



WATER-BASED POLYURETHANE

AKIN MUTLU

ADVISOR: PROF. DR. METİN TÜLÜ

Yildiz Technical University, Faculty of Arts and Science,
Chemistry Department, Davutpasa Campus, 34220 Esenler-
İstanbul



ABSTRACT

Polyurethanes (PUs) are a class of polymers known for their versatility and wide range of applications across multiple industries, including construction, automotive, fashion, medical, and others. PUs are used for the production of plenty of products, which have become almost essential in our daily lives. In commercial applications of polyurethanes, PUs are usually synthesized by isocyanides and polyols, but this method generally includes toxic diisocyanates that are hazardous to the health of the workers and are petroleum based. Therefore, exploring alternative PU synthesis methods that can reduce the environmental impact and avoid traditional isocyanate use is crucial.

ADVANTAGES OF WBPU

WBPUs have several potential advantages over the commercially available traditional polyurethanes, first of all, it is safer for workers and more environmentally friendly than the normal PUs. WBPU coatings show great water resistance once they are completely cured. They can protect against water and moisture while preventing any damage due to swelling, warping and degradation of the substrates. It will provide good adhesion properties to various substrates such as woods, metals, plastics, and concrete. WBPU also offers good flexibility and elasticity. The resistance to chemicals is also a strong property of WBPU. It can withstand a wide range of chemicals including solvents, oils, acids and bases.



Figure 1: Sealant application of water-based polyurethanes

DISADVANTAGES OF WBPU

While Water-based polyurethanes offer many advantages there are also some disadvantages over the traditional polyurethanes. For example, they need precise conditions for coating, They are still vulnerable to some really strong chemicals, they need to be applied after short time they have prepared and they have higher costs over the traditional PUs. Overall we need to consider these limitations when choosing WBPU over traditional polyurethanes.

WATER-BASED POLYURETHANES

Water-based polyurethane (WBPU) is a type of polyurethane coating or adhesive that uses water as the primary solvent or dispersion medium in the synthesis of polyurethanes. WBPU coatings have lower VOC emissions, comply with environmental regulations, and provide safer indoor use. They dry more quickly compared to solvent-based alternatives, reducing downtime and improving productivity in coatings. WBPU coatings offer versatility in application methods and substrate compatibility, adhering well to various materials. They provide excellent durability, with resistance to abrasion, impact, and wear, making them suitable for demanding applications. However, WBPU coatings may have reduced durability in outdoor settings and potential compatibility issues with other materials.

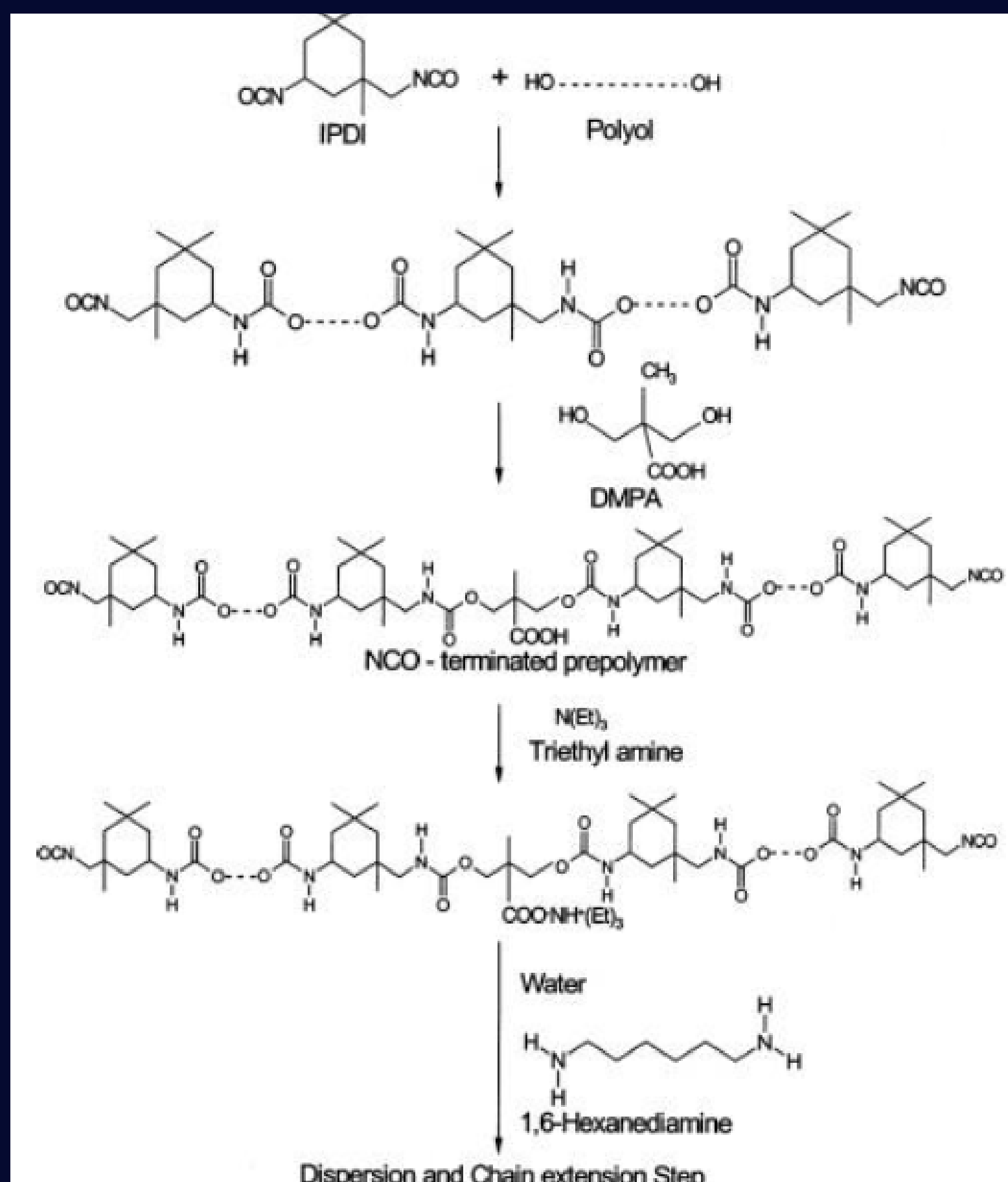


Figure 2: Mechanism of the water-based polyurethane dispersion



Figure 3: Water-based polyurethane coated synthetic leather

PURPOSE

Purpose of the thesis is to investigate the properties and applications of water-based polyurethane as an alternative synthesis of polyurethanes. The advantages of using water-based polyurethane over traditional solvent-based options, such as reduced environmental impact and improved worker safety is the main subject of our. Both physically and chemically advantages over traditional polyurethane synthesis is examined such as the applications in the industries of coatings, adhesives, and sealants. This thesis also provided a complete overview of water-based polyurethane and its potential as a sustainable and versatile material.



Figure 4: Foam applications of water-based polyurethane dispersions

CONCLUSION

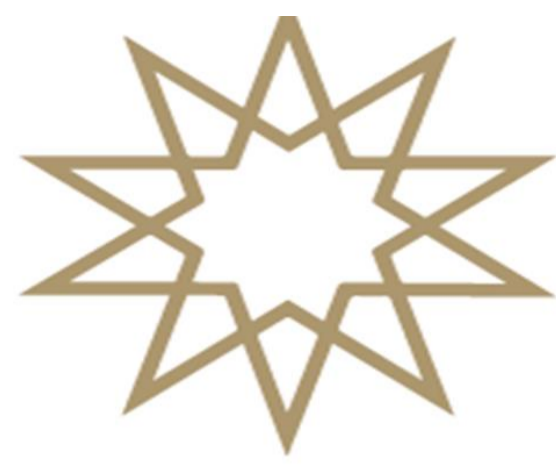
Water based polyurethanes are started working with and can be evaluated as the improved version of the commercially available polyurethanes. Due to their increased improvements of elasticity, and endurance. Most polyurethane companies are trying to shift to water-based PU due to regulations for polyurethanes.

In the long term, sustainability, health and safety, versatility and performance, energy efficiency, sealant and adhesive performance and the ongoing research and development field for water-based polyurethanes will provide superiority over commercially available traditional polyurethanes.

Water-based polyurethane foams, coating and insulations demonstrate significant potential for revolutionizing foam applications. Their sustainable and eco-friendly nature, along with improved health and safety characteristics, make them a promising alternative for a wide range of usage areas.

References

- 1-<https://www.mychemicalfreehouse.net/2021/01/natural-finishes.html>
- 2-Engels, H.-W. et al., (2013). Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. Angewandte Chemie International Edition 52, 9422-9441.
- 3-<https://www.taiwanpu.com/en/product/PU-leather/Water-Based-PU-synthetic-leather>
- 4-<https://www.foampolyurethane.ptirta.co.id/harga-polyurethane-foam-untuk-atap/>



YENİ ŞALKON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİNİN

İNCELENMESİ VE POTANSİYEL UYGULAMALARI



Aysima ÖZTÜRK 18024026

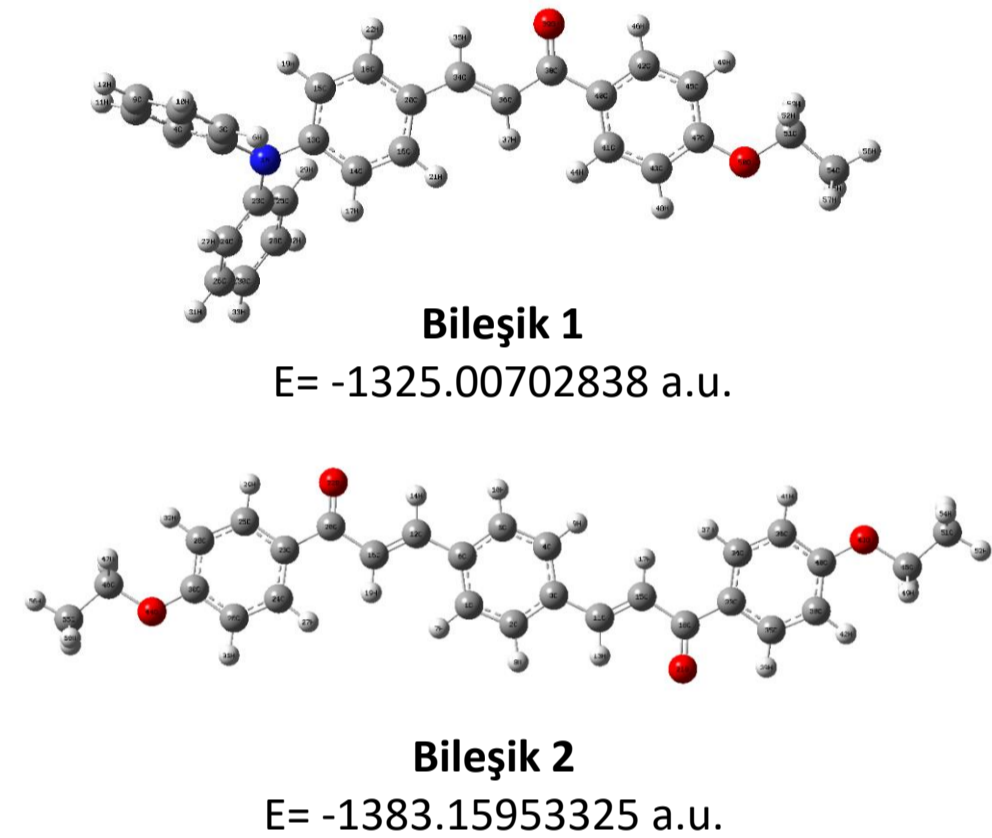
Danışman: Doç.Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ

GİRİŞ

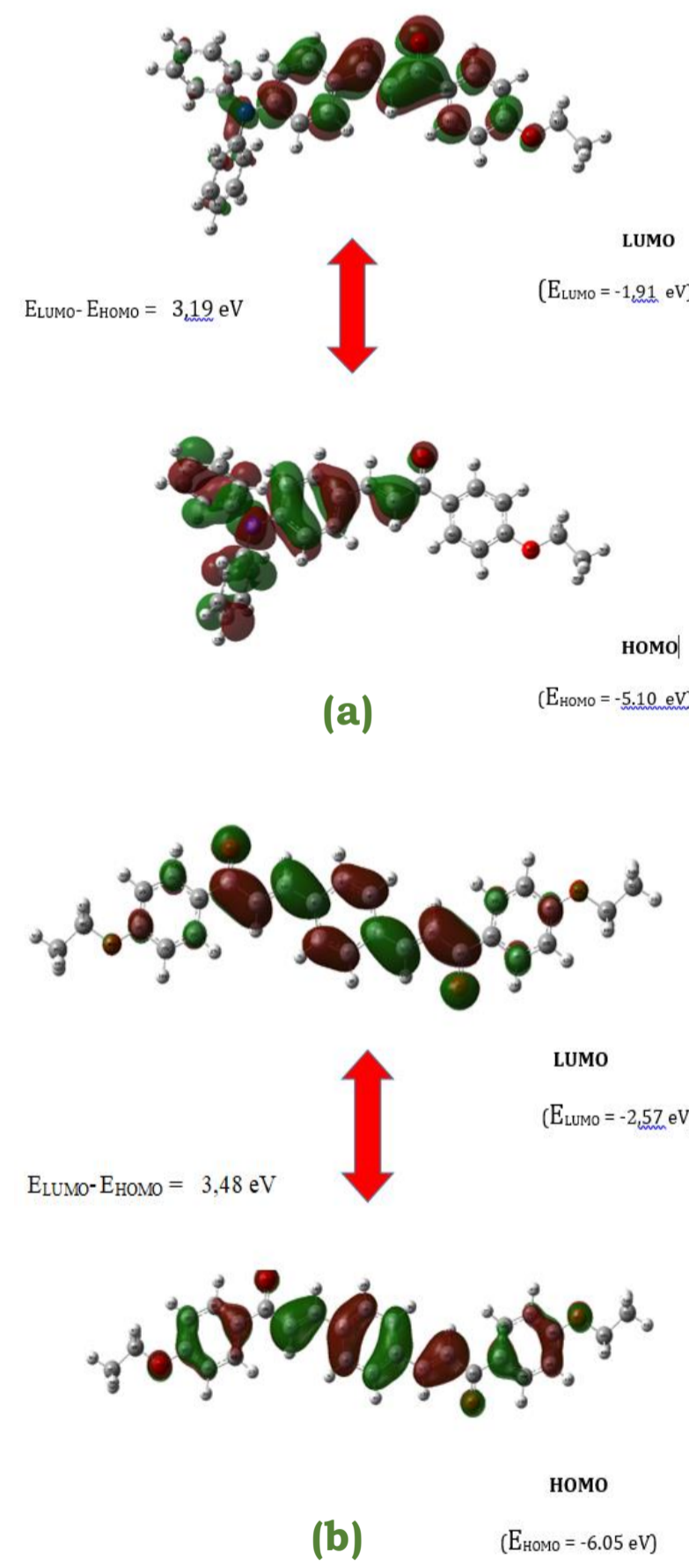
Doğada fazlaca bulunan şalkon tipi bileşikler, daha çok farmakolojik amaçla, ilaçlarda ve antikanser, antiinflamatuar, antioksidan, antibakteriyel, antiülser gibi özelliklere sahip olan bileşiklerin sentezi için bir öncü madde olarak kullanılmaktadırlar. Yapılarındaki *-prop-2-en-1-on* kısımları ile bu gruba bağlanan aromatik halka veya konjuge yapılarla konjugasyonunun daha da artması sonucu, geniş absorpsiyon spektrumu, hızlı yük aktarımı ve uzun taşıyıcı ayırma ömrü gibi üstün özelliklere de sahip olmaktadır. Bu nedenle güneş pili çalışmaları içinde bir potansiyel oluşturmaktadırlar. Bu çalışmada da şalkon tipi iki yeni bileşik dizayn edilip sentezlenmiş ve uygulama alanları araştırılmıştır. Teorik (DFT) olarak; HOMO-LUMO enerji seviyeleri, optimize molekül yapıları ve bant genişlikleri hesaplanarak uygulama çalışmalarına temel oluşturulmuştur. Daha sonra elde edilen bu bilgiler ışığında perovskite güneş pili uygulamaları yapılmıştır. Bu moleküllerin perovskit güneş pillerindeki etkinliği, elde edilen fotovoltajik parametrelerle açıklanmıştır.

TEORİK ÇALIŞMALAR

Hedef moleküllere ait optimize molekül yapıları (Şekil 1) ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri (Şekil 2) Gaussian 09 W programı ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu ile B3LYP/6-31G seti kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Hedef bileşiklere ait optimize molekül yapıları

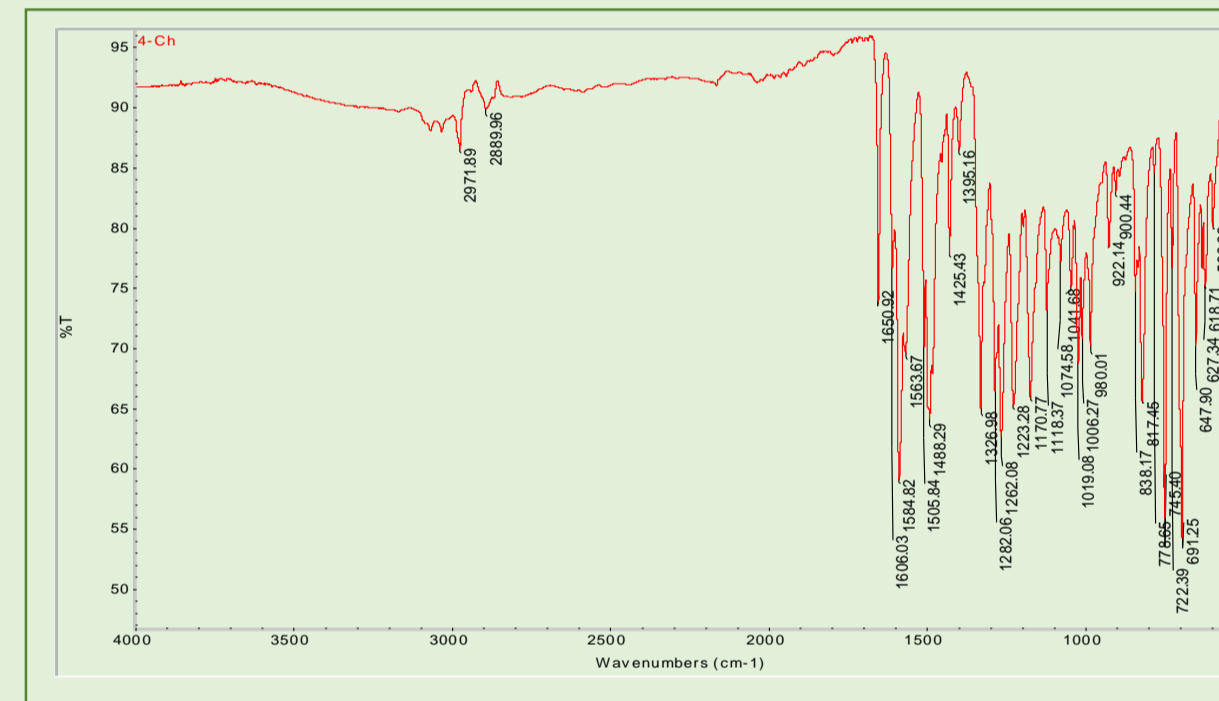


Şekil 2. Bileşik 1'e (a) ve Bileşik (2)'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramları ve sınır orbitalleri

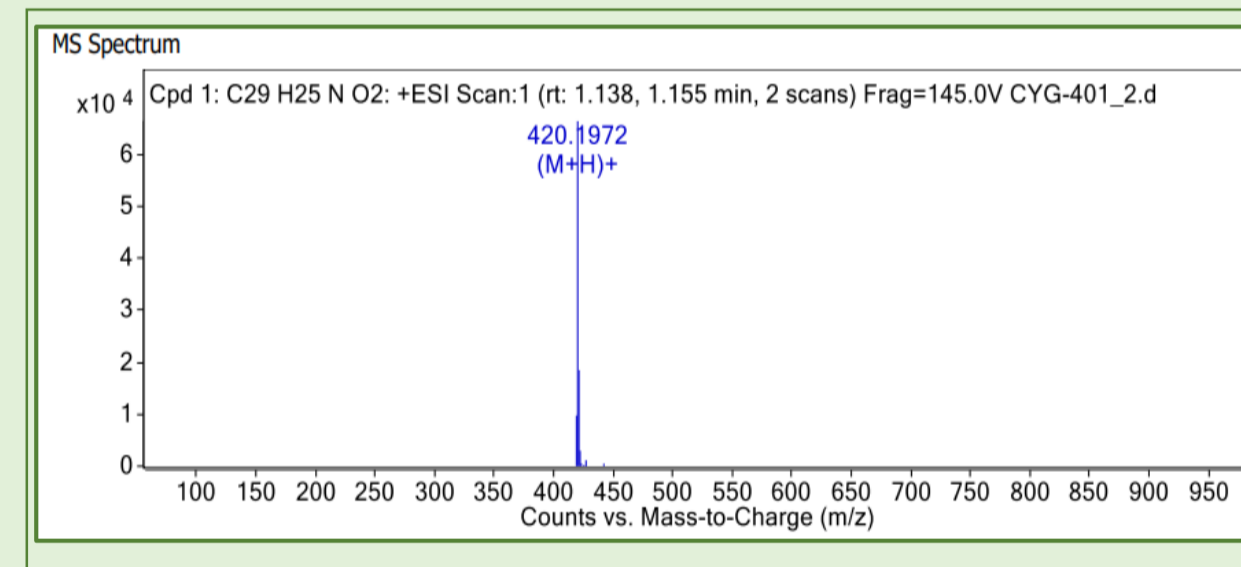
SENTEZ

Yeni bileşiklerinin sentezi *Claisen Schmidt Kondenzasyonu* ile tek aşamada gerçekleştirilmiştir.

Bileşiklerin yapı karakterizasyonu UV-Vis, FTIR ve LC-MS (QTOF) ile gerçekleştirilmiştir. FTIR (Şekil 3a) ve LC-MS (Şekil 3b) spektrumları Şekil 3'de görülmektedir.



(a)



(b)

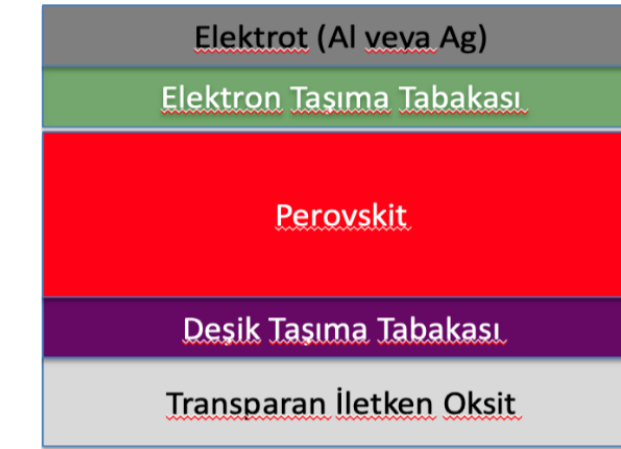
Şekil 3 Bileşik 1'e ait a) FTIR (ATR) ve b) LC-MS spektrumu

Tablo 1. Bileşik 1 ve Bileşik 2 ile oluşturulan fotovoltajik hücrelerin önemli performans değerleri

Bileşik	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
Bileşik 1	1025	13.9	66	9.4
Bileşik 2	1000	16	60	9.6

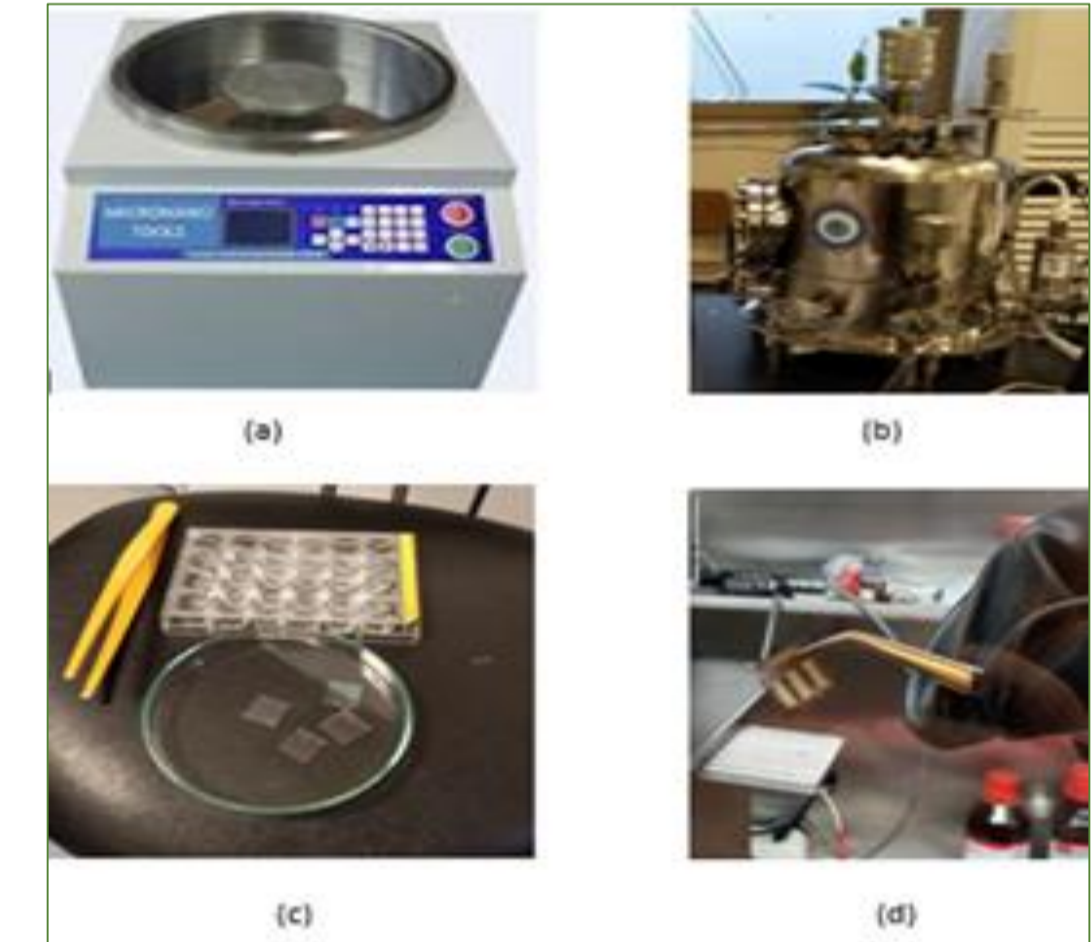
FOTOVOLTAİK ÇALIŞMALAR

Perovskit güneş pili uygulamalarında çalışmanın yapıldığı ortam pil verimini etkileyebileceğinden, fotovoltajik çalışmaların tümü inert atmosferin sağlanabileceği 'glove box' içerisinde yapılmıştır. Oluşturulan perovskit güneş pilinin katmanları Şekil 4'te görülmektedir.

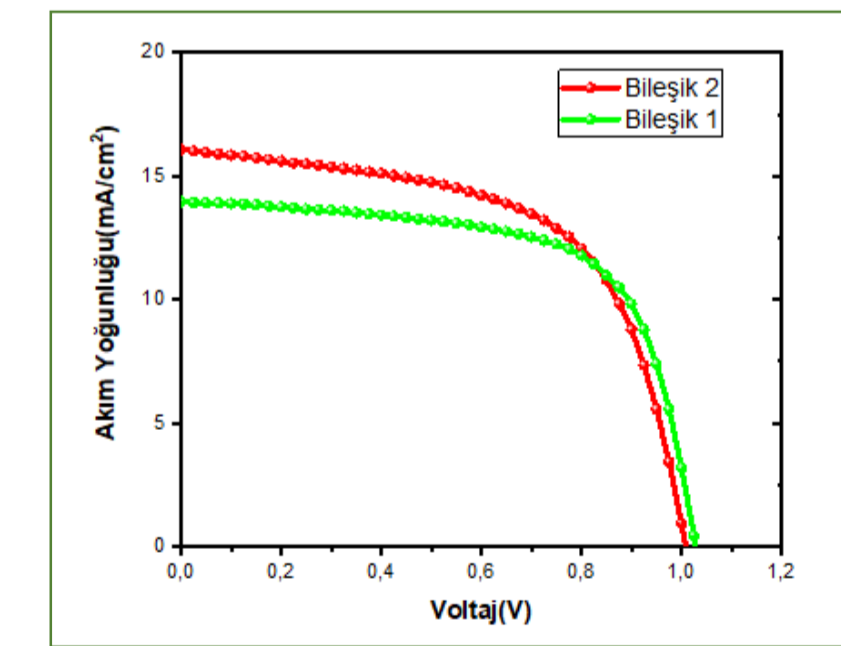


Şekil 4. Perovskit güneş pilinin tabakaları

Elde edilen güneş pili, AM 1.5 koşulları altında ve 100 mW/cm²'de solar simülatör altında karakterize edilip hazırlanan güneş pillerine (Şekil 5) ait akım-gerilim (J-V) eğrisi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 5. (a) Kaplama için kullanılan 'spin coater' (b) Termal buharlaştırma cihazı (c) ITO cam altlıkların hazırlanması (d) Oluşturulan perovskit güneş pili hücresi



Şekil 6. Bileşik 1 ve Bileşik 2 ile oluşturulan perovskit güneş pillerine ait J-V eğrisi

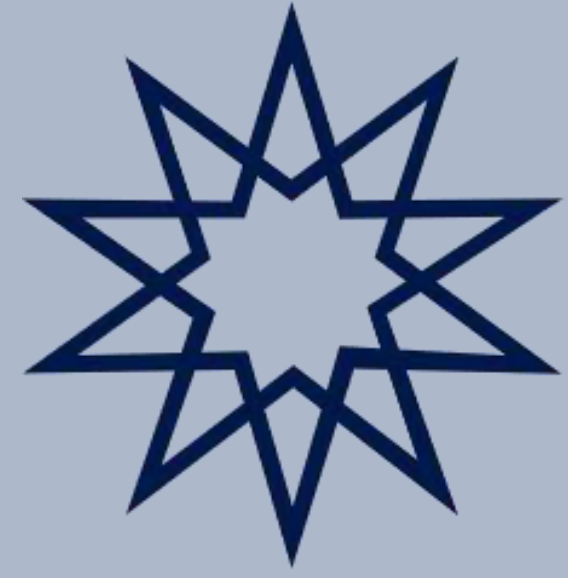
Elde edilen akım-gerilim değerlerine göre hesaplanan verilere yönelik verim değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Asghar, M.I., Zhang, J., Wang, H., Lund, P.D., (2017). "Device stability of perovskite solar cells - A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 77, 131-146.
- [2] Garg, A., Ratnesh, R. K., (2022). "Solar Cell Trends and the Future: A Review", Journal of Pharmaceutical Negative Results, 13(6), 2051-2060.
- [3] Kumar, N.S., Naidu, K.C.B., (2021). "A review on perovskite solar cells (PSCs), materials and applications", Journal of Materiomics, 7, 940-956.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

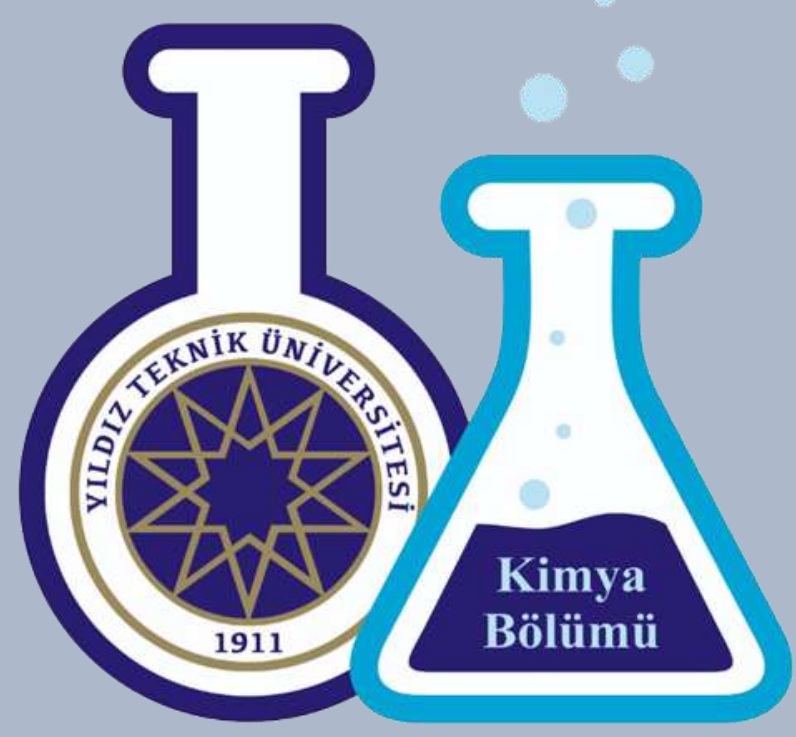
- * Perovskit güneş pili içerisinde kullanılmak amacıyla daha önce bu alanda çalışılmamış olan bileşikler, *Claisen Schmidt Kondenzasyonu* ile sentezlenmiş, karakterizasyonu çeşitli spektrofotometrik yöntemler kullanılarak (UV-Vis, FTIR, LC-MS) yapılmıştır.
- * Sentezlenen bileşik ile ilgili fotovoltajik çalışmalar teorik ve deneysel olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Teorik çalışmalarda bileşiğin optimize molekül yapısı, HOMO-LUMO enerji düzeyleri Gaussian 09 W programı ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu ile B3LYP/6-31G seti kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda ise, perovskit güneş pilleri oluşturulup akım-voltaj eğrileri çizilerek fotovoltajik potansiyelleri belirlenmiştir.
- * Elde edilen değerlere göre oluşturulan akım-gerilim (J-V) grafiği Şekil 6'da, hesaplanan verilere yönelik verim değerleri ise Tablo 1'de sunulmuştur.
- * Bu bileşikler ile üretilen pillerin güç dönüşüm verimlerinin %10'a yaklaştığı görülmüştür. Bu sonuçta alınan güneş enerjisinin yaklaşık % 10'unun elektrik enerjisine bu piller sayesinde dönüştürüldüğünü göstermektedir. Bu yapılar üzerinde çeşitli modifikasyonlar yapılarak verimin daha da artırılması yönünde çalışmalara devam edilecektir.



YTU

FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ

KİMYA BÖLÜMÜ



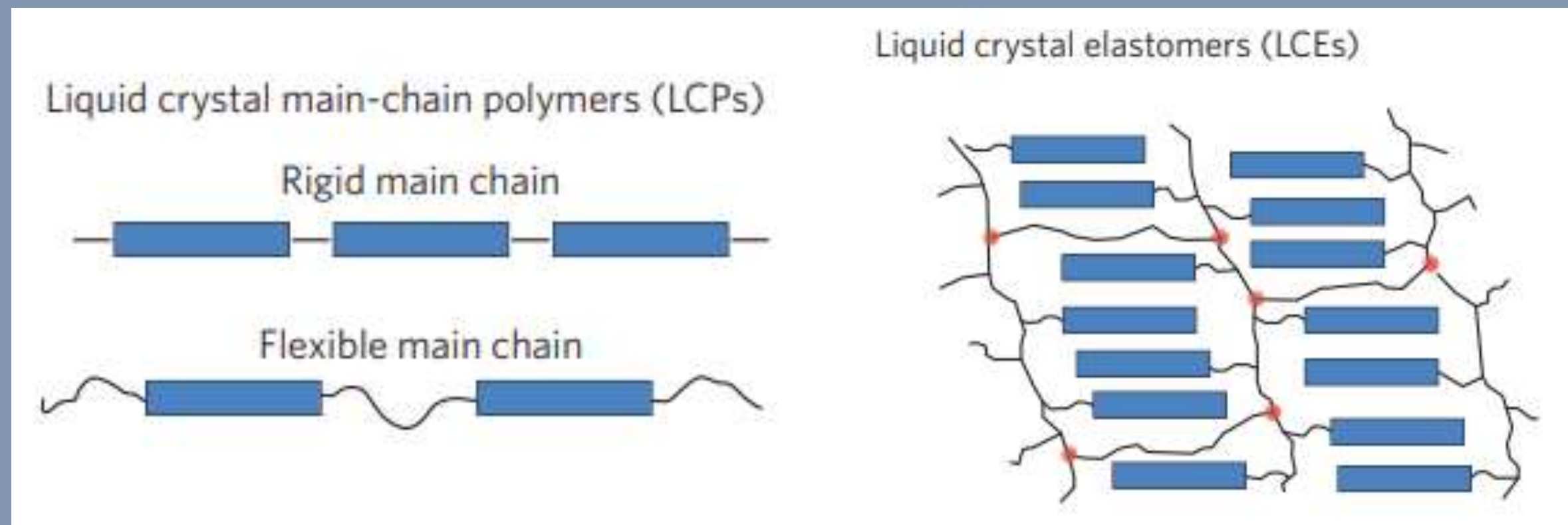
LIQUID CRYSTAL ELASTOMERS AND THEIR APPLICATIONS

Ayşegül Arabacı 1802D028

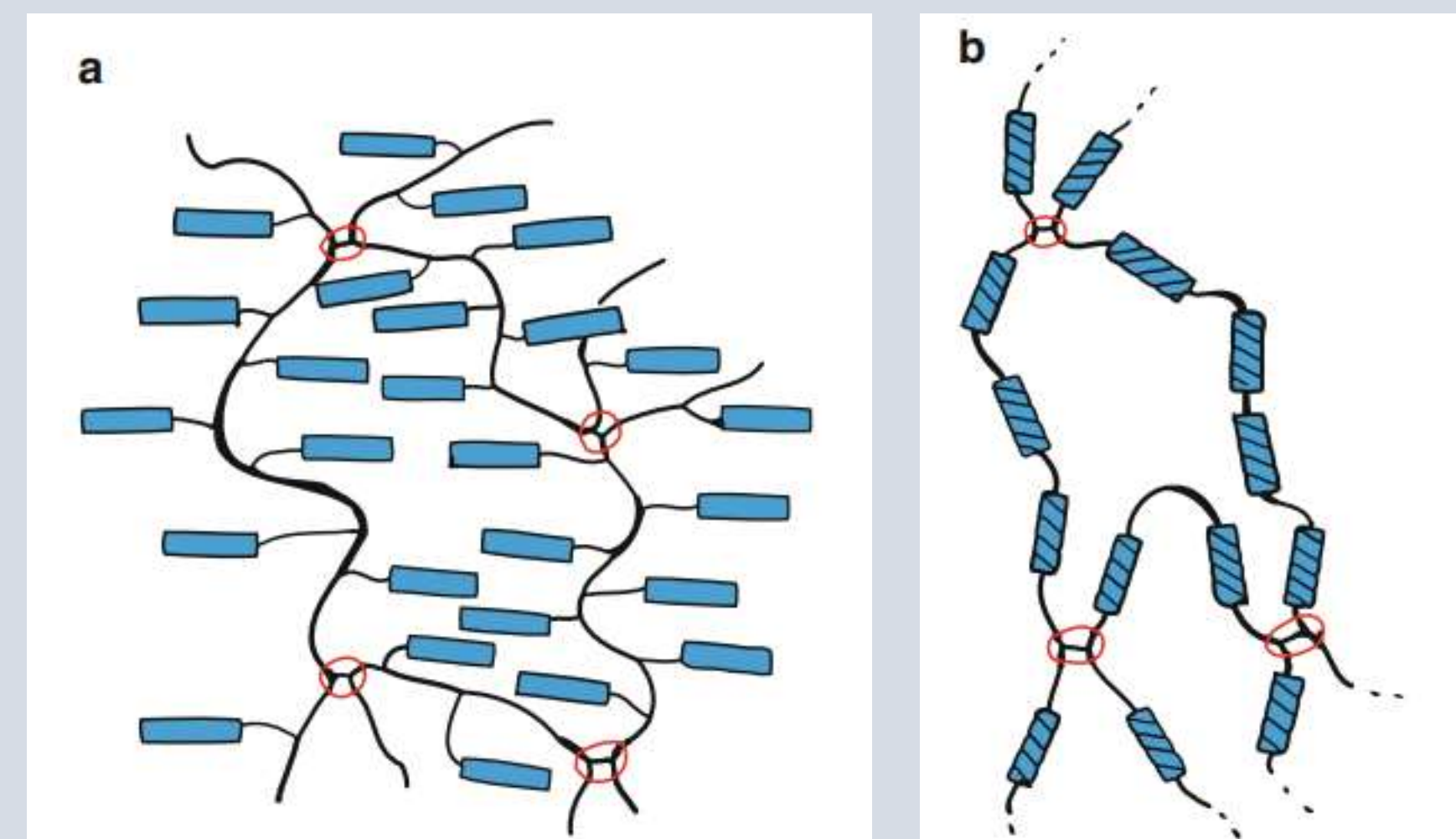
Advisor: Prof. Dr. Hale Ocak



Flexible polymer chains impart excellent flexibility and high stretchability properties to LCEs. Liquid crystal elastomers can be defined as low cross-linked liquid crystal polymers having anisotropic polymer chains.



Mesogens, a solid molecule in a loosely cross-linked elastomeric structure, give LCEs their liquid crystalline properties. LCEs are formed with mesogens embedded in the polymer network group as part of the polymer backbone (main chain) or as a side group (side chain) leaving the polymer backbone. They are called **main chain liquid crystal elastomer (MCLCE)** and **side chain liquid crystal elastomer (SCLCE)**, respectively.



The synthesis of side chain elastomers is divided into two main groups, radical polymerization and hydrosilylation polymerization.

Typically, hydrosilylation reactions, polyesterification, or epoxy resins are used to synthesize main chain LCE.

SOFT ELASTICITY OF LCEs

The mechanical response of LCEs depends on the direction of the applied stress due to their anisotropy. If tension is applied along the alignment direction (parallel to the director, \hat{n}), the strain is observed in a linear fashion. The linear stress-strain behavior continues until the material reaches the yield stress, after which the strain can harden. However, if tension is applied perpendicular to the alignment direction, the strain responds differently. After the LCE is matched with classical elastics in the stress-strain curve, a region where a continuously increasing stress curve is observed is observed. This region can be defined as **soft elasticity**.



ACTUATION

LCE undergoes deformation by changing its shape when phase transition from liquid crystal phase to isotropic phase or vice versa. The LCE sample can change to a very different shape with the stimulus and return to its original shape when the stimulus is over, thanks to a patterned director field. This strain potential of LCEs has made it highly preferable for manufacturing soft machines such as actuators or robots, as it allows reversibility, resistance to large stresses, and the ability to report very complex shape changes.

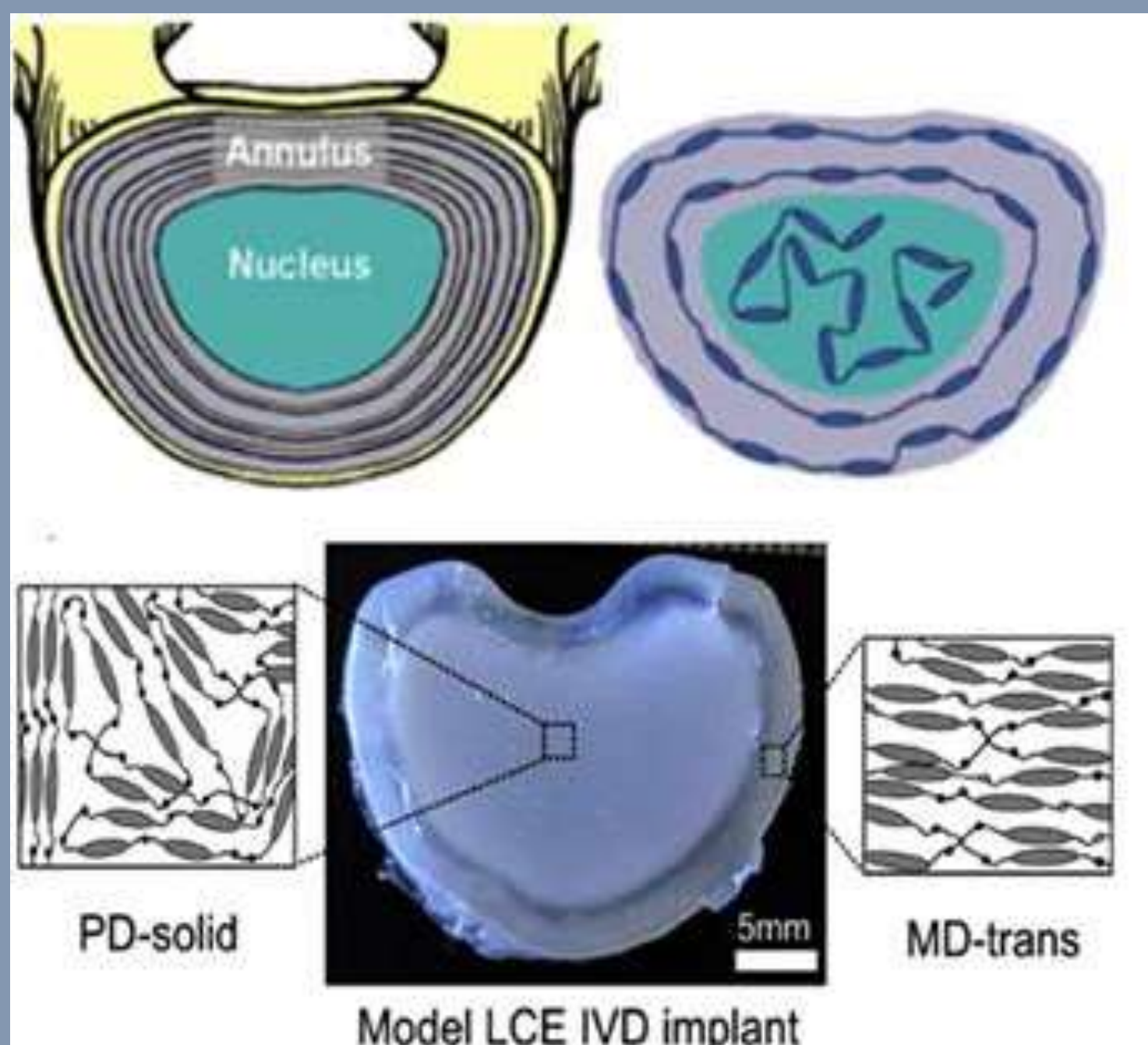
ARTIFICIAL MUSCLES and ACTUATORS

The reversible shape change feature used to do mechanical work is the most important feature of LCEs. LCEs, which have reversible shape change properties that can only be limited by stretching and contraction, nevertheless show robust actuator properties. LCE actuators must perform the required work to cause the patient's musculoskeletal system to move in order to function fully as artificial muscles.

CONCLUSION

As a result, liquid crystal elastomers are materials that can be used in different areas of use by having the properties of both elastomers and liquid crystals, in addition to combining their unique various physical and mechanical properties. Liquid crystal elastomers stand out with their soft flexible and reversible shape changes in various usage areas such as artificial muscles and actuators.

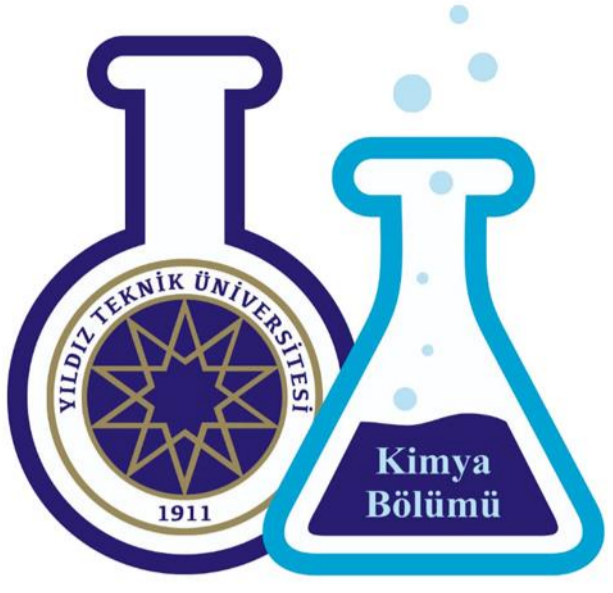
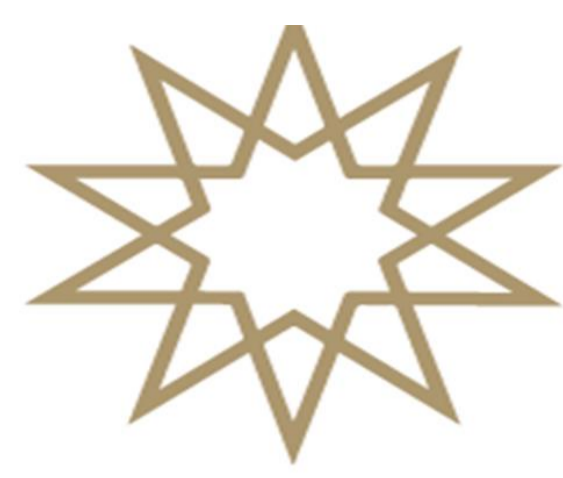
ORTHOPEDIC APPLICATIONS



LCEs provide opportunities for improving material anisotropy and heterogeneity to capture the functions and properties of natural tissues. For LCEs that can be synthesized in both polydomain (PD) and monodomain (MD) regions in a single material, the intervertebral disc model LCE, which consists of regions mimicking Annulus Fibrosus and Nucleus Pulposus, can be given as an example.

REFERENCES

- [1] C.Ohm, Brehmer, M., & R.Zentel. (2012). Applications of Liquid Crystalline Elastomers. In W. H. Jeu, Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications (pp. 49-93). Berlin: Springer. doi:10.1007/12_2011_164
- [2] Ambulo, C. P., Tasmim, S., Wang, S., Abdelrahman, M. K., Zimmern, P. E., & Ware, T. H. (2020). Processing Advances in Liquid Crystal Elastomers Provide a Path to Biomedical Applications. Journal of Applied Physics.
- [3] Dey, S., Agra-Kooijman, D. M., Ren, W., J.McMullan, P., Griffin, A. C., & Kumar, S. (2013). Soft Elasticity in Main Chain Liquid Crystal Elastomers. Crystals, 363-390. doi:10.3390/cryst3020363



GİRİŞ

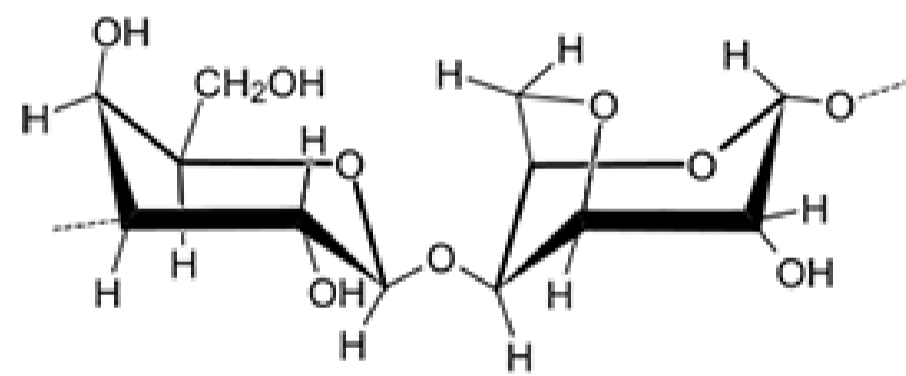
Deniz biyopolimerleri, deniz habitatlarındaki biyolojik birçok sistemin oluşturduğu, günümüzde gıda, tekstil, tıp, biyomedikal, tarım, su arıtma, boya, ambalaj, petrokimya, kozmetik, gibi pek çok sektörde uygulamalarıyla öne çıkan çok yönlü bir biyopolimer çeşididir. Kitin, kitosan, aljinat, agar, karragenan gibi çeşitli polisakaritler bu gruba dahildir. Deniz biyopolimerlerine özellikle son yıllarda artan ilgi, çevre dostu bazı fizikokimyasal özelliklere sahip olmaları (biyoyuymululuk, doğada çözünbilme) yüksek verimlilikle çalışılabilirliği, erişilebilirliği kolay, makul fiyatlarda olmalarıyla ilgilidir.

Deniz organizmaları, özellikle biyoteknolojik alanda yükselişe geçmekte olan bir kaynak olarak görülmektedir. Birçok deniz organizması, yeni tıbbi ürünlerin geliştirilmesi için heyecan verici bir rezerv oluşturan, ilginç özellikler gösteren moleküllerden ve malzemelerden oluşur. Artan sayıda bileşik şu anda suda yaşayan organizmalardan izole edilmekte ve biyoaktif bileşenlerden tıbbi cihazlara kadar biyomedikal uygulamalar için potansiyel yeni ürünler olarak önerilmektedir.

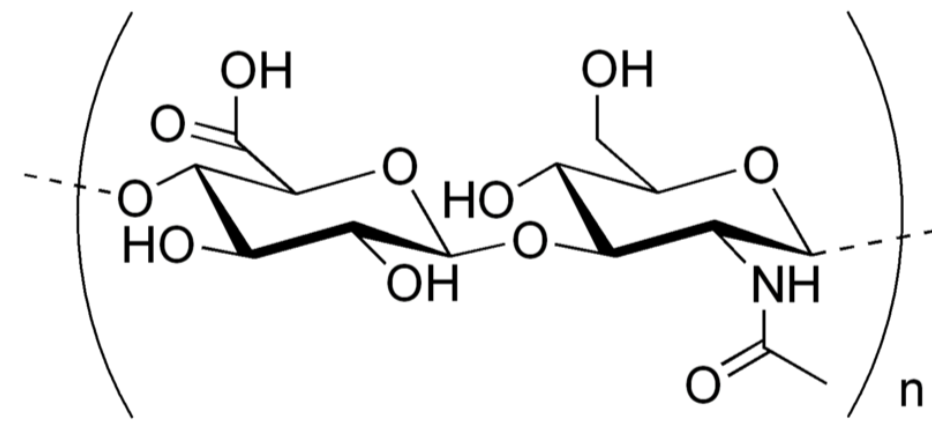
DENİZ BİYOPOLİMERLERİ

Deniz ekosistemi, yüksek biyolojik çeşitliliği sebebiyle çeşitli yapılara ve biyolojik özelliklere sahip bol miktarda biyoaktif bileşik kaynağını temsil etmektedir. Bunların arasında, polisakaritler ve proteinler de dahil olmak üzere biyopolimerler, biyolojik ve yapısal işlevlere hizmet eden tüm deniz organizmalarında bol miktarda bulunur. Genellikle algler, balıklar, kabuklu deniz hayvanları, yumuşakçalar ve mikroorganizmalar dahil olmak üzere çeşitli deniz organizmalarından izole edilirler ve çeşitli sektörlerde potansiyel uygulamaları açısından kapsamlı bir şekilde araştırılırlar.

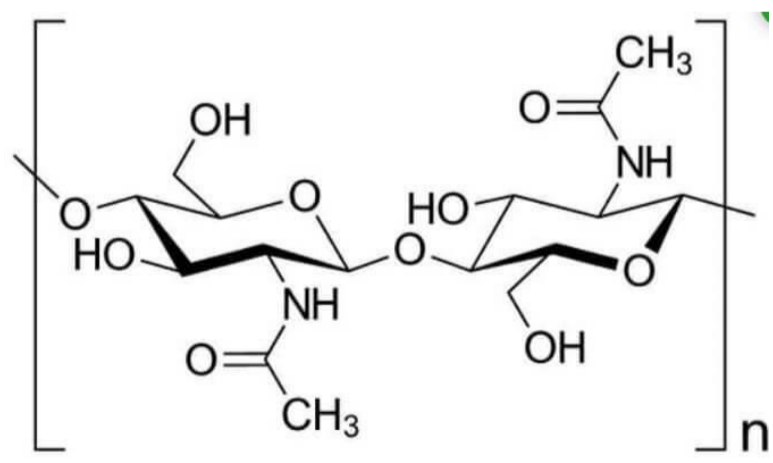
Deniz biyopolimerleri, tıbbi malzemeler, paketlenme, kozmetik, gıda katkı maddeleri, giyim kumaşları, su arıtma kimyasalları, endüstriyel plastikler, emiciler, biosensörler ve hatta veri depolama elemanları olarak kullanılmak üzere geliştirilmektedir. Denizde en çok rastlanan ve bu sebeple farklı sektörlerde kullanım ağı en geniş olan biyopolimerler, yosunların ürettiği aljinat, agar ve karragenanlar; hayvanlarda bulunan kitin ve kitosanlardır.



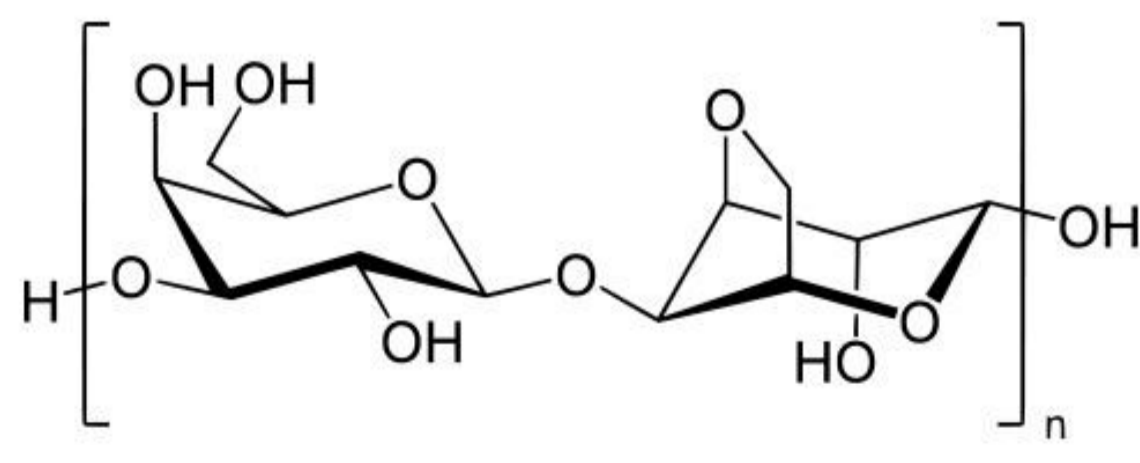
Karragenan Yapısı



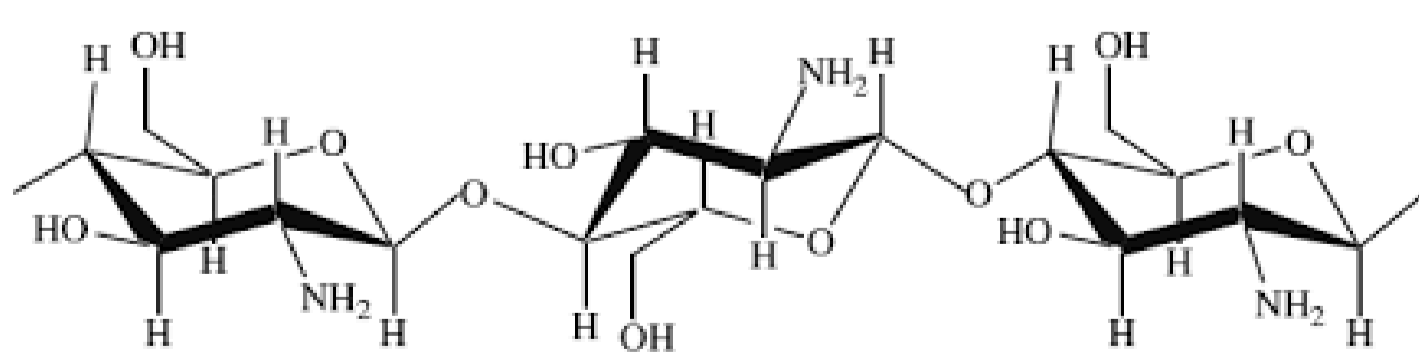
Hyalüronan Yapısı



Kitin Yapısı



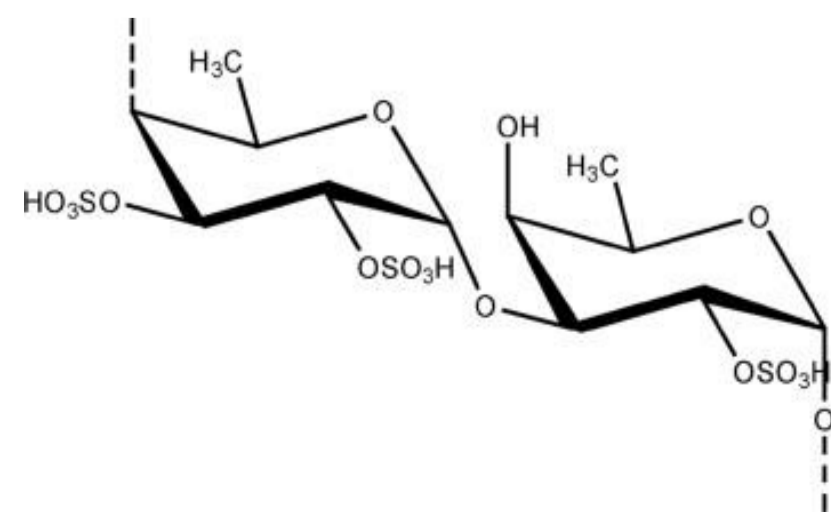
Agar Yapısı



Kitosan Yapısı



İşlenerek jel küp haline getirilmiş agar



Fukoidan Yapısı

ENDÜSTRİYEL UYGULAMALAR

Bakteriler, mantarlar ve algler, mikroorganizmalar tarafından doğal olarak üretilen, toksik olmayan, biyolojik olarak uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen biyoaktif polimerlerdir. Deniz organizmalarından ekstrakte edilen bu biyoaktif polimerler, diş hekimliği, farmakoloji, tıp ve benzeri alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Deniz biyopolimerlerinin bazı biyomedikal uygulamaları; antimikrobiyal aktivite, antioksidan aktivite, kolesterol düşürücü aktivite, ilaç salınımı, kanser karşıtı çalışmalar, doku mühendisliği şeklinde örneklendirilebilir.

Hücre Türü	Kullanıldığı Tedavi
Hepatositler	Karaciğer Yetmezliği
Paratiroid hücreleri	Hipokalsemi (Kalsiyum Eksikliği)
Genetiği değiştirilmiş hücreler	Kanser
Adrenal kromafin hücreleri	Parkinson
Langerhans adacıkları	Diyabet

Ayrıca özellikle kitin ve kitosan, tarımsal uygulamalarda kullanılan deniz biyopolimerleridir. Bitki büyüme ve gelişmelerinde, hasat sonrası uygulamalarda ve bitki elisitörü rolünde tarımda da görevleri bulunmaktadır.

Tekstil sektöründe deniz biyopolimerleri; dokuma tekstil imalatında ham madde (lif) olarak kullanılabilir. Apretanlarda keskinlik ve doğru renge ulaşmayla sonuçlanan boyama prosesi için bağlayıcı maddeler olarak görev yaparlar. Karragenan da tekstil endüstrisinde, özellikle baskı patının viskozitesini ve difüzyon özelliklerini kontrol etmeye ihtiyaç duyulan tekstillerin serigrafi ve jet baskısı için çeşitli uygulamalarında kullanılır.

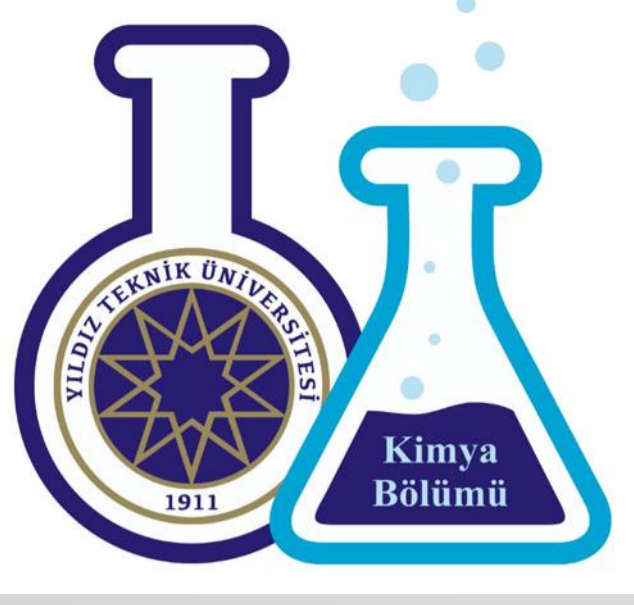
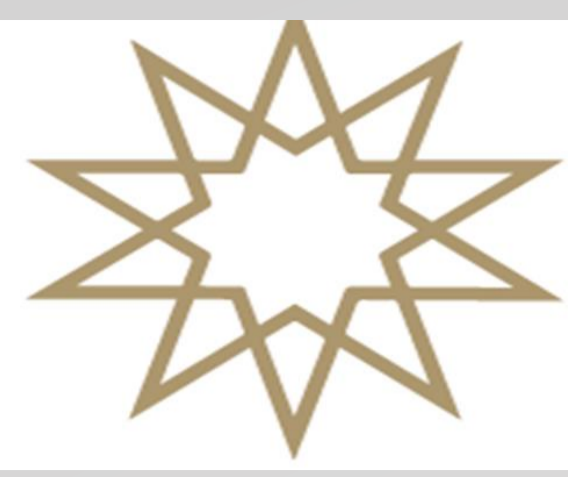
Deniz biyopolimerleri, farklı biyolojik uygulamalarla özellikle tıp alanında büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Yara onarımları, antikoagülan aktiviteler, aşırı duyarlılık karşıtı aktiviteler insan sağlığı açısından büyük önem taşıyan bazı uygulamalardır.

ENDÜSTRİYEL ATIK SU ARITIMI

Arıtma Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
İyon Değişimi	Çoklu iyon değiştirici reçineler, Etkili ve kaliteli yüzey alanı, Ağır metaller için yüksek özgülük	Pahalılık; yüksek sermaye gerekliliği ve işletme maliyetleri
Solvent Ayrıştırılması	Yüksek boyutta seçicilik, Geniş pH aralığında çalışma	Metal ayrıştırma işleminin eksik kalması çamur üretimine yol açar, Seyreltik metal iyonlu çözeltilerde uygun değil
Pıhtılaştırma	Yüksek verimlilik, Ekonomik olarak ulaşılabilirliği nispeten uygun	Büyük boyutta kimyasal tüketim, Çamur üretimi, Muhafaza, taşıma ve imha işlemlerinin zorluğu
Membran Filtrasyonu	Geniş bir pH aralığında çalışabilir, Yüksek verim	Yüksek maliyet, sadece düşük hacimlerde çalışma

KAYNAKÇA

- [1] Bishop, P. L. 2002. Pollution Prevention Fundamentals and Practice. Tsinghua University Press, Beijing.
- [2] Laurienzo, P. 2010. Marine polysaccharides in pharmaceutical applications: An overview. Marine Drugs 8: 2435–2465.
- [3] Nair, L. S., and C. T. Laurencin. 2007. Biodegradable polymers as biomaterials. Prog Polym Sci 32:762–98.



KİMYA BÖLÜMÜ

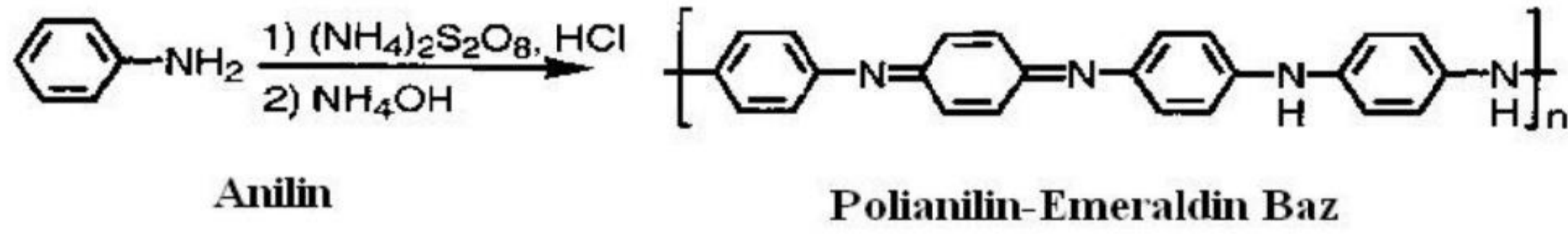
POLİANİLİN VE POLİPIROL İLETKEN POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Metehan SAÇU 17024111, Danışman: Doç. Dr. Özge GÖRDÜK

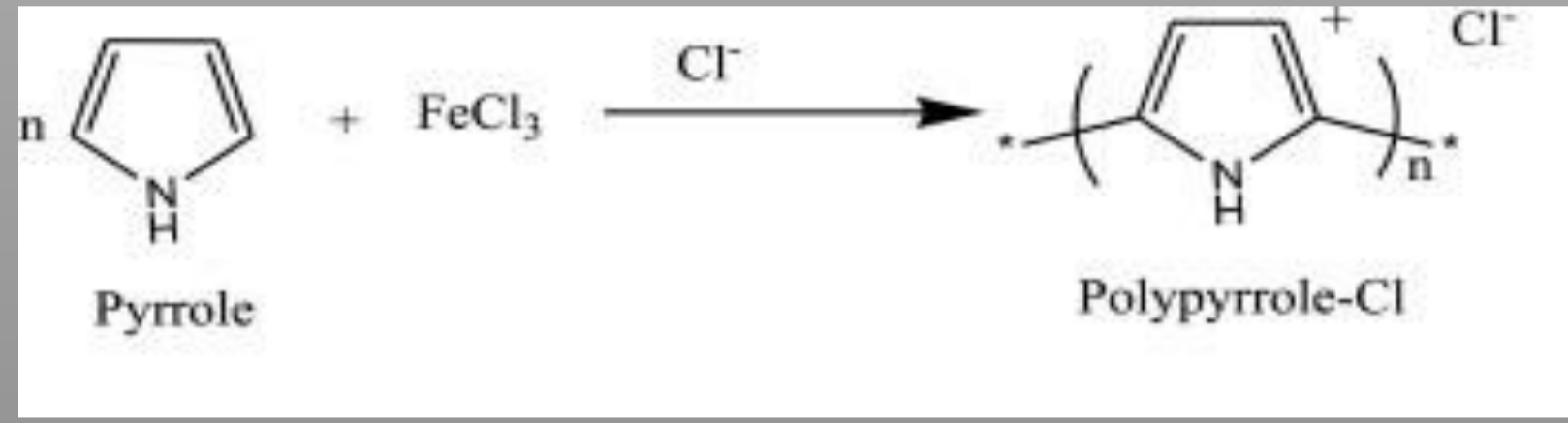
ÖZET

Bu çalışmada, belirli monomer derişimlerinde, polianilin (PANI) polimeri ve polipirol (PPY) polimeri sentezlenmiştir. Polianilinin sentezinde çözücü olarak hidroklorik Asit (HCl) kullanılırken katalizör olarak amonyumpersulfat (APS) kullanılmıştır [1]. Polipirol sentezinde ise çözücü olarak distile su (H₂O) kullanılırken katalizör olarak demir (III) Klorür (FeCl₃) kullanılmıştır [2]. Çalışma ortamını oluşturmak için monomer içeriği, zaman, sıcaklık ve dopantların polimerizasyon verimi ve hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Polimer örneklerinin iletkenlik ölçümleri Four-Probe metodu ile gerçekleştirilmiştir. Saf polianilin ve polipirol örneklerinin karakterizasyonları Fourier Transform Infrared Spektrofotometrisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), X-ışını Kırınımı Analizi (XRD) ve Ultraviyole görünür bölge Spektroskopisi (UV-Vis) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

PANİ VE PPY'NİN SENTEZİ

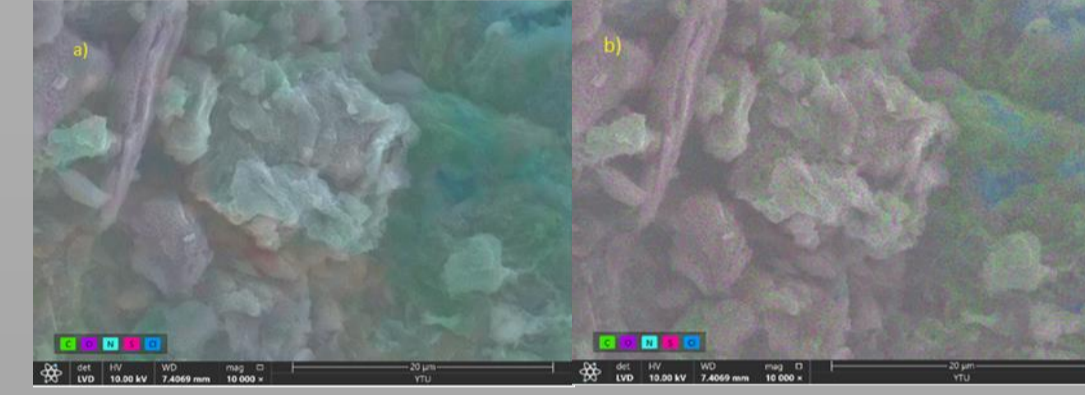


Şekil 1 Polianilinin APS ile sentezi.

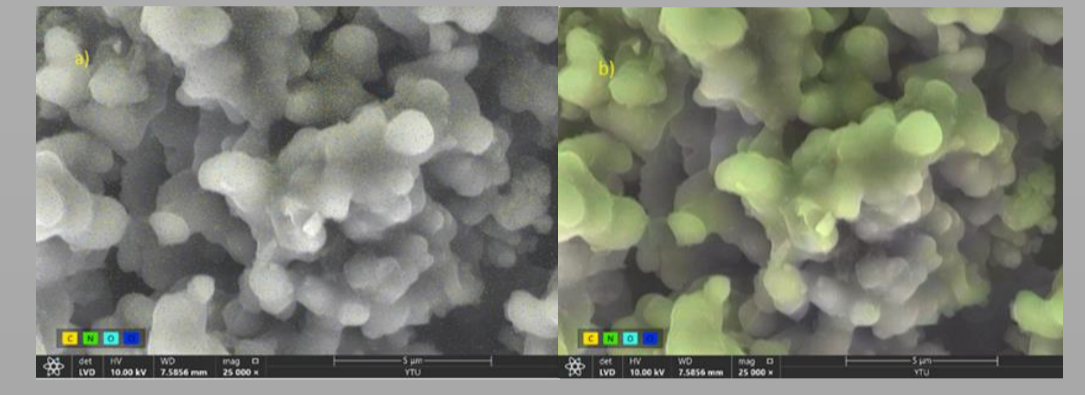


Şekil 2 Polipirolun Demir (III) Klorür ile sentezi.

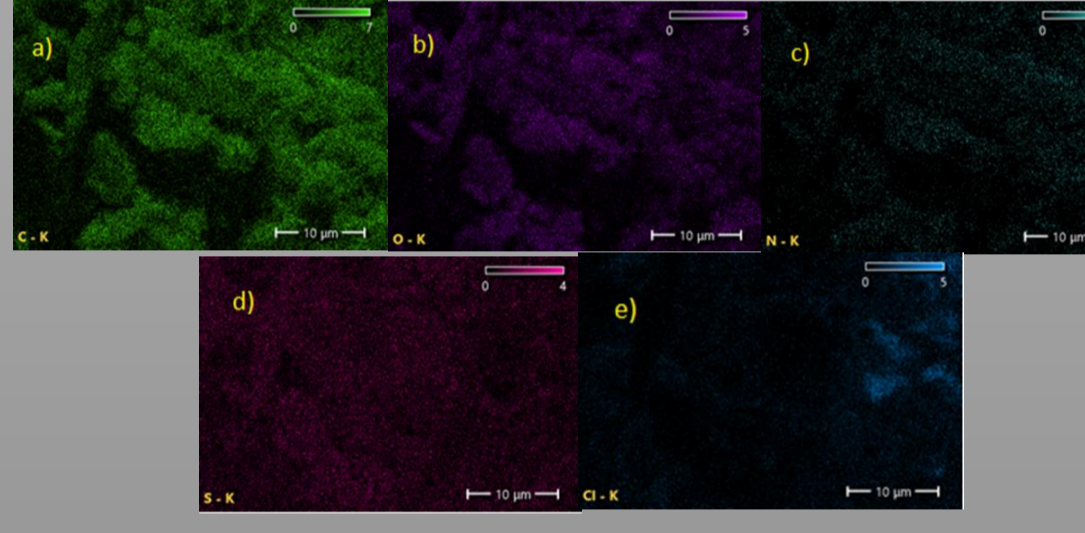
EDX YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU



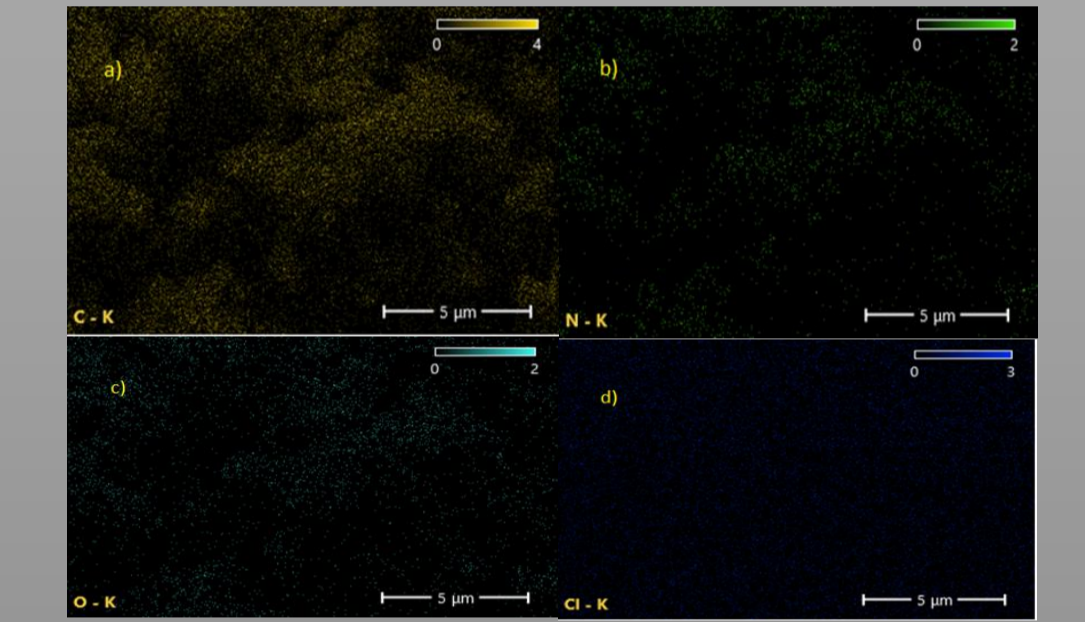
Şekil 7 PANI'nin a) nicelik haritası ve b) sayım haritası.



Şekil 9 PPY'nin a) nicelik haritası ve b) sayım haritası.

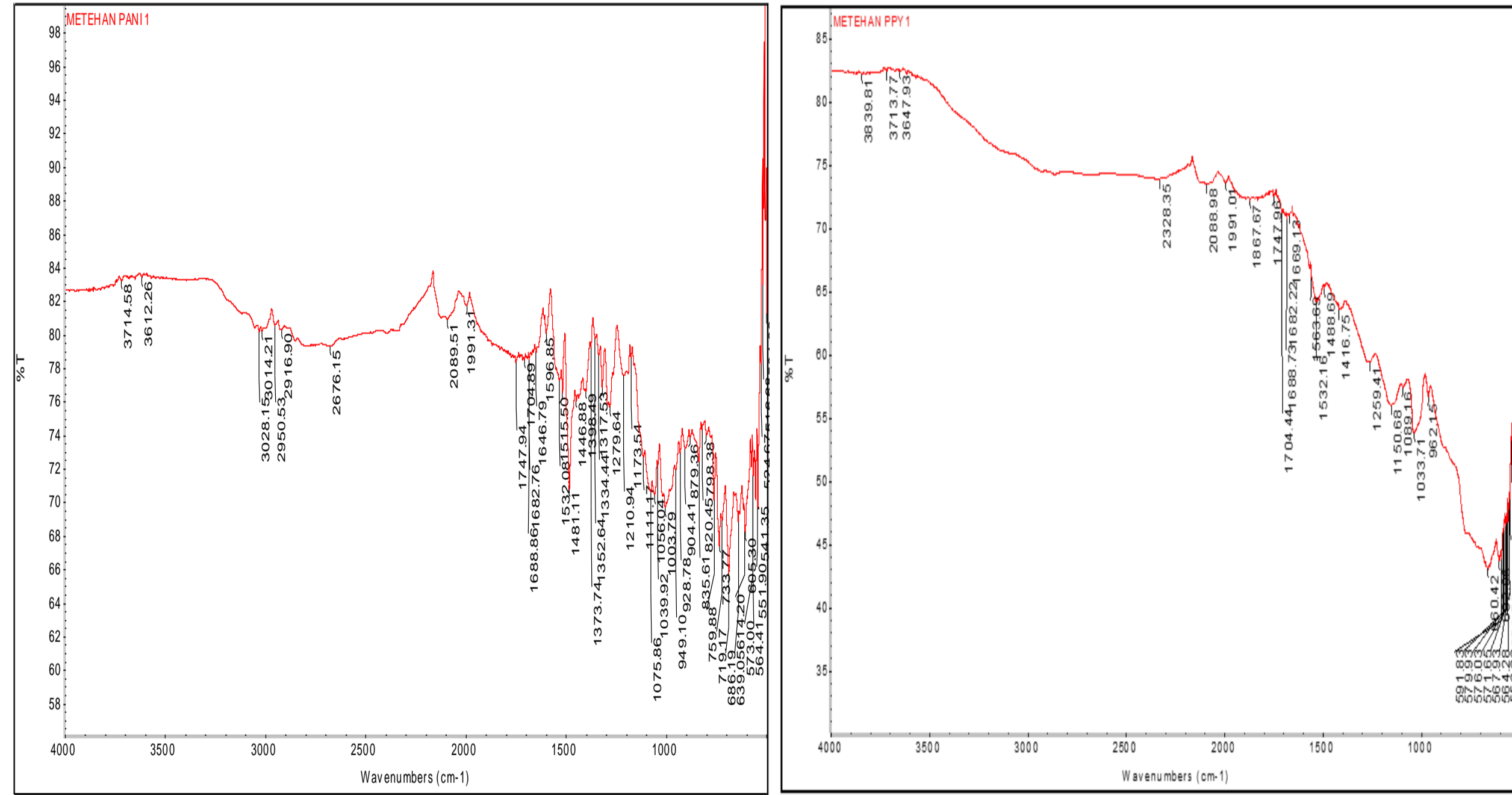


Şekil 8 PANI'nin EDX analizine göre bollukları a) Karbon, b) Oksijen, c) Azot, d) Kükürt, e) Klor.



Şekil 10 PPY'nin EDX analizine göre bollukları a) Karbon, b) Azot, c) Oksijen, d) Klor.

FTIR YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU

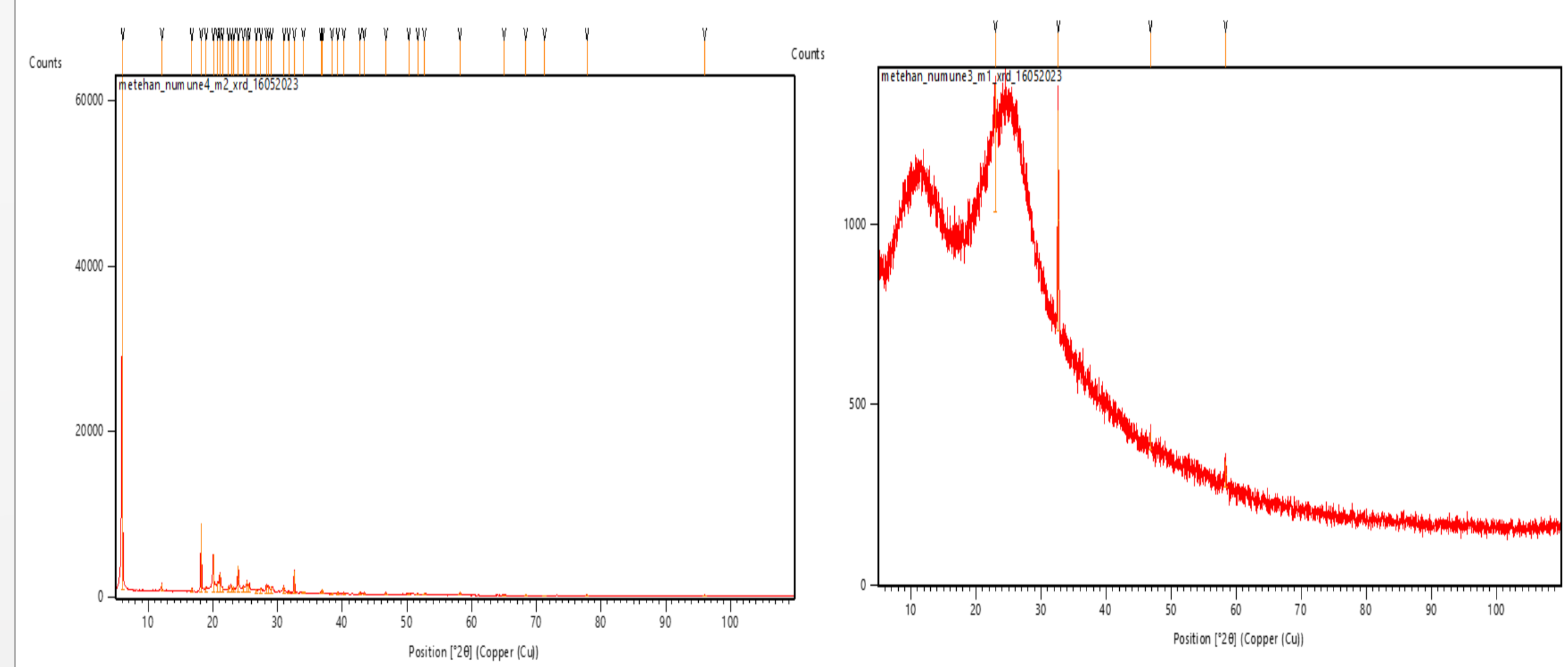


Şekil 3 Polianilinin FTIR spektrumu.

Şekil 4 Polipirolun FTIR spektrumu.

Anilin halkasındaki gerilme titreşimi ve 2676 cm⁻¹ ve 1352 cm⁻¹'de C-N grubunun gerilme titreşimini gösteren bantların tümü görülebilir. Bu sinyaller aniline ait sinyaller olarak tanınabilir [3]. Piroal halkasındaki gerilme titreşimi 1532 cm⁻¹'deki bantla, 2328 cm⁻¹ ve 1259 cm⁻¹'deki bantlar ise C-N grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. Bu sinyaller pirole özgü sinyallerdir [3].

XRD YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU



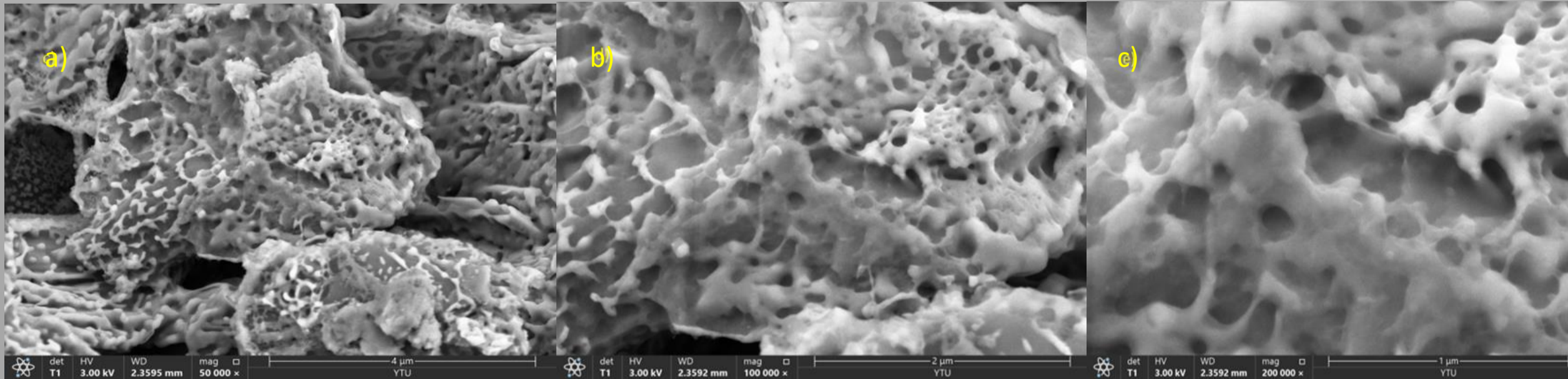
Şekil 11 PANI polimerinin XRD spektrumu.

Şekil 12 PPY polimerinin XRD spektrumu.

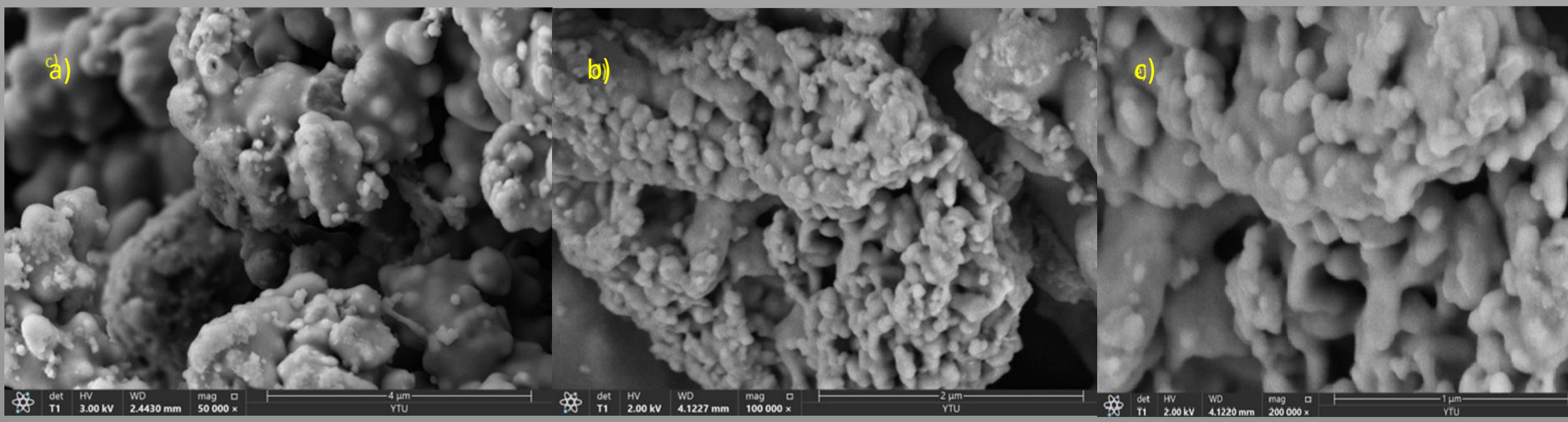
2θ ekseninde 18.62, 25.31, değerliklerindeki piklerin, polianilinin varlığında oluştuğu gözlemlenmiştir.

2θ ekseninde 24.76, 32.11, değerliklerindeki piklerin, polipirolun varlığında oluştuğu gözlemlenmiştir.

SEM YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU

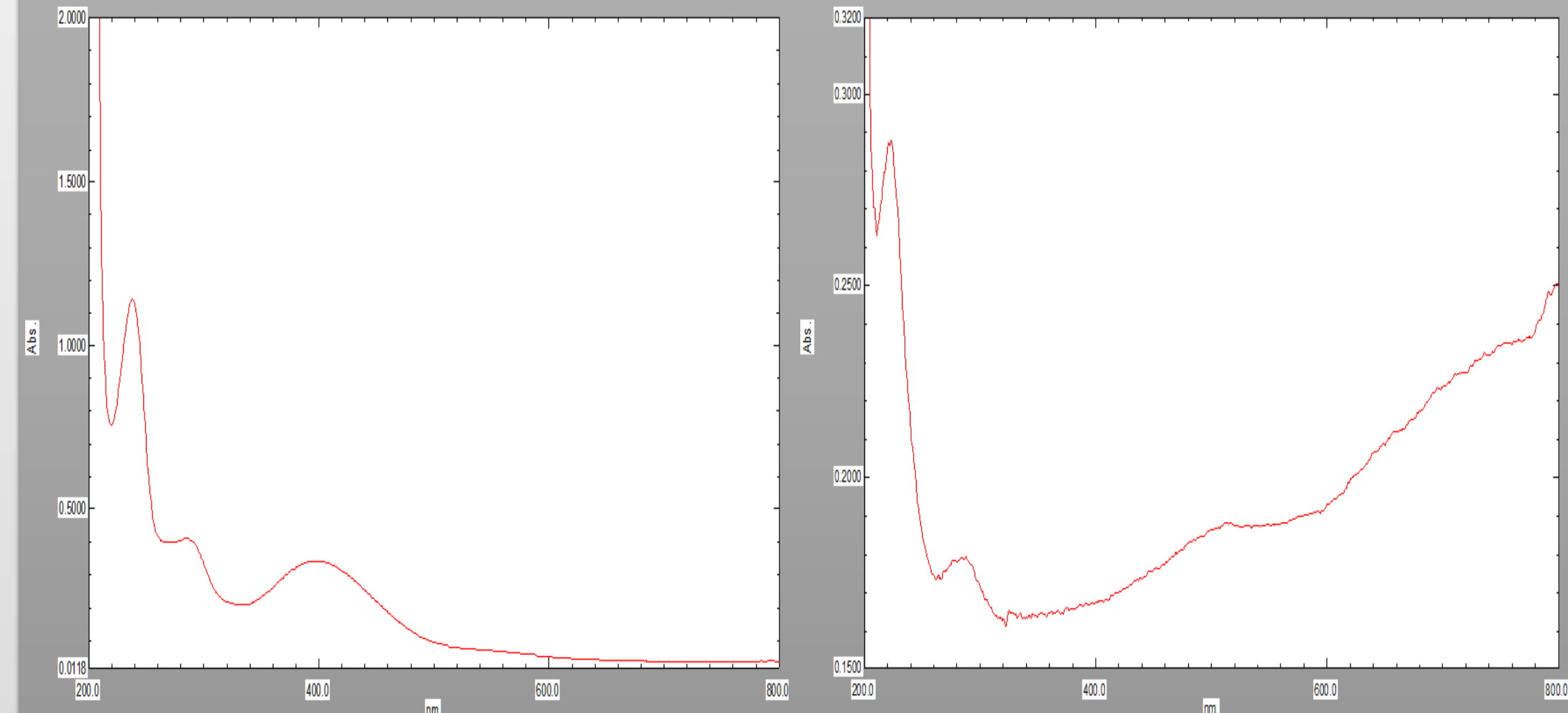


Şekil 5 Mercek altında yakınlaştırmalarına göre PANI'nin SEM görüntüleri: a)×50000, b)×100000, c)×200000



Şekil 6 Mercek altında yakınlaştırmalarına göre PPY'nin SEM görüntüleri: a)×50000, b)×100000, c)×200000

UV-VIS YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU



Şekil 13 PANI'nin 200-800 nm arasındaki UV-Vis spektrumu.

