent bağın nasıl oluştuğu hakkında bilgi verir (Chen & ark.,

2014). Bu çalışmada demir metali üzerinde inhibitör olarak tasarlanan moleküllerin korozyon önleyici aktiviteleri incelenmiştir. Tablo 1'de hesaplanan inhibitörlerin χ değerleri demir metalinin ($\chi_{Fe} = 7$ eV) (Sastri & Perumareddi, 1997) deneysel χ değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Böylece, demir metalinin inhibitör bileşiğinden elektron alarak bağ oluşturacağı belirlendi. Triazin ve hem elektron veren hem de elektron veren türevlerinin χ dizilerine bakıldığında DMeATrz inhibitörü en düşük χ değeri ile en etkili korozyon inhibitörü görevi görecektir, denilebilir.

ω ve ε indeksleri korozyon inhibitörlerinin aktivitelerinde kullanılan önemli olan diğer iki parametredir. ω indeksi inhibitör moleküllerin elektronları kabul etme yeteneğini gösterir (Kiyooka, Kaneno & Fujiyama, 2013). ε indeksi inhibitörlerin elektron bağışlama yeteneğini gösterir (Kariper, Sayın & Karkas, 2014). İnhibisyon etkinlik aktivitesi, ω değeri azaldıkça veya ε değeri arttıkça artar (Karakuş & Sayın, 2015). ω ve ε 'ye göre sıralaması elektron veren grupları içeren triazin türevleri için aşağıdaki gibidir:

$$\omega ; \text{DMeATrz} < \text{ATrz} < \text{Trz}$$

$$\varepsilon ; \text{DMeATrz} > \text{ATrz} > \text{Trz}$$

Elektron alan grupları içeren triazin türevlerinin sıralaması;

$$\omega ; \text{Trz} < \text{NTrz} < \text{STrz}$$

$$\varepsilon ; \text{Trz} > \text{STrz} > \text{NTrz}$$

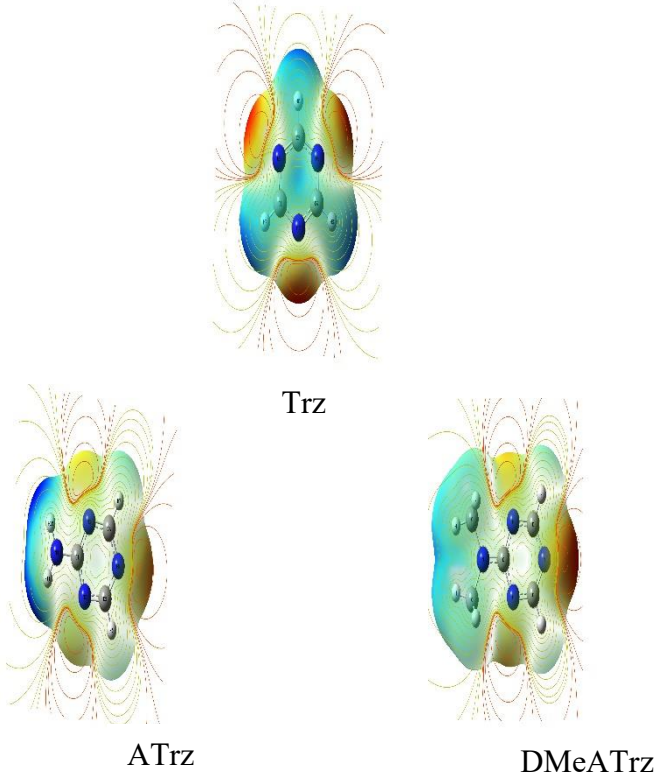
şeklinde. Sonuçlarda görüldüğü gibi tüm bileşikler arasında DMeATrz inhibitörünün hesaplanan ω değeri azalırken, ε değeri arttı. En etkili inhibitör etkiye DMeATrz inhibitörünün sahip olduğu görülmektedir.

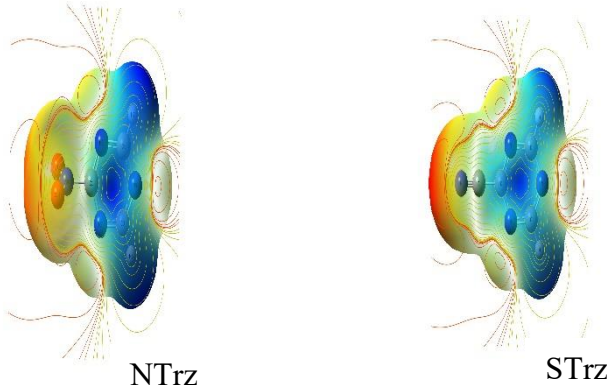
Triazin türevlerine ait elde edilen E_{homo} , E_{lumo} , ΔE , μ , η , σ , ω , ε , χ ve TNC parametreleri beraber ele alındığında kimyasal adsorbsiyon sürecinde korozyon inhibitörü olarak tasarlanan bileşiklerinin mi yoksa metallerin mi donör ya da akseptör davrandığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, elektron veren grupların triazin türevlerinin donör davranma yeteneğini arttırdığı, elektron alan grupların ise bu yeteneği azalttığı görülmüştür.

Demir metali ile elektron veren grupları içeren triazin türevleri için elde edilen ΔN değerlerine bakıldığında elektron verme yeteneği arttıkça ΔN değerlerinin arttığı; elektron çeken grupları içeren triazin türevlerinde ise elektron çekme yeteneği arttıkça ΔN değerinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar elektron alan grupları içeren türevlerin demir metaline karşı

inhibitör etkinliklerinin elektron veren grupları içeren türevlerine göre düşük olduğunu göstermektedir. Hesaplamalardan elde edilen ΔN değerlerine bakıldığında (Tablo 2), DMeATrz bileşiğinin metal üzerindeki elektronlarına daha fazla transfer ettiğİ dolayısıyla daha etkili bir inhibitör olduğı söylenebilir.

İnhibitördeki aktif bölgenin belirlenmesi korozyon mekanizması için önemlidir. İnhibitörlerin aktif bölgeleri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, MEP konturları hesaplamalı kimya yöntemleriyle belirlenebilir. MEP haritasında elektrostatik potansiyelin farklı değerleri farklı renklerle gösterilir. MEP haritasındaki kırmızı ve sarı bölgeler elektrofilik aktif bölgeyle, açık mavi ve mavi bölgeler ise nükleofilik aktif bölgeyle ilişkilidir. Ayrıca MEP konturlarında sarı ve kırmızı olmak üzere iki renk vardır ve bu renk çizgileri sırasıyla pozitif yüklü ve negatif yüklü bölgelerle ilişkilidir (Irak & Poyraz, 2019). Sterik etki MEP konturundan kolayca görülebilir. MEP haritaları ve konturları Şekil 3'te gösterilmiştir.





Şekil 3: Gaz fazında araştırılan inhibitörlerin MEP haritaları ve konturları

Çalışılan inhibitörlerin MEP haritalarına göre, elektrofilik aktif bölgeler esas olarak halkada bulunan azot atomlarının etrafında gözlemlenmektedir. MEP konturlarında, elektronlar esas olarak azot atomlarının etrafında yoğunlaşmıştır ve azot atomlarının uygun pozisyonda metal yüzeye koordine edilebileceğini göstermektedir. MEP haritalarından bileşiklerin azot atomları 1. ve 5. konumdan demir ile etkileşime girebileceği görülmektedir.

Triazin halkasındaki azot atomları (N1 ve N5) bağa girmeyen elektron çiftleri içerdikleri için demir metali ile bu azot atomlarının etkileşimleri değerlendirilmiştir. Elektron veren grupları içeren türevlerde bağlı gruba uzak konumdaki N5 atomunun N1 atomuna göre demir metali ile daha iyi etkileşime girdiği hesaplanan sonuçlardan görülmüştür. Bu sonuç N-Fe bağ uzunluklarıyla da desteklenmiştir. N5-Fe bağ uzunlukları, N1-Fe bağ uzunluklarından daha kısadır. Buna bağlı olarak N5-Fe etkileşimine ait E_{int} değerlerinin daha negatif olması N5 atomunun demir metali ile daha iyi etkileşime girdiği ve oluşan triazin türevi-demir komplekslerinde oluşan koordine kovalent bağın daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Elektron alan grupları içeren türevlerin hesaplanan sonuçlarına bakıldığında ise E_{int} değerlerinin genellikle arttığı belirlenmiştir. Bu grupların bağlı olduğu triazin türevlerinin oluşturduğu demir komplekslerinin daha kararsız olduğu ve buna bağlı olarak demir ile bileşik arasında oluşan koordine kovalent bağın daha zayıf olduğu görülmüştür. Bağlı gruba yakın konumdaki N1 atomunun N5 atomuna göre demir metali ile görece daha iyi etkileşime girdiği hesaplanan sonuçlardan söylenebilir. E_{int} değeri ne kadar düşük olursa, oluşan kompleks o kadar kararlı olur ve bileşiğin inhibisyon etkinliği daha yüksek

olduğu (Ma & ark., 2006; Arshadi, Lashgari & Parsafar, 2004) gözönüne alındığında ve diğer kuantum kimyasal parametrelerin de ışığında en iyi inhibitör adayları olan DMeAtraz bileşiğinin olduğu söylenebilir.

3.2. Su Fazında Protonlanmamış (Nötral) Triazin ve Türevlerinin Korozyon İnhibitör Etkinliklerinin Değerlendirilmesi

Bileşik ile metal arasındaki etkileşim elektron alışverişi ile gerçekleştiğinden elektrokimyasal tepkimedir ve elektrokimyasal tepkimeler genellikle sulu çözeltide gerçekleştiği için bileşik metal etkileşimlerinde çözücü etkisi de değerlendirilmelidir. Korozyon inhibitörü olarak tasarlanan ya da tasarlanacak bileşiklerin çözücü fazındaki davranışlarının da bilinmesi gereklidir.

Çalışmada çözücü faz hesaplamalar protonlanmamış (nötral) inhibitörler için gerçekleştirilmiştir. Çözücü fazdaki hesaplamalar sulu fazda gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3 incelendiğinde sulu fazda elde edilen kuantum kimyasal parametrelerin gaz fazına göre fazla değişime uğramadığı çıkan sonuçlarda görülmüştür. Sulu faz için benzer sonuçlar literatürden de elde edilmiştir (Kabanda & Ebenso, 2012).

Sonuçlar değerlendirildiğinde elektron alan triazin türevlerinin sulu fazda inhibitör etkinliklerinin artmakta olduğunu; elektron alan grupları içeren triazin türevlerinin ise azaltmakta olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak bir inhibitörün etkinliği sulu fazdan fazla etkilenmemektedir.

Tablo 3: İnhibitör bileşiklerinin çözücü fazında hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri değerleri, negatif yüklerin toplamı (TNC) ve ΔN değerleri

	E_{ho}^{mo} (eV)	E_{lu}^{mo} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	η (eV)	σ (eV ⁻)	χ (eV)	ω (eV)	ε (eV ²)	TN C (au)	ΔN_{Fe}
Trz	- 7.96 6	- 1.89 7	6.06 9	0.00 0	3.03 5	0.32 9	4.93 2	4.00 7	- 14.9 65	- 0.97 2	0.34 1
ATrz	- 7.34 3	- 1.56 9	5.77 4	3.40 2	2.88 7	0.34 6	4.45 6	3.43 9	- 12.8 65	- 1.27 0	0.44 1
DMeA Trz	- 6.64 9	- 1.42 9	5.22 0	4.38 4	2.61 0	0.38 3	4.03 9	3.15 2	- 10.5 42	- 1.30 0	0.56 7
NTrz	- 8.53 5	- 3.59 8	4.93 7	5.02 9	2.46 9	0.40 5	6.06 7	7.45 4	- 14.9 75	- 0.89 0	0.18 9
STrz	- 8.46 8	- 3.04 3	5.42 3	4.76 2	2.71 3	0.36 9	5.75 6	6.10 6	- 15.6 12	- 0.91 5	0.22 9

KAYNAKÇA

- Ahmed, L., & Omer, R. (2021). 1H-pyrrole, furan, and thiophene molecule corrosion inhibitor behaviors. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 4(2), 1-4.
- Al-Sarawy, A. A., Fouda, A. S., & El-Dein, W. S. (2008). Some thiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. *Desalination*, 229(1-3), 279-293.
- Alexander, D. B., & Moccari, A. A. (1993). Evaluation of corrosion inhibitors for component cooling water systems. *Corrosion*, 49(11).
- Allah, A. G., & Moustafa, H. (1992). Quantum mechanical calculations of amino pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for zinc, copper and α -brass in acid chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 644-648.
- Arshadi, M. R., Lashgari, M., & Parsafar, G. A. (2004). Cluster approach to corrosion inhibition problems: interaction studies. *Materials Chemistry and Physics*, 86(2-3), 311-314.
- Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E. E., Love, I., & Alemu, H. (2009). Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 51(1), 35-47.
- Awad, M. K., Mustafa, M. R., & Elnga, M. M. A. (2010). Computational simulation of the molecular structure of some triazoles as inhibitors for the corrosion of metal surface. *Journal of molecular structure: theochem*, 959(1-3), 66-74.
- Badr, G. E. (2009). The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. *Corrosion Science*, 51(11), 2529-2536.
- Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., & Lagrenée, M. (2003). Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure-activity correlations. *Corrosion science*, 45(2), 371-380.
- Bereket, G., Öğretir, C., & Özşahin, Ç. (2003). Quantum chemical studies on the inhibition efficiencies of some piperazine derivatives for the corrosion of steel in acidic medium. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 663(1-3), 39-46.
- Becke, A. D. (1996). Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of chemical physics*, 104(3), 1040-1046.
- Chen, S., He, B., Liu, Y., Wang, Y., & Zhu, J. (2014). Quantum Chemical Study of Some Benzimidazole and its Derivatives as Corrosion Inhibitors of Steel in HCl Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(10), 5400-5408.
- Bhrara, K., Kim, H., & Singh, G. (2008). Inhibiting effects of butyl triphenyl phosphonium bromide on corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric acid solution and its adsorption characteristics. *Corrosion science*, 50(10), 2747-2754.
- Beytur, M., Irak, Z. T., Manap, S., & Yüksek, H. (2019). Synthesis, characterization and theoretical determination of corrosion inhibitor activities of some new 4, 5-dihydro-1H-1, 2, 4-Triazol-5-one derivatives. *Heliyon*, 5(6).

- Bilgiç, S., & Caliskan, N. (2001). An investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for austenitic chromium–nickel steel in H₂SO₄. *Journal of applied electrochemistry*, 31, 79-83.
- Chidiebere, M. A., Ogukwe, C. E., Oguzie, K. L., Eneh, C. N., & Oguzie, E. E. (2012). Corrosion inhibition and adsorption behavior of Punica granatum extract on mild steel in acidic environments: Experimental and theoretical studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2), 668-677.
- Cruz, J., Martínez-Aguilera, L. M. R., Salcedo, R., & Castro, M. (2001). Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 85(4-5), 546-556.
- Chattaraj, P. K. (2009). *Chemical reactivity theory: a density functional view*. CRC press.
- Chauhan, D. S., Quraishi, M. A., Nik, W. W., & Srivastava, V. (2021). Triazines as a potential class of corrosion inhibitors: Present scenario, challenges and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114747.
- Deng, S., & Li, X. (2012). Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*, 55, 407-415.
- Durnie, W., De Marco, R., Kinsella, B., Jefferson, A., & Pejčić, B. (2004). Predicting the adsorption properties of carbon dioxide corrosion inhibitors using a structure-activity relationship. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(1), B1
- Dreizler, R. M., Gross, E. K., Dreizler, R. M., & Gross, E. K. (1990). Density functional theory of relativistic systems. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, 245-271.
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, Version 5, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS.
- Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 4899-4907.
- Frisch, M. J. (2009). Gaussian 09, Revision D. 01/Gaussian.
- Fujioka, E., Nishihara, H., & Aramaki, K. (1996). The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl⁻ by oxidizing inhibitors. *Corrosion science*, 38(11), 1915-1933.
- Gao, G., Liang, C. H., & Wang, H. (2007). Synthesis of tertiary amines and their inhibitive performance on carbon steel corrosion. *Corrosion science*, 49(4), 1833-1846.
- Gao, G., & Liang, C. (2007). Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochimica Acta*, 52(13), 4554-4559
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion science*, 50(11), 2981-2992.
- Gece, G., & Bilgiç, S. (2009). Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media. *Corrosion Science*, 51(8), 1876-1878.
- Giacomelli, G., Porcheddu, A., & Luca, L. D. (2004). [1, 3, 5]-Triazine: a versatile heterocycle in current applications of organic chemistry. *Current Organic Chemistry*, 8(15), 1497-1519

- Gökce, H., & Bahçeli, S. (2011). A study on quantum chemical calculations of 3-, 4-nitrobenzaldehyde oximes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1783-1793.
- Granese, S. L., Rosales, B. M., Oviedo, C., & Zerbino, J. O. (1992). The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Corrosion Science*, 33(9), 1439-1453.
- Hegazy, M. A., Rashwan, S. M., Kamel, M. M., & El Kotb, M. S. (2015). Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 126-134.
- Irak, Z. T., & Gümüş, S. (2017). Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble Int. J. Sci. Res*, 7, 80-89.
- Isin, D. O., & Karakus, N. (2015). Quantum chemical study on the inhibition efficiencies of some sym-triazines as inhibitors for mild steel in acidic medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 306-313.
- Issa, R. M., Awad, M. K., & Atlam, F. M. (2008). Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils. *Applied Surface Science*, 255(5), 2433-2441.
- İrak, Z. T., & Poyraz, M. (2019). [Ni (2-Benzimidazol-il-üre) 2 (etanol) 2][NO₃] 2 Bileşiğinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Kullanılarak Yapılan Bazı Kuantum Kimyasal Hesaplamaları. *Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*, 14(2), 203-212.
- Jesudason, E. P., Sridhar, S. K., Malar, E. P., Shanmugapandiyar, P., Inayathullah, M., Arul, V., ... & Jayakumar, R. (2009). Synthesis, pharmacological screening, quantum chemical and in vitro permeability studies of N-Mannich bases of benzimidazoles through bovine cornea. *European journal of medicinal chemistry*, 44(5), 2307-2312.
- Kabanda, M. M., & Ebenso, E. E. (2012). Density functional theory and quantitative structure-activity relationship studies of some quinoxaline derivatives as potential corrosion inhibitors for copper in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(9), 8713-8733.
- Karakus, N., & Sayin, K. (2015). The investigation of corrosion inhibition efficiency on some benzaldehyde thiosemicarbazones and their thiole tautomers: Computational study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 48, 95-102.
- Kariper, S. E., Sayin, K., & Karakaş, D. (2014). Theoretical studies on eight oxovanadium (IV) complexes with salicylaldehyde and aniline ligands. *Hacet. J. Biol. Chem*, 42(3), 337-342.
- Khaled, K. F. (2008). Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. *Electrochimica Acta*, 53(9), 3484-3492.
- Khalil, N. (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 48(18), 2635-2640.
- Kılınç, H. (2013). *Bazı pirazin türevlerinin korozyon inhibitör etkinliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kiyooka, S. I., Kaneno, D., & Fujiyama, R. (2013). Parr's index to describe both electrophilicity and nucleophilicity. *Tetrahedron Letters*, 54(4), 339-342