Şekil 14 PPY'nin 200-800 nm arasındaki UV-Vis spektrumu.

SONUÇLAR

PANI için öz iletkenlik (S/cm) değeri oda sıcaklığında 2,6 bulunurken; PPY için öz iletkenlik (S/cm) değeri oda sıcaklığında 11,4 bulunmuştur. Hazırlanan iletken polimerlerin (PANI-PPY) yapılan analizlere göre polimerleşmeden önceki durumlarına göre iletkenliklerinin arttığı gözlemlenmiş olup deneyde istenilen sonuca varılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen iletken polimerlerin sensör, enerji depolama ve güneş pilleri gibi çeşitli akademik ve endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanlarına sahip olması ilerleyen çalışmalarda bu uygulama alanları için kullanılabilir PANI ve PPY içeren kompozit malzemeler geliştirilebileceği öngörülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Karakışla M (1998) "Polimer Kaplı Elektrotlar Üzerine Anilinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu" Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s
- [2] MacDiarmid, A. G. (2001). "Electrochemistry of Polypyrrole: Its Strengths and Limitations." Synthetic Metals, 125(1), 11-22.
- [3] Tian Y, Yang F and Yang W (2006) Redox behavior and stability of polypyrrole film in sulfuric acid, Synthetic Met., 156, pp. 1052-1056



MİKROALGLERİN BİYOTEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ VE PİGMENT OLARAK KULLANIMI

BERRE UZUN, PROF. DR. MELDA ALTİKATOĞLU YAPAÖZ
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, KİMYA BÖLÜMÜ, İSTANBUL, TÜRKİYE



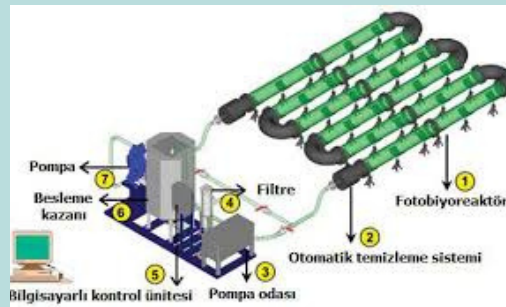
ÖZET

Mikroalgler, ticari değeri olan doğal maddelerin rezervuarını oluşturur. Gelişen teknoloji ile birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarından biri haline gelen mikroalglerin yakın zamanda fosil yakıtların yerini alabileceği düşünülmektedir. Bunun dışında mikroalgler daha birçok çeşitli alanda önem taşıyan bir kaynaktır. Endüstri, ilaç ve tarım alanlarında kullanılan kimyasal maddelerin sentezinde rol alır. Ayrıca mikroalglerin gıda alanında, biyoyakıt elde edilmesinde, biyogaz çamurlarının arıtılmasında, yemlerde (genelde balık yemlerinde) ; pigment kaynağı olarak ise yemlerde, farmasötikte, kozmetikte ve gıda gibi alanlarda kullanılması yapılan bilimsel çalışmalarla desteklenmiştir. Yazdığım tez ; mikroalgler ile gerçekleştirilen biyoteknolojik yöntemleri, mikroalglerden elde edilen mevcut ve potansiyel değeri yüksek olan ürünleri ve de günümüzde tekstil, gıda, kozmetik, ilaç gibi alanlarda doğal renklendirici olarak mikroalglerin kullanımını içermektedir.

MİKROALG ÜRETİM SİSTEMLERİ

1. AÇIK HAVUZLAR
Açık havuzların iki avantajı bulunmaktadır. Bu avantajlar kolay inşa edilebilmeleri ve işletmelerinin kolay olmasıdır. Bunun yanı sıra dezavantajı da bulunmaktadır. İklim şartlarına bağlı olarak üretimden kaynaklı işletme giderlerinin açacağı sorunlar olabilmektedir. Bunu önlemek adına iklimsel şartları ele alarak ideal su seviyesinin yüksekliği ele alınmalıdır. Ekonomi açısından bu sistemler, kapalı sistemlere göre daha avantajlıdır. Malzeme ve ışık kaynağı açısından daha uygun fiyatlı olan bu sistemler, sadece ekolojik toleransı yüksek ve kontaminasyonlara daha az duyarlı olan alglerin üretimleri için uygundur.

2. KAPALI HAVUZLAR
Kapalı sistemler, açık sistemlere nazaran daha fazla teknolojik bilgi ve altyapı gerektirmektedir. Bu nedenle ekonomik açıdan da daha maliyetlidir. Ancak yüksek maliyete rağmen açık sistemlerdeki çevrenin kirlenmesi etkilerinden etkilenmemek için kapalı sistemler de tercih edilmektedir. Kapalı sistemlerde üretimler genel olarak fotobiyoreaktörlerde yapılır. Fotobiyoreaktörlerin amacı mikroalg kültürünün dış ortamla gaz alışverişini keserek kontaminasyon riskini engellemektedir. Ayrıca bir diğer amacı ise yüksek biyokütle konsantrasyonunda ve kontrollü işletme şartları altında tek hücre eldesi sağlamaktır.



MİKROALGLERİN YAĞ İÇERİĞİ

Mikroalgler için bilinen genel yağ içeriği kuru ağırlık cinsinden %1 ila %40 arasındadır. Mikroalgler için uygun besin ve yaşam koşulları sağlandığında içerdikleri yağ oranları %30 civarında değişkenlik gösterir. Mikroalglerin içerdiği lipid içeriklerinin karbon sayıları 12 C ile 22 C arasında değişkenlik göstermektedir ve bu yağ asitlerinin içeriği gliseroller, şekerler ve bazılarını içermektedir. Mikroalglerin yapısında bulunan bu lipidler doymuş yağ asidi veya doymamış yağ asidi olmak üzere iki şekilde bulunabilir. Doymuş yağ asidi içeren mikroalgler genel olarak ökaryotik yapıya sahiptir.

Mikroalgler	% Kuru Ağırlık Olarak Lipit İçeriği
<i>Dunaliella salina</i>	%14 - %20
<i>Chlorella vulgaris</i>	%30 - %40
<i>Chlorella protothecoides*</i>	%55.2
<i>Cylindrotheca sp.</i>	%16 - %37
<i>Phormidium sp.</i>	%15

(*İzole edilmiş mikroalg türü için biyüme heterotrofik. Diğerleri için ise biyüme ototrofik.)

BALIK YEMLERİNDE

Balık yemlerine mikroalg katkı maddelerinin eklenmesi sonucunda, balığın kas sistemlerinde lipid ve protein miktarında artış olduğu, balığın bağışıklığının güçlendiği, sindirim sisteminin hızlandığı ve çevreye saldırdığı azot oranında bir azalış gözlemlenmiştir.

Balık Türü	Kaynak
Kayababığı	Chlorella
Tilapia	Chlorella Scenedesmus sp.
Çipura	Undaria Ascophyllum
Levrek	Ascophyllum Phaeophyta Spirulina Ulva

REFERANSLAR

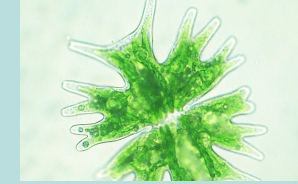
- Javor, B. (1989). *Hypersaline Environments: Microbiology and Biogeochemistry*. Springer Verlag, Berlin-Germany.
- Wang H., Xiong H., Hui Z., Zeng X., *Mixotrophic cultivation of Chlorella pyrenoidosa with diluted primary piggery wastewater to produce lipids*, *Bioresour. Technol.*, 104, 215-220, 2012.

TEŞEKKÜR

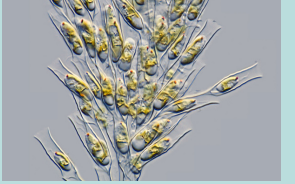
Değerli danışmanım Prof. Dr. Melda ALTİKATOĞLU YAPAÖZ'e teşekkür ederim.

MİKROALGLER

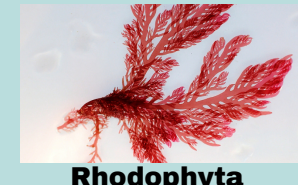
Mikroalgler, tatlı ve tuzlu sularda yaşamlarını sürdüren mikroskobik ve fotosentetik organizmalardır. Prokaryotik ya da ökaryotik yapıya sahip mikroalgler, hızlı bir şekilde çoğalabilmektedirler ve tek hücreli veya basit çok hücreli yapıları sayesinde olumsuz yaşam şartlarında bile yaşayabilmektedirler. Bu tür yerlerde yaşayan canlılar ekstremofilik canlılar olarak adlandırılırlar. Ekstremofilik canlıların yaşadığı ortamdaki ekstrem koşullar sıcaklığın 45°C' den büyük veya 0 ile -20°C arasında olması , pH değerinin yüksek alkali (> 8) ya da yüksek asidik (< 4) olması ve tuzluluk oranının ise 2-5 M NaCl oranında olması gibi koşullardır. Ekstremofilik algler, yüksek tuz ve pH içeriğine sahip olan Mono gölünde yapılan araştırmalar sonucunda tespit edilmiştir.



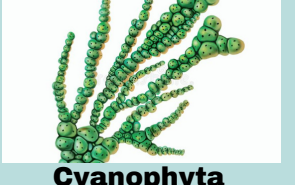
Chlorophyta



Chrysophyta



Rhodophyta

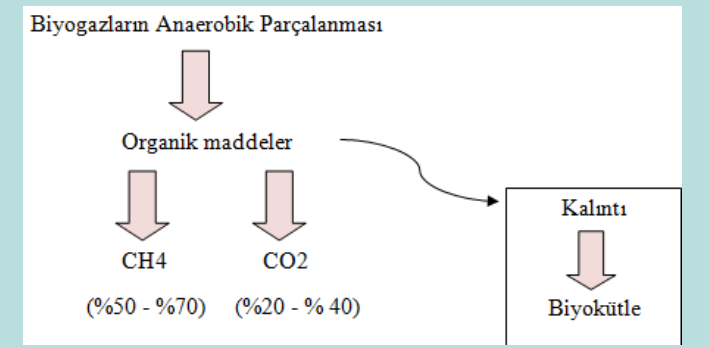


Cyanophyta

MİKROALGLERDE BİYOTEKNOLOJİK UYGULAMALAR

Mikroalglerin biyoteknolojik kullanımı, önemli çevre sorunlarından biri olan sera gazı emisyonlarını azaltabilecek ve fosil yakıtların yerine geçebilecek en önemli bileşenlerden biri olarak görülmektedir. Günümüzde biyoetanol, biyodizel, biyogaz, bitkisel biyoyakıt, biyohidrojen gibi birçok biyoyakıt üretiminde mikroalglerin biyokütlesinden yararlanılmaktadır. Mikroalgler, büyüme ve çoğalma hızları, fotosentez yetenekleri, yüksek biyokütle verimleri ve endüstriyel bazı üretilenleri gibi avantajlara sahiptir. Diğer geleneksel yağlık tohumlu bitkilere kıyasla 15 - 300 kat daha fazla yağ ihtiva edebilmektedirler ve bu yönleri mikroalgleri 3. nesil biyoenerji potansiyeli haline getirmektedir.

ÜRETİM İÇİN GEREKLİ PROSES	ÜRÜN
Mikroalglerin yağ içeriğinin kullanılması	BIYODİZEL
Mikroalglerin fermante edilmesi	ETANOL
Mikroalglerin posasının anaerobik fermantesi	BIYOGAZ
Mikroalg posasının yakılması	ISI / ELEKTRİK



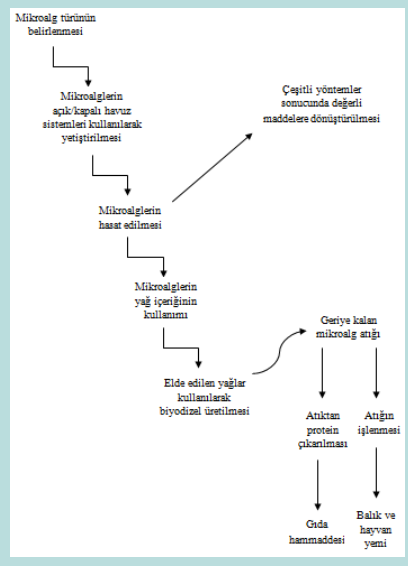
MİKROALGLERDEN PİGMENT ÜRETİMİ

Mikroalglerden biyopigment üretimi için çeşitli ekstraksiyon ve fermentasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemleri kullanırken birçok çevresel faktör için dikkatli olunmalıdır. Bu faktörler bir ortamın pH'ıdır. Bu pH değeri mikroalg türlerinin kendilerine özel yaşam pH'ına uygun olmalı ve biyokütlesindeki pigment birikimini engellemelidir. Bir diğer etken ise sıcaklıktır. Eğer sıcaklık artarsa ve bu değer 30° C' nin üstündeki sıcaklıklara çıkarsa mikroalgler için pigment üretim verimi genellikle düşüş gösterir. Diğer faktörler ortamda bulunan ışığın şiddeti ve ortamda bulunan birçok inorganik maddelerdir. Bu faktörler mikroalglerin türlerine uygun olduğu takdirde pigment sentezi verimli bir şekilde gerçekleşmektedir. Bunların yanı sıra bazı maddeler pigment sentezini artırıcı özelliğe sahiptir. Bunlar için yağları ya da surfaktanları örnek olarak verebiliriz.

MİKROALGTEN ELDE EDİLEN DOĞAL PİGMENT	ELDE EDİLDİĞİ MİKROALG TÜRÜ
β-karoten	<i>Dunaliella salina</i>
Fikosiyanin	<i>Spirulina sp.</i>
Astaksantin	<i>Haematococcus pluvialis</i>
Lutein	<i>Muriellopsis sp.</i>
Klorofil b	<i>Chlorophyta</i>

MİKROALGLERİN ENDÜSTRİYEL ALANINDA FARMASÖTİK VE KOZMETİK ALANINDA

Mikroalg üretimi aşaması dahil olmak üzere daha sonrasında mikroalglerin maruz bırakıldığı biyoteknolojik aşamalar ve mikroalglerin sahip olduğu içerikler onların hangi endüstriyel alanada kullanılacağını açıklar. Hatta bununla birlikte bazı aşamalar vardır ki bir endüstri alanı için mikroalg uygulanan biyoteknolojik yöntem sonrasında geriye kalan mikroalg atık ile başka bir endüstriyel üretim alanında bu mikroalg atığın kullanımı sağlanmaktadır.



- Mikroalgler, bağışıklık sistemi için iyi bir düzenleyicidir.
- Yaralanmalarda da iyileştirici etkisi iyidir.
- Ağır metal zehirlenmesini tedavi eder.
- Patojenlere karşı antiviral özellik sergilemektedir.
- Antihiperglisemik etkiye de sahiptir.
- Kalp ve solunum yolu hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadırlar.
- Guatr hastalığı tedavisinde kullanılmaktadır.
- Agar jeller roll-on, koruyucu ve tedavi amaçlı krem çeşitleri gibi birçok ürün için kullanılan ana maddelerdendir.
- Alginatlar ise sodyum alginata dönüştürülerek köpük oluşumuna ve daha kaygan bir etki oluşturmaya yardımcı olur.
- Mikroalgler doğal pigment kaynaklarıdır ve kozmetik ürünlerde doğal renklendirici olarak kullanılır.

TEKSTİL ALANINDA

Tekstil alanında birçok sentetik boyar madde kullanılmaktadır. Ancak bu sentetik boyalar son derece toksik ve alerjenik etkilere sahiptirler. Doğal pigmentlerin önemi burada ortaya çıkmaktadır. Doğal pigmentlerin toksikliği, alerjen etkisi çok daha azdır. Böylelikle çevre kirliliğine kolay kolay yol açmazlar ve canlıların yaşamını olumsuz etkilemezler. Johanna Glomb ve Rasa Weber iki tasarımcı tarafından 2013 yılında "Algaemy" adı verilen mikroalglerden elde edilen renklendirme tekniği ortaya konulmuş ve 2015 yılında ise geliştirdikleri bu proje ile Almanya'da gerçekleştirilen "Alman Tasarım Ödülü" için aday olmuşlardır.



GIDA ALANINDA

- Mikroalglerin yapısı oldukça zengindir. Yapısında oldukça fazla miktarda protein, karbonhidrat, vitamin ve de biyolojik olarak aktif maddeler bulunmaktadır. Mikroalgler ayrıca insan beslenmesinde çok önemli yeri olan Fe, Mg, K, Zn gibi mineralleri de yapısında bulundur. Mikroalgler dengeli bir besin içeriğine sahiptirler. Bu önemli özellikleri açısından çok eski zamanlardan beri besin maddesi veya besin içeriğini artırıcı madde olarak kullanılmaktadır.
- Mikroalgler doğal pigmentler açısından da bir o kadar zengin yapıdadır. Karoten, astaksantin, ksantofil, fikobilin, fikoeritin, fikosiyanin bunlara örnek verilebilir. İçerdikleri bu doğal pigmentler sayesinde sadece gıda tüketiminde değil gıdaların renklendirilmesinde de rol oynar.

ATIKSU ARITIMI

Öncelikle açık ya da kapalı havuz sisteminden üretimi sağlanan mikroalgler buldukları suyun ekolojisini olumlu etkilerler. Bunun nedeni ise fotosentez yapmalarıdır. Mikroalgler fotosentez yaparak oksijen üretir ve buldukları sucul ortama oksijen desteği sağlarlar. Bir diğer önemi ise mikroalg yapılarının buldukları sucul ortamda ortaya çıkabilecek eutrofikasyon durumunu önleyici niteliğe sahip olmalarıdır. Eutrofikasyon, sucul ortamda bitki besin tuz seviyesinin artışı ile sucul bitkilerin de bu artışla aşırı miktarda çoğalmasından kaynaklanan su kirliliğidir. Mikroalgler bu kirliliği arttırma süreci amacı ile sucul ortamda bulunan nitrojen ve fosforu ortamdaki azaltırlar. Fattom, Shilo ve Baror adında üç bilim insanının yaptığı çalışmalardan yola çıkarak bentik siyanobakterilerin flokülantlarında fazla miktarda çeşitlilik olduğu saptanmıştır. Bu çeşitliliğin kolloidleri çöktürmede ve atıksuların temizlenmesinde çok önemli avantajları olduğu açıklanmıştır; bu avantajları sayesinde de endüstriyel alanlarda kullanımının verimli olacağı öne sürülmüştür.

TARIM ALANINDA

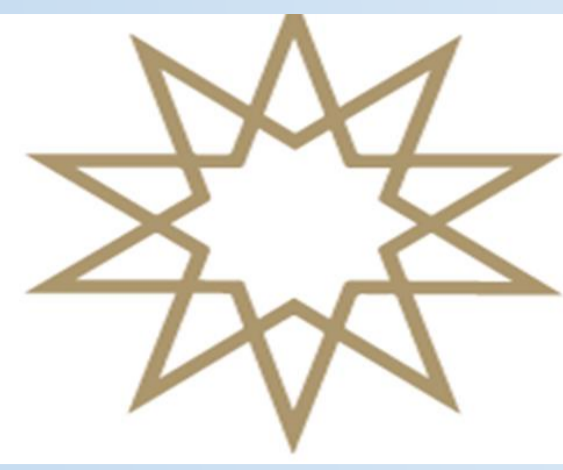
- Mavi-yeşil mikroalglerin azot nitrifikasyonu yeteneğine sahip olması, gerekli nem ihtiyacını karşılayabilmesi, yapılarında absisik asit ve sitokinin içermesi gibi avantajları göz önüne alınmış ve yıllardır kullanıma açık hale gelmiştir
- İçerdiği absisik asit tomurcuk ve tohumlarda uyku halinin başlamasına, su kaybı zamanında gözeneklerin kapanmasına, metabolizmayı yavaşlatmaya yardımcı olur.
- Sitokinin ise hücre bölünmesini hızlandırır, yaprak ölümlerini geciktirir, kloroplast sentezini hızlandırır ve besin elementlerinin taşınmasında etkili rol oynar.

HAYVANCILIK ALANINDA

İçeriğindeki zengin ve dengeli bileşikler sayesinde ve de sindirim anında maksimum olarak emilmeleri nedeni ile sıkça tercih edilen bir hayvancılık kaynağıdır. Mikroalglerden katkı maddeleri üretilir ve hayvan yemlerine karıştırılır. Böylelikle yemine mikroalg ilavesi yapılan hayvanın bağırsağına bakıldığında florasının dengelendiği görülmüş ve bununla birlikte hayvandan elde edilen süt, et gibi besinlerin üretim miktarının ve kalitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca hayvanın kendi gelişimi ve büyümesinde de etkili rolü olduğu saptanmıştır. Hayvan yemlerine ilave edilen ve katkı maddesi olarak kullanılan mikroalg yapılarına örnek olarak Phaeophyceae ve Rhodophyceae türlerini verebiliriz.

NİTROJEN İÇEREN BİYOGÜBRELER

Moleküler nitrojenin biyolojik olarak erişilebilir nitrojen bileşiklerine dönüştürülmesine nitrojen fiksasyonu denilir ve çoğu mavi-yeşil algler yani siyanobakteriler bu özelliğe sahiptirler. Mikroalglerin biyogübre olarak kullanımı pirinç tarlasında varlık gösteren siyanobakterilere dayanır. Tarladaki siyanobakterilerin yüksek nitrojen fiksasyonuna sahip olmasından dolayı tarlaya gübre ilavesi yapılmamasına rağmen çok uzun yıllar boyunca pirinç çeltikleri büyüme göstermeyeve verimlilik sağlamaya devam ederler. Ekonomik olarak pahalı bir tekniktir.



KİMYA BÖLÜMÜ

4-(UNDESİLOKSİ) BENZOİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARININ VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

SEHER ÖZCAN 17024072

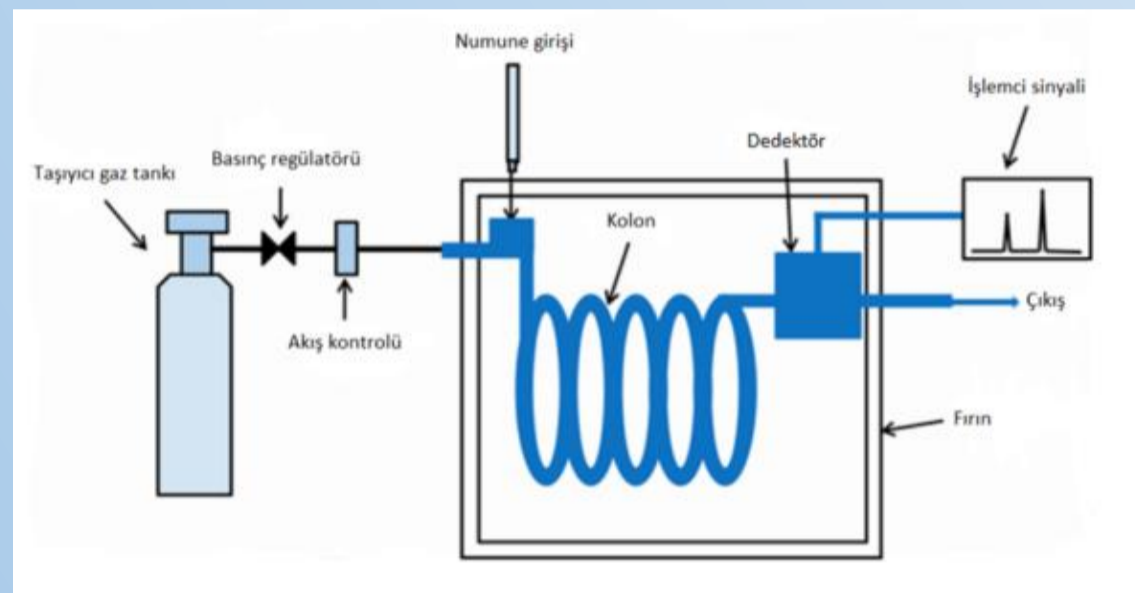
Danışman: Prof. Dr. ÖZLEM CANKURTARAN

ÖZET

Bu çalışmada, 4-(Undesiloksi) benzoik asit sıvı kristali sabit faz olarak kullanıldı. Sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları ters gaz kromatografi (TGK) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleriyle belirlendi. TGK yöntemiyle faz geçiş sıcaklıkları 30-160 °C sıcaklık aralığında sabit faz üzerinden n-bütül asetat (nBAC), izo-bütül asetat (iBAC) ve ter-bütül asetat (tBAC) çözücülerini geçirilerek incelendi ve çözücülerin alıkonma verilerinden yararlanarak spesifik alıkonma diyagramları çizildi ve faz geçiş sıcaklıkları belirlendi. TGK yöntemi kullanılarak termodinamik özellikler 150-160 °C sıcaklık aralığında sabit faz üzerinden n-hekzan (Hk), n-heptan (Hp), n-dekan (D), n-nonan (N), n-oktan (O), n-undekan (UD), n-dodekan (DD), n-tridekan (TD), n-bütül asetat, n-propil benzen (nPB), izo propil benzen (iPB), izo bütül asetat, etil asetat (EA), etil benzen (EB), klor benzen (CB), toluen (T) çözücülerini geçirilerek incelendi. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen alıkonma verileri kullanılarak spesifik alıkonma hacim değerleri hesaplandı. Spesifik alıkonma hacim değerlerinden elde edilen verilerle Flory-Huggins etkileşim parametreleri, hal denklemleri etkileşim parametreleri, sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, etkin değişim enerji parametreleri ve molar buharlaşma entalpileri hesaplandı ve termodinamik bölgede sıvı kristal-çözücü etkileşimleri incelendi.

GAZ KROMATOĞRAFİSİ

Gaz kromatografisi (GK), sabit bir fazdan mobil faz olarak gaz akımı (He, Azot, vb.) geçirilerek uçucu bileşiklerin adsorpsiyon ve dağılım farkına göre birbirlerinden ayrılmasını sağlayan yöntemdir[1]. Gaz kromatografik ayırımı sağlayan alet gaz kromatograf olarak adlandırılır. Gaz kromatograf, karışım halindeki bileşenleri ayırmak için kullanılan kimyasal analiz enstrümanıdır[2]. GK'de, uçucu olan ya da uçucu hale getirilebilen numunelerin analizleri yapılabilir. Şekil 1' de gaz kromatografisinin ana bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Gaz kromatografisinin ana bileşenlerinin şematik gösterimi

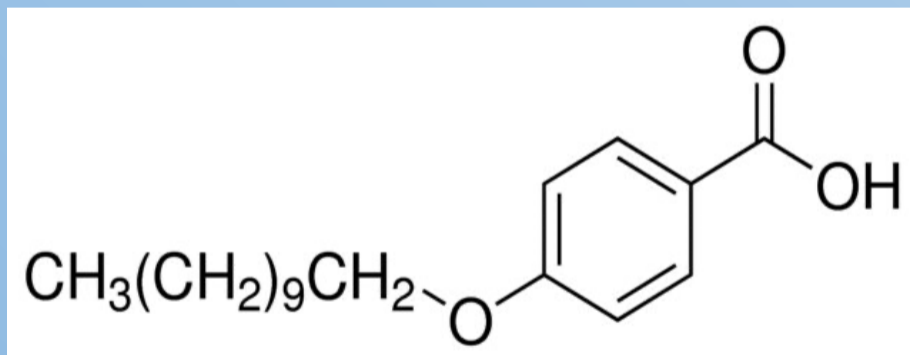
TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ

Gaz kromatografisinde polimerler gibi yüksek molekül ağırlıklı maddeler incelenememektedir. Yüksek molekül ağırlıklı maddelerin incelenmesi için TGK yöntemi kullanılır. TGK tekniğinde, inert bir taşıyıcı gaz kullanılarak, iyi karakterize edilmiş uçucu bir molekülün buharı sabit faz üzerinden geçirilerek sabit fazın özellikleri incelenir. İyi bilinen özelliklere sahip uçucu maddeler olan çözücü molekülleri ile sabit faz arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan alıkonma süreleri incelenerek sabit faz değerlendirilebilir[3].

DENEYSEL KISIM

Kolon Hazırlama

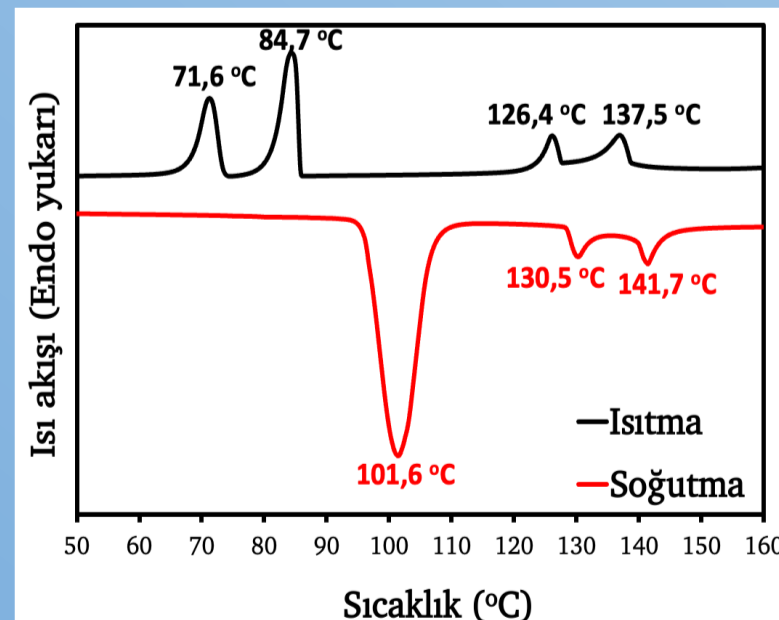
Tez çalışmasında paslanmaz çelikten yapılmış 1 metre uzunluğunda çelik kolon kullanıldı. Analizlerin istenilen bir şekilde yürütülebilmesi ve doğru sonuçların elde edilebilmesi için sıvı kristalin Chromosorb W kolon dolgu maddesi üzerine yaklaşık %8-10 oranında kaplanması gerekmektedir. UDBA sıvı kristali kloroform çözücüsünde tamamen çözüldükten sonra üzerine yavaş ve sürekli karıştırılarak Chromosorb W ilave edildi. Ardından, ısıtıcı su banyosu üzerinde yavaş ve sürekli karıştırılarak kloroformun uçması sağlandı ve homojen toz numune elde edildi. Homojen toz 48 saat 60 °C sıcaklıkta vakum etüvünde tamamen kurutuldu. Hazırlanan kolon dolgu maddesi kromatografik kolon içerisine yaklaşık 1,2 g olacak şekilde dolduruldu. UDBA sıvı kristalinin molekül yapısı Şekil 2' de verildi.



Şekil 2. UDBA sıvı kristalinin molekül yapısı

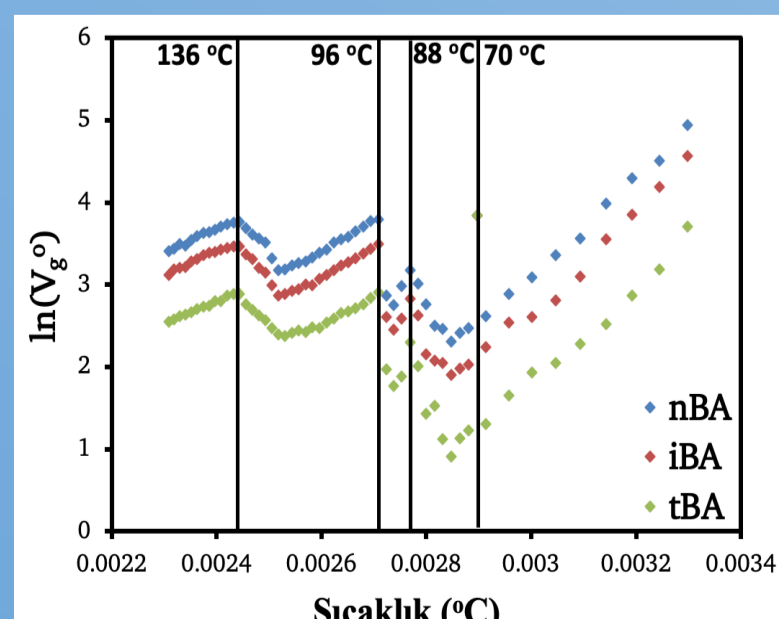
TARTIŞMA VE SONUÇ

UDBA sıvı kristaline ait DSC eğrileri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. UDBA sıvı kristaline ait DSC eğrileri (ısıtma - soğutma, 10 °C/dk)

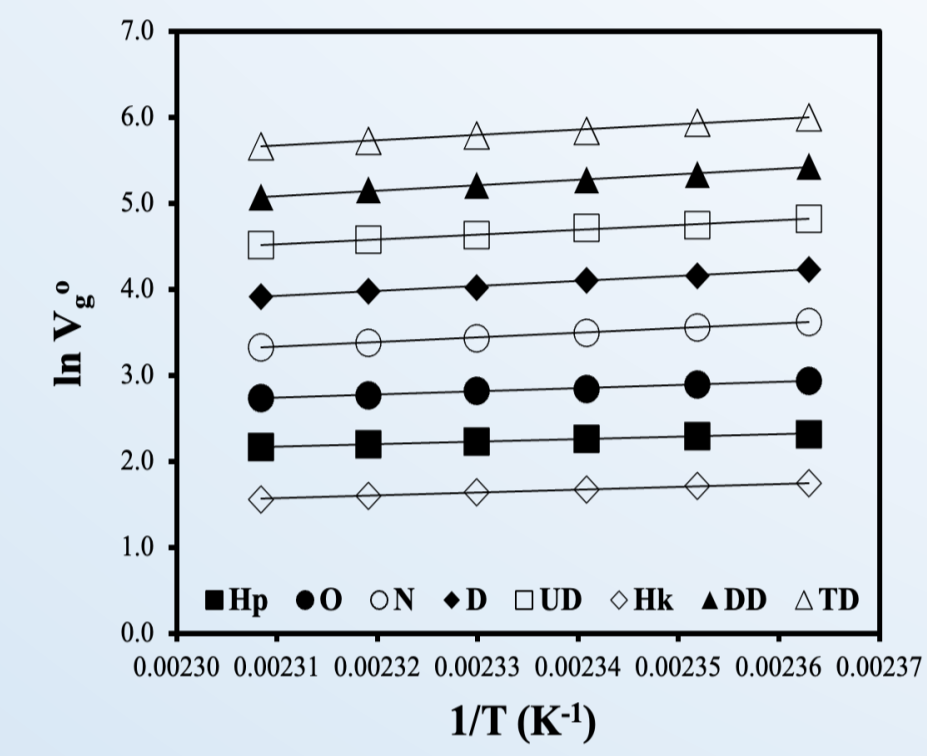
30–160 °C sıcaklık aralığında UDBA sıvı kristali üzerinde nBA, iBA, tBA çözücülerinin alıkonma diyagramları Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. 30–160 °C sıcaklık aralığında UDBA sıvı kristali üzerinde nBA, iBA, tBA çözücülerinin alıkonma diyagramları

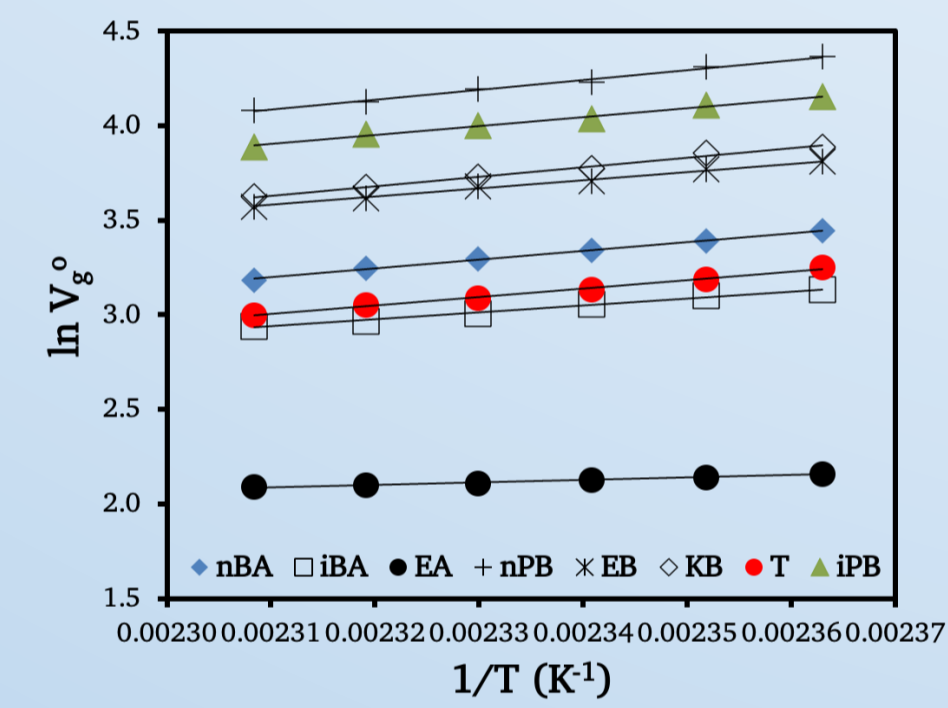
DSC ve TGK ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Hk, Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 150–160 °C sıcaklık aralığında UDBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramı Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Hk, Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 150–160 °C sıcaklık aralığında UDBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramı

Şekil 6'da nBA, iBA, EA, nPB, EB, KB, T ve iPB çözücülerinin 150–160 °C sıcaklık aralığında UDBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramı verilmiştir.



Şekil 6. nBA, iBA, EA, nPB, EB, KB, T ve iPB çözücülerinin 150–160 °C sıcaklık aralığında UDBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramı

Tablo 1'de UDBA sıvı kristali üzerinde 150 °C sıcaklığındaki spesifik alıkonma hacimleri (V_g^0), sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları (Ω_1^∞), Flory-Huggins etkileşim parametreleri (x_{12}^∞), hal denklemleri etkileşim parametreleri (x_{12}^*) ve etkin değişim enerji parametreleri (x_{eff}) verilmiştir.

Sıcaklık (150 °C)	V_g^0	Ω_1^∞	x_{12}^∞	x_{12}^*	x_{eff}
Hk	5,74	7,48	1,04	1,12	23,38
Hp	10,14	6,87	1,08	1,12	20,51
O	18,87	6,06	1,06	1,05	17,14
N	37,34	5,07	0,98	0,94	12,62
D	68,44	4,62	0,98	0,91	10,96
UD	124,54	4,26	0,98	0,90	10,07
DD	228,60	3,89	0,97	0,87	9,12
TD	403,06	3,73	1,01	0,89	9,50
nBA	31,35	3,48	0,60	0,64	3,68
iBA	22,91	3,86	0,67	0,70	3,47
EA	8,66	5,18	0,86	0,99	19,96
nPB	78,77	3,14	0,52	0,51	4,88
iPB	63,65	3,11	0,52	0,52	4,78
EB	45,07	3,47	0,56	0,59	8,06
KB	48,83	2,69	0,47	0,51	8,29
T	25,81	3,28	0,43	0,49	3,17

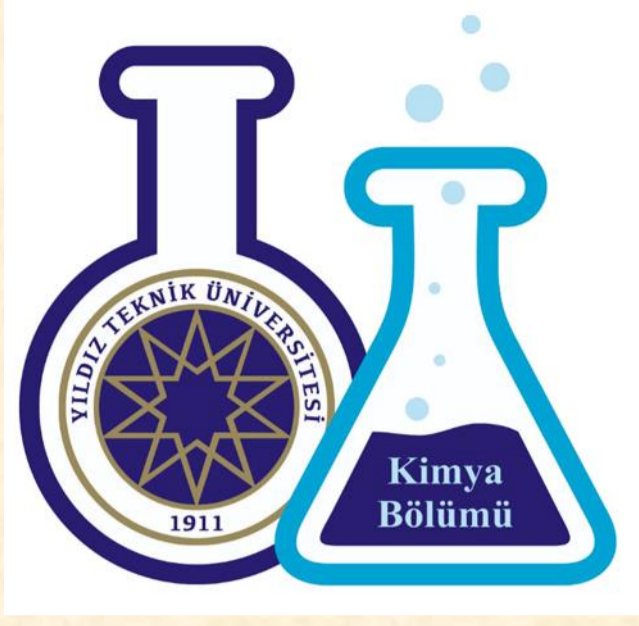
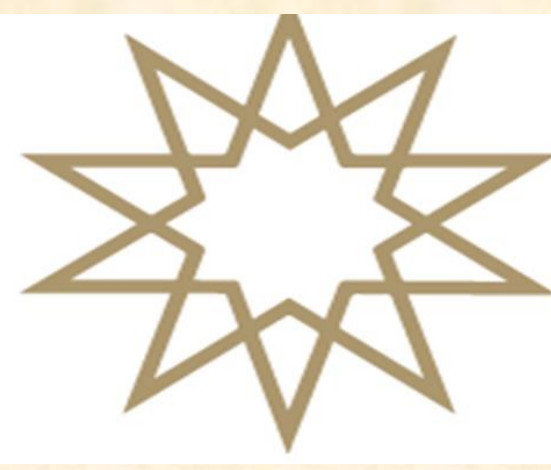
Flory-Huggins teorisi, x_{12}^∞ değerinin 0,5'ten küçük olması durumunda kullanılan çözücülerin sıvı kristal için iyi çözücü olduğu ve x_{12}^∞ değerinin 0,5'ten büyük olması durumunda ise çözücülerin sıvı kristal için zayıf çözücü olduğu varsayımına dayanmaktadır. Değerlerden 150-160 °C sıcaklık aralığında nPB, iPB, EB, KB ve T için 0,5 civarı olduğu, bu nedenle bu çözücülerin UDBA sıvı kristali için iyi çözücüler olduğu, nBA ve iBA'nın orta derecede iyi çözücü olduğu, diğer çözücülerin ise UDBA sıvı kristali için zayıf çözücüler olduğu tespit edildi.

UDBA molekül ile çözücüler arasındaki etkileşimi incelemek ve sıvı kristalin çözünürlüğünü incelemek için kullanılan bir diğer parametre de etkin değişim enerji parametresidir.

x_{eff} değerlerinin genellikle iyi çözücüler için küçük değerlerde, zayıf çözücüler için ise büyük değerlerde olduğu kabul edilmektedir. Tablo 1 incelendiğinde, x_{eff} değerlerinin genelde iyi çözücüler için daha düşük değerler verdiği görülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] A. Ayad, F. Mutelet, A. Negadi, W. E. Acree, B. Jiang, A. Lu, D. V. Wagle, and G. A. Baker, "Activity coefficients at infinite dilution for organic solutes dissolved in two 1-alkylquinuclidinium bis(trifluoromethylsulfonyle)imides bearing alkyl side chains of six and eight carbons," Journal of Molecular Liquids, vol. 215, pp. 176–184, 2016.
- [2] F. Cakar, and O. Cankurtaran, "Determination of secondary transitions and thermodynamic interaction parameters of poly (ether imide) by inverse gas chromatography," Polymer Bulletin, vol. 55, pp. 95–104, 2005.
- [3] Thielmann, F., Butler, D.A., Williams, D.R. ve Baumgarten, E., (2000). "Characterisation of Microporous Materials by Dynamic Sorption Methods", Studies in Surface Science and Catalysis, 129: 633-638



KİMYA BÖLÜMÜ

HYALURONİK ASİTİN KEMİK VE KIKIRDAK DOKUDAKİ ETKİNLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Derin Nezaket YILDIRIM 18024058

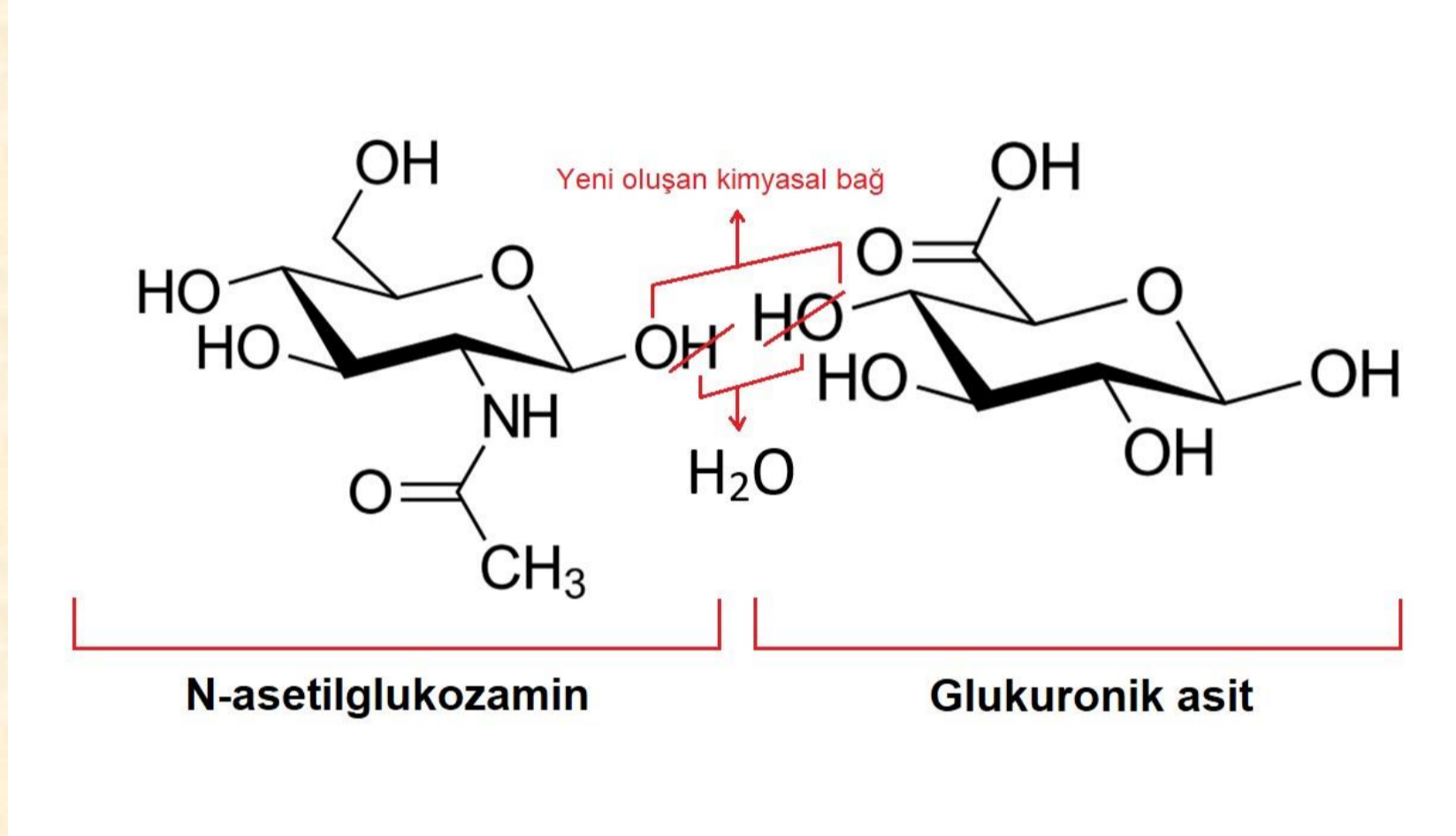
Danışman: Prof. Dr. Melda ALTİKATOĞLU YAPAÖZ

ÖZET

Hyaluronik asit (HA) insan vücudunda doğal olarak bulunan bir biyopolimer olup, endüstriyel olarak mikroorganizmalar veya bazı hayvanlar kullanılarak da üretilebilir. Deri için mükemmel bir nemlendirici olan bu kimyasal, yara onarımı, hücre göçü, anjiyogenez gibi birçok süreçte görev alır. Öte yandan kanser, diyabet, çeşitli kemik ve kıkırdak hastalıklarında da terapötik rol üstlenir. Son yıllarda, hyaluronik asitin çeşitli modifikasyonları gerçekleştirilerek HA bazlı hidrojeller üretilmiştir. Biyobozunur ve biyoyoumlu olmasının yanı sıra toksik olmaması sebebiyle tercih edilen bu hidrojeller hala geliştirilme aşamasında olup, kemik ile kıkırdak rejenerasyonu ve osteogenez için umut vaat edici bir konumdadır. Özellikle köpek, at, tavşan, sıçan gibi çeşitli hayvanların üzerinde yapılan deneyler sonucunda hyaluronik asitin eklem hastalıklarındaki onarıcı ve yenileyici etkisi kanıtlanmıştır. Bu çalışmada, hyaluronik asitin yapısal özellikleri, metabolizması ve biyolojik işlevi detaylı olarak ele alınmış olup, enjekte edilebilir hidrojel formunun çeşitli deneylerde kullanılarak etkisi araştırılmıştır.

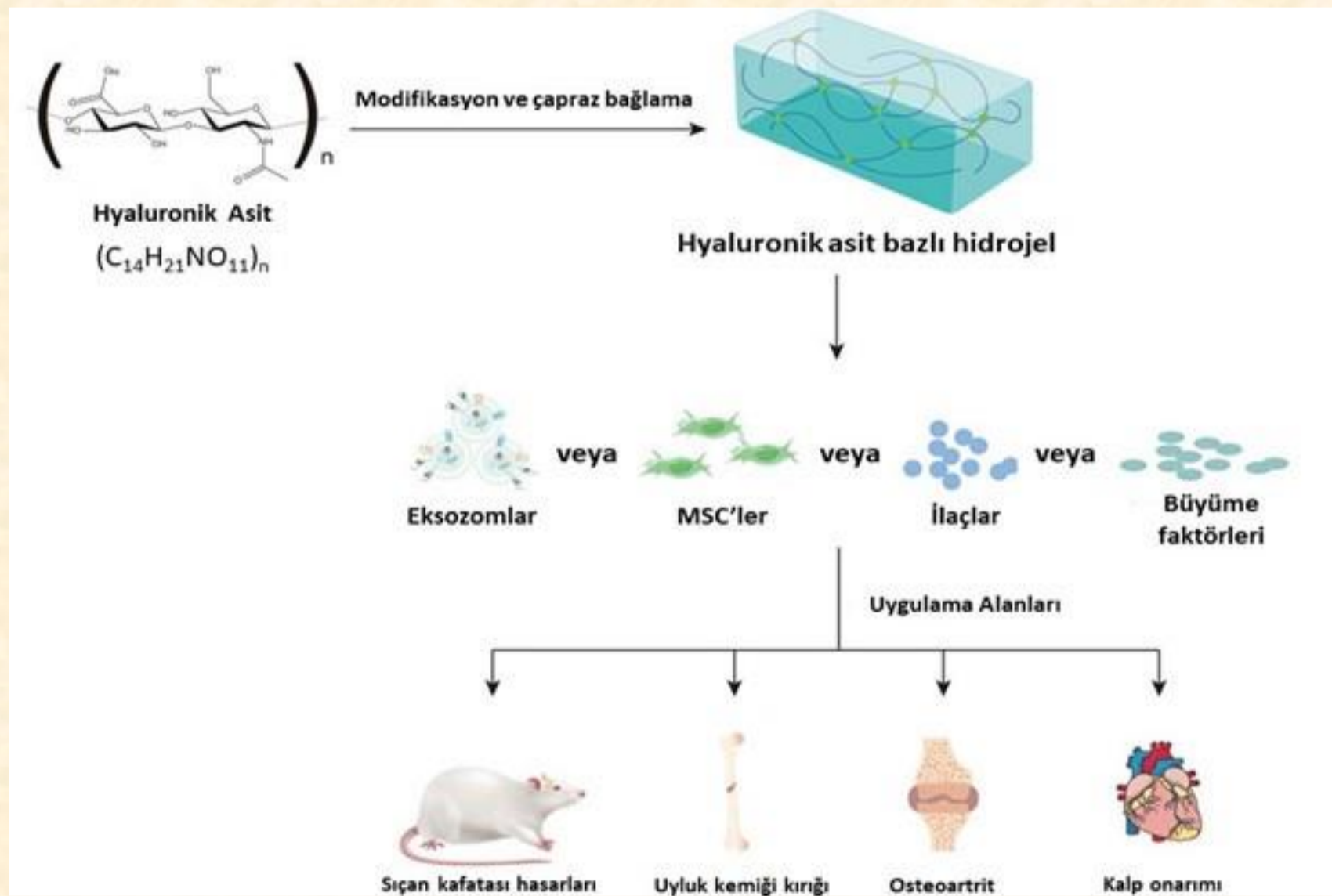
Hyaluronik Asit

Hyaluronan ya da hyaluronat olarak da bilinen hyaluronik asit, tüm canlı organizmalarda, en basit yapıli bakteriden en karmaşık yapıli canlıya kadar, doğal olarak bulunan şeffaf, jel benzeri kimyasal bir maddedir. HA, doğrusal (lineer) bir polisakkarit zinciri oluşturan monosakkaritlerden olan D-glukuronik asit ve N-asetilglukozamin'in birbirine β -1,3 ve β -1,4 glikozidik bağlarla bağlanması sonucu oluşan sülfatlanmamış, polianiyonik bir glikozaminoglikan (GAG) polisakkarittir. Bağ dokuda hücre dışı (ekstrasellüler) matrisin ana bileşeni olan hyaluronik asitin ortalama molekül ağırlığı 0,1-10 milyon Dalton arasında değişir. Cilt, gözün vitröz sıvısı, bağ dokusu, göbek kordonu, eklem sıvısı gibi çeşitli insan dokularında doğal olarak yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Hyaluronik asit vücutta fibroblastlar, kondrositler, tip B sinovisitler tarafından üretilirdiği gibi endüstriyel olarak horoz ibiğinden ya da bakteriyel fermantasyon yolu ile üretilebilir.

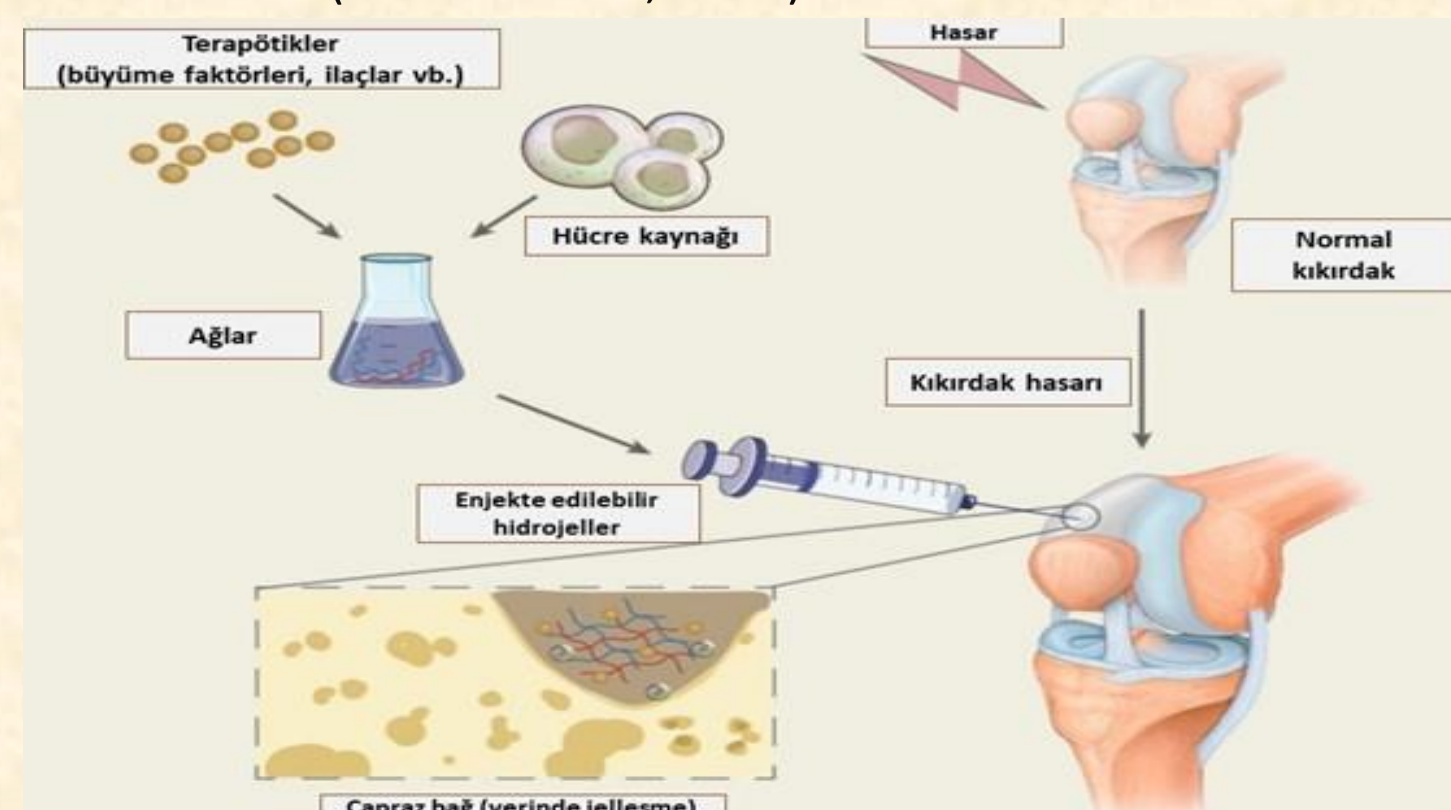


Hyaluronik Asit Bazlı Hidrojeller

Hidrojeller, çapraz bağlarla bir arada tutulan hidrofilik polimer zincirlerinden oluşan üç boyutlu gözenekli ağlardır. Hyaluronik asit bazlı hidrojeller, hyaluronik asitin yapısında bulunan hidroksil ya da karboksil gruplarının modifikasyonları sonucunda oluşturulur. Ayarlanabilir fizikokimyasal özellikler, biyolojik yapı, biyoyoumluluk, biyobozunurluk, non-toksiklik, çok yönlülük ve doğal ECM'ye yüksek benzerlik gibi benzersiz avantajları nedeniyle kemik ve kıkırdak doku mühendisliğinde umut verici bir malzemedir.



Son zamanlarda, enjekte edilebilir hidrojellerin doku (kıkırdak, kemik, deri, kalp dokusu, sinirler) onarımı için yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Minimal düzeyde invaziv bir topikal enjeksiyonun ardından, biyoaktif maddeler içeren hücre yüklü biyoyoumlu ve biyobozunur hidrojellerin yerinde oluşumu, daha büyük, daha derin ve düzensiz lezyonların doğru şekilde doldurulmasına, hücrelerin ve biyoaktif maddelerin kontrollü dağılımına ve böylece geliştirilmiş verimli doku büyümesi için hücrelerin ve terapötiklerin (büyüme faktörleri, ilaçlar, vb.) hedeflenen iletimine izin verir. İlaçlar ve biyoaktif moleküller dahil olmak üzere terapötikler, genellikle polimer bazlı enjekte edilebilir maddeler tarafından oluşturulan ağlarda kapsülendirir. Tüm bileşenler öncü sıvı solüsyonu oluşturur ve hasarlı kıkırdakların ve kemiklerin hedef bölgelerine enjekte edilir. Enjekte edilebilir hidrojeller, kimyasal reaksiyonlar veya fiziksel faktör indüksiyonu yoluyla yerinde jelleşir ve kıkırdak veya kemik kusurlarını onarması beklenir (Amini ve Nair, 2012).



Osteoartrit

Hyaluronik asitin enjeksiyon olarak en çok kullanıldığı alan olan osteoartrit (OA), kıkırdak hücre dışı matrisinin (ECM) kademeli olarak bozulmasının yanı sıra eklem sağlığının bozulmasıyla ilişkili ağrı ve fiziksel zorluklarla karakterize edilebilen bir rahatsızlıktır. Günümüzde osteoartritli diz eklemlerinde, özellikle ağrının azaltılması ya da giderilmesi ve diz işlevlerini eski haline döndürmek için hyaluronik asit kullanılmaktadır. Kıkırdak üzerinde bulunan hyaluronik asit, bir katman görevi göerek litik enzimler ve enflamatuar hücrelerin kıkırdağa nüfuz etmesine karşı kıkırdağı korur. Hyaluronik asitin temel fonksiyonu, diz eklemine elastisite ve viskozite kazandırmaktır. Bu işlevler, dize uygulanan stres miktarına bağlı olarak değişir. Yüksek strese maruz kalan hyaluronik asidin elastisitesi artarken viskozitesi azalır. Düşük stresli durumlarda da tam tersi bir etki görülür.

Osteoartritli dizlerde, hyaluronik asit konsantrasyonu yarı yarıya hatta üçte birine kadar düşer ve yarı ömrü de azalır. Bu durumda, sinoviyal sıvının fiziksel özellikleri bozulur ve kıkırdağın bütünlüğünü sağlayan kollajen liflerde kopmalar meydana gelir. Sonuç olarak, kıkırdakta kayıplar ve hasarlar meydana gelir.

Osteoartritli dizlere, HA enjekte edilmesi viskosuplementasyon olarak isimlendirilmektedir ve HA'nın temel etkisinin bu mekanizmayla gerçekleştiği bilinmektedir. Hyaluronik asitin analjezik, antiinflamatuvar, anabolik ve kıkırdak onarıcı etkilere sahip olduğu kanıtlanmıştır. Dışarıdan verilen HA'nın, sinovyal eklemlerde yağlanmayı artırdığı ve deneysel olarak osteoartrit oluşturulan dizlerde artmış olan sürtünmeyi azalttığı gösterilmiştir. Ayrıca, osteoartrit gelişim sürecinde kıkırdak matrisinde bulunan glikozaminoglikanları artırdığı bildirilmiştir. Kusurlu menisküs dokusunda kollajenin yeniden oluşumunu artırarak ve ödemi önleyerek menisküs yenilenmesini artırdığı da belirtilmiştir.

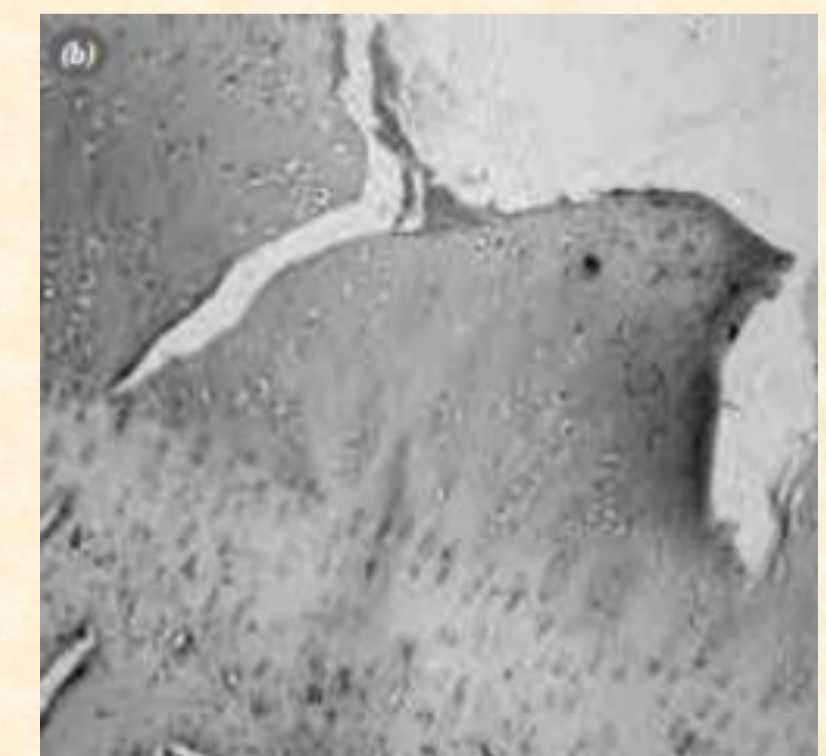
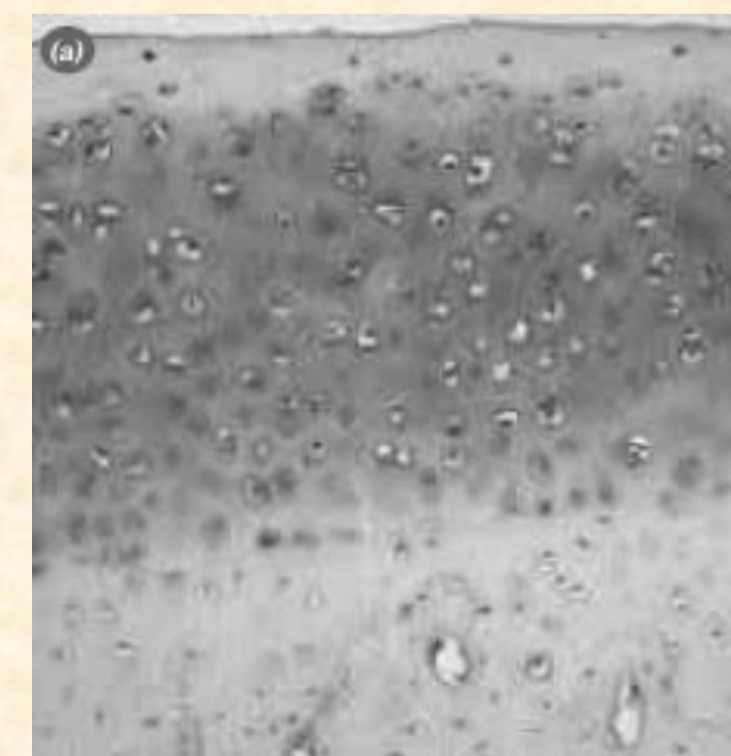
Literatürden Örnek Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, tavşanlar üzerinde yapılan deneyler sonucu enjekte edilebilir hidrojellerin erken osteoartrite sağladığı katkılar gözlemlenmiştir.

Ağırlıkları 2.7 ila 4.5 kg arasında 10 adet Yeni Zelanda türü yetişkin erkek tavşanın kullanıldığı bu deneyde, tavşanların dizleri bölgesel olarak temizlenerek kesik atıldı ve cilt altı dokuya geçilerek eklem girildi. Her iki dizinin ön çapraz bağı, 100 mg/kg ketamin ve 8 mg/kg ksilazin kullanılarak intramusküler anestezi yapılarak ve bistüri kullanılarak kesildi. Bu şekilde osteoartrit oluşturuldu. Sağ dizlere, toplam üç kez (haftada bir kez) 0.6 ml (15 mg/ml) hyaluronik asit enjekte edildi ve bu verilerden çalışma grubu oluşturuldu. Sol dizlere ise aynı şekilde 0.6 ml serum fizyolojik (SF) uygulandı ve bu verilerden ise kontrol grubu oluşturuldu. Eklem içi serum fizyolojik ile yıkanarak temizlendi ve en sonunda dikişler atıldı. Çalışma süresince üç tavşan farklı haftalarda öldüğü için bu tavşanlar değerlendirmeye alınmadı. On ikinci haftada, yüksek dozda anestezi altında hayvanların yaşamları sonlandırıldı ve dizlerindeki kıkırdak alanı ölçümleri yapıldı. Ameliyattan 12 hafta sonra tavşanlar uyutularak öldürüldü.

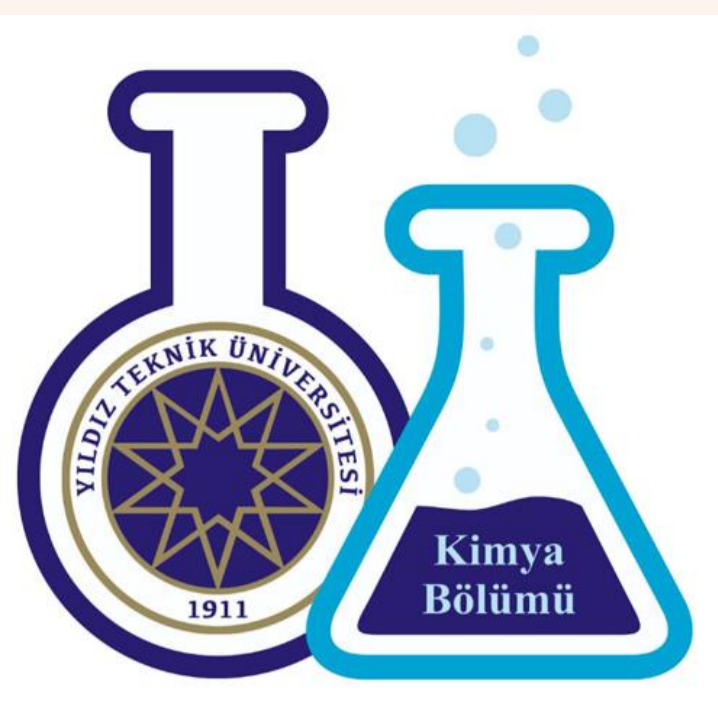
Deneysel süreçte hiçbir tavşanda enjeksiyonlara dayanan yan etki gözlenmedi ve cerrahi operasyondan sonra enfeksiyon oluşmadı. Hyaluronik asit ve SF uygulanan dizler arasında kıkırdak alanı ortalaması sırasıyla 1.097 mm² ve 0.477 mm² bulundu. Tidemark devamlılığı kriterlerinde, kıkırdak yapısı açısından sırasıyla 0.86 ve 4.43 değerleri bulunmuştur (p<0.05 değerleri anlamlı olarak kabul edilir). Bu sonuçlara göre HA uygulanan dizlerin hiçbirinde herhangi bir bozukluk veya kusur görülmezken, SF uygulanan dizlerin dördünde bozulma görüldü.

İlk resimde (a) hyaluronik asit grubundaki bir tavşanın dizinin histolojik görünümü gösterilmiştir. Kondrosit proteoglikan konsantrasyonunda azalma görülür. İkinci resimde (b) ise serum fizyolojik uygulanan bir tavşanın dizinin histolojik görünümü verilmiştir. Tidemark'a kadar uzanan çatlak (yırtılma) oluşumları ve proteoglikan konsantrasyonunda belirgin azalma görülür (Şen vd., 2004).



REFERANSLAR

- [1] Amini, A. A., Nair, L. S. (2012). "Injectable hydrogels for bone and cartilage repair", Biomedical materials, 7(2), 024105.
- [2] Necas, J., Bartosikova, L., Brauner, P., Kolar, J. (2008). "Hyaluronic acid (hyaluronan): a review", Veterinarni medicina, 53(8), 397-411.
- [3] Şen, C., Güneş, T., Saygı, B., Erdem, M., Köseoğlu, R. D., Kılıç, N. (2004). "Eklem içine uygulanan hyaluronik asidin erken evreli osteoartritte kıkırdak koruyucu etkisi: Tavşanda deneysel çalışma.", Acta Orthopaedica et Traumatologica Turcica, 38(5), 348-352.



DEPARTMENT OF CHEMISTRY

CARCINOGENIC METHYL ORANGE DYE SEQUESTRATION USING BORON CARBIDE-FILLED-POLYPYRROLE COMPOSITES FROM WASTEWATER

Elif ŞEN 18024083

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem YAZICI

ABSTRACT

In this paper, polypyrrole (PPy) composites (PPy- B₄C) filled with boron carbide (B₄C) at different ratios were synthesized for the sorption of carcinogenic methyl orange (MO) dye from aqueous media. In sorption experiments, firstly, optimum process parameters including operating time (0-210 min), adsorbent mass (0.01-0.30 g/50 mL), concentration (10-50 mg/L), and pH (2-12) were determined. The raw data obtained from the sorption tests were applied to the various isotherms and the Langmuir model showed the best results. The maximum sorption capacities for pristine B₄C, pristine PPy, and PPy- B₄C-10 composite were calculated as 208.3, 285.7, and 222.2 mg/g at 25°C, respectively. It was determined that the sorption process followed the *pseudo-second-order* kinetic and the chemisorption process occurred. From the enthalpy values, it was determined that the process was endothermic for pristine B₄C (+40.82 kJ/mol) and pristine PPy (+27.33 kJ/mol), and exothermic for PPy- B₄C-10 (-7.48 kJ/mol). It can be said that the sorption process of MO dye on composites can be realized by electrostatic interactions, π-π interactions, H-bonding, and pore diffusion. All results showed that the prepared composites could be used as an efficient and potential adsorbent in the sorption of anionic pollutants from an aqueous environment.

GENERAL INFORMATION

Water resources, which are essential to all life on Earth and are currently one of the most pressing problems, are becoming insufficient owing to natural disasters, armed conflicts, and other factors as well as pollution from industrial activities. In addition to pollution from many sectors, including as the textile, cosmetics, food, and pharmaceutical ones, there is an unprecedented amount of garbage being dumped into water bodies due to population growth (Ahmadian et al., 2023).

Even at very low concentrations, the release of dyes that are challenging to remove because of their high thermal and photostability has a negative effect on the photosynthetic process. Also, those that are harmful and carcinogenic damage aquatic life as well as human health. Methylene blue (MB), crystal violet (CV), malachite green (MG), methyl red (MR), rhodamine B (RhB), congo red (CR), and MO are the dyes that are most frequently employed. One of them is MO, an anionic monoazo dye with a red to yellow color change spectrum and a pH range of 3.1 to 4.4. But, if taken accidentally, reductase enzymes in the gut and liver may catalyze the cleavage of the azo group in MO, leading in the creation of aromatic amines, which are potential carcinogens and may result in intestinal cancer. The purification of water sources has emerged as a significant problem that needs to be resolved immediately because to the damaging effects that pollutants, particularly dyes, have on environment.

The most promising approach for removing pollutants from wastewater is adsorption, which is a surface phenomena based on the elimination of pollutants via sorption on the surface. Although adsorption is often regarded as the most suited and useful technique due to its high effectiveness and low cost, there are many alternative processes that are accessible. One of the most often used materials in adsorption applications recently is conductive polymers (CPs) like polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy). CPs are promising adsorbents because of their inexpensive cost, non-toxicity, changeable surface qualities, ecologically benign nature, regeneration, mechanical strength, and other attributes.

A simple chemical or electrochemical procedure can be used to easily produce PPy, a biocompatible conductive polymer. Its backbone's positively charged nitrogen atoms interact electrostatically with anionic compounds. The interactions, H-bonding, ion exchange, reduction, and chelation that rely on the type of pollutants affect how PPy adsorbs them. In the adsorption processes, PPy can be employed in a variety of forms, including its natural form, PPy bio-adsorbents, clay minerals-filled PPy composites, and PPy composites filled with inorganic materials.

Dyes And Dyestuff

A dye is a colored substance that has a propensity to bond with the material it is applied to. The majority of the time, aqueous solutions are used to apply dye. Certain external compounds known as mordant are utilized to improve the performance of dye on the fiber. In order to give the appearance of color, dyes and pigments absorb different wavelengths of light differently. There are many reasons why dye exists, but the main one is that it absorbs light in the visible range (400–700 nm). Compounds with chromophore and auxochrome groups form dyestuffs. The compounds dye characteristic comes from the chromophore group. Although such a compound is colored, it does not yet have the characteristics of a dyestuff because the resulting color is quickly removed mechanically and the dye does not have the ability to bond to fiber. It requires both an auxochrome group and a chromophore group to transform into a true dyestuff. The compound has the ability to electrolytically dissociate thanks to the auxochrome group, which also helps the chromophore group function more efficiently by facilitating salt formation with the compound (V. K. Gupta & Suhas, 2009).

Methyl Orange

MO is a water-soluble monoazo dye that has wide use in the textile, printing, paper, pharmaceutical, food industry and research laboratories. Since the aqueous solution of MO behaves like a weak acid, it is used as an acid-base indicator in analytical chemistry laboratories.

The basic color of MO is red and the acidic color is yellow. The pH transition range is between 3.1 and 4.4.

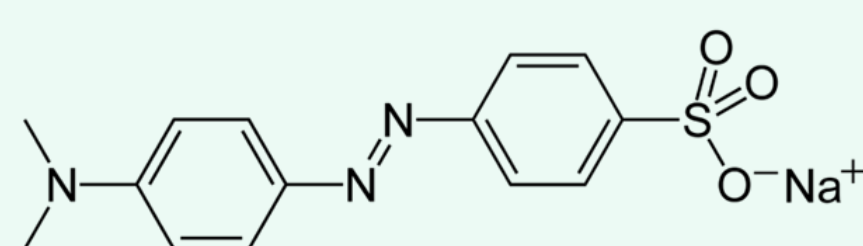


Figure 1. Methyl orange

Treatment Techniques of Wastewater

Today, the need for water is increasing and water resources are rapidly depleting. The treatment of wastewater is very important for the protection of water resources. Different treatment methods are applied in the cleaning of wastewater.

Dyestuffs supplied to water sources constitute a small part of this pollution as an organic load; however, even the presence of very low concentrations of dyestuffs in the receiving environment is aesthetically undesirable. For this reason, color removal processes from textile industry wastewater containing dyestuffs are gaining importance from an ecological point of view.

Industrial dyes and pigments are primarily used in the textile dyeing industry. The dyestuffs discharged to the environment together with the wastewater generated as a result of the activities of the industries can reach the fruits and vegetables by mixing with the drinking water, underground water or irrigation water. It is also difficult to remove the dyestuffs in the complex sewage. One process alone is not enough for color removal, a combination of different processes takes place. Which treatment method will be used depends on the character, concentration, amount, discharge limits and reusability characteristics of the wastewater.

In a study conducted in two wastewater treatment plants (Loughborough and Wanlip) in England, the dyestuff ratios were reported as 64% reactive dyestuffs, 6.5% direct dyestuffs and 11% disperse dyestuffs. The remaining 18.5% consisted of metal-complex, basic, acid, sulfur and cube dyestuffs.

Chemical, biological and physical methods are used for color removal in wastewater.

Adsorption

Adsorption is the phenomenon of adsorption on the surface of the phase, which is based on the adsorption of certain components dissolved in the fluid phase to a solid adsorbent surface.

Ions in the solid lattice are balanced by attractive forces. However, the unbalanced forces of the atoms on the solid surface attract the substances in the solution to the solid surface and the surface forces are balanced. In this way, the adsorption of the substances in the solution to the solid surface takes place. The separation of the adsorbed particles from the surface is called desorption, the adsorbent substance is called adsorbent and the adsorbed substance is called adsorbate.

Adsorption occurs spontaneously under constant pressure and constant temperature. Therefore, the free enthalpy change during adsorption, also known as the free enthalpy of adsorption ΔG , must always have a negative sign. Entropy change during adsorption, ΔS and adsorption enthalpy value ΔH ΔG change under any condition;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

For Standard Conditions;

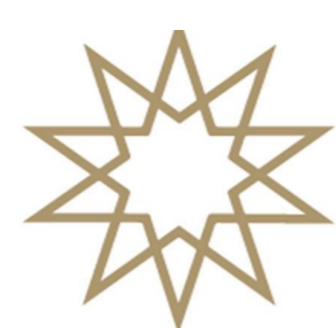
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Entropy change during adsorption, ΔS and adsorption enthalpy value ΔH 2.1. show different changes depending on temperature.

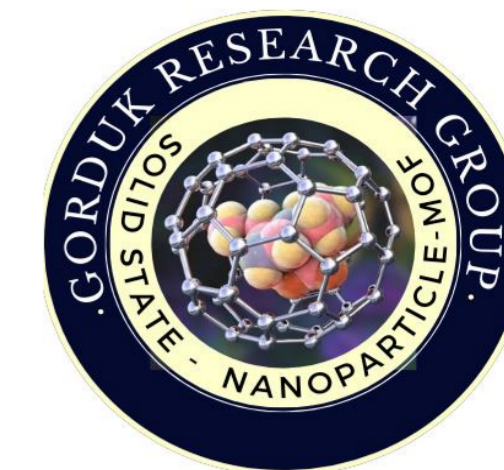
The surface characteristics of the adsorbent have an impact on the rate of the adsorption process and the quantity of material adsorbed. In general, compounds from aqueous solutions or any material from the gas phase are removed using adsorbents having a high surface area, such as activated carbon. The adsorbent will absorb more gas when the pressure is raised while gases are being absorbed. For the adsorption of solutions, the same principle holds true. The type of material to be adsorbed and its concentration in the solution are crucial factors in adsorption from solution (Özdemir, 2005)

REFERENCES

- Ahmadian, M., Derakhshankhah, H., & Jaymand, M. (2023). Recent advances in adsorption of environmental pollutants using metal-organic frameworks-based hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 231, 123333. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123333>
- Gupta, V. K. & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Haleem, A., Shafiq, A., Chen, S.-Q., & Nazar, M. (2023). A Comprehensive Review on Adsorption, Photocatalytic and Chemical Degradation of Dyes and Nitro-Compounds over Different Kinds of Porous and Composite Materials. *Molecules*, 28(3), 1081. <https://doi.org/10.3390/molecules28031081>
- Özdemir, Y. (2005). Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği [MasterThesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. <http://dspace.balikesir.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12462/1480>



ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS USED IN SUNSCREENS



EMEL HÜSEYİN 18024901

ASSOC. PROF. DR. SEMİH GÖRDÜK

ABSTRACT

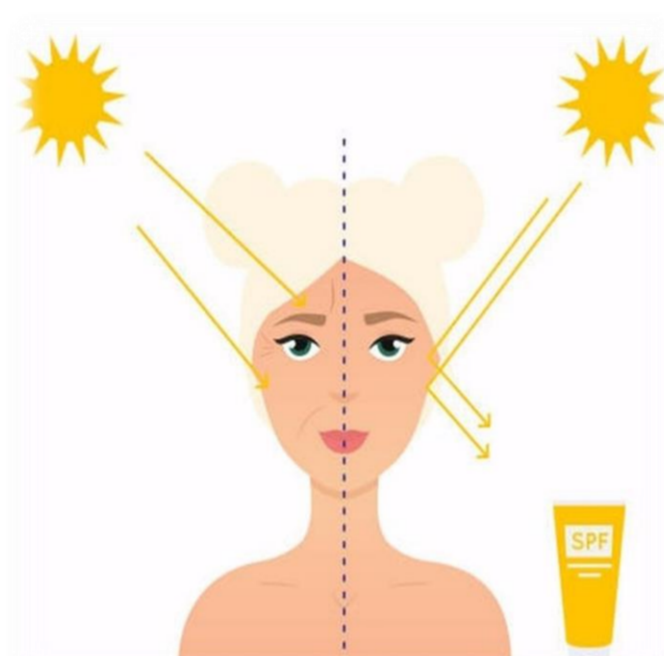
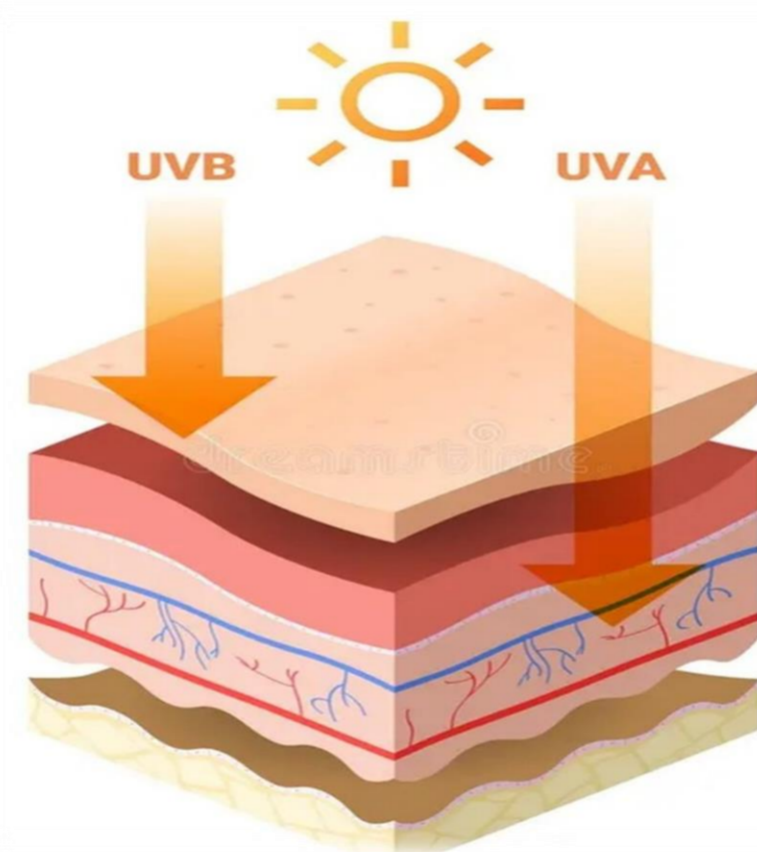
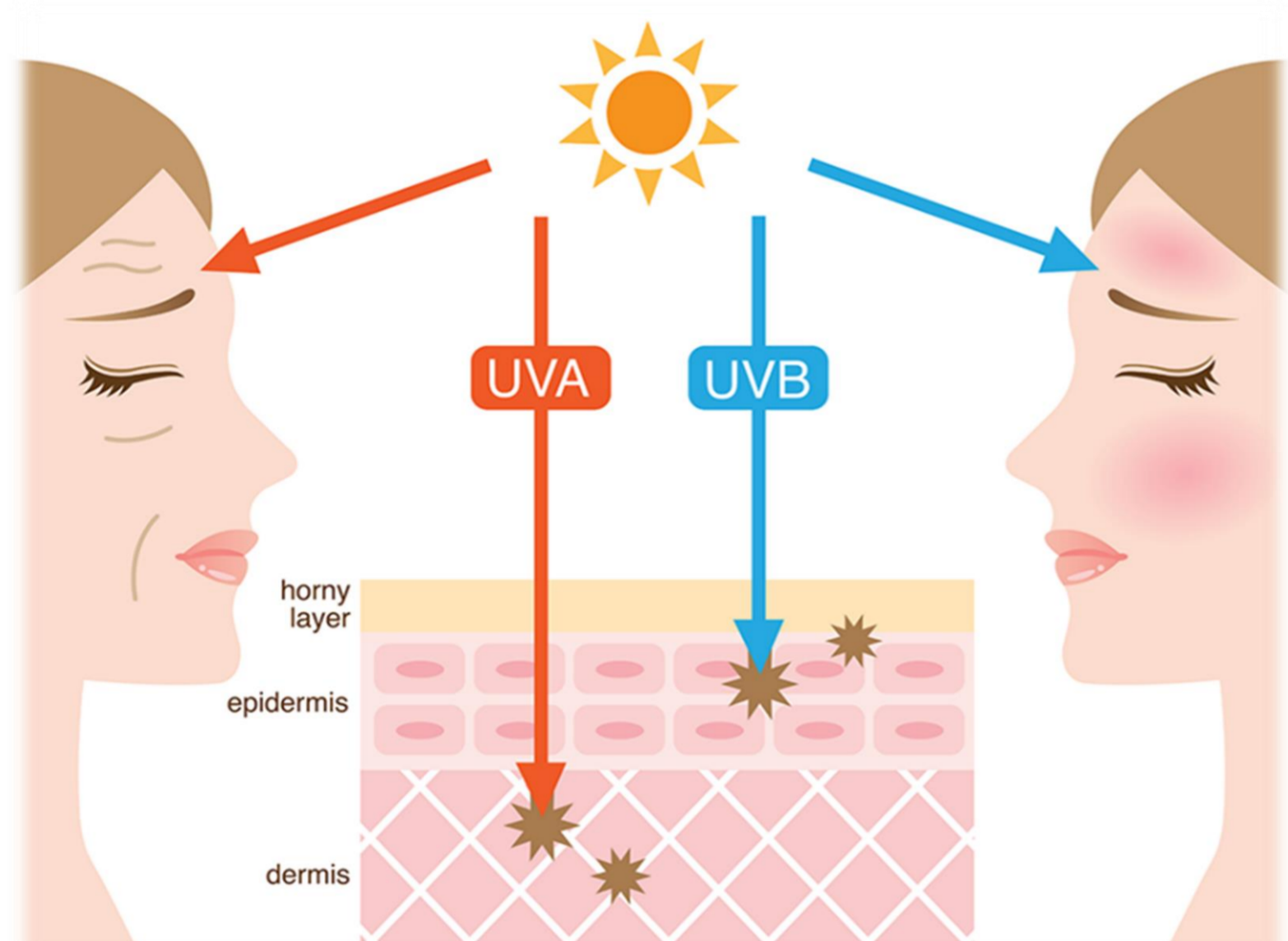
UV radiation has been extensively studied due to its potential harm to the skin, necessitating the adoption of protective measures. Researchers emphasize the significance of sunscreen as an effective protective measure. Sunscreens play a critical role in shielding the skin from the detrimental effects of UV radiation. They consist of organic and inorganic compounds that possess distinct properties, mechanisms of action, and potential benefits. In this thesis, we examined the most common organic and inorganic compounds used in sunscreen like avobenzone, octinoxate, oxybenzone and homosalate as organic compounds, also known as chemical filters. Additionally, titanium dioxide, zinc oxide, cerium oxide and iron oxide are used as inorganic compounds, also referred to as physical filters. The selection of these compounds for sunscreen formulation has been conducted with great care, considering their capacity to offer effective UV protection while minimizing any potential negative consequences to human health and the environment.

Cosmetic products

Cosmetics are created with the purpose of improving or modifying the appearance of the face, skin, hair, and body. They are typically composed of a blend of natural and artificial components and can exist in various forms such as creams, lotions, powders, gels, sprays, and serums. Cosmetics can be categorized into various types, including makeup, skincare products, hair care products, fragrances, and personal care items (1,2).

UV light

UV radiation can be divided into three forms based on wavelengths: UVA, UVB, and UVC. UVA, also known as long-range waves, are lower energy waves that penetrate the dermis, causing collagen destruction, aging, and tanning. On the other hand, UVB rays are short-range, high-energy waves responsible for epidermal burning (1,2).



Sunscreen

Sunscreen is a type of cosmetic that contains molecules called UV filters, which can protect the skin from ultraviolet radiation. These filters can be physical, chemical, or a combination of both, and they work by absorbing, reflecting, or dispersing UVB and UVA radiation (1,2).

Compounds used in sunscreen

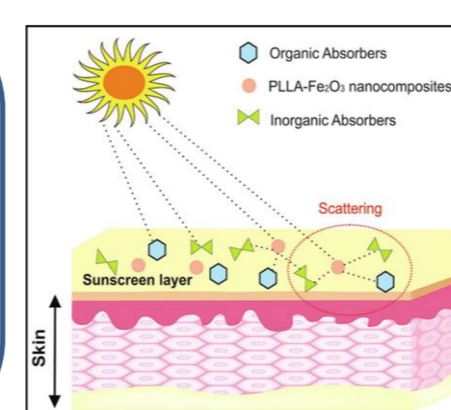
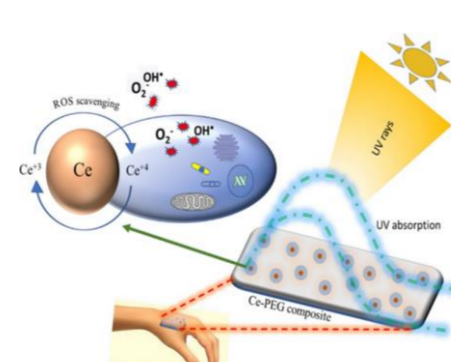
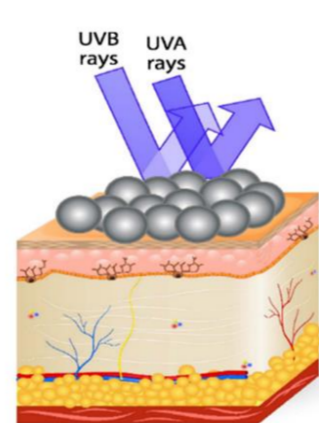
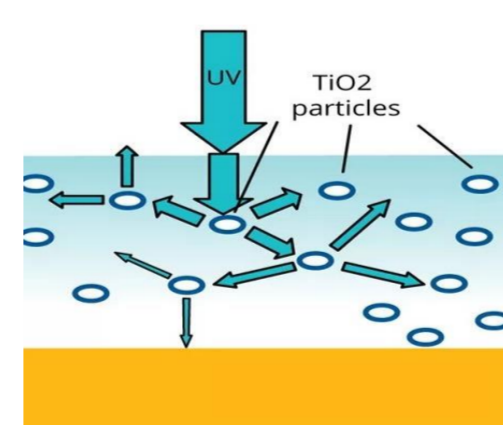
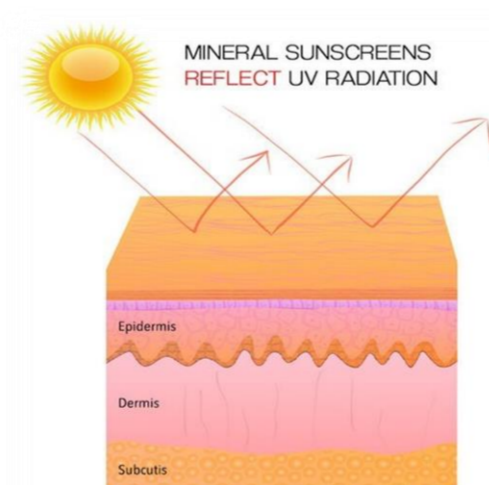
Titanium dioxide, Zinc oxide, Cerium oxide, and Iron oxide are inorganic filters (minerals), the safest and most highly recommended form of sunscreen filter. They involve reflecting and scattering UV radiation away from the skin, rather than absorbing it. These particles reside on the surface of the skin, creating a physical barrier that reflects UV radiation (1,3).

Titanium dioxide (TiO₂) can protect the skin from UVA, UVB, and blue light. It is suitable for all skin types. It is inert, hypoallergenic, and stable in sunlight. However, titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) can create harmful substances when exposed to UV radiation, potentially generating reactive oxygen species (ROS). Coating TiO₂ with lignin, a natural antioxidant that can absorb UV rays, helps counteract ROS and prevent the damage they may cause (1).

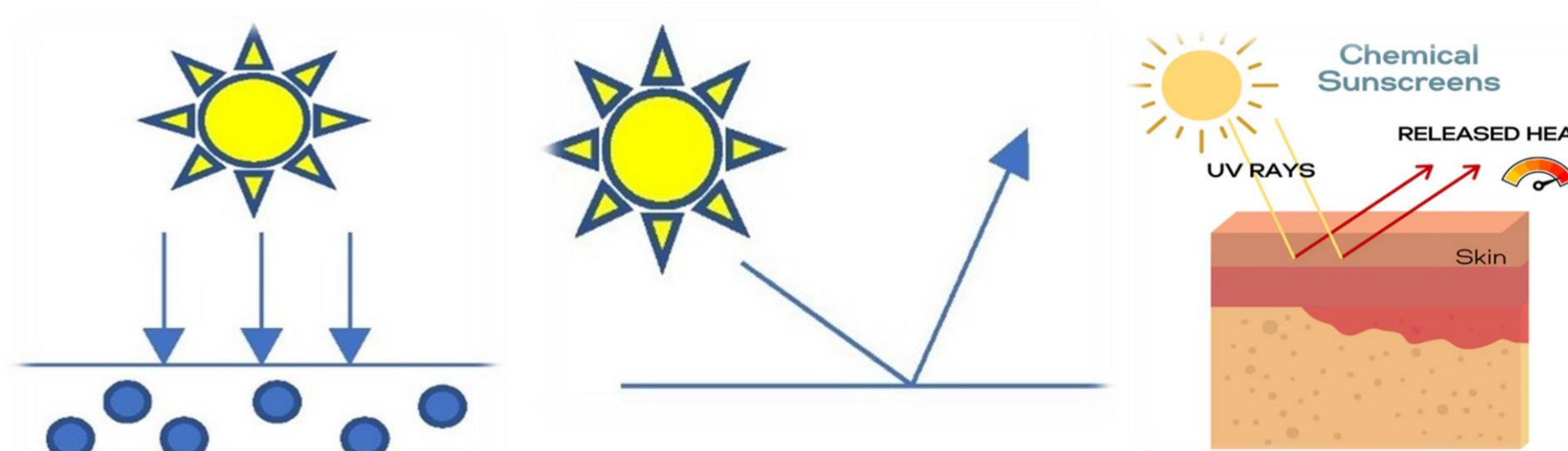
Zinc oxide is an excellent choice for individuals with acne-prone skin because it does not clog pores, is gentle, and suitable for sensitive skin. It also possesses **antimicrobial properties**, which help heal sunburn and other skin damage. Zinc oxide is stable in sunlight, environmentally friendly, and offers immediate protection upon application to the skin without requiring any absorption time (1).