- Koch, E. C. (2005). Acid-Base Interactions in Energetic Materials: I. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) Principle—Insights to Reactivity and Sensitivity of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 30(1), 5-16.
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *physica*, 1(1-6), 104-113.
- Kovačević, N., & Kokalj, A. (2011). DFT study of interaction of azoles with Cu (111) and Al (111) surfaces: role of azole nitrogen atoms and dipole–dipole interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(49), 24189-24197.
- Laarej, K., Bouachrine, M., Radi, S., Kertit, S., & Hammouti, B. (2010). Quantum chemical studies on the inhibiting effect of bipyrazoles on steel corrosion in HCl. *Journal of Chemistry*, 7(2), 419-424.
- Li, X., Deng, S., Fu, H., & Li, T. (2009). Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl. *Electrochimica Acta*, 54(16), 4089-4098.
- Ma, H., Chen, S., Liu, Z., & Sun, Y. (2006). Theoretical elucidation on the inhibition mechanism of pyridine–pyrazole compound: a Hartree Fock study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 774(1-3), 19-22.
- Masoud, M. S., Awad, M. K., Shaker, M. A., & El-Tahawy, M. M. T. (2010). The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel. *Corrosion Science*, 52(7), 2387-2396.
- Masoud, M. S., Ali, A. E., Shaker, M. A., & Elsalala, G. S. (2012). Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 90, 93-108.
- Musa, A. Y., Jalgham, R. T., & Mohamad, A. B. (2012). Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl. *Corrosion Science*, 56, 176-183.
- Muthukumar, N., Ilangovan, A., Maruthamuthu, S., Palaniswamy, N., & Kimura, A. (2009). 1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol–water mixtures. *Materials chemistry and physics*, 115(1), 444-452.
- Oguzie, E. E., Li, Y., Wang, S. G., & Wang, F. (2011). Understanding corrosion inhibition mechanisms-experimental and theoretical approach. *Rsc Advances*, 1(5), 866-873.
- Omar, R., Koparir, P., & Koparir, M. (2021). Synthesis of 1, 3-Thiazole Derivatives. *Indian Drugs*, 58(1).
- Omer, R. A., Koparir, P., & Ahmed, L. (2022). Theoretical determination of corrosion inhibitor activities of 4-allyl-5-(pyridin-4-yl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol-thione tautomerism. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, 29(1), 75-81.
- Osman, M. M., Khamis, E., & Michael, A. (1994). The influence of triazolidines on the acidic corrosion of steel. *Corrosion Prevention & Control*, 41(3), 60-65.
- Özcan, M., Dehri, İ. L. Y. A. S., & Erbil, M. (2004). Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media:

- correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Applied surface science*, 236(1-4), 155-164.
- Paier, J., Marsman, M., & Kresse, G. (2007). Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?. *The Journal of chemical physics*, 127(2).
- Parr, R. G. (1989). W. Yang Density-Functional Theory of Atoms and Molecules Oxford.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical society*, 85(22), 3533-3539.
- Pearson, R. G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic chemistry*, 27(4), 734-740.
- Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423-1430.
- Plakhutin, B. N., & Davidson, E. R. (2009). Koopmans' theorem in the restricted open-shell Hartree–Fock method. 1. A variational approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(45), 12386-12395.
- Quraishi, M. A., & Sardar, R. (2002). Dithiazolidines—a new class of heterocyclic inhibitors for prevention of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Corrosion*, 58(2), 103-107.
- Quraishi, M. A., & Jamal, D. (2003). Dianils as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic solutions. *Materials chemistry and physics*, 78(3), 608-613.
- Rho, H. S., Baek, H. S., Ahn, S. M., Yoo, J. W., Kim, D. H., & Kim, H. G. (2009). Hydroxamic acid derivatives as anti-melanogenic agents: the importance of a basic skeleton and hydroxamic acid moiety. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30(2), 475-478.
- Saratha, R., & Vasudha, V. G. (2009). Inhibition of mild steel corrosion in 1N H₂SO₄ medium by acid extract of *Nyctanthes arbortristis* leaves. *Journal of Chemistry*, 6(4), 1003-1008.
- Sastri, V. S., & Perumareddi, J. R. (1997). Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. *Corrosion*, 53(08).
- Stoyanova, A., Petkova, G., & Peyerimhoff, S. D. (2002). Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibiting effect of some pyrophthalone compounds. *Chemical Physics*, 279(1), 1-6.
- Şahin, M., Gece, G., Karcı, F., & Bilgiç, S. J. J. A. E. (2008). Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, 809-815.
- Wang, Q., Panaerhan, P., Lei, B., Han, X., Qu, L., Li, Y., & Wang, P. (2022). Adsorption Behaviour and Thermodynamic Study of Triazine as A Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Oilfield Produced Water. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 352, p. 01067). EDP Sciences.
- Yıldız, R. (2023). The study of 2, 4-diamino-6-methyl-1, 3, 5-triazine on the corrosion inhibition of mild steel in the hydrochloric acid medium: integrated theoretical and experimental investigations. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 12(1), 144-152.
- Zhang, J., Qiao, G., Hu, S., Yan, Y., Ren, Z., & Yu, L. (2011). Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups. *Corrosion Science*, 53(1), 147-152.

- Zhang, F., Tang, Y., Cao, Z., Jing, W., Wu, Z., & Chen, Y. (2012). Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 61, 1-9.
- Zucchi, F., TrabANELLI, G., Brunoro, G., Monticelli, C., & Rocchini, G. (1993). Corrosion inhibition of carbon and low alloy steels in sulphuric acid solutions by 2-mercaptopyrimidine derivatives. *Materials and Corrosion*, 44(6), 264-268.

KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK TRIAZİN TÜREVLERİNİN TEORİK HESAPLAMALARI BÖLÜM 2: GAZ FAZINDA PROTONLANMIŞ İNHİBİTÖRLER İÇİN

Zeynep Şılan TURHAN¹

Yasemin KEŞKEK KARABULUT²

1. GİRİŞ

Korozyon, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bir yapıda oluşan kayıplardır (Çiçek ve Al-Numan, 2012). Malzemeler doğrudan ya da dolaylı yoldan korozyona uğrayabilirler. Bununla beraber, korozyon metalleri oldukça etkileyen ve yavaş ilerleyen bir hasar türüdür. Malzemelerde meydana gelen korozyonun derecesi ortam koşullarına, malzemenin türüne, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklere göre değişir (Popov, 2015). Özellikle metal malzemeler korozyondan birincil derecede etkilenmektedir. Korozyon inhibitörleri genellikle asidik olan çözeltiler içerisinde kullanılırlar. Bunun en önemli nedeni asidik çözeltilerde metallerin daha çok korozyona uğramalarıdır. Asidik ortamda meydana gelen korozyon pH düşmesine neden olur. Korozyon inhibitörleri ortama ilave edildiğinde ortamın pH'sini artırır, böylelikle korozyon hasarını azaltma etkisi gösterir (Kılınç, 2013). Bu bilgilerin ışığında, korozyon inhibitörü olarak kullanılacak moleküllerin asidik çözeltiler içerisindeki davranışlarını incelemek ve bilmek; aynı zamanda, incelenen moleküllerin protonlanmış formlarının kimyasal özelliklerinin araştırılması da önemlidir. Bazık özellik gösteren korozyon inhibitörü olarak kullanılan moleküllerin asidik çözeltiler içerisinde metallerde oluşan korozyonu azalttığı literatürde birçok çalışmada ifade edilmiştir (Saklakoğlu & ark., 2016; Kayalı, Büyüksağis & Yalçın, 2010; Aksaray & Mert, 2024; Akgül & Öztürk, 2023; Mert, 2017; Chen, Lu & Zhang, 2022; Amin & ark.,

¹ Doç.Dr. Iğdır Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Iğdır zeynepsilanturhan@hotmail.com, ORCID: 0000-0002-3587-2576.

² Dr. Kırklareli Üniversitesi, Rektörlük, Proje Geliştirme ve Koordinasyon Ofisi, Kırklareli, ykeskekarakabulut@klu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-6742-783X

2010). Bir korozyon inhibitörünün bazikliği proton ilgisi (PA) değeri hesaplanarak bulunabilmektedir (Obot & ark., 2016).

Genel olarak korozyon inhibitörlerinin asidik çözeltilerde protonlaşmaya eğilimi yüksektir. Bu sayede incelenen moleküllerin proton ilgileri (PA) kolaylıkla belirlenebilmektedir. Kimyasal türlerin proton ilgi değerlerinin, elektron verme yetenekleri hakkında dikkat çekici ipuçları sağladığı bilinmektedir. İnhibitörlerin proton ilgileri aşağıdaki denklemle (Eşitlik 1) tahmin edilebilir (Obot & ark., 2016):

$$PA = E_{\text{pro}} + E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{non_pro}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (9)$$

burada E_{pro} ve $E_{\text{non-pro}}$ sırasıyla protonlanmış ve protonlanmamış inhibitörlerin toplam enerjisidir, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ bir su molekülünün toplam enerjisidir ve $E_{\text{H}_3\text{O}^+}$ hidronyum iyonunun toplam enerjisidir.

2. HESAPLAMA DETAYLARI

Mevcut çalışmada, incelenen moleküllerin çizimleri GaussView 5.0.9 ile hazırlanmıştır (Dennington, Keith, & Millam, 2009). Gaussian09 yazılım programı (Frisch, 2009), inhibitör moleküllerinin teorik aktivitelerini karşılaştırmak için kullanılmıştır.

Tüm moleküller için 6-311G++(2d,p) baz kümesi kullanılarak tam bir optimizasyon gerçekleştirilmiştir. İncelenen inhibitörlere ilişkin kuantum kimyasal hesaplamalar, gaz fazında DFT/B3LYP yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Becke, 1996; Paier, Marsman & Kresse, 2007).

Optimizasyonu yapılan moleküllerin frekans hesabı yine aynı yöntem ve basis set kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda hiçbir negatif frekansa rastlanmamıştır.

3. SONUÇ ve TARTIŞMA

Gaz fazında optimizasyonu yapılmış protonlanmamış (nötr) ve protonlanmış triazin türevlerinin kuantum kimyasal parametre değerleri Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir. E_{homo} , E_{lumo} , E_{gap} , dipol moment (μ) ve termodinamik verilere hesap sonuçlarından ulaşılmış, diğer parametreler literatürdeki eşitliklerden hesaplanmıştır (Obot & ark., 2016).

Protonlanmış ve protonlanmamış triazin ve triazin türevlerinin kuantum kimyasal parametre değerlerinin değişiklik gösterdiği görülmüştür. Protonlanmış türevlerin E_{homo} ve E_{lumo} değerleri nötr olanlara göre daha negatif sonuç vermiştir. Tabloya bakıldığında özellikle E_{lumo} değerindeki düşüş daha fazladır. Bu sonuç, protonlanmış triazin

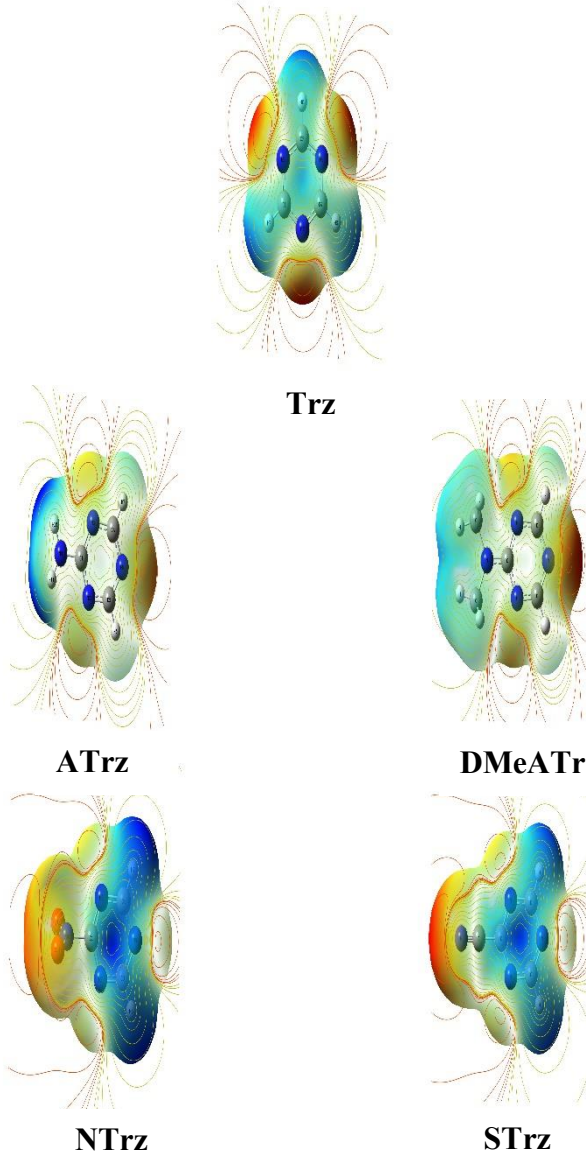
türevlerinin elektron bağışlama yeteneğinin nötr durumdaki triazin türevlerine göre düşük; elektron kabul etme yeteneğinin ise daha yüksek olduğunu gösterir. Bu durumda, protonlanmamış (nötr) türevlerin korozyon inhibitör etkinliklerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Protonlanmış inhibitör aday türevlerinin elektron kabul etme yeteneklerinin yüksek olması elektronegatiflik (χ) (Masoud & ark., 2012) değerinin de yüksek olmasına neden olmaktadır (Tablo 2). Bunun sonucu olarak olarak moleküllerin demir metaline elektron bağışlama yeteneği azalır. Elde edilen hesaplamalar sonucunda, Tablo 2’de verildiği gibi protonlanmış triazin türevlerinin 9.002–11.626 eV aralığında değişmektedir. Bu değerler demir metaline ait deneysel elektronegatiflik değerinden ($\chi_{Fe}=7.00$ eV) (Pearson, 1963; Sastri & Perumareddi, 1997; Dewar & Thiel, 1977) büyük olduğu için demir yüzeyi ile moleküller arasında iletilen elektron transferi (ΔN) (Omar, Koparır & Koparır, 2022) değeri negatif bulunmuştur. Tablo 2’ye bakıldığında özellikle protonlanmış elektron kabul edici substituent içeren triazin türevlerinin Elumo değerleri daha negatif değerlere sahip olduğu için ΔN değerleri buna bağlı olarak daha da negatif olarak elde edilmiştir. Hem protonlanmış hem de protonlanmamış triazin türevlerinin gaz fazı ΔN değerlerine bakıldığında, protonlanmış triazin türevlerinde Fe metali için elde edilen değerlerinin düşük; nötr türevlerin değerleri ise yüksek olanların daha iyi korozyon inhibitör adayları olarak kullanılacağı belirlenmiştir.

Sertlik (η), yumuşaklık (σ) (Gokce & Bahçeli, 2011) parametrelerinin sonuçlarına bakıldığında protonlanmış türevlerin η değerleri azalırken; σ değerlerinin arttığı görülmüştür. Diğer bir ifadeyle protonlanmış türevlerin reaktivliği nötr olanlara göre artmıştır (Fujioka, Nishihara & Aramaki, 1996). Bu sonucu, protonlanmış moleküllerin E_{gap} değerlerinin nötr moleküllerden daha düşük hesaplanmış olması da göstermektedir.

İnhibitördeki aktif bölgenin belirlenmesi korozyon mekanizması için önemlidir. İncelenen moleküllere ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, MEP konturları hesaplamalı kimya yöntemleriyle belirlenebilir. MEP haritaları, bir moleküldeki elektron yoğunluğunun diğer kısımlardan daha yüksek olduğu kısımları anlamak ve molekülün reaktif merkezini belirlemek için görsel bir yöntem sağlar. Şekil 1’de moleküllerdeki azot atomları MEP haritasından da görüldüğü gibi nükleofilik saldırılar için uygundur ve protonasyon için kullanılabilir. Azot atomları 1. ve 5. konumdan ayrı ayrı protonlanır. Moleküllerin PA

değerleri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir.



Şekil 1: Gaz fazında araştırılan nötr inhibitörlerin MEP haritaları ve konturları

Tablo 1. Protonlanmamış (nötr) bileşiklerin gaz fazı kuantum kimyasal parametre değerleri

	E_{homo} (eV)	E_{lumo} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	η (eV)	σ (eV ⁻)	χ (eV)	TN C (au)	ΔN_F e	Termal Entalpi (au)
Trz	-7.924	-1.943	5.981	0.000	2.991	0.334	4.934	-0.810	0.345	-280.377
ATrz	-7.344	-1.479	5.865	2.539	2.933	0.341	4.412	-1.092	0.441	-335.761
DMeATrz	-6.617	-1.300	5.317	3.094	2.659	0.376	3.959	-1.115	0.572	-414.336
NTrz	-8.623	-3.006	5.626	3.707	2.813	0.356	5.819	-0.775	0.209	-484.930
STrz	-8.665	-3.218	5.447	3.704	2.724	0.367	5.942	-0.798	0.194	-372.635

Tablo 2. Protonlanmış bileşiklerin gaz fazı kuantum kimyasal parametre değerleri

	H ile etkil eşen azot atomu	E_{homo} (eV)	E_{lumo} (eV)	ΔE (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻)	χ (eV)	TN C (au)	ΔN_F e	PA (eV)	Termal Entalpi (au)
Trz- H ⁺	N	-13.481	-8.369	5.112	2.556	0.391	10.925	-0.509	-0.768	-1.653	-280.696
ATrz- H ⁺	N1	-12.888	-7.407	5.481	2.741	0.365	10.148	-0.812	-0.574	-2.034	-336.094
	N5	-12.828	-6.862	5.966	2.983	0.335	9.845	-0.836	-0.477	-2.387	-336.107
DMeATrz- H ⁺	N1	-11.966	-6.864	5.102	2.551	0.392	9.415	-0.879	-0.473	-2.360	-414.680
	N5	-11.659	-6.345	5.314	2.657	0.376	9.002	-0.893	-0.378	-2.714	-414.693
NTrz- H ⁺	N1	-13.996	-9.255	4.741	2.371	0.422	11.626	-0.528	-0.976	-1.081	-485.227

	N5	- 13.4 17	- 8.81 0	4.6 07	2.3 04	0.4 34	11.1 14	- 0.54 7	- 0.89 3	- 1.109	- 485.2 28
STrz - H⁺	N1	- 13.9 32	- 9.06 9	4.8 63	2.4 32	0.4 11	11.5 01	- 0.54 8	- 0.92 5	- 1.108	- 372.9 33
	N5	- 13.8 77	- 9.08 2	4.7 95	2.3 98	0.4 17	11.4 79	- 0.56 4	- 0.93 4	- 1.217	- 372.9 37

Lewis asit-baz tanımına göre, Lewis bazı elektron çifti bağışlayan kimyasal türler olarak tanımlanır. Bu anlamda, korozyon inhibitörleri Lewis bazları gibi davranır. Bir molekülün bazikliği, PA artmasıyla artacaktır. Kısaca, PA bazikliğin bir ölçüsüdür. Çalışılan bileşikler için Tablo 2’de verilen PA değerlerinden protonlanma sürecinin ekzotermik olarak gerçekleştiği görülmektedir. Moleküllere ait PA değerlerinin negatif olması bu nedenledir. Bir inhibitörün PA değeri ne kadar negatifse o inhibitör o kadar bazik yani proton alma eğilimi o kadar yüksektir, denilebilir. PA değeri daha negatif olan inhibitörler asidik çözeltinin pH değerini arttırarak metalin korozyonunu azaltır.

Elektron kabul eden grup içeren DMeATrz’nin iyi bir korozyon önleyici inhibitör olduğu hesaplanan PA değeriyle de görülmektedir. Tabloya bakıldığında 5N atomunun protonlanmasıyla elde edilen PA değeri tüm durumlarda 1N atomuna ait PA değerinden daha negatif olduğu görülmektedir. Bu sonuç 5N atomunun 1N atomuna göre daha bazik olduğunu ve 5N atomunun asidik çözeltide protonlanma için tercih edilen atom olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, sınır orbital enerji değerlerine bakıldığında protonlanmamış triazin türevlerinin inhibitör etkinliklerinin daha yüksek olduğu olduğu hesap sonuçlarından belirlenmiştir. Elektron bağışlayan grupları içeren triazin türevlerinin demir metali için iyi bir korozyon inhibitörü adayı olduğu söylenebilir. Sertlik, yumuşaklık ve ΔE değerleri ile PA değerleri arasında da ilişki olduğu sonuçlardan görülmüştür. Tablo 2’de sonuçlar incelendiğinde, PA değeri daha negatif olan protonlanmış triazin türevlerinin sertlik değerleri düşük; yumuşaklık değerleri yüksek bununla beraber E_{gap} değerinin ise düşük olduğu belirlenmiştir. İlave edilen grubun uzak olduğu 5N atomunun protonlanması sonucu elde edilen PA değeri daha negatif olduğundan sertlik ve E_{gap} değeri düşük; yumuşaklık değeri ise yüksek elde edilmiştir.