Ultrafine ceria (CeO₂) appears natural on the skin and does not create a white look. It has the ability to oxidize organic substances. However, when used as nanoparticles, ceria can absorb and scatter UV radiation. Additionally, ceria nanoparticles possess **antioxidant properties** that help neutralize free radicals caused by UV radiation and prevent skin damage (1).

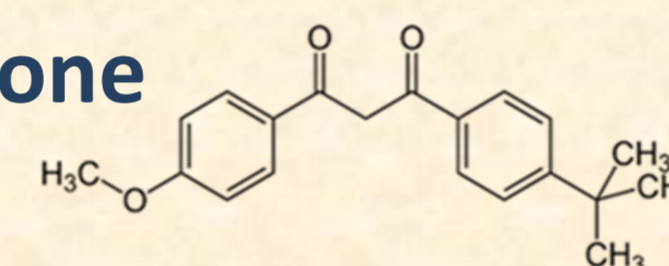
Iron oxide nanoparticles can give a brown or red color to sunscreen. They are used in pigmented sunscreens and specific products. To address this, iron oxide is combined with PLA (polylactic acid) to create biodegradable nanoparticles (NPs). This formulation improves UV protection, has low toxicity, and reduces color impact, resulting in sunscreens that blend well with different skin tones (1).



Organic filters like Avobenzone, Oxybenzone, Octinoxate, and Homosalate are commonly used in sunscreen. Many organic sunscreen agents consist of aromatic rings, which have the capability to absorb and disperse energy from incoming ultraviolet radiation (UVR). Organic filters safeguard against both UVA and UVB radiation by absorbing and scattering the radiation through chemical reactions that generate heat and/or break down into byproducts (1,3).

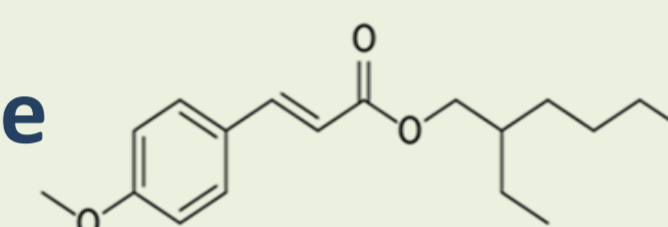


Avobenzone



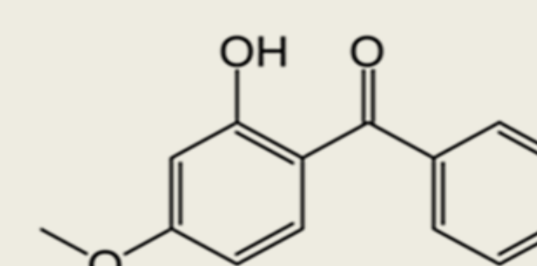
- UVA blocker
- approved by the FDA in 1988
- degrade when exposed to sunlight, releasing harmful free radicals that accelerate aging and increase the risk of illnesses like cancer.
- stabilizers like octocrylene and methylbenzylidene camphor are used to prevent degradation.
- Antioxidants protect avobenzone from degradation.
- Glutathione shields cells from oxidative damage by interacting with (ROS) (1).

Octinoxate



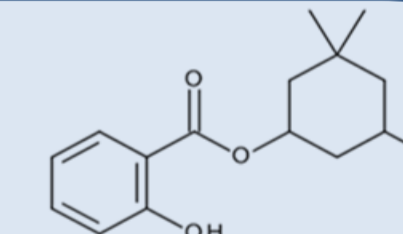
- It absorbs UVB rays to protect the skin from sunburn
- can also reduce the visibility of scars.
- It is combined with other UV-B absorbers to achieve higher SPF levels
- it breaks down when exposed to sunlight, forming new substances that may harm cellular DNA.
- Adding photostabilizers like bemotrizinol can prevent this breakdown
- Octinoxate also improves water resistance and stability when combined with other ingredients
- Encapsulating it in PLGA nanoparticles enhances its photostability.
- it is generally considered safe (1).

Oxybenzone



- Absorbs UVB and UVA rays
- forms colorless crystals that easily dissolve and provides effective protection against UV radiation.
- can be absorbed through the skin
- According to the EWG, it is considered one of the most hazardous ingredients found in cosmetic products.
- potentially leading to the development of skin cancer
- causing allergic skin reactions (1).

Homosalate



- It effectively absorbs UVB radiation
- is approved by the FDA for use at a maximum concentration of 15%.
- It is often combined with other active ingredients like avobenzone to provide protection against both UVA and UVB radiation.
- it lacks sufficient photostability and requires additional ingredients to maintain its stability.
- It has the potential to cause skin irritations or allergic reactions.

Conclusion

Organic and inorganic compounds are both crucial for UV protection. Organic compounds offer lightweight texture and transparency but raise concerns regarding absorption and environmental impact. Inorganic compounds provide effective UV protection with minimal risk of skin irritation but may leave a white cast. Combining these compounds optimizes sunscreen effectiveness, providing enhanced protection, improved aesthetics, and reduced risks.

References

1. Siller, A., Blaszk, S. C., Lazar, M., & Harken, E. O., (2018). "Update about the effects of the sunscreen ingredients oxybenzone and octinoxate on humans and the environment", *Plastic and Aesthetic Nursing*, 38(4), 158-161.
2. Ferreira, S. M., Gomes, S. M., & Santos, L., (2023). "A Novel Approach in Skin Care: By-Product Extracts as Natural UV Filters and an Alternative to Synthetic Ones", *Molecules*, 28(5), 2037.
3. Geoffrey, K., Mwangi, A. N., & Maru, S. M., (2019). "Sunscreen products: Rationale for use, formulation development and regulatory considerations", *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(7), 1009-1018.



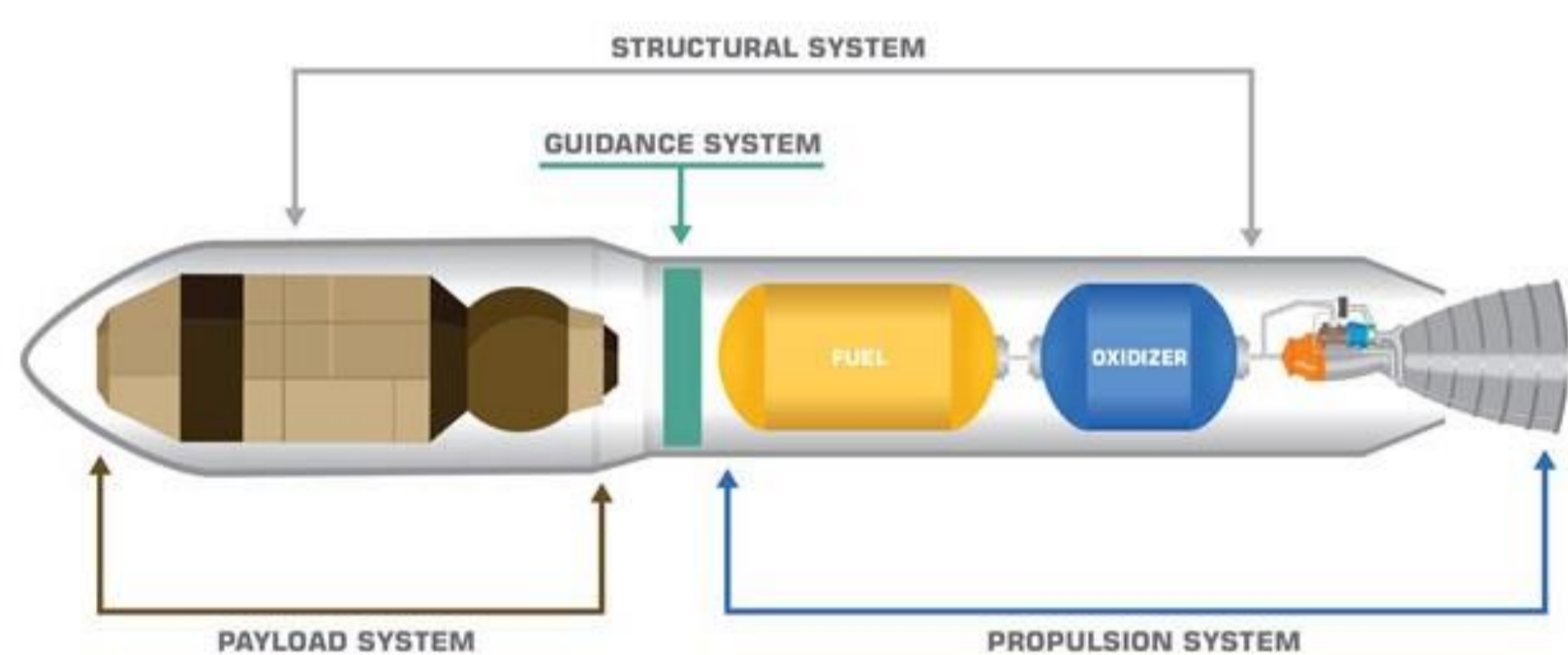
SPACE ROCKET PROPELLANTS

Fethi Ahmet Aslantaş 1802D033

Advisor: Prof. Dr. Feray Aydoğan



The exploration of the universe necessitates the use of space rockets and propulsion systems equipped with efficient propellants. Generally, propellants can be classified into three types: solid, liquid, and hybrid. Solid propellants are composed of fuel, oxidizer, and binder material. These substances are mixed together before being loaded into the rocket. The binder material holds fuel and oxidizer particles together, and it also acts as a low performance fuel, generally hydroxyl-terminated polybutadiene and polybutadiene acrylonitrile are used. Oxidizer is the oxygen source for combustion process, ammonium perchlorate is quite popular in this field. Fuel is a powdered metal such as aluminum. Solid propellants are known for their simplicity, reliability, and ability to provide high thrust, however they cannot be controlled or throttled once the ignition has initiated. Liquid propellants are the most popular propellant types for space agencies and are comprised of distinct tanks for both the fuel and oxidizer components. These liquids can be transferred into the combustion chamber using pumps and valves, allowing for precise control over the desired amount which enables to throttle and control the engine. Common liquid oxidizers are liquid oxygen, and dinitrogen tetroxide, and the fuels are liquid hydrogen, hydrazine and its derivatives, and kerosene which is a petroleum-based hydrocarbon liquid. Hybrid propellants combine liquid and solid materials. Liquid part acts as the oxidizer, while the solid part acts as the fuel. They offer advantages such as throttling, shutdown capabilities, and easier engine restarts. However, particle residues in the combustion chamber and lower fuel regression rates generally discourages space agencies from choosing it for space missions¹⁻³.



Launch Abort System (LAS): The LAS sits atop the payload, and if launch conditions threaten the crew, it fires a solid-fuel rocket that carries the payload away from the system.

Payload Fairing: The payload experiences extreme pressure and heat as it climbs and is covered with a protective nose cone.

Crew or Cargo Module: The section containing whatever is being delivered to space, be it supplies for a space station, a satellite, or crew and passengers.

Service Module: The payload's propulsion and power systems provide thrust in space and allow the payload to maneuver.

Guidance System: Sensors, computers, radars, and communication equipment coordinated with exhaust nozzles for rocket stability during launch, ascent, and maneuvers.

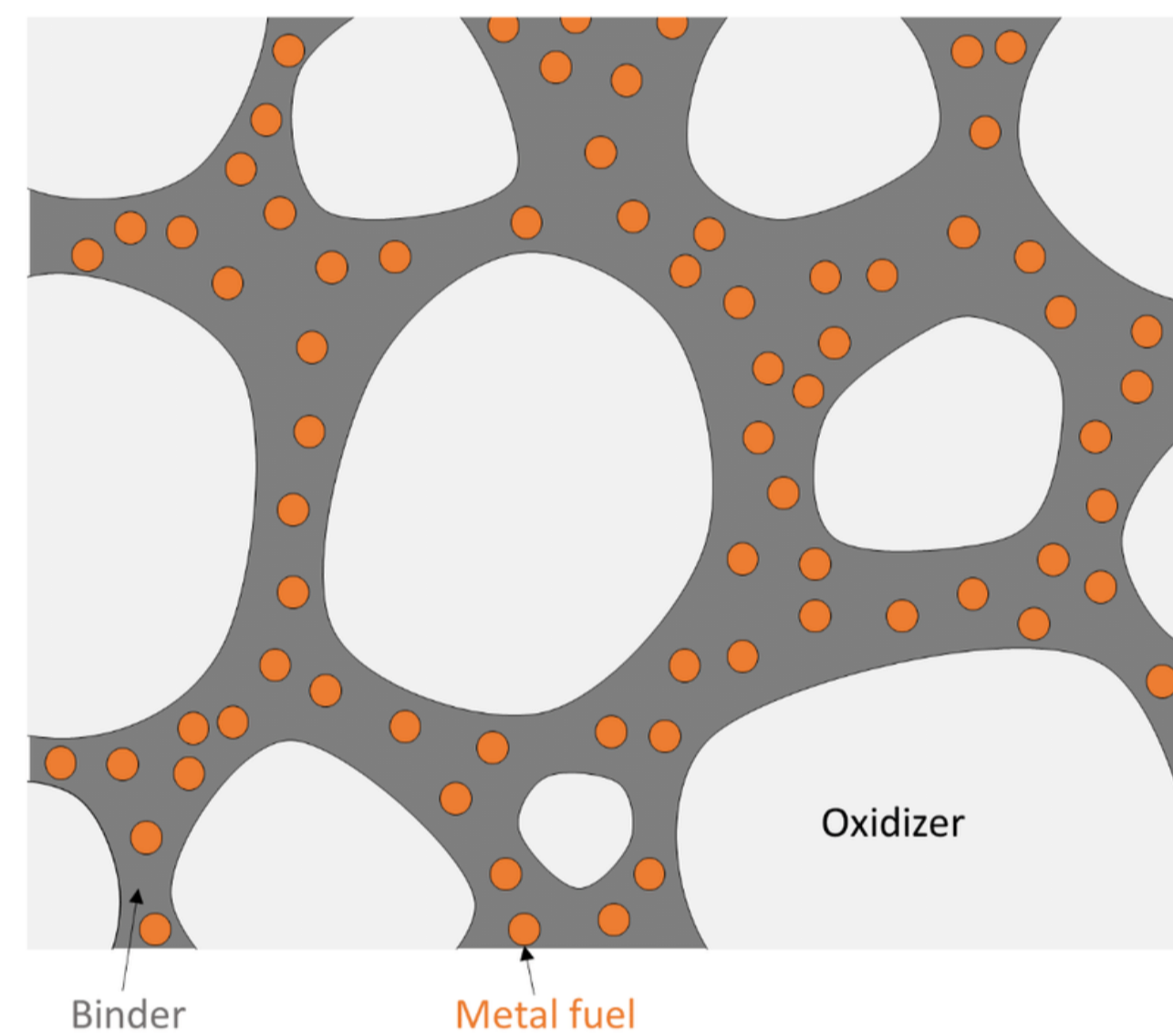
Liquid Fuel: Most main engines mix a fuel (e.g., liquid hydrogen) and an oxidizer (e.g., liquid oxygen) in a combustion chamber.

Structural System: All of the parts constituting the frame of the launch system.

Rocket Engine: Engines burn fuel in a chamber, which causes the resulting gas to expand at supersonic speed.

Nozzle: Accelerates the flow of gas from the combustion chamber to produce thrust.⁴

In solid propellant propulsion system: fuel, oxidizer, binder mixture are shown in purple, cylindrical area in the middle of the propellant mixture represents combustion chamber.



High performance propellant composition

Chemical	Type	%
Ammonium perchlorate	Oxidizer	70%
Aluminum powder	Fuel	15%
HTPB/PBAN	Binder	15%

Less smoke, lower performance composition

Chemical	Type	%
Ammonium perchlorate	Oxidizer	80%
Aluminum powder	Fuel	2%
HTPB/PBAN	Binder	18%

Substance	AP	AN	PN	ADN	HTPB	PBAN
Type	Oxidizer	Oxidizer	Oxidizer	Oxidizer	Binder	Binder
Structure	<chem>O=C1(O)O[NH4+]1</chem>	<chem>[NH2]N[NH2]+[O-]</chem>	<chem>[O-][N+](=O)[O-].[K+]</chem>	<chem>[O-][N+](=O)[O-].[NH4+]</chem>	<chem>HO(CH2)6(OH)</chem>	<chem>CH2=CH(CH2)4CH=CH2</chem>

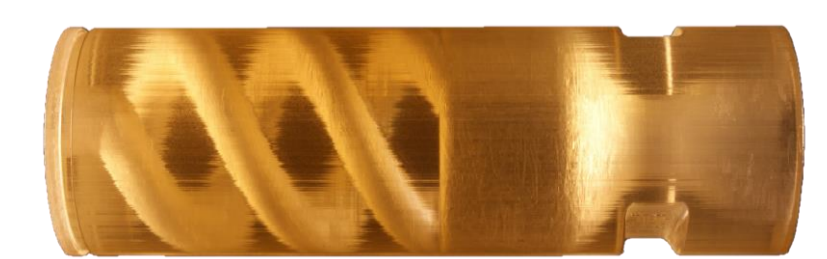
In this simplified liquid propellant propulsion system: liquid fuel, liquid oxidizer, pumps, and combustion chamber are shown. Some liquid propellants have cryogenic properties, meaning that they need to be stored and handled at extremely low temperatures. This requirement needs specialized containers with additional insulation, which results in higher overall cost. LOX and LH₂ are the examples.

Substance	LOX	NTO	LH ₂	RP-1	Hydrazine	MMH	UDMH
Type	Oxidizer	Oxidizer	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel
Structure	<chem>O2</chem>	<chem>O=N(O)=O</chem>	<chem>H2</chem>	12-16 C	<chem>N2H4</chem>	<chem>CN(C)N</chem>	<chem>CN(C)C</chem>

Hybrid propellant propulsion system consists of a combination of liquid oxidizer, and a solid propellant grain. This figure also shows the payload system.

One significant drawback of the hybrid propellant is their lower fuel regression rate, which measures how quickly the solid surface is consumed during combustion.

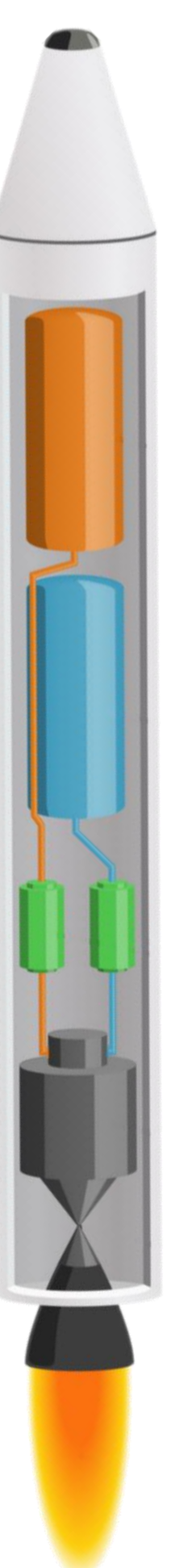
This drawback can be addressed by utilizing a double helical 3D-printed fuel grain port instead of traditional straight design.



In conclusion, liquid propellants are generally preferred over solid and hybrid propellants in the field of rocket propulsion. The most commonly used liquid propellant combinations include LOX & LH₂, LOX & RP-1, and NTO & RP-1. And the most common solid propellant compositions are AP/HTPB/Al and AP/PBAN/Al.

REFERENCES

- [1] Cai, W., Thakre, P., Yang, V.A., (2008). "Model of AP/HTPB Composite Propellant Combustion in Rocket-Motor Environments", Combustion Science and Technology, 180, 2143-2169.
- [2] Pradhan, S.K., Kedia, V., Kour, P., (2020). "Review on Different Materials and Their Characterization as Rocket Propellant", Materials Today: Proceedings, 33, 5269-5272.
- [3] Varghese, T.L., (2017). The Chemistry and Technology of Solid Rocket Propellants (A Treatise on Solid Propellants), 1 (1), Allied Publishers, New Delhi.
- [4] Space Foundation, Components of a space launch system, https://www.spacefoundation.org/space_brief/components-of-a-space-launch-system/, 12th June 2023.





ABSTRACT

In this thesis study, the electrical properties of boron phosphide-filled polyaniline (PANI/BP) composites were investigated. For this purpose, boron phosphide (BP) was synthesized by the thermal treatment of boron phosphate, magnesium, and sodium chloride mixture. The composites containing different weight ratios of BP such as 0.5%, 1%, 3%, 5%, 7%, and 10% were prepared by the in-situ oxidative chemical polymerization of aniline. The composites were characterized using FTIR-ATR, XRD, SEM, and UV-vis analyses. The electrical conductivities of the samples were measured using the Four-Point-Probe technique. From the electrical conductivity measurements, it was observed that the electrical conductivity of the pristine PANI increased from 2.93 Scm⁻¹ to 43.7 Scm⁻¹ with the addition of 5% BP.

Conductive polymers

A novel family of materials called conductive polymers (CP) exhibits highly reversible redox behavior and a peculiar blend of metal and plastic characteristics. Researchers' interest in this innovative field has been further piqued by the potential usefulness of CPs with a potent application in a variety of emerging technologies in biomolecular electronics, communications, display devices, and electrochemical storage systems, etc.

One of the first known CPs is polyaniline (PANI). Letheby created it for the first time in 1862 by anodizing aniline in sulphuric acid. At the time, it was said to exist in four different states, each of which was an octamer. A number of CPs evolved throughout the 1970s, but due to their weak solubility in most common solvents and low thermoplasticity, processing of CPs required more study to create soluble versions of the materials (Kumar & Sharma, 1998).

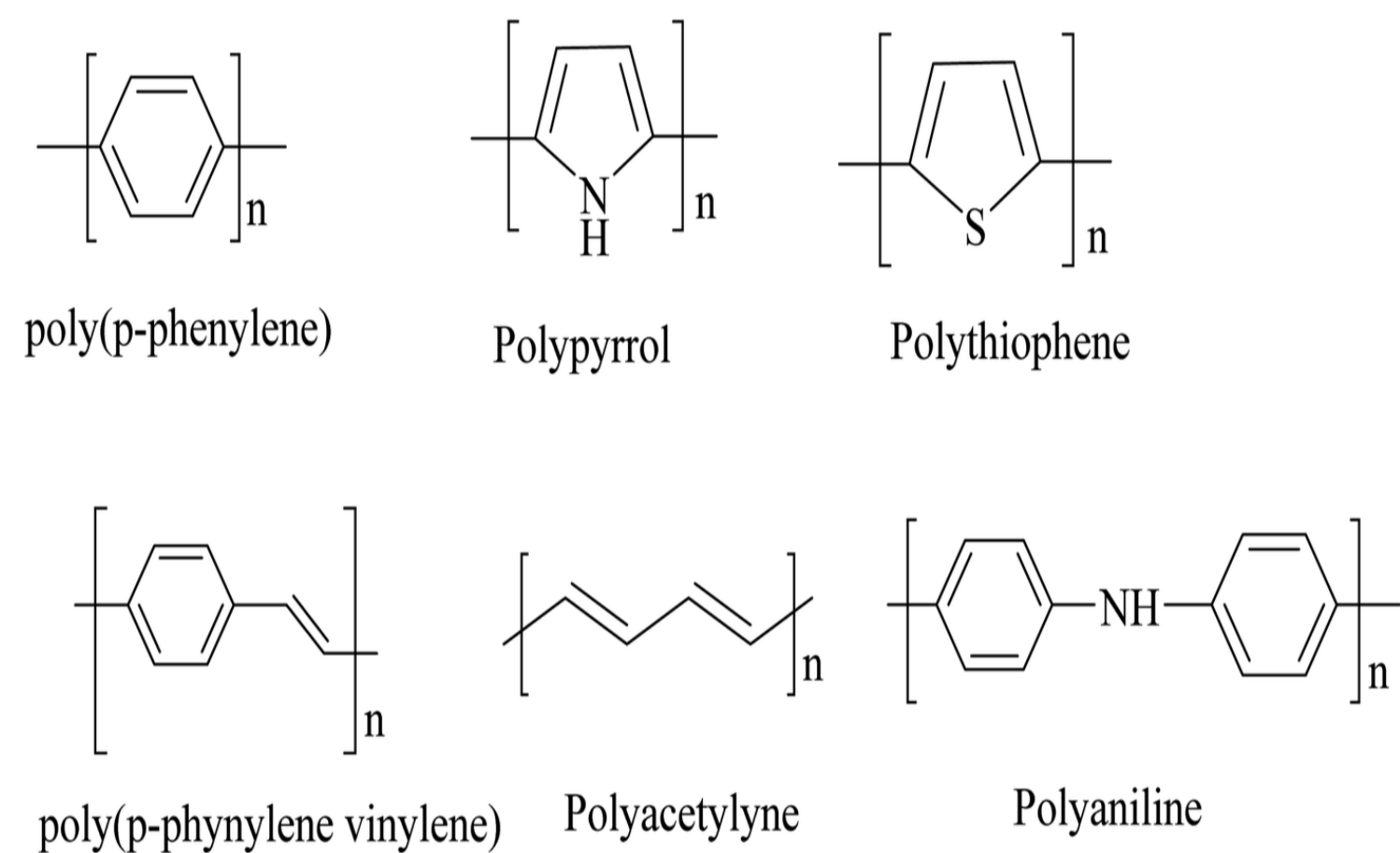


Figure 1 Illustration showing the structure of several conducting polymers [1]

Many scientists from many fields are interested in researching organic solids with high conducting characteristics. Polymers were once assumed to be electrical insulators before conducting polymers (conjugate polymers) were created; nonetheless, these organic polymers have unique electrical and optical properties that are akin to those of inorganic semiconductors. The conjugated carbon chain's alternating single and double bonds, which are highly delocalized, polarized, and electron-dense, are responsible for the material's electrical and optical features. Common conducting polymers include polyacetylene (PA), PANI, polypyrrole (PPy), polythiophene (PTH), poly (para-phenylene) (PPP), poly (phenylenevinylene) (PPV), and polyfuran (PF). (Figure 1) [1].

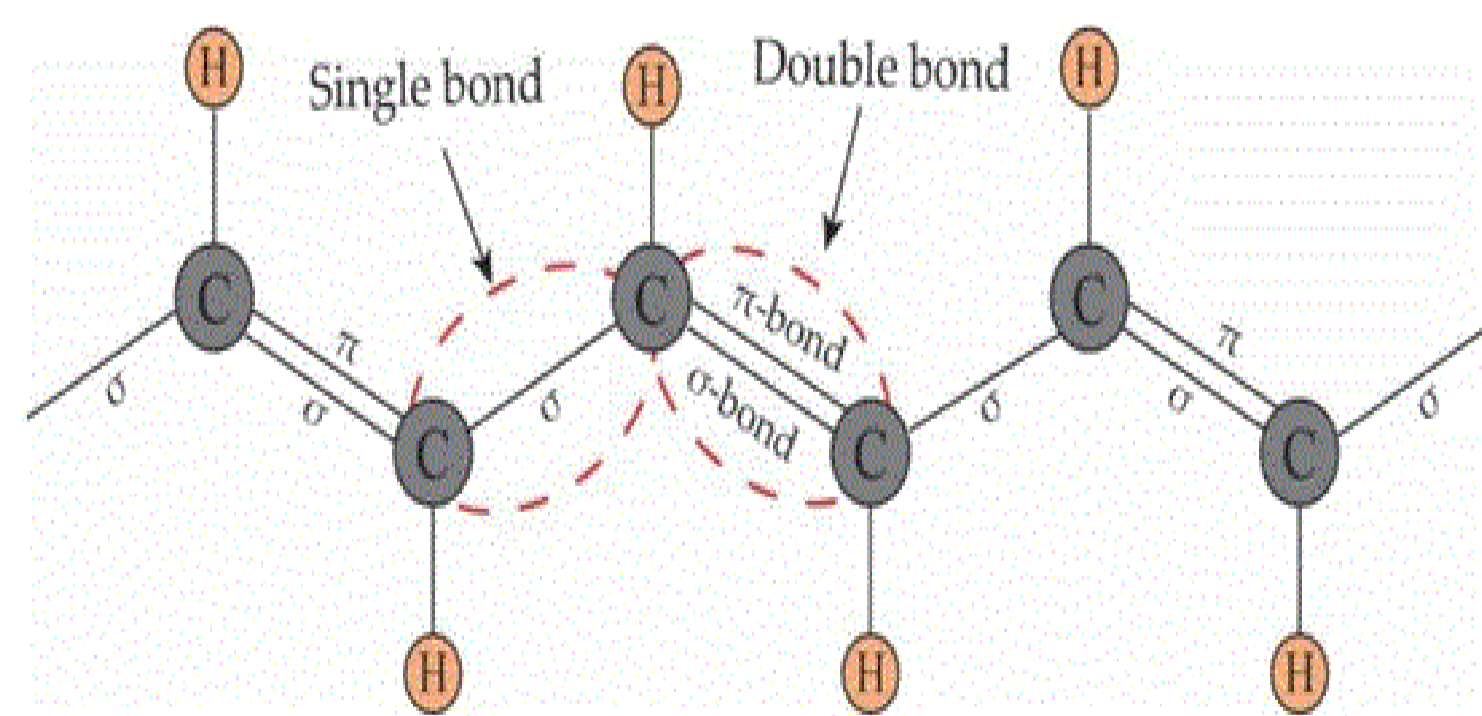


Figure 2 It is demonstrated how a dopant affects conductivity in PA (Vandesteeg, 2001).

Many thousands to millions of monomer units make up conventional polymers. A conjugated polymer chain has fewer monomer units yet is nonetheless stiff and soluble in solvents. Its mechanical property is due to the presence of alternating single and double bonds within. The linked side chains of conducting polymers, which also give them their mechanical, electrical, and optical properties, are primarily responsible for their solubility and processability.

Band Theory

Chemical understanding of band theory is provided by molecular orbital theory. As hydrogen is the most basic element, its atomic orbitals can overlap with those of any other two given atoms when they are close to one another (Figure 3). Two molecular orbitals, referred to as the bonding and antibonding orbitals, are created as a consequence. These molecular orbitals span both atoms and are delocalized. While the antibonding molecule orbital energy (σ^*) is larger, the bonding molecular orbital energy (σ) is lower than a single hydrogen atomic orbital energy.

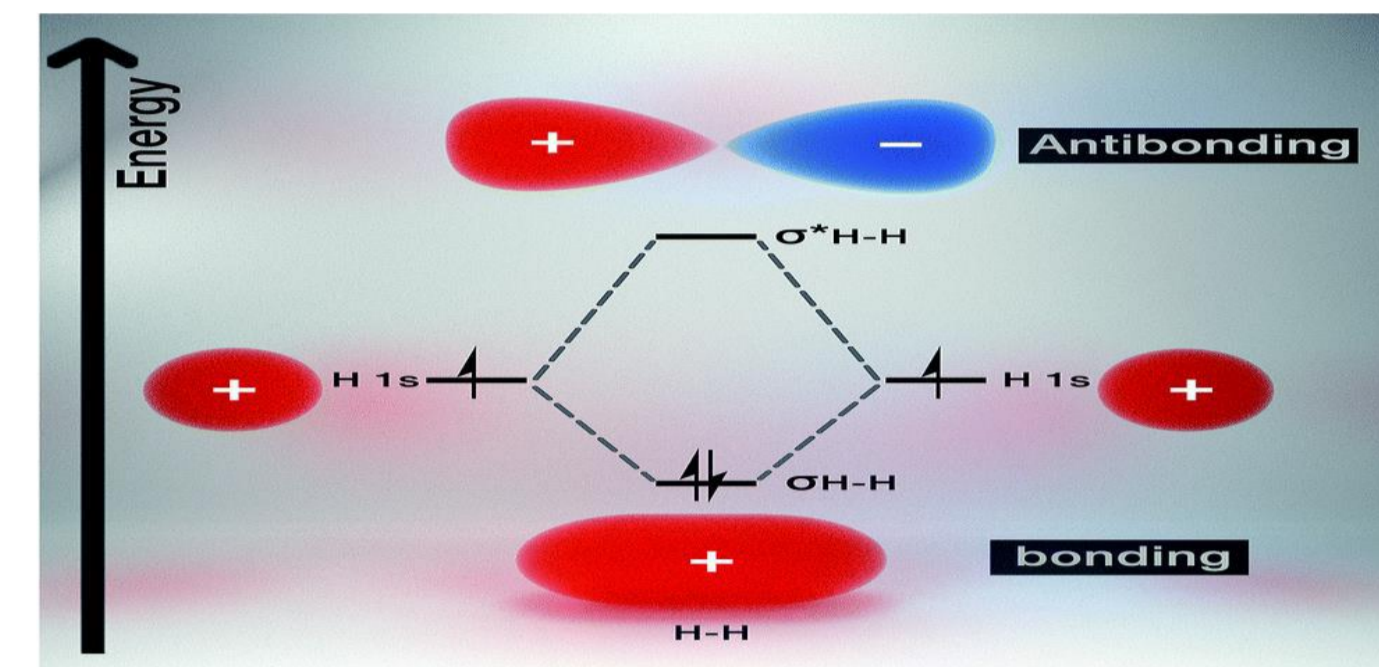


Figure 3 Diagram of the hydrogen molecule's molecular orbitals [2]

Therefore, the link between the two atoms is formed by the molecular orbital with the lowest energy, known as the bonding orbital. When these orbitals overlap, they create the valence band (VB), while the molecular orbital with the greatest energy, known as the antibonding orbital, produces the conduction band (CB) (Figure 4). The lowest vacant molecular orbital is represented by the CB (CB), whereas the highest occupied molecular orbital is represented by the VB (VB) (LUMO) [2].

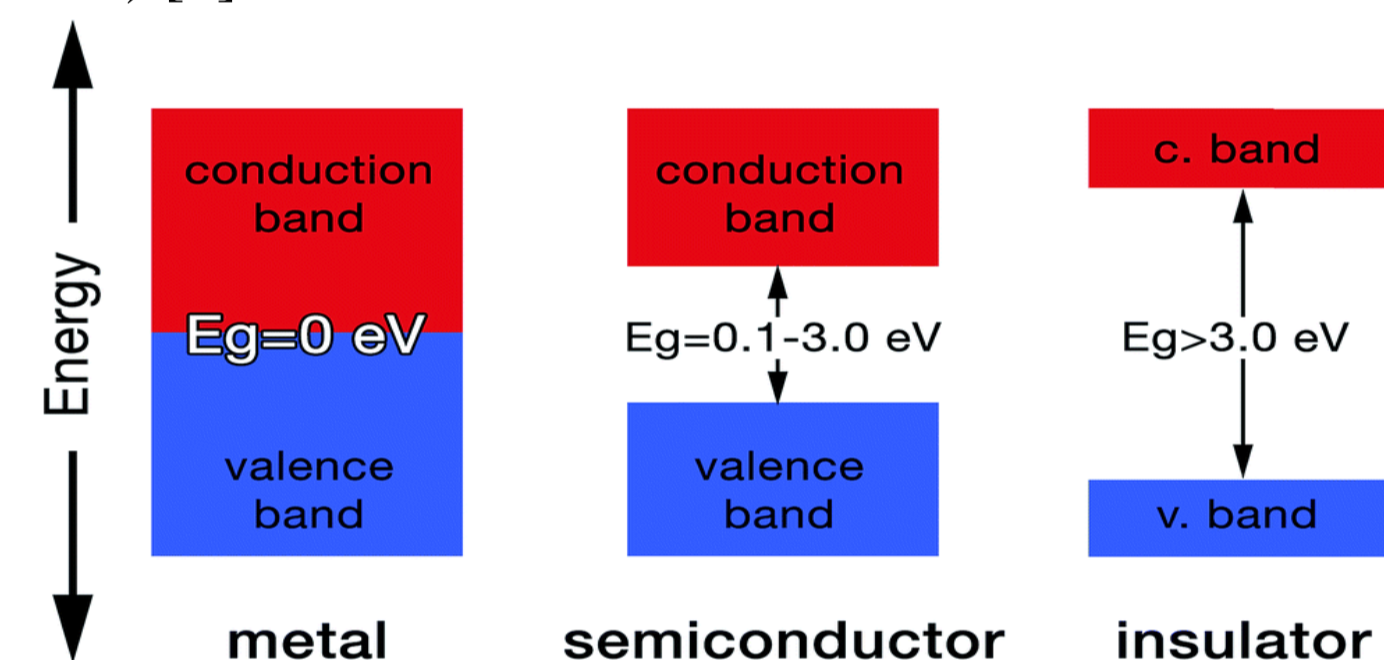


Figure 4 Diagram of the hydrogen molecule's molecular orbitals [2]

Polyaniline (PANI)

Due to its high electrical conductivity, charge transport mechanism, processability, environmental stability, low synthesis cost, and wide range of applications, such as bio- and gas sensors, electromagnetic shielding, light-emitting diodes, and photovoltaic applications, among others, PANI is a conducting polymer that is widely used today. PANI is a conjugated polymer that may be shaped into a conductor or semiconductor during manufacture. (Baker et al., 2017).

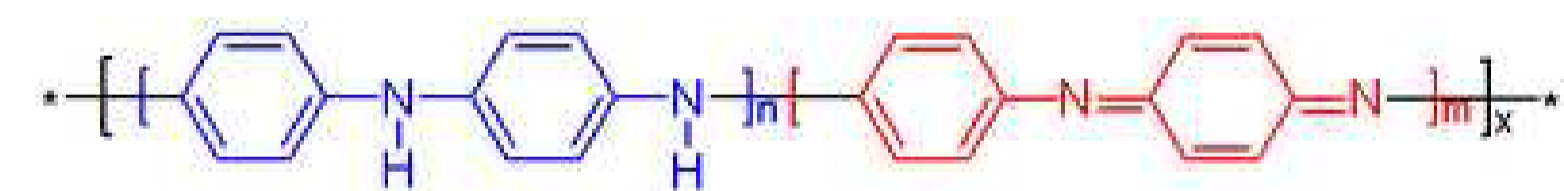


Figure 5 General structure of PANI (Yokozeki et al., 2015)

Boron Phosphide

Researchers have been quite interested in boron phosphide because of its special characteristics and possible uses.

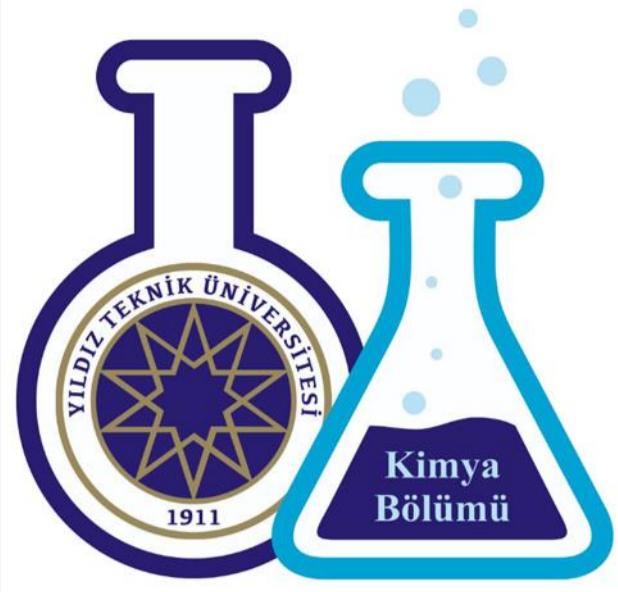
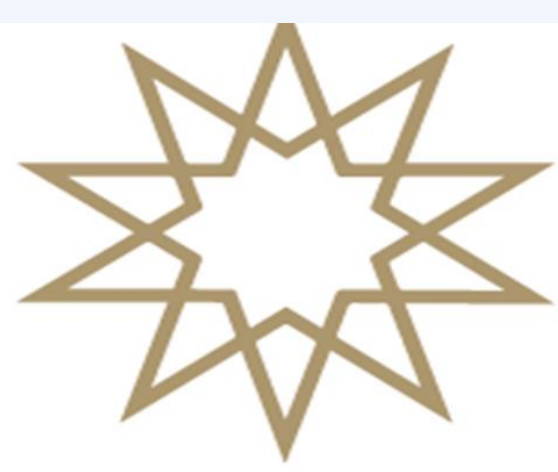
A binary compound of boron and phosphorus having the chemical formula BP, boron phosphide is sometimes referred to as boron monophosphide. Due to its broad 2.0 eV bandgap, this semiconductor material is suitable for high-temperature, high-power electronic applications. The hexagonal crystal structure of boron phosphide makes it a hard, brittle substance. It is useful for high-temperature applications because of its strong thermal conductivity and stability at high temperatures. Additionally, most acids and alkalis cannot harm boron phosphide [3].

Table 1 Properties of Boron Phosphides (PERET, 1964)

Properties	BP
Density (g/cm ³)	2.97
Crystal structure	Cubic
Lattice constants	a = 4.537 Å
Melting point (°C)	1130
Knoop hardness (100-g load)	3200
Color	Red-brown
Index of refraction	3.0-3.25
Energy-band gap (eV)	2.0
Resistance to common acids	Excellent
Resistance to air, 1000°C	Poor

References

- [1] K, N., & Rout, C. S. (2021a). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. RSC Advances, 11(10), 5659–5697. <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>
- [2] Abdelhamid, M. E., O'Mullane, A. P., & Snook, G. A. (2015a). Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage. RSC Advances, 5(15), 11611–11626. <https://doi.org/10.1039/C4RA15947K>
- [3] Mogulkoc, Y., Modarresi, M., Mogulkoc, A., & Alkan, B. (2018a). Electronic and optical properties of boron phosphide/blue phosphorus heterostructures. Physical Chemistry Chemical Physics, 20(17), 12053–12060. <https://doi.org/10.1039/C8CP00994E>.



KİMYA BÖLÜMÜ

INVESTIGATION OF THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL/POLYPYRROLE/TUNGSTEN CARBIDE TERNARY HYBRID COMPOSITES

Gizem ARSLANTÜRK 17024061

Advisor: Assist. Prof. VOLKAN UĞRAŞKAN



TÜBİTAK

2209-A

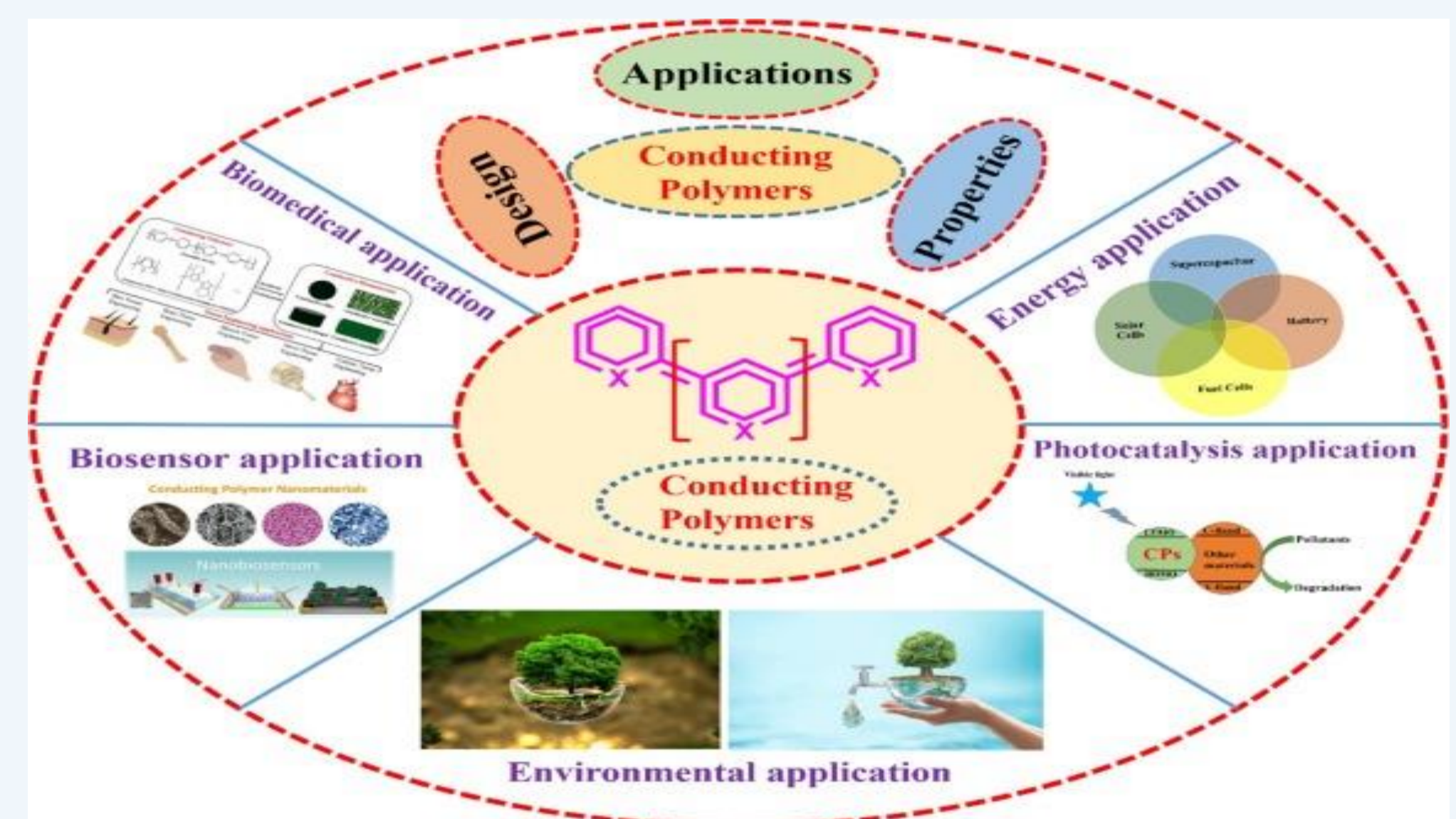
Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı

ABSTRACT

Since fossil fuels, which are currently used as the primary source of energy, are produced from finite resources and have negative environmental implications, thermoelectric (TE) devices have gained prominence in the quest for alternatives. TE systems, which can instantly change thermal energy into electrical energy, have a lot of potential because to their low cost, environmental safety, and use as an energy source for renewable resources. Conductive polymers; thanks to their good electrical, mechanical, thermal and optical properties, easy synthesis methods, adjustable properties and low costs, their use as TE materials has become the focus of attention by researchers. Due to its low density, low thermal conductivity, and ease of synthesis using various polymerization techniques, polypyrrole (PPy), one of the most researched materials for use in TE applications. However, one of the main study areas involves enhancing the TE properties of conductive polymers by doping with appropriate organic or inorganic elements. Studies on wearable TE materials have lately taken center stage in efforts to improve the electrical and flexible properties of composite materials.

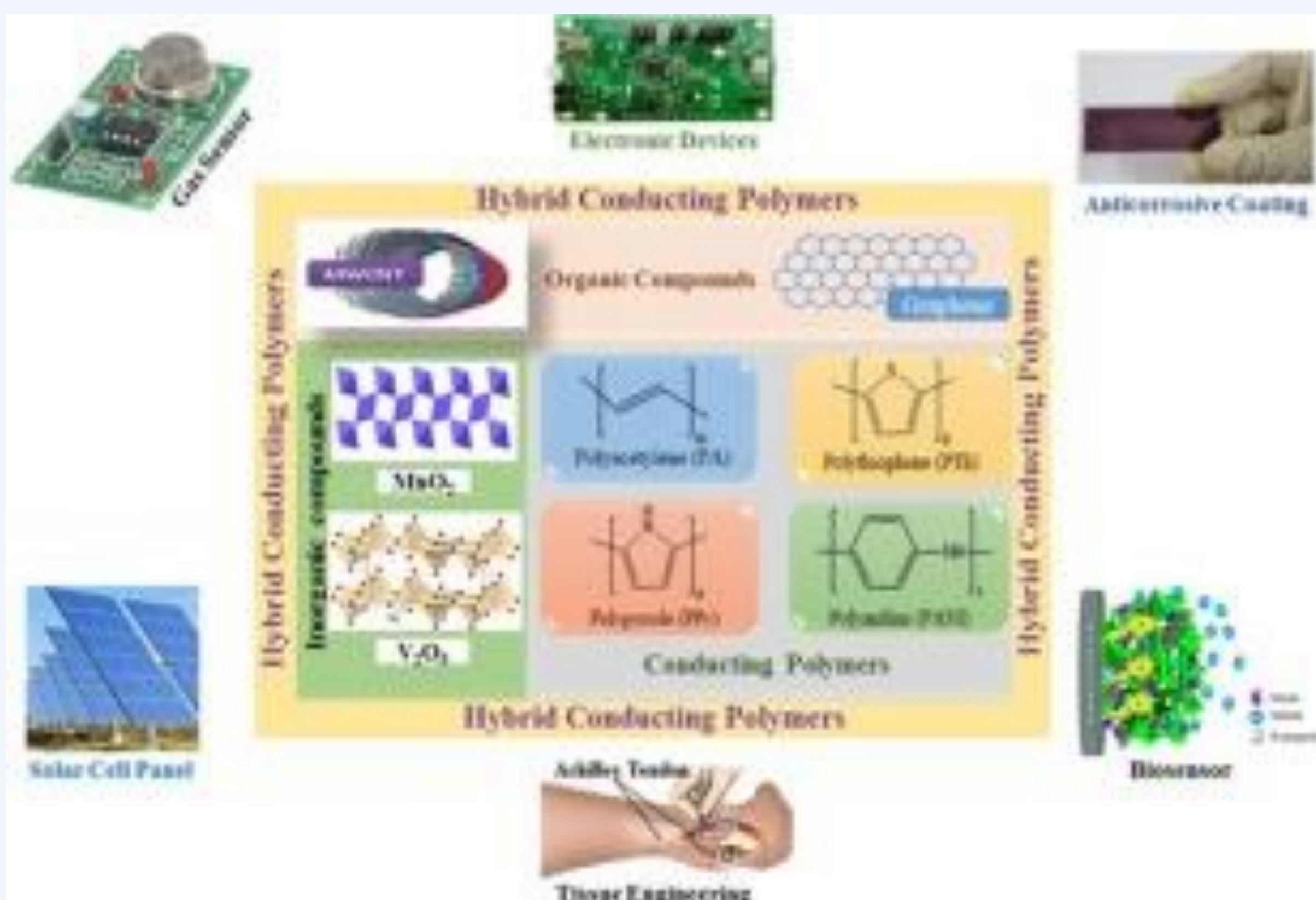
The most effective method of directly converting thermal energy into electrical energy is through the production of thermoelectric (TE) power. The issues of heat emission and air pollution that contribute to global warming are brought on by the conversion of energy technologies, which are still widely used. Therefore, TE power generation with the ability to utilize waste heat that does not pollute the environment has the potential to better serve the objective of offering a green choice. TE devices are capable of converting thermal energy into electrical energy; Solid state research has drawn a lot of attention owing to their lack of mechanical moving parts and greenhouse gas emissions, as well as their good stability, high dependability, and long-term operation.

The ZT value, a unitless number, explains the materials' performances in building TE devices. In the formula $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, S: stands for the Seebeck coefficient, κ : for thermal conductivity, σ : for electrical conductivity, and T: stands for absolute temperature. Generally speaking, S, σ , and κ are interconnected. The Seebeck coefficient is anticipated to decrease with increasing electrical conductivity. Therefore, a rise in one component might be detrimental to another. The ZT coefficient must be 1 or above for TE materials to operate effectively. Thermal conductivity frequently rises along with an increase in electrical conductivity in the majority of materials. Because of this, the primary goal of research on TE materials is to raise electrical conductivity while lowering heat conductivity. Theoretically, an efficient TE performance was produced by having a high Seebeck coefficient, a high electrical conductivity, and a low thermal conductivity. Although ZT development is typically quite challenging, there are substantial connections between these characteristics. Doped semiconductors are 2 made of materials with the highest Seebeck coefficients, whereas metals are made of materials with the lowest Seebeck coefficients.



TE materials used today generally consist of inorganic compounds. Bi-Sb alloys, sketturides, PbTe, Si-Ge compounds, Half-Heusler alloys, and metal oxides are some of these materials. Despite the fact that these compounds function well as TE materials, they have drawbacks such as challenging manufacturing conditions, high cost, unsustainable nature, hardness, and high density. Researchers have extensively studied the usage of organic CPs as TE materials in recent years in an effort to overcome these drawbacks.

Flexible and thin film applications may benefit from the use of CPs, which function effectively at low temperatures. The disciplines of organic electronics and thermal energy systems might be significantly impacted by these macromolecules. Contrary to inorganic TE materials, the TE performance of CPs is assessed using the power factor ($PF=S^2\sigma$) value. This is due to the challenging measurement of thermal conductivity in CPs and the thermal conductivity values of CPs, which are near to one other and unaffected by doping ($0.1-0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). In the literature, the power factor values of polyaniline (PANI), poly (3,4-ethylenedioxy thiophene): poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), polythiophene (PTh) polymers used in TE applications are 3 times lower when compared to their inorganic counterparts. However, the charge carrier mobility of polymeric TE materials is less than $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. The addition of an appropriate amount of organic/inorganic material can cause an increase in electrical conductivity while keeping the thermal conductivity of the composite constant by forming an interconnected network between the polymer and the additive. To improve the TE properties of CP composites doped with organic or inorganic materials, a suitable additive with high electrical conductivity or Seebeck coefficient must be used.



REFERENCES

- [1] Khmyrov, R. S., Shevchukov, A. P., Gusarov, A. V., & Tarasova, T. V. (2017). Phase composition and microstructure of WC-Co alloys obtained by selective laser melting. *Mechanics & Industry*, 18(7), 714
- [2] Pandurangarao, K., & Kumar, V. R. (2019). Preparation and characterization of nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic devices: Effect of deposition parameters. *Materials Today: Proceedings*, 19, 2596-2603.
- [3] Turczyn, R., Krukiewicz, K., Katunin, A., Sroka, J., & Sul, P. (2020). Fabrication and application of electrically conducting composites for electromagnetic interference shielding of remotely piloted aircraft systems. *Composite Structures*, 232, 111498.

SYNTHESIS OF NEW ZINC PHTHALOCYANINE AND INCREASING SINGLET

OXYGEN PRODUCTION BY SONO-PHOTOCHEMICAL METHOD

GÖKÇE GÖKÇÜ 17022010

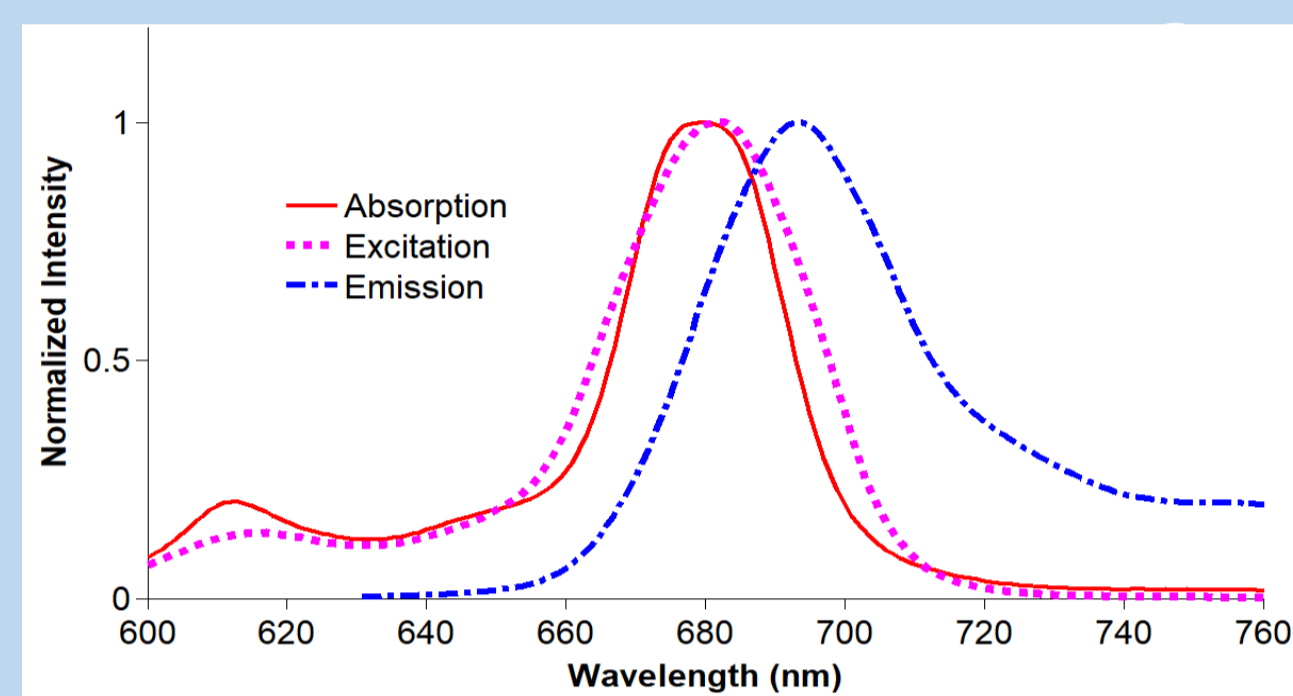
ABSTRACT

Phthalocyanines which include diamagnetic metal atoms with full occupied orbitals such as Zn (II) have high singlet oxygen efficiency and long triplet lifetime. In this study, 2-Bromo-4-methylphenol and 2-Chloro-4-methylphenol substituted zinc phthalocyanines were synthesized by adding heavy metals such as Cl, Br to the phthalocyanine ring and using the diamagnetic Zn metal for the central metal atom. Their photochemical and sono-photochemical properties were examined and compared. The presence of different halogen groups in substances also allowed the singlet oxygen production efficiency to be compared between halogen groups.

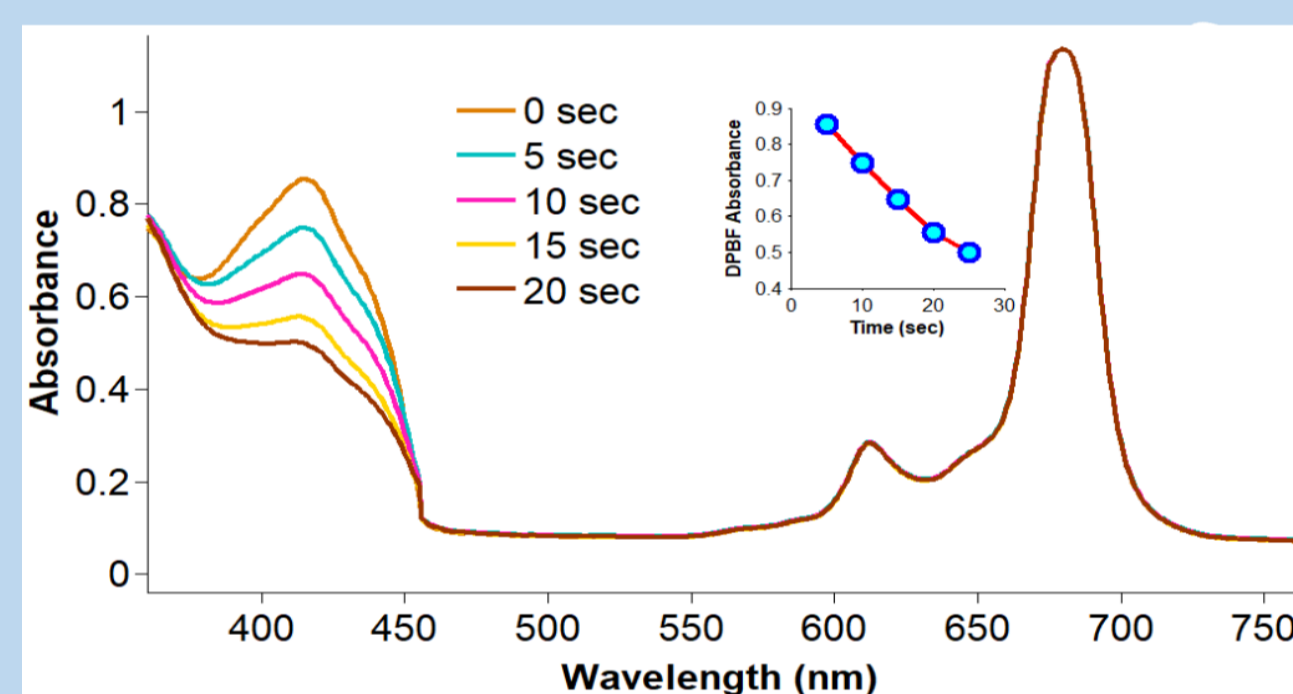
EXPERIMENTAL

Synthesis of Phthalonitrile Complexes: 4-Nitrophthalonitrile (1 g, 5.3 mmol) was dissolved with DMF under argon gas and starting materials (1 g, 5.3 mmol) was added. After stirring at room temperature for 30 minutes, anhydrous potassium carbonate (2.21 g, 16.04 mmol) was added. The reaction was stirred under argon gas at room temperature for 24 hours. The resulting mixture was precipitated in 200 ml of ice water and filtered. The filtrate was washed with plenty of water to remove the potassium carbonates and finally washed in methanol. The dried product was crystallized from the ethanol-methanol mixture and dried in vacuum. A pure white product was obtained.

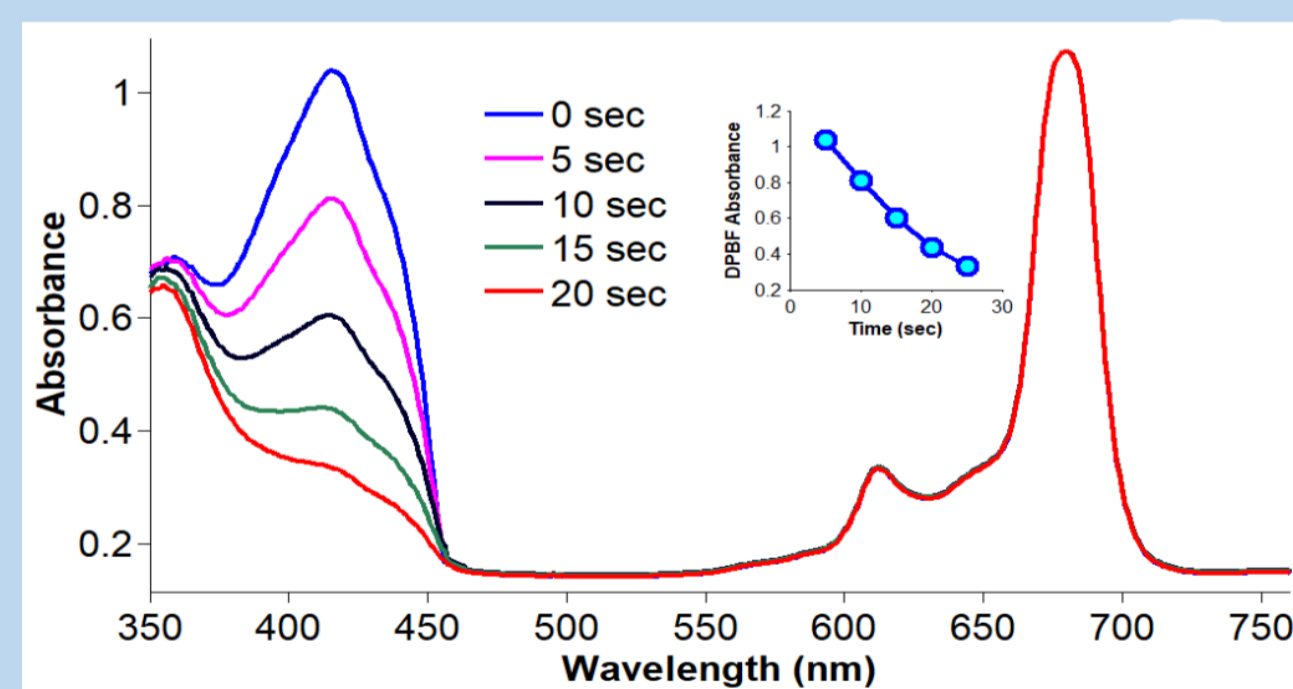
Synthesis of Zinc (II) Phthalocyanine Complexes: Phthalonitrile complexes (0.1 g, 0.32 mmol), anhydrous zinc acetate (0.05 g, 0.027 mmol), 4 drop DBU and 4 ml dry pentanol in a reaction tube under argon atmosphere at 120°C for 24 hours mixed. The green mixture, which was then cooled to room temperature, was precipitated dropwise into 200 ml of n-hexane. The precipitated core product was purified by washing with hot hexane, ethanol and methanol. Finally, TLC was measured in the raw product. Chloroform was used as the running solvent.



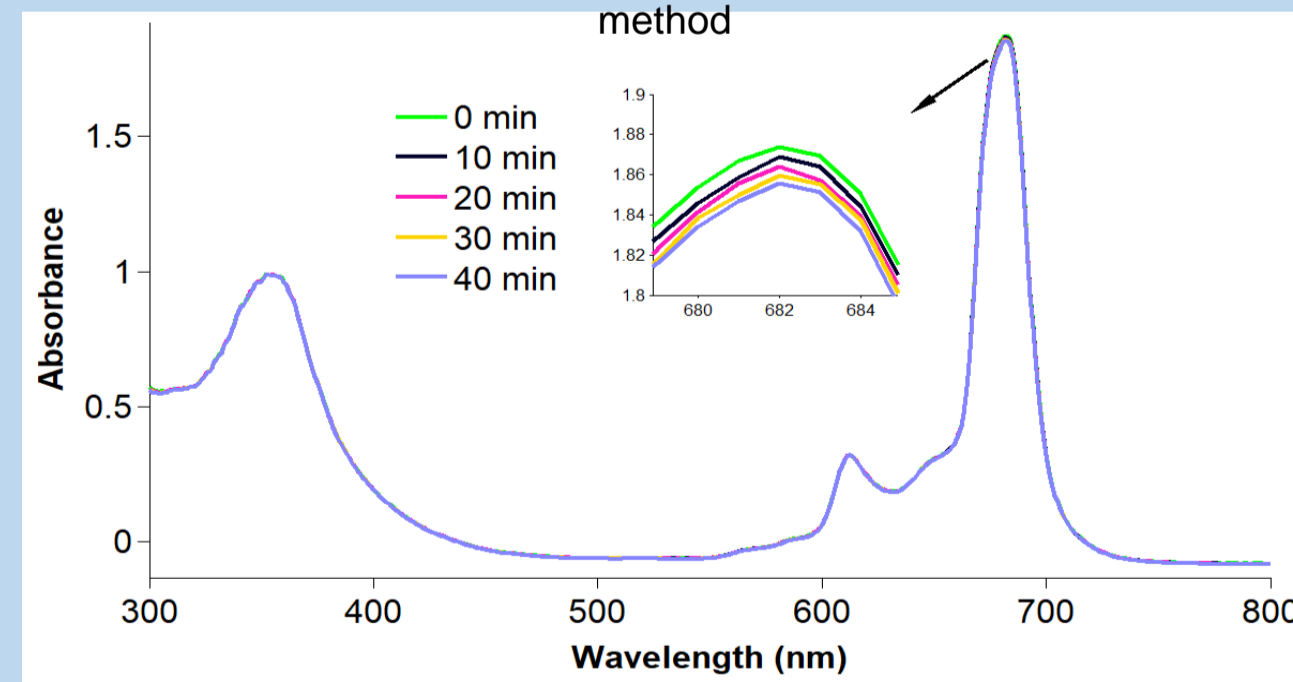
Absorption, excitation and emission spectra of compound 2a in DMSO



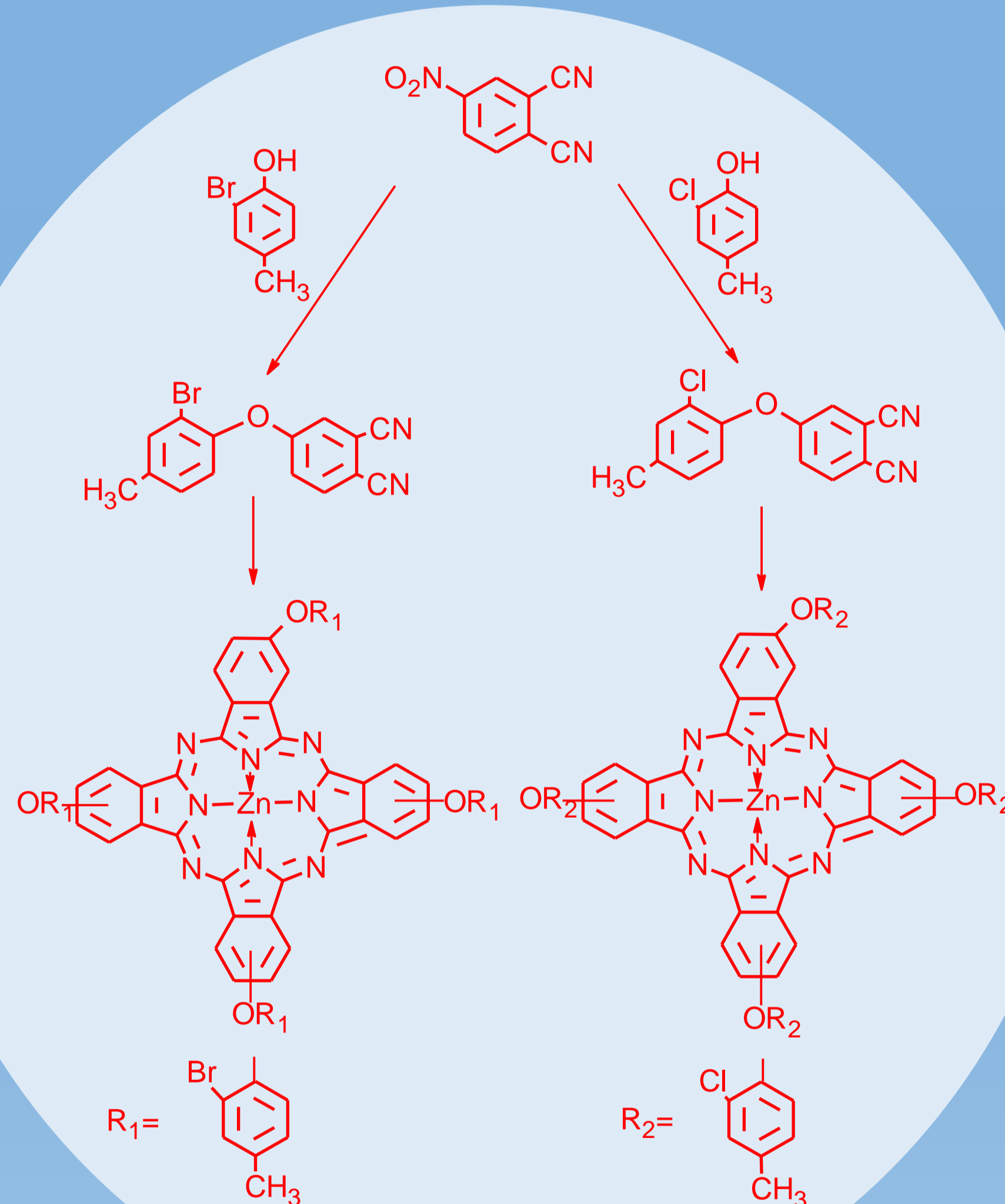
The change in UV-Vis spectrum of the singlet oxygen quantum yield measurement of compound 2a by photodynamic therapy method



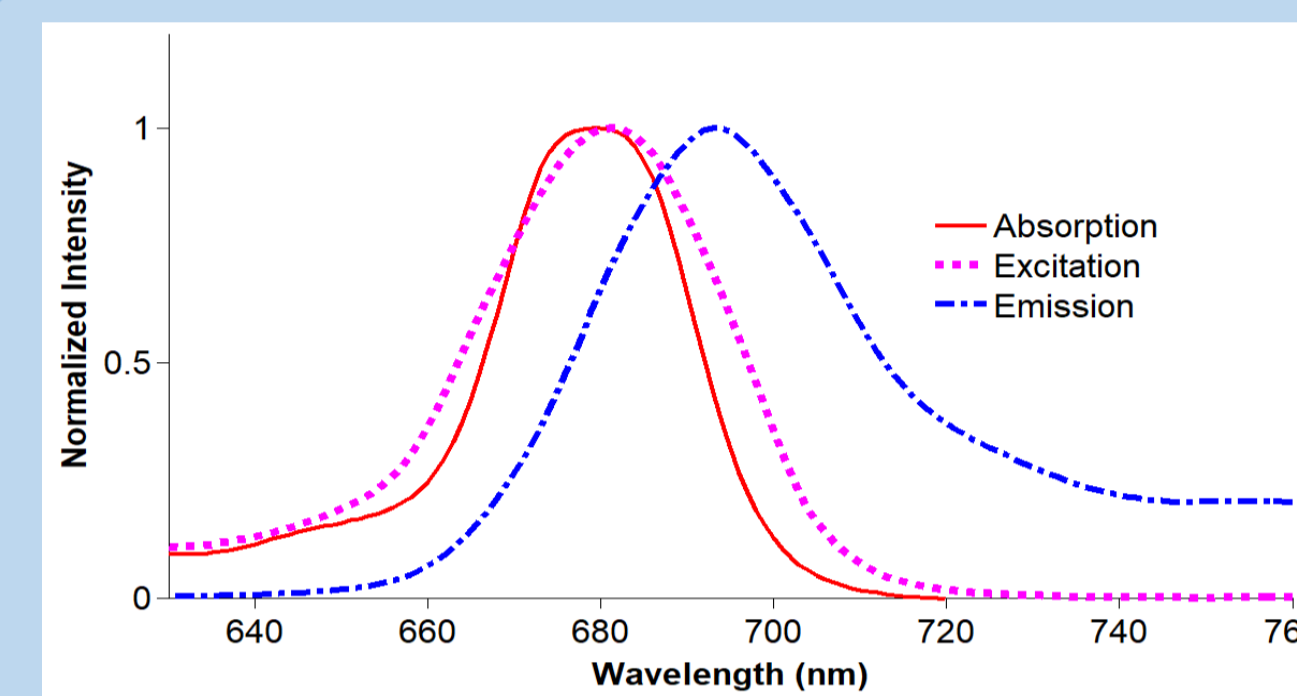
The change in UV-Vis spectrum of the singlet oxygen quantum yield measurement of compound 2a by sono-photodynamic therapy method



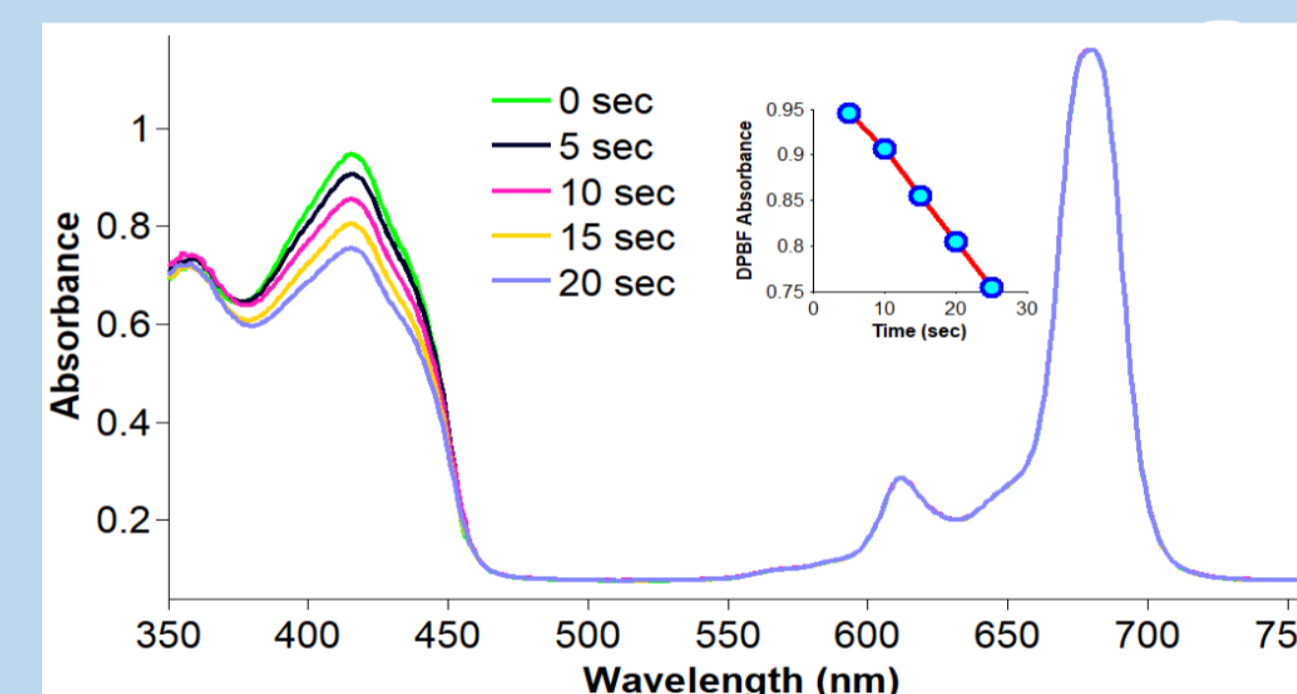
Change in UV-Vis spectrum of photodegradation quantum efficiency measurement of compound 2a



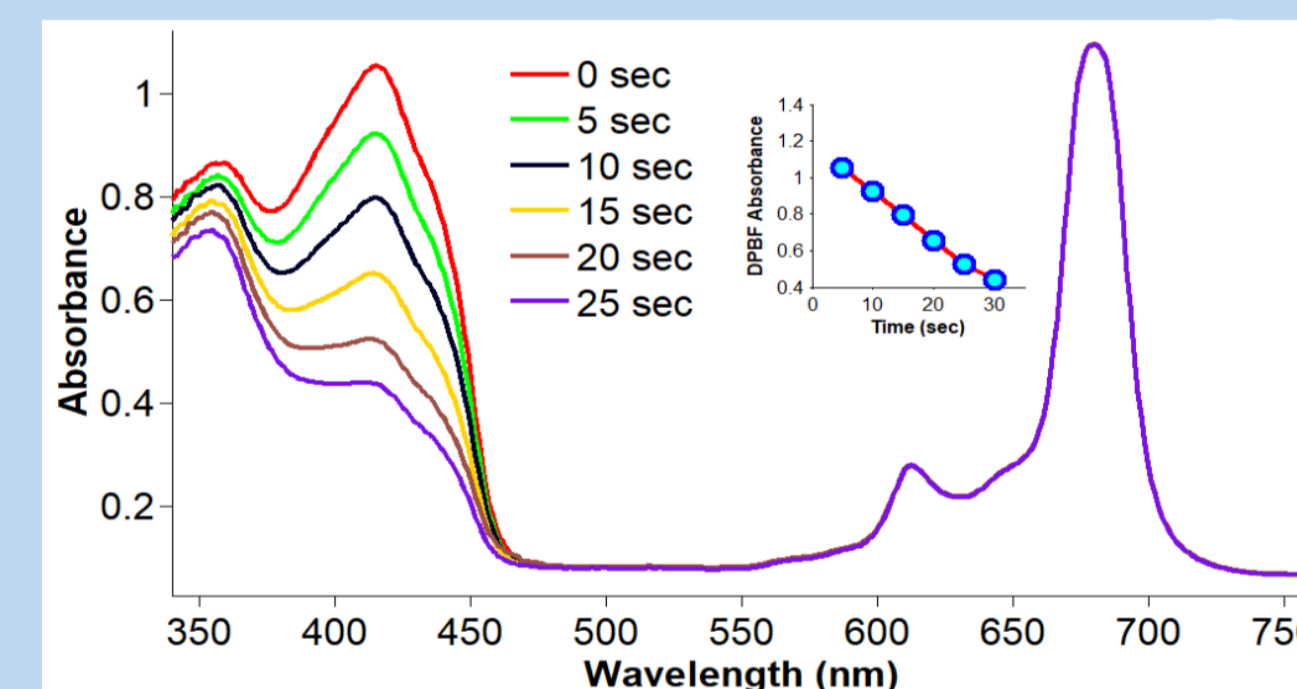
Compound in DMSO	Φ_F	$\Phi_d (10^{-5})$	$\Phi_{\Delta(PDT)}$	$\Phi_{\Delta(SPDT)}$
2a	0.20	5.0	0.63	0.94
2b	0.24	6.1	0.55	0.91



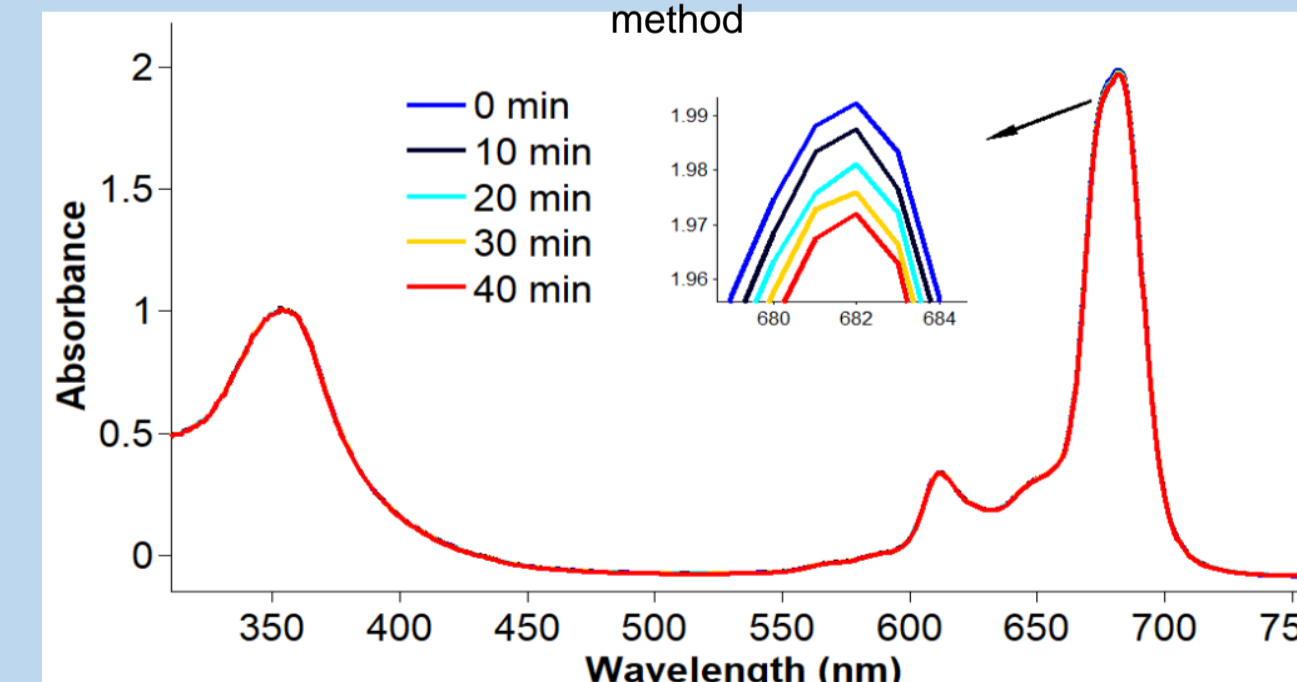
Absorption, excitation and emission spectra of compound 2b in DMSO



The change in UV-Vis spectrum of the singlet oxygen quantum yield measurement of compound 2b by photodynamic therapy method



The change in UV-Vis spectrum of the singlet oxygen quantum yield measurement of compound 2b by sono-photodynamic therapy method



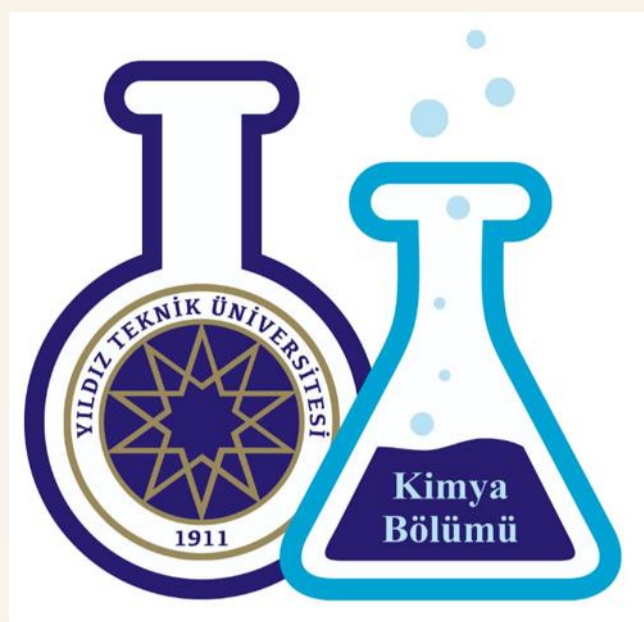
Change in UV-Vis spectrum of photodegradation quantum efficiency measurement of compound 2b

CONCLUSION

The obtained product was characterized with the information obtained from UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR and MALDI-TOF mass spectrometry measurements. Photochemical and photophysical measurements were made in DMSO in order to understand whether the phthalocyanines synthesized are suitable for use as photosensitizers in PDT and SPDT and to make comparisons. When the singlet oxygen yields were examined, the quantum yield of compound 2a containing Br in its structure was found to be higher than compound 2b containing Cl in its structure. This is due to the fact that Br element is heavier than Cl element and heavy phthalocyanines make the transition between systems more easily. When the measurements taken by the sonophotocatalytic study of both substances are compared with the measurements taken by the photochemical study, it has been observed that the quantum efficiency is higher in the sonophotocatalytic study. Since the quantum yields obtained in the photodegradation study are in between 10⁻³ and 10⁻⁶, which are used as a measure in determining the stability of a substance in the literature, we can say that both of the synthesized compounds are stable to light. In the light of these results, we can say that the synthesized substances can be a good photosensitizer candidate to show therapeutic efficacy.

REFERENCES

- [1] Atmaca, G.Y., (2021). 'Investigation of singlet oxygen efficiency of di-axially substituted silicon phthalocyanine with sono-photochemical and photochemical studies', Polyhedron, 193, 114894.
- [2] Liu Y., Wang P., Liu Q., Wang X., (2016). 'Sinoporphyrin sodium triggered sono-photodynamic effects on breast cancer both in vitro and in vivo', Ultrasonics Sonochemistry, 31, 437-448.
- [3] Zheng Y., Ye J., Li Z., Chen H., Gau Y., (2021). 'Recent progress in sono-photodynamic cancer therapy: From developed new sensitizers to nanotechnology-based efficacy-enhancing strategies', Acta Pharmaceutica Sinica B., 11 (8), 2197-2219.



KİMYA BÖLÜMÜ

DETERMINATION OF AMITRIPTYLINE HCl IN DOMESTIC WASTEWATER BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY SYSTEM

Havva Bitirgan 18024065

Prof. Dr. Sezgin Bakirdere



In this study, it was aimed to develop an analytical method for the determination of amitriptyline (AMT) HCl, which is a primarily used tricyclic antidepressant for the treatment of major depressive disorder, with high accuracy in domestic wastewater samples supplied from two different cities in Türkiye. For this purpose, qualitative and quantitative determinations of AMT were performed with a high performance liquid chromatography-ultraviolet (HPLC-UV). In this study, all the instrumental parameters were optimized in order to obtain a sharp analyte signal eluted at a shorter retention time. Under the optimum conditions, the linear working range of AMT HCl was found between 2.0 to 200 mg/kg, and the limits of detection and quantification were determined to be 0.5 mg/kg and 1.6 mg/kg, respectively. Spike recovery studies were used to validate the applicability and accuracy of the method for domestic wastewater samples.

INTRODUCTION

Amitriptyline is a crystalline powder that white or off-white [1].

In 1961, the United States Food and Drug Administration (FDA) approved amitriptyline for the treatment of major depressive disorder under the trade name Elavil [2].

Suffering from serious poisoning due to its narrow safety range and immediate response at low concentrations can cause toxic reactions in the heart, central nervous system, and respiratory system of humans [3].

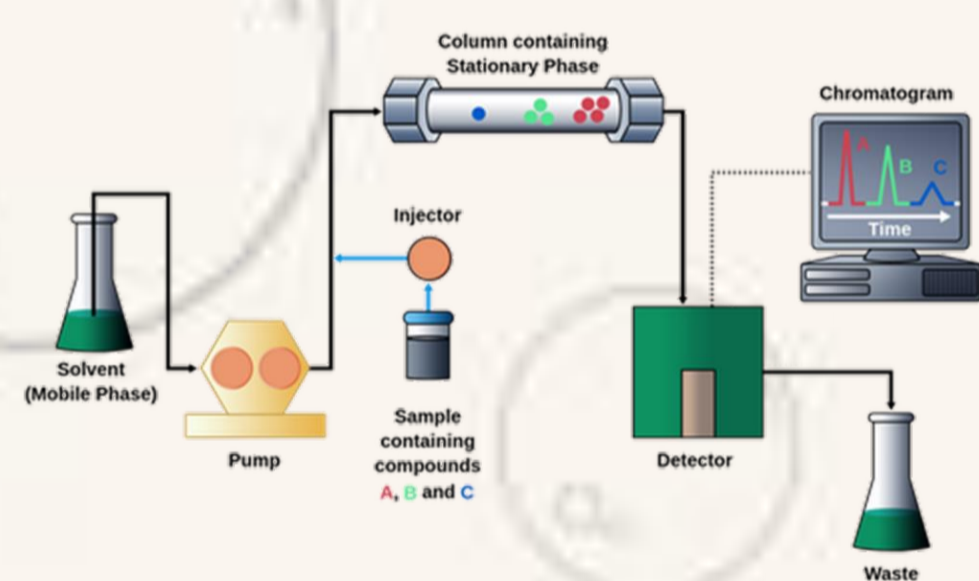
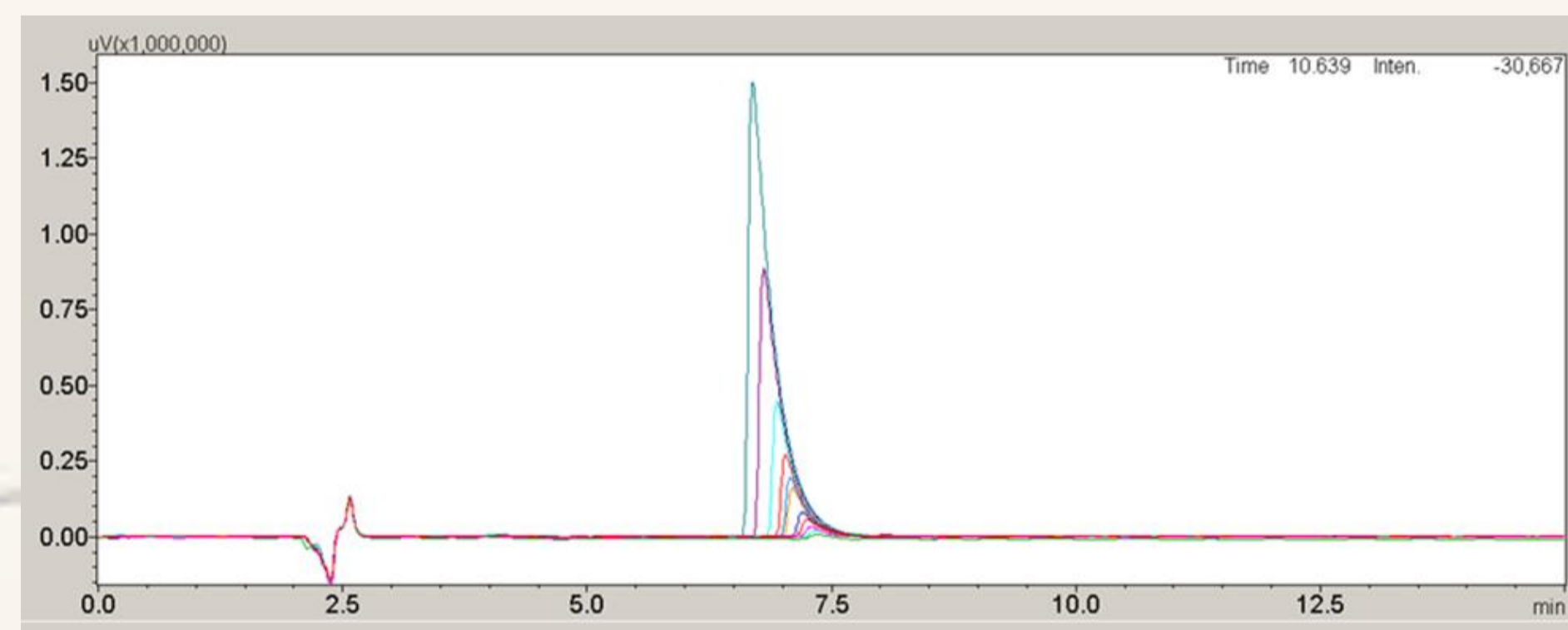


Table 1 Optimum experimental conditions determined after optimization studies in the HPLC-UV system

Parameter	Value
Concentration of Standard	10 mg/L
Mobil Phase Ration	70:30%
Mobil Phase Flow Rate	1.0 mL/min
Wavelength	225 nm
Injection Volume	40 µL

Figure 1 Overlay of the chromatograms of standard solutions in the range of 2.0 – 200 mg/kg



CONCLUSION

- The matrix effects of real sample on the analyte were eliminated by matrix matching calibration method.
- Under the optimum conditions, LOD and LOQ values of AMT HCl were calculated as 0.5 mg/kg and 1.6 mg/kg, respectively.
- Recovery studies were carried out in Erzurum and Kocaeli domestic wastewaters with matrix matching method, and percent recovery results were calculated in the range of 83-102% for Kocaeli and 98-104% for Erzurum domestic wastewater.
- With the developed analytical method, a remarkable improvement was achieved for the determination of a commonly used antidepressant, AMT HCl, by the HPLC-UV system.