KAYNAKÇA

- Akgöl, G., & Öztürk, S. (2023). Piridinyum azotuna bağlı farklı fonksiyonel grup içeren iki adet katyonik yüzey aktif maddenin sentezi ve 1.0 M HCl ortamındaki korozyon inhibisyon özellikleri. *Ata-Kimya Dergisi*, 3(1), 1-8.
- Aksaray, G., & Mert, B. D. (2024). Çukurova Bölgesinde Yetiřen Karadut Meyvesinin Yumuşak Çeliğin 0, 5 M HCl Çözeltilisindeki Korozyon Davranışına Etkisi. *Kadirli Uygulamalı Bilimler Fakóltesi Dergisi*, 4(1), 89-103.
- Amin, M. A., Khaled, K. F., Mohsen, Q., & Arida, H. A. (2010). A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids. *Corrosion science*, 52(5), 1684-1695.
- Becke, A. D. (1996). Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of chemical physics*, 104(3), 1040-1046.
- Chen, L., Lu, D., & Zhang, Y. (2022). Organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: a comprehensive review. *Materials*, 15(6), 2023.
- Cicek, V, Al-Numan B. (2012) Corrosion Chemistry, Hoboken: Wiley-Scrivener. . eBook
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, Version 5, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS.
- Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 4899-4907.
- Frisch, M. J. (2009). Gaussian 09, Revision D. 01/Gaussian
- Fujioka, E., Nishihara, H., & Aramaki, K. (1996). The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl⁻ by oxidizing inhibitors. *Corrosion science*, 38(11), 1915-1933.
- Gökce, H., & Bahçeli, S. (2011). A study on quantum chemical calculations of 3-, 4-nitrobenzaldehyde oximes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1783-1793.
- Irak, Z. T., & Gümüş, S. (2017). Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble Int. J. Sci. Res*, 7, 80-89.
- Kayalı, Y., Büyüksağış, A., & Yalçın, Y. (2010). Farklı ortamlarda borlanmış 316 L paslanmaz çeliğin korozyon davranışları.
- Kılınç, H. (2013). *Bazı pirazin türevlerinin korozyon inhibitör etkinliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Masoud, M. S., Ali, A. E., Shaker, M. A., & Elasala, G. S. (2012). Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 90, 93-108.

- Mert, B. D. (2017). Yumuşak çeliğin korozyon davranışı. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2), 145-152.
- Obot, I. B., Kaya, S., Kaya, C., & Tüzün, B. (2016). Theoretical evaluation of triazine derivatives as steel corrosion inhibitors: DFT and Monte Carlo simulation approaches. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 4963-4983.
- Omer, R. A., Koparir, P., & Ahmed, L. (2022). Theoretical determination of corrosion inhibitor activities of 4-allyl-5-(pyridin-4-yl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol-thione tautomerism. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, 29(1), 75-81.
- Paier, J., Marsman, M., & Kresse, G. (2007). Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?. *The Journal of chemical physics*, 127(2).
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical society*, 85(22), 3533-3539.
- Popov, B.N. (2015) Corrosion Engineering Principle and Solved Problems, Elsevier, ISBN 9780444627223, eBook.
- Sastri, V. S., & Perumareddi, J. R. (1997). Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. *Corrosion*, 53(08).

KARBON NANOTÜP-POLİMER NANOKOMPOZİTLER VE SENSÖR UYGULAMALARI

Başak TUNA¹

1. GİRİŞ

Geniş bir araştırma alanı içeren ve disiplinler arası bir bilim dalı olan nanoteknoloji son yıllarda malzeme biliminde gerçekleşen dikkat çekici ilerlemelerin kaynağıdır. Nanoteknoloji; nanometre ölçeğinde biçim ve büyüklüğün kontrol edilerek yapı, aygıt ve sistemlerin üretimi ve uygulamasını içerir. Nanometre milimetrenin milyonda biridir. Bu nedenle, nanoteknolojinin kullanımıyla farklı özellik ve işlevlerde yeni malzemelerin gerçekleştirileceğine inanılmaktadır. Bu beklentiler adına; nanoyapı bilimi ve teknolojisine, araştırma ve geliştirme faaliyetleri için dünya çapında ciddi kaynaklar ayrılmaktadır. Malzemelerin elektriksel, manyetik ve kimyasal özelliklerinin modifikasyonu, nanoyapı ve son ürün arasındaki ilişkiyi saptama ve nanoölçekte sentez gibi konular üzerindeki çalışmalar artarak devam etmektedir (Seyhan, 2008).

Kompozit malzemeler bir matris malzemesiyle sentetik veya doğal dolgu malzemelerinin harmanlanarak istenilen özelliklerde üretilen yeni malzemelerdir. Kompozit malzemeler, kolay işlenebilme, hafiflik ve düşük maliyet gibi birçok nedenden dolayı endüstride geleneksel malzemelerin yerini almaktadır. Kompozit malzemeler arasında, polimer esaslı kompozitler oldukça yaygındır. Polimer matrisli kompozitler sürekli polimer faz ve dolgu maddesinden oluşan dağılmış faz içeren en az iki fazlı malzemelerdir. Sürekli faz hacmi doldurarak dağılmış fazı taşıırken, dağılmış faz kompozitin en az bir özelliğini iyileştirir. Polimer matris kompozitler dikkat çekici mekanik özellikleri nedeniyle havacılık ve uzay, yapı malzemeleri ve otomotiv endüstrisi gibi özel mühendislik alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kartal & Selimoğlu, 2023). Polimer nanokompozitler, polimer içerisindeki dağıtılmış bileşenin en az bir boyutunun nanometre ölçeğinde olan hibrit malzemelerdir (Uthale, Dhamal, Shinde, & Kelkar, 2021). Polimer nanokompozitler yüksek mekanik ve termal özellikler, ko-

¹ Dr. Öğretim Üyesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, basaktuna@ahievran.edu.tr, ORCID: 0000-0003-0366-8842.

rozyona direnç, hafiflik ve kolay işlenebilirlik gibi özellikleriyle pek çok avantaj sunarlar (Han & Fina, 2011).

Karbon nanotüpler; 1991’de keşfedilmeleriyle birlikte sıradışı yapı, mekanik ve elektriksel özellikleri ile dünya genelinde birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur (Paradise & Goswami, 2007). Son zamanlarda, karbon nanotüplerin polimerler ile nanokompozit malzemeler oluşturması üzerinde yoğun çaba sarf edilmektedir. Karbon nanotüp temelli kompozitler; düşük maliyette üstün mekanik ve elektriksel performansa sahip, multifonksiyonel malzemelere olan teknolojik talepten dolayı büyük ilgi çekmektedir. Karbon nanotüplerin üretimi, saflaştırılması ve polimer matris içinde dağılımından kaynaklanan sorunlar kompozitlerinin yaygın olarak kullanımlarını engellemektedir (Seyhan, 2008). Karbon nanotüp polimer nanokompozitler; kimyasal sensörlerde, elektronik aygıtlarda, biyomedikalde, hidrojen depolamada, süperkapasitörlerde ve kompozit malzemelerde takviye edici olarak birçok alanda kullanılabilir (Paradise & Goswami, 2007).

Karbon nanotüp polimer nanokompozitlerin uygulama alanlarından biri olan sensörler; sıcaklık, basınç, ses ve konsantrasyon gibi fiziksel ve kimyasal nicelikleri saptama veya ölçmede kullanılan aygıtlardır. Sensörlerden beklenen özellikler arasında; yüksek hassasiyet, kısa zamanda tepki verme, düşük maliyet, seri üretime uygulanabilirlik ve yüksek güvenilirlik bulunmaktadır. Sensörler, biyomedikalden otomotiv endüstrisine kadar uzanan geniş bir uygulama alanına sahiptir. Nanoteknolojideki gelişmeler neticesinde minyatür sensörler üretilmiştir. Bu sensörlerin hafiflik, yüksek duyarlık ve daha az güç tüketimi gibi avantajları bulunmaktadır. İnorganik yarı iletkenler bir dönem nanosensör yapımında kullanılsalar da karbon nanotüplerin keşfedilmesiyle araştırmalar son yıllarda karbon nanotüp temelli sensör geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Sensör uygulamalarının yaygınlaşmasıyla karbon nanotüpler; nano boyut, yüksek dayanıklılık, elektrik ve ısı iletkenlik gibi benzersiz özellikleriyle sensör endüstrisinde devrim yapacaklardır (Sinha, Ma, & Yeow, 2006).

2. KARBON NANOTÜPLER

Karbon, çok özellikli elementlerden biridir. Yapısındaki atomların bir araya gelme şekillerine göre değişik nitelikler kazanmaktadır. Karbonun bir formu olan grafit; 1779 yılında bulunmuş, bundan 10 yıl sonra ise elmas keşfedilmiştir. “Buckyballs” olarak bilinen karbonun yeni allotropları C60 ve C72’nin bulunmasıyla karbonun yapısı üzerindeki ilgi yeniden canlanmıştır. Kroto, Heath, O’Brien, Curl ve Smalley (1985) ’de bu allotroplardan meydana gelen fullerenleri üretmişlerdir. Bu gelişmeler Iijima (1991) tarafından karbon nanotüplerin keşfetmesi takip etmiştir.

Ark deşarjı kullanarak üretilen bu yöntem fullerenlerin hazırlanmasında kullanılan metodun benzeridir (Paradise & Goswami, 2007). Karbon nanotüp, basit olarak grafen tabakaların silindirik ğekline getirilmiş hali olarak da dūřünülebilir. Nanotüpler tek duvarlı veya çok duvarlı yapı gösterirler (Guldi & Martin, 2010). Karbon nanotüpleri eşsiz yapan; boyut, ğekil ve dikkat çeken fiziksel özellikleridir. İnsan saıından 10.000 kat ince çelikten 6 kat daha ağır olan bu makromoleküllerin; mekanik, termal, manyetik ve elektriksel özellikleri çok sayıda araştırmaya konu olmuştur (Baibarac & Romero, 2006).

Karbon nanotüplerin üretimi için farklı proseslerden yararlanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri kimyasal buhar biriktirme, ark ve lazer yöntemidir. Ark ve lazer yönteminde; yüksek proses sıcaklığı, düşük saflıkta nanotüp üretimi ve endüstriyel uygulamalar için istenen miktara cevap verememe gibi olumsuzluklar görölmektedir. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda nanotüp üretimi için, katalizör ve hidrokarbon kullanılarak gerçekteştirilen kimyasal buhar biriktirme yöntemi üzerine odaklanılmıştır (Lau & Hui, 2002). Geçmişte bu yöntem çok sayıda boşluklu karbon nanofiber üretimi için kullanılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemine dayalı nanotüp üretiminin en büyük dezavantajı yapıda meydana gelen bozulmalardır. Nanotüp üretiminde görölen sorunları en aza indirecek optimum üretim yöntemi üzerindeki çalışmalara devam edilmektedir (Ajayan, Schadler, & Braun, 2003).