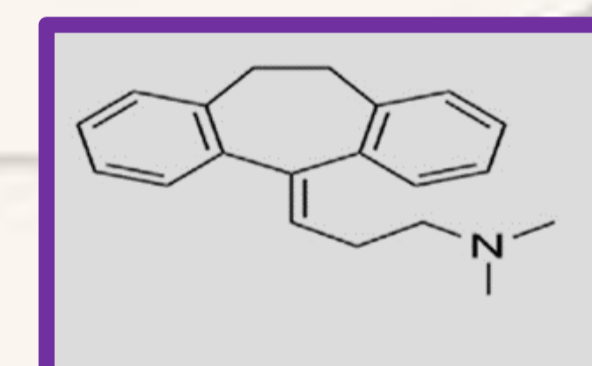


Table 2 Percent recovery results with standard deviations for Kocaeli domestic wastewater samples with matrix matching method

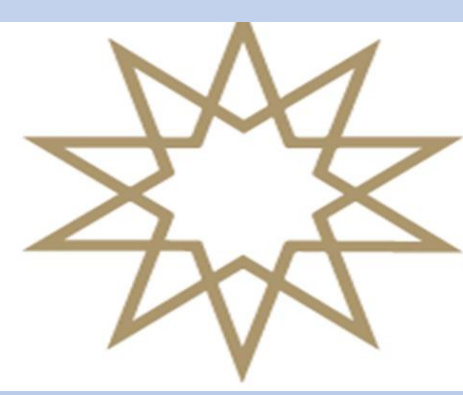
Concentration, mg/kg	Percent Recovery, ± Standard deviation
5,4	83.5% ± 3.6
9,9	92.8% ± 2.0
19,7	99.7% ± 1.9
40,3	101.8% ± 1.2
78,7	100.5% ± 0.7
98,9	99.3% ± 0.2

Table 3 Percent recovery results with standard deviations for Erzurum domestic wastewater samples with matrix matching method

Concentration, mg/kg	Percent Recovery, ± Standard deviation
4,9	98.2% ± 6.7
9,8	98.2% ± 1.4
19,6	103.4% ± 1.1
39,4	102.9% ± 0.1
78,3	100.2% ± 0.2
100,3	99.5% ± 0.4

REFERENCES

- [1] Ledeti, A., Vlase, G., Vlase, T., Circioban, D., Dehelean, C., & Ledeti, I. (2018). Kinetic study for solid-state degradation of mental disorder therapeutic agents: Amitriptyline, desipramine and imipramine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131, 155-165.
- [2] McClure, E. W., & Daniels, R. N. (2021). Classics in Chemical Neuroscience: Amitriptyline. In *ACS Chemical Neuroscience* (Vol. 12, Issue 3, pp. 354-362). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acscemneuro.0c00467>
- [3] Chang, P. H., Jiang, W. T., Li, Z., Kuo, C. Y., Jean, J. S., Chen, W. R., & Lv, G. (2014). Mechanism of amitriptyline adsorption on Ca-montmorillonite (SAz-2). *Journal of Hazardous Materials*, 277, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.004>

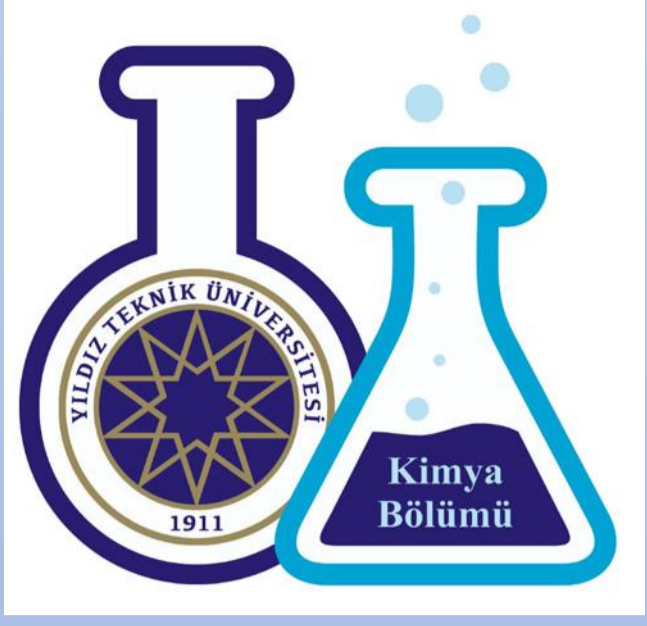


KİMYA BÖLÜMÜ

KARNOSİK VE ROSMARİNİK ASİT KATILMIŞ BAZI AROMA
VERİCİLERİN ANTIOKSİDAN KAPASİTELERİNİN TAYİNİ

18024092 İlayda AYDEN, Yasemin KÜÇÜK

Danışman: Prof. Dr. Bürge AŞÇI



ÖZET

Bu çalışmada, karnosik asit, rosmarinik asit ve butil hidroksi anisol katılmış bazı aroma vericilerin antioksidan kapasiteleri CUPRAC yöntemi kullanılarak tayin edildi. Bu amaçla öncelikle çeşitli maddeler kullanılarak hazırlanan dört ayrı aroma verici içersine belli konsantrasyonlarda karnosik asit, rosmarinik asit ve butil hidroksi anisol katıldı. Boş deneme çözeltisine karşı 450 nm'de absorbans değerleri ölçüldü. Ortalama absorbans değerleri ve standart sapmaları bulundu. Konsantrasyon ve absorbans arasında kalibrasyon eğrileri çizildi. Bir aroma vericide izin verilen maksimum antioksidan oranı olan % 0,1 lik çözeltileri için trolox eşdeğeri cinsinden antioksidan kapasiteleri hesaplandı. 35.25 ile 350.28 arasında değerler elde edildi.

ANTIOKSİDAN TAYİN YÖNTEMLERİ

İndirgenmeye Dayalı
Yöntemler

CUPRAC Yöntemi
TEAC Yöntemi
FRAP Yöntemi
Folin Ciocalteu Yöntemi
DPPH Yöntemi

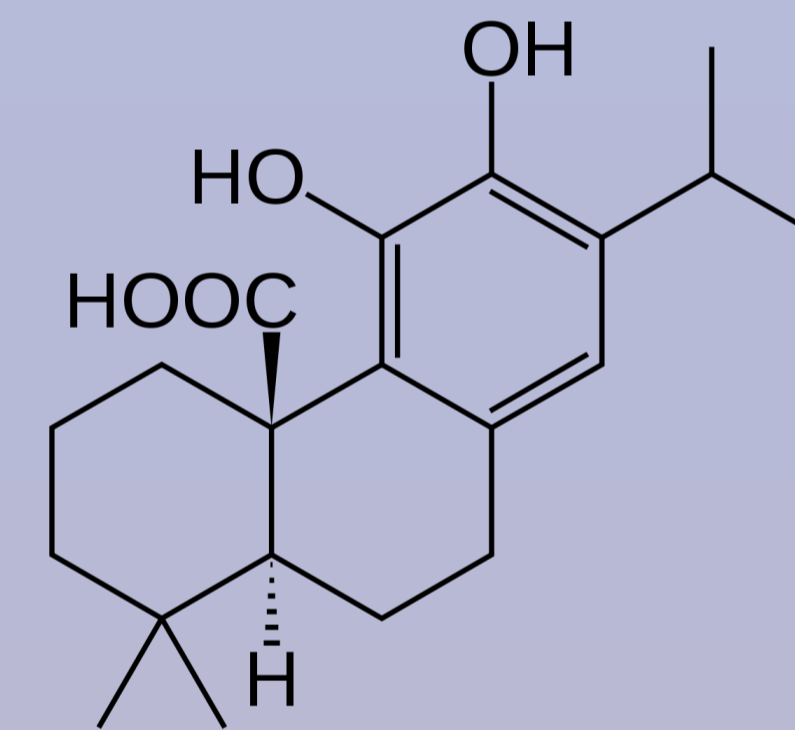
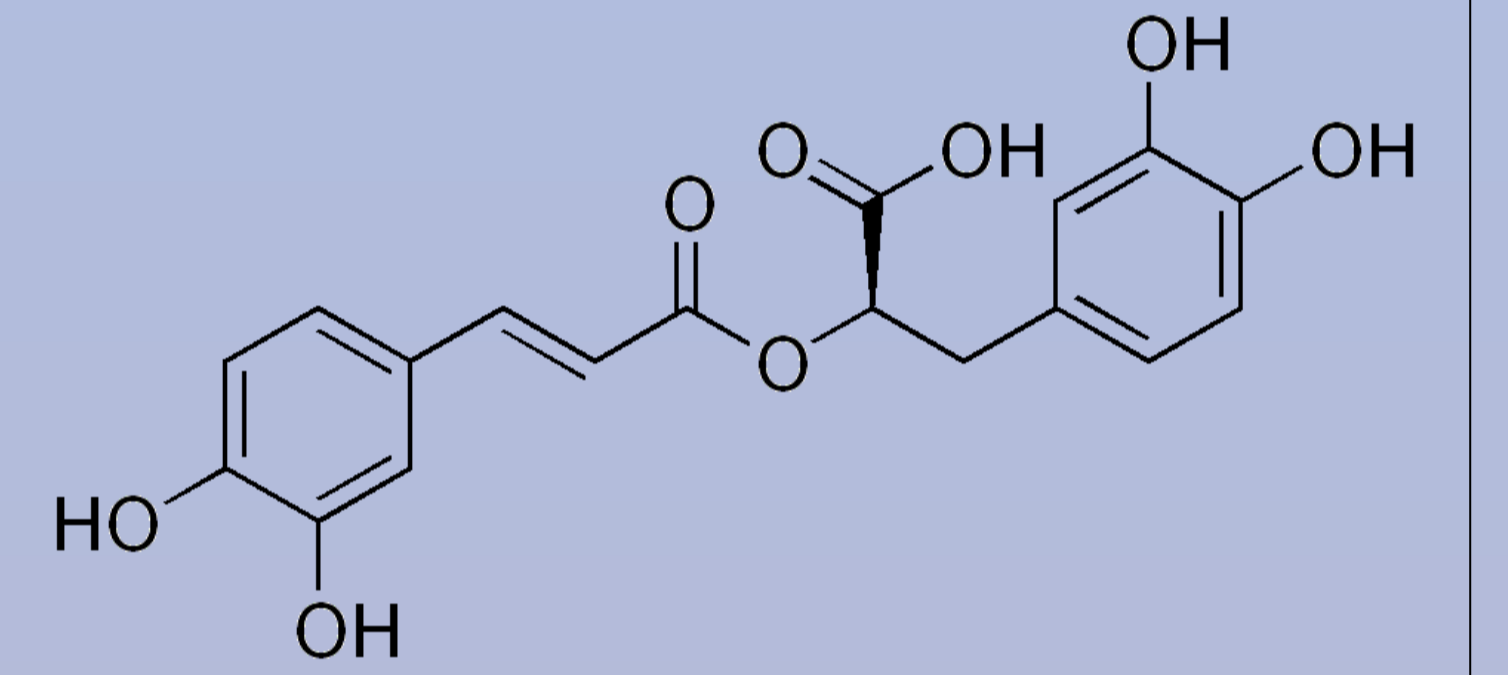
Yükseltgenme Reaksiyonunun
Yavaşlamasına Dayalı Yöntemler

TRAP Yöntemi
Luminol Yöntemi
Krosin Yöntemi
ORAC Yöntemi
TOSC Yöntemi
SNPAC Yöntemi
Tiyosiyanat Yöntemi
DCFH-DA Yöntemi

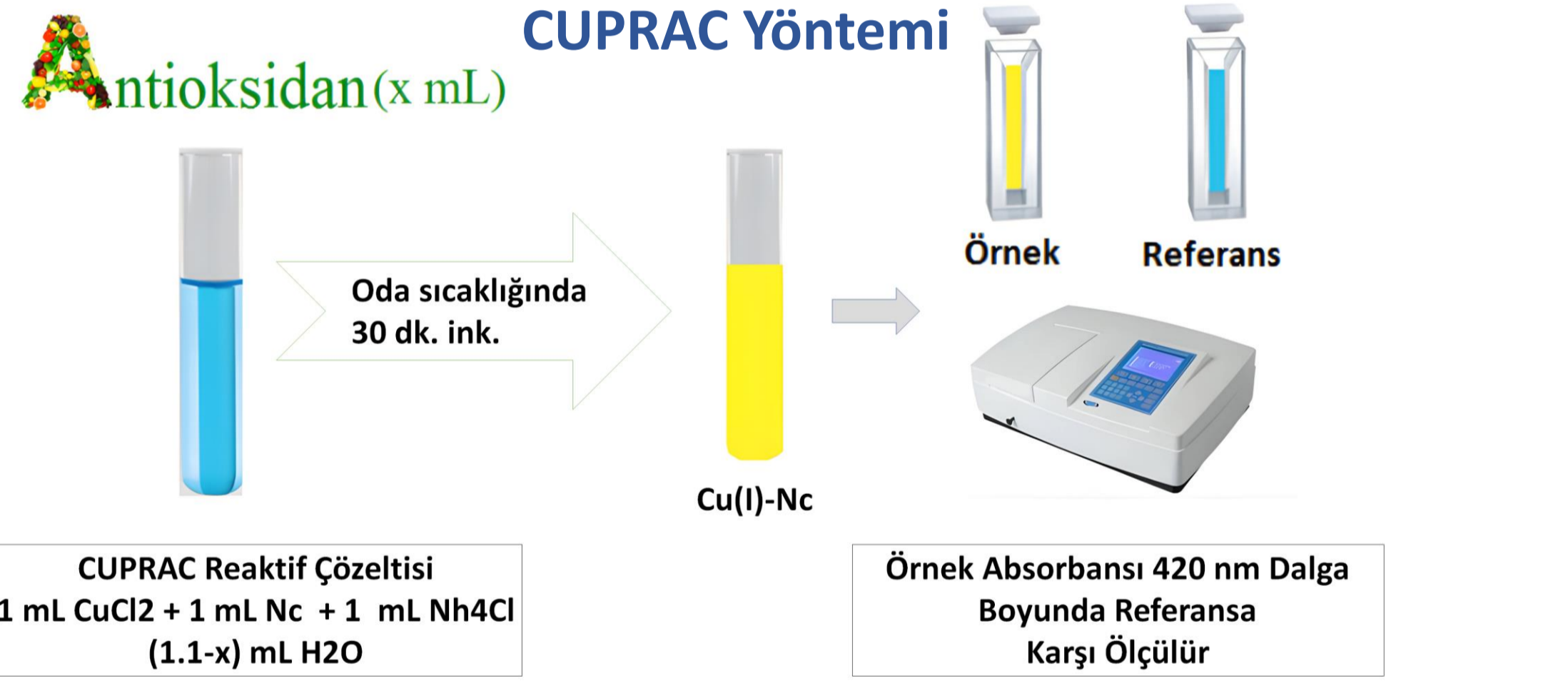


Biberiye, yüksek antioksidan aktivitesi nedeniyle dünya çapında kullanılmaya başlanan ve doğal koruyucu olarak bilinen bir bitkidir. Antienflamatuar, antikanser, antitrombotik, antinosiseptif, antidepresan, antiülserojenik özelliklere sahiptir.

Rosmarinik asitin reaktif oksijen türlerini ve serbest radikalleri temizleyerek biyolojik sistemlerde güçlü bir antioksidan etkiye sahiptir.

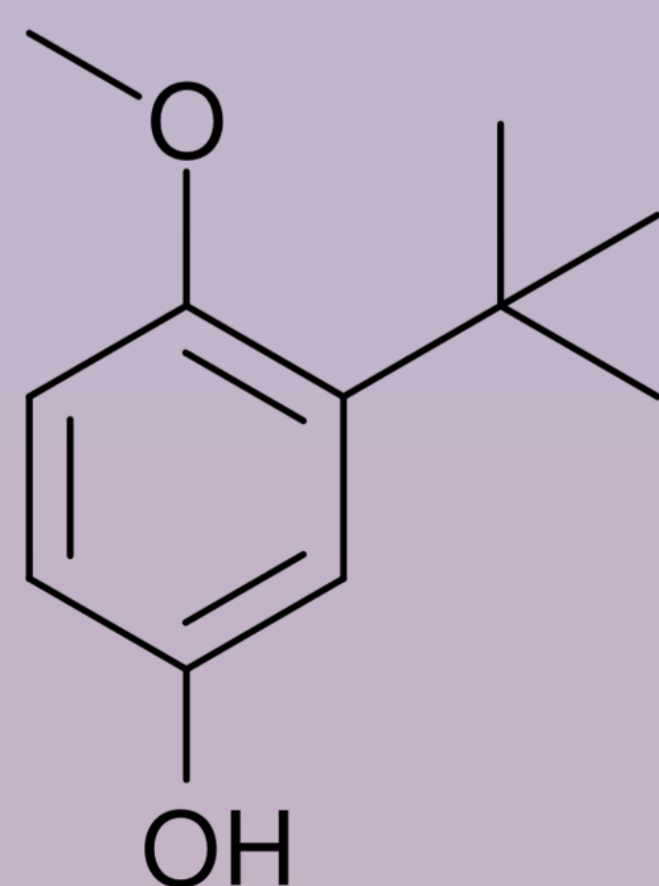


Karnosik asit, sentetik antioksidanlara (PG, BHT, BHA, E Vitamini ve sentetik α -tokoferol) kıyasla yağ stabilitesini artırmada daha iyi performans gösterir.



Aroma vericilerin içersine dayanıklılığı artırmak, raf ömrünü uzatmak amacı ile çeşitli katkı maddeleri katılabilmektedir. Aroma içersine katılabilecek katkı maddeleri belirlenen katılabilecek maksimum miktarları yönetmelik ile belirlenmiştir.

Sentetik antioksidan olan butillenmiş hidroksianisol (BHA) gıda ürünlerinde koruyucu olarak diğer sentetik antioksidanlara göre daha yaygın bir şekilde kullanılır.



Antioksidan

	BHA	CA	RA
Saf	50.22	35.25	123.53
Eucalyptus	192.83	189.86	183.89
Kidsdent	305.15	312.50	350.28
Mint	108.01	127.69	210.50
Tropikal	293.84	307.63	336.44

Sonuç olarak, Eucalyptus, Kidsdent, Mint ve Tropical adlı bu aroma vericiler için antioksidan olarak rosmarinik asit veya karnosik asit kullanmanın hem ekonomik olarak hem de insan sağlığı açısından daha uygun olduğuna karar verilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Birtić, S., Dussort, P., Pierre, F.-X., Bily, A. C., & Roller, M. (2015). Carnosic acid. *Phytochemistry*, 115, 9-19.
- [2] Hitl, M., Kladar, N., Gavarić, N., & Božin, B. (2021a). Rosmarinic Acid-Human Pharmacokinetics and Health Benefits. *Planta Medica*, 87(04), 273-282.
- [3] Cao, G., Alessio, H. M., & Cutler, R. G. (1993). Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. *Free Radical Biology and Medicine*, 14(3), 303-311.



KİMYA BÖLÜMÜ

KARABUĞDAY KULLANILARAK TOKSİK ÖZELLİKTEKİ KRİSTAL VİYOLET BOYASININ SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE UZAKLAŞTIRILMASI

UZAKLAŞTIRILMASI

İrem GAZDAĞLI 18024091

Danışman: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN



ÖZET

Tez çalışmasında, doğal karabuğday bitkisi kullanılarak sulu çözeltilerden kristal viyolet boyasının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasına ait deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Öncelikle, karabuğday bitkisi yıkama, kaynatma, kurutma ve öğütme gibi çeşitli ön işlemlerden geçirilerek adsorban olarak kullanıma hazır hale getirildi. Ardından, adsorpsiyon deneyleri 2-12 pH, 10-50 mg/L konsantrasyon, 0-150 dakika temas süresi, 0,01-0,30 g/50 mL adsorban miktarı, 25-45 °C sıcaklık aralıklarında ve 120 rpm karıştırma hızında yürütülerek adsorpsiyon süreci için optimum koşullar belirlendi. Optimum koşullar belirlendikten sonra denge ve kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen ham veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine, adsorpsiyon kinetik çalışmalarından elde edilenler ise yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modellere uygulandı. Adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklıklarda yürütülerek adsorpsiyon termodinamiği incelendi.

DENEYSEL

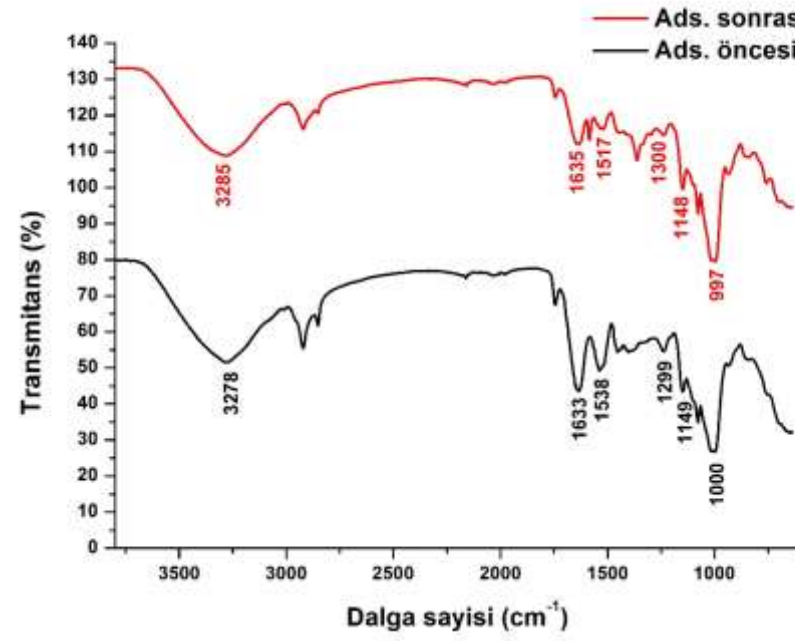
Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında adsorban olarak kullanılacak olan karabuğday bitkisi, içinde bulunan kirliliklerden arındırılması amacıyla yıkama ve kaynatma işlemlerine tabi tutuldu. Daha sonra etüvde kurutularak yüzey alanını arttırmak amacıyla öğütme işlemi gerçekleştirildi. Şekil 1, karabuğday bitkisini göstermektedir [1].



Şekil 1 Karabuğday bitkisi

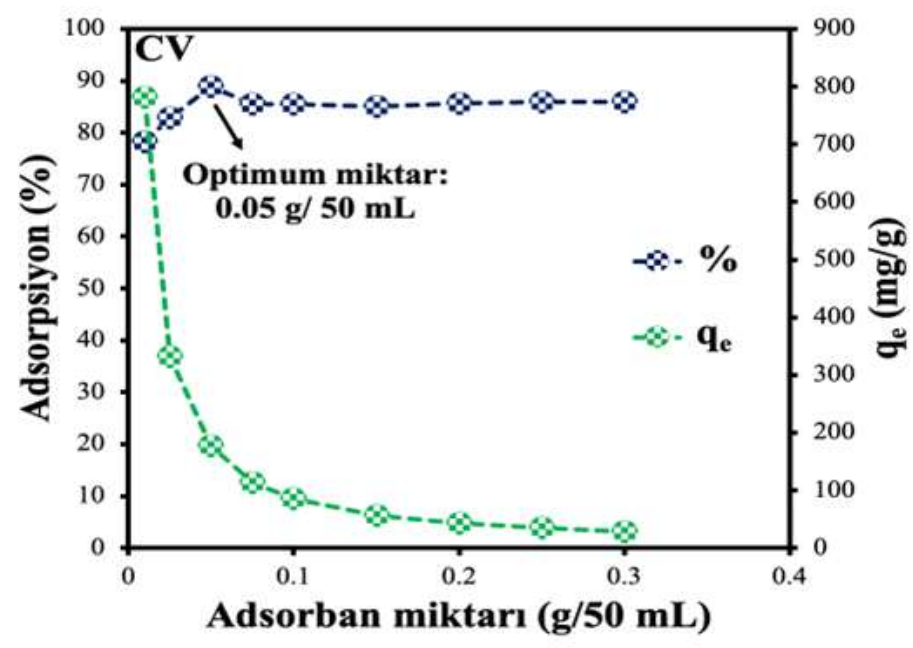
Adsorpsiyon Çalışmaları

Şekil 2, karabuğday adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Adsorpsiyon sonrasındaki pik kaymaları adsorpsiyon işlemi sırasında hidroksil, karboksil, amin, fosfat ve sülfat gruplarının aktif bağlanma noktaları olarak görev aldığını göstermektedir.

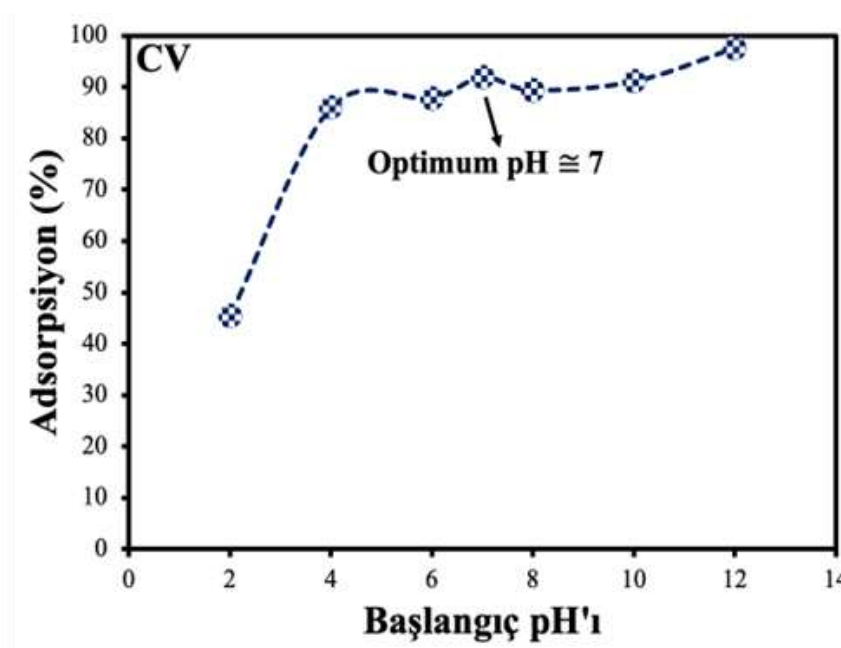


Şekil 2 Karabuğday adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları

0,01- 0,30 gram aralığında yapılan miktar çalışmalarında optimum adsorban miktarının 0,05 gram, 2-12 pH aralığında yapılan pH çalışmalarında ise optimum değer pH 7 olduğu gözlemlendi. İlgili parametrelere ait grafikler sırasıyla şekil 3 ve 4' te gösterildi.

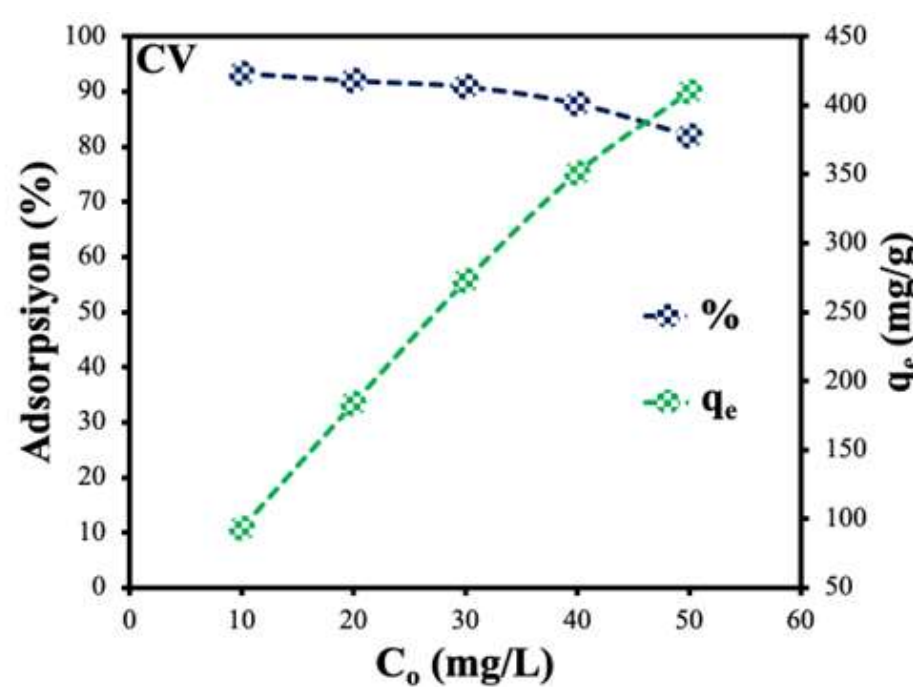


Şekil 3 Miktarla bağlı çalışmalar

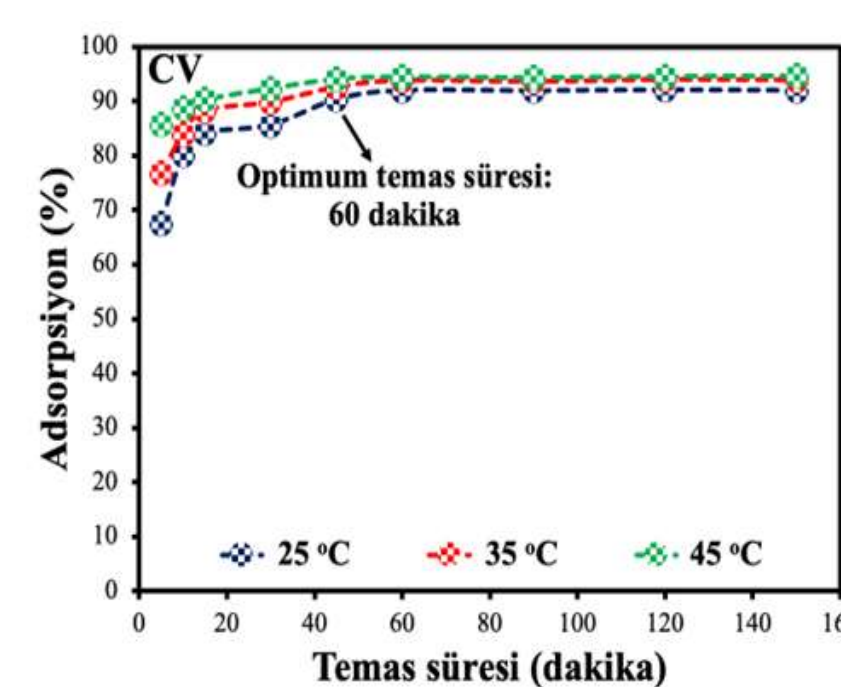


Şekil 4 pH' a bağlı çalışmalar

10-50 mg/L konsantrasyon aralığında gerçekleştirilen çalışmalarda konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin (%) ise azaldığı saptanmıştır. Bu değişime ait grafik şekil 5'te gösterilmiştir. 0-150 dakika temas süresinde yapılan deneylerde 60. dakikada sistemin dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Temas süresi grafiği şekil 6'da verilmiştir.

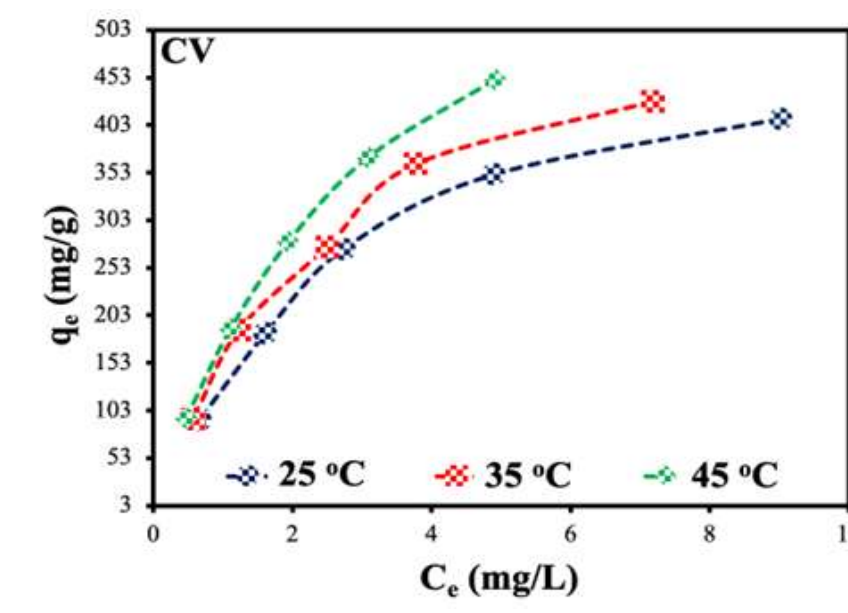


Şekil 5 Konsantrasyona bağlı adsorpsiyon yüzeyi ve kapasitesi



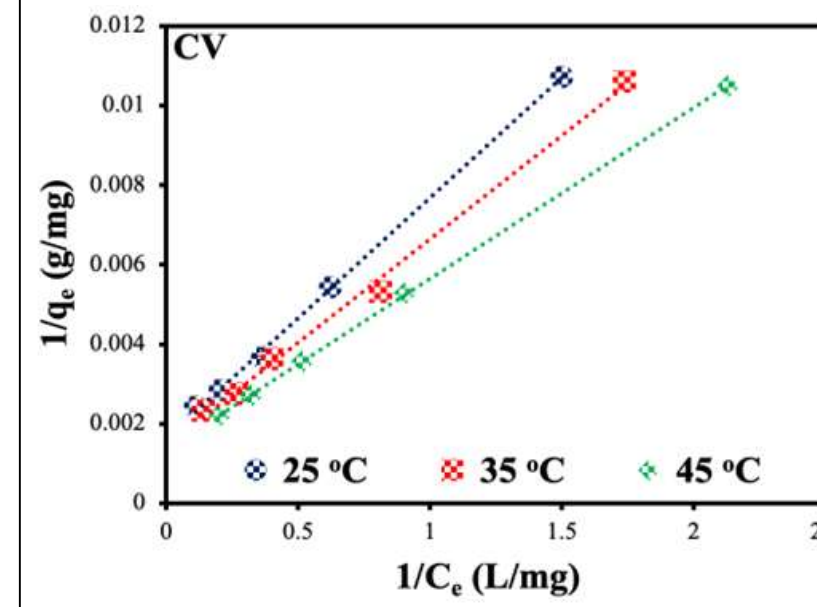
Şekil 6 Temas süresi

Sıcaklığa bağlı parametreler 25, 35 ve 45 °C' de incelendi. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlendi. Bu da adsorpsiyonun endotermik doğasına işaret etmektedir. İlgili grafik şekil 7'de verilmiştir.

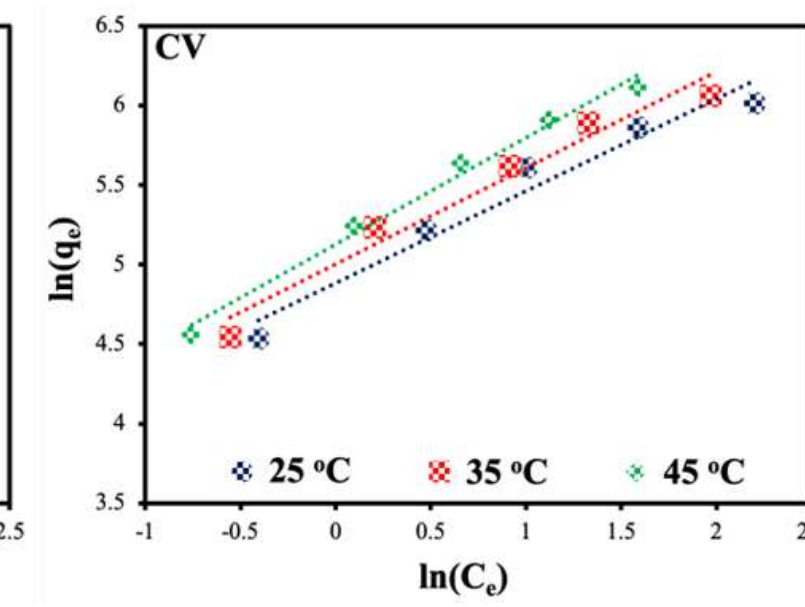


Şekil 7 Sıcaklığa bağlı çalışmalar

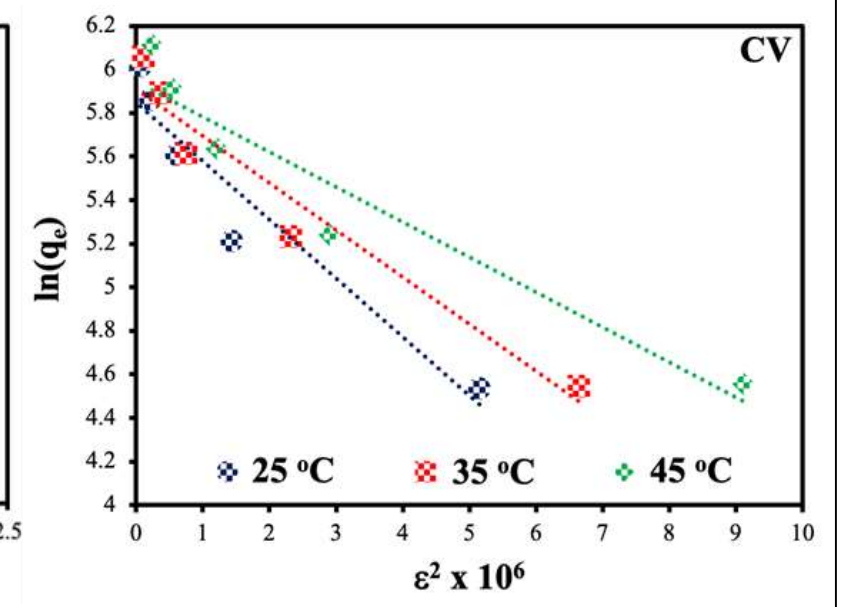
Yapılan çalışmalar Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygulandı bu çalışmanın en çok Langmuir modeline ve L2 tipine uygun olduğu saptandı. İzoterm modellerine ait grafikler sırasıyla şekil 8,9 ve 10' da gösterilmiştir.



Şekil 8 Langmuir izotermi

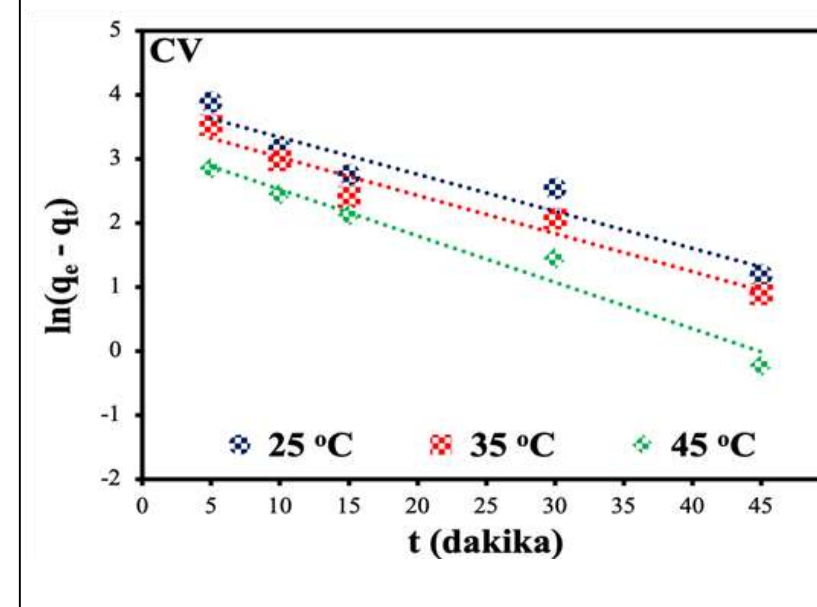


Şekil 9 Freundlich izotermi

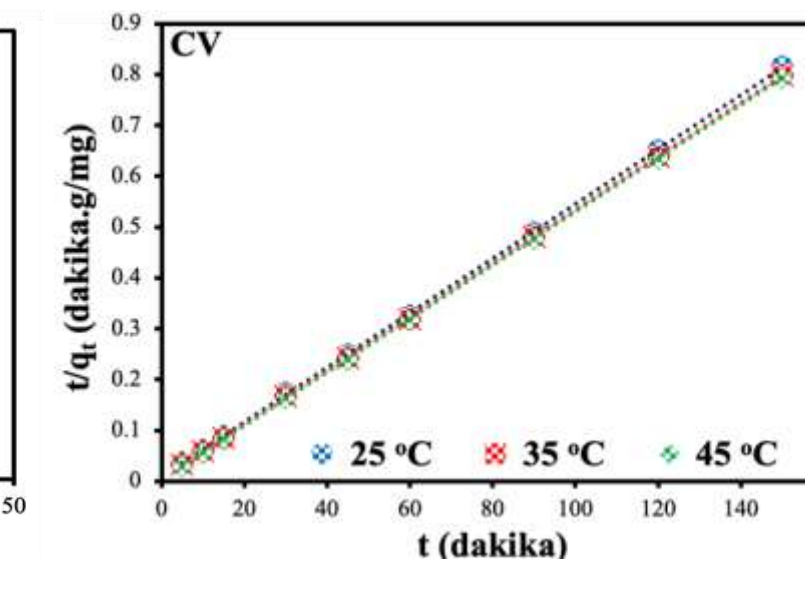


Şekil 10 D-R izotermi

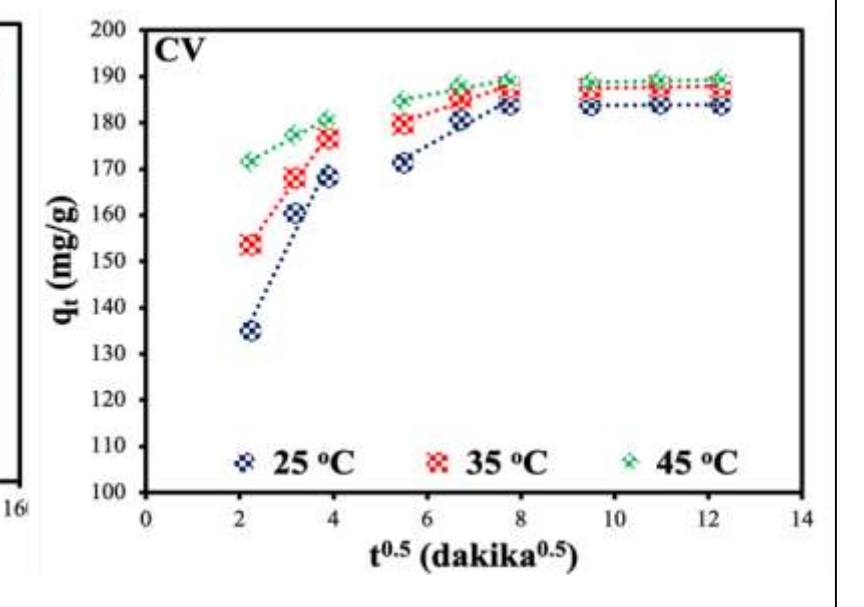
Adsorpsiyonun mekanizmasını belirlemek amacıyla kinetik modellerden yararlanıldı. Yalancı birinci, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri arasında adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modeli takip ettiği anlaşıldı. Kinetik model grafikleri sırasıyla şekil 11, 12 ve 13' te verilmiştir.



Şekil 11 Yalancı birinci derece

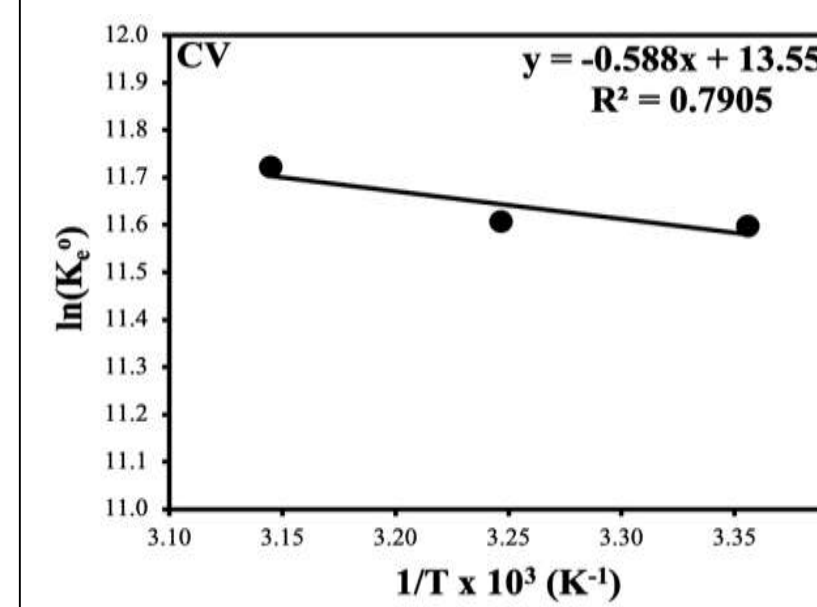


Şekil 12 Yalancı ikinci derece



Şekil 13 Partikül içi difüzyon

Termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla termodinamik denge sabiti hesaplanıp $1/T'$ karşı grafiğe geçirildi. Çizilen grafiğin yararlanılarak adsorpsiyon entalpi ve entropi değerleri hesaplandı. Grafik, şekil 14' te verilmiştir. Bu grafiğe göre hesaplanan parametrelerde entropi değerinin pozitif olması, yüzeyde düzensizliğin giderek arttığını göstermektedir. Gibbs serbest enerji değerleri incelendiğinde ise negatif çıkan sonuçlar adsorpsiyon sürecinin istemli olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca pozitif çıkan entalpi değeri endotermik reaksiyona işaret etmektedir [2,3]. Hesaplanan değerler tablo 1' de gösterilmiştir.



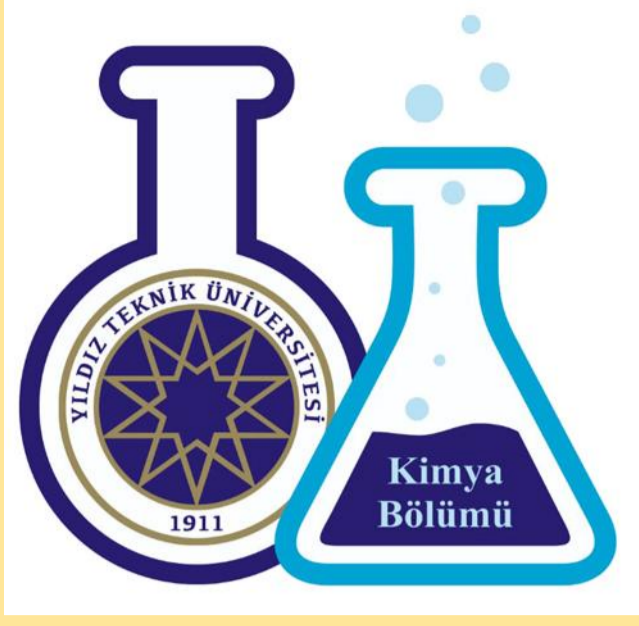
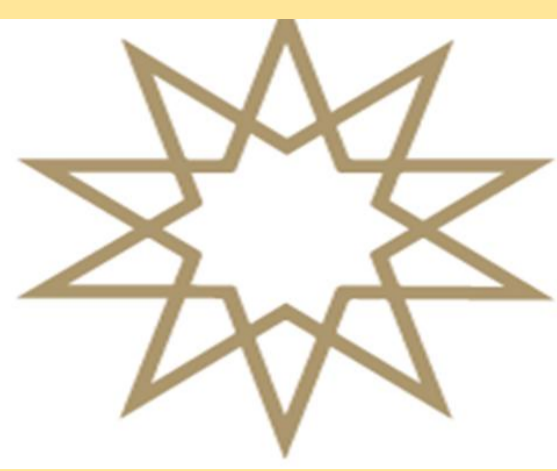
Şekil 14 Termodinamik denge grafiği

Tablo 1 Termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
Kristal Viyolet	4,89	112,68	-28,69	-29,82	-30,94

KAYNAKÇA

- [1] Gould, K., (2021), Our Guide to Growing Buckwheat: Plant Care Tips, Varieties, and More <https://www.treehugger.com/buckwheat-plant-5111362>.
- [2] Akin, K., Ugraskan, V., Isik, B., & Cakar, F. (2022). Adsorptive removal of crystal violet from wastewater using sodium alginate-gelatin-montmorillonite ternary composite microbeads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 223, 543-554.
- [3] Kaur, S., Rani, S., & Mahajan, R. K. (2015). Adsorptive removal of dye crystal violet onto low-cost carbon produced from Eichhornia plant: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 543-556.



ÖZET

Biyosentez yöntemiyle nanopartiküllerin üretilmesi düşük toksik etki, düşük maliyet ve çevre dostu olması gibi çeşitli avantajlar içerir. Bu tez çalışmasında da doğal, ekonomik, inovasyon değeri ve fotokatalitik etkisi yüksek, sanayi uygulama alanı olacak yeni ürünlerin sentezlenmesi hedefledik. Sarı kantaron (Hypericum Perforatum) bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle fotokatalitik özelliğe sahip çinko oksit nanopartikül (ZnO-NP) ve bakır katkılı çinko oksit nanopartikül (ZnOCu-NP) sentezleyip, karakterize ettik. Bu çalışmanın hedefleri arasında, ZnO ve ZnOCu nanopartikülleri yeşil sentez yöntemiyle sentezlemek ve Basic Blue 3 boyar maddesi kullanılarak üretilen tekstil ürünlerinden tekstil atık sularının arıtılmasında uygun bir fotokatalizör olarak uygulanabilirliğinin ve ayrıca sentezlenen nanopartiküllerin geri dönüştürülüp tekrar kullanılabilirliğinin çevre dostu etkisini arttırmasının araştırılmasında çalışmanın hedefleri arasındadır.

GİRİŞ

Biyosentez (yeşil sentez) ekonomik olması, toksisitesinin düşük olması, geniş uygulama alanında ticari üretime elverişli olması gibi avantajlardan dolayı günümüzde oldukça önemli ve popüler bir sentez yöntemi haline gelmiştir. Ayrıca son zamanlarda nano yapıllı metal oksitler birçok teknolojiye büyük ilgi görmektedir. Bu bağlamda, çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları, benzersiz özellikleri ve geniş uygulama alanlarıyla dikkat çekmektedir ve geleceğin malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Sarı kantaron (Hypericum Perforatum) içeriğindeki Hiperisin nedeniyle Antiviral ve aynı zamanda güçlü bir antibakteriyel, Hiperforin nedeniyle de antidepresan etkiye sahiptir.

MATERYAL/METOT

Oldukça geniş bir coğrafyada yetişen Sarı kantaron bitkisini bu çalışmamızda kullanmak üzere Yalova bölgesinden temin ettik. Bitkimizi saplarından ayırıp öğüttükten sonra 5 gram bitki ve 50 mL distile su-etil alkol (1/1, v/v) ile 80°C'de 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Ekstrakt süzgeç kağıdı ile süzülür ve elde edilen süzüntü sentez reaksiyonunda kullanılmak üzere +4 °C'de karanlıkta saklandı (Şekil 1). ZnO-NP'lerin sentezinde optimum koşulların saptanmasında; bitki ekstraktı miktarı/ Zn(CH₃COO)₂ çözeltisi miktar oranı (15/50), reaksiyon süresi ve sıcaklık (1 ve 2 saat süre ile, C, 60°C ve 80°C), 1M NaOH ile ayarlanan pH=8 reaksiyon ortamında ZnO-NP'ler sentezlendi. Distile su ve etanol kullanılarak santrifüj işlemi gerçekleştirilip safsızlıklar giderildikten sonra sentezlenen ZnO-NP'ler etüvde 70°C'de kurutulduktan sonra öğütülerek muhafaza edildi (Şekil 2).

ZnO-NP sentezi üzerine pH, sıcaklık, bakır katkısı gibi parametrelerin etkileri ise deneyler tekrarlanarak saptandı. Tekrarlanan deneyler sonunda çevre dostu özelliği arttırma amaçlarımızdan olan geri dönüşüm ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları aynı optimum şartlarda 5 döngü olacak şekilde tekrarlanmış ve verimlilik hesaplanmıştır.



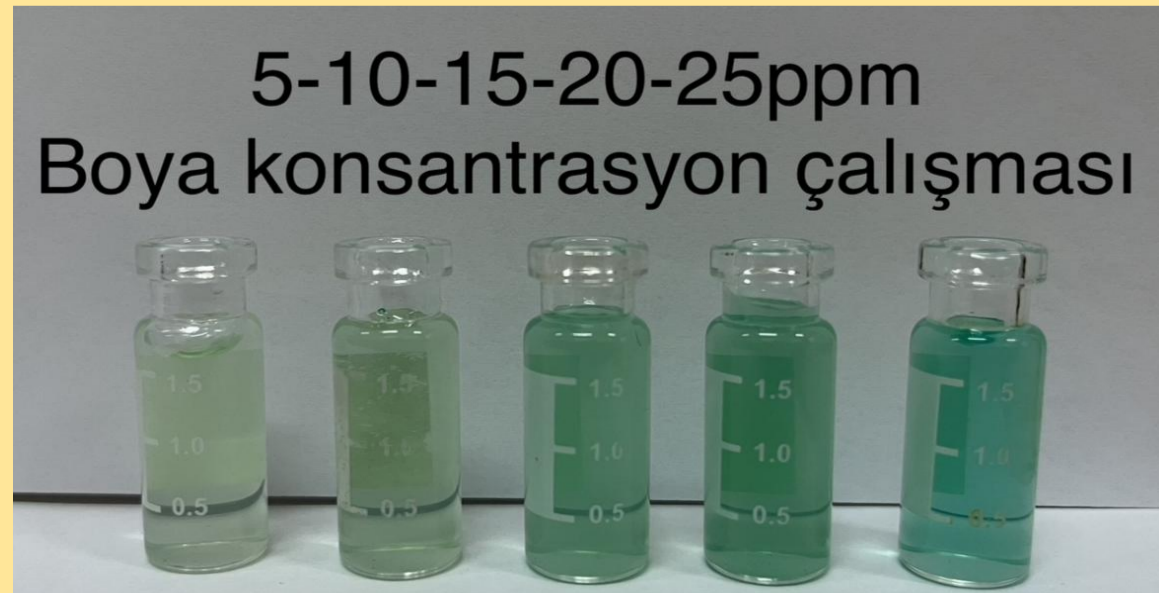
Şekil 1 Sarı Kantaron bitki ekstresinin hazırlanma aşaması



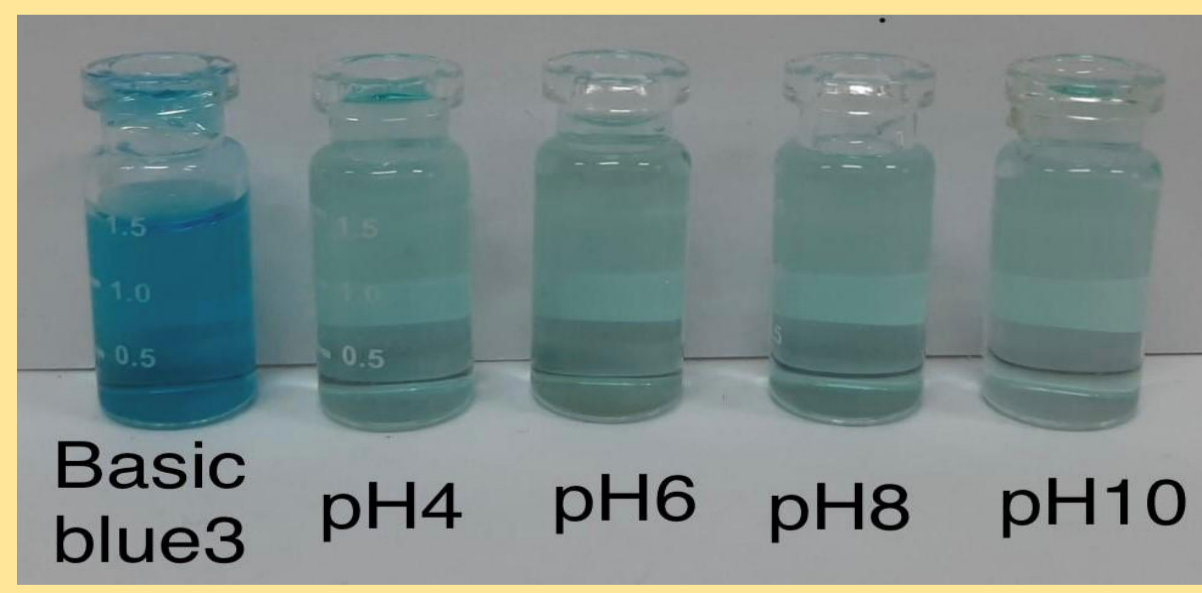
Şekil 2 ZnO-NP yeşil sentez basamakları

DENEYSEL ÇALIŞMA

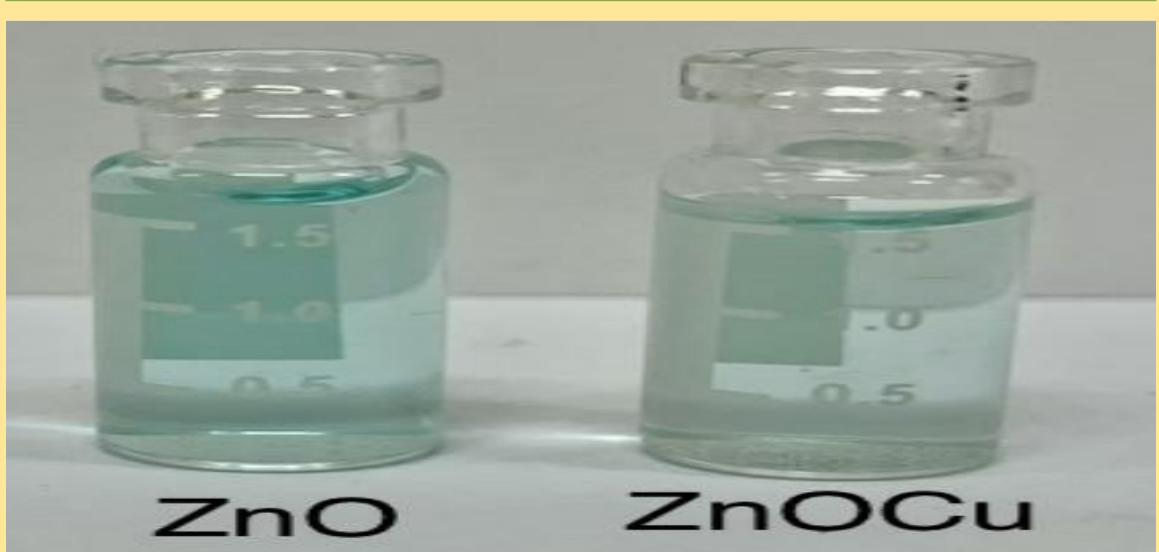
Bitki ekstraktından alınan hacim sabit tutulup (15 mL) üzerine 2 farklı metot ile Zn(Ac)(10mM) ve Cu(Ac)(10mM) çözeltileri Metot-1 (sırasıyla) ve Metot-2 (aynı anda) ilave edildi. İlave işlemleri her iki metotta 30 dakika içinde tamamlandı. Reaksiyon ortamı pH=8 ayarlandı ve 2 saat süre ile 60°C sıcaklık altında manyetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon tamamlandı distile su ve etanol ile yıkanarak santrifüj işlemi gerçekleştirildikten sonra etüvde 70°C'de 3.5 saat kurutulup ZnOCu-NP'ler ve ZnOCu-NP'ler elde edildi. Yeşil sentez yöntemiyle sentezlediğimiz ZnO-NP ve ZnOCu-NP'lerin Fotokatalitik Aktivitelerine farklı boya çeşitleri etkisi, katı/sıvı oran etkisi, ortam pH etkisi, boya konsantrasyonu etkisi çalışmaları yapıldı (Şekil 3 ve Şekil4). Ardından tüm çalışmalarımızdan kalan nanopartiküllerle Geri Dönüşüm ve Tekrar Kullanılabilirlik deneylerini gerçekleştirerek çalışmalarımız boyunca amaç edindiğimiz çevre dostu ve ekonomik sentez kriterimizi en üst seviyeye çıkarmaya çalıştık.



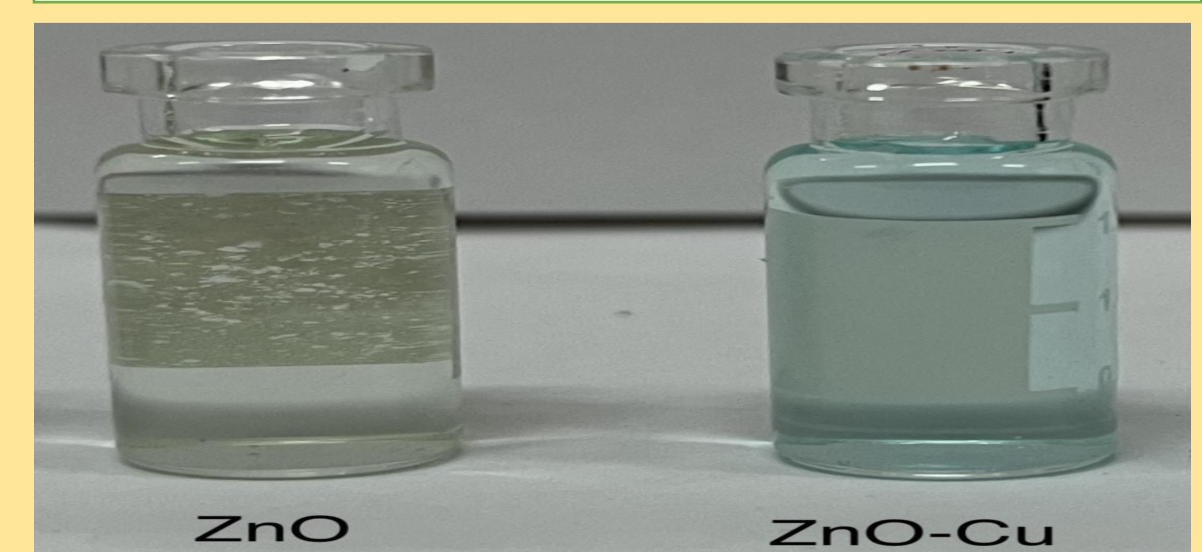
Şekil 3 Boya konsantrasyon çalışması



Şekil 4 Basic Blue 3 boyar maddesi (10ppm) ve pH çalışması

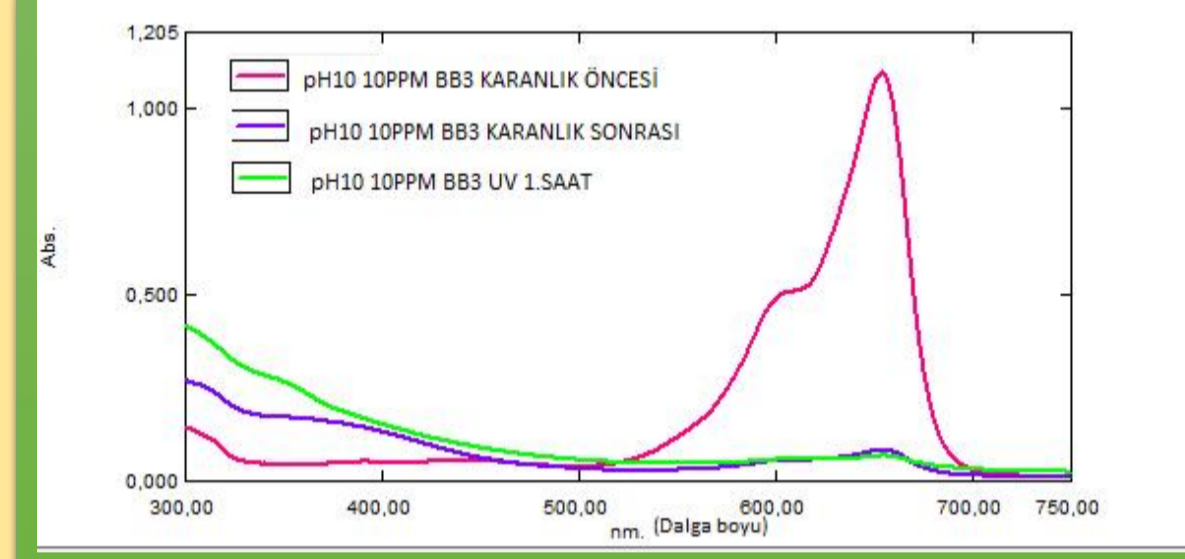


Şekil 5 Geri dönüşüm çalışmasının 5.döngüsüne ait final görsel



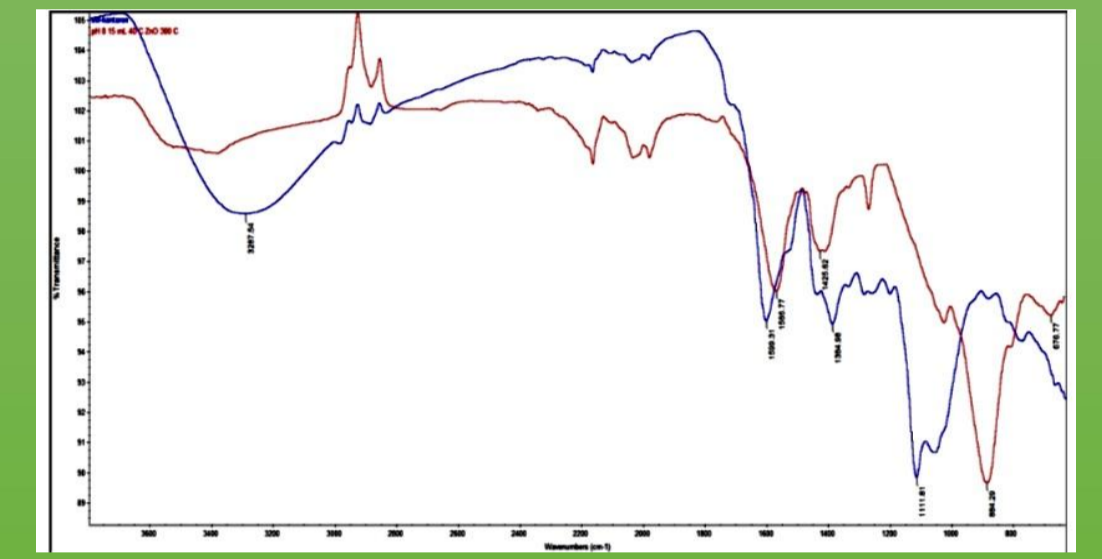
Şekil 6 Tekrar kullanılabilirlik çalışmasının 5.döngüsüne ait final görsel

UV-VIS ANALİZİ



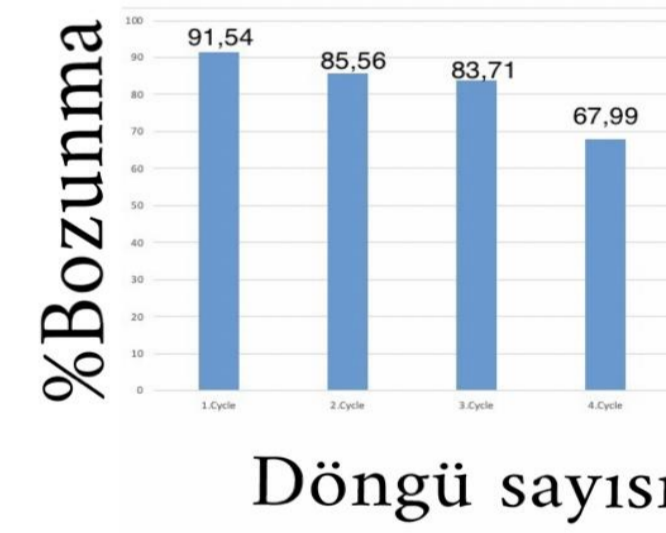
ŞEKİL 7 Optimum koşullarla sentezlenmiş ZnO ve ZnOCu-NP'lerin UV-VIS spektrumu

FT-IR ANALİZİ

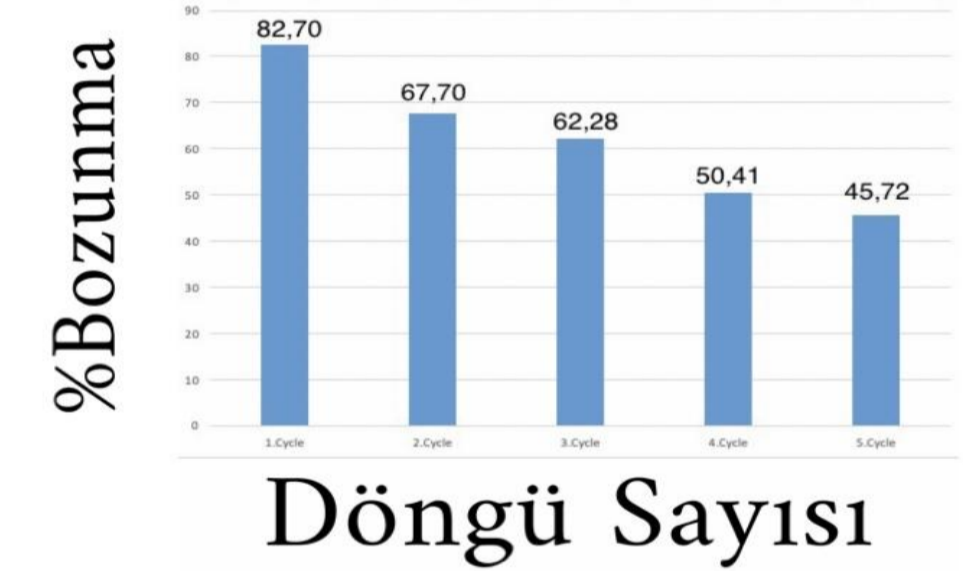


Şekil 8 Optimum koşullarda sentezlenmiş ZnO ve ZnOCu-NP'lerin FT-IR spektrumu

Tekrar Kullanılabilirlik Çalışması



Şekil 9 Katkısız ZnO-NP'ler ile yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmasına ait yüzde bozunma grafiği



Şekil 10 Cu katkılı ZnOCu-NP'ler ile yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmasına ait yüzde bozunma grafiği

SONUÇLAR

BU çalışmada içeriğinde çok sayıda fenolik grup barındıran ve zengin antioksidan içeriğiyle Sarı Kantaron (Hypericum Perforatum) bitki özütü ile çevreci bi yaklaşım tutumu benimseyen yeşil sentez metodu kullanılarak ZnO-NP'lerin ve Cu katkılı ZnO-NP'lerin biyosentezleri gerçekleştirilmiştir. Biyosentez için koşulları; bitki ekstraktı/Zn-Ac optimum çalışma oranı: 15/50 mL/mL; tepkime sıcaklığı 60°C; reaksiyon süresi 2 saat ve ortam pH'ı pH:8 olarak saptandı. Farklı koşullarda sentezlenen örneklerin UV-VIS spektrumları alındı ve 300-750 nm aralığında elde edilen pikler ZnO-NP oluşumunu göstermektedir. Biyosentezleri gerçekleştirilen ZnO-NP ve ZnOCu-NP'lerin tekstil sektöründe kullanılan boya maddelerden olan kanserojen ve azo boya özellikler gösteren Basic Blue 3'ün sulu ortamdan giderilme çalışmaları: ortam pH 10; nanopartikül konsantrasyonu 0.02 gram; başlangıç boya konsantrasyonu 10 ppm ve uygulanan ışık türü UV ışık/gün ışığı (UV ışık altında 1. saatte başarılı reaksiyon) parametreler altında gerçekleştirilmiştir. Geri Kazanım (Geri Dönüşüm) çalışmasında: çözücü 25 mL etanol/su (1/1 v/v) çözeltisi; ortam pH 10; boya konsantrasyonu 10 ppm; reaksiyon süresi; 30 dakika karanlık ve 60 dakika UV ışık altında karıştırma işlemleri uygulanmıştır. Tekrar Kullanılabilirlik: nanopartikül konsantrasyonu 0.02 gram; boya konsantrasyonu 10 ppm; boya pH 10; reaksiyon süresi 30 dakika karanlık ve 30 dakika UV ışık altında 5 döngü olarak başarıyla gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKÇA

[1]Arıç, E. (2010). Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2]Ateş, H., Bahceci, E. (2015). "Nano Malzemeler İçin Üretim Yöntemleri", Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 3(2), 483-499.

[3]Dağlıoğlu, Y., Yılmaz, H., (2018). "Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekotoksikite Deneylerindeki Onemi", Marmara Fen Bilimleri Dergisi,30(1), 1-17.



KİMYA BÖLÜMÜ

FENAZİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLERİ VE ARAŞTIRILMASI

Mürvet KURNAZ 18024705

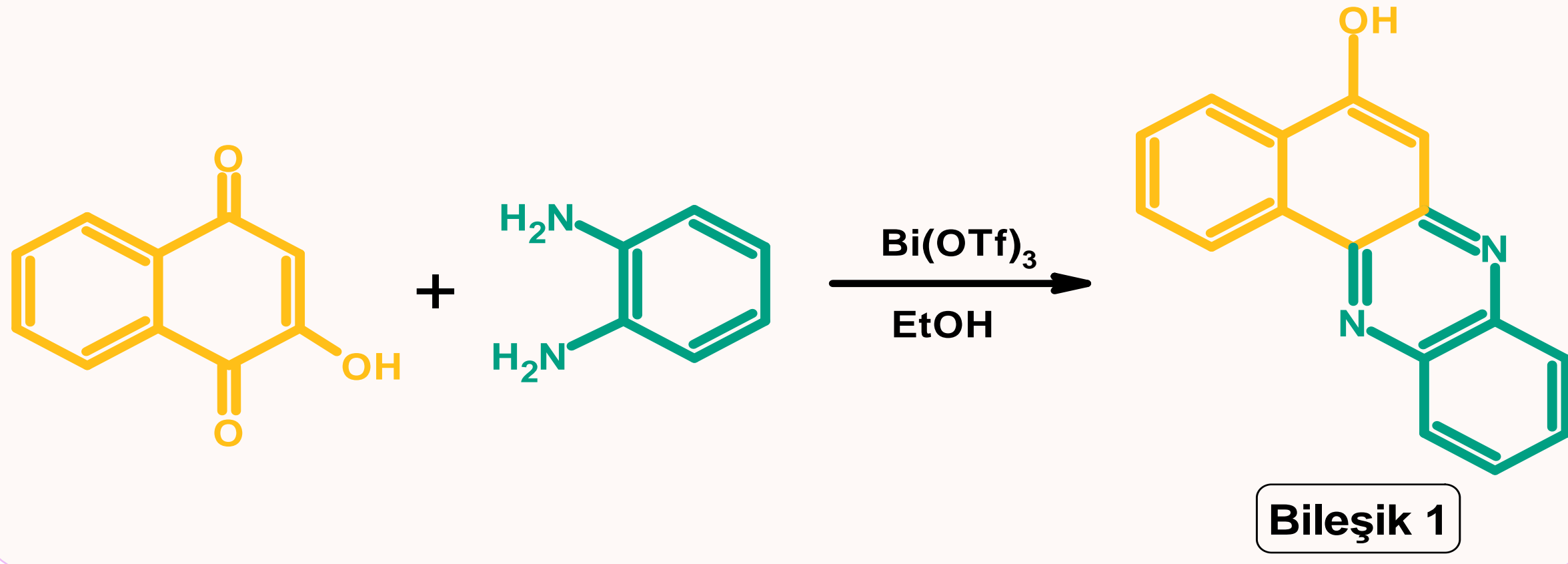
Danışman: Prof. Dr. Zuhal TURGUT

TÜBİTAK 2209-A/Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı

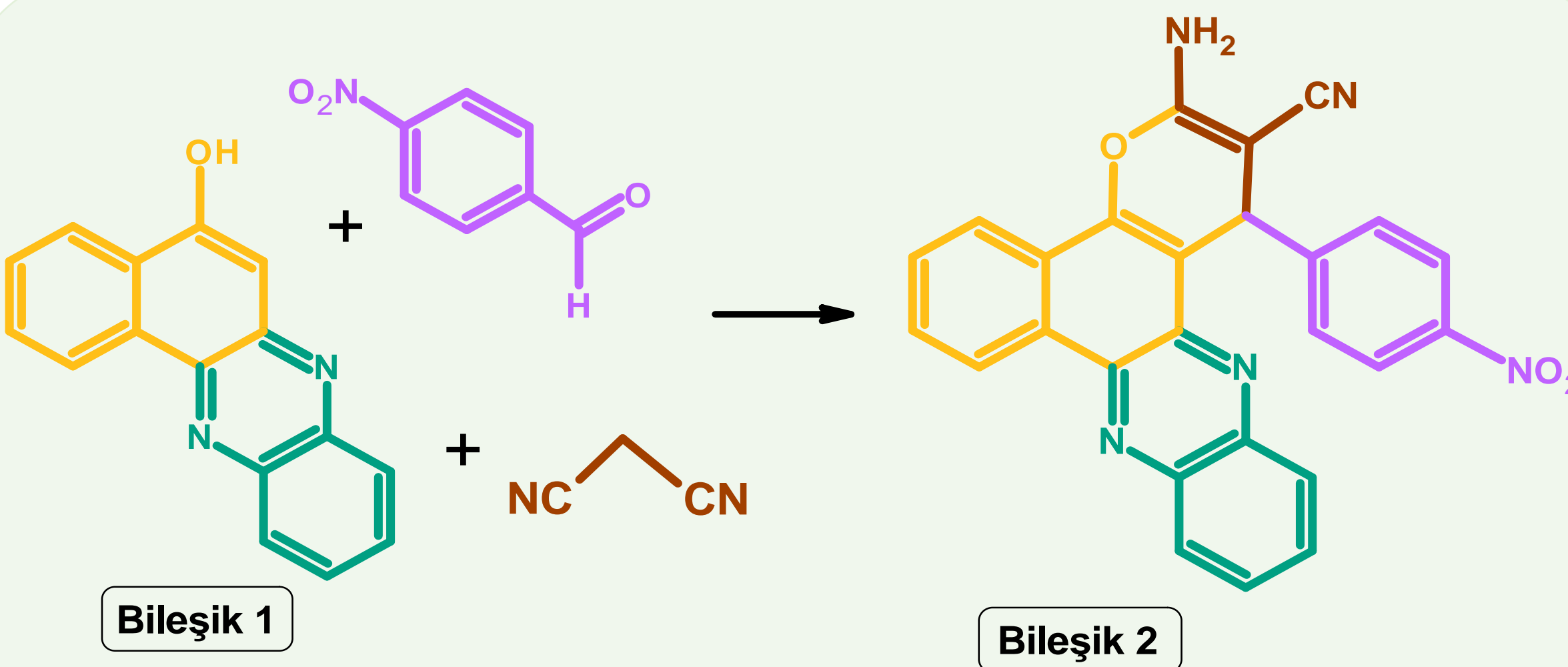


Doğada ve sentetik kimyada nitrojen içeren heterosikliklerin en yaygın gruplarından biri, geniş spektrumlu antibakteriyel, fungisidal ve antimalaryal özelliklere sahip **fenazinlerdir**. Bazı fenazinler, kanser hücrelerinin büyümesini önleme ve kanser hücre dizilerinde programlanmış hücre ölümünü tetikleme gücüne sahiptirler. Aynı zamanda fenazinler, DNA'yı bir araya getirme kapasitesine sahip olduklarından katı tümörleri ve lösemiye baskılayabildikleri ispatlanmıştır [1].

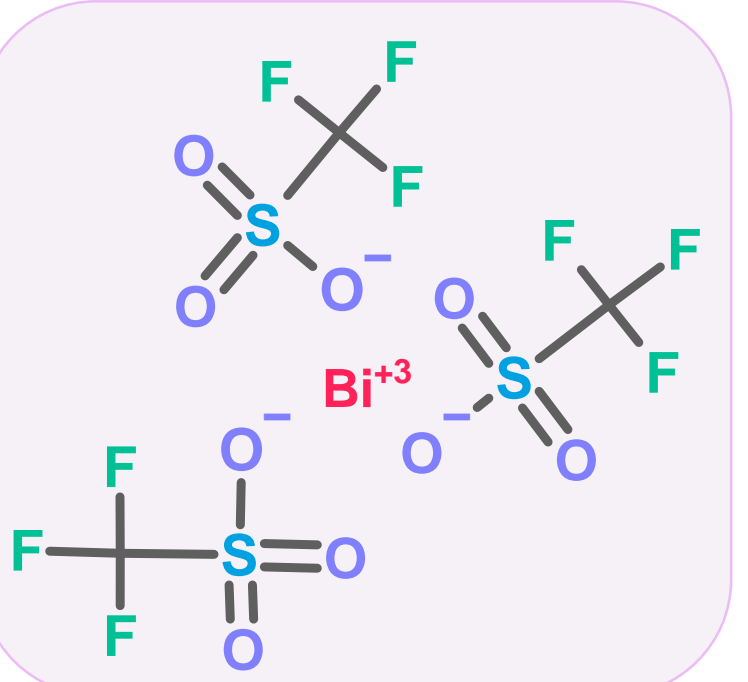
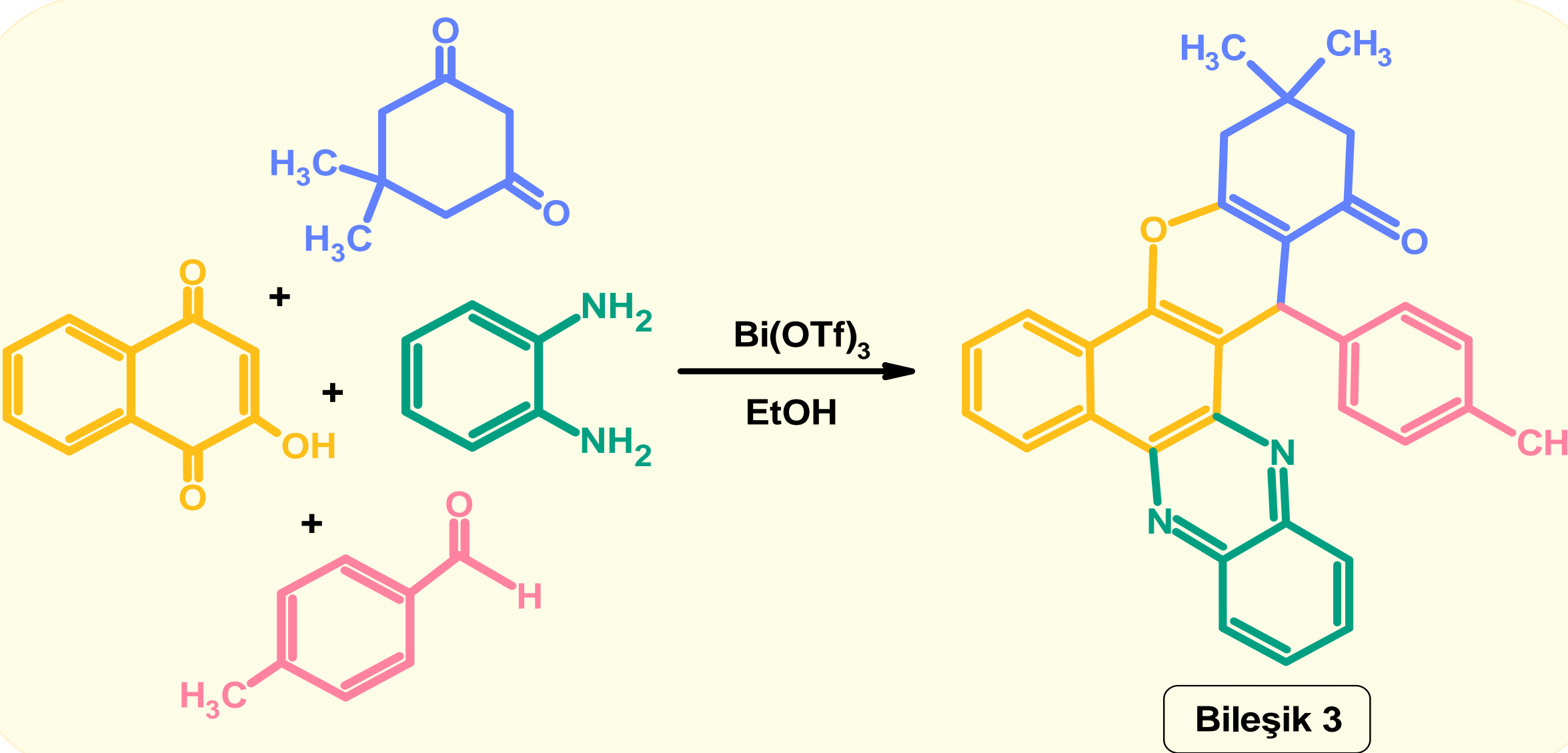
Piran halkası, çok çeşitli terapötik etkileri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Ana avantajlarından bazıları; anti-diyabetik, anti-HIV, anti-tüberküloz, anti-kanser, anti-proliferatif ve anti-bakteriyel özelliğe sahip olmasıdır. Biyolojik kullanımlar için, piyasada piran iskeleti içeren bir dizi ilaç mevcuttur. Ek olarak piran; mikobakteriyel hastalıkları, şizofreni ve Alzheimer hastalığını tedavi etmek için kullanılabilir [2]. Bu projede, benzo[*a*]pirano[2,3-*c*]fenazin türevleri sentezlenmeye çalışılmıştır.



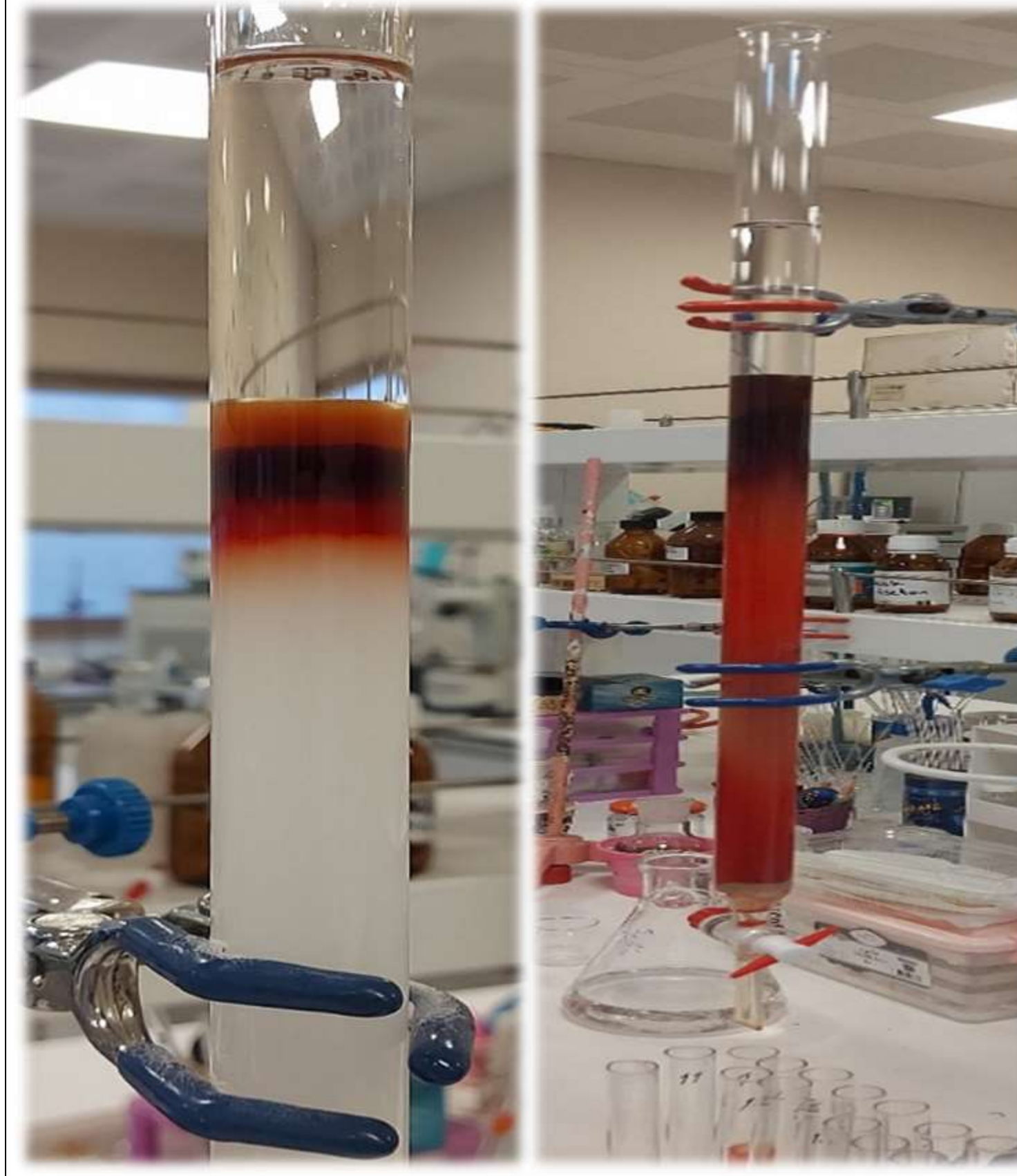
2-Hidroksi-1,4-naftakinon bileşiği ve *o*-fenilendiamin, metal triflat, $[Bi(OTf)_3]$, katalizörlüğü eşliğinde reaksiyona sokularak benzo[*a*]fenazin bileşiği (**Bileşik 1**) sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşik; *p*-nitrobenzalhid ve malononitril ile etil alkollü ortamda halka kapanması reaksiyonu sonucu 3-amino-1-(4-nitrofenil)-1*H*-benzo[*a*]pirano[2,3-*c*]fenazin-2-karbonitril bileşiği (**Bileşik 2**) elde edilmiştir.



2-Hidroksi-1,4-naftakinon, *o*-fenilendiamin, dimedon, 4-metilbenzalhid ve katalizör olarak $Bi(OTf)_3$ kullanılıp, etil alkollü ortamda reaksiyona sokularak 3-amino-1-(2,4-dimetilfenil)-3,3-dimetil-2,3,4,16-tetrahidro-1*H*-benzo[*a*]kromeno[2,3-*c*]fenazin-1-on (**Bileşik 3**) sentezlenmiştir. Geri soğutucu altında manyetik karıştırma eşliğinde, 75-80°C'de kaynatılıp tek-kap yöntemi ile sentezlenen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış, kırmızı tonlarında kristaller elde edilmiştir.



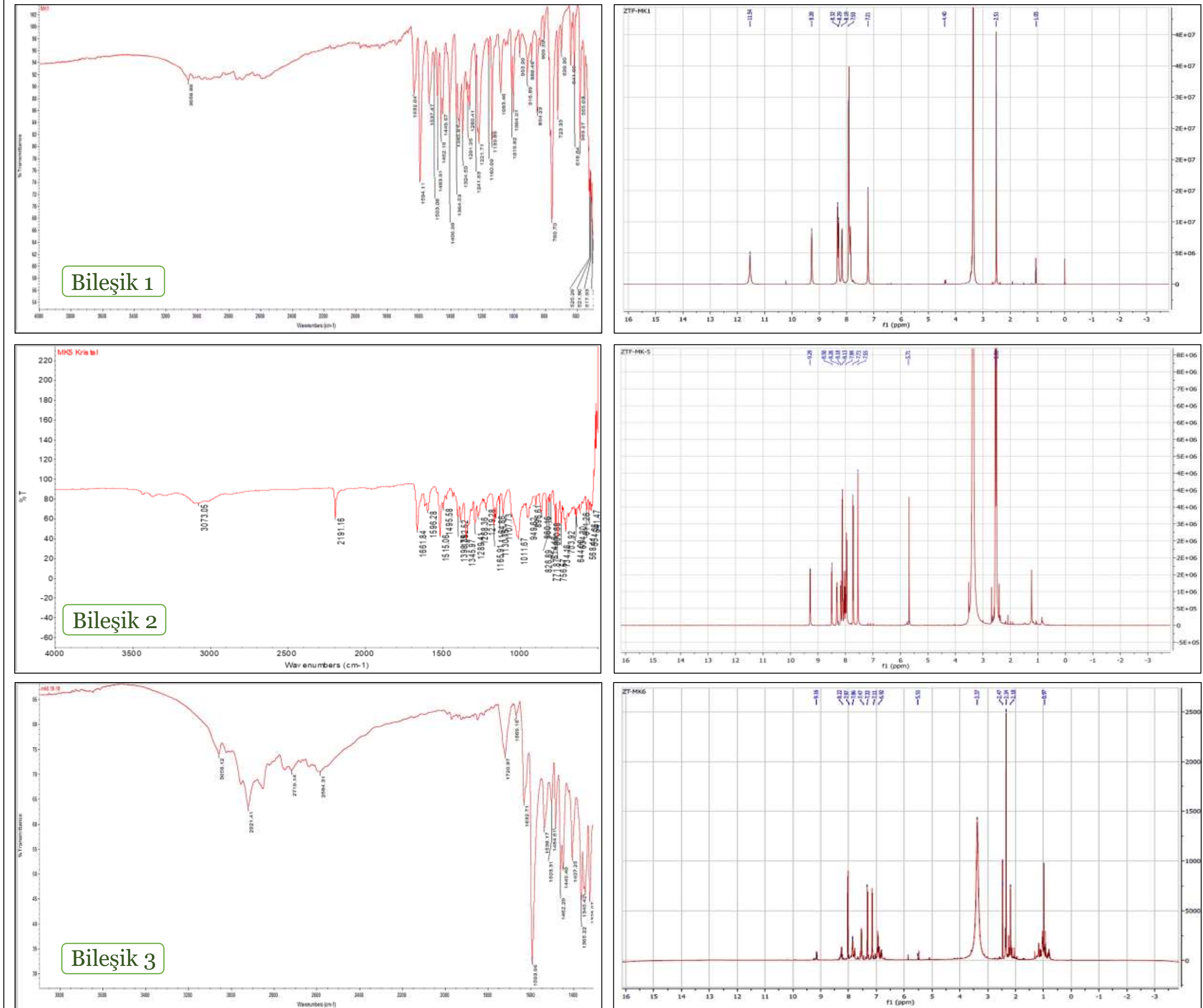
Bizmut(III)triflorometansülfonat $[Bi(OTf)_3]$; ticari olarak bulunabilirliği, toksisitesinin az olması, kullanım basitlikleri, havaya ve neme karşı etkilenmelerinin az olması nedeniyle çok çeşitli organik reaksiyonlarda kullanılabilir. Bu tür halka kapanması reaksiyonunda ilk kez kullanılmıştır.



Kimyada **tek-kap sentezi**, bir reaktanın sadece bir reaktörde ardışık kimyasal reaksiyonlara tabi tutulduğu kimyasal reaksiyonun verimliliğini artırma stratejisidir. Çevre dostu özellikleri nedeniyle, çok bileşenli domino reaksiyonlar (MDR'ler), önemli kimyasalların sentezi için yardımcı araçlardır. Sonuç olarak, çok adımlı sentezlerle karşılaştırıldığında, MDR'ler kimyasal atık üretimini, ham bileşenlerin maliyetini önemli ölçüde azaltabilir ve daha kısa reaksiyon sürelerinde daha fazla kimyasal verim sağlayabilir [3].



Elde edilen bileşiklerin kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemleri sonucu yapıları FTIR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR gibi spektroskopik yöntemler ile yapıları aydınlatılmıştır. Bileşik 1'in FTIR spektrumunda aromatik kısmın pikleri 3000 cm^{-1} 'de, C=C ve C=N doymamışlık pikleri ise 1570-1630 cm^{-1} dolaylarında gözlenmiştir. Bileşik 2'nin FTIR spektrumunda CN fonksiyonel grubuna ait pik 2200 cm^{-1} ve NH_2 grubunun pikleri ise 3300 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bileşik 2'nin 1H NMR spektrumunda, pirano ve fenazin halkasının birleştiğini gösteren 5.5 ppm ve görülen singlet (CH), halkanın yapısını ortaya koymaktadır. NH_2 fonksiyonel grubu ise 9 ppm civarında singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Bileşik 3'ün 1H NMR spektrumu incelendiğinde 5.50 ppm'deki pik benzalhidin, piran halkasını oluşturduğunu gösteren CH protonunu ispatlar. Aynı spektrumda gözlenen 6.90-9.00 ppm'de bulunan pikler sentezlenmiş halka sisteminin aromatik kısmını vurgular. ^{13}C NMR spektrumlarına bakıldığında karbon sayıları bileşik yapıları ile uyum içindedir.



KAYNAKÇA

- [1] Thuy, G. L. N., Thi, T. A. D., Thi, Q. G. N., Thi, P. H., Nguyen, T. A., Nguyen, H. T., Thi, T. H. N., Nguyen, H. S., Nguyen, T. V., (2021). "Synthesis and biological evaluation of novel benzo[*a*]pyridazino[3,4-*c*]phenazine derivatives", Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 43, 128054.
- [2] Maddila, S., Kerru, N., Jonnalagadda, S. B., (2022). "Recent Progress in the Multicomponent Synthesis of Pyran Derivatives by Sustainable Catalysts under Green Conditions", Molecules, 27 (19), 6347.
- [3] Abadia, A. Y. E., Razeghi, M., Shams, N., Kangani, M., Mohebat, R., (2020). "Fulvic Acid: An Efficient and Green Catalyst for the One-pot Four-component Domino Synthesis of Benzo[*a*]phenazine Annulated Heterocycles in Aqueous Medium", Organic Preparations and Procedures International, 52 (1), 48-55.

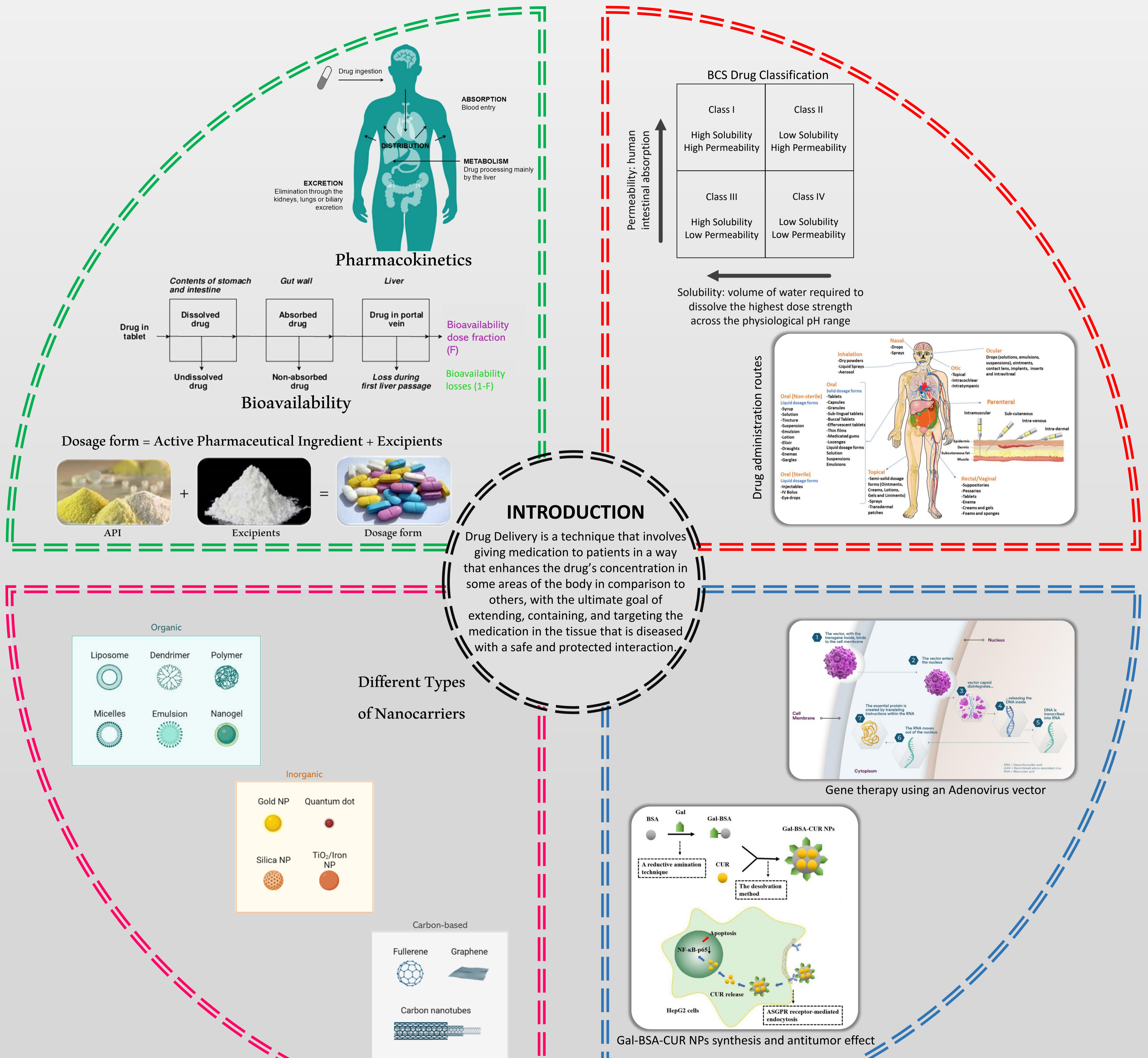


Nooran BAKEER 1802D902

Advisor: Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Abstract

This study explores the field of drug delivery systems, investigating various aspects such as dosage forms, excipients, drug administration routes, and classification. It examines the pharmacokinetics and bioavailability of drug delivery systems and compares conventional and novel approaches, including controlled release and targeted delivery. The utilization of nanocarriers and their applications in drug delivery is also discussed. The study further explores the modification of anti-cancer drugs, brain drug delivery strategies, and gene therapy using novel delivery systems.



Conclusion

Drug delivery systems are significant in enhancing therapeutic effectiveness, reducing toxicity, and promoting advancements in personalized medicine. The exploration of controlled release and targeted drug delivery systems showcases their potential for precise and efficient drug administration. The utilization of nanocarriers in drug delivery opens new avenues for innovative approaches. The applications of novel drug delivery systems in modifying anti-cancer drugs, brain drug delivery, and gene therapy demonstrate their wide-ranging impact in various fields. This research contributes to the body of knowledge in drug delivery systems and provides a foundation for further advancements and improvements in drug delivery methods.

References

- Adepu, S., & Ramakrishna, S. (2021). Controlled drug delivery systems: current status and future directions. *Molecules*, 26(19), 5905.
- Liu, G., Yang, L., Chen, G., Xu, F., Yang, F., Yu, H., ... & Li, B. (2021). A Review on drug delivery system for tumor therapy. *Frontiers in Pharmacology*, 12, 735446.
- Safari, J., & Zarnegar, Z. (2014). Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(2), 85-99.



KİMYA BÖLÜMÜ

KONSERVE SALÇALARDA AĞIR METAL ANALİZLERİ

Yağmur TEMUR 18024024

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA



GİRİŞ

Ağır metaller, özellikle su, toprak ve gıdada bulunan en ciddi çevresel kirleticilerdendir. Ağır metal kirliliği çevre için risk oluşturur ve besin zinciri yoluyla insan sağlığına zarar verebilir. Gıdalardaki ağır metaller, doğrudan ya da dolaylı olarak insan vücuduna girdiğinden, tüm yaşam formları üzerinde zararlı etkiler yaratabilir. Günümüzde artan nüfus, kentleşme ve endüstrileşme tüm canlıların ağır metal temasını artırmıştır. Ağır metaller yaygın kullanımları nedeniyle en zararlı çevresel kirleticilerdendir.

AĞIR METALLER

Ağır metal tanımı, fiziksel yoğunluğu 5 g/cm³'ten büyük olan metaller için kullanılır. Bu grup kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko dahil olmak üzere 60'tan fazla metali içerir. Metalleri diğer zehirli maddelerden ayıran temel özellik, insanlar tarafından yaratılmaz veya yok edilemez olmalarıdır. Yaklaşık 30 metalin insanlar için toksik olduğu bilinmektedir. Çevre kirliliğinin bir sonucu olarak, metaller biyolojik birikim yoluyla besin zincirine girebilmektedir.

Ağır metaller insan vücuduna besin zinciri, solunum veya cilt teması yoluyla girebilir. Bazı ağır metaller insan vücudundaki metabolizma için gereklidir, ancak yüksek konsantrasyonlarda olumsuz sağlık etkilerine neden olabilir ve ölüme yol açabilir.



DENEYSEL ÇALIŞMA

4 farklı marka salça örneklerinden yaklaşık 1'er g örnek alınmıştır. % 65'lik HNO₃'den 30 mL üzerlerine eklenmiştir. Yaş yakma yöntemi ile çeker ocakta kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Soğutulup süzümüştür. Son hacim saf suyla 100'er mL'ye tamamlanmıştır.



Stok metal çözeltileri analitik saflıkta metallerin uygun tuzlarından hazırlanmıştır. Stok çözeltileri hazırlarken CuSO₄·5H₂O, CdCl₂·H₂O, CrCl₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, MnCl₂·2H₂O, Pb(CH₃COO)₂·3H₂O tuzları kullanılmıştır. Çözünürleştirme işlemi de HNO₃ ile gerçekleştirilmiştir. Bütün çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır.



4 farklı markaya ait salça örneklerinden 5'er adet örnek alınmıştır. Literatürlerde görülen salça veya ambalaj malzemelerinden geçebilecek ağır metaller içerisinde bakır, krom, kurşun, kadmiyum, demir ve mangan metallerinin AAS (Atomik absorpsiyon spektrofotometresi) ile tayinleri amaçlanmıştır. Bunun için çözünürleştirilmiş her salça örneğinden her metal için 5'er adet örnek alınmış ve ölçüme hazırlanmıştır. Ölçülebilen metallerin ortalama değerleri hesaplanmıştır.



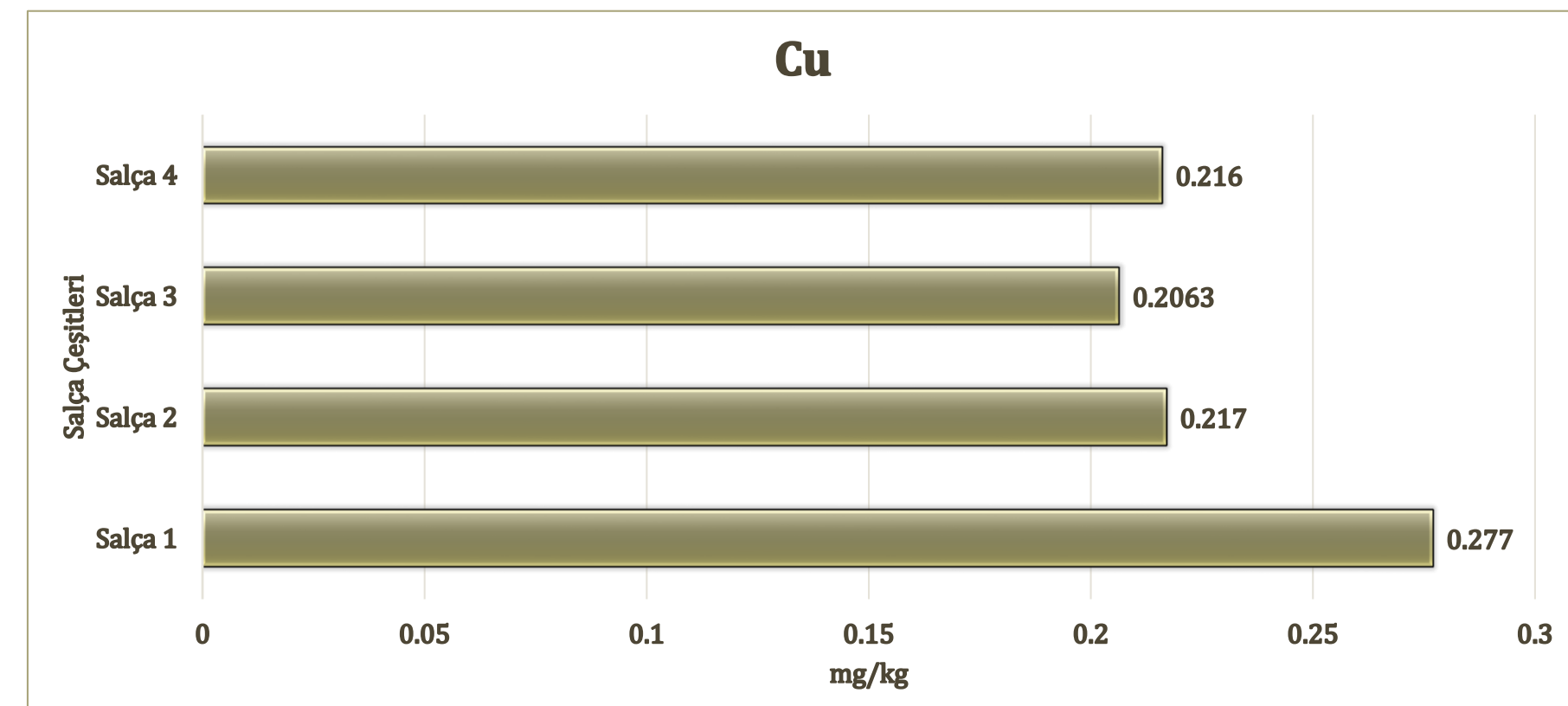
GIDA AMBALAJLARINDA AĞIR METALLER

Gıdalar; üretim, paketlenme ve taşınma sürecinde ağır metaller ve daha birçok çeşitli toksik maddelerle ilişkili olurlar. Gıdalardaki ağır metallerin en büyük kaynağı gıda ile temas halinde olan malzemelerden meydana gelmektedir. Toprakta, havada ve suda bulunan metaller, bitkilerde veya hayvanlarda birikirler ve gıdaya bulaşır. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde bazı gıdalara maksimum limit değerler verilmiştir. Ağır metallerin besin zincirine girmesi, halk sağlığı açısından oldukça risklidir.

Gıda ambalajlama, ürünün tüketiciye güvenli bir şekilde ulaşmasını sağlayan gıda üretim aşamalarının bir adımdır. Ambalajlar, ürünü dış etkilere, yabancı madde giriş ve çıkışından, bozulmalardan koruyan bir etkidir.

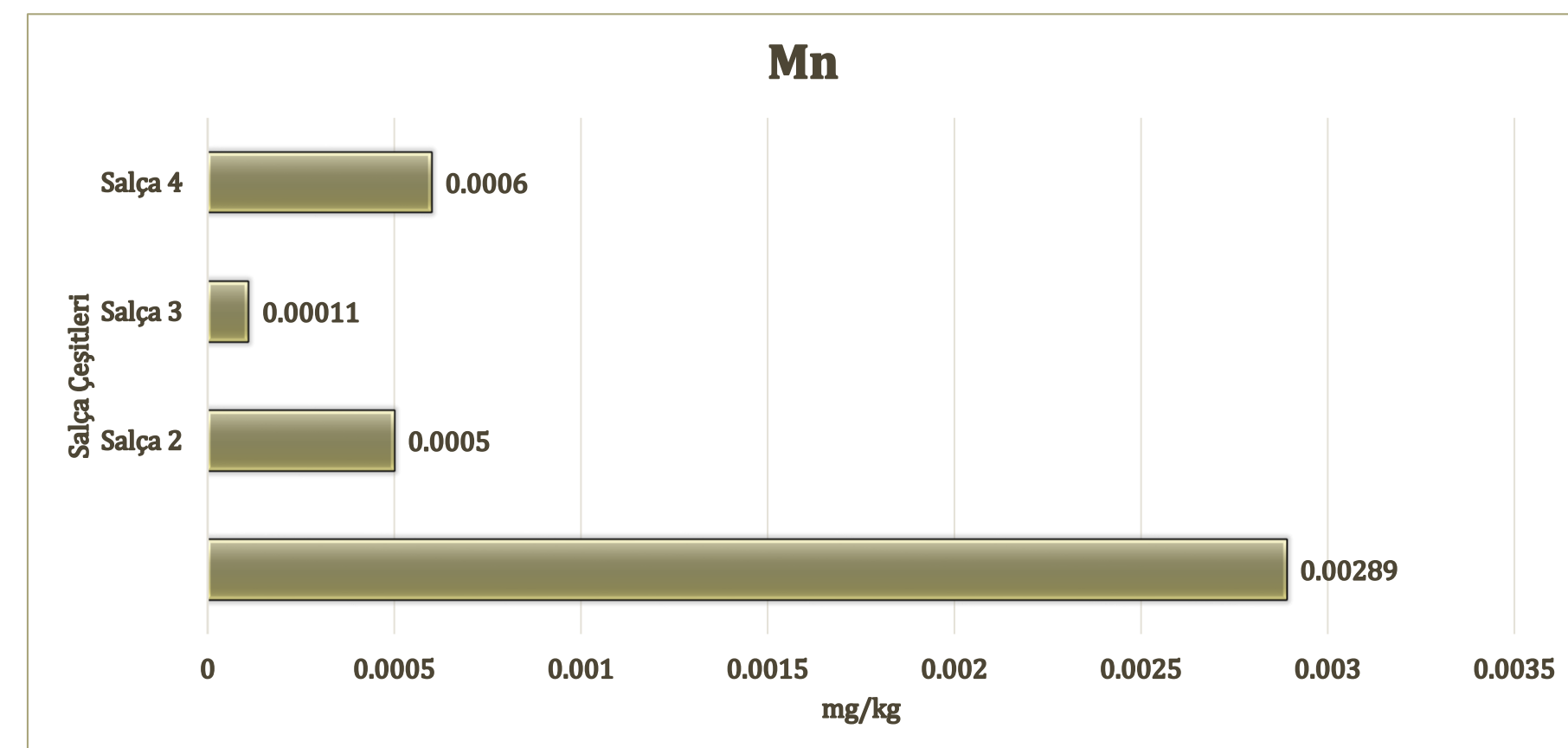
Metal kutular, gıdaların korunması için kullanılan ambalajlardan bir tanesidir. Metaller, çeşitli minerallerin saflaştırılması sonucu üretilir. Metal ambalajlara örnek olarak, çokça kullandığımız yağ tenekeleri, konserve kutuları ve meşrubat kutularını örnek verebiliriz.

Cu



Cu Ölçüm Sonuçları

Mn



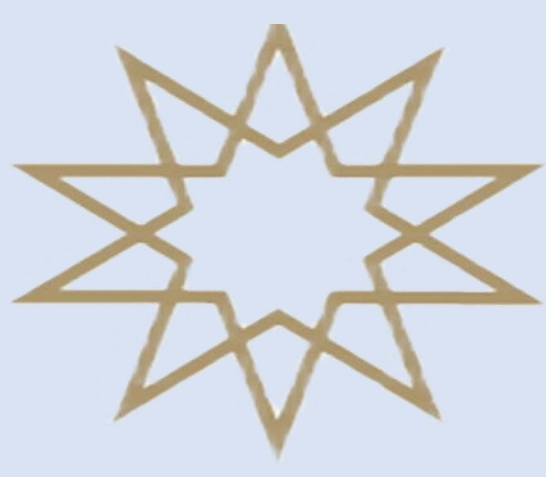
Mn Ölçüm Sonuçları

Cd, Cr, Fe, Pb Ölçüm Sonuçları

Bütün salça örneklerinde tayin sınırlarının altında kalmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Tufan, M., (2008). Tekirdağ İlinde Üretilen Yem Hammaddelerinin Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi, Master Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [2] Di Nocera, G.M., (2010). Metals And Metallurgy. Their Place in The Arslantepe Society Between The End of The 4th and Beginning 3rd Millennium BC, Volume 3, Roma.
- [3] Taş, E., Ayhan, Z., (2006). "Gıda-Plastik Ambalaj Sistemlerinde Geçirgenlik ve Geçirgenliği Etkileyen Faktörler", Türkiye 9. Gıda Kongresi, 9, 24-26 Mayıs, Bolu.



KİMYA BÖLÜMÜ

MUKOPOLİSAKKARİDOZ HASTALIĞINDA GLİKOZAMİNOGLİKANLARIN ÖNEMİ VE HASTA NUMUNELERİNDE TAYİN EDİLMESİ

Safa Kağan ŞAKAR 18024055
Danışman: Prof. Dr. Emine KARAKUŞ

ÖZET

Mukopolisakkaridoz (MPS) hastalığı, kalıtsal lizozomal bir depo hastalığıdır. Hastalığın en büyük belirtisi glikozaminoglikan (GAG) denilen maddeleri indirgeyebilecek enzimlerin eksikliği sebebiyle GAG'ların dokularda birikmesidir. Vücutta artan GAG konsantrasyonları, idrar, serum, amniyotik sıvı, beyin omurilik sıvısı gibi biyolojik numunelerde dimetil metilen mavisi (DMM), elektroforez, spektrofotometri gibi yöntemler kullanılarak tespit edilebilmektedir. Maliyet, ulaşılabilirlik ve süre bakımından zorlayıcılık gibi dezavantajlar GAG tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Çalışma grubumuz tarafından GAG'ların idrar numunelerinde tayin edilebilmesine olanak sağlayan yeni bir florometrik yöntem geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında, geliştirilen bu yöntem kullanılarak MPS hastalarından alınan idrar numunelerinde GAG analizi yapılmıştır.

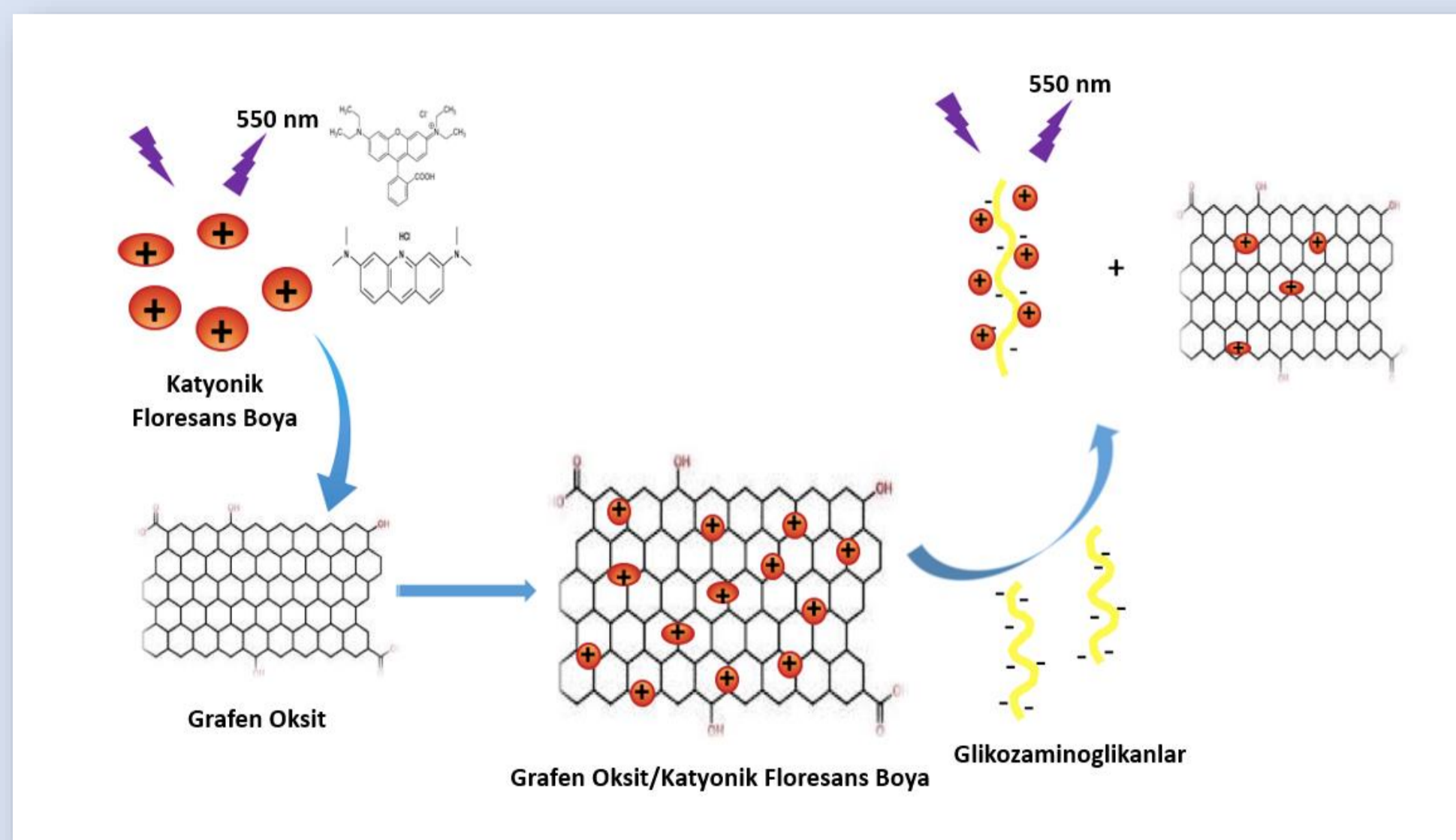
Mukopolisakkaridoz (MPS)

MPS hastalığı, şiddetli semptomlara sahip, hücre hasara ve çoklu organ yetmezliğine yol açan nadir bir hastalıktır [1]. Hücrelerde GAG'ları indirgeyebilecek lizozomal enzimlerin eksikliği veya işlev bozukluğu, doku ve organların hücre lizozomunda GAG'ların birikimine neden olur. MPS'nin belirtileri, hastalığın şiddetine göre değişkenlik gösterir [2]. Hastalıkta görülen başlıca semptomlar arasında büyüme geriliği, kardiyak kapak disfonksiyonu, bilişsel bozukluk, kas ve iskelet anormallikleri gastrointestinal problemler, hepatosplenomegali, göbek fıtığı, işitme ve görme bozukluğu (Şekil 1), üst solunum yolu tıkanıklığı ve diş apsesi yer alır [3].



Şekil 1. MPS hastalarında oküler ve kas-iskelet sistemi anormallikleri

Yöntemin Temeli



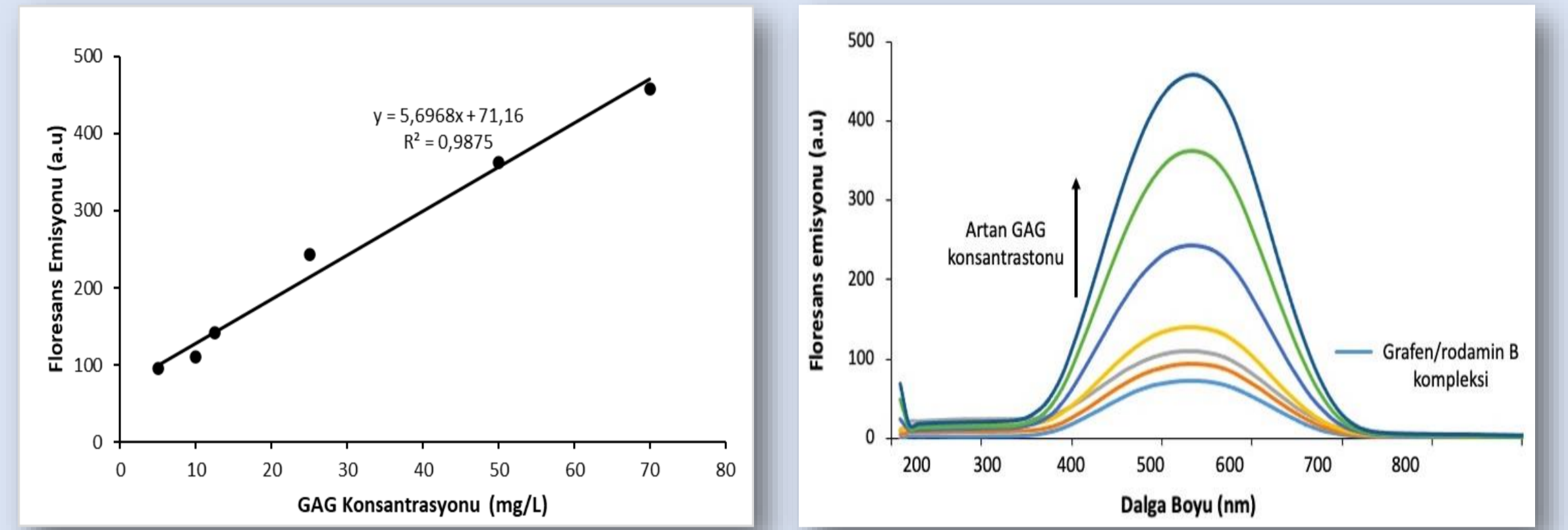
Şekil 2. Grafen oksit/ rodamin B yönteminin şematik gösterimi

Yöntemin temeli grafen oksit/rodamin B (RhBGO) sisteminin GAG'lar ile etkileşimi sonucunda floresans şiddeti değişimine dayanmaktadır, (Şekil 2). Grafenoksit/rodamin B kompleksinin negatif yüklü GAG'lar ile etkileşimi sonucunda floresans emisyon şiddetinde bir artış meydana gelir. Yöntem, bu artıştan yararlanarak GAG'ların miktarını tayin etmeye dayanmaktadır.

DeneySEL Çalışmalar

Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

5 mg/L ile 70 mg/L arasında değişen GAG çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğri grafiği ve konsantrasyonlar ile değişen floresans emisyonu Şekil 3'de gösterilmiştir. GAG konsantrasyonları arttıkça emisyon şiddetinde artış gözlemlenmiştir.



A

B

Şekil 3. A) GAG konsantrasyonu/floresans emisyonu grafiği B) Artan GAG konsantrasyonu grafiği

Yöntemin Gerçek Numunelere Uygulanması

Biyokimya laboratuvarından iki farklı hastadan alınan idrar numunelerinin toplam GAG düzeylerinin analizi öncelikle her bir numuneden 500 µL alınıp 1:2 seyreltildi. 0,05 M Rodamin B'den 5 µL, grafen oksitten (100 mg/mL) 50 µL, idrar numunesinden 12 µL alınarak toplam hacim 0,5 M pH 7,5 fosfat tampon çözeltisi ile 2 mL'ye tamamlandı. 550 nm'de floresans şiddeti ölçüldü ve bu işlemler her iki numune için 4 kez tekrarlandı.

Sonuçlar

Yöntemin lineer aralığı 5 mg/L ile 70,00 mg/L arasındadır. Derişime karşı emisyon şiddet grafiğinde $y=mx + n$ grafiğinde idrar numuneleri sonuçları yerine yerleştirildi. Numunelere ait sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.

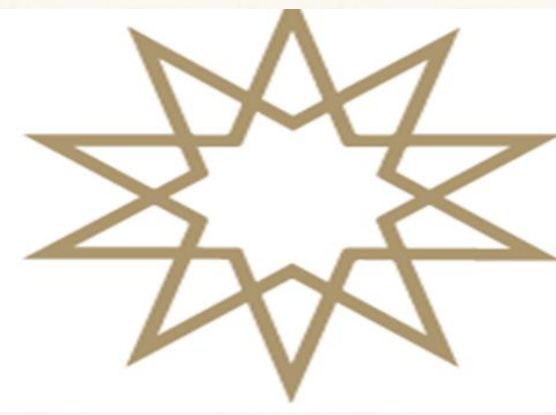
Tablo 1 İdrar numunelerinde belirlenen GAG konsantrasyonları

	Toplam GAG Konsantrasyonu (mg/L)	
	Numune 1	Numune 2
Biyokimya Analiz	65,85	79,18
Laboratuvarı		
Grafenoksit/Rodamin B	71,81± 1,84	72,21± 2,21
Yöntemi		
Doğruluk (%)	90,9	91,19

Geliştirdiğimiz bu yöntemle elde edilen sonuçlar, Tablo 1'de gösterildiği gibi günümüzde kullanılan yöntemlere kıyasla doğruluğu yüksek bir yöntemdir. Maliyetinin düşük olması ve diğer yöntemlere kıyasla görece hızlı sonuç vermesi sebebiyle kullanılabilirliği açısından umut vadeden bir yöntemdir.

KAYNAKÇA

- Kubaski, F., de Oliveira Poswar, F., Michelin-Tirelli, K., Burin, M. G., Rojas-Málaga, D., Brusius-Facchin, A. C., Leistner-Segal, S., & Giugliani, R. (2020). Diagnosis of Mucopolysaccharidoses. *Diagnostics* (Basel, Switzerland), 10(3), 172.
- Nagpal, R., Goyal, R. B., Priyadarshini, K., Kashyap, S., Sharma, M., Sinha, R., & Sharma, N. (2022). Mucopolysaccharidosis: A broad review. *Indian journal of ophthalmology*, 70(7), 2249–2261.
- Zhou, J., Lin, J., Leung, W. T., & Wang, L. (2020). A basic understanding of mucopolysaccharidosis: Incidence, clinical features, diagnosis, and management. *Intractable & rare diseases research*, 9(1), 1–9.



KİMYA BÖLÜMÜ

POLİ(METİLİNİLETER-ALT-MALEİK-ANHİDRİT)- MEMANTİN İLAÇ TAŞIMA SİSTEMİNİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Sena TÜYLÜOĞLU 18024067

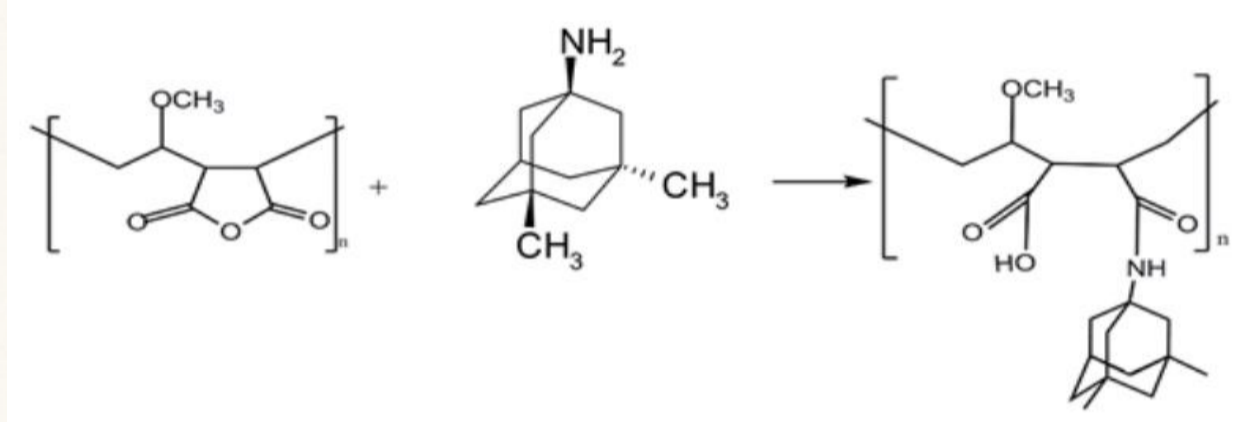
Danışman: Prof. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN

ÖZET

ilaç taşıyıcı sistemler, tedavi edici maddenin vücuda verilerek ilacın salınım hızının, yerinin ve zamanının kontrol altına alınmasını ve ilacın aktivitesini arttırmasını sağlayan sistemlerdir. İlacın polimere kovalent bağ ile bağlanması ile tasarlanan ilaç taşıma sistemleri polimerik ilaç taşıyıcı sistemler olarak adlandırılır [1]. Son yıllarda üstün birçok özelliklerinden dolayı kopolimerik ilaç taşıyıcı sistemler yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. İlaç taşıma sistemlerinde çok tercih edilen polimerlerden, maleik anhidrit kopolimerleri, biyo-uyumlu, düşük toksisiteye sahip ve fazla doz ilaç taşıma kapasitelerine sahiptir. Maleik anhidrit, çok yönlü kimyasal yapısı nedeniyle inanılmaz derecede çeşitli ticari uygulamalara sahiptir. Maleik anhidrit kopolimeri türevlerinden biri olan poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit) kopolimeri, biyo-uyumlu, biyo-yapışkan ve pH duyarlı bir polimer olması nedeniyle ilaç taşıyıcı sistemler için uygun bir polimerdir [2]. Alzheimer, ilerleyici hafıza ve bilişsel işlev kaybı ile karakterize edilen nörodejeneratif bir hastalıktır. Memantin hidroklorür, orta ila şiddetli Alzheimer hastalığının tedavisi için terapötik bir ilaçtır [3]. Bu çalışmada memantin taşıyan kopolimer-ilaç taşıma sisteminin sentezlenmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla toksik olmayan, ilaç ile kovalent bağlanacak fonksiyonel gruplara sahip olan poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit) kopolimeri ile memantin ilaç etken maddesi reaksiyona sokularak PMVEAMA-MEM kopolimer-ilaç taşıma sistemi sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimer-ilaç taşıma sisteminin farklı pH ve yapay vücut sıvıları olan dekstroze, PBS ve izotonik NaCl ortamlarında, vücut sıcaklığında zetasizer ve UV/VIS ölçümleri yapılarak kopolimer-ilaç taşıma sisteminin kararlılığı, aktivitesi ve salınımı araştırılmış ve elde edilen in-vitro sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

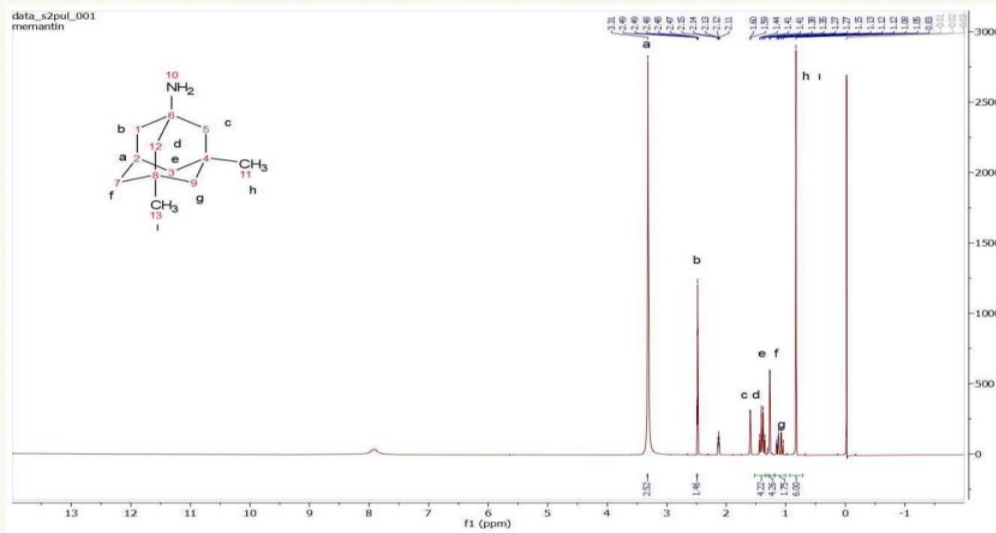
0,216 g (0,001 mol) poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit) ve 0,216 g (0,001 mol) memantin ilaç etken maddesi tartılıp DMSO ile çözülerek reaksiyona sokuldu.



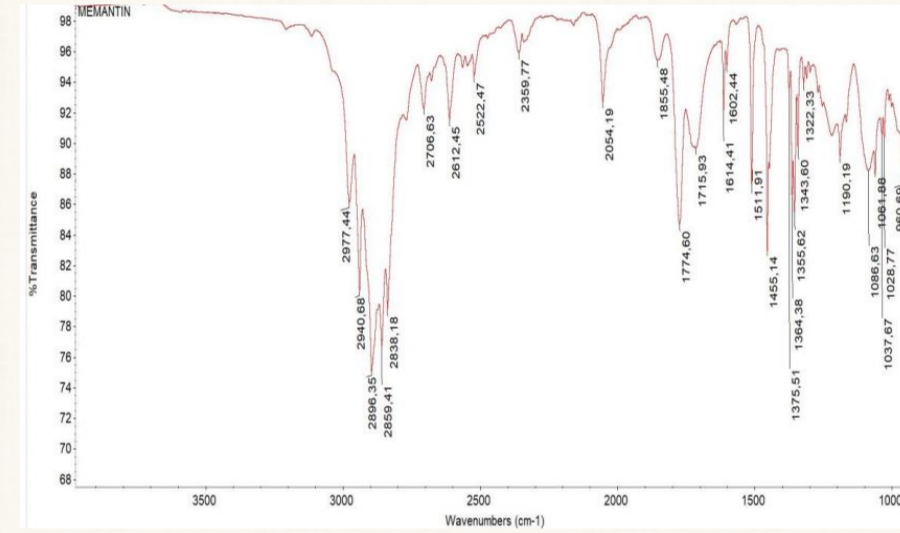
Şekil 1. Poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit)-Memantin kopolimer-ilaç taşıma sisteminin sentez reaksiyonu

Tablo 1. Yapay vücut sıvılarında ve pH noktalarında karakterizasyon için hazırlanan çözelti konsantrasyonları

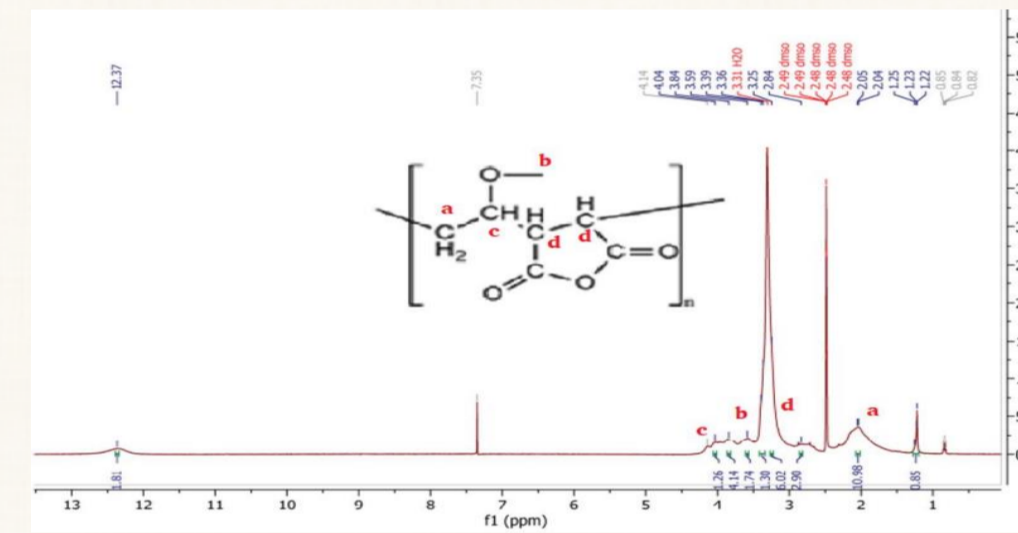
Çözeltiler	MEM (mg.mL ⁻¹)	PMVEAMA (mg.mL ⁻¹)	PMVEAMA- MEM (mg.mL ⁻¹)
pH	0.0036	0.3	0.36
%0.9'lük izotonik NaCl çözeltisi	0.1	0.2	0.4
%5'lik Dekstroz çözeltisi	0.4	0.1	1
PBS Çözeltisi	0.6	0.2	0.2



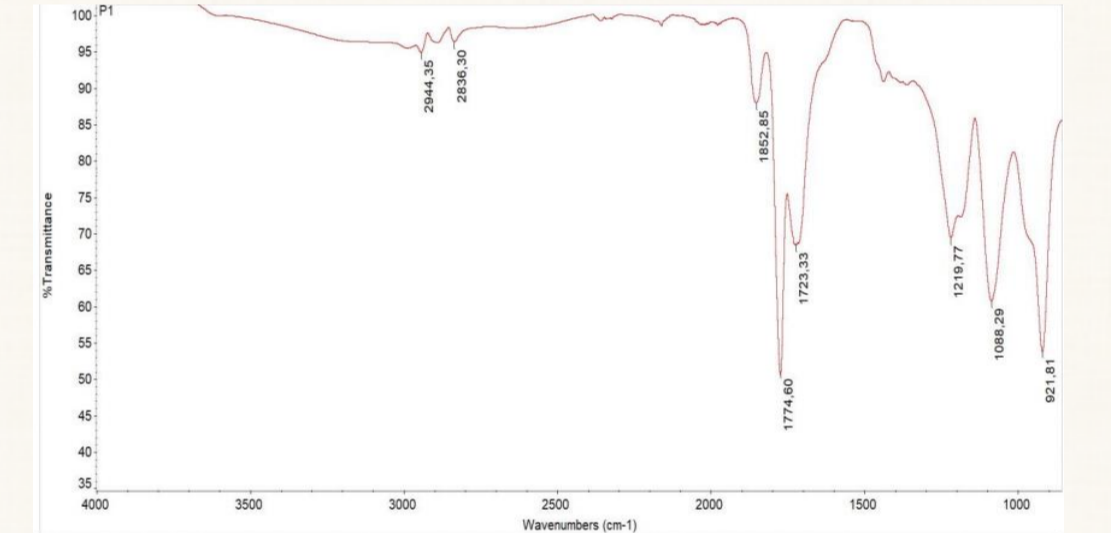
Şekil 2. Memantin ilaç etken maddesinin 1H NMR spektrumu



Şekil 3. Memantin ilaç etken maddesinin FTIR/ATR spektrumu



Şekil 4. Poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit) kopolimerinin 1H-NMR spektrumu



Şekil 5. Poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit) kopolimerinin FTIR/ATR spektrumu

- PMVEAMA-MEM Kopolimer İlaç Taşıma Sisteminin Karakterizasyonu -

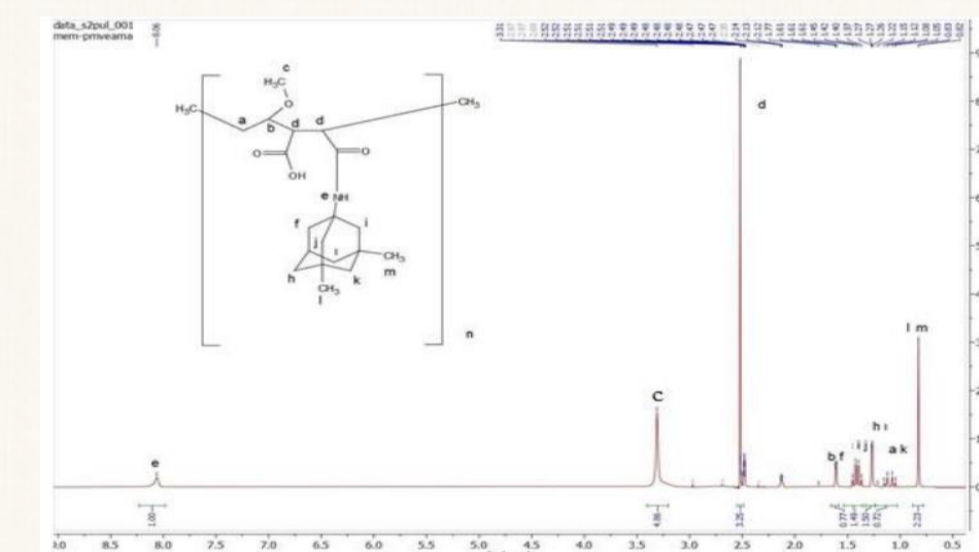
Tablo 2. Poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit)- Memantin kopolimer-ilaç taşıma sisteminin farklı pH değerlerinde partikül boyutu ve zeta potansiyeli değerleri

pH	Partikül Boyutu (nm)	Zeta Potansiyeli (mV)
3	504.0	-10.86
4	631.0	-14.93
5	523.3	-30.31
6	614.0	-31.38
7	875.9	-30.98
8	893.2	-28.72
9	719.0	-32.26
10	506.8	-30.55
11	463.8	-11.33

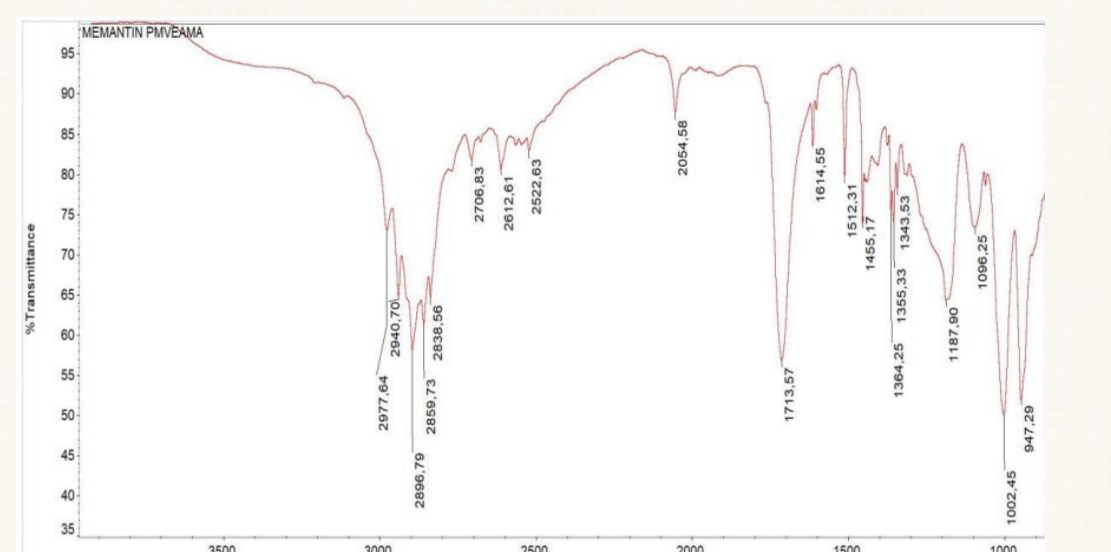
Tablo 3. Poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit)- Memantin kopolimer-ilaç taşıma sisteminin farklı vücut sıvılarında zeta potansiyeli ve partikül boyutu değerleri

Zaman (dk)	MEM-PMVEAMA (%0.9'lük izotonik NaCl)		MEM-PMVEAMA (%5'lik Dekstroz)		MEM-PMVEAMA (PBS)	
	Zeta Potansiyeli (mV)	Partikül Boyutu (nm)	Zeta Potansiyeli (mV)	Partikül Boyutu (nm)	Zeta Potansiyeli (mV)	Partikül Boyutu (nm)
0	-35.10	378.5	-44.67	773.9	-42.72	443.9
15	-39.34	371.4	-40.17	483.2	-41.69	428.5
30	-34.33	355.9	-30.87	509.9	-42.32	428.5
60 (1s)	-40.12	331.3	-31.66	400.7	-45.32	469.9
120 (2s)	-36.57	309.6	-41.52	639.1	-40.50	437.1
180 (3s)	-38.41	343.0	-30.12	423.4	-45.46	453.1
1440 (1g)	-32.14	333.3	-39.74	764.1	-48.05	446.3
2880 (2g)	-33.78	387.5	-35.02	390.5	-46.03	446.3
10080 (1h)	-37.12	365.2	-35.21	599.4	-35.52	425.2
20160 (2h)	-36.11	350.4	-33.48	424.1	-36.56	497.9
30240 (3h)	-35.95	317.9	-37.52	426.4	-32.69	469.4
40320 (4h)	-48.76	370.6	-33.18	307.5	-43.95	385.7
50400 (5h)	-41.98	323.8	-31.45	611.3	-44.00	388.8
60480 (6h)	-50.61	321.2	-35.42	522.0	-25.81	380.2

TEŞEKKÜR: Bu çalışma, TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) tarafından yürütülen, 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı tarafından, 2022 yılı 2. dönem kapsamında, 1919B012216089 başvuru numarası ile desteklenmiştir.

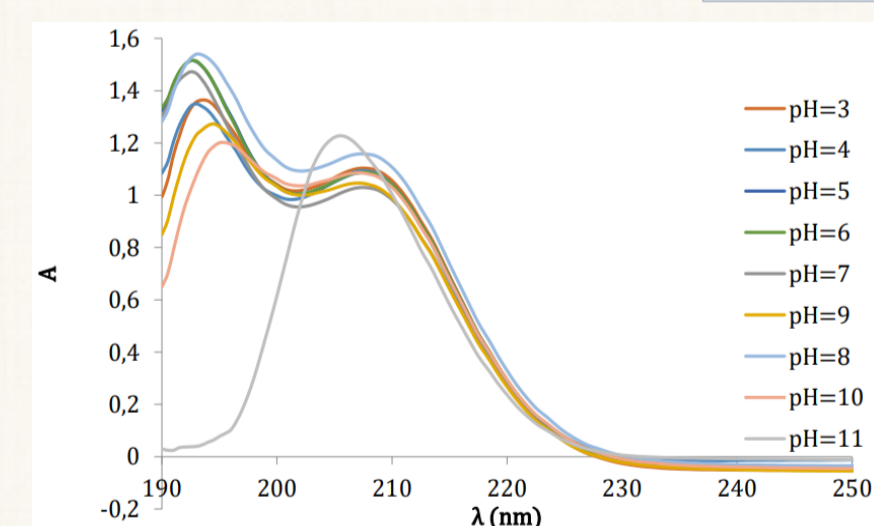


Şekil 6. Poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit)-Memantin kopolimer-ilaç taşıma sisteminin 1H NMR spektrumu

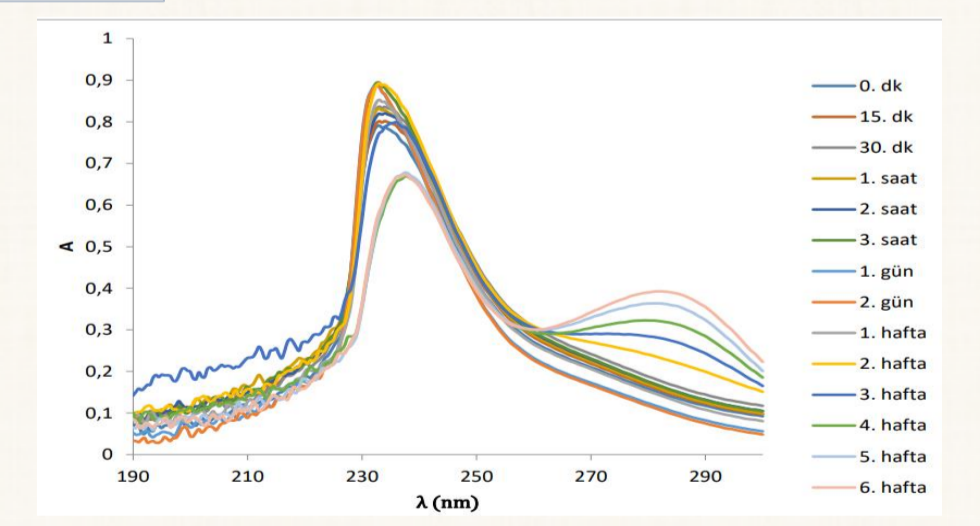


Şekil 7. Poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit)-Memantin kopolimer-ilaç taşıma sisteminin FTIR/ATR spektrumu

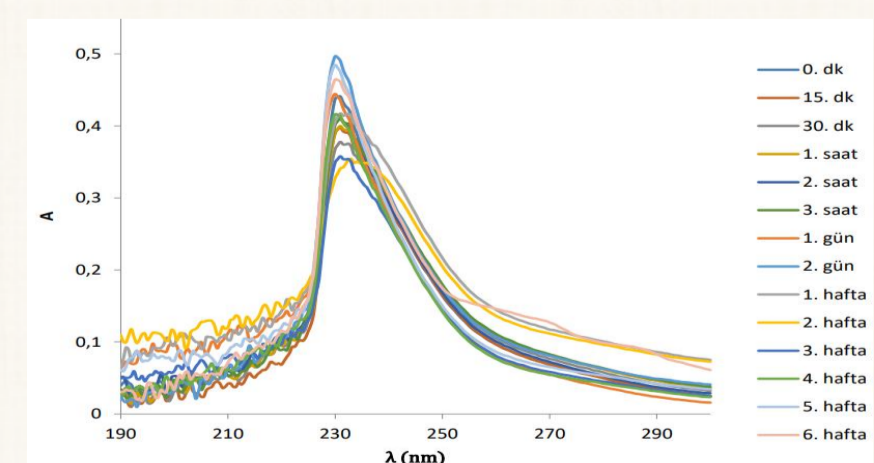
UV-VIS SONUÇLARI



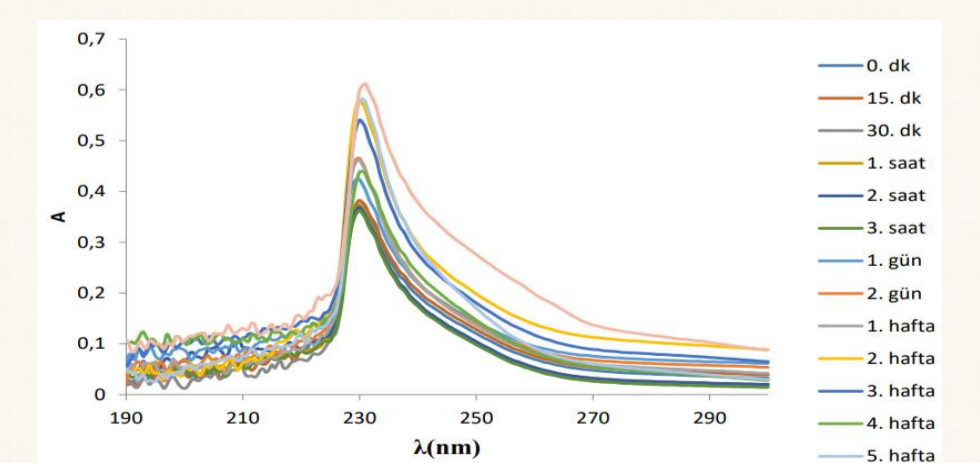
Şekil 8. PMVEAMA- MEM farklı pH değerlerinde UV-VIS sonuçları



Şekil 9. PMVEAMA- MEM (%0.5'lik dekstroz) UV-VIS sonuçları



Şekil 10. PMVEAMA- MEM (%0.9'lük izotonik NaCl) UV-VIS sonuçları

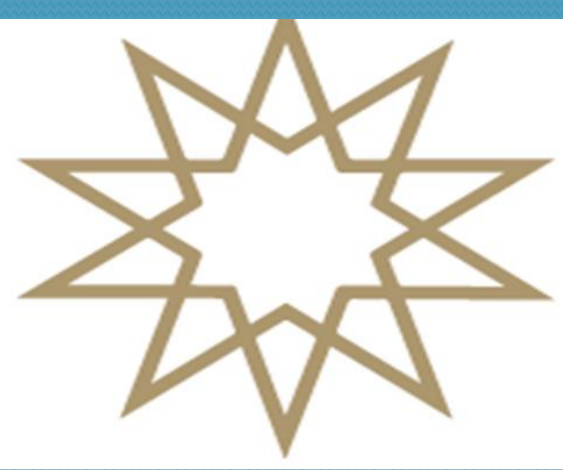


Şekil 11. PMVEAMA- MEM (PBS) UV-VIS sonuçları

- FTIR-ATR ve ¹H-NMR sonuçlarına göre, sentezlenen poli(metil vinil eter-alt-maleik anhidrit)-Memantin kopolimer-ilaç taşıma sistemi başarılı bir şekilde sentezlendi.
- Çalışılan pH değerlerinde ve yapay vücut sıvılarında, PMVEAMA-MEM kopolimer-ilaç taşıma sisteminin negatif yüklenerek mükemmel kararlılık göstermiştir ve zamanla aktivitesini korumuştur. Memantin nörodejeneratif ilacın, PMVEAMA kopolimerle konjuge bağlanarak invitro ortamda daha kararlı ve aktivitesini koruduğu sonucu elde edilmiştir.

KAYNAKÇA

- Jain, K., (2019). "Transdermal drug delivery: technologies, markets and companies", Jain PharmaBiotech Publications, Basel, pp 1-300
- Nagaraja, A., Jalageri, M., Puttaiahgowda, Y., Reddy, K., Raghu, A., (2019). "A review on various maleic anhydride antimicrobial polymers", Journal of Microbiological Methods, Volume 163.
- Peng, D., Yuan, X., Zhu, R., (2013). "Memantine hydrochloride in the treatment of dementia subtypes", Journal of Clinical Neuroscience, 20, 1482-1485.



KLİK REAKSİYONU İLE ETİL VE PROPİL SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

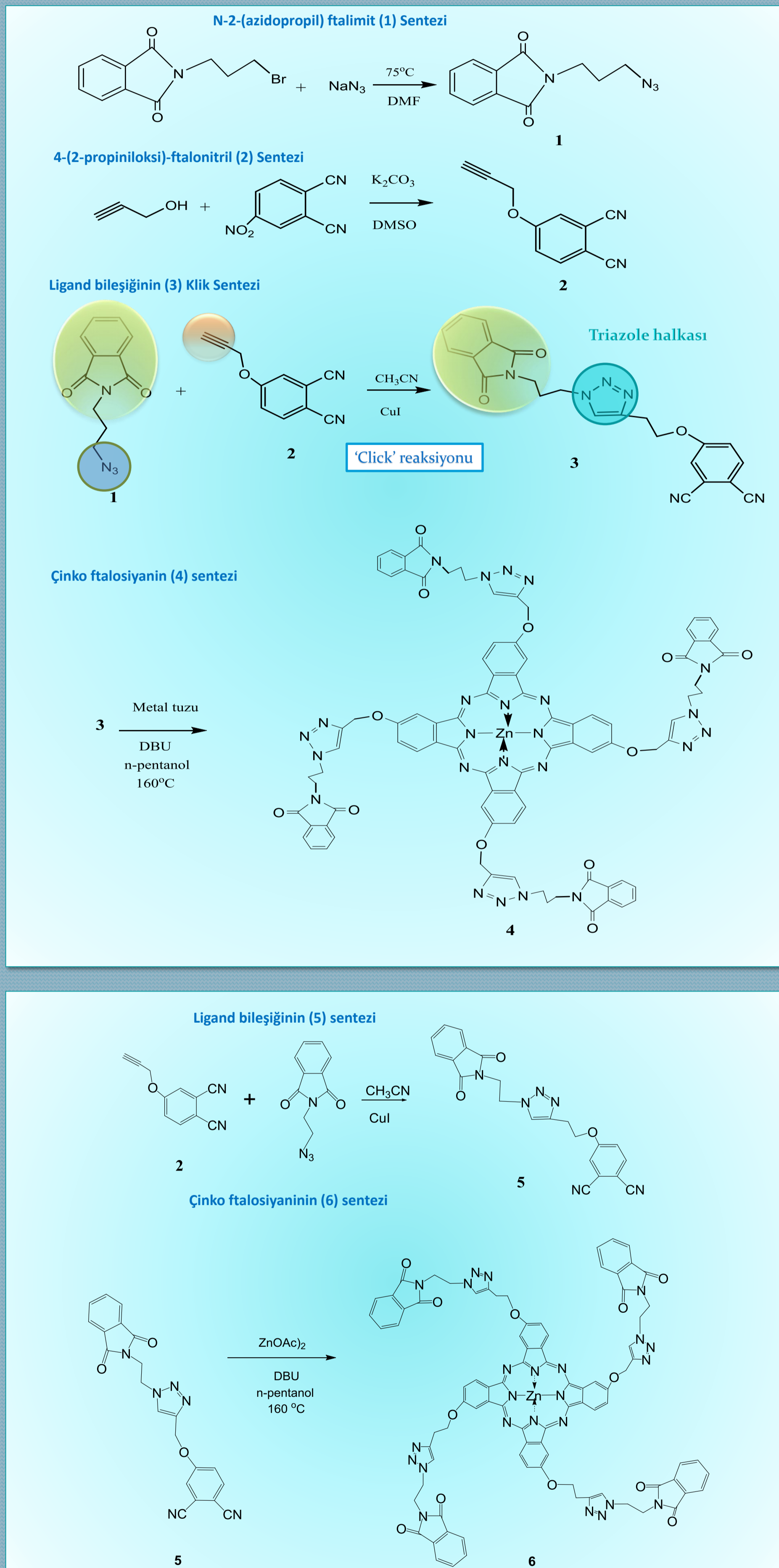
Sinem SUNA 18024050

Doç. Dr. Bahadır KESKİN

ÖZET

Ftalosiyanimler 1,3 konumunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, parlak renkleri, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmaları, yarı iletken özellik gösterebilmeleri ve katalitik etki sergilemeleri gibi birçok önemli özelliklere sahip olmaları nedeniyle oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Fakat ftalosiyanimlerin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin az olması, uygulama alanlarında sınırlamalara neden olmaktadır. Bu nedenle çözünebilir ftalosiyanim türevleri sentezlemek önemlidir. Ftalosiyanim halkasının periferel ya da periferel olmayan konumlarına bazı fonksiyonel gruplar eklenerek çözünürlükleri artırılabilir.

DENEYSEL

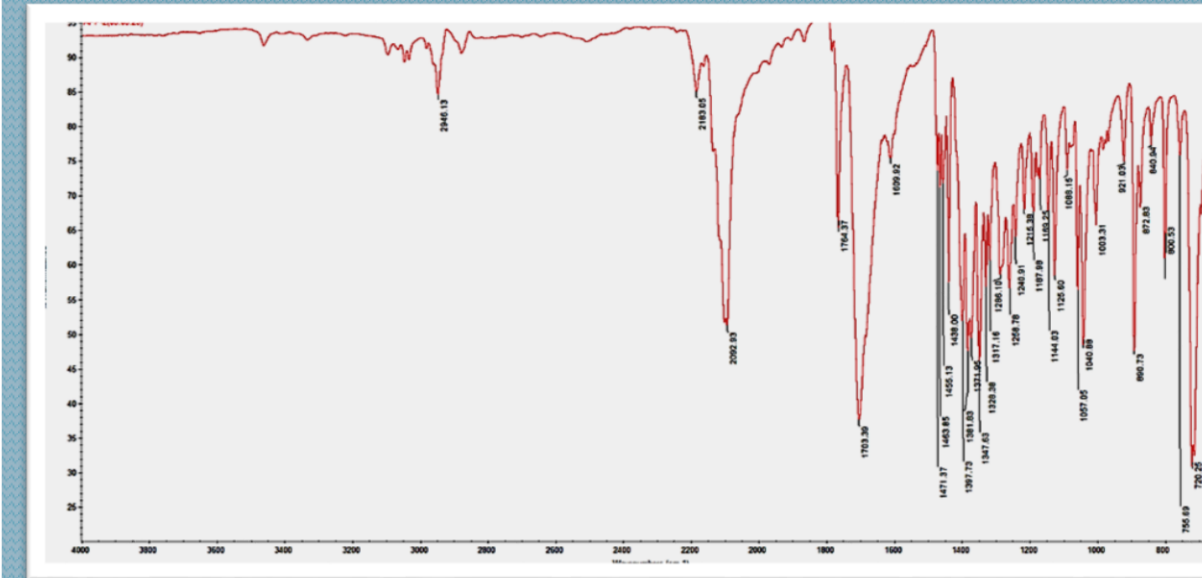


Deneysel prosedür klık tepkimesinden elde edilen triazol halkalı ligand bileşiklerinin eldesi ve bu bileşikler üzerinden ftalosiyanimlerin sentezlerini kapsamaktadır. İlk olarak N-2-(azidopropil) ftalimit (1) sentezlenmiştir. Ardından ligand bileşiği (2) sentezlenmiştir. Bileşik 1 ve 2 CH₃CN ve CuI ile gerçekleştirilen klık reaksiyonu sonucunda ligand bileşiği (3) sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda çinko ftalosiyanim (4) sentezlenmiştir. İkinci kısımda 4-(2-propiniloksi)-ftalonitril ve N-2-(azidoetil) ftalimit CuI ve DMF ile reaksiyona girmesiyle klık reaksiyonu ile ligand bileşiği (5) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligand üzerinden çinko ftalosiyanimini (6) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR UV-VIS ve MALDI-TOFF kütle spektrumu gibi çeşitli analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

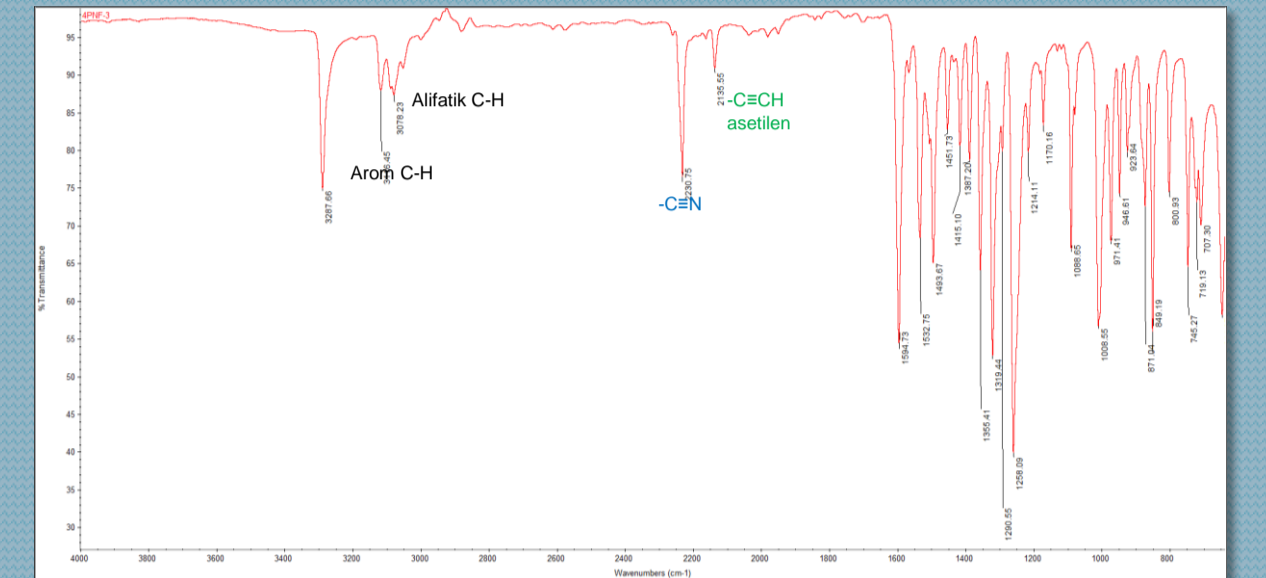
KAYNAKÇA

- [1] Akkoç, M., (2022). "Ftalimit Sübstütiye Ag (I) NHC Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu", Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 34(1), 193-201.
- [2] Arslantaş, A., & Agirtas, M. S., (2018). "The Interaction Between a Zinc (II)Phthalocyanine Compound Bearing Octakis Phenoxyacetamide Substituents and Calf Thymus DNA", Turkish Journal of Chemistry, 42(5), 1310-1320.
- [3] Zhan, Y. Zhen, Zhao, X., Wang, W., (2017). "Synthesis and Application of Phthalimide Disperse Dyes", Fibers and Polymers, 18(12), 2278-2286.

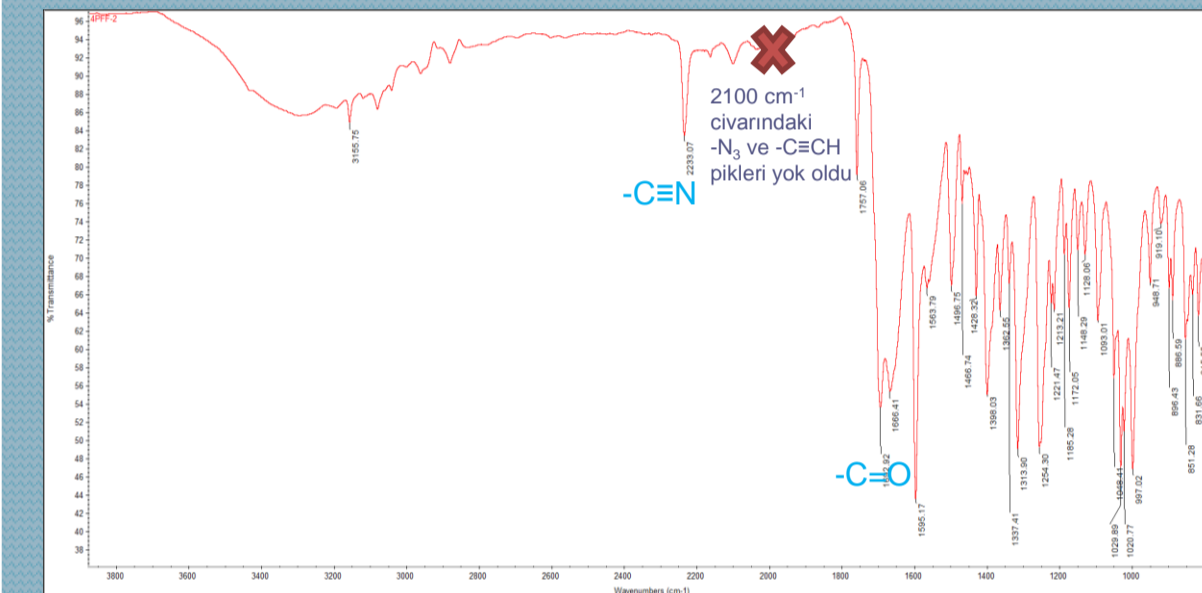
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SPEKTRUMLARI



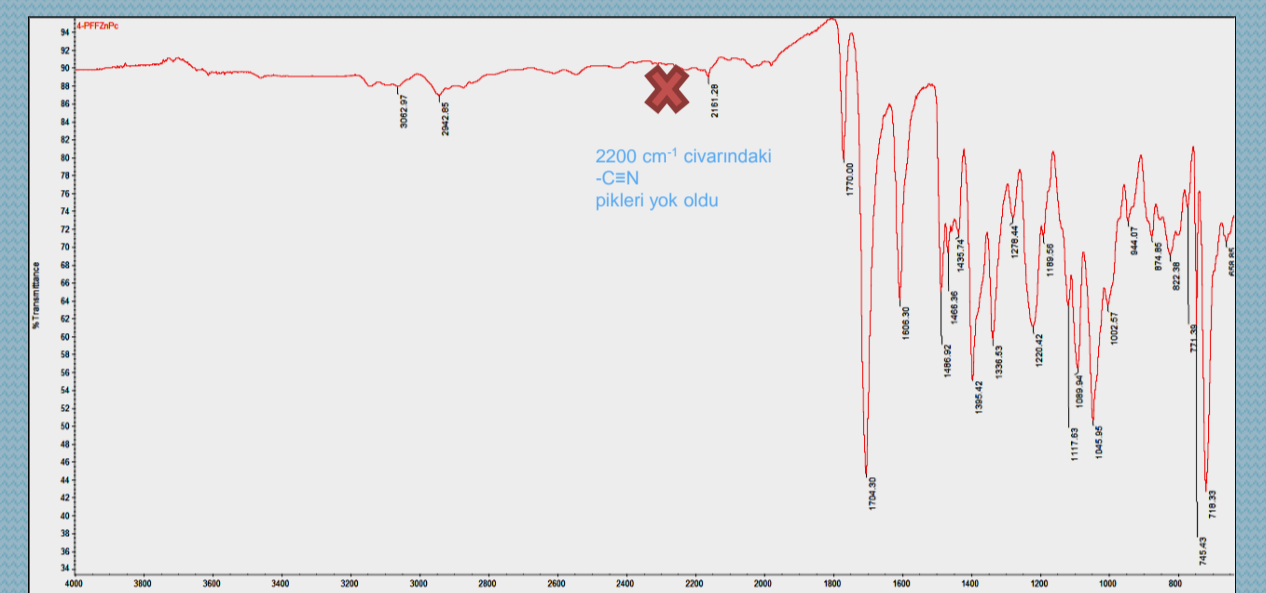
Bileşik 1 in FT-IR spektrumu (ATR)



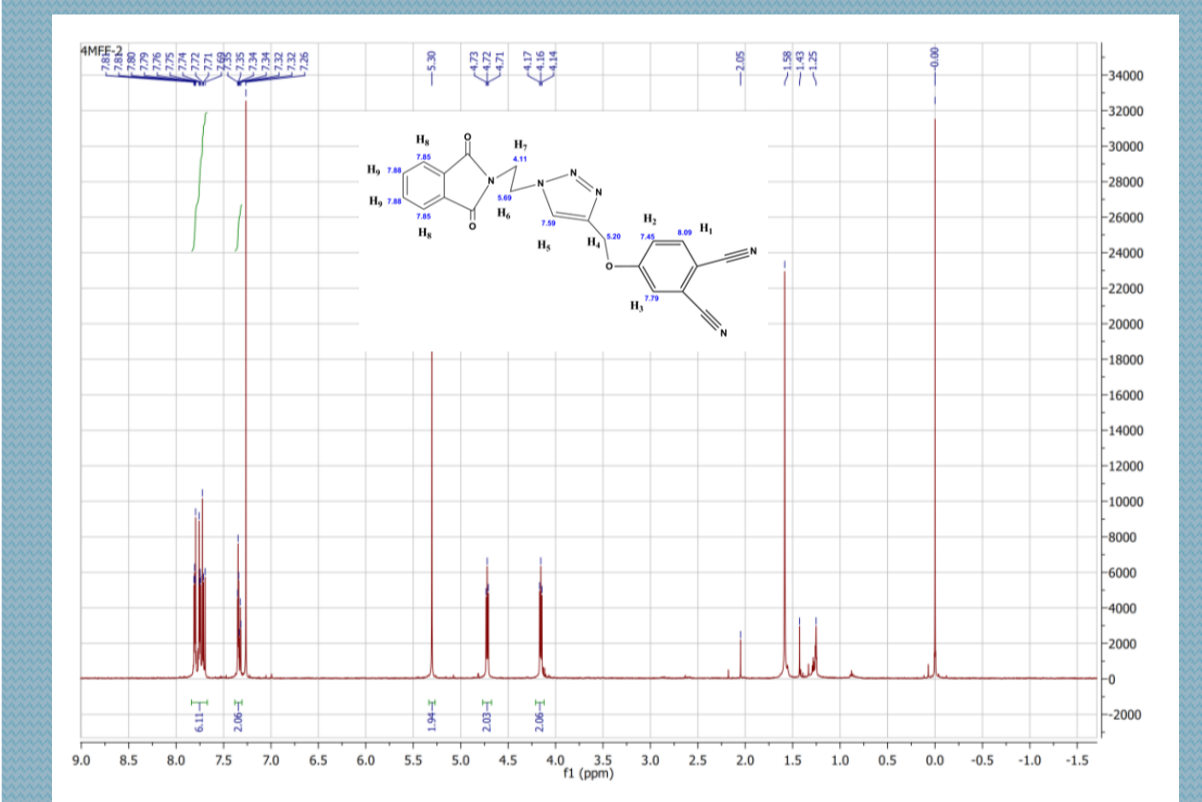
Bileşik 2 nin FT-IR spektrumu (ATR)



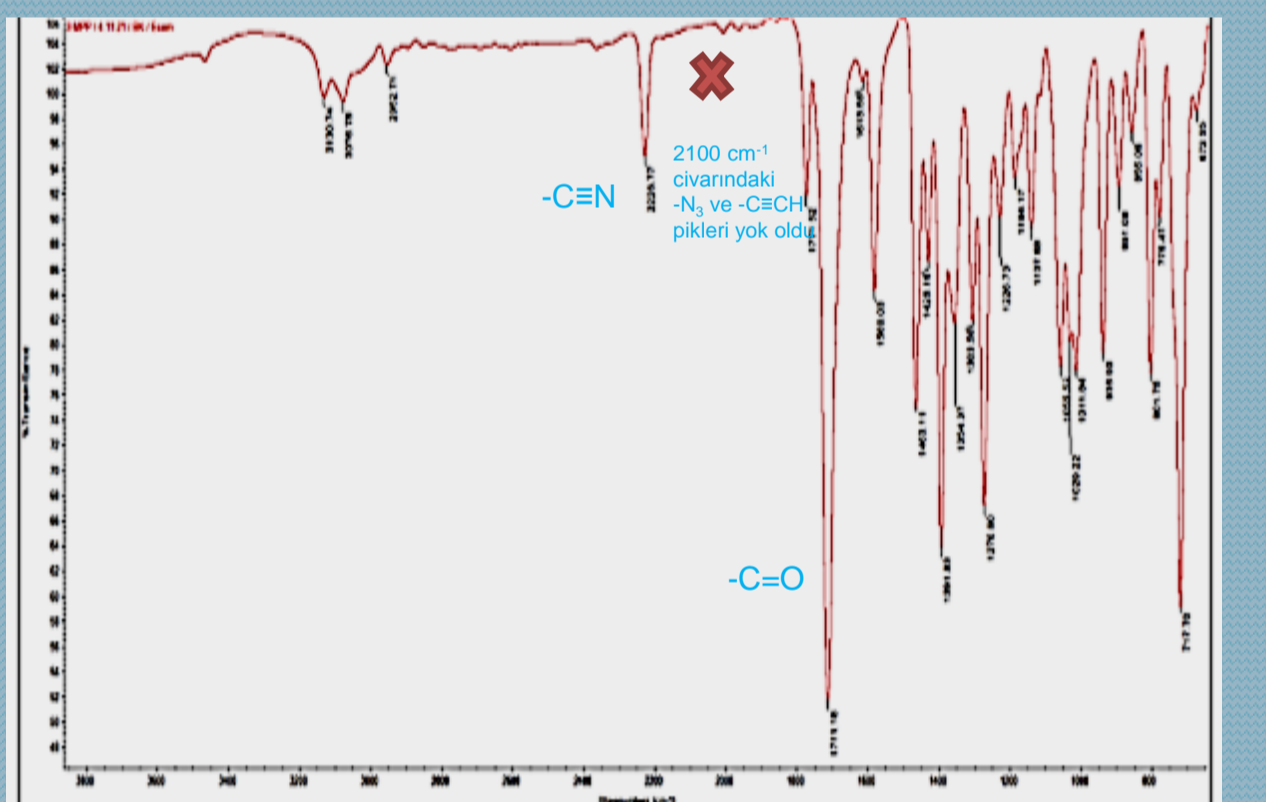
Bileşik 3 ün FT-IR spektrumu (ATR)



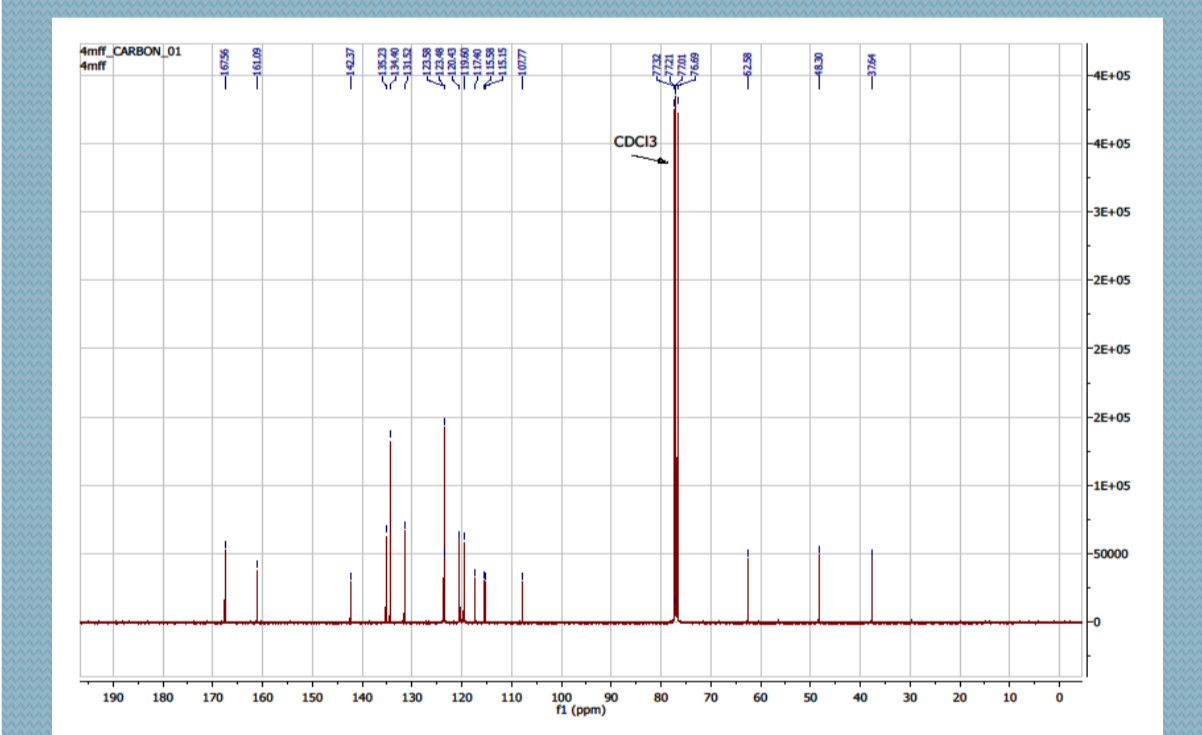
Bileşik 4 ün FT-IR spektrumu (ATR)



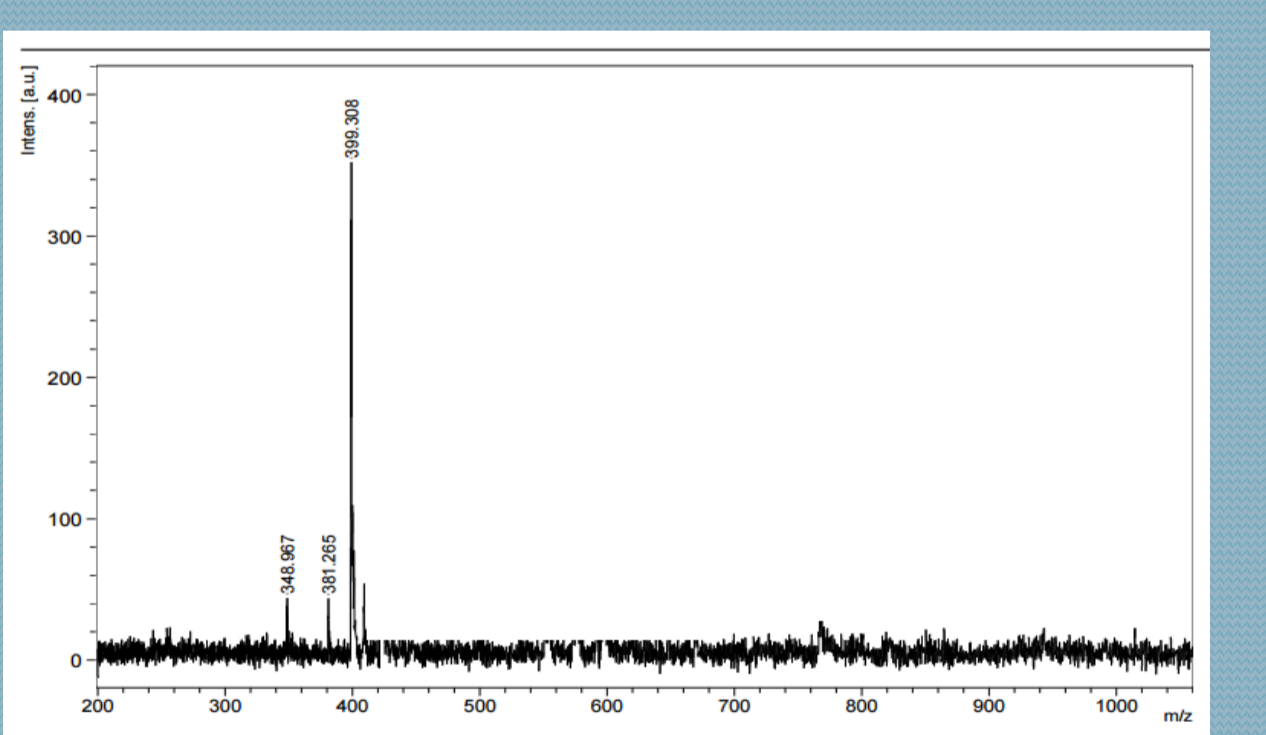
5 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



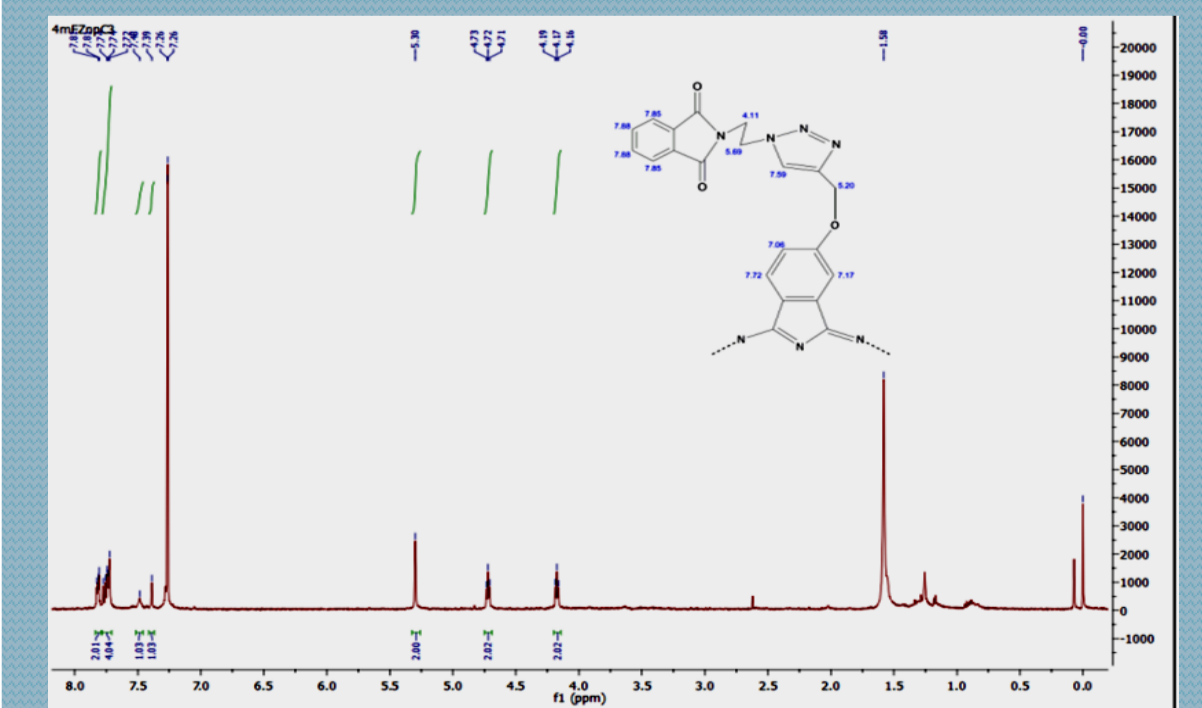
Bileşik 5 in FT-IR spektrumu (ATR)



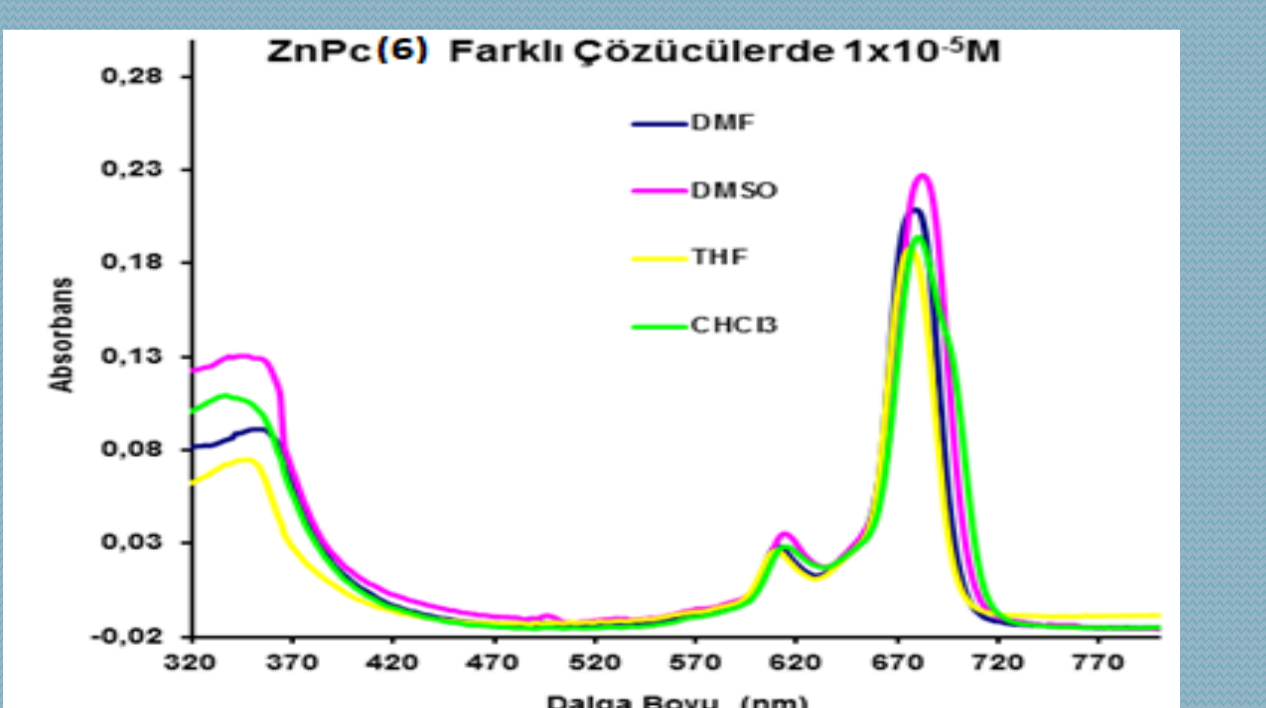
5 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)



5 Bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu 399,3 de [M+H]⁺



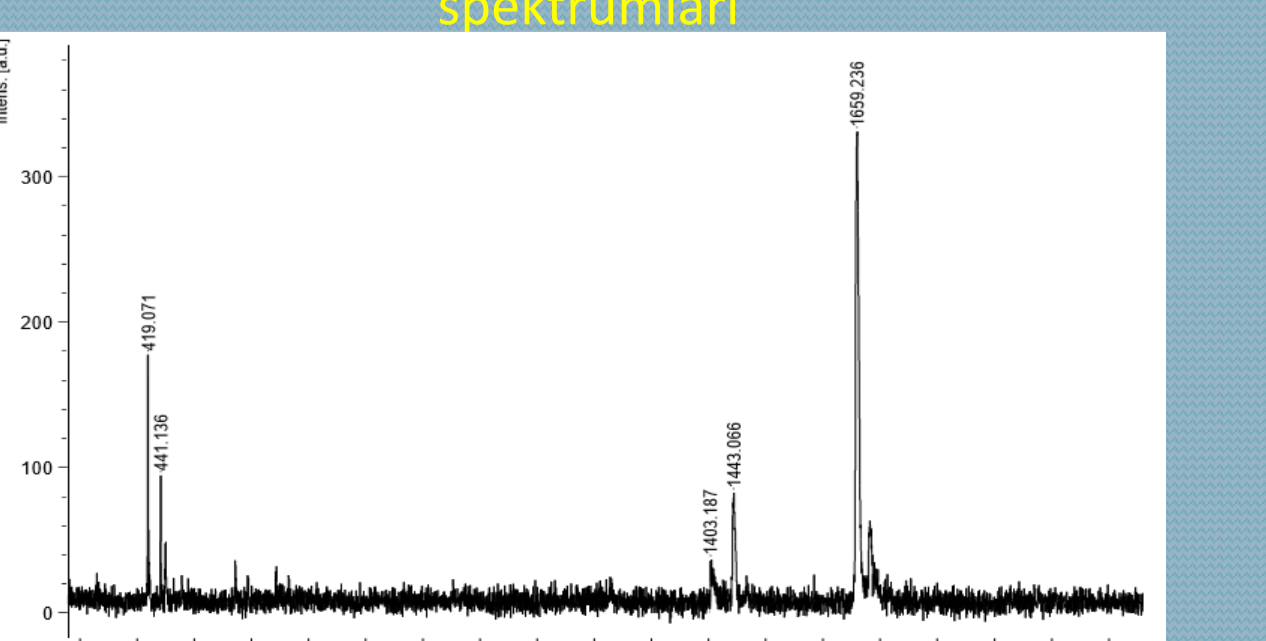
6 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



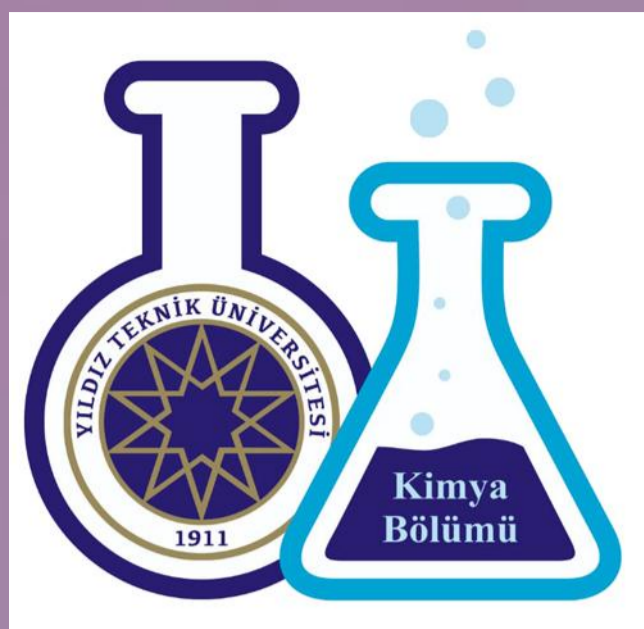
6 Bileşiğinin 1x10⁻⁵ M da farklı çözücülerde UV-VIS spektrumları



Bileşik 6 nin FT-IR spektrumu (ATR)



6 bileşiğinin MALDI-TOFF kütle spektrumu



CHEMISTRY DEPARTMENT
**DETERMINATION OF CAFFEINE IN COFFEE SAMPLES BY HIGH
PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY**

Sinem GEZGEN 1702D007, Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE



INFORMATION

Caffeine, which is found naturally in more than 60 plants, is frequently used in the production of cocoa, tea and coffee (Wood et al., 2014). The Coffea plant's seed, commonly known as the coffee bean, serves as a naturally occurring reservoir of caffeine (Faudone et al., 2021). Caffeine is a widely used legal stimulant in the world. Caffeine has both positive and negative health effects on the human body. Caffeine is a powerful stimulant of the central nervous system as well as the heart muscle. Numerous studies have shown that caffeine consumption leads to increased alertness ("Scientific Opinion on the Safety of Caffeine," 2015).