3. KARBON NANOTÜP POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Iijima (1991) tarafından karbon nanotüp çalışmasının yayınlanmasından bu yana, bilim insanları karbon nanotüplerin özęün atomik yapısı, yüksek en boy oranı, olağanüstü mekanik, elektriksel ve termal özelliklerine dikkat etmişlerdir. Karbon nanotüplerin termal kararlılığı vakum veya inert atmosferde 2800 °C'ye kadar çıkar ve termal iletkenliği elmasın yaklaşık iki katıdır. Bakır tellerle karşılaştırıldığında, elektrik akımı taşıma kapasiteleri 1000 kat daha yüksektir (Kausar, Rafique, & Muhammad, 2016). Bu özellikler, karbon nanotüpleri yeni teknolojik ve bilimsel araştırmalarda kullanılmak üzere kompozitlerde nihai dolgu malzemesi haline getirmiştir.

Bugüne kadar tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüplerin seramik, metal veya polimer matrise eklenmesiyle çok sayıda kompozit malzeme üretilmiştir. İlk karbon nanotüp takviyeli polimer nanokompozitin Ajayan vd. (1994) tarafından üretilmesi ve devamında yapılan çalışmalarda karbon nanotüplerin polimerler ile oluşturdukları nanokompozitlerin benzersiz mekanik, termal ve elektriksel özellikler sergilemesi bu alana yeni ve ilginç bir boyut getirmiştir. Karbon nanotüp polimer nanokompozitleri, geleneksel polimer işleme yöntemleri kullanılarak, karbon nanotüp

tahribatı olmadan karmaşık şekilli bileşenler halinde kolayca üretilebilir ve üretim maliyeti azaltılabilir. Kullanıldıkları farklı uygulamalara dayanarak, karbon nanotüp polimer nanokompozitler fonksiyonel kompozitler ve yapısal kompozitler olarak sınıflandırılabilir. Karbon nanotüp polimer yapısal nanokompozitlerde, karbon nanotüplerin, yüksek çekme dayanımı, elastik modülü ve esnekliği gibi üstün mekanik özelliklerinden yararlanılır. Karbon nanotüp polimer fonksiyonel kompozitler için, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik gibi karbon nanotüplerin diğer özellikleri, fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesinde kullanılır. Karbon nanotüp polimer fonksiyonel kompozitler daha yüksek ısı direnci, kimyasal algılama, termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik, fotoemisyon, elektromanyetik emilim ve enerji depolama gösterir (Kausar vd., 2016). Ajayan vd. (1994) tarafından ilk karbon nanotüp takviyeli polimer nanokompozitin üretilmesinden sonra polipropilen (PP), poli(etilen tereftalat) (PET), poli(laktik asit) (PLA), poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil klorür) (PVC), polietilen (PE) ve polistiren (PS) gibi farklı polimerlerin matris olarak kullanılmasıyla karbon nanotüp polimer nanokompozitlerin kullanımı artmıştır. Karbon nanotüp polimer nanokompozitler; elektronik, tıp, savunma ve havacılık gibi farklı disiplinlerde mekanik sistemler, biyolojik uygulamalar, algılama, enerji depolama ve alan emisyonu gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Kausar vd., 2016; Fenta & Mebratie, 2024).

Karbon nanotüp polimer nanokompozitler gelişmiş özelliklerine rağmen çözülmesi gerekli bazı ciddi problemlerle de karşı karşıyadır. Yapısındaki güçlü Van der Waals etkileşimleri ve geometrileri nedeniyle karbon nanotüpler polimer matris ortamına başarılı biçimde dağıtılmalıdır (Ajayan & Tour, 2007).

4. KARBON NANOTÜPLERİN FONKSİYONLAŞTIRILMASI

Karbon nanotüpler, özgün özellikleri sebebiyle yüksek performanslı polimer kompozitlerde ideal takviye edici olarak kullanılabilirler. Polimerlerin çekme gerilimi, tokluk, modül, termal ve elektriksel iletkenlik gibi özellikleri karbon nanotüplerin varlığıyla geliştirilebilir. Karbon nanotüpleri farklı ortamlar içinde çözünür durumda yaparak, çeşitli fonksiyonel gruplar bağlayarak veya inorganik yapılarla değiştirerek kullanımları arttırılmaktadır. Karbon nanotüplerin fonksiyonlaştırılması için kovalent ve kovalent olmayan iki temel yaklaşım mevcuttur (Damian, Garea, Vasile, & Iovu, 2012).

Karbon nanotüpler; sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarındaki π orbitallerinden dolayı bir grafen tabakadan daha reaktiftir, bu da nanotüplerin kimyasal türlerle kovalent bağlanma eğilimlerini arttırır. Kovalent fonksiyonlaştırma, karboksilik asit veya diğer reaktiflerin nanotüp yan

yüzey modifikasyonu ile gerçekleşir. Genellikle karboksil ($-\text{COOH}$) ve hidroksil ($-\text{OH}$) gibi fonksiyonel gruplar oksidasyon sonucunda nanotüp yüzeylerinde meydana gelir. $-\text{COOH}$ veya $-\text{OH}$ grupları nanotüplerin çözünübilirliği için önemli olan organik veya inorganik maddelerin nanotüp yüzeyine bağlanmasına yardımcı olur.

Karbon nanotüplerin polimer molekülleri ile fonksiyonlaştırılması (polimer aşılama) karbon nanotüp polimer nanokompozitlerin üretimi için oldukça önemlidir. Polimerlerin nanotüplere kovalent aşılmasında yüzeyden ve yüzeye aşılama olmak üzere iki yaklaşım mevcuttur. Yüzeye aşılama yaklaşımı; polimer moleküllerinin amidasyon, esterifikasyon gibi kimyasal reaksiyonlar ile karbon nanotüp yüzeyine bağlanması temeline dayanır. Burada polimerlerin reaktif fonksiyonel gruplara uygun olmasına dikkat edilmelidir. Yüzeye aşılama yönteminin dezavantajı; aşılınmış zincirlerin, ilave zincirlerin yüzeye yaklaşmasını engelleyerek sınırlamasıdır. Yüzeyden aşılama yönteminde; polimer, nanotüp yüzeyine yerinde (in-situ) polimerizasyonu ile başlatıcılar varlığında bağlanır. Bu yöntemin en büyük avantajı başlatıcılar kullanılarak zincirlerin dışarıya doğru büyümelerinin sağlanması ve yüksek zincir yoğunluklarına ulaşılabilme imkanıdır. Bu yaklaşımla poliamid 6 (PA6), PMMA, PS, poli(akrilik asit) (PAA), poli(N-izopropilakrilamid) (NIPAM), poli(4-vinilpiridin), poli(N-vinilkarbazol) polimerleri karbon nanotüpler üzerine başarılı olarak aşılır (Sahoo, Rana, Cho, Li, & Chan, 2010; Abousalman-Rezvani, Eskandari, Roghani-Mamaqani, & Salami-Kalajahi, 2020).

Kovalent olmayan fonksiyonlaştırma yönteminde ise, karbon nanotüpler suda anyonik, katyonik ve iyonik olmayan surfaktanlar kullanılarak çözünür hale getirilebilir. Sodyum dodesil sülfat (SDS) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) gibi anyonik surfaktanlar sudaki karbon nanotüp kümelenmesini azaltmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Kovalent olmayan fonksiyonlaştırma yönteminin en önemli avantajı karbon nanotüplerin çözünürlüğünü artırırken fiziksel özelliklerine zarar vermemesidir. (Sahoo, Rana, Cho, Li, & Chan, 2010).

5. KARBON NANOTÜP POLİMER NANOKOMPOZİT HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Üretim yöntemi ve karbon nanotüp dağılımı, karbon nanotüp polimer nanokompozitlerin performansını önemli oranda etkiler. Bu nedenle, karbon nanotüplerin polimer matrise eklenmesi için pratikte birçok teknik benimsenmiştir ve karbon nanotüplerin dağılımı önemli bir sorundur. Uygun dağılım olmadığında karbon nanotüpler topaklanma gösterir ve yapısal bir kusur olarak kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini kısıtlar. Bununla birlikte, karbon nanotüplerin dağılımı fonon iletimi için

etkili yollar sağlar ve karbon nanotüp polimer nanokompozitlerinin termal ve elektriksel özelliklerini geliştirir. Geleneksel olarak karbon nanotüp polimer kompozitlerin hazırlanmasında çözeltide karıştırma, eriyik harmanlama ve yerinde (in-situ) polimerizasyon şeklinde üç ana teknik vardır (Ali, Yaqoob, Yu, & D'Amore, 2024).

Çözeltide karıştırma yaklaşımında, karbon nanotüplerin dağılımı uygun çözücü ve polimerin oluşturduğu çözeltide gerçekleşir, laboratuvar çalışmaları için uygun bir yöntemdir. Karbon nanotüp polimer kompozitler çözücünden çökelterek veya buharlaştırılarak elde edilir. Hiçbir işlem görmemiş karbon nanotüplerin çözücünde basit karıştırıcılar ile düzgün olarak dağıtılması oldukça zordur. Bu aşamada, ultrasonikasyon prosesi kullanılarak ultrasonik dalgalar ile nanotüplerin dağıtılması etkin bir yaklaşımdır. Bu yöntemin temel avantajı, karbon nanotüplerin polimer matris içerisinde dağılımının yüksek olmasıdır. Ancak, yüksek miktarda çözücü kullanılması nedeniyle çevreye zararlılık gibi bazı dezavantajları vardır. Bunun yanı sıra, bazı polimerler için uygun çözücü bulunması zordur.

Çözeltide karıştırma yönteminde polimer matrisin en azından bir çözücünde çözünebilir olmasının aranması birçok polimer için ciddi bir sorundur. Eriyik harmanlama, termoplastik polimerler için oldukça yaygın ve basit bir yöntemdir. Bu yöntemde; karbon nanotüpler polimer matris içerisine yüksek sıcaklık ve kayma kuvvetine sahip karıştırıcıda mekanik olarak dağıtılır. Kayma kuvveti, nanotüp kümelerinin dağılmasına veya oluşumunun engellenmesine yardımcı olur. Endüstriyel üretimi de uygun bir yöntem olmasının yanı sıra işlem sırasında herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmamasından dolayı çevre dostudur (Sahoo, Rana, Cho, Li, & Chan, 2010; Ali, Yaqoob, Yu, & D'Amore, 2024).