In this thesis, a fast, precise and accurate analytical method was presented for the determination of caffeine in different coffee samples by HPLC-UV system. The assessment of the developed methodology was conducted with regards to various parameters including accuracy, repeatability, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), linearity, and precision. The data for validation suggests the applicability of the developed HPLC method for routine quality control analysis of caffeine in coffee samples.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of Coffee Samples

- A total of eighteen coffee samples, consisting of Turkish coffee (six samples), filter coffee (six samples), and granulated coffee (six samples), were purchased from various local stores in İstanbul. For each kind of coffee sample, a different method of coffee brewing preparation was employed.
- For the brewing process of the filter coffee sample, a mass of 6.0 g was measured for each of the samples and infused/brewed in 100 mL of hot tap water at approximately 75–85 °C for 5.0 minutes.
- For the granule coffee samples, 6.0 g granule coffee was dissolved with boiled tap water (100 mL) for 5.0 minutes.
- For the Turkish coffee samples, 6.0 g of Turkish coffee was weighed, mixed with tap water (100 mL), and cooked/brewed in a Turkish coffee-making machine.
- The samples brewed were let to cool at ambient temperature.
- After brewing the samples, coffee sample solutions were diluted about 10-folds.
- For the final part, the coffee samples were filtered with filter paper and directly sent to the chromatographic system.

RESULTS

- In this thesis, a precise, accurate and fast reversed phase-high performance liquid chromatography was developed for the determination of caffeine in various coffee samples.
- Validity check of the developed method was performed based on precision, accuracy, linearity, limits of detection and quantification. The developed method showed linearity in the range of 0.025 mg/kg-100 mg/kg with a correlation coefficient of 0.9999 (R^2). The low percent relative standard deviation ($RSD\% < 10\%$) obtained reflected high precision.
- Recovery studies were performed on different coffee samples to check the applicability and the accuracy of the developed method.

Table 1. Optimum Parameters of The Developed Method

PARAMETER	VALUE
Mobile Phase	Mobile Phase: Methanol: Deionized water (40:60; v:v)
Flow Rate (mL/min)	1.0
Injection Volume (µL)	30
Wavelength (nm)	270
Column Temperature °C	Ambient Temperature
Retention Time (min)	5.5
Column	Phenomenex-Aqua C18 (250 mm, 4.6 mm, 5 µm)

Table 2. Analytical Performance of The Developed Method

METHOD	LOD, µg/kg	LOQ, µg/kg	%RSD	R^2
HPLC-UV- VIS	1.0	3.5	1.9	0.9999

Figure 2. Overlay Chromatograms of Six Different Granule Coffee Samples

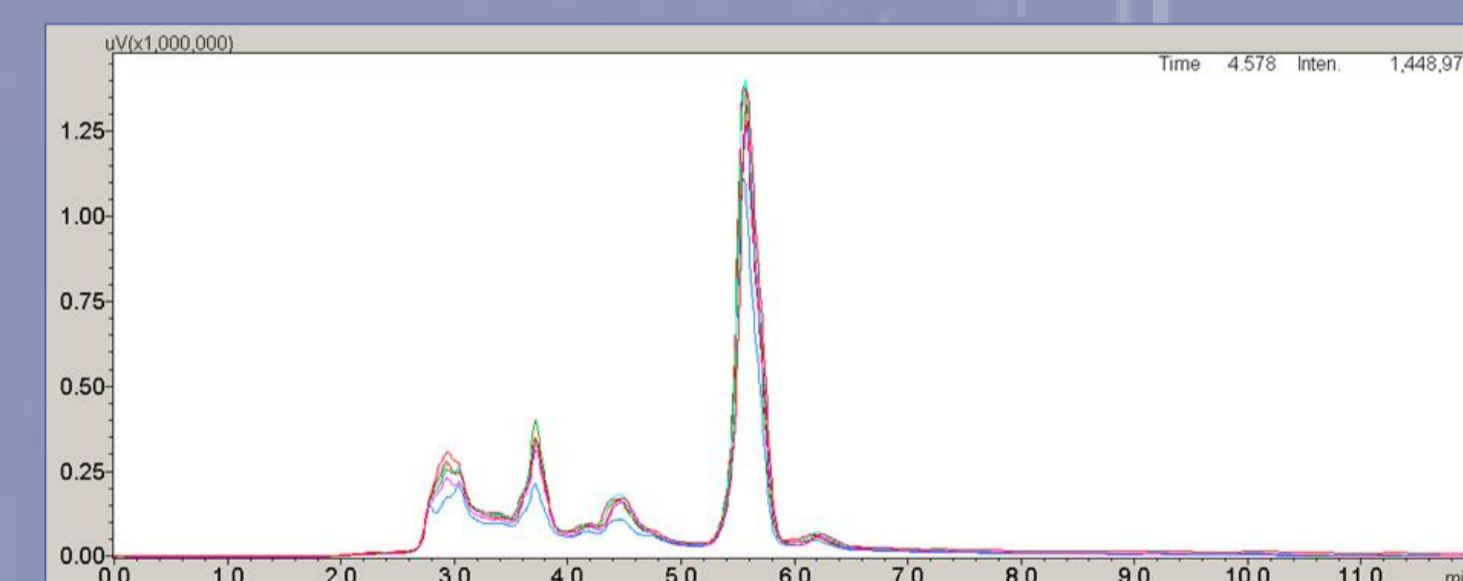


Figure 1. Overlay Chromatograms of Six Different Filter Coffee Real Samples

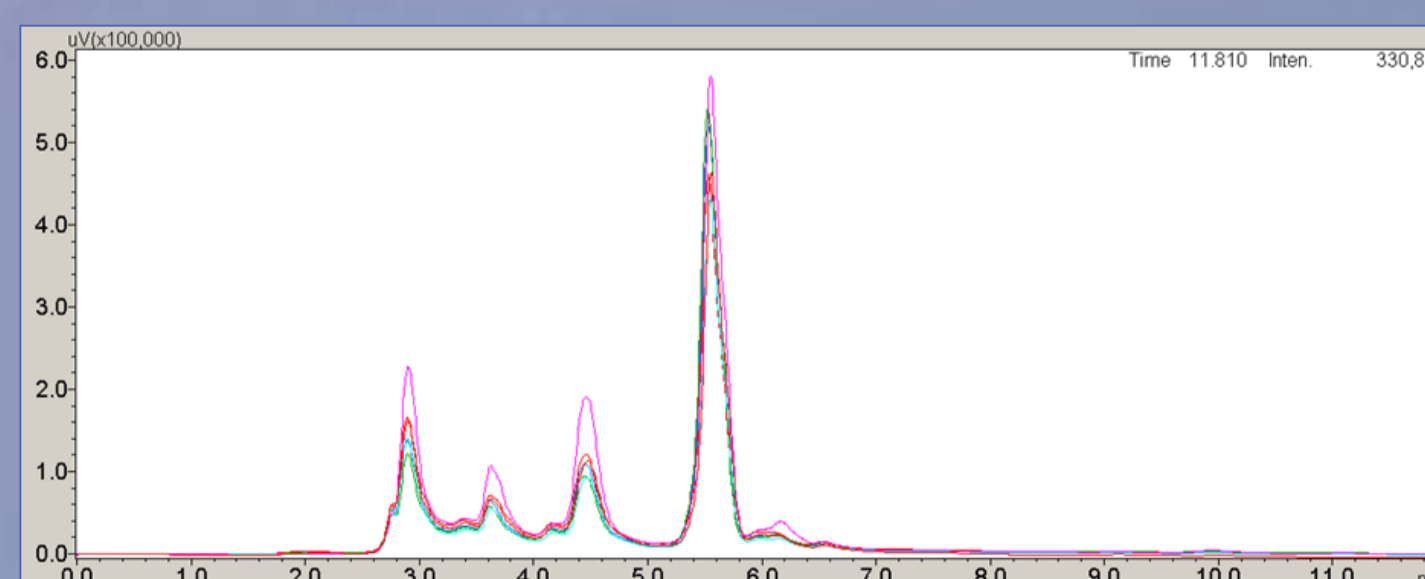
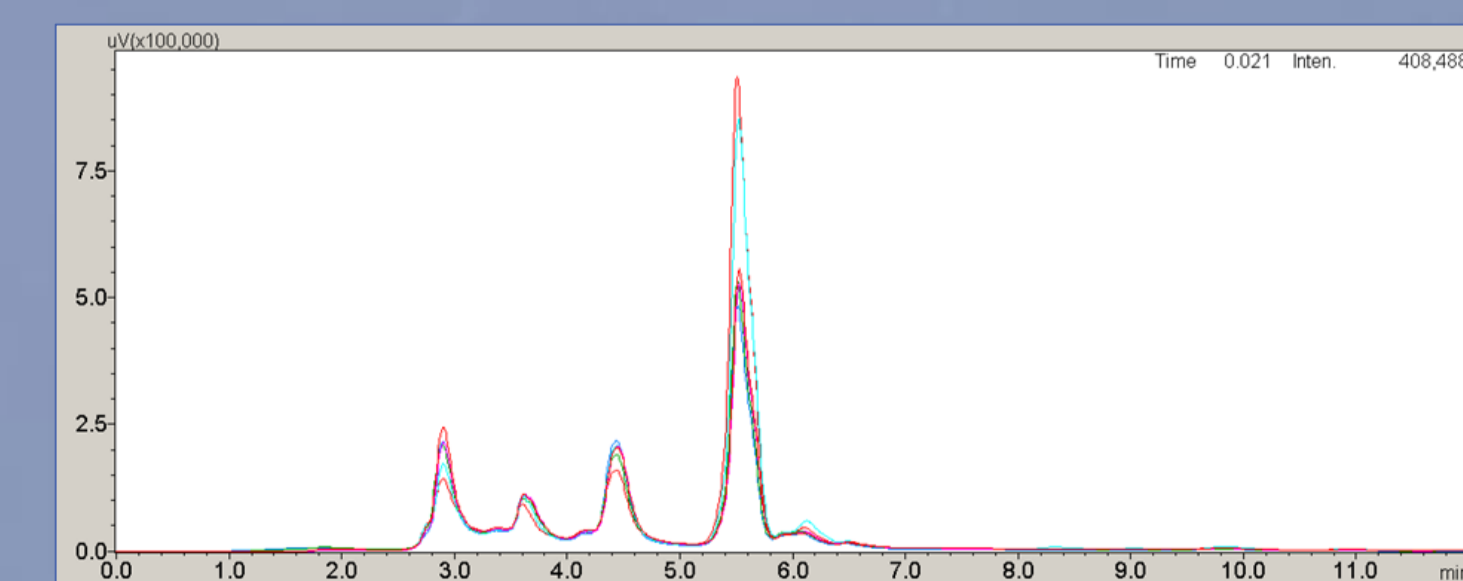
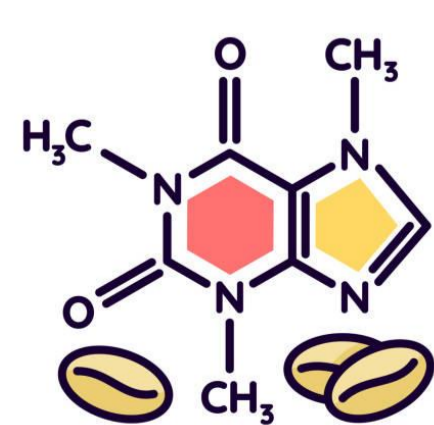


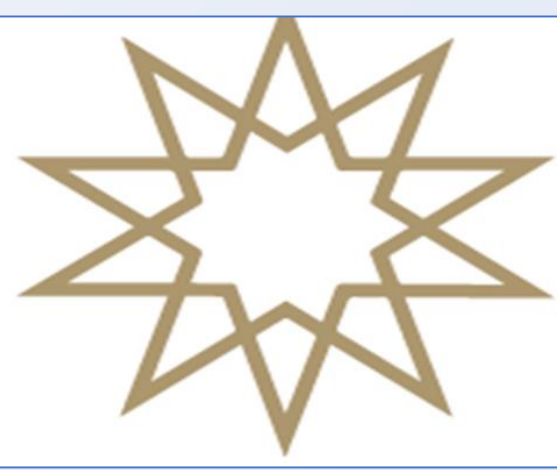
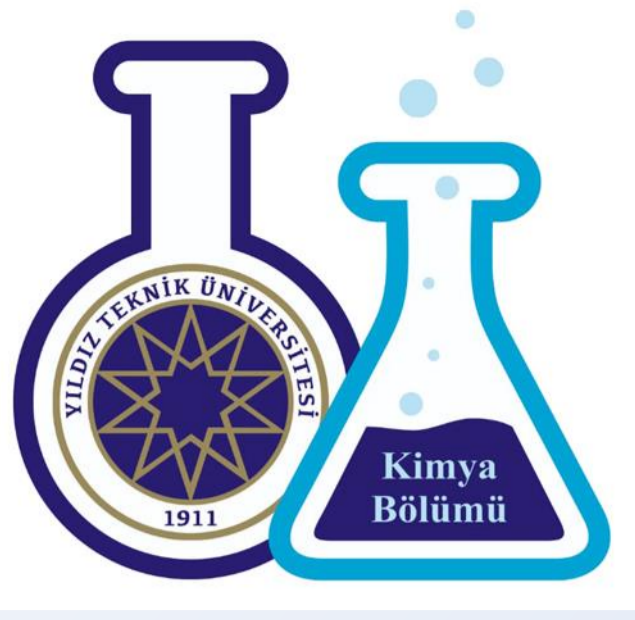
Figure 3. Overlay Chromatograms of Six Different Turkish Coffee Samples



REFERENCES

- [1] Wood, S., Sage, J. R., Shuman, T., & Anagnostaras, S. G. (2014). Psychostimulants and cognition: A continuum of behavioral and cognitive activation. In *Pharmacological Reviews* (Vol. 66, Issue 1, pp. 193–221). <https://doi.org/10.1124/pr.112.007054>
- [2] Faudone, G., Arifi, S., & Merk, D. (2021). The Medicinal Chemistry of Caffeine. In *Journal of Medicinal Chemistry* (Vol. 64, Issue 11, pp. 7156–7178). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.1c00261>
- [3] Scientific Opinion on the safety of caffeine. (2015). *EFSA Journal*, 13(5). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4102>





KİMYA BÖLÜMÜ

HYPERİCUM PERFORATUM (SARI KANTARON) EKSTRESİ İLE ZnO ve Ag KATKILI ZnO NANOPARTİKÜL BİYOSENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

Sude SERBES-19024083

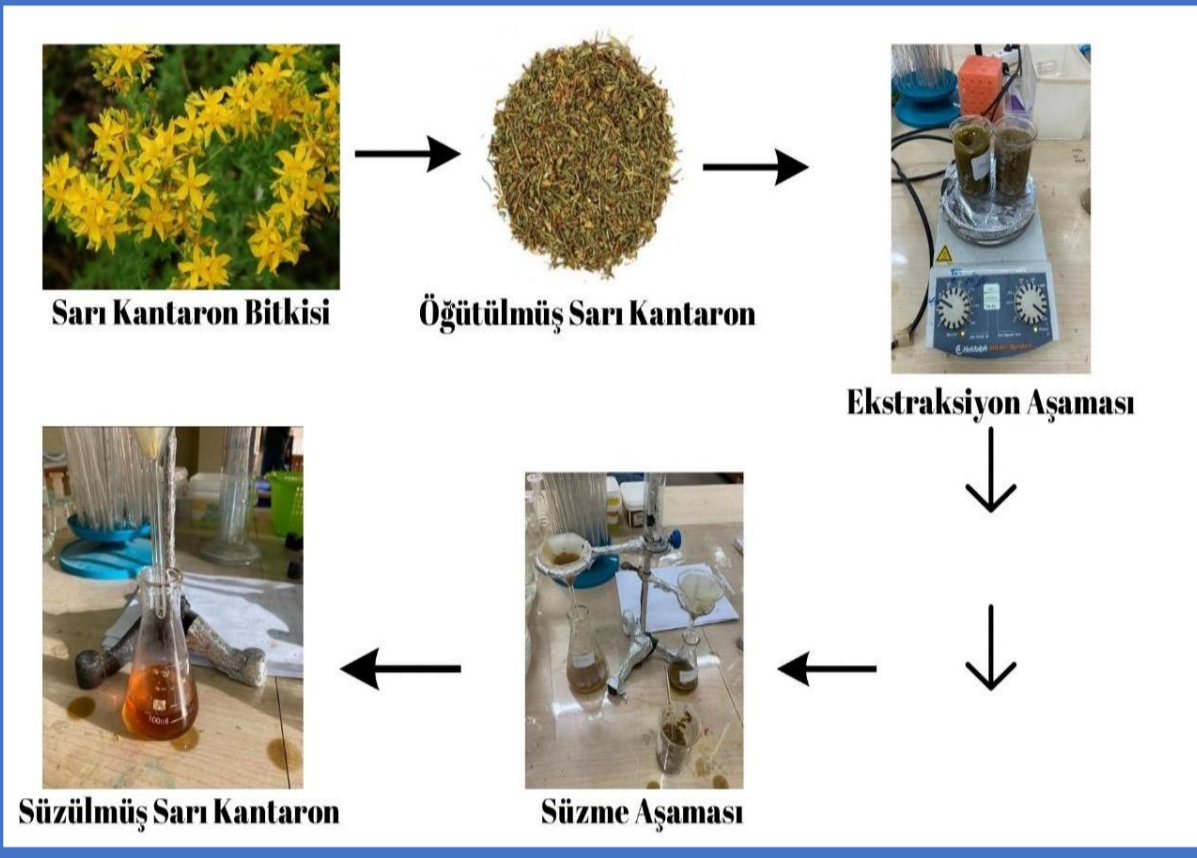
Prof. Dr. Mahmure ÖZGÜR



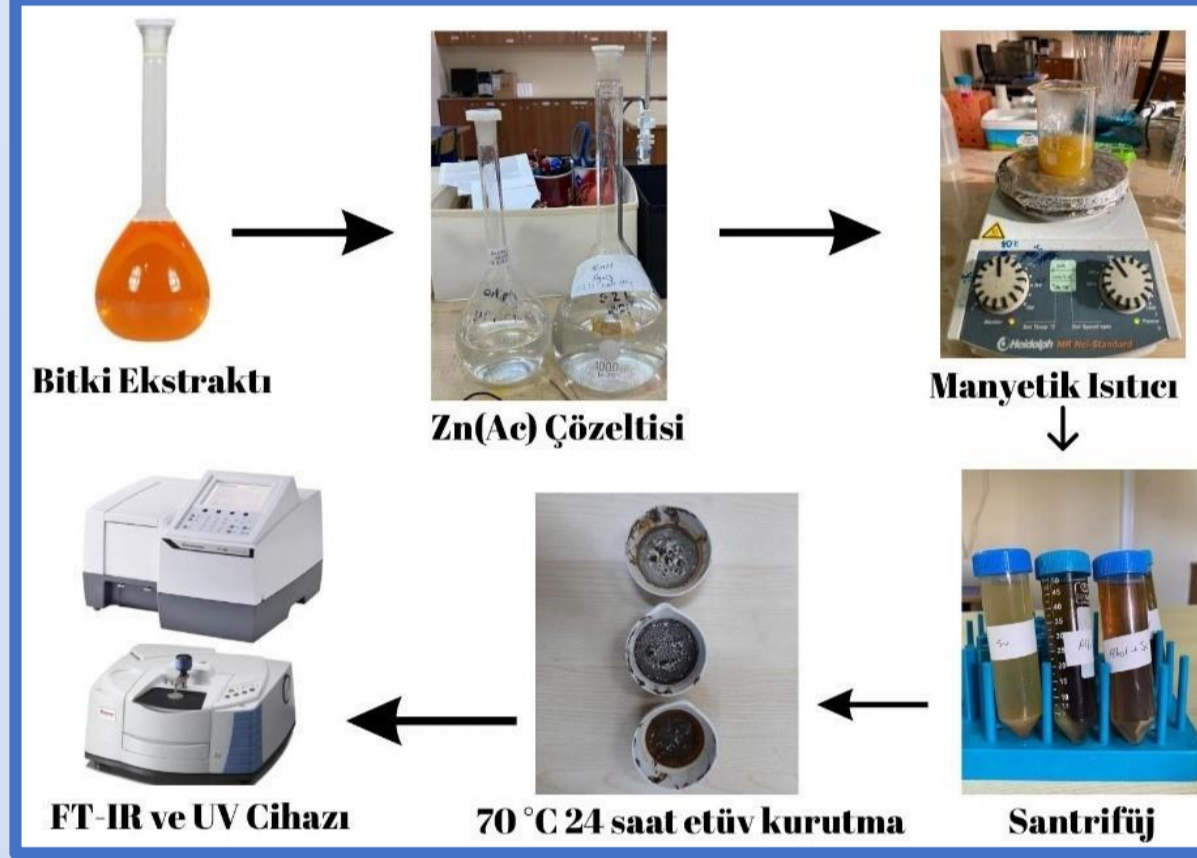
Sarı Kantaron (Hypericum Perforatum) Bitkisi

ÖZET

Nanoteknoloji, geniş kullanım alanları ve avantajları nedeniyle tercih edilen bir alan haline gelmiştir. Boyutları 100 nm'den küçük olan nanopartiküller, yüzey alanı, termal ve optik özellikleri sayesinde kimya, tıp, tekstil ve biyomedikal gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Nanopartiküller fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleriyle üretilmektedir. Ancak, toksik maddelerin oluşumuna yol açabilen ve elverişsiz olan bu yöntemler yerine ekonomik ve temiz bir alternatif olan "Yeşil Sentez" yöntemi tercih edilmektedir. ZnO ve ZnO-Ag nanopartiküllerin sentezinde de yeşil sentez metodu kullanılarak toksik madde oluşumu en aza indirgenir. Yeşil maddeler arasında bitkiler, mantarlar ve biyopolimerler de bu sentez yönteminde kullanılmaktadır. Bu tezde, Hypericum Perforatum (Sarı Kantaron) bitkisinin (Su+ Alkol) ekstresi kullanılarak ZnO ve ZnO-Ag katkılı nanopartiküllerin biyosentezi gerçekleştirilip, bu nanopartiküllerin karakterizasyonu yapıldı ve fotokatalitik aktiviteleri araştırıldı. Bu çalışma, bitki ekstraktlarıyla ZnO ve ZnO-Ag katkılı nanopartiküllerin biyosentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin araştırılması üzerinedir. Sentezlenen bu nanopartiküllerin ve Ag katkısının boyar maddelerin fotodegradasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir.



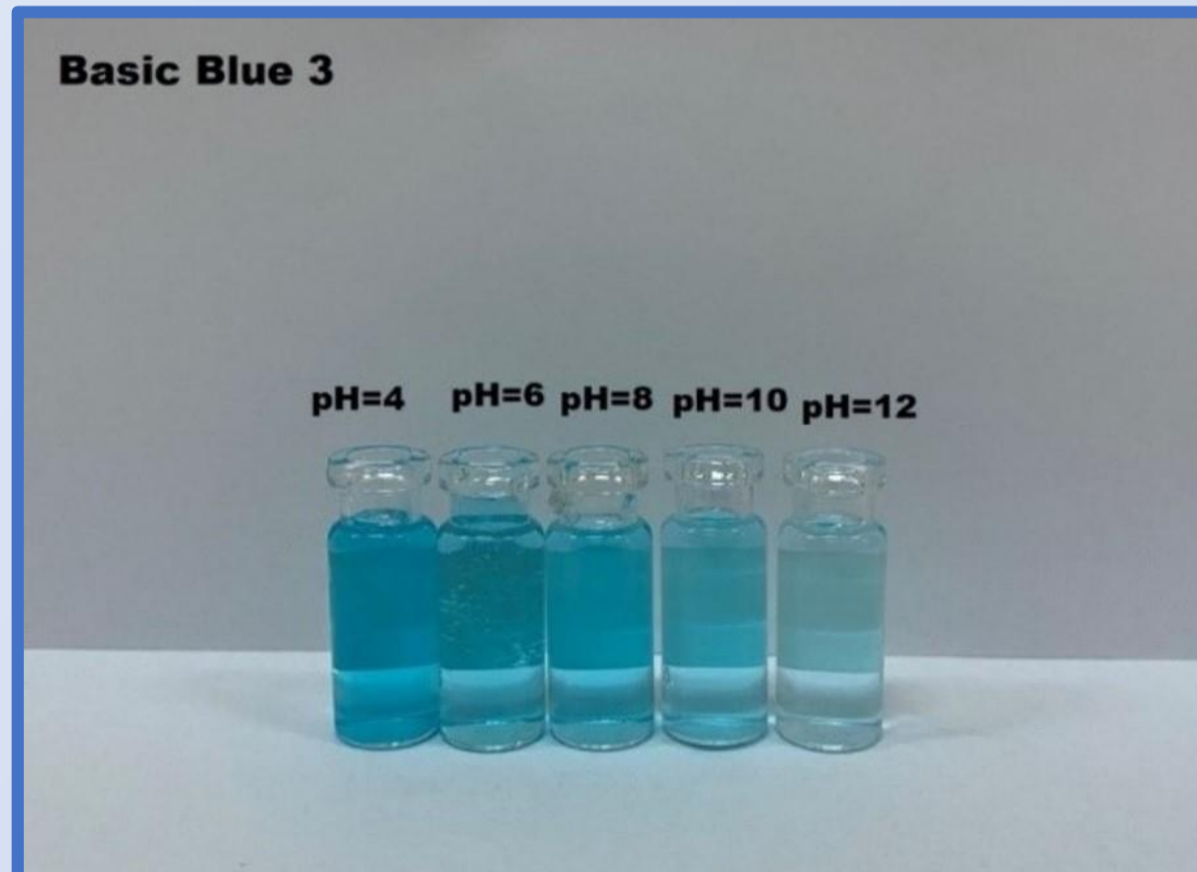
Bitki Ekstresinin Hazırlanması



ZnO-NP'lerin biyosentez basamakları

AMAÇ

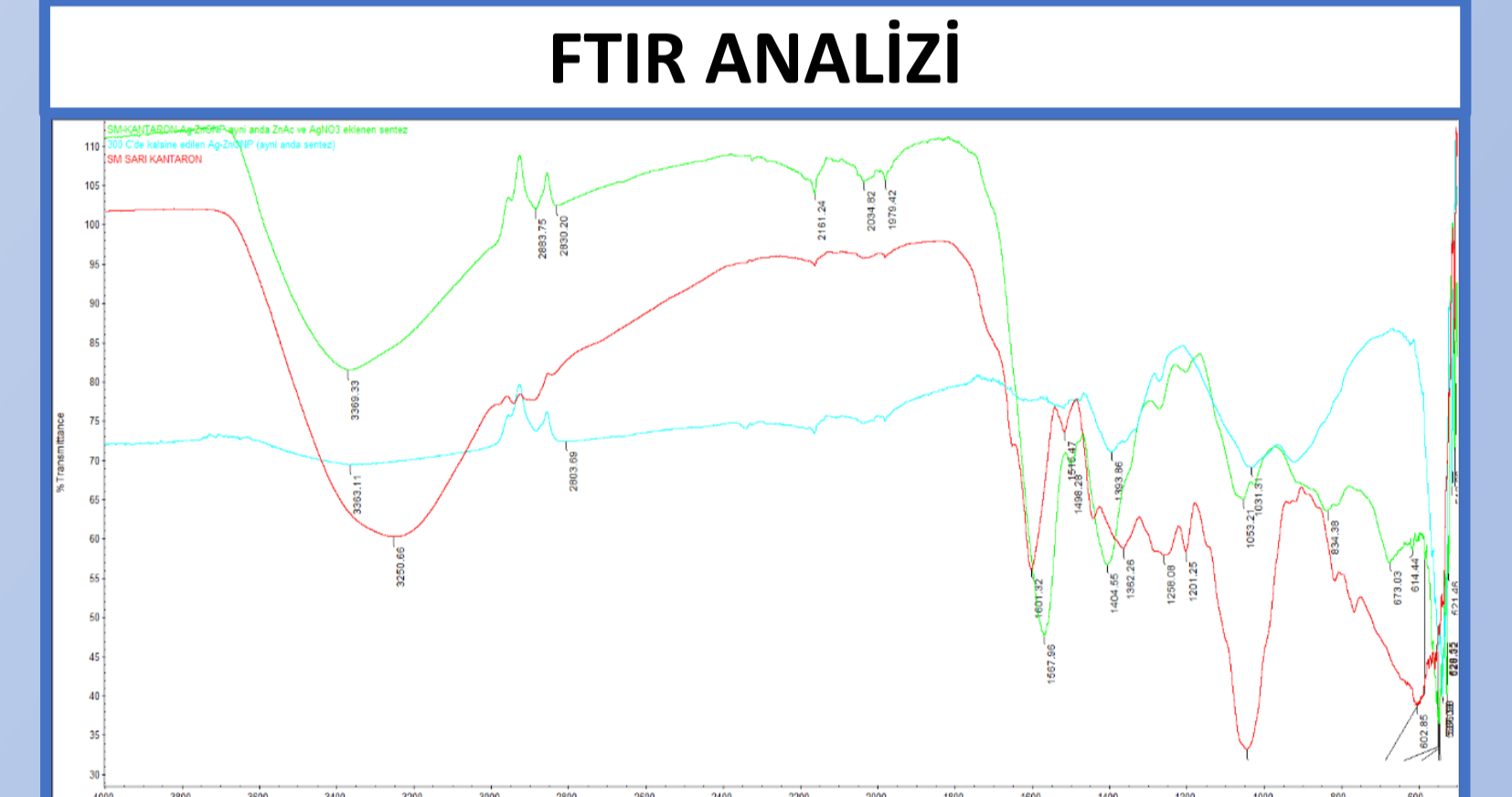
Bu tez çalışmasının amacı, ZnO ve Ag katkılı ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerini araştırmaktır. Ayrıca, çevre dostu, ekonomik ve sanayide kullanılabilecek yeni ürünlerin sentezlenmesi de hedeflenmektedir. Bu amaç doğrultusunda, Sarı Kantaron (Hypericum Perforatum) bitkisinin (su+alkol) ekstresi kullanılarak çinko oksit nanopartiküller (ZnO-NP) ve Ag katkılı ZnO nanopartikülleri (ZnOAg-NP) basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostu bir yeşil yöntem olan biyosentez ile sentezlenecek ve karakterize edilecektir. Ayrıca, bu nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri ve Ag katkısının bu aktivitelere etkisi de araştırılacaktır. Ayrıca bir diğer amacı, ZnO-NP ve ZnOAg-NP'leri sentezlemek ve yeşil yöntemle sentezlenmiş bu nanopartiküllerin atık suların arıtılmasında uygun bir fotokatalizör olarak uygulanabilirliğinin ve kullanılabilirliğinin araştırılması da çalışmanın hedefleri arasındadır. Özetle bu çalışma, Sarı Kantaron (Hypericum Perforatum) bitkisinin (su+alkol) ekstresi kullanarak ZnO ve Ag katkılı nanopartiküllerin biyosentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin araştırılması yoluyla çevre dostu ve düşük maliyetli atık su arıtımı için yeni bir yaklaşım sunmayı amaçlamaktadır.



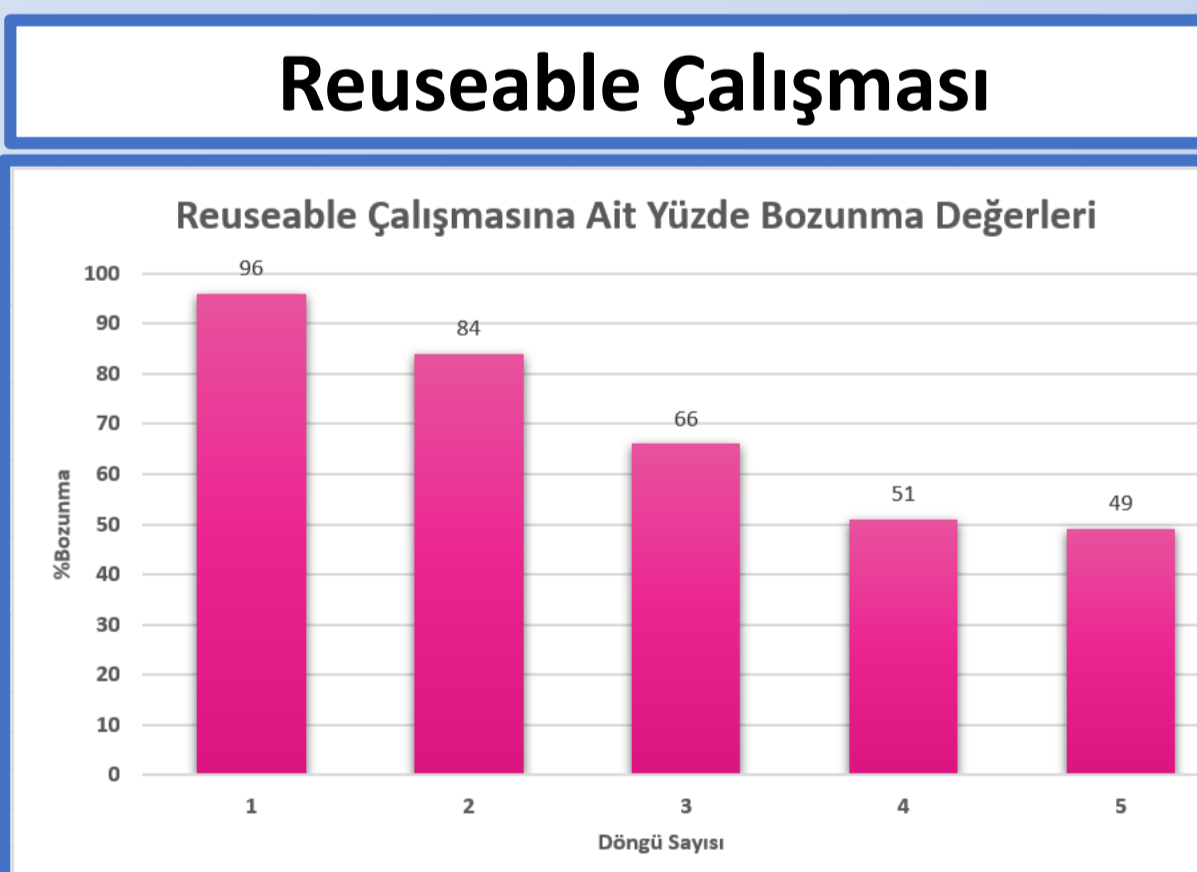
BB 3 boyar maddesinin ZnO-NP'ler ile UV ışık altında farklı pH ortamlarında fotokatalitik bozunması



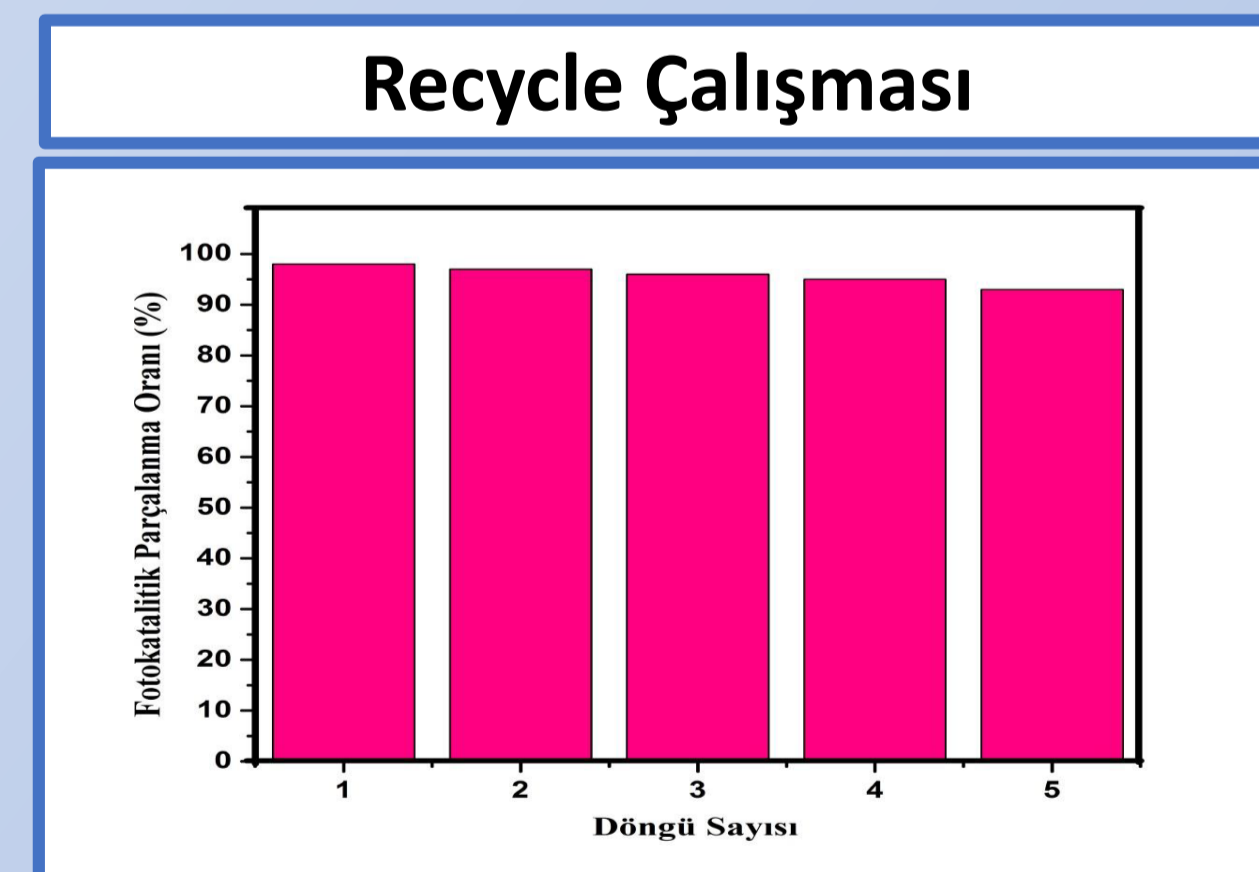
Farklı konsantrasyonlardaki BB3'ün ZnO-NP'ler ile fotokatalitik bozunmasına ait görseller



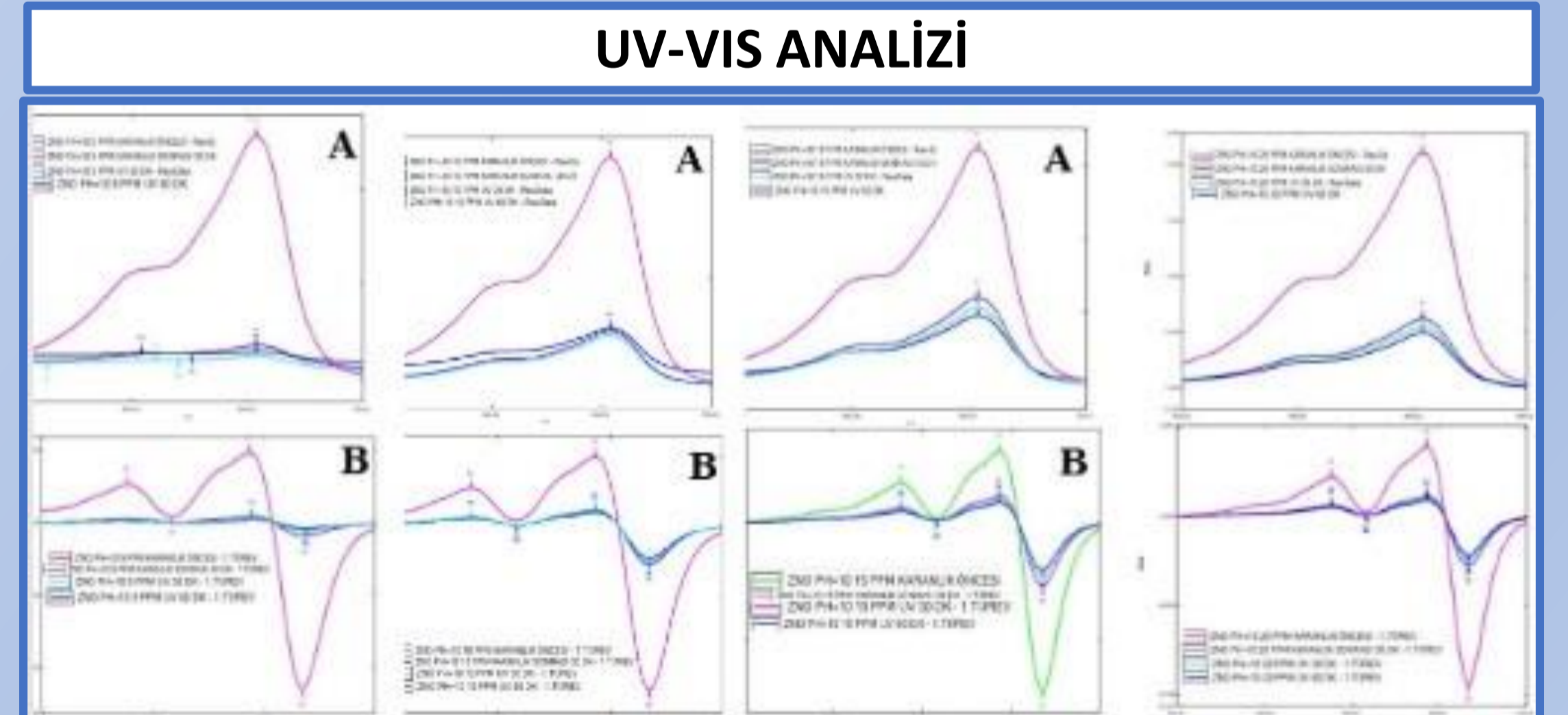
Sarı kantaron bitkisinin, AgZnO-NP (aynı anda sentez)'lerin etüv sonrası (70 °C) ve 300 °C'de kalsinasyon sonrası hallerine ait FT-IR spektrumları



Reuseable çalışmasına ait yüzde bozunma grafiği



UV ışınması altında BB 3'ün fotokatalitik parçalanması için Ag/ZnO fotokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği



Farklı konsantrasyonlardaki BB3 boyar maddesinin giderilmesine ait absorpsiyon ve 1.türev spektrumları

SONUÇLAR

Bu çalışmada, ZnO-NP'lerin yeşil sentezi için farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bitki ekstraktı/Zn (CH₃COO)₂ oranı, reaksiyon pH değeri ve reaksiyon sıcaklığı gibi değişkenlerin ZnO-NP'lerin sentezinde etkili olduğu görülmüştür. İncelenen sonuçlara göre, optimum koşullar olarak belirlenen (bitki ekstraktı/Zn(CH₃COO)₂) konsantrasyonu 15 mL/50 mL, reaksiyon pH değeri 10 ve reaksiyon sıcaklığı 70 °C olarak kullanıldığında, başarılı bir yeşil sentez gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen ZnO-NP'lerin fotokatalitik aktivitesi de araştırılmıştır. BB 3 boyar maddesi üzerinde yapılan çalışmalarda, belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde %96 bozunma değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, sentezlenen ZnO-NP'lerin fotokatalizör olarak kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca ZnO-NP'lerin boyar maddeler üzerinde adsorban olarak da kullanılabileceği belirtilmiştir.

Çalışmada, ZnO-NP'lerin çevre dostu olup olmadığını saptamak için iki farklı çalışma olan "Recycle" ve "Reuseable" yapılmıştır. Bu çalışmalar da konsantrasyon çalışmasıyla benzer bir şekilde hazırlanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada yeşil sentez yöntemiyle sarı kantaron bitkisinin sulu ekstresi kullanılarak ZnO-NP'lerinin sentezlendiği, karakterize edildiği ve fotokatalitik aktivitesinin araştırıldığı belirtilmiştir. Sentezlenen ZnO-NP'lerin çevre dostu ve düşük maliyetli bir arıtım yöntemi olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır.

KAYNAKÇA

[1] Irvani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. Green Chemistry, 13(10), 2638-2650.

[2] Vanathi, P., Rajiv, P., Narendhran, S., Rajeshwari, S., Rahman, P. K., & Venkatesh, R. (2014). Biosynthesis and characterization of phyto mediated zinc oxide nanoparticles: a green chemistry approach. Materials Letters, 134, 13-15.

[3] Liang, W.H. (2016). Green synthesis, characterization of zinc oxide nanoparticles and their photocatalytic activity. Bachelor Of Science (Hons) Chemistry Faculty Of Science University Tunku Abdul Rahman.



ÖZET

Enkapsülasyon teknolojisi yaklaşık 60 yıl önce keşfedilen bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Temel olarak paketleme prensibi üzerinden çalışmaktadır. Enkapsülasyon ile etken maddelerin paketler halinde dış etkilere karşı kendi karakteristik özelliklerine karşı veya diğer maddelere karşı korunması sağlanırken yüksek performanslı etkin olması istenen bölgelerde çıkartılabilirliği sağlanmaktadır. Enkapsülasyon yöntemleri arasında en çok tercih edilen sprey kurutma yöntemidir. Sprey kurutma yöntemi atomize edilen partiküllerin hava ile teması esnasında kuruyup mikro partiküllere dönüşmesi prensibine dayanır. Esansiyel yağlar; bitkilerin kök, gövde, yaprak, meyve, kabuk ve çiçek gibi çeşitli kısımlarından elde edilen doğal aromatik bileşiklerdir. Uçucu olmaları sebebiyle kokularını ve spesifik özelliklerini kolayca kaybederken hava ile de kolayca okside olabilmektedirler. Bu sebepten esansiyel yağların enkapsülasyonu, esansiyel yağdan beklenen ve istenen özelliklerin kaybolmadan hedef ürün veya vücut içerisinde gerçekleşmesini sağlamaktadır.

GİRİŞ

Dünyada artan sürdürülebilir doğal yaşam isteği ile sentetik olan her şeyden yavaş yavaş uzaklaşmaya başlamamızla beraber özellikle gıda ve ilaç sanayisinde esansiyel yağlar odak noktası haline gelmiştir. Esansiyel yağların antimikrobiyal ve anti-oksidan özellikleri oldukça dikkat çekmektedir. Bitkilerden elde edilmekte ve son ürün içerisinde stabiliteyi oldukça yüksek olduğundan ilgi çekmektedir. Işık, oksijen, sıcaklık gibi faktörlere karşı hassas olduklarından enkapsülasyon teknolojisi esansiyel yağları daha kullanılabilir hale getiren teknoloji olmuştur. Enkapsülasyon teknolojisi sayesinde etken madde polimerik matris etrafında korunarak ve kurutularak kapsülendirilir. Literatür incelendiğinde en sıklıkla kullanılan kurutma yöntemi sprey kurutma olmaktadır.

ENKAPSÜLASYON

Enkapsülasyon teknolojisi temel prensibi değerli bir aktif maddeyi koruyucu bir matris içerisinde hapsedip doğru yerde ve doğru zamanda etkin hale getirmektir. Bu yöntem ile katı, sıvı ve gaz halindeki maddeler küçük ve kapalı paketler haline getirilir. Uygun koşullar altında bu küçük paketlerin içerdiği maddeler, kontrollü oranlarda ortamda serbest hale gelir. Paketlenen ve kapsül haline gelen malzemeler, saf veya karışım halinde hazırlanabilir. Monokapsüller bir kabuk tarafından sarılmış tek bir çekirdeğe sahiptir. Agregatlar ise bir kabuk tarafından sarılmış birçok çekirdeğe sahiptir.



Kapsüllerin parçacık boyutu;

- >5000 µm, makro kapsülleme
- 0,2-5000 µm, mikro kapsülleme
- 2000 Å ile 0,2 µm, nano kapsülleme

Mikroenkapsül Çeşitleri



Çekirdek maddesi, kapsül içerisindeki aktif maddedir. Çekirdek maddesi katı, sıvı ve gaz formunda olabilir. Sıvı formda ise emülsiyon halinde bulunabilir. Katı formda saf veya karışım halinde; aktif bileşen, stabilizatör, seyreltici, alıcı ve salım geciktirici veya hızlandırıcı içerebilir.

Çekirdek

Koruyucular, renklendiriciler, tatlandırıcılar, enzimler, besleyiciler
Proteinler, mineraller ve lipitler
Antioksidanlar, polifenoller ve diğer nutrasötikler
Probiyotik hücreler
Asitler, bazlar ve tamponlar
Aromalar

Duvar maddesi, kapsülün çekirdeğinin dış ortam ile bağlantısını koparan ve koruyan matristir. Çekirdeğin etrafını sarmanın yanında kapsülün uygun ve belirlenmiş ortam koşullarında ortam ile etkileşim kurarak hedef etkinliği sağlamak için salınım yapabileceği yeteneğini sağlar. Duvar maddesinin içeriği ve moleküler yapısı, kapsülün kalitesini belirler.

Karbonhidratlar	Nişasta ve selüloz türevleri, zamklar
Proteinler	Peynir altı suyu proteini, kazein
Lipitler	Yağ asitleri, gliserol, mumlar

Karbonhidratlar ile yüksek konsantrasyonlar ile çalışırken düşük viskoziteye sahip çözeltiler hazırlanabilir. **Proteinler**; çözünürlük, viskozite, emülsifikasyon ve film oluşturma özellikleri ile de tercih sebebidir.

Lipitler kullanıldığında lipozom teknolojisi olarak adlandırılır. Hem su fazı hem yağ fazını bünyesinde barındırır.

Enkapsülasyon teknikleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sprey kurutma yöntemi fiziksel bir proses içerir ve genel olarak en çok tercih edilen yöntemdir.

SPREY KURUTMA

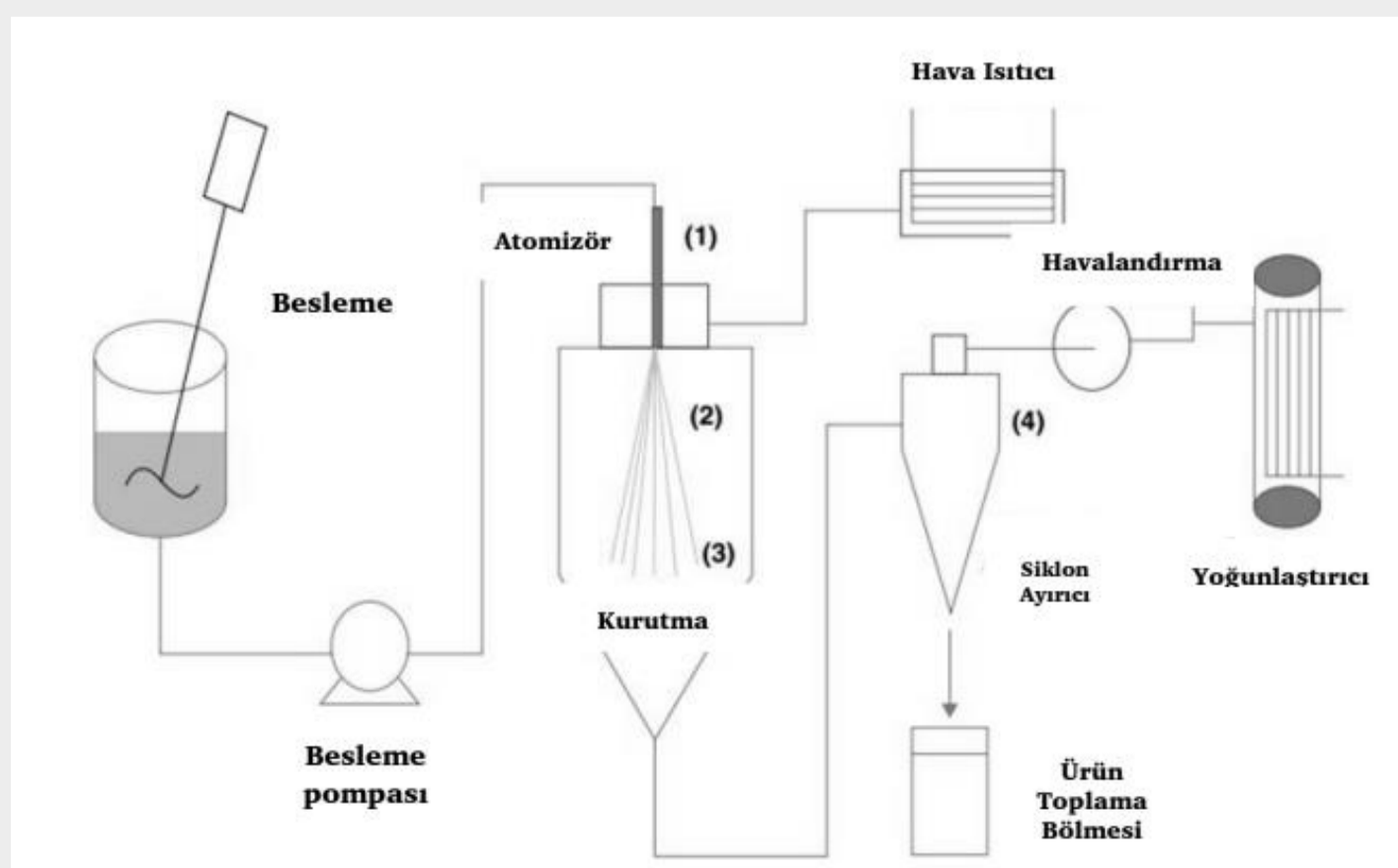
Sprey kurutma atomize edilen çözelti veya emülsiyon damlacıklarının yoğun sıcak hava ile teması ile mikro partikül oluşturması prensibine dayanmaktadır. Uçucu yağlar, doğal renklendiriciler, vitaminler, probiyotikler gibi etken çekirdek maddelerin kapsülasyonu için hızlı ve verimli bir yöntemdir. Ürün içerisindeki su aktivitesini azaltarak mikrobiyolojik aktivite stabilitesi, kimyasal bozulmaya karşı direnç, uzun raf ömrü sağlamaktadır. Depolama maliyetini azaltmaktadır ve ürün kalitesini korumaktadır.

Atomizasyon

Spreyin Sıcak Hava ile Teması

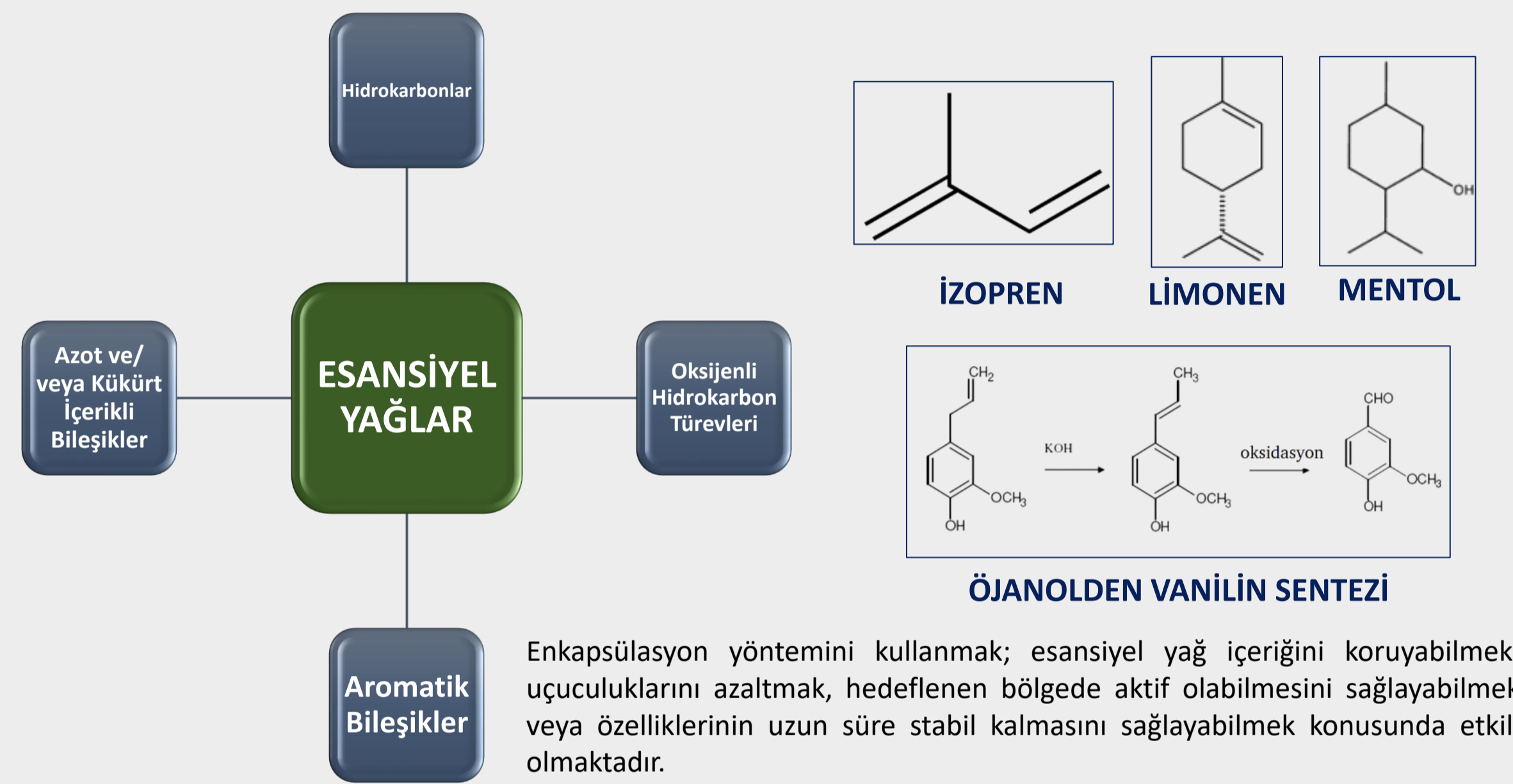
Nemin Uzaklaştırılması

Parçacıkların Ayrıştırılması

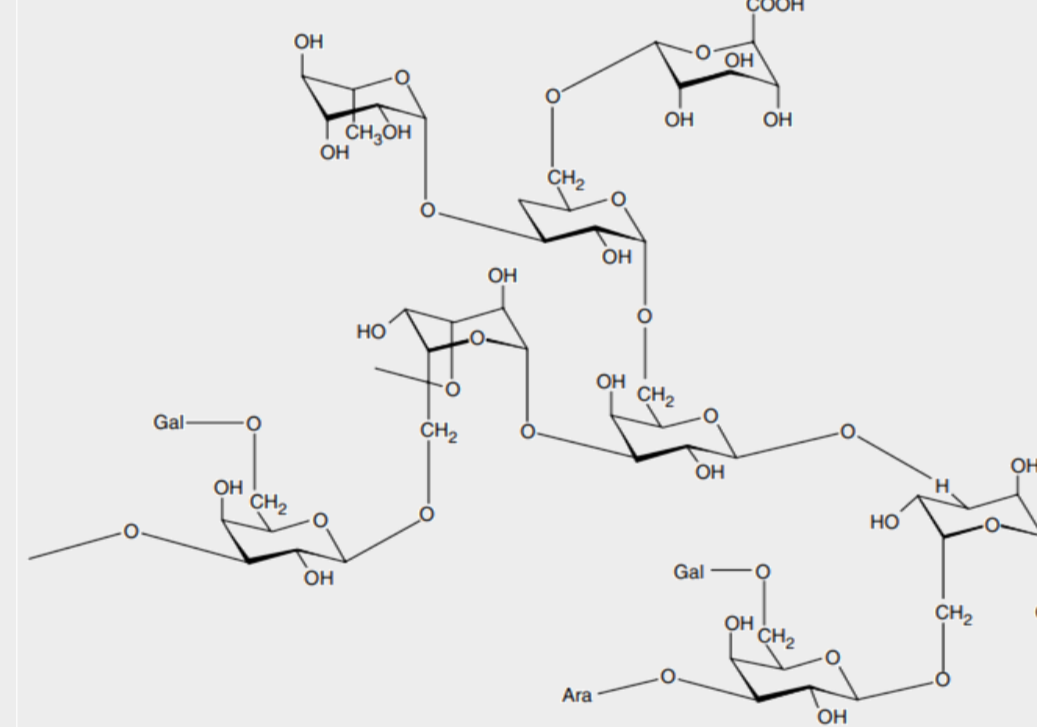


ESANSİYEL YAĞLAR ve SPREY KURUTMA ile ENKAPSÜLASYONU

Esansiyel yağlar bitkilerin kök, gövde, yaprak, meyve, kabuk, çiçek gibi farklı bölümlerinden ekstrakte edilerek elde edilen doğal aromatik bileşiklerdir. Yüksek aroma vericilerdir ve aynı zamanda antioksidan, antifungal, antibakteriyeldir. Birçok aromaterapik özellikleri, spesifik tat ve kokuları vardır. Okside olarak reçineleşip renklendirici olarak kullanılabilirlerdir.

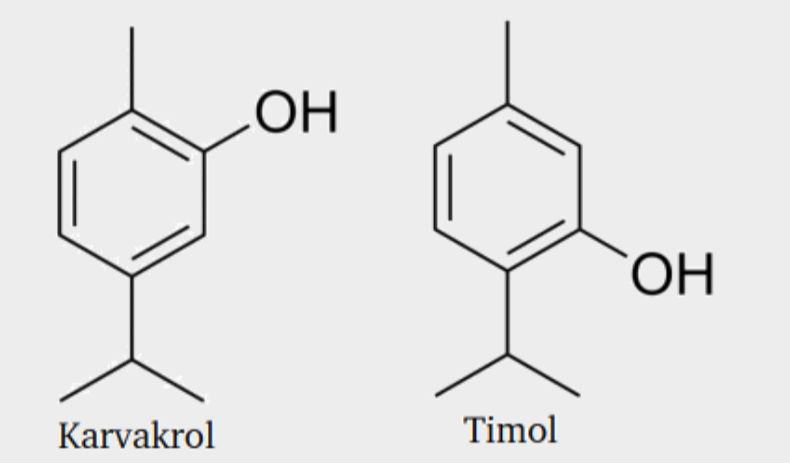


BERGAMOT ESANSİYEL YAĞI



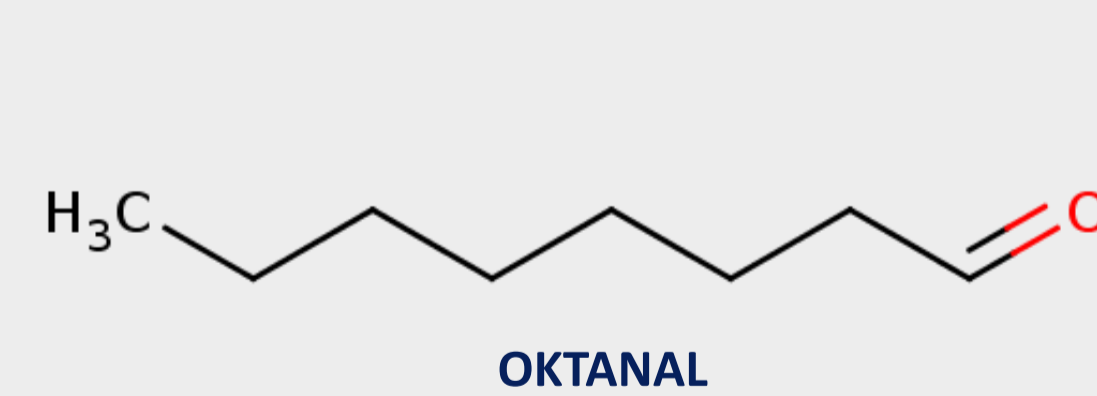
Bergamot esansiyel yağının yapısında, linalil asetat limonen, linalol gibi aromatik maddeler bulunmaktadır. Aromatik tadı ve kokusu sebebiyle tercih edilmektedir. Enkapsülasyonunda duvar malzemesi olarak arap zamkı ve maltodekstrin kullanılmaktadır. Arap zamkı yüksek dallanmaya sahiptir ve yapısında içerdiği proteinler sayesinde kapsüle emülsifikasyon yeteneği sağlamaktadır.

KEKİK ESANSİYEL YAĞI



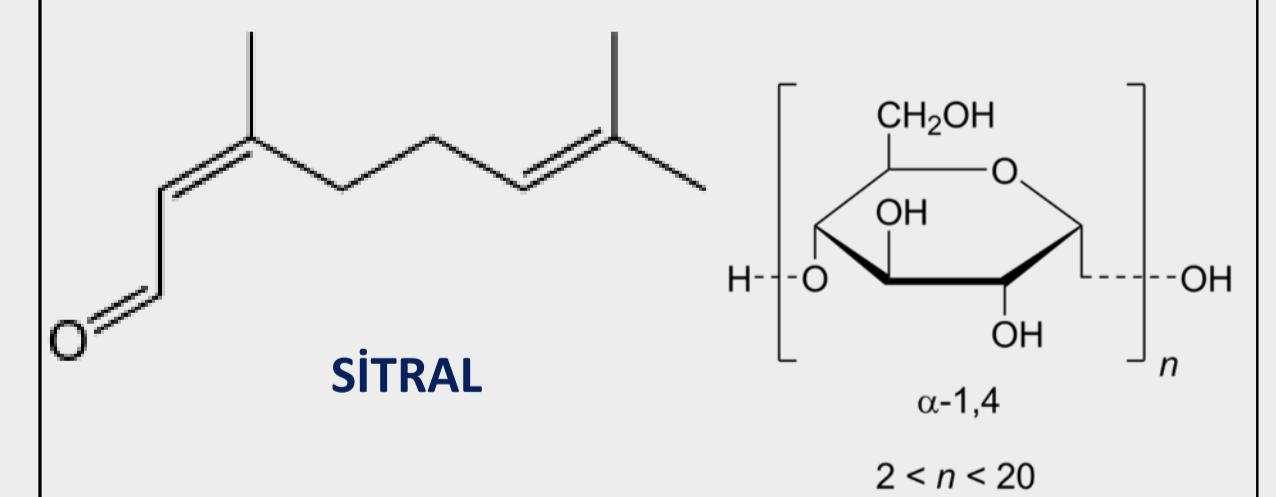
Aromatik tat ve koku özellikle karvakrol ve timolden gelmektedir. Güçlü antioksidan özelliği ile de bilinmektedir. Kafeik asit, rosmarik asit, hispidulin, apigenin flavonoidler ve fenolik asitler kekik esansiyel yağına antioksidan özelliğini kazandıran bileşenlerdir. Antioksidan özelliğinden yararlanmak amacıyla gereken konsantrasyonlarda kullanıldığında tadı ve kokusunun son ürüne yansımaları sebebiyle kapsüle edilmektedir. Bu sayede minimum tat ve koku ile doğal antioksidan özellikli ürünler elde edilebilmektedir. Enkapsülasyonu için nişasta, arap zamkı, peynir altı suyu, maltodekstrin kullanılabilir.

PORTAKAL ESANSİYEL YAĞI



Portakal esansiyel yağ içeriğindeki aldehit miktarı ile esansiyel yağ kalitesi belirlenmektedir. Portakal esansiyel yağının aroması, temizlik ürünleri, kozmetik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Kullanımı güvenli olduğundan tüketimi oldukça yüksektir. Portakal esansiyel yağının enkapsülasyonundaki amaç, sıvı olan yağın toz forma dönüşerek taşınmasını kolay hale getirmek ve depolanmasını kolaylaştırmaktır. Diğer esansiyel yağlarda olduğu gibi uçuculuğunu engellemek ve termal dayanıklılığını artırmak hedeflenmektedir. Duvar malzemesi olarak bezelye ve soya proteini kullanılarak yüksek verim elde edilmiş ve proteinlerin emülsifikasyon yeteneklerinden yararlanılmıştır.

LİMONOTU ESANSİYEL YAĞI



Limonotu iyi bir doğal sitral kaynağıdır. Sitralin güçlü kokusu bulunmaktadır. Limon yağının tadını ve kokusunu güçlendirmek amacıyla de daha sonradan eklenebilmektedir. Yüksek antimikrobiyal ve feromonal özelliklere sahiptir. Kozmetik ve gıda sektörlerinde herhangi bir kullanım sınırlaması da bulunmamaktadır. Sitralin bu özelliklerinden dolayı limonotu esansiyel yağının kapsüle edilerek korunmakta ve daha etkili kullanılabilmektedir. Enkapsülasyonunda duvar malzemesi olarak maltodekstrin ve arap zamkı kullanılmaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] Gharsallaoui, Adem, Gae'le Roudaut, Odile Chambin, Andre'e Voillet, ve Saurel Saurel. «Applications of Spray-Drying in Microencapsulation of Food Ingredients.» Food Research International, 2007: 1107-1121.
- [2] Ali, Bayrak. Uçucu Yağlar-Bilimi Kimyası, Teknolojisi ve Tedavide Kullanımı. İstanbul: Sidas Yayıncılık, 2023.
- [3] Öztürk, Ergin, ve Ahmet Tekeli. Esans Yağlar (Üretimi, Gıda ve Hayvan Beslemede Kullanımı). Ankara: İKSAD, 2021.
- [4] Elif, Erdoğan. «Bitki Uçucu Yağlarının Kullanım Alanları ve Muhtemel Genetik Etkileri.» Lokman Hekim Journal, 2012: 21-24.



ASTROCHEMISTRY



Cem Ulaş

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Şule DİNÇ ZOR

Yıldız Technical University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry,
TR-34220, Istanbul, Turkey
cem.ulas@std.yildiz.edu.tr

INTRODUCTION

Our world, our life and us. What is the source of all that we have? Astrochemistry is a branch of science born to answer this question. This thesis is about astrochemistry, which aims to analyze what is happening in our universe from the perspective of the past, present and future. Through astrochemistry we develop answers to many questions. These questions are about our universe, our Earth and ourselves..



Figure 1. Depiction of matter coming to Earth from the Universe

We seek answers to all these questions using techniques that we know well: spectroscopy. The role of spectroscopy in astrochemistry is fundamental. We conduct astrochemical studies through spectroscopic observations and laboratory experiments. The questions and answers touched by all this research are fascinating. In my thesis, I provide information about the history of astrochemistry, the development of spectroscopy and important studies in the field of astrochemistry.

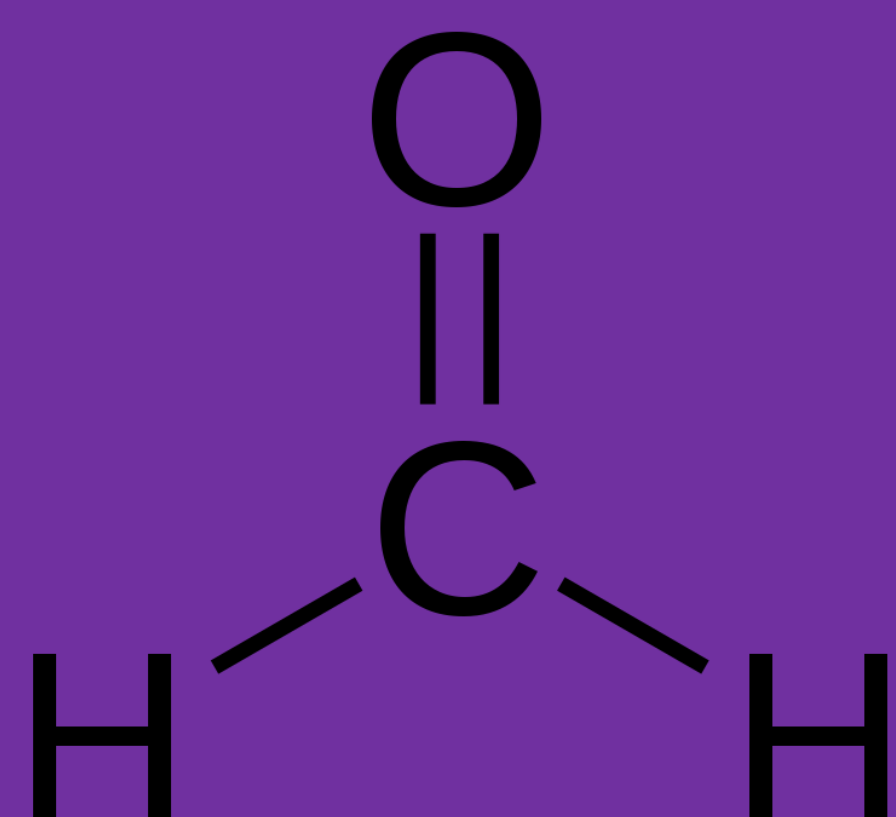


Figure 2. The structure of Formaldehyde

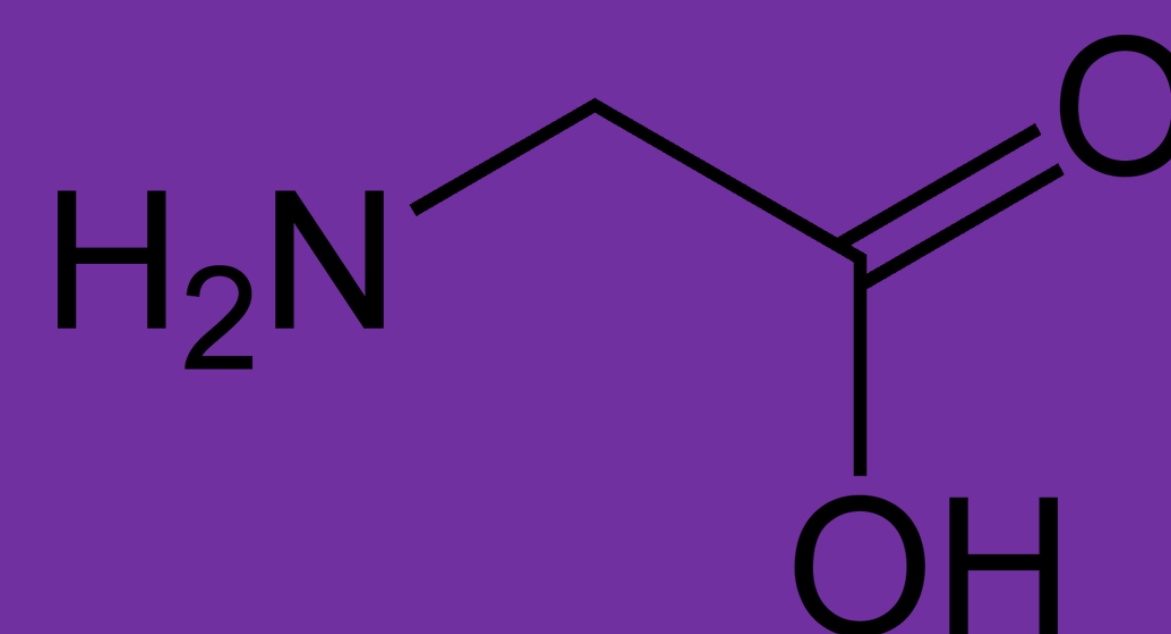


Figure 3. Structure of Glycine



Figure 5. A radio telescope used for astronomical observations.

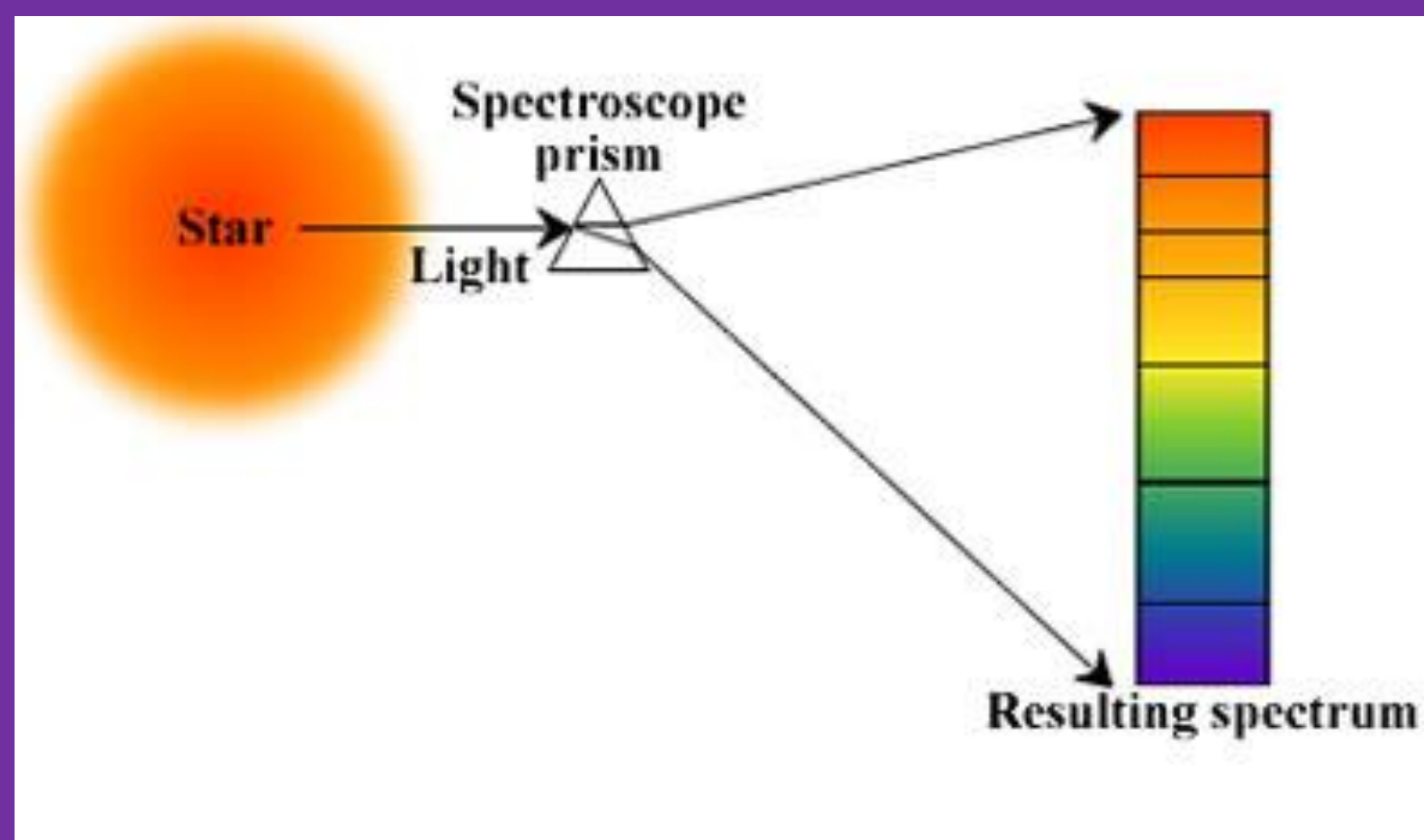


Figure 4. Basic principle of spectroscopic methods

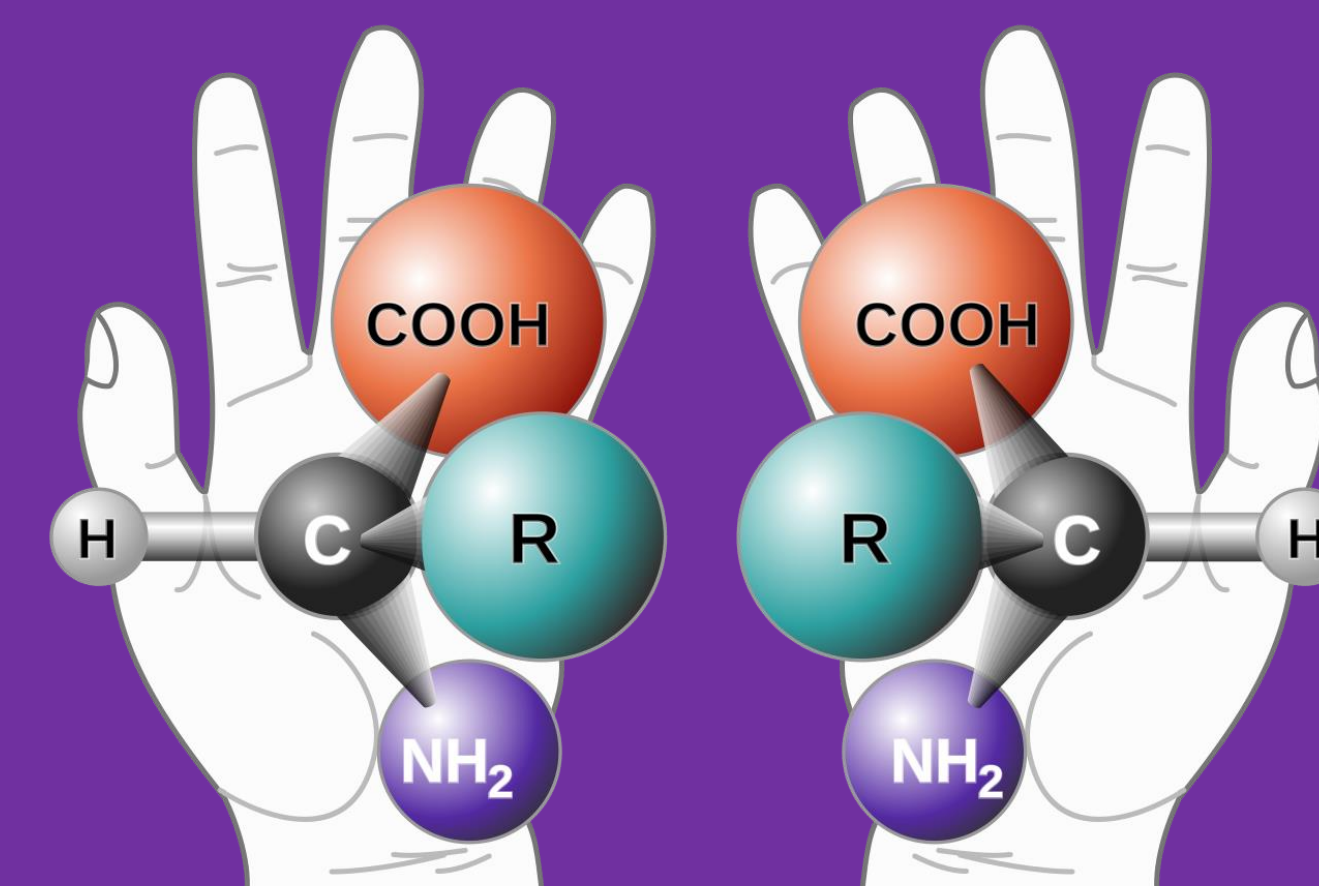


Figure 6. Definition of fundamental chirality

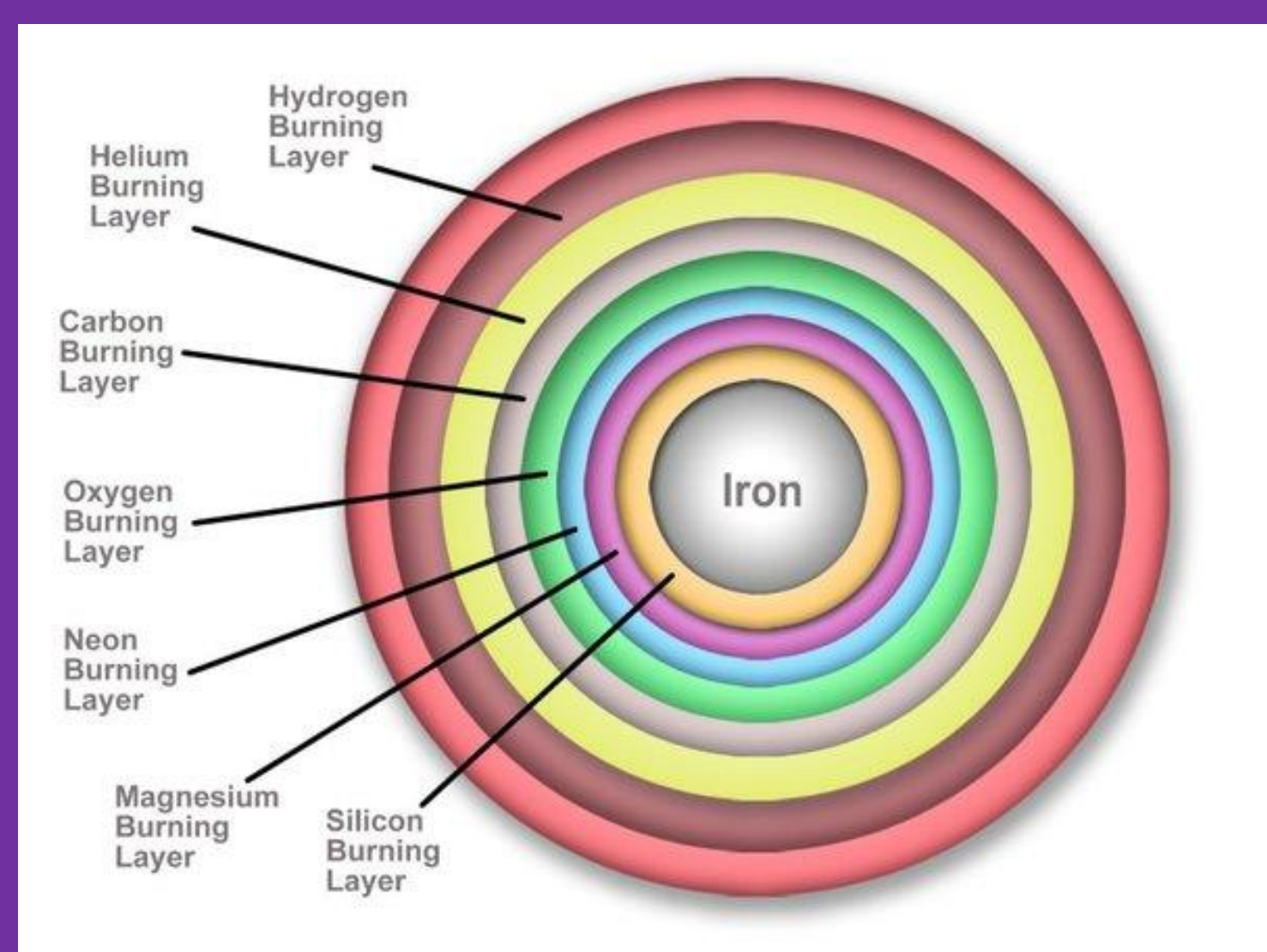


Figure 8. Depiction of nucleosynthesis in space

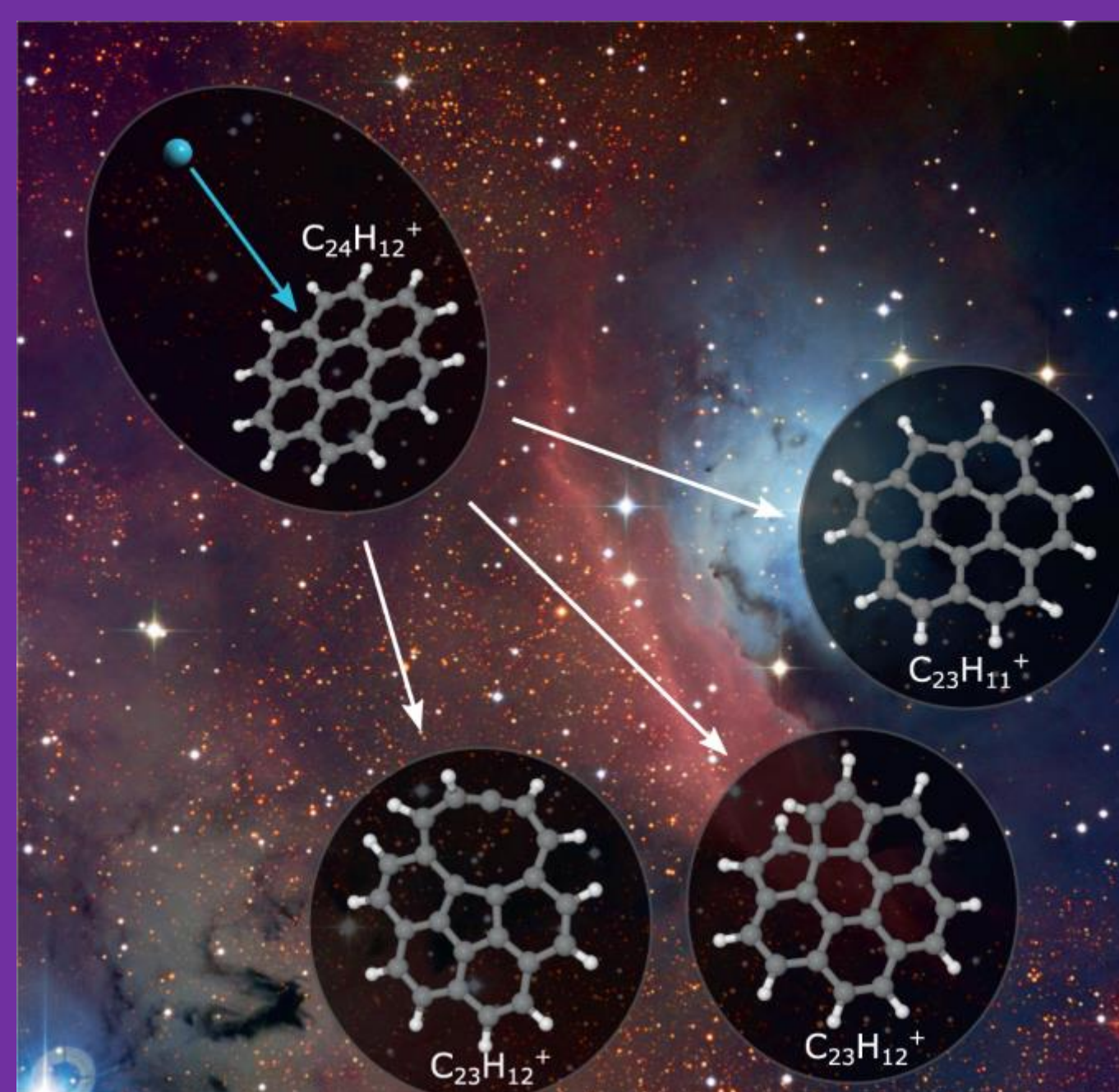


Figure 7. Depiction of polyaromatic hydrocarbons in the interstellar medium



Figure 9. Depiction of research on a comet

RESULT and DISCUSSIONS

In the light of all this information, it can be said with certainty that astrochemical studies are of great importance in understanding our universe and ourselves. Thanks to these studies, of which I have given examples, we today have an idea of how life on Earth came to be. We also have ideas about how all these planets and stars formed, what they contain, and what is happening now. All these ideas give us the basis for building our civilization. The new findings from these studies will play a leading role in moving our civilization forward.