Yerinde polimerizasyon, çözeltide karıştırma ve eriyik harmanlama yöntemlerinde hazırlanamayan kararsız ve çözünmeyen polimerlerde karbon nanotüplerin dağıtımı için başka bir etkili yaklaşımdır. Bu yöntem, karbon nanotüplerin monomer çözeltisine eklenerek polimerizasyonun meydana gelmesine dayanır. Termoplastiklerde polimerizasyon, sıcaklığı artırarak veya bir başlatıcı eklenerek gerçekleştirilir. Bu teknik, karbon nanotüp ve polimer arasında güçlü etkileşim sağlar ve karbon nanotüplerin matris içerisinde homojen dağılmasına katkıda bulunur. Ancak, pahalı ekipman gereksinimi ve yüksek miktarda çözücü kullanımı yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Ali, Yaqoob, Yu, & D'Amore, 2024).

6. SENSÖR UYGULAMALARINDA KARBON NANOTÜP POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN KULLANILMASI

Sensörler; sıcaklık, basınç, konsantrasyon gibi fiziksel büyüklükleri elektriksel sinyallere dönüştüren cihazlardır. İyi bir sensör; yüksek duyarlılık, hızlı tepki verme, düşük maliyet, fazla miktarda üretilebilme, tekrarlanabilirlik, geniş ölçüm aralığı gibi özelliklere sahip olmalıdır (Sinha vd., 2006). İnorganik yarı iletkenler sensör yapımında kullanım gösterebilir de yüksek güç tüketimleri yaygın olarak kullanımlarını engellemektedir. Nanoteknolojideki gelişmeler neticesinde karbon nanotüp temelli minyatür sensörler üretilmiştir. Bu sensörlerin hafiflik, yüksek duyarlılık, geniş aralıkta ölçüm yapabilme ve daha az güç tüketimi gibi avantajları bulunmaktadır. Sensör uygulamalarının yaygınlaşmasıyla karbon nanotüpler; nano boyut, yüksek dayanıklılık ve duyarlılık gibi benzersiz özellikleriyle sensör endüstrisinde devrim yapacaklardır (Sinha vd., 2006).

Çevre kirliliğinin gözlemlenmesi, yangıcı ve toksik gazların tespit edilmesi ve gıdaların kalite kontrolü gibi alanlarda gaz sensörlerin kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Gaz sensörlerde karşılaşılan en önemli sorun seçicilikleridir. Seçiciliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalarda yeni algılayıcı malzemelerin araştırılması üzerine odaklanılmıştır. Karbon nanotüp temelli gaz sensörler diğer uygulamalar arasında en ilgi çekici olanıdır. Karbon nanotüp tabakasındaki direnç değişimleri azot dioksit, amonyak, hidrojen ve inorganik buharların tespit edilmesinde kullanılır (Lopez, 2009). Wana ve diğ. (2006) oluşturdukları karbon nanotüp-polianilin gaz sensörlerini karbon monoksit (CO) tespitinde kullanmışlardır. Sensörler oda sıcaklığında 100-1000 ppm aralığındaki CO konsantrasyonlarında test edilmiştir. Test sonunda sensörlerde; karbon nanotüpler ile duyarlılığın arttığı, cevap ve geriye dönme zamanlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar karbon nanotüplerin polianilin gibi iletken polimerler ile oluşturdukları gaz sensörlerin oda sıcaklığında kullanılabilme, dayanıklılık, yüksek duyarlılık, hızlı cevap verme ve düşük konsantrasyonlardaki gaz tespiti gibi avantajlar sağladığını göstermiştir. Bekyarova ve diğ. (2004) tek duvarlı karbon nanotüp-poli(m-aminobenzen sülfonik asit) (PABS) nanokompozit NH_3 gaz sensörlerini geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmada; karbon nanotüp PABS nanokompozitler ile ark deşarjı metodu kullanılarak üretilmiş daha sonra saflaştırılmış karbon nanotüplerin NH_3 gaz sensör özellikleri karşılaştırılmıştır. Karbon nanotüp PABS nanokompozitleri, saflaştırılmış karbon nanotüpler ile karşılaştırıldığında iki kat yüksek direnç değişimi, daha hızlı cevap verme ve tekrarlanabilirlik göstermiştir. Karbon nanotüp PABS nanokompozitleri 5 ppm değerine kadar düşük NH_3 konsantrasyonlarında etkili olabilmişlerdir.

Sıvıların algılanması, solvent sorpsiyonuyla polimer matrisin şişmesi ve buna bağlı olarak komşu nanotüplerin bağlantılarında kısmi bozunma

veya aralarındaki mesafede artma sonucunda meydana gelir. Bu da direnç değişimine neden olur. Nanotüplerin iyi şekilde dağıtılması ve polimer matris içinde nanotüp ağ yapısının oluşturulması sensör uygulamalarında nanokompozitleri kullanmak için gerekli önkoşullardır. Nanotüplerin yığın yapısı ve bunların dağıtılması işlemi nanokompozitlerin hazırlanmasında karşılaşılan en büyük zorluklardır (Pötschke vd., 2010). Kobashi, Villmow, Andres ve Pötschke, (2008) sıvıların algılanmasıyla ilgili yaptıkları çalışmada karbon nanotüp-PLA nanokompozit sensörlerini geliştirmişlerdir. Eriyikte karıştırma koşullarını masterbatch hazırlanmasında ve seyreltilmesinde uygun hale getirerek çok duvarlı karbon nanotüplerin PLA matris içinde çift vidalı ekstrüder yardımıyla başarılı bir şekilde dağıtılmasını sağlamışlardır. İnce kompozit tabakalardan hazırlanmış örneklerin elektriksel direnci kompozitlerin solvent içinde daldırma/kurutma döngülerinin izlenmesiyle tespit edilmiştir. Çalışmada bu sensörler kullanılarak n-heksan, kloroform, toluen, diklorometan, tetrahidrofuran, etanol ve su gibi solventlerin algılanması sağlanmıştır. Ölçümler sırasında meydana gelen farklı direnç değişimleri, PLA ve kullanılan solventler arasındaki çözünürlük parametrelerindeki farklılıklara bağlıdır. Elde edilen bu nanokompozitler solvent sızıntılarının tespit edilmesi için ümit verici adaylardır. Karbon nanotüp polimer nanokompozit sensörler kullanılarak sıvıların pH'ı da ölçülebilir. İnce karbon nanotüp ağ yapılarını saydam bir substrata (cam veya esnek plastik) bırakarak bunların iletken polimerlerle oluşturdukları nanokompozit pH sensörler algılama özelliklerinin yanı sıra saydam ve esnek bir yapı da gösterirler. Anglada, Kaempgen ve Roth (2006) bu bilgilerden yola çıkarak poli(vinil klorür) (PVC) substratını kullanarak polianilin/tek duvarlı karbon nanotüp ve polipirol/tek duvarlı karbon nanotüp nanokompozit pH sensörleri geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmada nanokompozit sensörlerin hızlı cevap verebildiği ve tekrarlanabilirliğinin olduğu, karbon nanotüp sensörlerle karşılaştırıldığında doğrusalık ve dayanımının geliştiği gözlenmiştir. Polianilinler, pH değişimiyle birlikte renk değişimine uğrayan polimerlerdir. Araştırmacılar, çalışmada saydam substrat kullanılarak geliştirilen karbon nanotüp polianilin nanokompozitlerin aynı zamanda optik sensörler olarak da kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi biyolojik analitlerin; pahalı olmayan, duyarlılığı yüksek bir yöntemle araştırılmasını sağlamıştır. Karbon temelli elektrotlar; iyi elektron transfer kinetikleri ve biyoyumluluklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda karbon nanotüplerin elektrokimyasal sensörlerde kullanımları artış göstermektedir. Diğer karbon yapılarına benzer birçok özelliğinin yanında karbon nanotüpler gelişmiş elektronik özellikler, yüksek duyarlılık, daha düşük algılama sınırı gibi avantajlara da sahiptir (Jacobs, Peairs ve Venton, 2010). Nörotransmitterler, nöronlar ve hücreler arasındaki sinyalleri taşıyan kim-

yasal taşıyıcılarıdır. Elektrokimyasal sensörlerin yüksek duyarlık ve hızlı cevap verme gibi avantajları nörotransmitterlerin izlenmesini kolaylaştırmaktadır. Elektrotların karbon nanotüp içermesi daha yüksek duyarlılığın elde edilmesine ve elektron transfer kinetiğinin gelişmesine olanak sağlar. Farklı nörotransmitterler olmasına rağmen karbon nanotüp içeren elektrotlar kullanılarak yapılan çalışmaların büyük bir kısmında monoaminler (dopamin, serotonin, epinefrin, norepinefrin) üzerine yoğunlaşmıştır (Yang, Denno, Pyakurel ve Venton, 2015). Shahrokhian ve Zare-Mehrjardi (2007) dopamin ve askorbik asidin tespitinde tiyoin/nafiyon-çok duvarlı karbon nanotüp elektrotları kullanmışlardır. Liu, Honma ve Zhou, (2007) PAA-çok duvarlı karbon nanotüp nanokompozitini camı karbon elektrot üzerine kaplayarak dopamin ve ürik asidin algılanmasını sağlamışlardır. Epinefrin ve norepinefrin benzer yapılara sahip olduklarından elektrokimyasal olarak ayırt edilmeleri oldukça zordur. Poli(nordihidroguaitetik asit)-kitozan ve çok duvarlı karbon nanotüp nanokompozit elektrotlardan oluşan sensörler üzerinde yapılan çalışmalar sonucu bu sensörlerin epinefrin ve norepinefrinin algılanmasında duyarlılıklarının yüksek olduğu saptanmıştır (Li, Umasankar ve Chen, 2009).

Günümüzde, kanser hastalığının tedavisinde kullanılan radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinin pek çok olumsuz etkisi bulunmaktadır. Hastalığın önceden tanımlanması, sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanserli hücrelerin yok edilmesi gibi pek çok çalışmada nanomalzemeler yeni bir çığır açmıştır (Ji vd., 2010). Wan, Yan, Ding ve Ren (2010) biyoyumlu selüloz-tek duvarlı karbon nanotüp nanokompozit hücre sensörlerini geliştirerek kanserli hücrelerin tespit edilebilmesinde önemli bir adım atmışlardır.