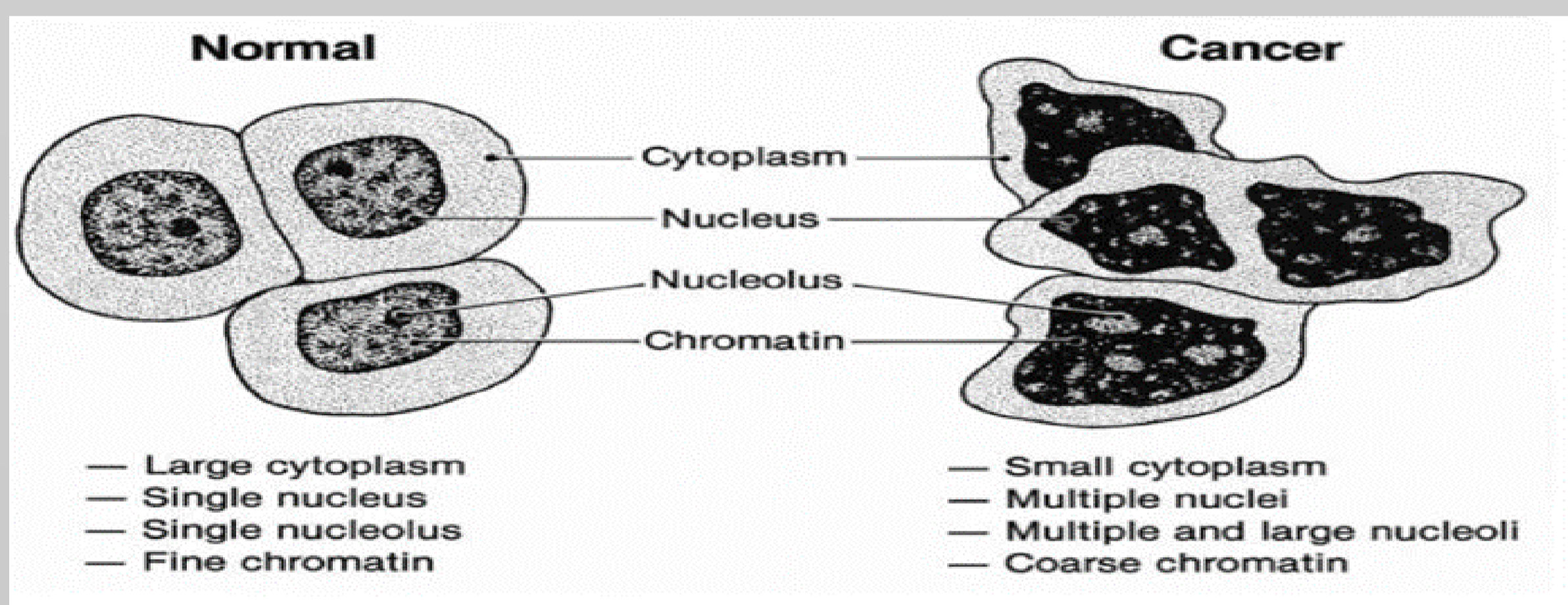
ABSTRACT

Despite the progress in medicine, cancer remains a major health concern, and it continues to pose a significant threat to human health. There is a pressing need for new anticancer agents with unique mechanisms of action and novel scaffolds to treat highly aggressive and drug-resistant cancers. Alkylating agents, which were discovered in 1942 to have antitumor effects, have been extensively used as an anticancer treatment. This thesis explores the use of alkylating agents in cancer treatment, including their mechanism of action and its metabolism.

INTRODUCTION

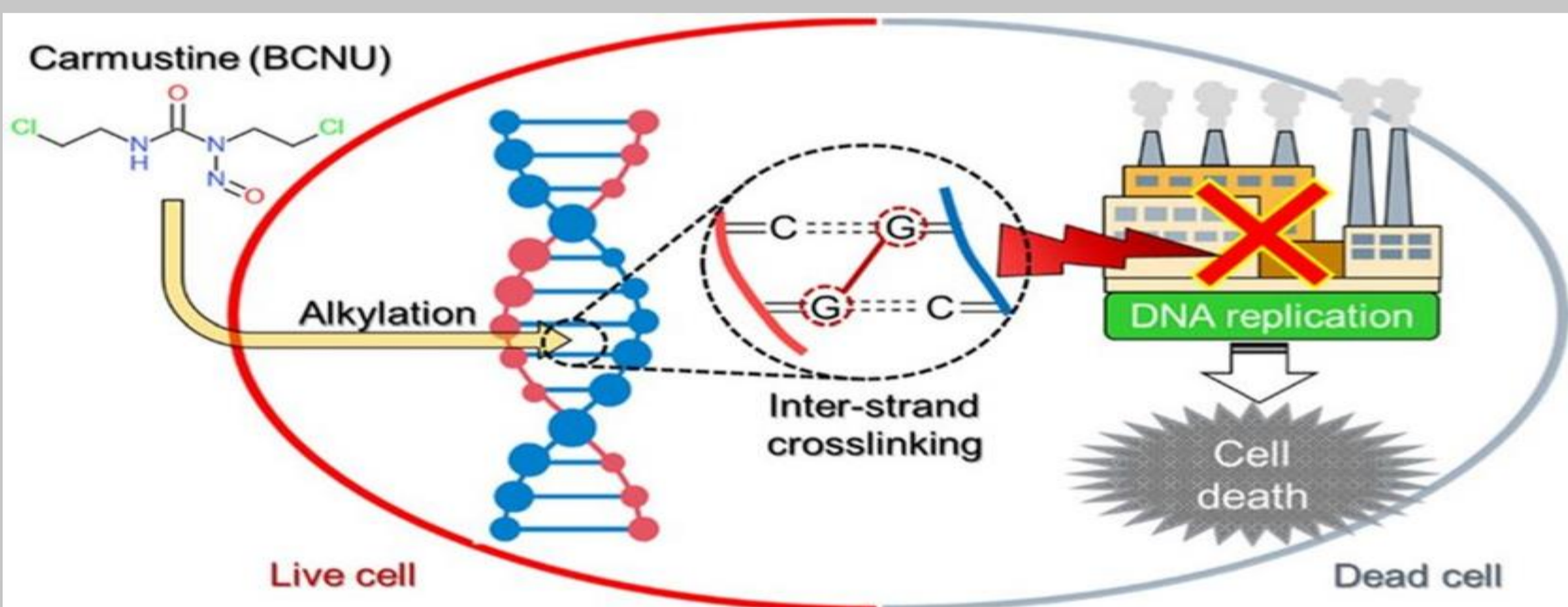
Cancer is a condition characterized by the abnormal and uncontrollable division of cells, resulting in the formation of malignant growths or tumors. These growths can metastasize and disseminate to other parts of the body through either the lymphatic system or the bloodstream.

DIFFERENCE BETWEEN CANCER CELLS AND NORMAL CELLS



ALKYLATING AGENTS

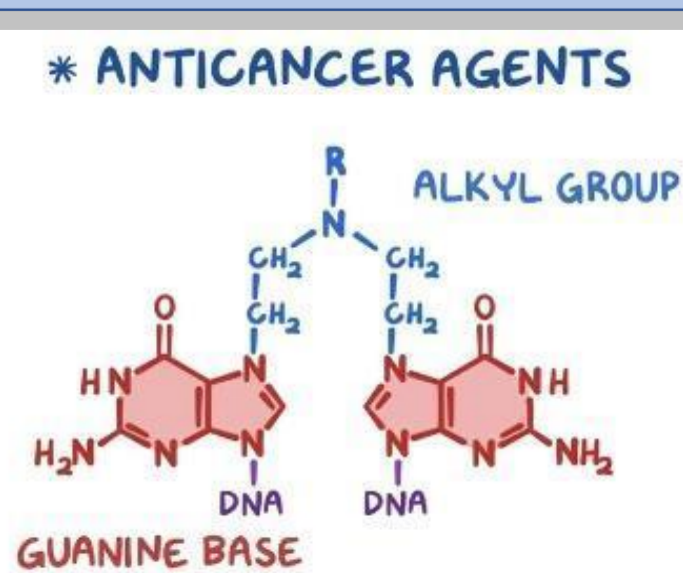
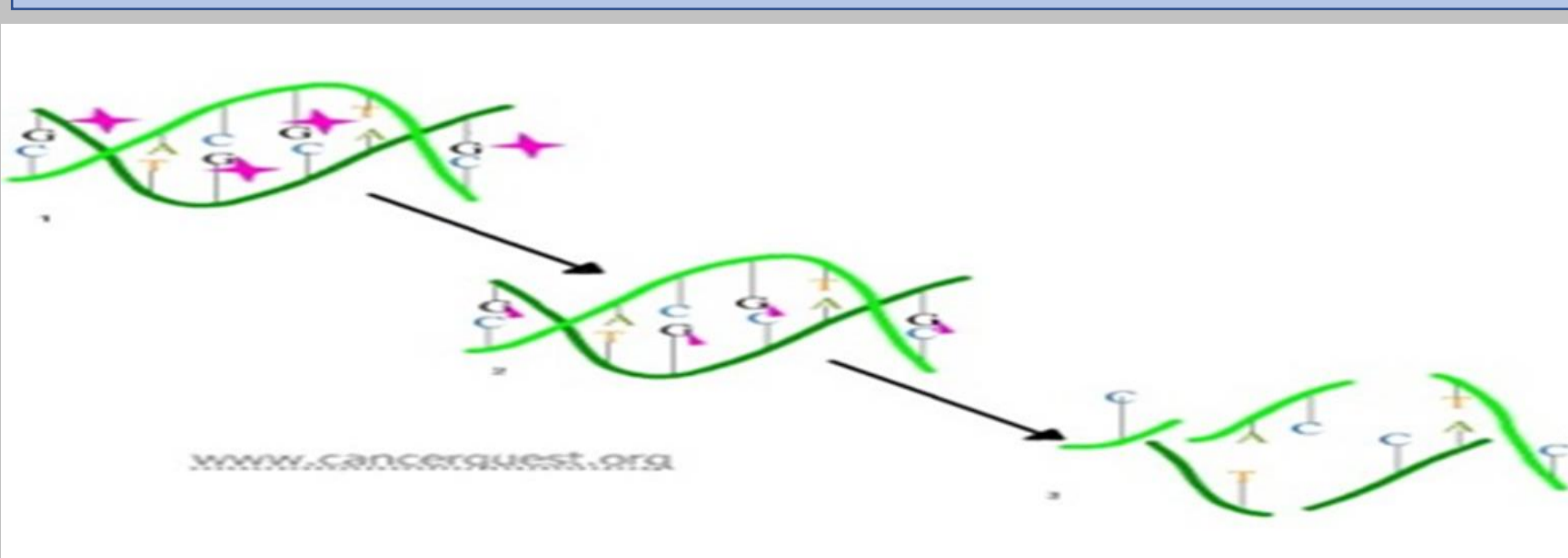
Alkylating agents hinder DNA transcription into RNA, which subsequently prevents protein synthesis. These agents substitute alkyl groups for hydrogen atoms on DNA, leading to cross-linking within the DNA chain that causes cytotoxic, mutagenic, and carcinogenic effects. Although this activity affects all cells, it is more pronounced in rapidly dividing cells that lack the time to repair their DNA.



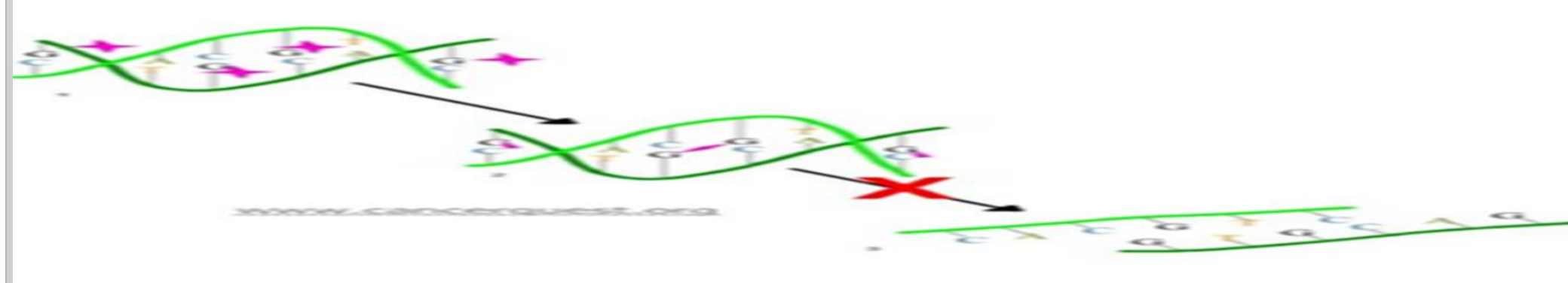
HOW DO ALKYLATING AGENTS WORK?

Alkylating agents work in three different ways. All of them achieve the same end result - disruption of DNA function and cell death.

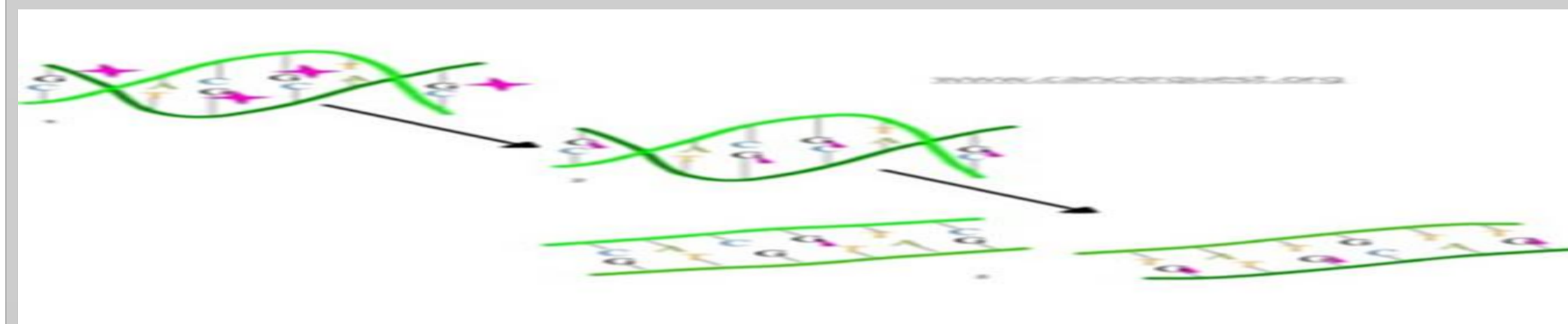
In the first mechanism, an alkylating agent binds alkyl groups to DNA bases.



The second mechanism by which alkylating agents cause DNA damage is the formation of cross-bridges bonds between atoms in the DNA.



The third mechanism of action of alkylating agents is the induction of impairing of the nucleotides leading to mutations.



CLASSIFICATION OF ALKYLATING AGENTS

Nitrogen mustard: Melphalan, Chlorambucil, ifosfamide, Cyclophosphamide

Nitrosourea: Carmustine, Lomustine

Ethyleneamines: Thiotepa

Alkylsulfonate: Busulfan

Triazine: Dtic

Platinum-containing antineoplastic agents: Cisplatin, Carboplatin, Oxaliplatin

Dacarbazine		Metabolism: Through liver enzyme.
--------------------	--	-----------------------------------

Thiotepa		Metabolism: In liver by oxidative desulfurization to (TEPA).
-----------------	--	--

Busulfan		Metabolism: Slowly, in the liver conjugated with glutathione.
-----------------	--	---

Chlorambucil		Metabolism: Hepatic microsomal enzyme oxidation.
---------------------	--	--

Lomustine		Metabolism: Hepatic microsomal enzyme oxidative system.
------------------	--	---

Cisplatin		Metabolism: Its metabolites undergo enterohepatic circulation.
------------------	--	--

Cyclophosphamide		Metabolism: Prodrugs metabolised by cytochrome p450 to active metabolites in the liver.
-------------------------	--	---

REFERENCES

[1] Franks, L. M., & Knowles, M. A. (1990). What is cancer. Introduction to the cellular and molecular biology of cancer. Oxford university press, 4, 4-9

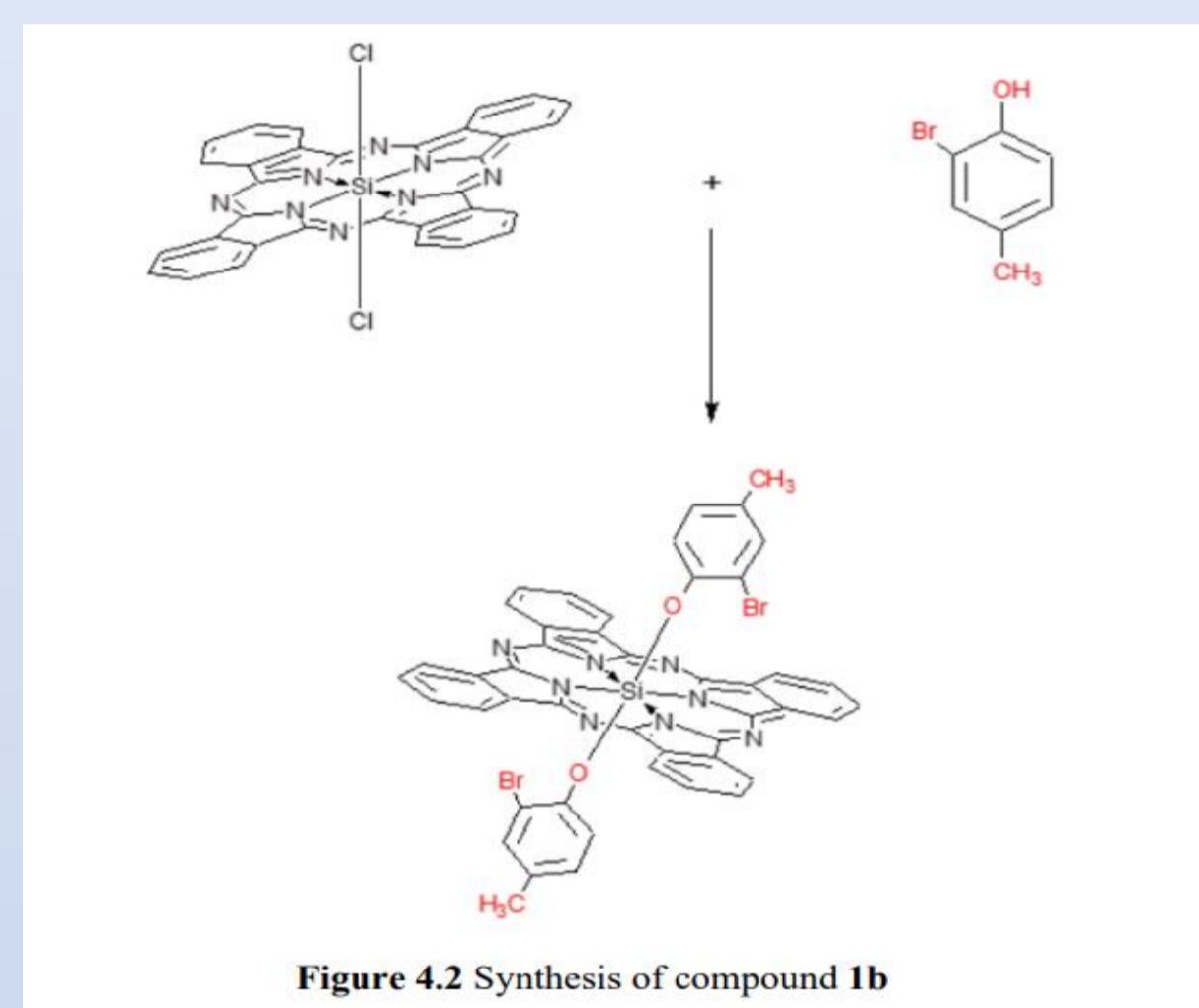
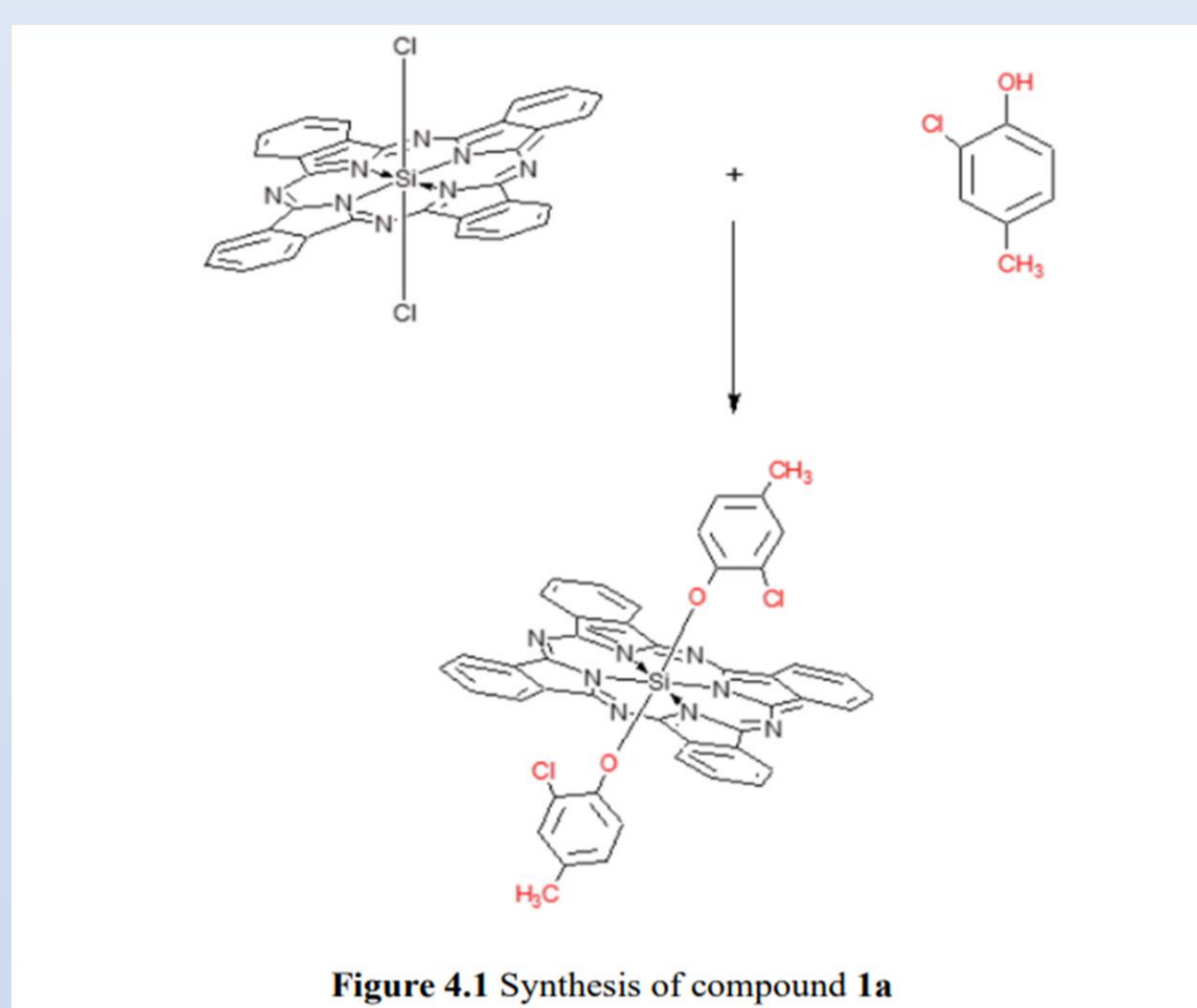
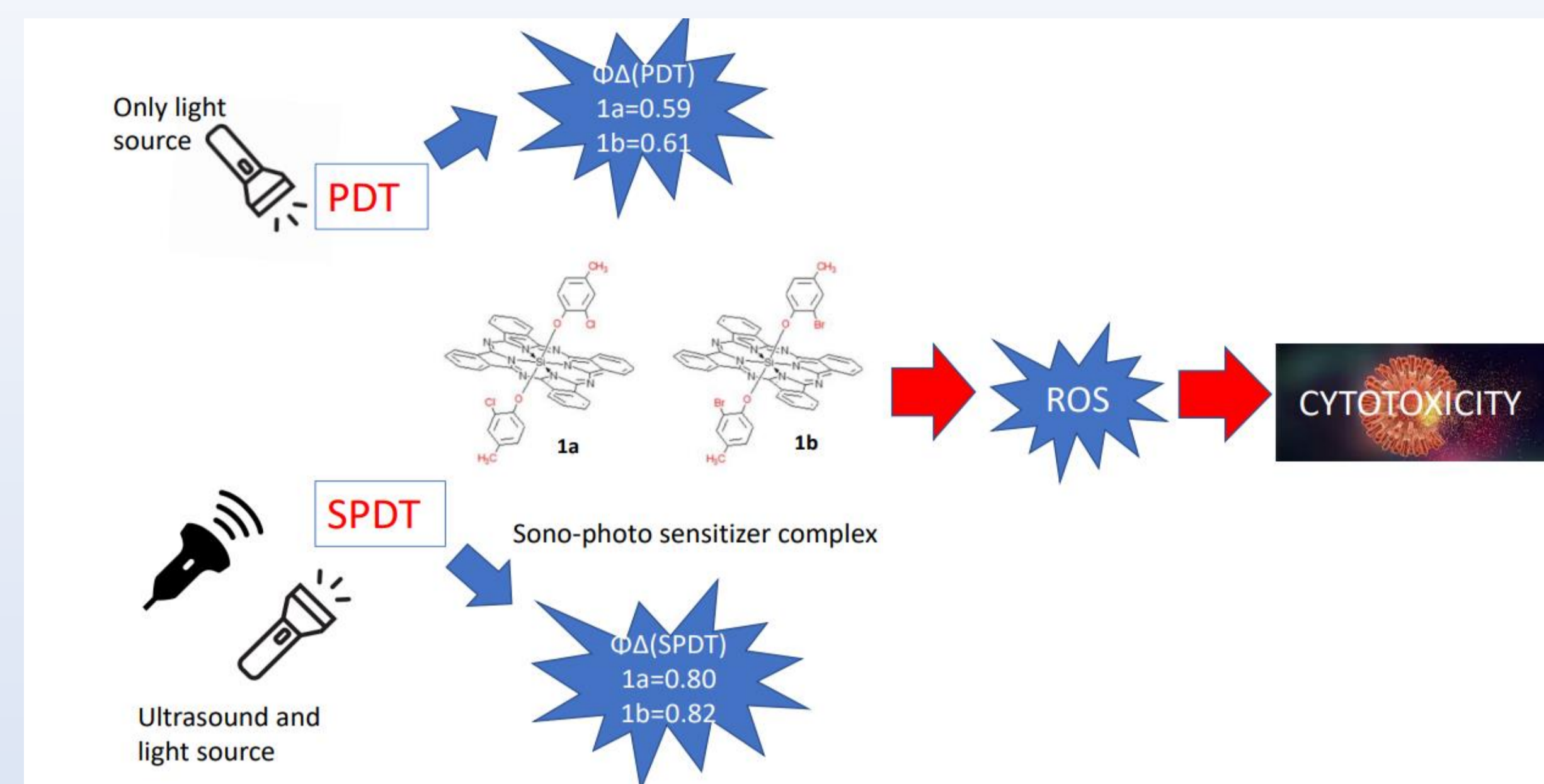
[2] Eder, J. P., & Skarin, A. T. (2010). Systemic and Mucocutaneous Reactions to Chemotherapy. Atlas of Diagnostic Oncology, 721-736.

[3] Ralhan, R., & Kaur, J. (2007). Alkylating agents and cancer therapy. Expert Opinion on Therapeutic Patents, 17(9), 1061-1075



ABSTRACT

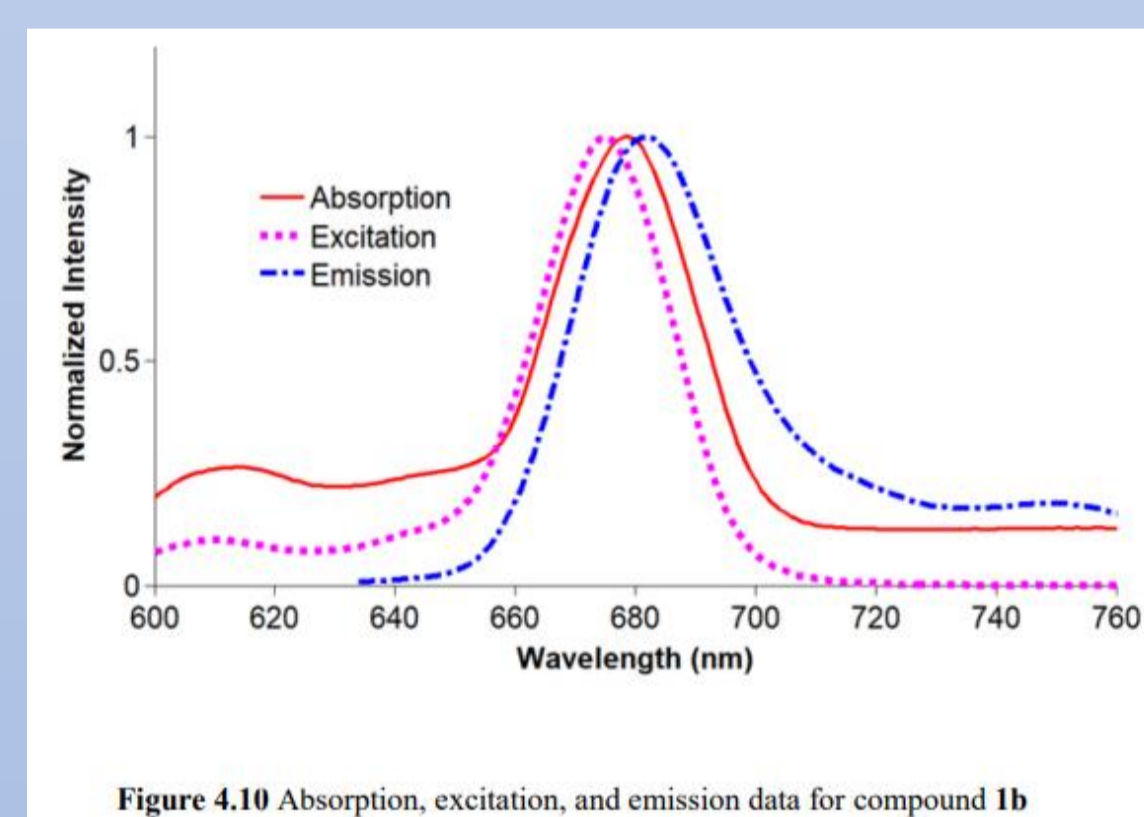
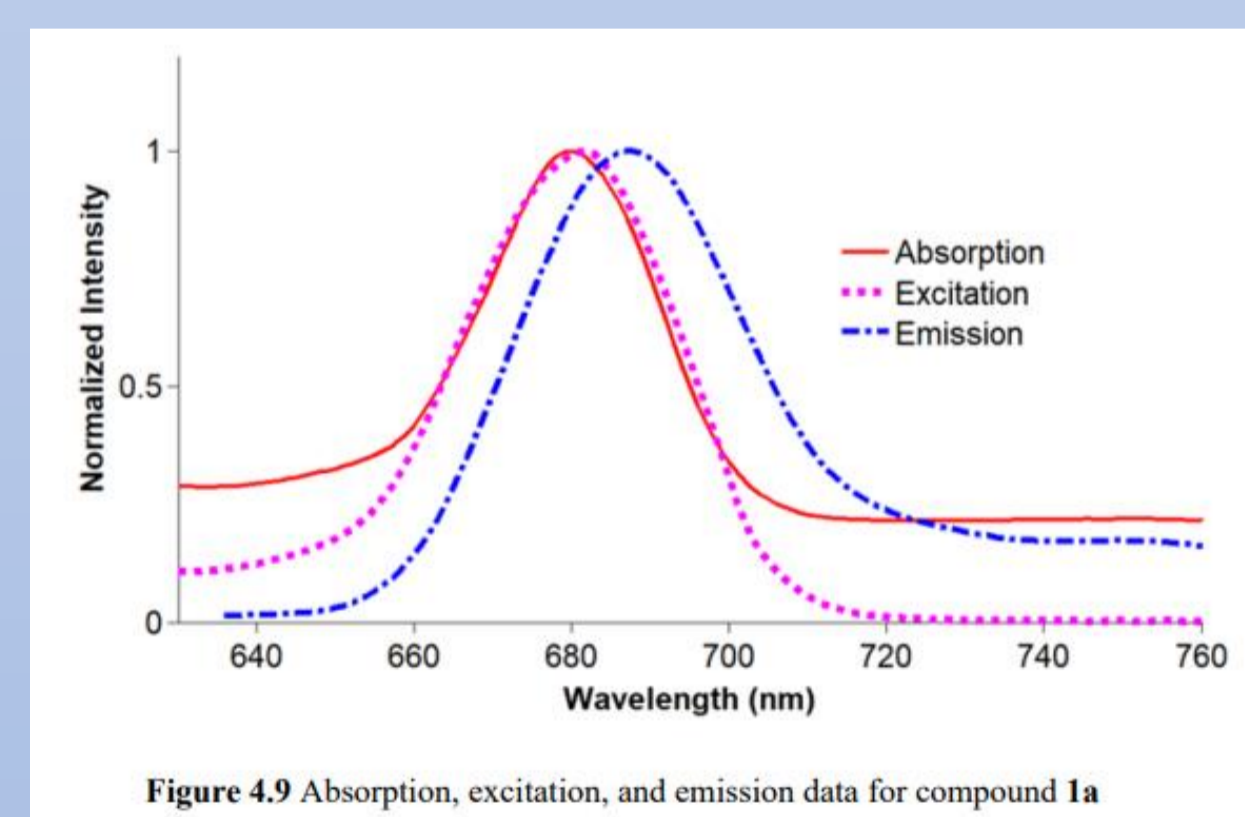
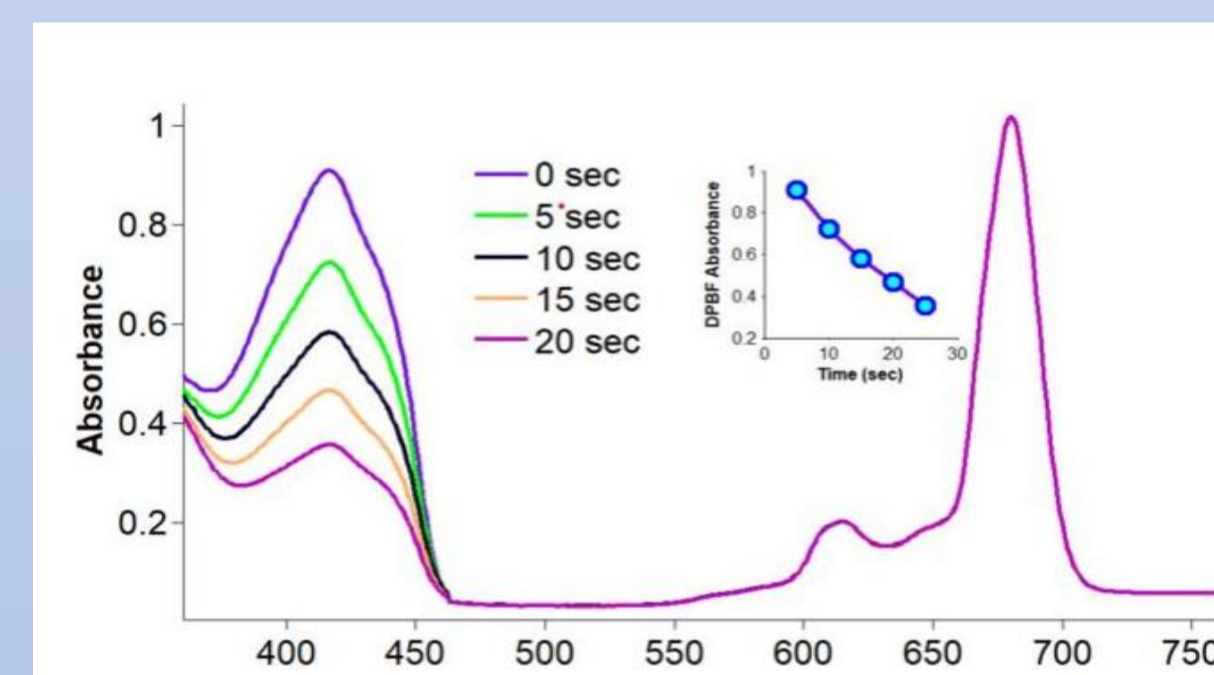
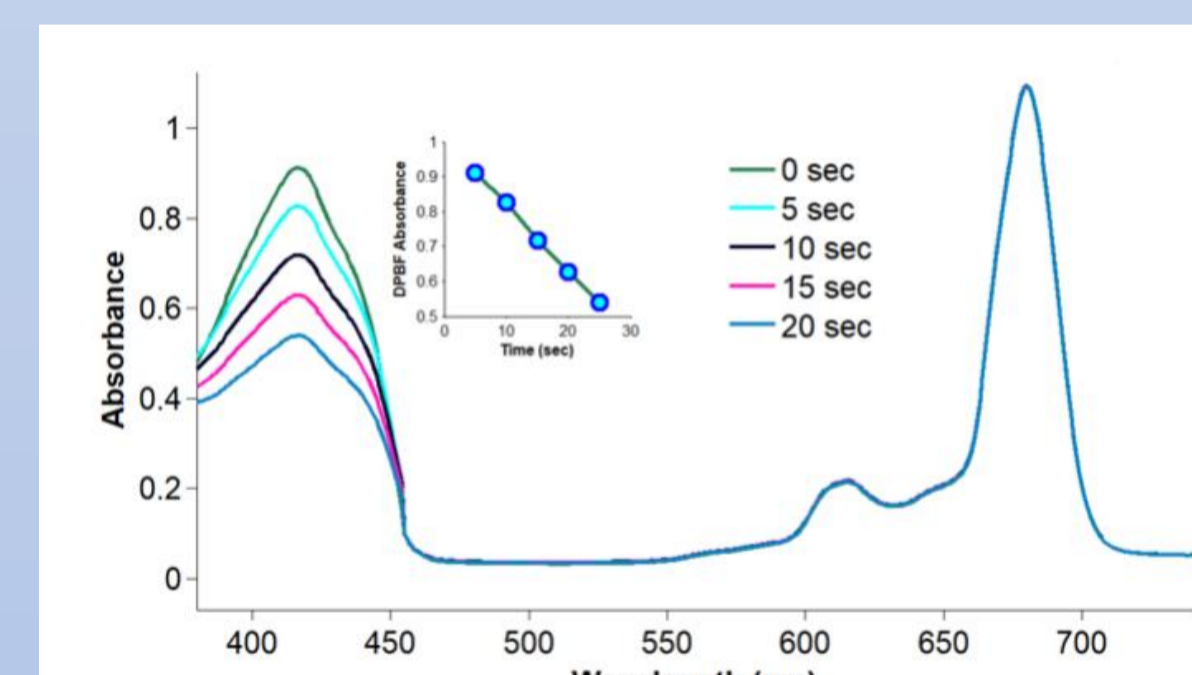
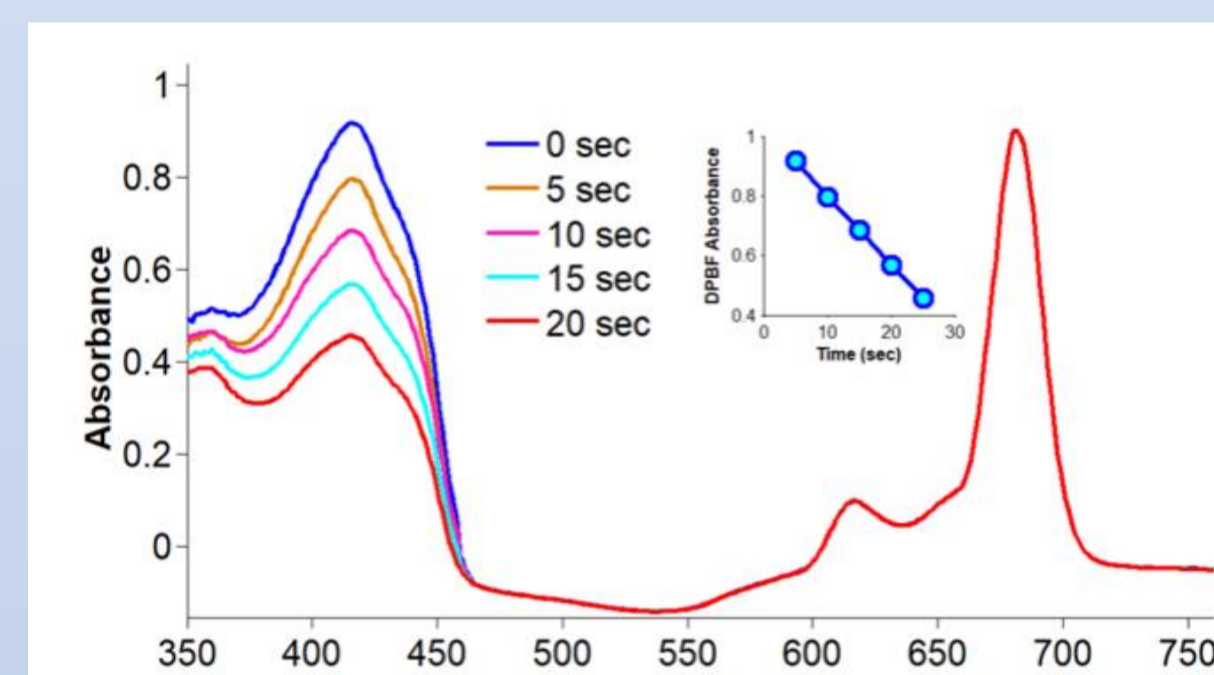
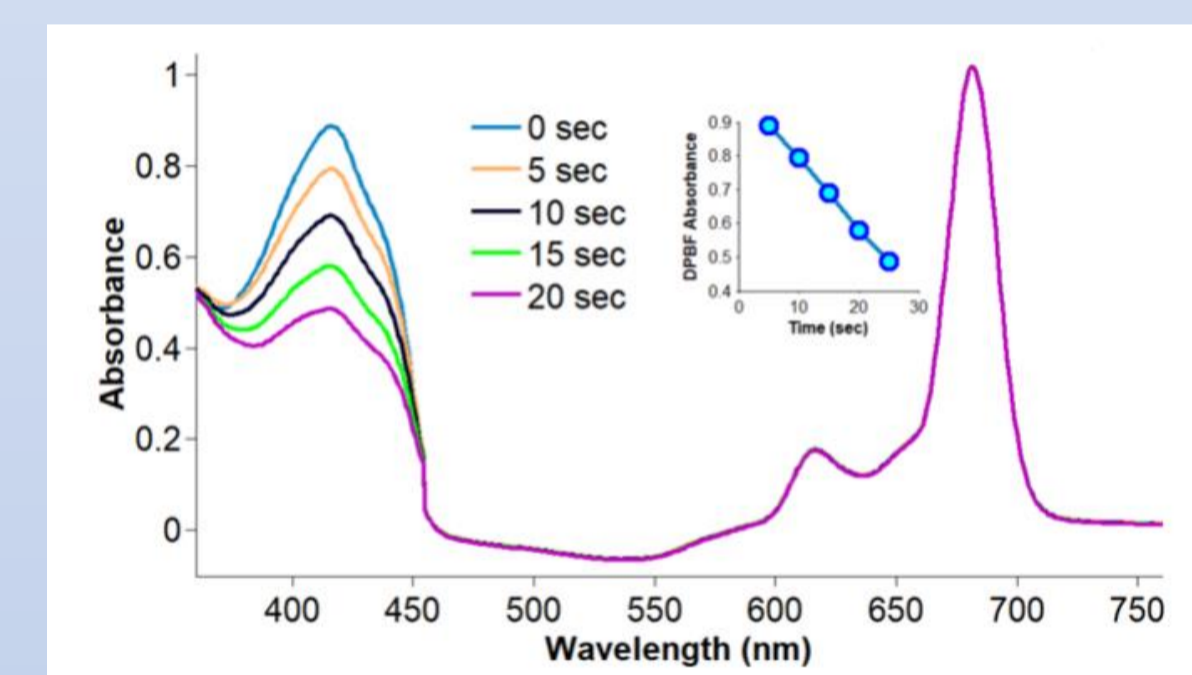
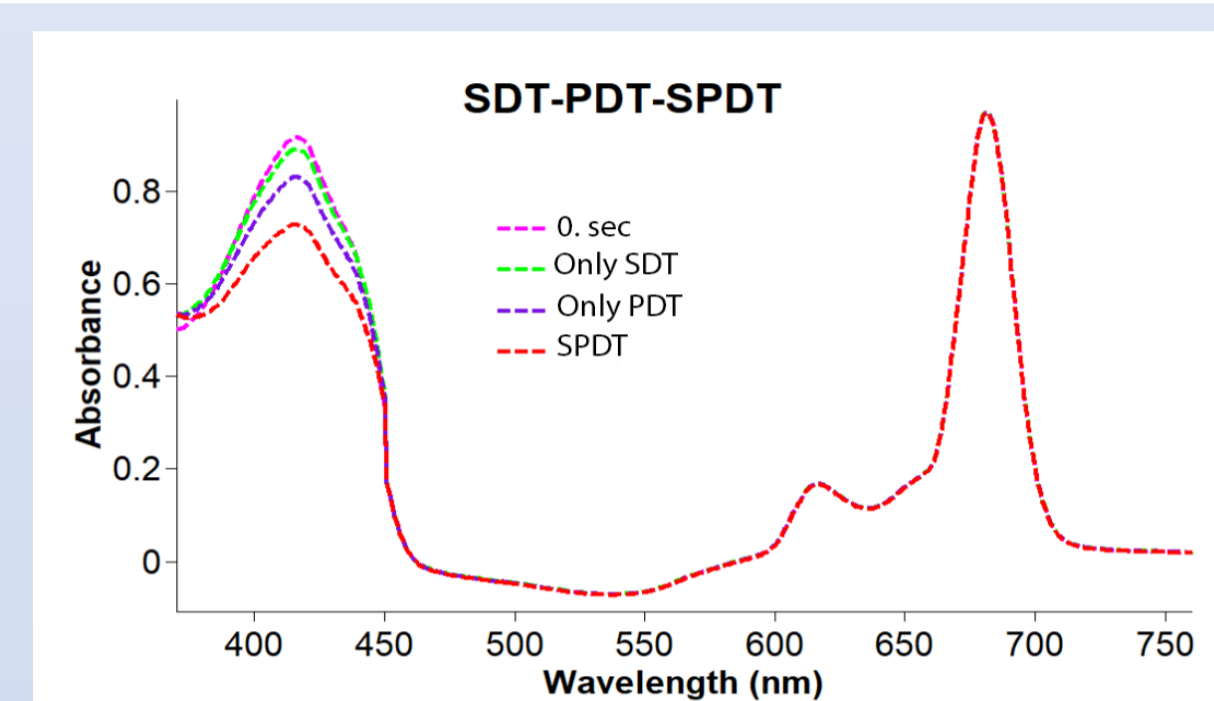
Phthalocyanines, especially their derivatives with diamagnetic central atoms such as Zn^{2+} or Si^{4+} , can be used as photosensitizers to produce efficient singlet oxygen when exposed to light and sound. In this study, **2-Bromo-4-methylphenol** and **2-Chloro-4-methylphenol silicon phthalocyanines** are synthesized and their sonochemical, photophysical and sonophotophysical properties are analyzed to measure and compare their anti-cancer therapeutic effect. At the same time, the degenerative effect of halogens such as Br and Cl on cancerous cells are also investigated by comparing their contribution to singlet oxygen generation.



EXPERIMENTAL

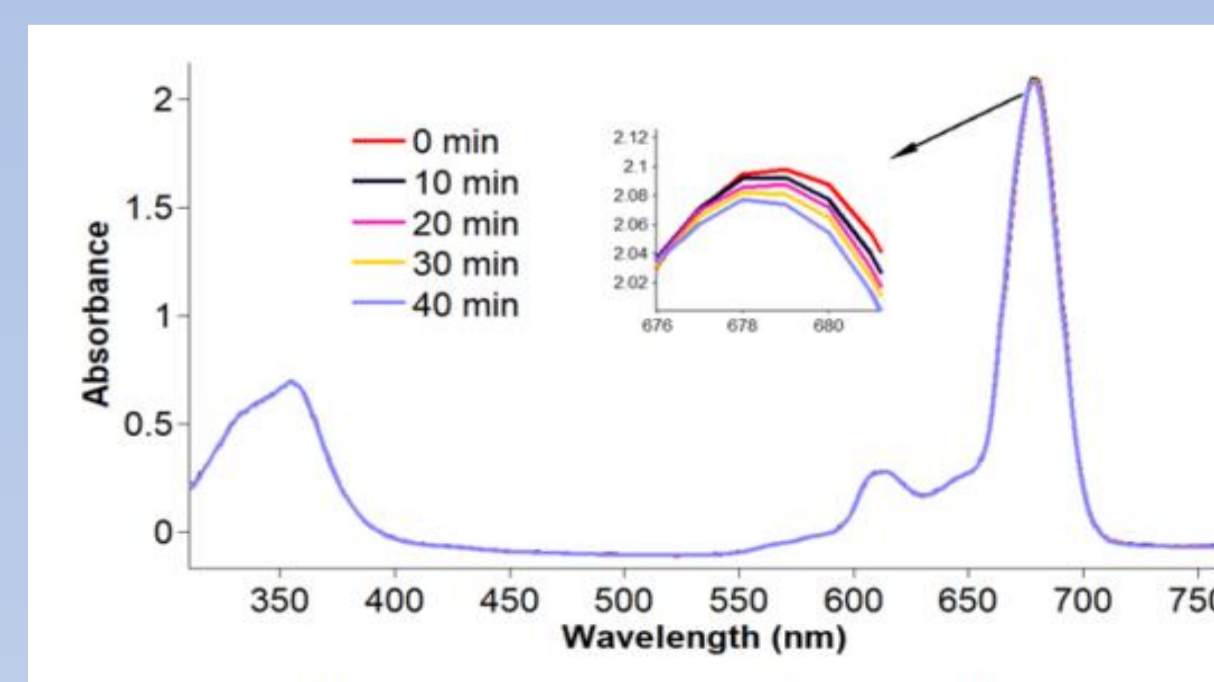
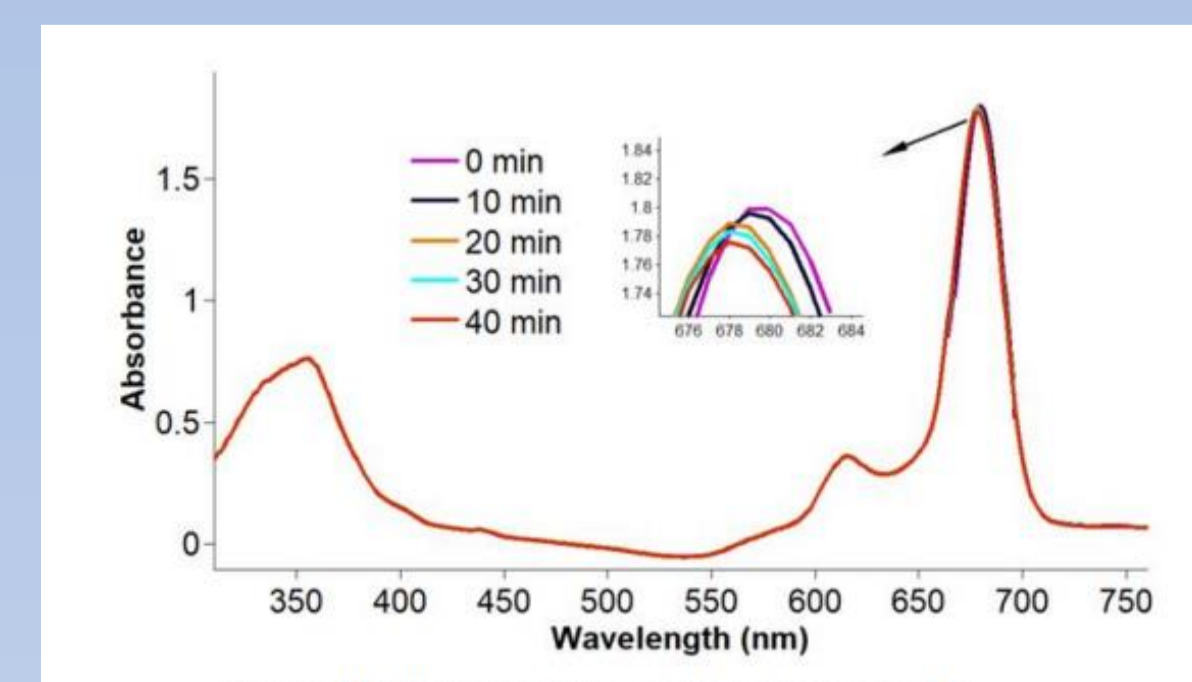
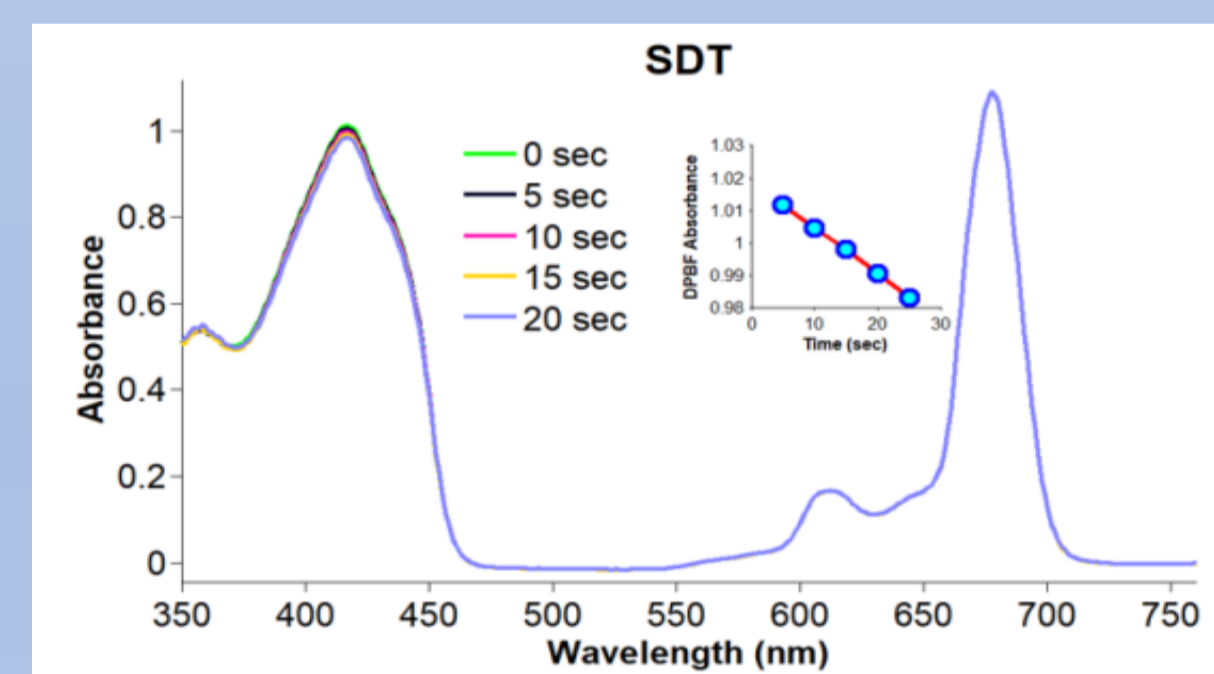
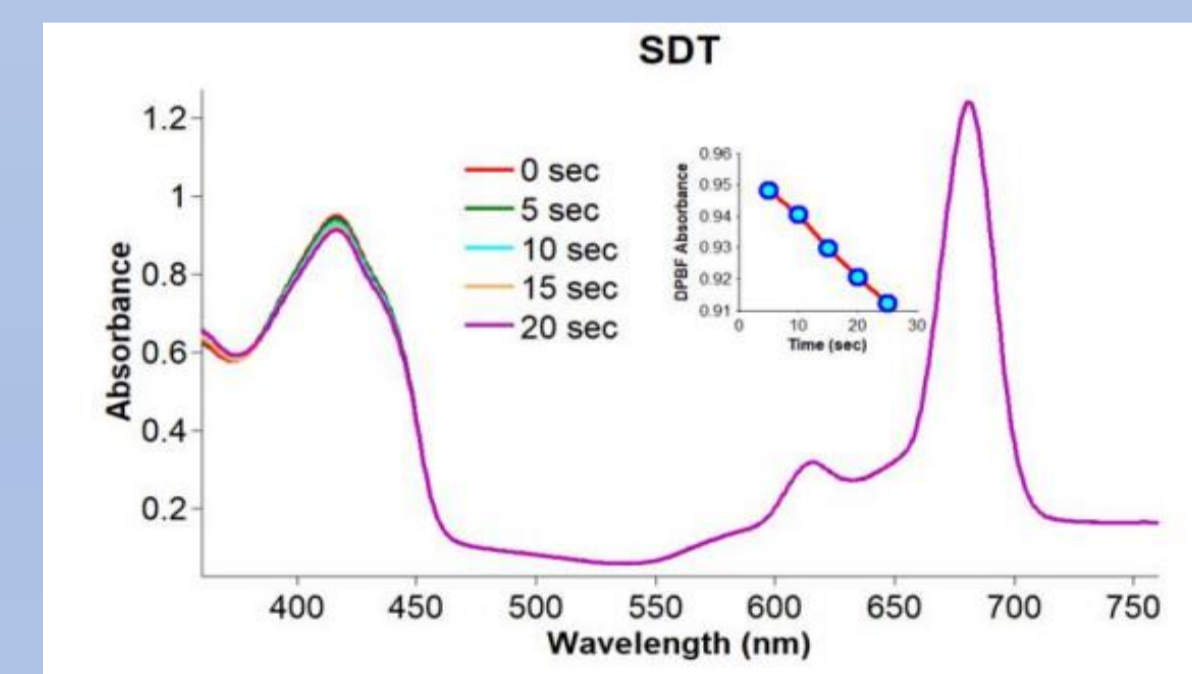
Synthesis of the SiPc Complexes: Firstly, starting materials were dissolved in a sealed tube in 7 ml toluene and then, $SiPcCl_2$ (0.2 g, 3.27×10^{-4} mol) was added into the mixture. The mole ratio of $SiPcCl_2$ with the substituted group was $\frac{1}{2}$. Afterwards, the solution was treated with anhydrous NaH (0.0156 g, 6.54×10^{-4} mol) and heated to reflux temperature at $110^\circ C$ for 24 hours under an Argon atmosphere. The precipitate was washed several times with hot methanol, TLC was performed on the final compound and the pure complex was obtained by using column chromatography on silica gel with chloroform.

Compound in DMSO	Φ_T	$\Phi_1(10^4)$	$\Phi_{\Delta(PDT)}$	$\Phi_{\Delta(SPDT)}$
1a	0.062	50	0.59	0.80
1b	0.105	21	0.61	0.82



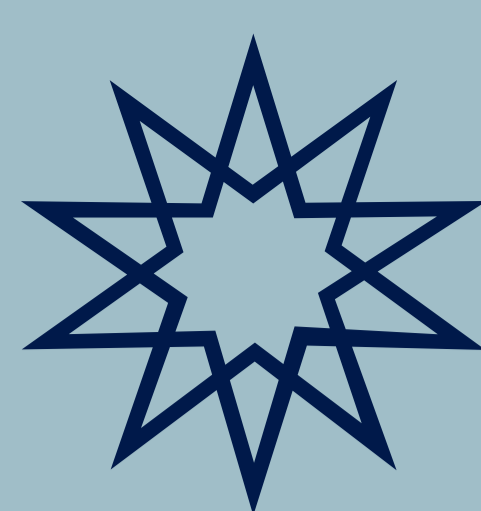
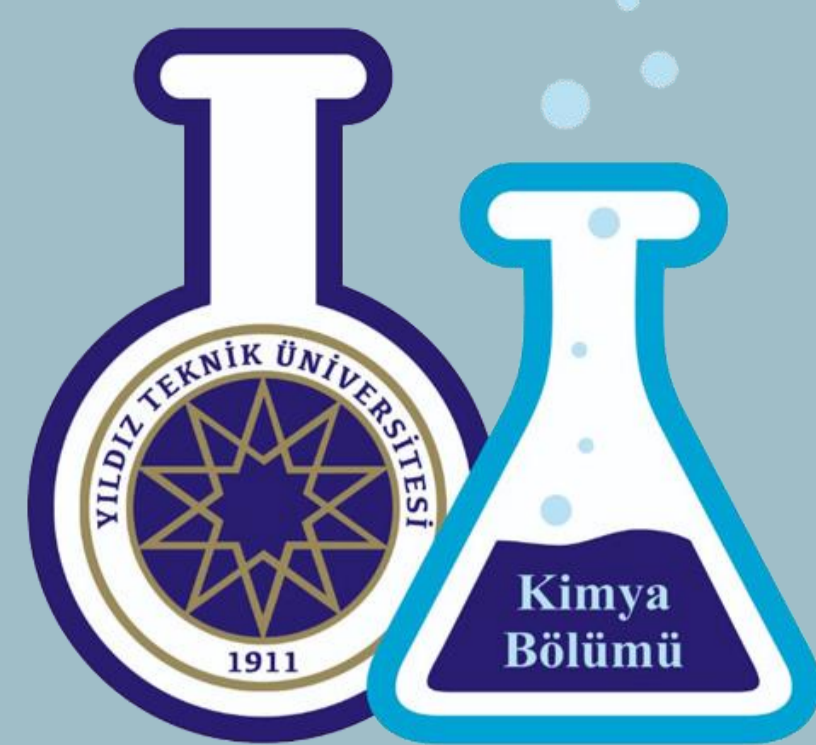
CONCLUSION

UV-Vis, FT-IR, 1H -NMR, and MALDI-TOF measurements concurred the synthesised structures. The obtained complexes both exhibited a desired decrease in fluorescence and photodegradation studies revealed their stability under light. In SPDT studies of the SiPc complexes, efficiency increased compared to PDT studies, representing a 34% improvement for **1b** and 35% for **1a**. Highest decrease in DPBF intensity was observed in SPDT studies whereas the lowest decrease in DPBF intensity hence lowest singlet oxygen generation was observed in SDT studies, proving the high efficacy of combination therapy of light and sound. **1b** exhibited better therapeutic results giving higher quantum yields when compared to **1a** due to Br being a heavier halogen atom than Cl and its presence in the phthalocyanine structure helped increase the intersystem crossing leading to a potential to produce higher yields of singlet oxygen. The synthesised complexes exhibited significant potential to be promising sono-photosensitizer candidates, offering the prospect of heightened cytotoxicity in cancer treatment.



REFERENCES

- [1] Kirbaç, E., Atmaca, G.Y., Erdogmus, A., (2013). 'Novel highly soluble fluoro, chloro, bromo-phenoxy-phenoxy substituted zinc phthalocyanines; synthesis, characterization and photophysical properties', Journal of Organometallic Chemistry, 752, 115-122.
- [2] Atmaca, G.Y., (2021). 'Measurement of singlet oxygen generation of 9(Hydroxymethyl)anthracene substituted silicon phthalocyanine by sono-photochemical and photochemical studies', Journal of Molecular Structure, 1226.
- [3] Liu, G., Guo, Q., Huang, B., Guan, X., Ye, Q., Zhuang, X., Peng, Y., (2022). 'Fluorinated/non-fluorinated triphenylamine axially substituted silicon phthalocyanine: Synthesis and photophysical properties', Inorganic Chemistry Communications, 141, 109490.



ABSTRACT

Photopolymerisation process has a crucial role in many fields. Because it uses light as an energy source, extensive research had been done, and still being done regarding photopolymerisation. Thus, photoinitiators get a lot of attention as well. Photoinitiators convert light energy to chemical energy so it can be used for initiating polymerisation. [1] Thiochroman-4-one is a known photoinitiator compound and it also serves as a key component in a broad class of pharmacological molecules. [2] A thiochroman-4-one derivative photoinitiator was synthesised and characterised in this study.

SYNTHESIS

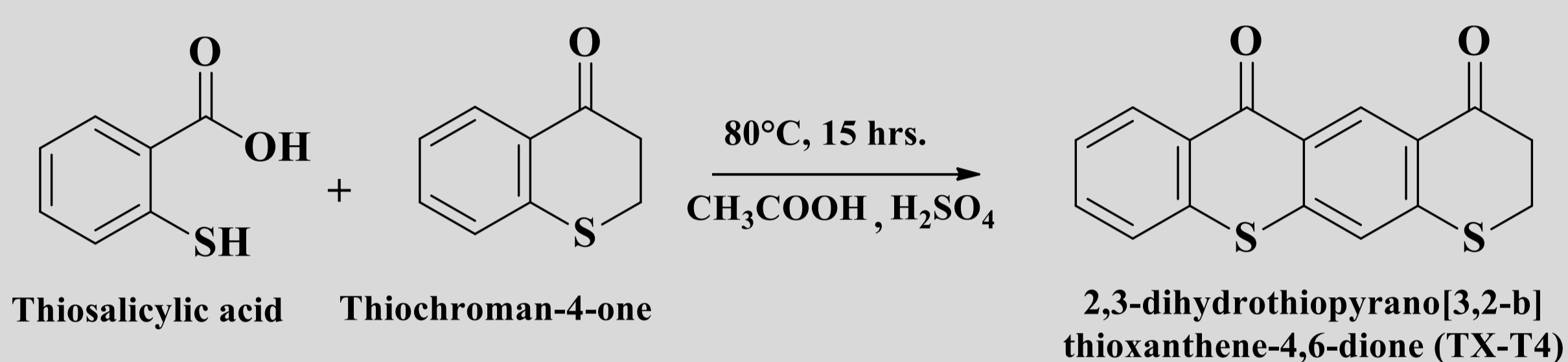


Fig. 1 Synthesis of TX-T4.

Chemical Formula: $C_{16}H_{10}O_2S_2$

Exact Mass: 298,01

Molecular Weight: 298,38

Elemental Analysis: C, 64.40; H, 3.38; O, 10.72; S, 21.49

FT-IR CHARACTERISATION

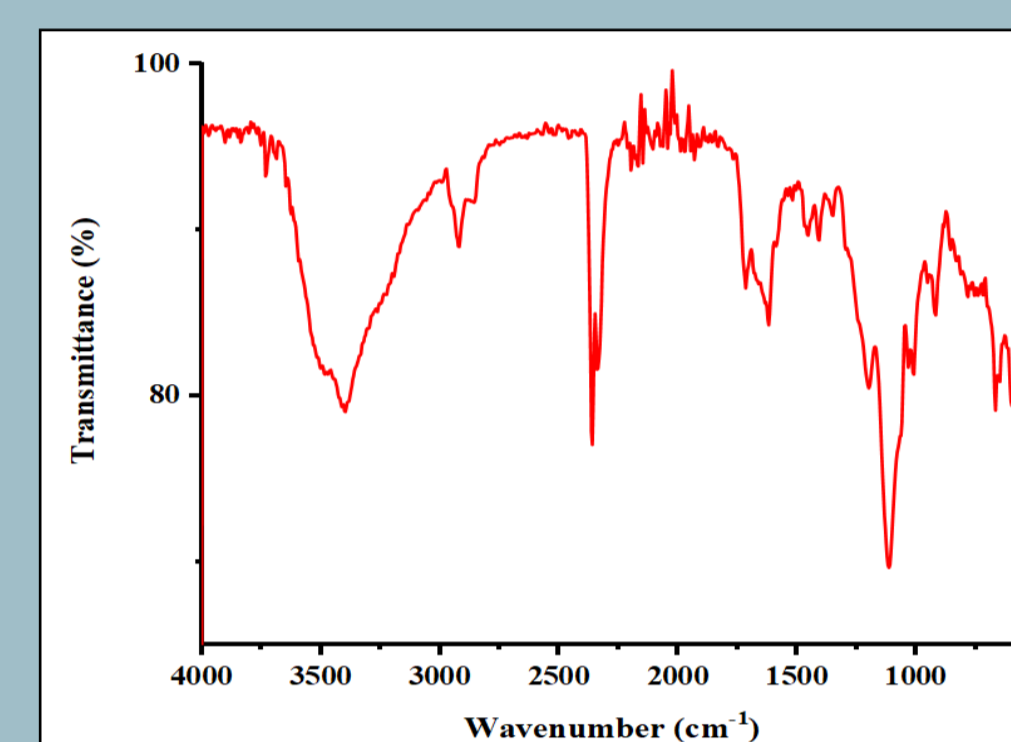


Fig. 2 FT-IR of TX-T4.

PHOTOPHYSICAL STUDIES

UV-VIS ABSORPTION STUDIES

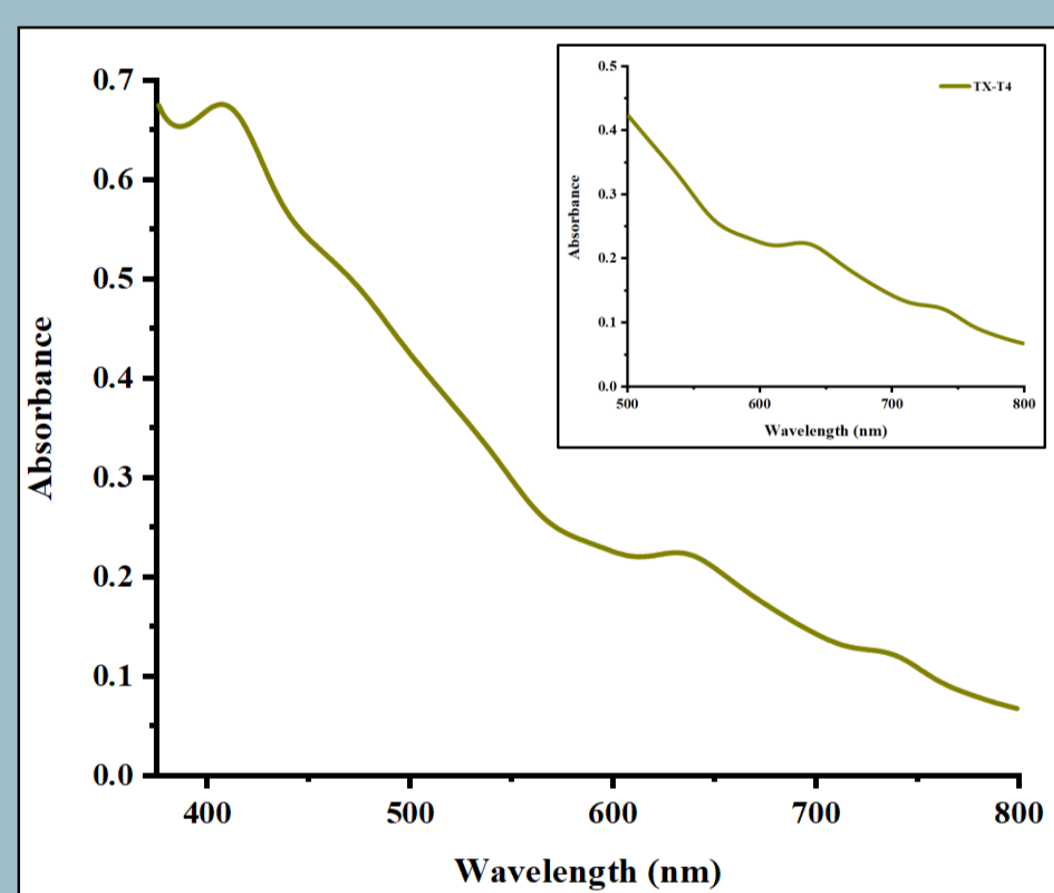


Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of [TX-T4] (10^{-3} M) in EtOH.

PHOTBLEACHING STUDIES

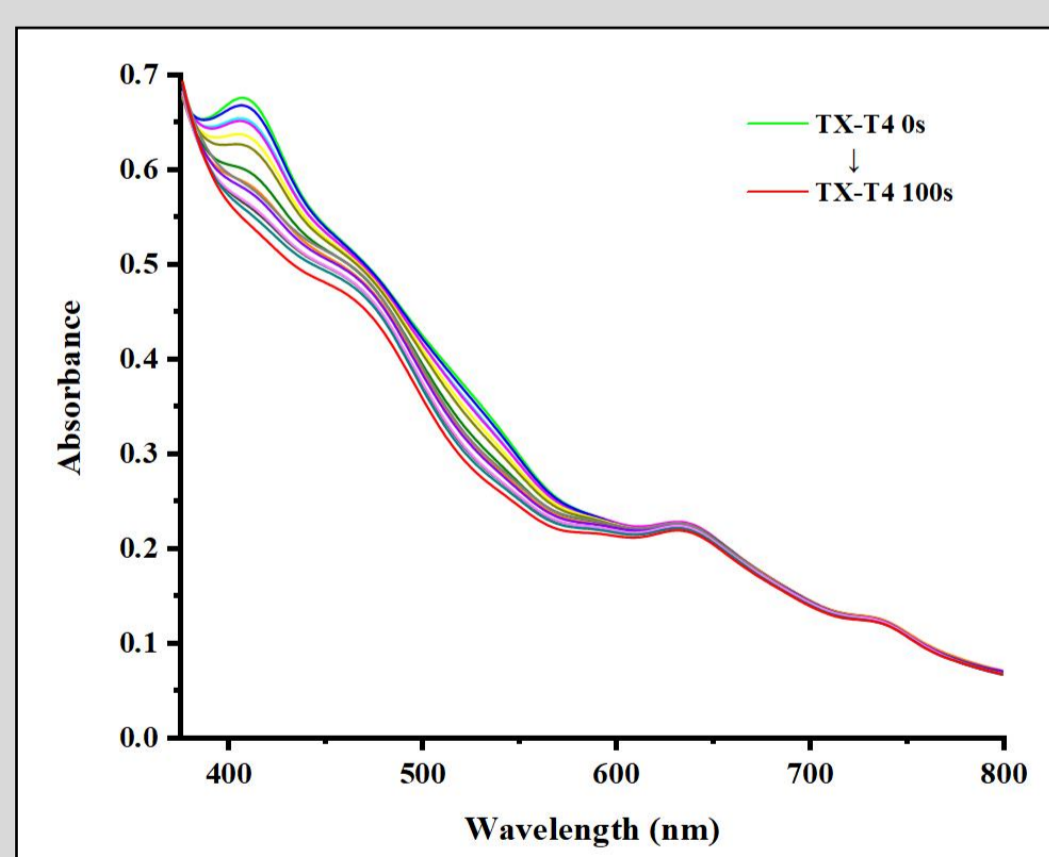


Fig. 5 Absorption change of [T4] (4.2×10^{-4} M) in EtOH by irradiation time.

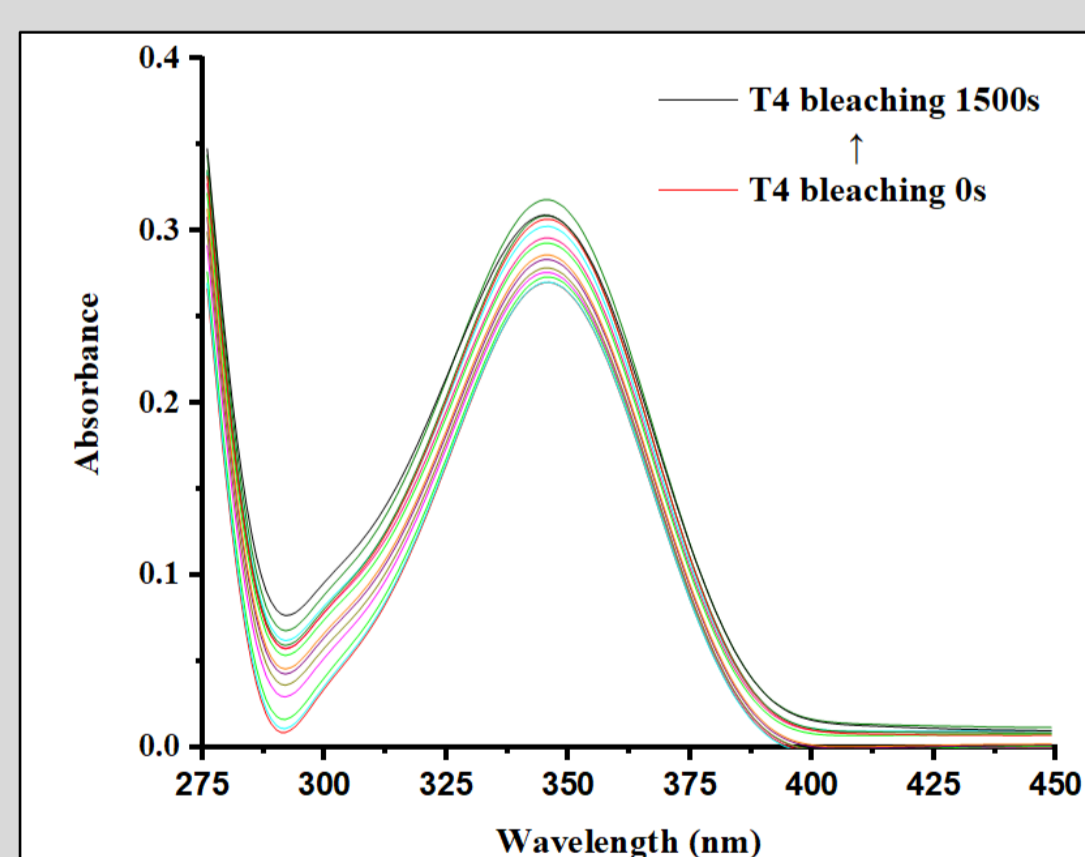


Fig. 4 Absorption change of [TX-T4] (4.2×10^{-4} M) in EtOH depending on irradiation time.

FLUORESCENCE STUDIES

Fluorescence study was carried out before and after photobleaching to see the emission change of TX-T4.

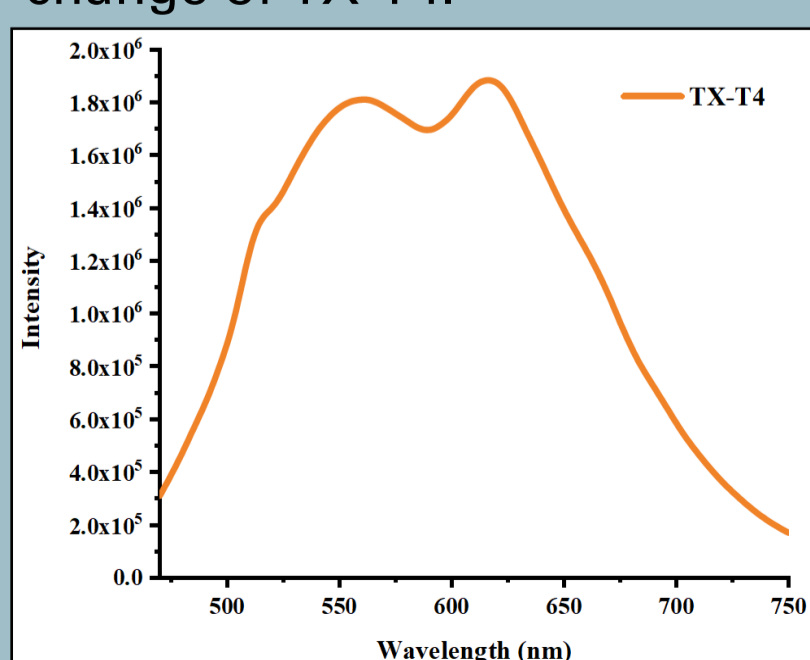


Fig. 6 The emission spectrum of [TX-T4] (4.2×10^{-4} M) in EtOH. ($\lambda_{exc} = 410$ nm).

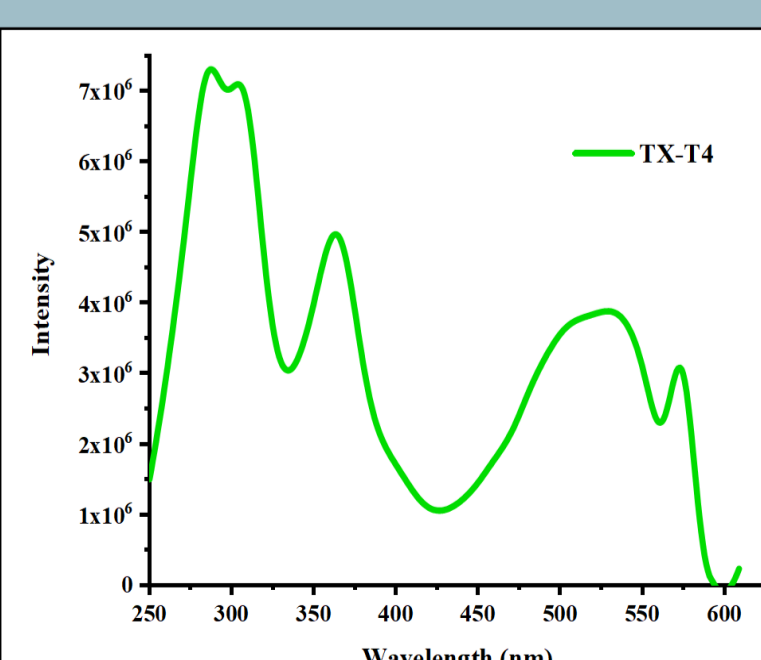


Fig. 7 The excitation spectrum of [TX-T4] (4.2×10^{-4} M) in EtOH. ($\lambda_{em} = 619$ nm)

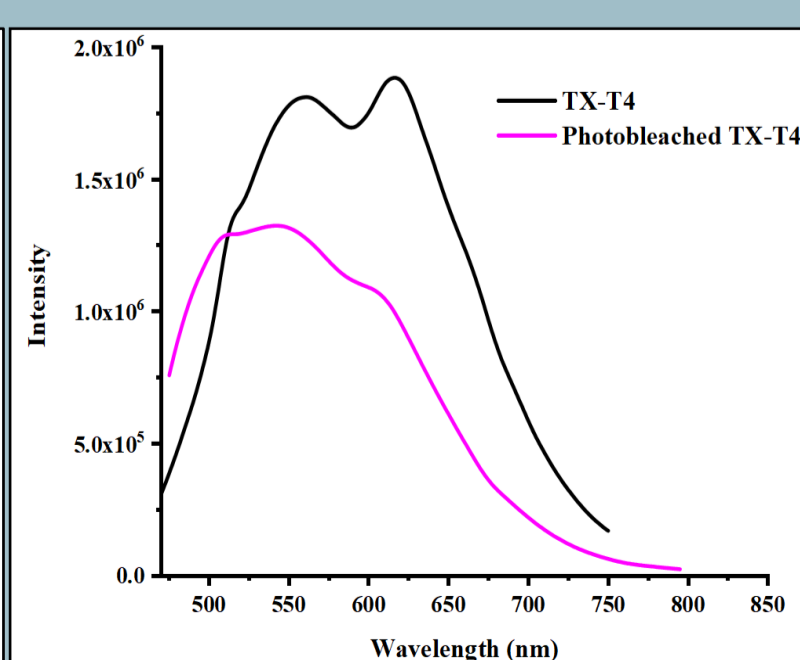


Fig. 8 Comparisons of emission intensities of [TX-T4] (4.2×10^{-4} M) in EtOH before and after photobleaching. ($\lambda_{exc} = 410$ nm).

PHOTOPOLYMERISATION

Photopolymerisation process was carried out using one component photoinitiator TX-T4 under different conditions to see and compare the photoinitiation performance of TX-T4. [3]

Table 1 Photoinitiated polymerisation of methyl methacrylate [MMA] (9.4 M) in the presence of [TX-T4] (10^{-3} M).

Run	[NMDEA] (10^{-2} M)	Air	N ₂	Conversion (%)
1	+	-	+	10,81
2	+	+	-	8,80
3	-	-	+	5,50
4	-	+	-	0,59

CONCLUSION

Thiochroman-4-one derivative photoinitiator was successfully synthesised and characterised. It is determined that TX-T4 can be used as a photoinitiator for photopolymerisation applications.

Results from photopolymerisation runs indicated that TX-T4 works most efficiently in the presence of an amine source, which is a characteristic property of type II photoinitiators.

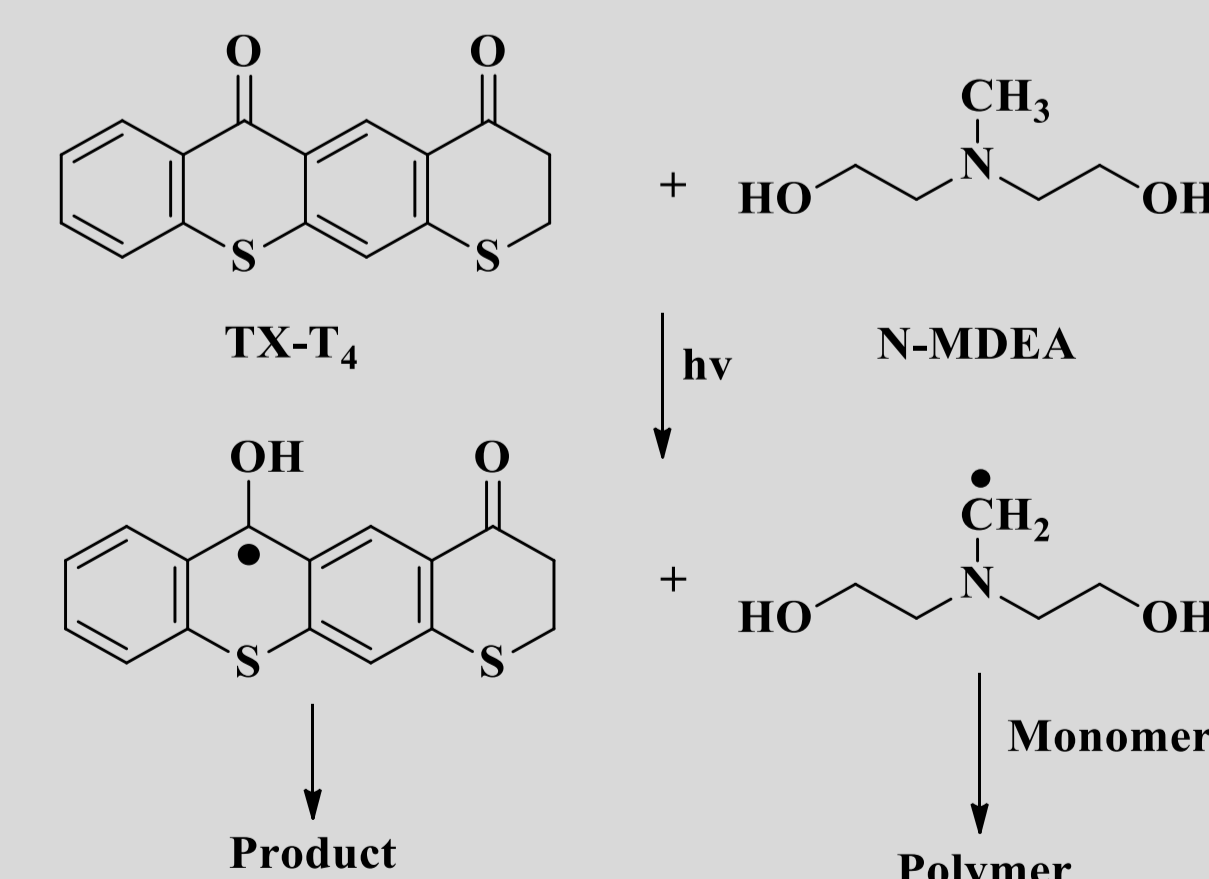
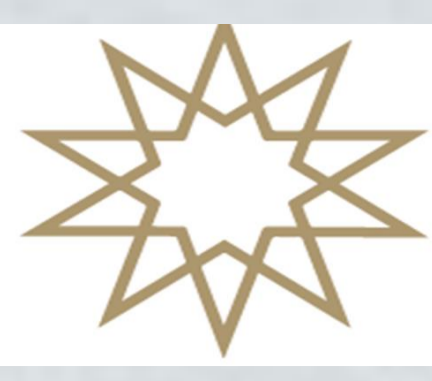


Fig. 9 Photoinitiation mechanism of TX-T4

REFERENCES

- [1] Kaur, M., & Srivastava, A. K. (2002). Photopolymerization: A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(4), 481-512.
- [2] Diana, E. J., Kanchana, U. S., & Mathew, T. V. (2021). Current developments in the synthesis of 4-chromanone-derived compounds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 19(37), 7995-8008.
- [3] Temel, G., Aydoğan, B., Arsu, N., & Yagci, Y. (2009). Synthesis and characterization of one-component polymeric photoinitiator by simultaneous double click reactions and its use in photoinduced free radical polymerization. *Macromolecules*, 42(16), 6098-6106.



KİMYA BÖLÜMÜ
**KAUÇUK TOZUNUN FONKSİYONLANDIRILMASI VE BOYA GİDERİMİNDE
KULLANILMASI**

ZEHRA KADIOĞLU

Danışman: Prof.Dr. Dolunay Şakar Daşdan

Email: zehra.kadioglu@gmail.com

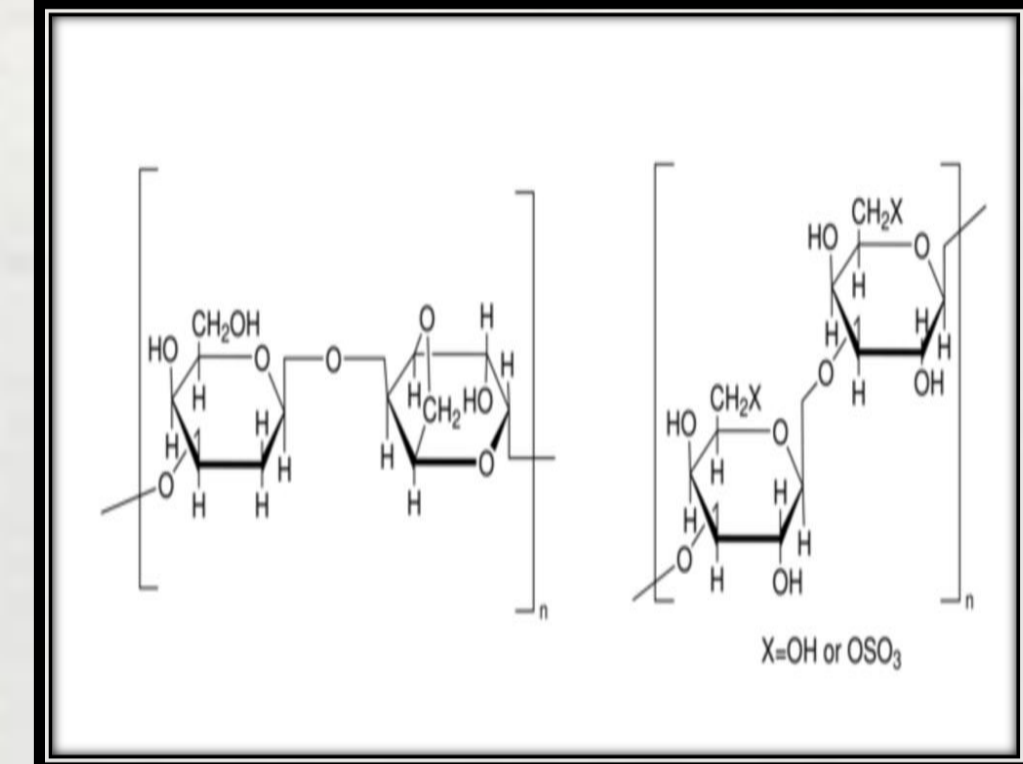
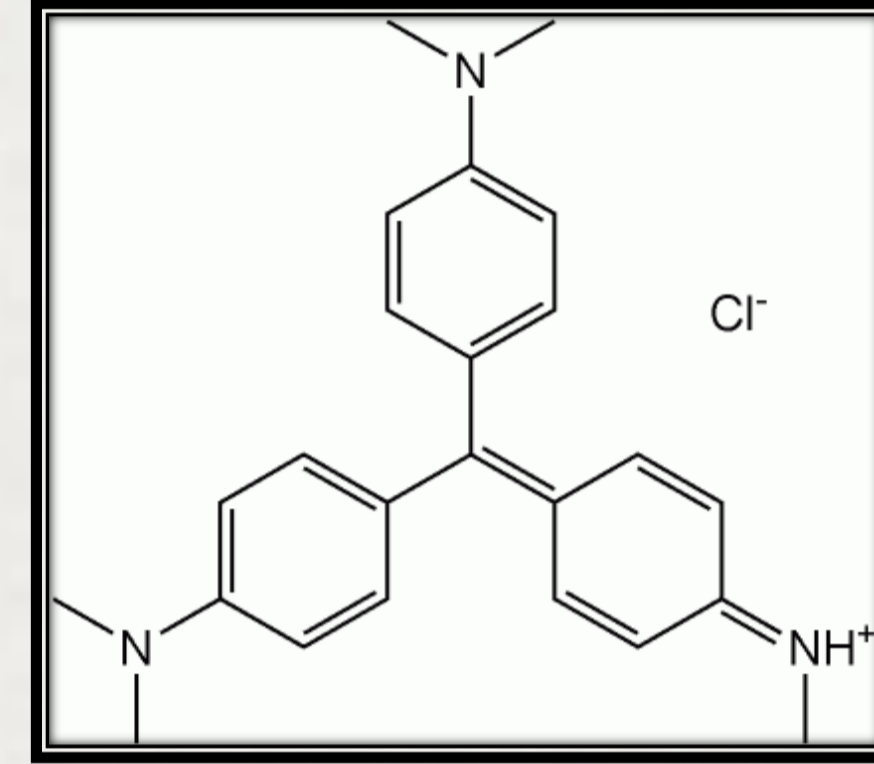
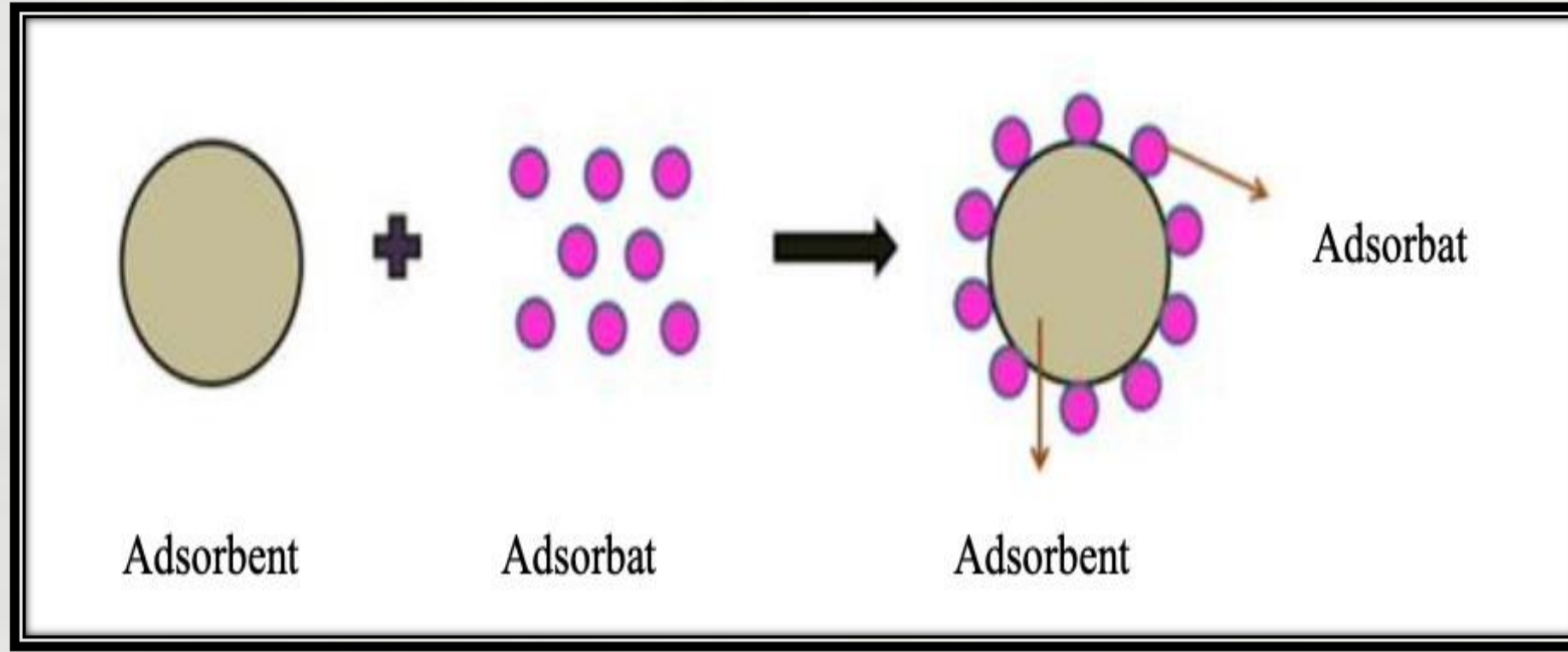
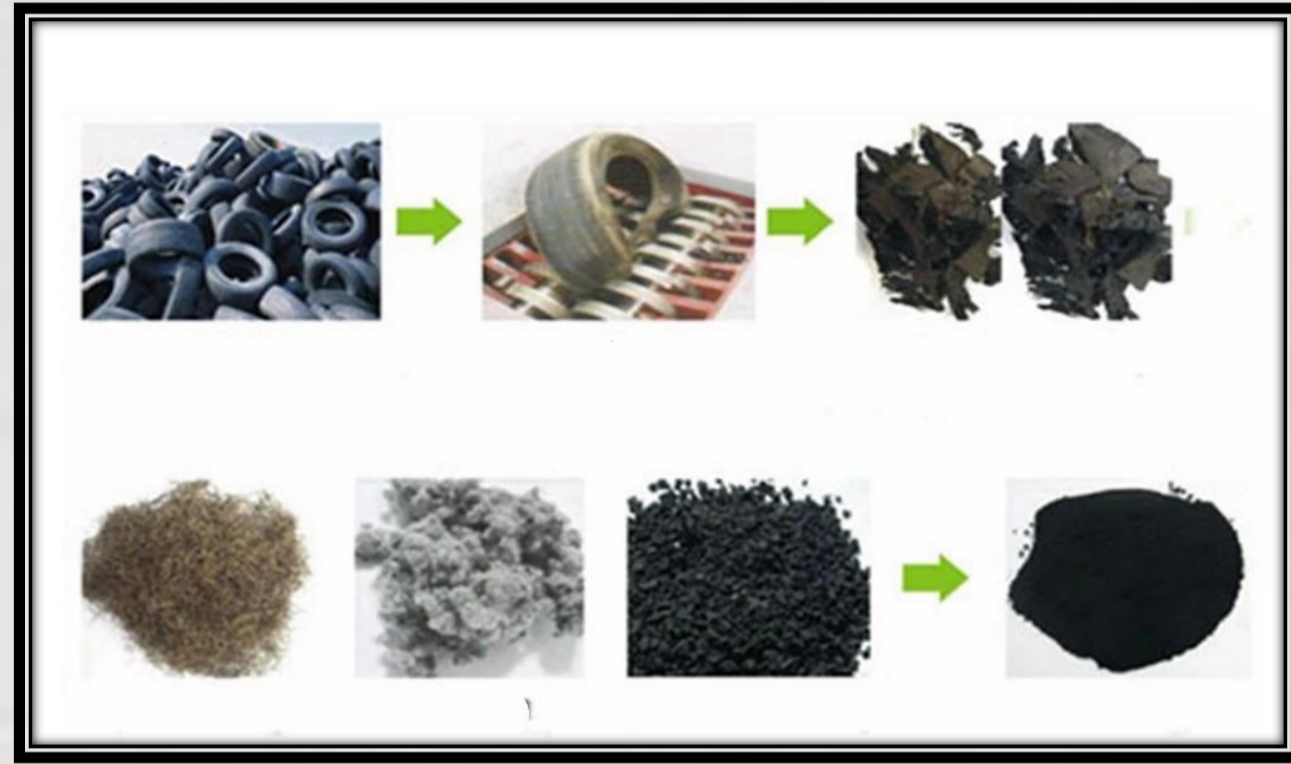


Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Davutpaşa Kampüsü, 34220, Esenler, İstanbul

ÖZET

Tekstil sektörü, dünya genelinde büyük bir endüstriyel sektördür ve ekonomik açıdan önemli bir katkı sağlamaktadır. Ancak, tekstil üretimi sürecinde ortaya çıkan atık sular içerisinde bulunan boyar maddeler, suda çözünmeyen organik bileşikler olup çevre üzerinde ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Özellikle boyar maddeler, tekstil atık sularının en önemli kirleticilerinden biridir. Bu nedenle, tekstil atık sularından boyar madde giderimi, çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük bir öneme sahiptir. Boyar maddelerin atık sularda bulunması, su kaynaklarının kirlenmesine, su ekosistemlerinin bozulmasına ve biyolojik çeşitlilik üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir. Ayrıca, boya maddeleri suyun oksijen miktarını azaltarak sucul organizmaların yaşamını tehdit edebilir ve su kaynaklarının kullanılabilirliğini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenle, atık sulardan boyar madde giderimi önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Kauçuk tozunun adsorpsiyon özelliklerinden yararlanılarak, atık sularda bulunan boyar maddelerin kauçuk tozu ile adsorbe edilmesi ve giderilmesi amaçlanmıştır. Kauçuk tozunun bu özelliği, yüzey alanının büyük olması ve polar olmayan özellikleri sayesinde sağlanır. Kauçuk tozu ve agar-agar ile fonksiyonlandırılmış kauçuk tozunun (sabit adsorbent miktarı 0,08g) sentetik atık sulardan metil violet boyar madde giderimi için başlangıç boyar madde konsantrasyonu (50-500 mg/l), ııcaklık (298-328K) ve temas süresi ise (30-240 dk) gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Metil viyolenin kauçuk tozu ve agar-agar ile fonksiyonlandırılmış kauçuk tozu üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği belirlenmiştir.

Deneyel Kısım



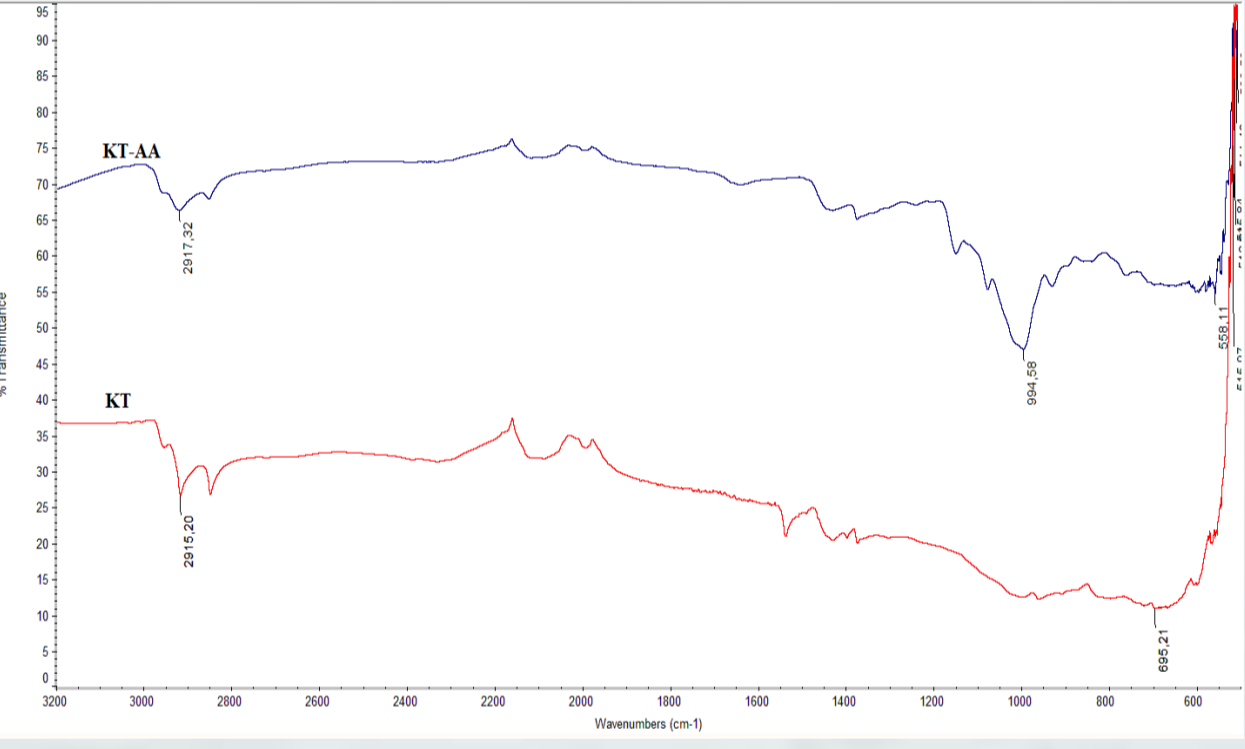
Şekil 1 Atık lastiklerden kauçuk tozu elde etme aşamaları

Şekil 2 Adsorpsiyon işlemi şematik gösterimi

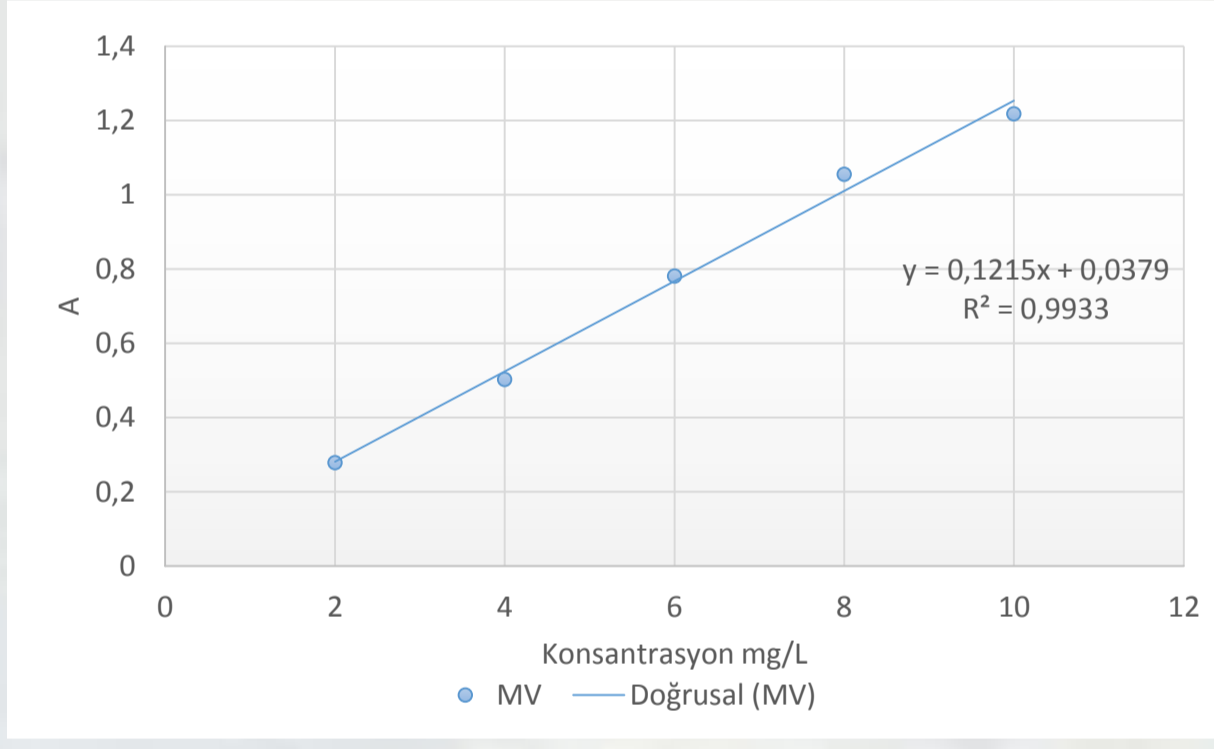
Şekil 3 Metil viyolenin kimyasal yapısı

Şekil 4 Agar-agarın kimyasal yapısı

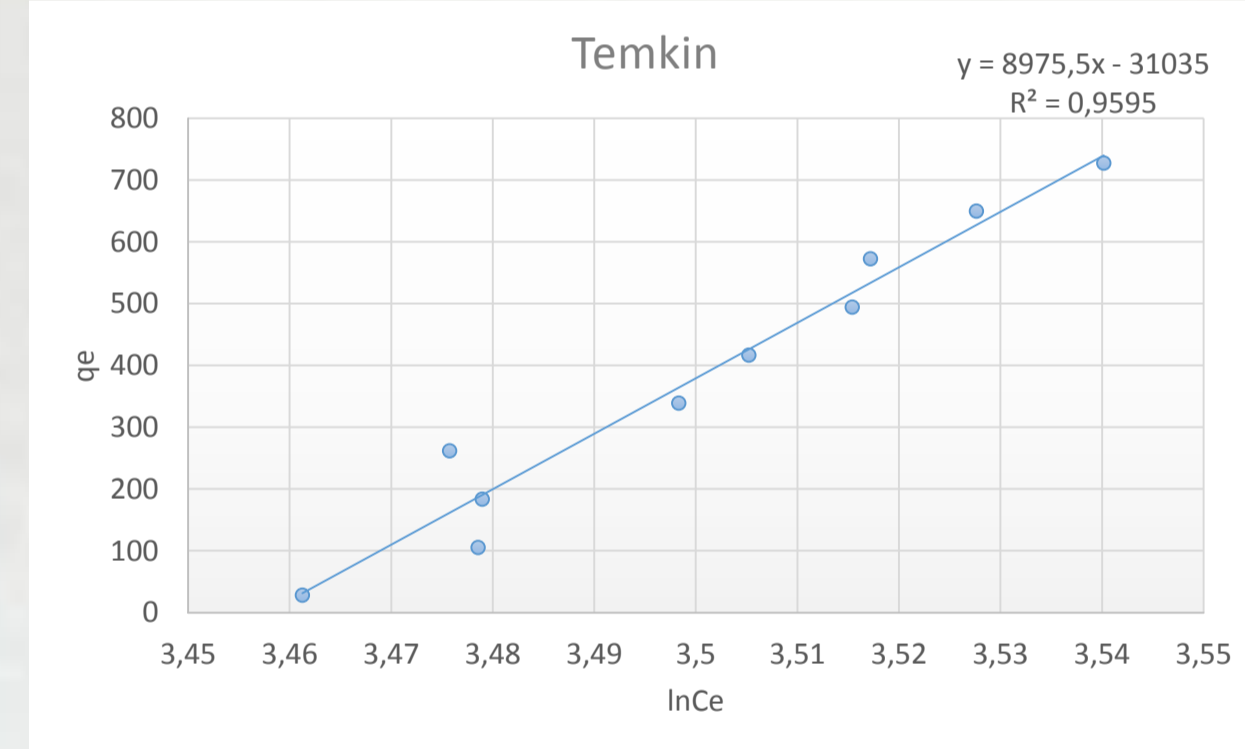
Sonuçlar ve Tartışma



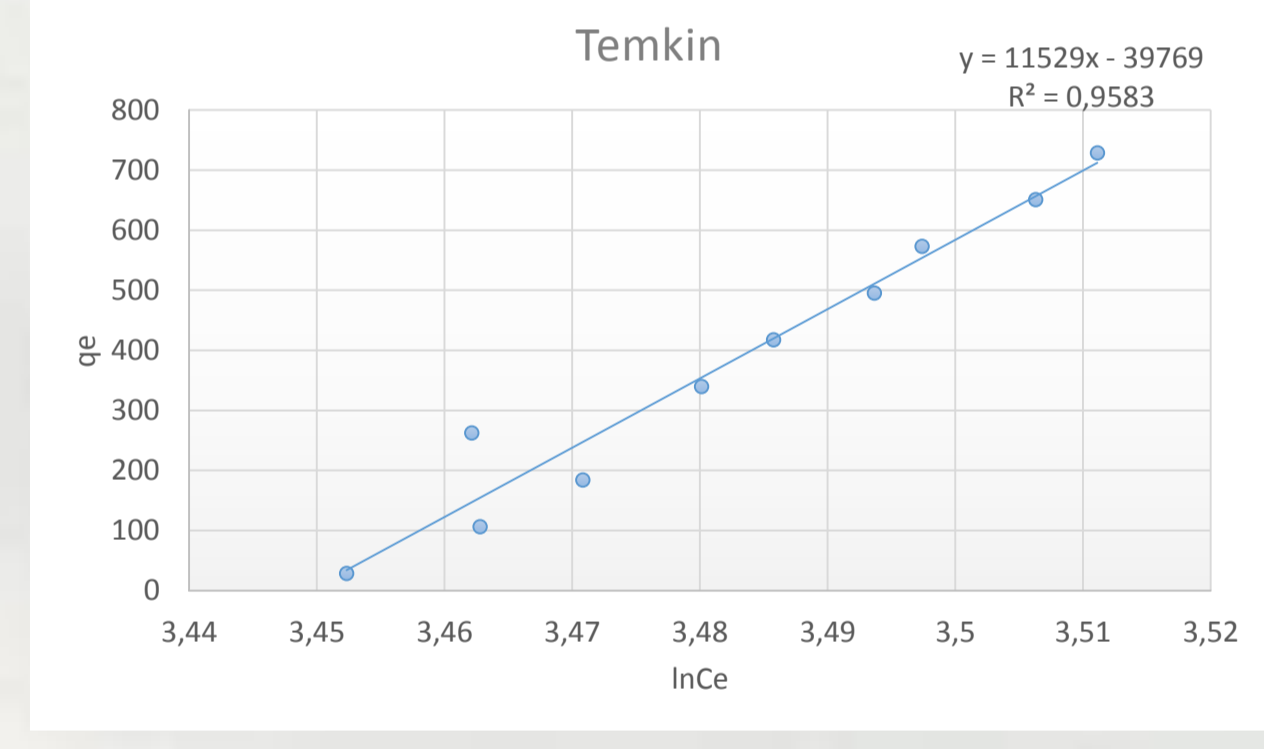
Şekil 5 KT-AA ve KT'nun FTIR/ATR Spektrumu



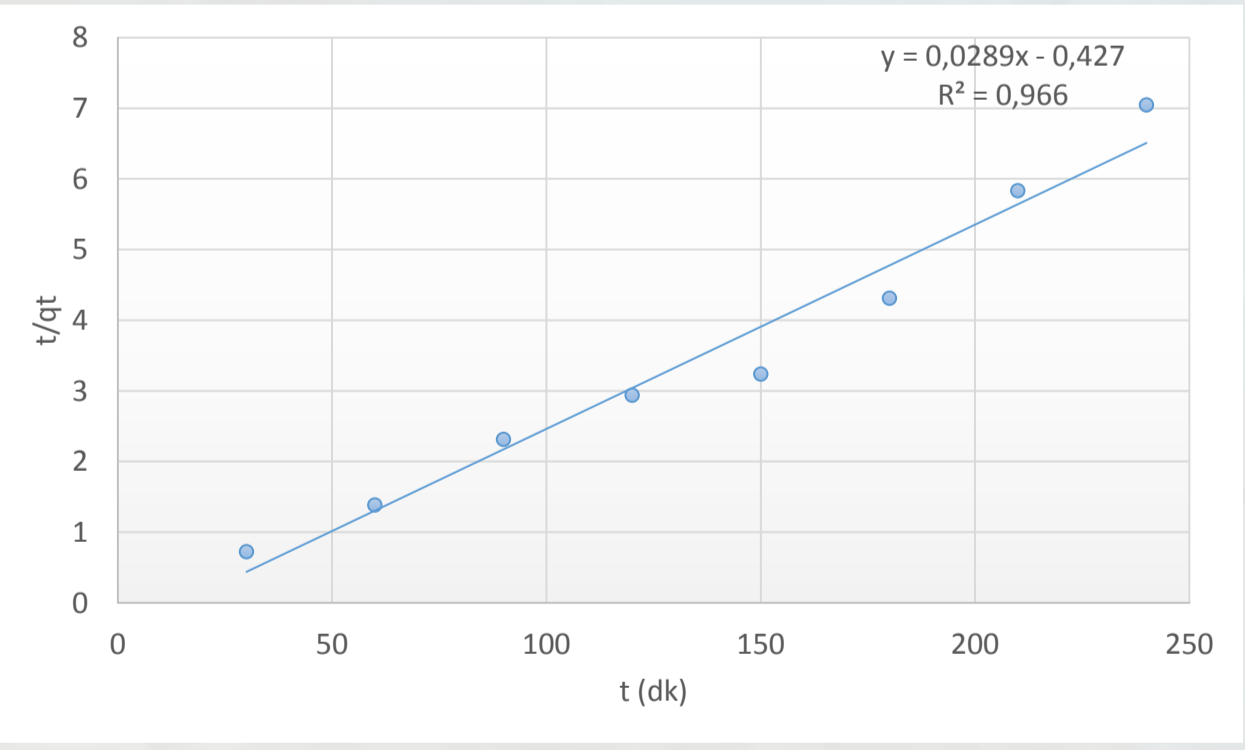
Şekil 6 Kalibrasyon Eğrisi



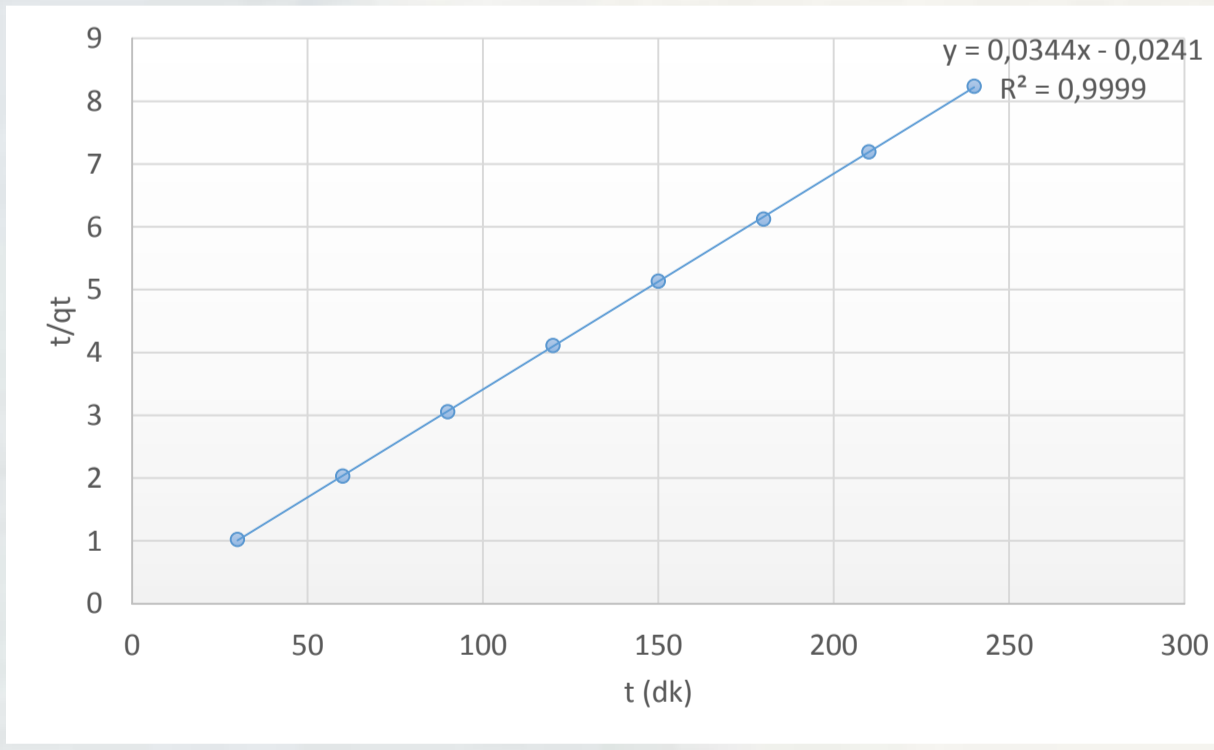
Şekil 7 Kauçuk tozu için Temkin izotermi



Şekil 8 Fonksiyonlandırılmış Kauçuk tozu için Temkin izotermi



Şekil 9 Kauçuk tozu üzerine metil viyole adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli grafiği



Şekil 10 Fonksiyonlandırılmış kauçuk tozu üzerine Metil viyole adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli grafiği

Tablo 1 Kauçuk tozunun ve agar agar fonksiyonlandırılmış kauçuk tozu üzerine metil viyole adsorpsiyonuna ait parametreler

T(°C)	Ce	Ca	Kc	lnKc	ΔG°(J/mol)	1/T
298	31,20329218	18,7967078	0,60239502	-0,5068419	1255,73722	0,0033557
303	31,19835391	18,8016461	0,60264866	-0,5064209	1275,74618	0,00330033
308	30,73251029	19,2674897	0,62694162	-0,4669019	1195,60119	0,00324675
313	30,5399177	19,4600823	0,63720153	-0,4506693	1172,7686	0,00319489
318	30,70288066	19,2971193	0,62851169	-0,4644007	1227,8066	0,00314465
323	29,94074074	20,0592593	0,66996536	-0,4005293	1075,5901	0,00309598
328	30,3563786	19,6436214	0,64710029	-0,435254	1186,93414	0,00304878

T(°C)	Ce	Ca	Kc	lnKc	ΔG°(J/mol)	1/T
298	31,20329218	18,7967078	0,60239502	-0,5068419	1255,73722	0,0033557
303	31,19835391	18,8016461	0,60264866	-0,5064209	1275,74618	0,00330033
308	30,73251029	19,2674897	0,62694162	-0,4669019	1195,60119	0,00324675
313	30,5399177	19,4600823	0,63720153	-0,4506693	1172,7686	0,00319489
318	30,70288066	19,2971193	0,62851169	-0,4644007	1227,8066	0,00314465
323	29,94074074	20,0592593	0,66996536	-0,4005293	1075,5901	0,00309598
328	30,3563786	19,6436214	0,64710029	-0,435254	1186,93414	0,00304878

Tablo 2 Kauçuk tozu ve fonksiyonlandırılmış kauçuk tozu üzerine metil viyole adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Kauçuk Tozu		Fonksiyonlandırılmış Kauçuk Tozu	
ΔH°(J/mol)	ΔS°(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH°(J/mol)	ΔS°(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
2500,0198	4,1578314	296,05323	-3,407909

• lnKc'nin 1/T'ye karşı grafiğinden elde ettiğimiz denklemden ΔH° ve ΔS° bulunmuştur.

• Bu verilere göre kauçuk tozunun fonksiyonlandırılması ile metil viyolenin, kauçuk tozu üzerine adsorpsiyonu için entalpi ve entropi değeri azalmıştır. Termodinamik açıdan metil viyolenin adsorpsiyonu için daha az enerji gerekmektedir şeklinde yorumlanabilir.

Kaynaklar;

- Natarajan S., Bajaj H.C., Tayada R.J., 'Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic Process' Journal of Environmental Sciences , 65: 201-222 (2018).
- Başbuğ, M., (2008) "Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Adsorpsiyonunun İncelenmesi" Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sigma/a1296?gclid=Cj0KCQjwjrjyBhD0ARisAMlnvF9bwzy-AFo9S_0y51nf_ZG3Jgoo2_pkvw-EloIG23IHsA5yLj5qLyMaAjWbEALw_wcB&gclid=aw.ds

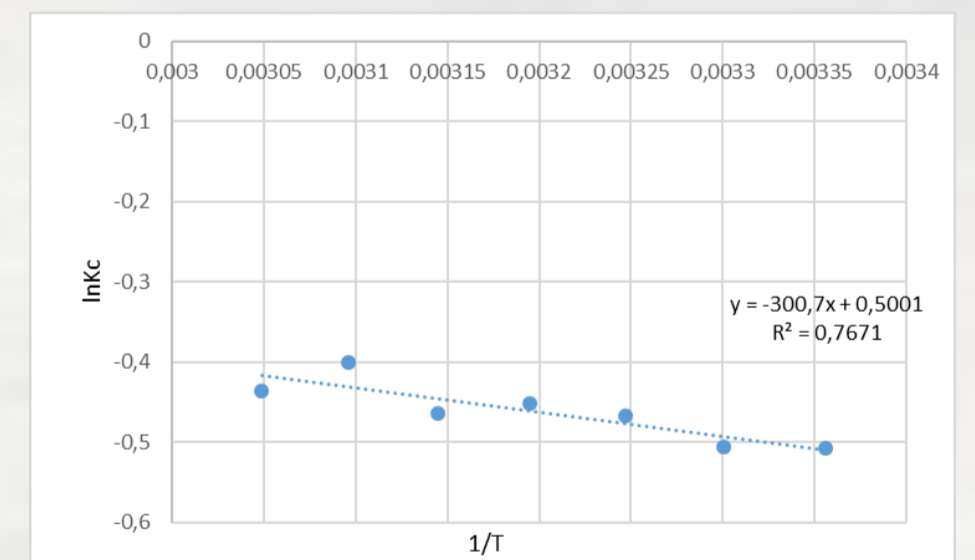
• Çalışma sonucunda, kauçuk tozu ve fonksiyonlandırılmış kauçuk tozu üzerine metil viyole adsorpsiyonu için optimum sürenin 150 dakika olduğu tespit edilmiştir.

• giderim verimi kauçuk tozu için max %59, agar-agar fonksiyonlandırılmış kauçuk tozu için ise süre ile değişmeyerek max %37 olarak tespit edilmiştir.

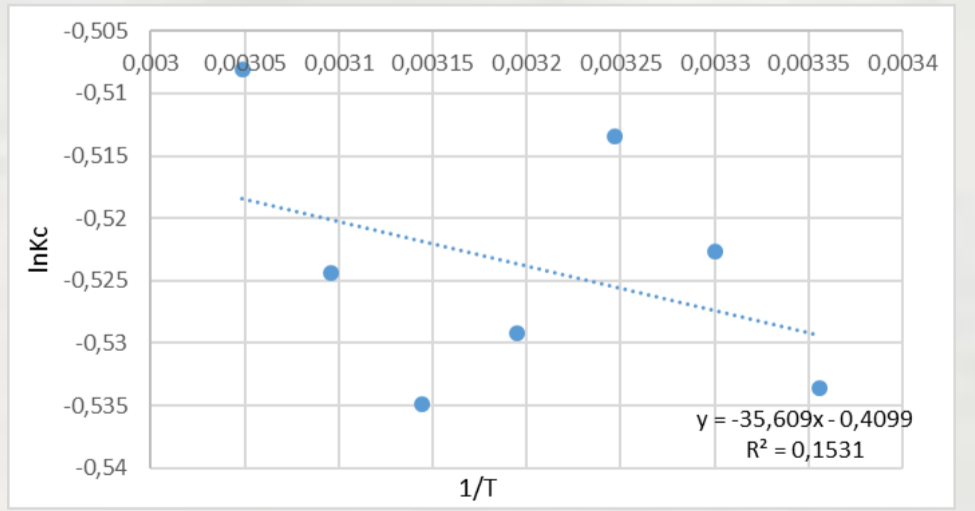
• Kauçuk tozu ve fonksiyonlandırılmış kauçuk tozu üzerine metil viyole adsorpsiyonu için optimum sıcaklık çalışmasında adsorpsiyon üzerine sıcaklığı artırmamın çok etkili olmadığı optimum çalışma sıcaklığının oda sıcaklığında yaklaşık 20° derece olduğu tespit edilmiştir.

• Çalışma süresince karıştırma hızı 300 rpm'de sabit tutulmuştur.

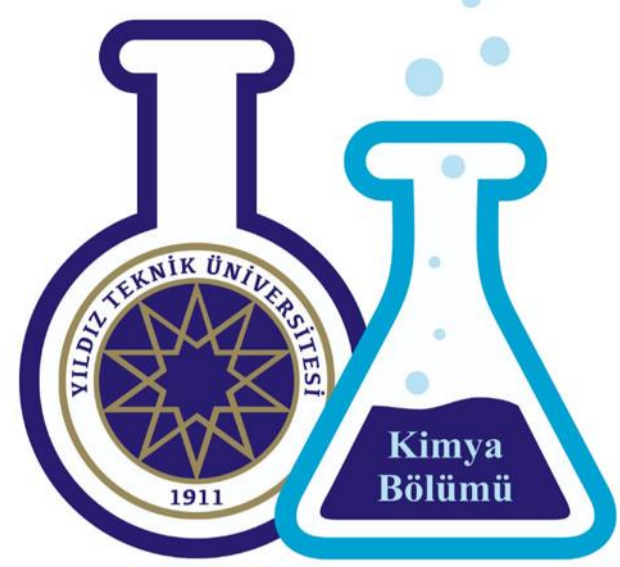
• Sonuç olarak, boya giderim verimi açısından aynı özelliklere sahip olmalarının yanında atık saf kauçuk tozunun çevreye verebileceği kirlilik gibi muhtemel dezavantajlarını gidermek için agar-agar ile fonksiyonlandırılması, atık saf kauçuk tozunun metil viyole gideriminde diğer adsorbantlara göre daha ucuz, doğa dostu ve geri dönüşüme katkı sağlaması açısından yeni bir tür adsorbent olarak tercih edilmesi deneysel sonuçlarımızla desteklenmiştir.



Şekil 11 Kauçuk tozu üzerine metil viyole adsorpsiyonunun lnKc-1/T grafiği



Şekil 12 Fonk. Kauçuk tozu üzerine metil viyole adsorpsiyonunun lnKc-1/T grafiği



Novel Synthesis of Mesoporous Sponge-PANI Composite and Evaluation of Its Adsorptive Performance of Organic Alizarin Red S

Zeynep MUŞ 1902D601

Advisor: Prof. Dr. Fatih ÇAKAR

ABSTRACT

In this paper, the application of polyaniline-coated sponge composites for the adsorption of Alizarin Red S was studied. The composites prepared by the polymerization of aniline in the presence of sponges were characterized by XRD, SEM, BET, and FTIR-ATR before and after Alizarin Red S adsorption. According to the adsorption data, the adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic and the Langmuir isotherm. It was found that the maximum adsorption capacity of the composites for Alizarin Red S was 188.68 mg/g. Meanwhile, from the study on the adsorption mechanism, it was thought that electrostatic interactions, H-bonding, and interlayer force were the main driving force for adsorption.

GENERAL INFORMATION

The use of dyes in various industrial fields is growing by the day. Organic dyes are frequently employed in industries like textile, plastic, pharmaceuticals, rubber and cosmetics (e.g., Methyl Orange, Methylene Blue, Congo Red, Malachite Green, Alizarin Red, etc.). Pollution occurs when dye-containing waste is misused and released into the environment. These dyes threaten the aquatic habitat and the local inhabitants since they are very soluble in water. Furthermore, synthetic dyes have been found in vegetables and fruits grown in the region where dye-contaminated water was used in irrigation of crops. Dyes in wastewater can enter the food chain and exhibit biomagnification (Lord et al., 2022). Since dyes are known to be carcinogenic and have mutagenic effects, they can cause serious health problems in the long run (Galloni et al., 2022).

There are a variety of physical and chemical methods for removing dyes from aqueous media. Fluctuation, coagulation, precipitation, adsorption, membrane filtration, and electrochemical methods are among them. Due to its low cost, immunity to harmful contaminants, ease of use, and adaptability in both design and operation, adsorption is among the most economical and promising technologies.

A good adsorbent should have a large surface area and be capable of accumulating significant amounts of contaminants (Garg et al., 2022). A sponge is a type of material having a 3D porous structured network that find use in a variety of industries such as oilwater separation and dye adsorption. Because 3D hierarchical sponges are highly compressible and mechanically stable, they can play an essential role in water treatment by removing heavy metal ions and organic dyes (Sun et al., 2020; Z. Wang et al., 2021).

Recently, there has been an increased interest in using conductive polymers instead of conventional adsorbents. The chemical and physical properties of conductive polymers show that they are quite suitable for use as adsorbent. Among the conductive polymers, polyaniline (PANI) is the most interesting because it is easy to synthesize, has high stability, porosity and high surface area (Galloni et al., 2022)

Dyes

The textile industry, which has been a source of interest for the past twenty years, is one of the biggest causes of water contamination. It is owing to the use of a substantial amount of water in various dyeing procedures for high-quality fabric manufacture (Işık & Sponza, 2008; Syeda et al., 2012). With the development of synthetic dyes, there has been a noteworthy change in things like obtaining colors faster, cheap manufacture, easier application to cloth, and so on. These new developments, however, made the globe more advanced and vibrant, but with a heavy price. Toxic chemicals used in the manufacture of synthetic colors have been linked to disease and even death. Additionally, these are to blame for the unfavorable color of the wastewater due to their refusal and ability to resist sunlight penetration in the bodies of water. (Wong et al., 2004).

Dyes are brightly colored organic compounds that add color to a substrate by selectively absorbing light. They are usually well soluble in aqueous media. Anionic, cationic, and non-ionic dyes are the three main types of dyes. Anionic dyes contain one or more negatively charged groups, usually sulfonate or carboxyl groups, which aid in dye solubility in aqueous conditions. Cationic dyes contain a positive charge, which is usually centered on the nitrogen atom and is balanced by a counter-ion.

Organic dyes consist of two parts; chromophore and auxochrome. The chromophore gives the dye its color, while the auxochrome determines the intensity of the color (Nasar & Mashkoor, 2019). Chromophore groups contain conjugated double bonds and auxochromes are functional groups that are attached to chromophores (Gürses et al., 2016).

The most important chromophores are the carbonyl (C=O), diazo (-N=N-), azomethine (-CH=N) and nitro (NO₂) groups. Other groups increase the intensity of the color and shift the absorption to longer wavelengths of light, including hydroxyl (OH) and amino (NR₂) groups. Dyes can be produced from natural or synthetic sources (Affat, 2021).

Synthetic dyes are widely utilized in the textile and paper industries. The textile industry employs approximately 10,000 different dyes and pigments, as well as an ineffective dyeing water treatment procedure that endangers human health (Awual et al., 2019, 2017; Awual, Hasan, Iqbal, Islam, Islam, Asiri, et al., 2020; Awual, Hasan, Iqbal, Islam, Islam, Khandaker, et al., 2020; Islam et al., 2021; Shanker et al., 2017).

The washing cycle is one of the final phases in the textile coloring process, and it serves to both set the color in the fabric and remove any excess color (Kubra et al., 7 2021, 2021a; Salman et al., 2021a). After the fabric coloring cycle is completed, polluted water and pigments are discharged into surface water sources. A considerable amount of colored water is dumped into our environment from inefficient and non-eco-friendly wastewater treatment plants (Islam et al., 2021). Because of the several chromophoric groups exist in the dye structure, the polluted are exceedingly poisonous and probably carcinogenic.

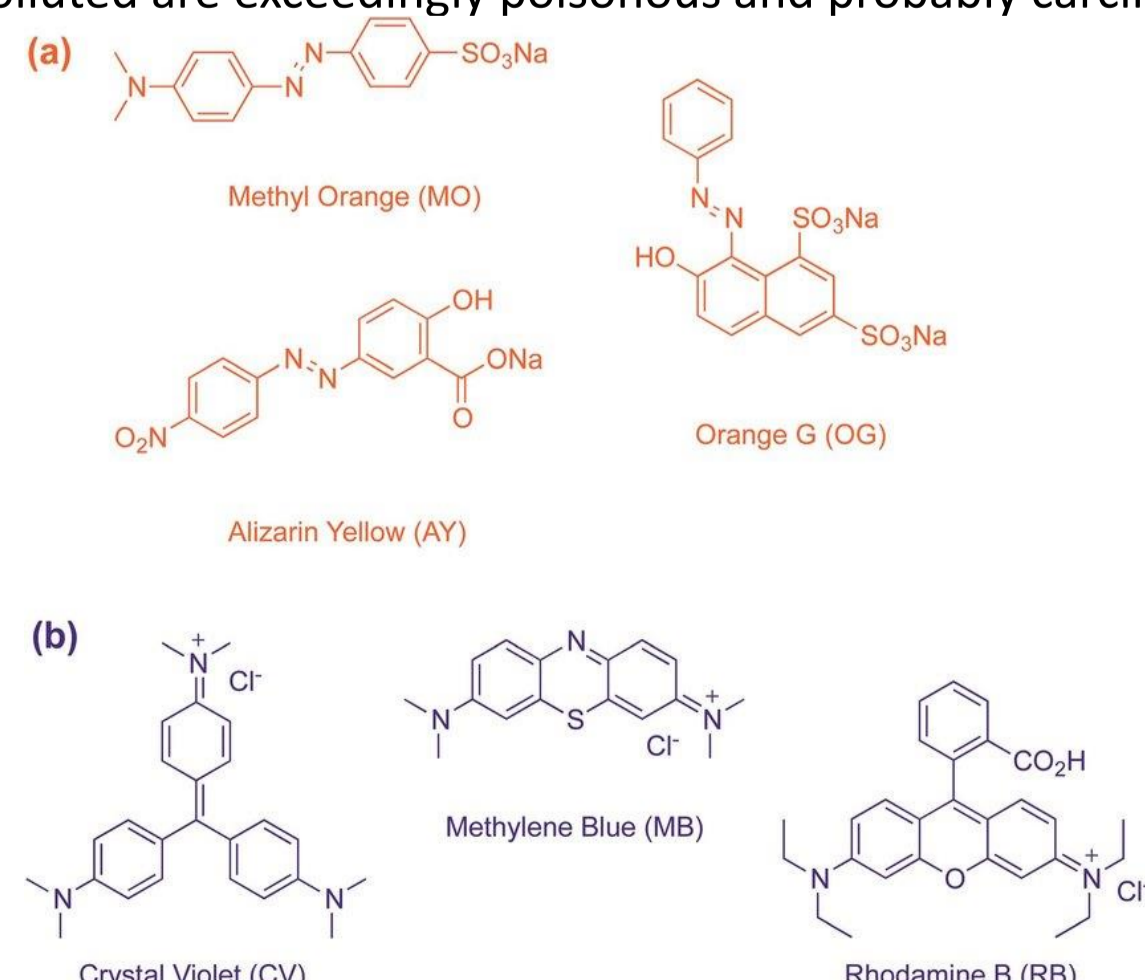


Figure 1 Chemical structures of dyes; (a) anionic dyes: Alizarin Yellow (AY), Methyl Orange (MO) and Orange G (OG); (b) cationic dyes: Methylene Blue (MB), Crystal Violet (CV) and Rhodamine B (RB) (Ataş et al., 2017).

Adsorption

Adsorption technique has been frequently used for treatment of wastewater for decades since it is simple, cheap, efficient, and ecologically acceptable. Large surface area, ease of availability, ease of regeneration, mechanical stability, compatibility, porosity, eco-friendliness, high adsorption capacity and excellent selectivity are all characteristics needed for an ideal adsorbent (Yagub et al., 2014). Adsorbents ought to be nontoxic, readily accessible, and quickly regenerable.

Adsorption is a procedure that involves the transfer of atoms, ions or molecules in the gas or liquid phase to a solid surface. The substance held on the surface is referred to as adsorbate (adsorbed), and the solid substance that is holding it is known as an adsorbent (adsorbing). Adsorption is the process of adsorbing adsorbate atoms, ions, or molecules to the active centers on an adsorbent surface; desorption is the removal of adsorbates from the surface. Adsorption occurs when the concentration of the solution in contact with a porous solid decreases. On the other hand, when the concentration increases, desorption occurs. If the concentration change on the surface increases, it is called positive adsorption, and if it decreases, it is called negative adsorption. The interaction between adsorbent and mobile adsorbate molecules can occur weakly or strongly, and according to this interaction, the adsorption process can be examined in two different ways; chemical and physical adsorption.

In physical adsorption, van der Waals forces, which have weak attraction properties between the adsorbent and the adsorbed atom, ion or molecule, are effective. Physical adsorption is reversible, no electron exchange occurs between the adsorbent and the adsorbate. It is particularly effective at a temperature close to the critical temperature of the gas supplied to the environment. No activation energy is required. As the temperature of the solution increases, the efficiency of physical adsorption decreases. Physical adsorption can be monolayer or multimolecular (Sarıkaya, 2000). In physical adsorption, the decrease in the free energy and entropy of the adsorption system indicates that this process takes place exothermically.

In chemical adsorption, a strong chemical bond is formed between the adsorbent atom, ion or molecule and the adsorbent. These chemical bonds are usually covalent bonds. Chemical adsorption, unlike physical adsorption, is a special process in which a certain gas is placed on some solid surfaces, usually at a temperature above a certain critical temperature. It can occur at high temperature, is generally irreversible, electron exchange occurs between the adsorbent and the adsorbate, and it is monolayer. Chemical adsorption requires activation energy, and as the temperature of the solution rises, so does the effectiveness of the adsorption process.

Polyaniline-based Adsorbents

Polyaniline (PANI) is a semi-flexible rod polymer conducting polymer (Awuzie, 2017). It is one of the oldest known polymers, having been found in the nineteenth century by Henry Lethe, who investigated the electrochemical and chemical oxidation products of aniline in acidic conditions (Letheby, 1862).

PANI has amine and imine functional groups. These groups interact with organic and inorganic molecules. For this reason, PANI can be used as an adsorbent. Because of its superior stability, larger surface area, and reversible modulation of its electrical characteristics by charge transfer addition or protonation, PANI stands out among conductive polymers in terms of adsorption. PANI is a promising conductive polymer since it is also very simple to polymerize. The electrical conductivity of PANI varies depending on the pH of the environment. While its conductivity increases in acidic environments, as the basicity increases, the conductivity decreases. The primary driving force behind dye removal by polyaniline is the interaction of the positive region of the PANI backbone with the dye molecule's (negatively charged part) and the basic site of PANI with the positively charged dye.

Bai et al. used acid doped PANI with hydrochloric acid and p-toluenesulfonic acid to study the adsorption of anionic (methyl orange, congo red, orange-G) and cationic dyes (methylene blue, rhodamine-B, malachite green) dyes from aqueous solutions. They discovered that acid-doped PANI might be used as a promising adsorbent for removing anionic colors from wastewater. PANI is a potential candidate adsorbent for wastewater treatment, thanks to its active amine and imine groups as adsorption sites that interact with pollutants in aqueous solutions.

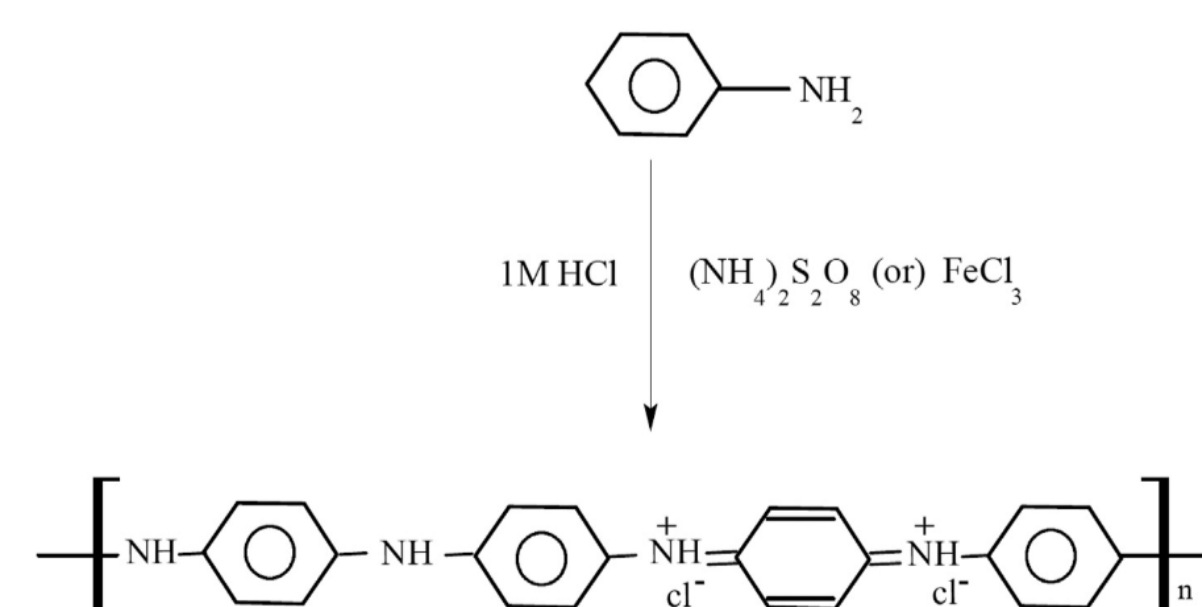
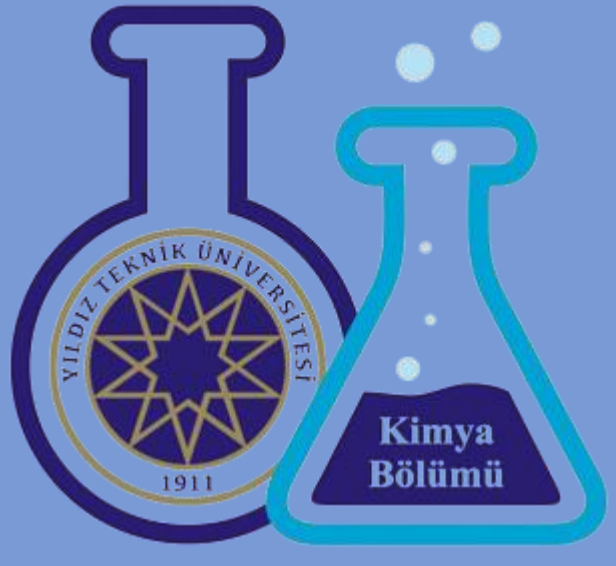
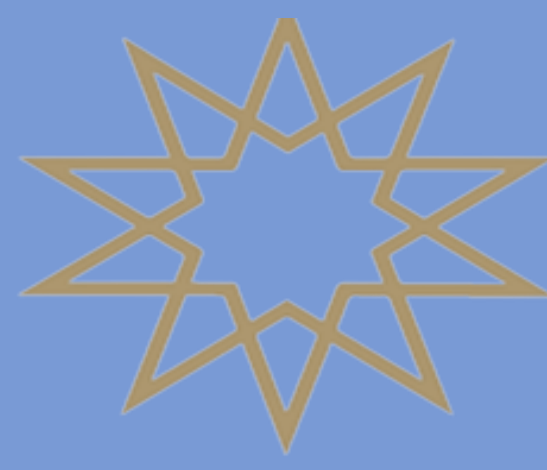


Fig 2 Polymerization of aniline monomer (Senguttuvan et al., 2021).

REFERENCES

- [1] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- [2] Senguttuvan, S., Senthilkumar, P., Janaki, V., & Kamala-Kannan, S. (2021). Significance of conducting polyaniline based composites for the removal of dyes and heavy metals from aqueous solution and wastewaters—A review. *Chemosphere*, 267, 129201. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129201>
- [3] Ataş, M., Dursun, S., Akyıldız, H., Citir, M., Cafer, T., & Yavuz, M. (2017). Selective removal of cationic micro-pollutants using disulfide-linked network structures. *RSC Adv.*, 7, 25969–25977. <https://doi.org/10.1039/C7RA04775D>



FTALOSİYANİNLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİ UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Şengül ERDİR 18024068

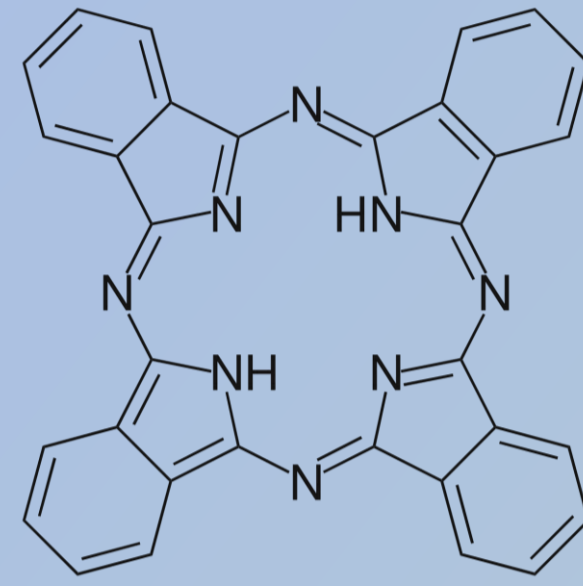
Danışman: Doç. Dr. Fatma AYTAZ KILIÇARSLAN

ÖZET

Yenilenebilir enerji ve özellikle güneş enerjisi, günümüzde giderek artan bir öneme sahiptir. Güneş enerjisi, güneş ışığından elektrik enerjisi üretme potansiyeline sahiptir. Bu, enerji ihtiyacının sürdürülebilir ve temiz bir şekilde karşılanmasını sağlar. İklim değişikliği ile mücadeleye katkıda bulunur. Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür ve güneş enerjisi teknolojilerinde gelecekteki gelişmeler için büyük bir potansiyele sahiptir. Temiz, yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın kullanımını teşvik eder. Ftalosiyaninlerin boya duyarlı güneş pillerinde kullanımı, yenilenebilir enerji teknolojileri alanında önemli bir adımdır. Daha yüksek verimlilik, daha düşük maliyet, kolay işlenebilirlik ve uzun ömürlülük gibi avantajlar sunar. Bu tez çalışmasında, tetrapirrol makrosiklik bileşikler ve çeşitleri ayrıntılı olarak incelenmiş ve ftalosiyaninler özel bir önemle ele alınmıştır. Ftalosiyaninlerin boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak nasıl kullanılabileceği de detaylı bir şekilde incelenmiştir.

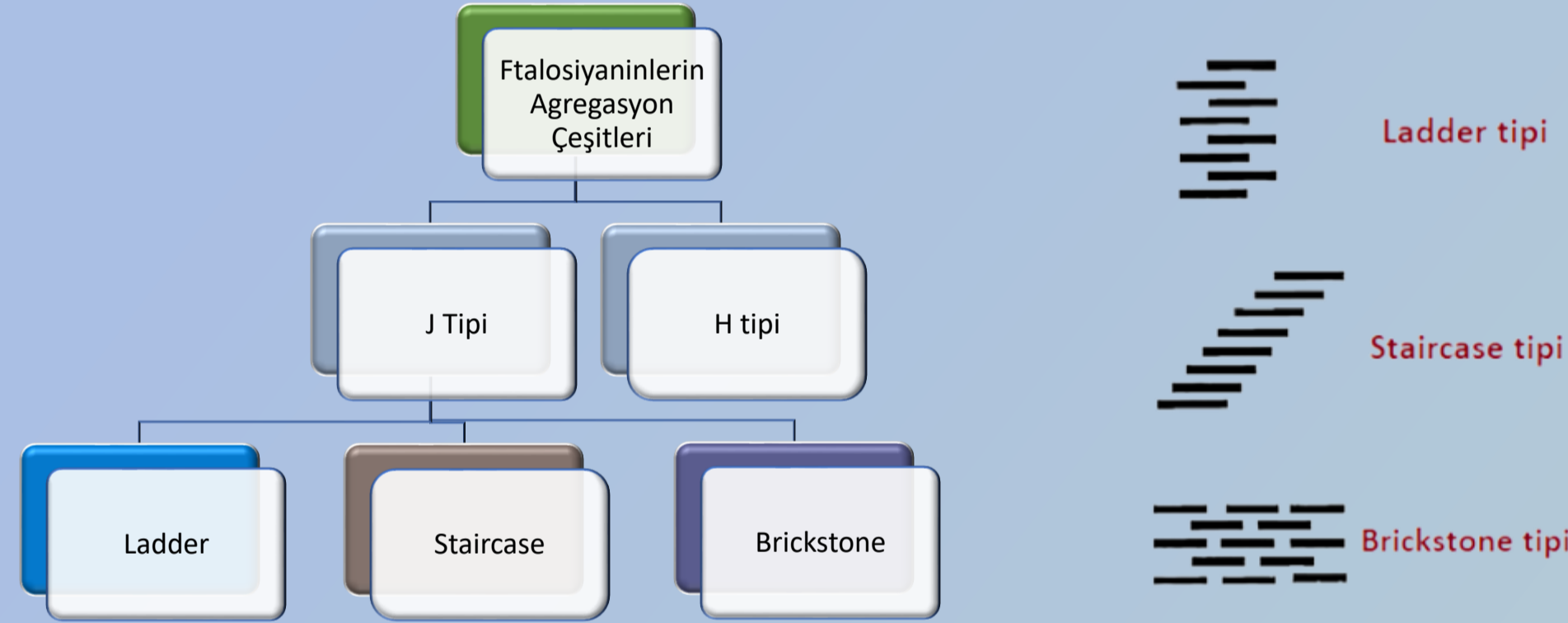
Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, genellikle yoğun mavi, yeşil veya turuncu renkleriyle tanınır. Bu renkler, moleküler yapılarıdaki karmaşık konjugasyon sistemlerinden kaynaklanır. Ftalosiyaninler, metallerle kompleks oluşturabilme özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanılır. Genellikle çinko, bakır, nikel veya kobalt gibi geçiş metalleriyle koordinasyon bağı oluşturarak stabil kompleksler oluştururlar. Ftalosiyaninler koordinasyon yapısı olarak; dört (kare düzlemsel), beş (kare tabanlı piramit), altı (oktahedral) ve sekiz koordinasyonlu yapıları mevcuttur. Yapıları kararlı olup yüksek simetriye sahiptirler. Süblimleşirler ve kristallendiklerinde çok saf hale gelebilirler potansiyelleri vardır (McKeown, 1998; Kalz, 1986).



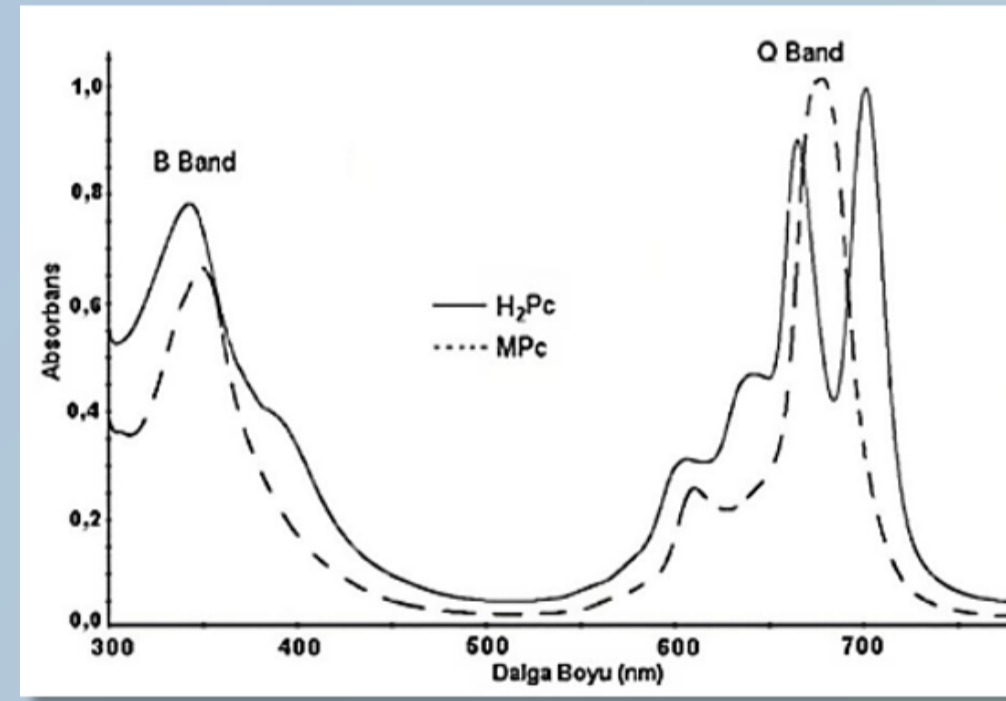
Agregasyon

Moleküller arası çekim kuvvetleri nedeniyle iki veya daha fazla ftalosiyaninlerin istiflenmesine agregasyon denir. Ftalosiyaninler, yapısal özelliklerine, içinde çözüldükleri solventin doğasına ve diğer unsurlara bağlı olarak monomer, dimer veya agregat karışımları halinde bulunabilirler (Calvete vd., 2004). Agregasyon absorpsiyon spektrumunda, metali ftalosiyaninlerde Q bandının maviye kayması, bandın genişlemesi ve yarılması gibi değişimler gözlemlenebilir.



Ftalosiyaninlerin Yapı Tayini

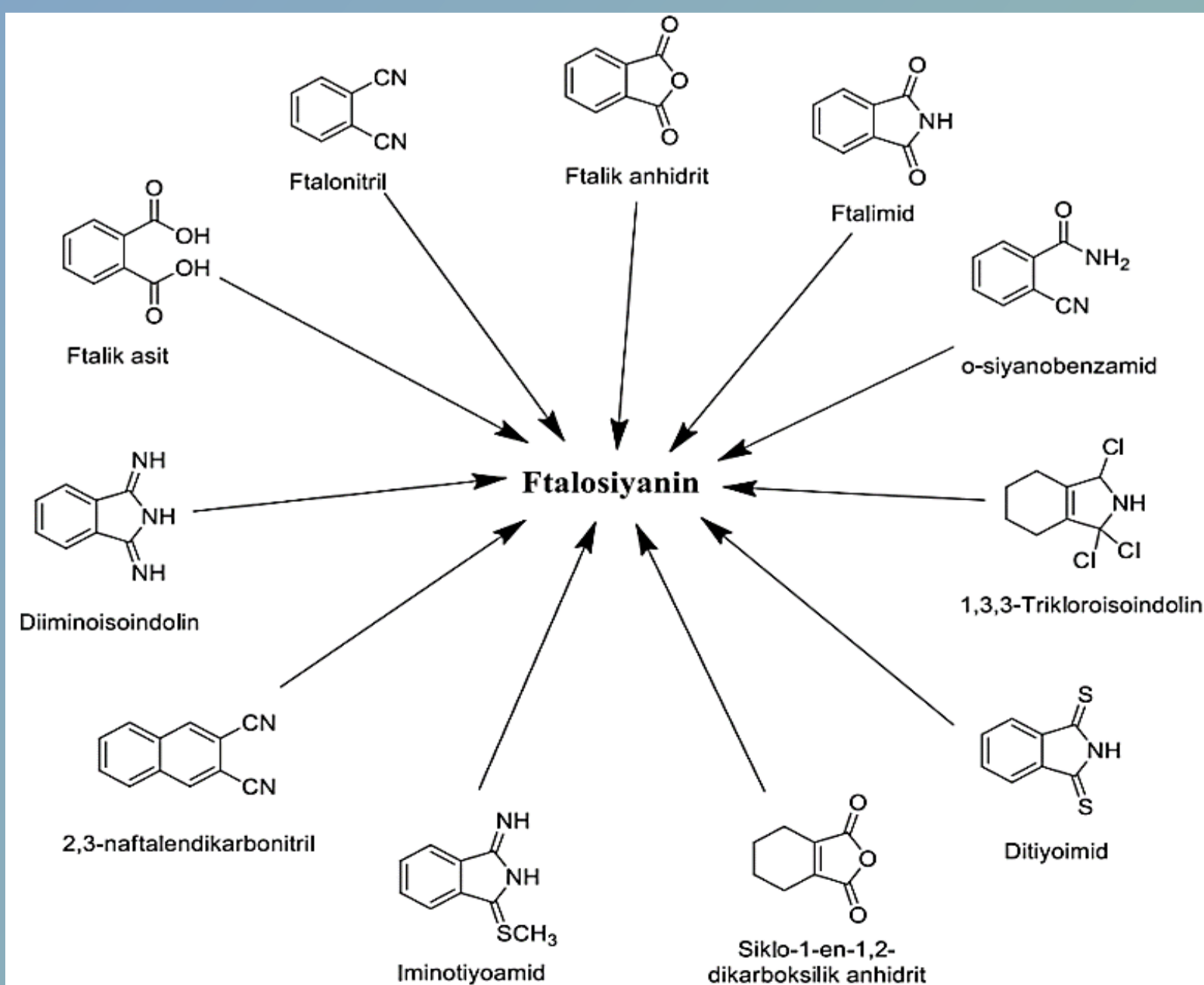
Ftalosiyaninlerde aromatik C-H gerilmesi 3010-3100 cm⁻¹ ve aromatik C=C gerilmesi 1500-1600 cm⁻¹ civarında görülür. Metal içermeyen ftalosiyaninlerin çekirdeğinde bulunan -NH fonksiyonel grubunun titreşim hareketi nedeniyle 3298 cm⁻¹ civarında da pik oluşumu gözlenmektedir. Böylece ftalosiyanin komplekslerinin metali olup olmadığı anlaşılır (Mandelis ve Christofides, 1993).



Ftalosiyanin komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında, Q ve B bantları belirgin bir rol oynar ve karakteristik özelliklere sahiptir. Q bandı, 650-700 nm aralığında görünür. Metallsiz ftalosiyaninler 650-720 nm aralığında iki eşit bant gösterirler. Bu, çözücünün konsantrasyonuna ve polaritesine bağlıdır. Aksine, metal ftalosiyaninler yoğun bir tek bant verir.

Ftalosiyaninlerin Sentezi

Başlangıç maddelerinin oldukça yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü ya da doğrudan ısıtılması ile ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilir. Sentez sırasında başlangıç maddelerinin yanında metal tuzu da kullanılarak tuzun sahip olduğu metali ftalosiyanin türevi oluşturulur.



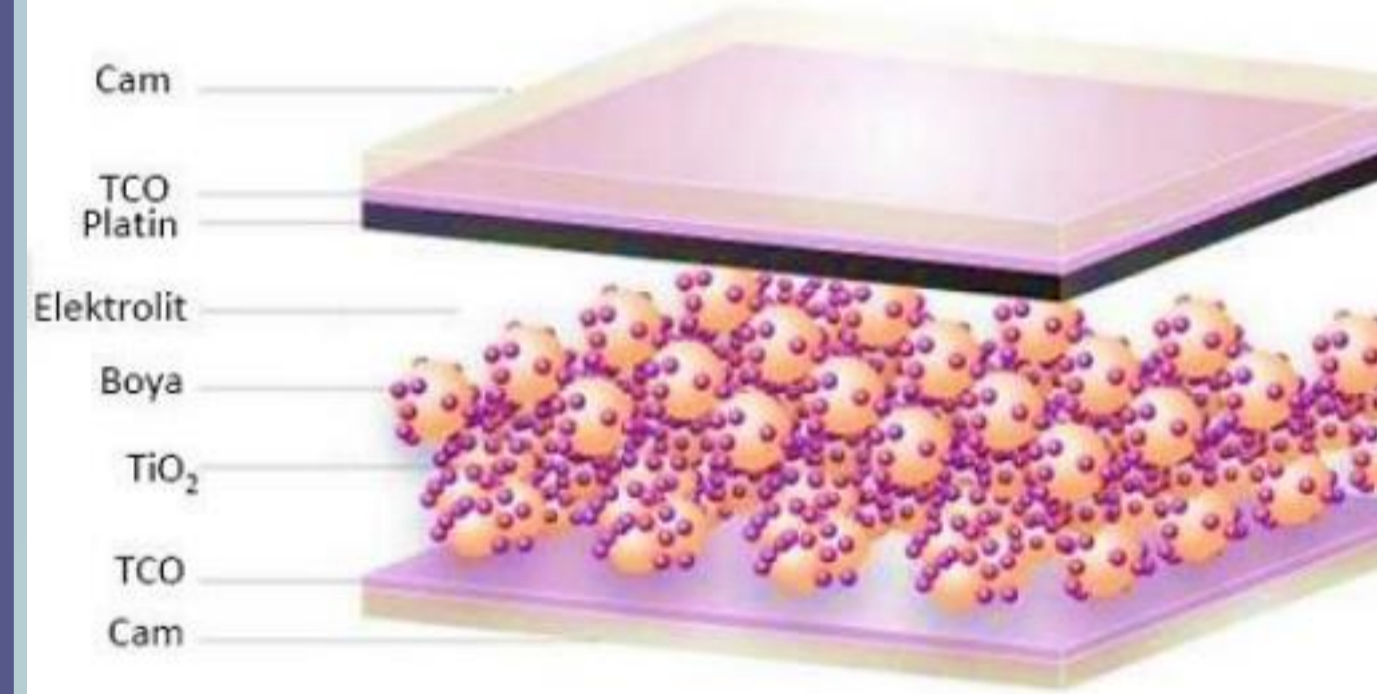
Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)

Boya duyarlı güneş pilleri, güneş ışınlarını doğrudan elektrik akımına dönüştürebilen yarıiletken malzemelerden oluşan bir çalışma prensibiyle çalışırlar. Günümüzde fotovoltaik malzemeler olarak kullanılan boya duyarlı güneş pilleri, elektrolit, fotoanot ve iletken substrat katot yapılarından oluşur. Fotoanotlar, titanyum dioksit veya çinko oksit gibi yarıiletkenler üzerine adsorbe edilmiş geniş bant aralığına sahip boya moleküllerinden oluşurken, iletken substrat katot ise katalizörle kaplanmış bir yapıya sahiptir (Hatz vd., 2007). Geniş bant aralığına sahip boya moleküllerinin kullanılmasının sebebi, güneş ışığını görünür bölgede absorbe ederek güneş enerjisinin daha verimli bir şekilde kullanılmasını sağlamaktır. Böylece yarıiletkenlerin hassaslaştırılması gerçekleştirilir.

DSSC'ler, fotodönüşüm verimini (PCE) artırmayı hedeflemektedir ve geniş bir spektrumda etkili olan hassaslaştırıcıların kullanımıyla gerçekleştirilir. Teorik olarak, UV ve yakın IR fotonları emdiklerinde elde edilebilecek maksimum verimin %32 olabileceği önerilmiştir (Snaith, 2010). Şu anda, DSSC'ler organik triazatruksenler gibi boya hassaslaştırıcılar kullanılarak %13,6 verimlilik seviyesine ulaşmıştır ve DSSC'ler, daha ileri gelişmeye oldukça açık geniş bir araştırma alanıdır (Zhang vd., 2019).

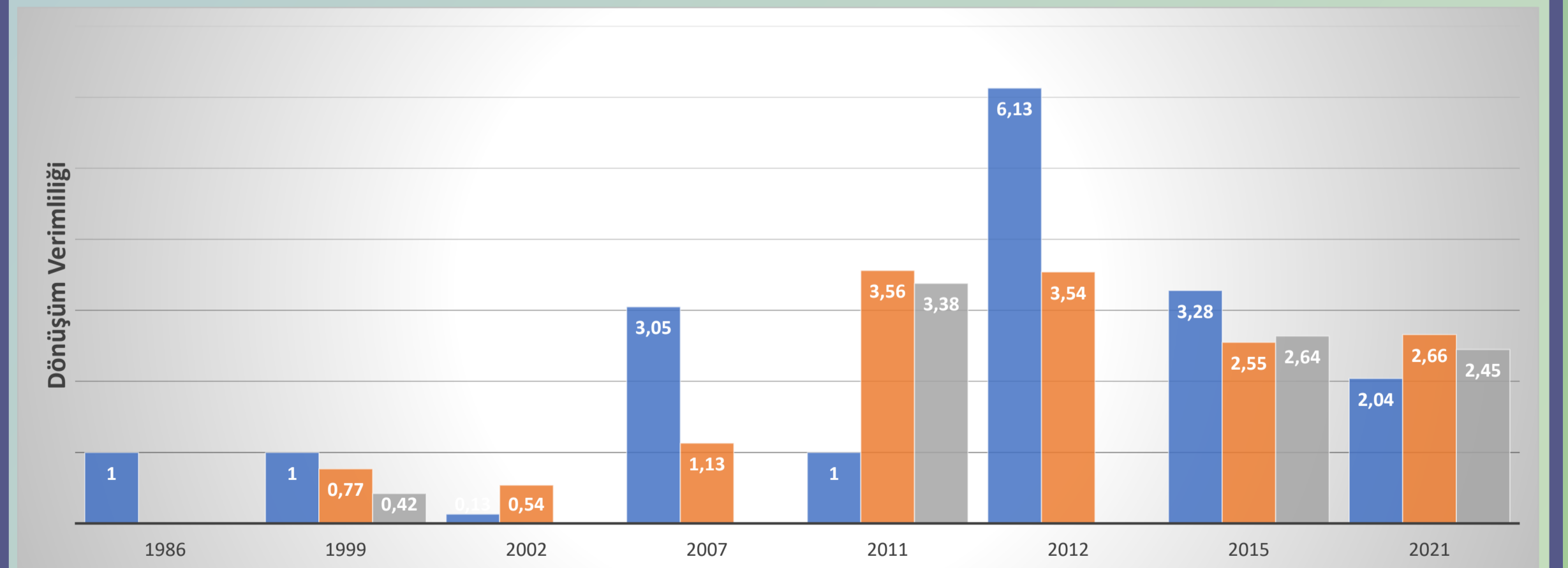
Güneş Pili Boyar Maddesi Olarak Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, kırmızı ve yakın kızılötesi (NIR) spektrum bölgelerinde yüksek ışık absorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ayrıca, termal ve kimyasal stabiliteye sahiptirler ve çift taraflı redoks özellikleri ile elektronik sistemlere uygunluk gösterirler. Bu özellikler, ftalosiyaninlerin boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) kullanılmasını mümkün kılar. Ftalosiyaninlerin ışık absorpsiyon özellikleri, güneş ışığının en yoğun olduğu bölgeyle uyumludur. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin DSSC'lerde kullanılması mantıklı bir tercihtir.



Ftalosiyaninler, n-tipi ve p-tipi boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) kullanılan maddelerdir ve genellikle n-tipi sistemlerde tercih edilirler. N-tipi sistemlerde kullanılan ftalosiyaninlerin LUMO seviyesi, TiO₂ veya ZnO tabakasının iletim bandının (CB) üzerinde yer alır. Bu durum, yarı iletken tabakaya elektronların etkili bir şekilde transfer edilmesini sağlar.

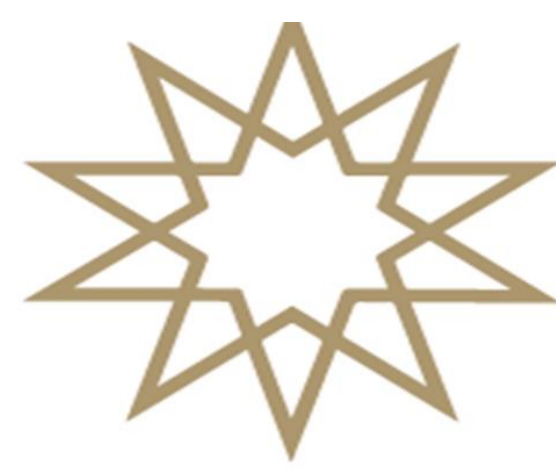
Aynı şekilde, HOMO seviyesi, elektrolitteki redoks çiftinin redoks potansiyelinin altında yer alır. Bu, boyanın (ftalosiyanin) etkili bir şekilde rejenerasyonunu sağlar, yani yeniden düzenlenmesini mümkün kılar (Urbani vd., 2019).



Verimlilik artışıyla ilgili yapılan araştırmalar, güneş enerjisi sistemlerinin bileşenlerinde yapılan geliştirmeler, yeni malzemelerin kullanımı, tasarım optimizasyonu ve kontrol stratejilerindeki ilerlemeler gibi çeşitli alanlarda odaklanmaktadır. İleri teknolojilerin uygulanması ve yenilikçi yaklaşımların benimsenmesiyle, güneş enerjisi dönüşüm verimliliğinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu ilerlemeler, güneş enerjisi dönüşümünün daha ekonomik ve rekabetçi hale gelmesini sağlamıştır. Verim artışı, güneş enerjisinin daha geniş bir kullanım alanına yayılmasını teşvik etmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Mandelis, A., & Christofides, C. (1993). Physics, chemistry and technology of solid state gas sensor devices (Vol. 174). John Wiley & Sons
- [2] Gümrükçü, G. (2010). Yeni mono ve bis ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul
- [3] Gümrükçü, G., Karaoğlan, G. K., Erdoğan, A., Gül, A. & Avcıata, U. (2014). Photophysical, Photochemical, and BQ Quenching Properties of Zinc Phthalocyanines with Fused or Interrupted Extended Conjugation, Journal of Chemistry, 2014.



Adsorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Studies of Toxic Methyl Orange Dye Sequestration Using Polyaniline Nanotube-filled Sodium Alginate Bio-composite Microbeads

ŞEVVAL YILDIRIM 18024103

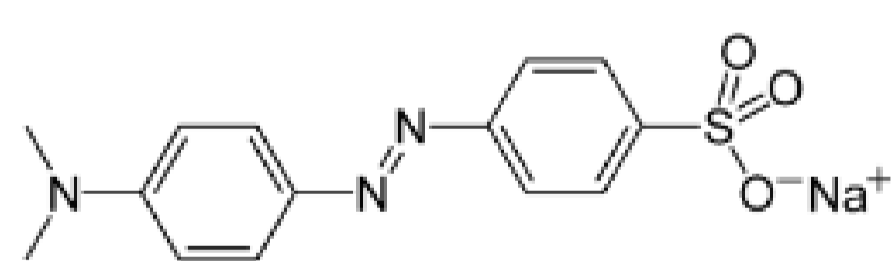
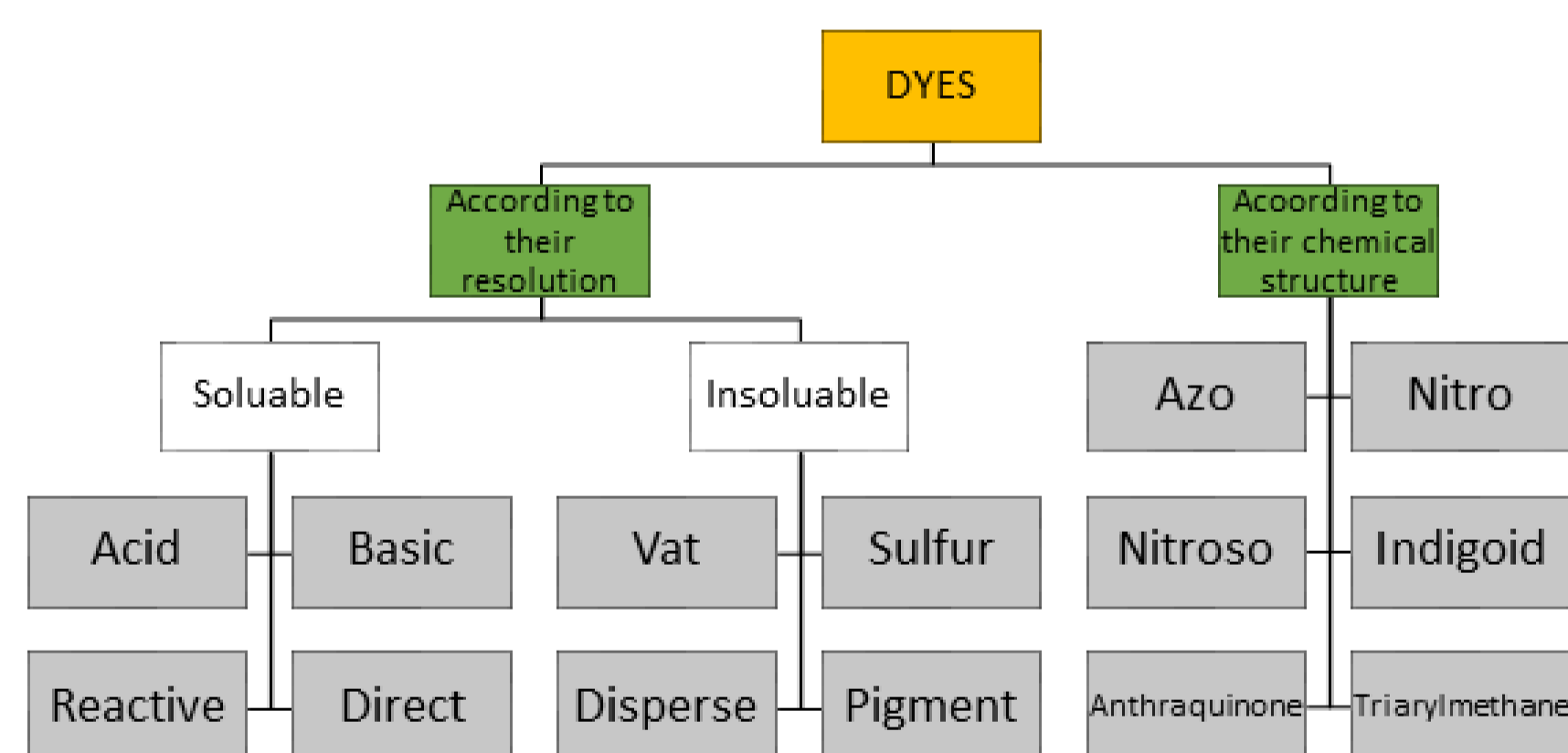
Advisor: Assist. Prof. Volkan UĞRAŞKAN

ABSTRACT

Dye pollution is a significant problem in today's environmental protection, and bio-adsorbents have been getting a lot of attention in wastewater treatment because of their affordability, sustainability, and eco-friendly. Bio-based sodium alginate-polyaniline nanotube composite microbeads were fabricated by a facile cross-linking with calcium chloride solution for the adsorptive removal of MO dye. Depending on the amount of PANI in the composite composition, SA-PANI-10, SA-PANI-20, and SA-PANI-30 composite microbeads were prepared. Among these microbeads, SA-PANI-30 composite microbeads gave the best results in experimental tests. The obtained SA-PANI-30 composite microbeads were characterized by FTIR-ATR, SEM, and XRD analyses, and the influence of dose (0.01 g/50 mL – 0.15 g/50 mL), pH (2 – 12), time (0 – 210 min), and concentration (10 – 50 mg/L) on the adsorption of MO was examined. From the Langmuir isotherm model, under optimum conditions, the q_m value of SA-PANI-30 microbeads was determined as 370.4 mg/g at 25 °C. It was also obtained that the adsorption process followed the PSO model and the adsorption process took place chemically. From the thermodynamic parameters, the adsorption process for SA-PANI-30 microbeads was found to be endothermic ($\Delta H^\circ = 24.09$ kJ/mol) and spontaneous ($\Delta G^\circ = -25.56$ kJ/mol at 25 °C). Considering all these results, it was seen that the prepared composite microbeads can be used as a highly efficient, low-cost, sustainable, and potential adsorbent in the removal of synthetic anionic dyes from wastewater.

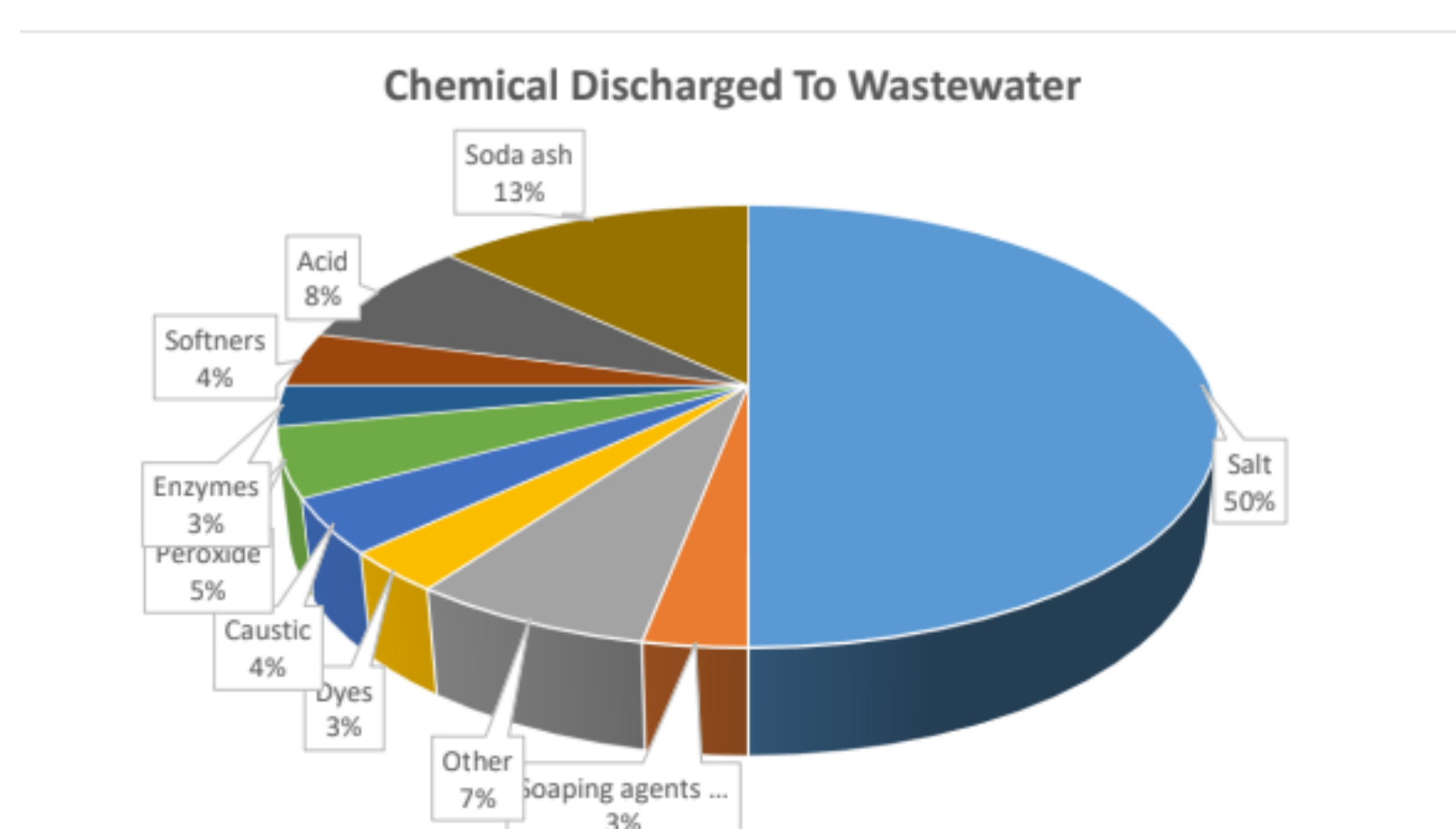
The danger that pollution poses to the health and welfare of millions of people as well as the sustainability of global systems makes it the most serious environmental issue. (1) Water, air, and soil pollution are the three major pollutants. Water pollution is the term used to describe changes in the physical, chemical, and biological features of water that may have a negative impact on aquatic and terrestrial life (3). There are many reasons for water and environmental pollution. Industrial wastes, which contain different types of dyes and other pollutants, are the main cause of water pollution (1). In all industries where coloring is necessary, particularly in the textile, food, cosmetics, rubber, printing, paper, and plastic industries, dyes are chemical compounds that can bind themselves to surfaces or fabrics to impart color (2). Every year, effluents containing industrial colors total over 700 kilotons are discharged into water sources (3). Due to the textile industry's quick growth, a lot of dyes are randomly released into the environment, which causes natural water pollution. Many methods are used for the removal of dye wastewater. Adsorption is one of the most popular methods for removing dyes due to its extraordinary ability to remove almost any type of dyestuff adsorption. The adsorption technique is well known for its low cost, straightforward design, effectiveness, and environmental friendliness. Consequently, it has been widely accepted as a practical and economical technique for treating water (2). In the adsorption process, materials are removed from one phase and accumulated at a different phase. This is a simple method for removing toxic contaminants in an efficient manner. With the help of straightforward processes and affordable monomers, these polymers can be created, yielding low-cost materials with the right shape and surface chemistry. Polythiophene, polypyrrole, polyphenylsulfite, polyphenylene, polyacetylene, and polyaniline (PANI) are a few examples of these materials. In comparison to other conventional adsorbents, PANI and its composites exhibit quick dye adsorption and high removal effectiveness (1).

Classification of Dyes and Dyestuffs

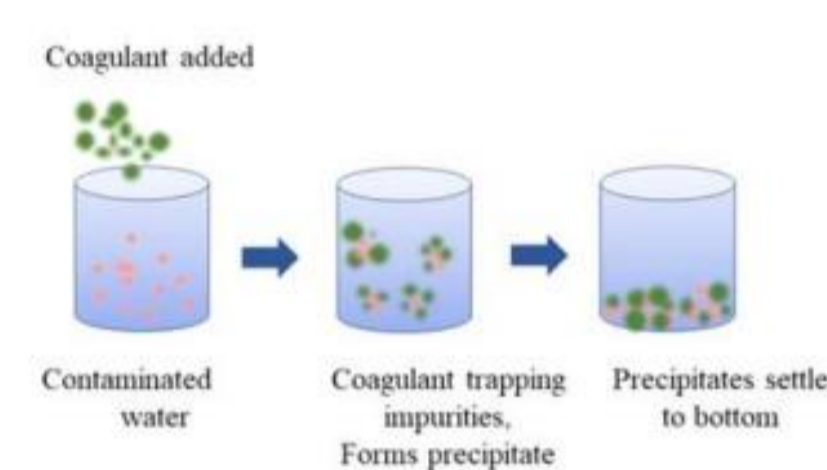


Methyl orange

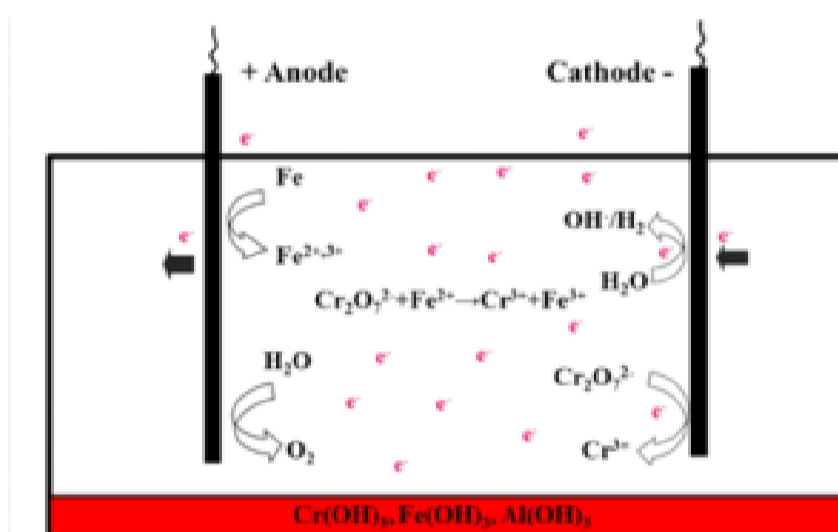
Treatment Methods of Wastewater



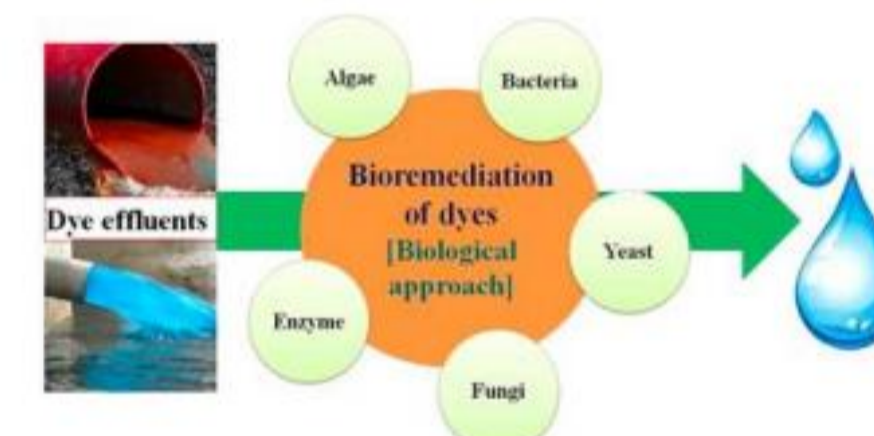
Coagulation-Flocculation



Electrochemical Process

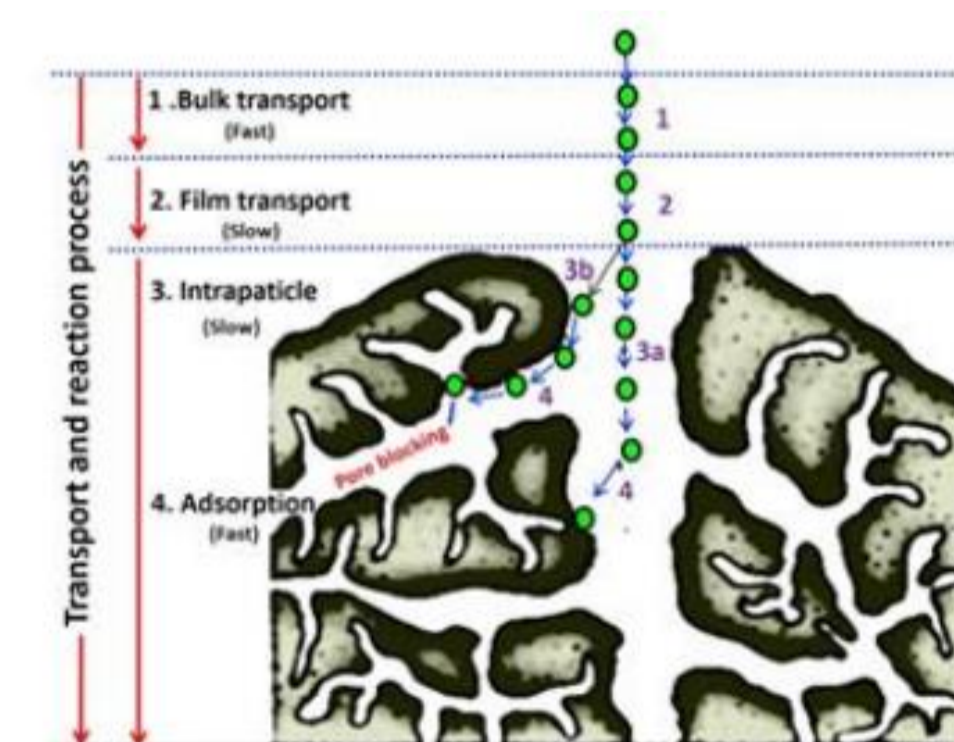


Biological Methods



Adsorption

Adsorbate migration in this process typically takes place in three stages that happen in succession: (1) migration of the adsorbate to the adsorbent's border shell, (2) intraparticle diffusion into pores, and (3) solute adsorption and desorption.



Polyaniline Based Adsorbents

Due to the presence of -NH- groups, PANI is one of the best conductive polymers. Batteries, electrical gadgets, solar cells, sensors, electromagnetic shielding equipment, and anti-corrosion coatings all use it extensively. Due to its simple synthesis, doping capability, favorable physicochemical properties, mechanical flexibility, environmental stability, and the simple availability of its monomer, this polymer is among the most researched polymers. Additionally, PANI has received the most attention in research on the generation of adsorbents by chemical alterations, doping, and the creation of composites. The presence of active groups, such as amine and imine, which interact with molecules of various pollutants found in polluted water, makes PANI potentially useful as an adsorbent in wastewater treatment. According to studies reported, PANI, both in its pure and modified forms, is an efficient adsorbent for the adsorption of dyes and heavy metals. The conducting PANI polymer is composed of benzoid and quinoid functional groups and has a highly organized structure. Leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline are the three redox forms of PANI, and they are all totally reduced, half-oxidized, and entirely oxidized, respectively. Emeraldine is the most stable and practical type of PANI because of its high thermal stability, affordability, environmental friendliness, simplicity of synthesis, and doping/dedoping chemistry.

KAYNAKÇA

- [1] Saini, R. D. (n.d.). Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water.
- [2] Kiron, M. I. (2021, January 10). Different Types of Dyes with Chemical Structure. Textile Learner. <https://textilelearner.net/different-types-of-dyes-with-chemical-structure/>
- [3] Khatun, R. (2017). Water Pollution: Causes, Consequences, Prevention Method and Role of WBPHEd with Special Reference from Murshidabad District. 7(8).