Yarı iletkenler ve metallere dayalı geleneksel gerinim sensörleri sınırlı ölçüm aralığı, düşük hassasiyet ve çevre koşullarına karşı hassasiyet göz önünde bulundurulduğunda bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, karbon nanotüplerin keşfedilmesinden sonra karbon nanotüplerin polimer ile oluşturdukları nanokompozitlerin gerinim sensörü olarak kullanılmasına yönelik araştırmalar büyük ilgi görmüştür. Gerinim kaynaklı elektriksel direnç değişimi (piezodirenç) temeline dayanan bu sensörlerde, karbon nanotüp polimer nanokompozitlerin iletkenliği polimer matris içerisindeki karbon nanotüplerin oluşturdukları iletken ağı gerinim altında değişimiyle gerçekleşir. Gerinim etkisiyle karbon nanotüpler arasında temas kaybı ve karbon nanotüp deformasyonu polimer içerisindeki iletken ağ yapısını etkileyen unsurlardır (Hu vd., 2010; Kanoun vd., 2015). Piezodirenç özellikteki malzemelerde hassasiyet ölçüm faktörü ile tanımlanır. Ölçüm faktörü, dirençteki bağıl değişiminin uygulanan gerinime oranıdır (Khodke, Chavan, Joshi ve Shinde, 2023).

Xiang vd. (2019) eriyik yığılma modelleme yöntemi ile termoplastik üretilen (TPU) ve karbon nanotüp nanokompozitleri üreterek yüksek per-

formanslı gerinim sensörü geliştirmeyi amaçlamışlardır. Polimer ve karbon nanotüp etkileşimini artırmak amacıyla karbon nanotüplerin 1-piren-karboksilik asit (PCA) ile kovalent olmayan modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye edilmiş karbon nanotüp-TPU nanokompozitlerde daha düzgün karbon nanotüp dağılımı sonucunda, çekme ve elektriksel özelliklerin arttığı gözlemlenmiştir. 3 boyutlu baskı teknolojisi ile üretilen sensörler, yüksek ölçüm faktörü (%250 gerinimde ölçüm faktörü 117213), geniş aralıkta tespit edilebilir gerinim (%0-250), iyi kararlılık (1000 yükleme/boşaltma döngüsüne kadar) ve 0.01-1 Hz'lik geniş frekans tepki aralığı ile mükemmel özellikler göstermiştir. Ayrıca, PCA ile modifiye edilmesiyle sensörün gerinim algılama yeteneği büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Bir başka çalışmada Sun vd. (2020), oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve poliakrilamiden (PAAm) oluşan iletken bir nanokompozit hidrojel geliştirmiştir. PAAm ve oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp hidrojelinde, oksitlenmiş karbon nanotüpler hidrojen bağı yoluyla polimer matris içerisinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. Nanokompozit hidrojelde, oksitlenmiş karbon nanotüpler tarafından oluşturulan iletken yollar nedeniyle mükemmel gerinim duyarlılığı (%250–700 gerinimde ölçüm faktörü 3.39), hızlı tepki (300 ms) ve üstün dayanıklılık (300 döngüden fazla) gözlemlenmiştir.

7. SONUÇ

Karbon nanotüp tabanlı sensörler, benzersiz hassasiyet, seçicilik ve çok yönlülük sunarak sensör teknolojisi alanında büyük bir ilerleme sağlamıştır. Karbon nanotüp polimer nanokompozitlerin üstün özellikler göstermesi ve yüksek performanslı sensörlerinin üretimi için karbon nanotüp üretim yöntemleri, karbon nanotüp fonksiyonlaştırma işlemleri ve karbon nanotüp polimer nanokompozit hazırlama yöntemlerinin dikkatli bir şekilde ele alınması gereklidir. Özellikle karbon nanotüp polimer nanokompozitlerin büyük ölçekte üretimi ve karbon nanotüplerin polimer matris içerisinde dağılımındaki zorlukların aşılmasıyla birlikte sensörlerin ticari ürünlere entegre edilebilme fırsatı giderek artış gösterecektir.

KAYNAKÇA

- Abousalman-Rezvani, Z., Eskandari, P., Roghani-Mamaqani, H., & Salami-Kalajahi, M. (2020). Functionalization of carbon nanotubes by combination of controlled radical polymerization and “grafting to” method. *Advances in Colloid and Interface Science*, 278, 102126.
- Ajayan, P.M., Stephan, O., Colliex, C., & Trauth, D. (1994). Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin nanotube composite. *Science*, 265(5176), 1212-1214.
- Ajayan, P.M., Schadler, L.S., & Braun, P.V. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
- Ajayan, P.M., & Tour, J. (2007). Nanotube composites. *Nature*, 447, 1066-1068.
- Ali, Z., Yaqoob, S., Yu, J., & D’Amore, A. (2024). Critical review on the characterization, preparation, and enhanced mechanical, thermal, and electrical properties of carbon nanotubes and their hybrid filler polymer composites for various applications. *Composites Part C: Open Access*, 13, 100434.
- Anglada, N.F., Kaempgen, M., & Roth, S. (2006). Transparent and flexible carbon nanotube/polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Physica Status Solidi (b)*, 13, 3519-3523.
- Baibarac, M., & Romero, P.G. (2006). Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes from fancy materials to functional applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 1-14.
- Bekyarova, E., Davis, M., Burch, T., Itkis, M.E., Zhao, B., Sunshine, S., & Haddon, R.C. (2004). Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19717-19720.
- Damian, C.M., Garea, S.A., Vasile, E., & Iovu, H. (2012). Covalent and non-covalent functionalized MWCNTs for improved thermo-mechanical properties of epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3507-3515.
- Fenta, E.W., & Mebratie, B.A. (2024). Advancements in carbon nanotube-polymer composites: Enhancing properties and applications through advanced manufacturing techniques. *Heliyon*, 10(16), e36490.
- Guldi, D.M., & Martin, N. (2010). *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
- Han, Z., & Fina, A. (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36(7), 914-944.
- Hu, N., Karube, Y., Arai, M., Watanabe, T., Yan, C., Li, Y., ... Fukunaga, H. (2010). Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon*, 48(3), 680-687.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.

- Jacobs, C.B., Peairs, M.J., & Venton, B.J. (2010). Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. *Analytica Chimica Acta*, 662(2), 105-127.
- Ji, S.R., Liu, C., Zhang, B., Yang, F., Xu, J., Long, J., ... Yu, X.J. (2010). Carbon nanotubes in cancer diagnosis and therapy. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1806, 29-35.
- Kanoun, O., Müller, C., Benchirouf, A., Sanli, A., Gerlach, C., & Bouhamed, A. (2015). Carbon Nanotube Polymer Composites for High Performance Strain Sensors. *1st Workshop on Nanotechnology in Instrumentation and Measurement (NANOFIM)*, Lecce.
- Kartal, İ., & Selimoğlu, H. (2023). Investigation of the mechanical behavior of recycled polypropylene-based composite materials filled with waste cotton and pine sawdust. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering*, 9(4), 412-418.
- Khodke, M., Chavan, U., Joshi, S., & Shinde, S. (2023). Experimental studies on carbon nanotube strain sensors. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.383>.
- Kobashi, K., Villmow, T., Andres, T., & Pötschke, P. (2008). Liquid sensing of melt-processed poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films. *Sensors and Actuators B*, 134, 787-795.
- Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, R.F., & Smalley, R.E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Lau, K.T., & Hui, D. (2002). The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites. *Composites: Part B*, 33, 263-277.
- Li, Y., Umasankar, Y., & Chen, S-M. (2009). Multiwalled carbon nanotubes with poly(NDGACHi) biocomposite film for the electrocatalysis of epinephrine and norepinephrine. *Analytical Biochemistry*, 388(2), 288-295.
- Liu, A., Honma, I., & Zhou, H. (2007). Simultaneous voltammetric detection of dopamine and uric acid at their physiological level in the presence of ascorbic acid using poly(acrylic acid)-multiwalled carbon-nanotube composite-covered glassy-carbon electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(1), 74-80.
- López, B.P. (2009). *Carbon nanotubes for electrochemical (bio)sensing*. (PhD Thesis). Universitat Autònoma de Barcelona.
- Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes-production and industrial applications. *Materials and Design*, 28, 1477-1489.
- Pötschke, P., Andres, T., Villmow, T., Pegel, S., Brünig, H., Kobashi, K., ... Häussler, L. (2010). Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70, 343-349.

- Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., & Chan, S.H. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, 35, 837-867.
- Seyhan, A.T. (2008). *Development of multi and double walled carbon nanotubes (CNTs)/vinylester nanocomposites*. (PhD Thesis). İzmir Institute of Technology, Graduate School of Natural and Applied Sciences.
- Shahrokhian, S., & Zare-Mehrjardi, H.R. (2007). Application of thionine-nafion supported on multi-walled carbon nanotube for preparation of a modified electrode in simultaneous voltammetric detection of dopamine and ascorbic acid. *Electrochimica Acta*, 52(22), 6310-6317.
- Sinha, N., Ma, J., & Yeow, J.T.W. (2006). Carbon nanotube-based sensors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 573-590.
- Sun, X., Qin, Z., Ye, L., Zhang, H., Yu, Q., Wu, X., ... Yao, F. (2020). Carbon nanotubes reinforced hydrogel as flexible strain sensor with high stretchability and mechanically toughness. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122832.
- Uthale, S.A., Dhamal, N.A., Shinde, D.K., & Kelkar, A.D. (2021). Polymeric hybrid nanocomposites processing and finite element modeling: An overview. *Science Progress*, 104(3), 1-44.
- Wan, J., Yan, X., Ding, J., & Ren, R. (2010). A simple method for preparing biocompatible composite of cellulose and carbon nanotubes for the cell sensor. *Sensors and Actuators B*, 146, 221-225.
- Wanna, Y., Srisukhumbowornchai, N., Tuantranont, A., Wisitsoraat, A., Thavarungkul, N., & Singjai, P. (2006). The effect of carbon nanotube dispersion on CO gas sensing characteristics of polyaniline gas sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 3893-3896.
- Xiang, D., Zhang, X., Li, Y., Harkin-Jones, E., Zheng, Y., Wang, L., ... Wang, P. (2019). Enhanced performance of 3D printed highly elastic strain sensors of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites via non-covalent interactions. *Composites Part B: Engineering*, 176, 107250.
- Yang, C., Denno, M.E., Pyakurel, P., & Venton, B.J. (2015). Recent trends in carbon nanomaterial-based electrochemical sensors for biomolecules: A review. *Analytica Chimica Acta*, 887, 17-37.

KİMYADA İLERİ ARAŞTIRMALAR

yaz
yayınları

YAZ Yayınları

M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3

İscehisar / AFYONKARAHİSAR

Tel : (0 531) 880 92 99

yazyayinlari@gmail.com • www.yazyayinlari.com