

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİ (VİNİLAMİN) MİKRO KÜRECİKLERİNİN
HAZIRLANMASI VE FOSFOMETİLENDİRİLEREK
ŞELAT YAPICI REÇİNEYE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Onur KURT**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİ (VİNİLAMİN) MİKRO KÜRECİKLERİNİN
HAZIRLANMASI VE FOSFOMETİLENDİRİLEREK
ŞELAT YAPICI REÇİNEYE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur KURT

(509041225)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İTÜ)

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Tuncer ERCİYES (İTÜ)
Prof. Dr. İsmail YILMAZ (İTÜ)**

OCAK 2010

Dedem Müh. Adnan Erman'a,

ÖNSÖZ

Çok değerli hocalarım Prof. Dr. Niyazi BIÇAK' a ve Arş. Gör. Bünyamin KARAGÖZ' e; yüksek lisans eğitimin boyunca bana gösterdikleri sonsuz destekleri için sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim. Ayrıca lisans eğitiminde hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde çok büyük emeği olan çok değerli hocam Prof. Dr. Mustafa CEBE' ye sonsuz teşekkür ederim.

Yağcı Grup, Okay Grup laboratuvar çalışanlarına, başta değerli arkadaşım Deniz GÜNEŞ olmak üzere, Fonksiyonel Polimerler Araştırma laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma tez çalışmam esnasında, ölçüm ve analizler konusunda yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Son olarak mesleki ve eğitim hayatım boyunca, ilgi ve sevgilerini karşılıksız benden eksik etmeyen başta annem olmak üzere tüm aileme; göstermiş oldukları sonsuz anlayışları, sabırları, yardımları ve moral destekleri için çok teşekkür ederim.

Ocak 2010

Onur Kurt
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEMA LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Merrifield Peptid Sentezi	1
1.2 Katı Faz Peptid Sentezi	3
1.3 Katı Faz Reaksiyonlarında Kullanılan Reçinelerin Sentezi	6
1.3.1 Hazır bir çapraz bağlı polimerin sonradan fonksiyonlandırılması.....	6
1.3.2 Monomerlerinden itibaren sentez yaklaşımı	6
1.4 Katı taşıyıcılar	8
1.4.1 İnorganik taşıyıcılar	9
1.4.1.1 Silika kompozit kürecikleri	9
1.4.2 Organik taşıyıcılar	10
1.4.2.1 Doğal organik taşıyıcılar	10
Selülozik taşıyıcılar	10
Kitin ve Kitosan taşıyıcılar	10
1.4.2.2 Sentetik organik taşıyıcılar	11
PS reçineleri	11
Poli(Etilenglikol) – poli(Stiren) (PEG-PS) reçineleri	12
Hidrofilik PEG esaslı reçineler	12
1.5 Küresel Boncuk Polimerlerin Elde Ediliş Yöntemleri	13
1.5.1 Homojen polimerleşme	13
1.5.2 Heterojen polimerleşme	14
1.5.3 İki Basamaklı şişme polimerleşmesi.....	15
1.5.4 Çekirdek – Kabuk polimerleşmesi (Core-Shell tipi fonksiyonel reçineler)	15
1.6 Çapraz Bağlayıcılar	15
1.7 Başlatıcılar	17
1.8 Süspansiyon Polimerleşmesinde Küre Boyutu Ve Parçacık Boyutu Dağılımını Kontrolü	18
1.8.1 Şişme davranışları ve gözeneklilik	20
1.8.1.1 Mikroporoz (jel tipi) reçineler	20
1.8.1.2 Makroporoz reçineler	21
1.8.1.3 Makroretiküler reçineler	21

1.9 İyon Değişirici Ve/Veya Şelat Yapıcı Fonksiyonel Gruba Sahip Reçineler...	21
1.9.1 İyon değiştirici ve/veya şelat yapıcı fonksiyonel gruba sahip reçinelerin sentezi.....	22
1.9.1.1 Polimerik taşıyıcı iskeletin sentezlenmesi	23
1.9.2 Şelat yapıcı ligandın polimerik iskelete bağlanması (polimer yüzey modifikasyonu)	23
1.10 Amin Fonksiyonlu Reçineler.....	24
1.11 Stiren Esaslı Amin Fonksiyonlu Reçineler.....	24
1.12 Bu Çalışmanın Amacı.....	27
2. DENEYSEL KISIM	29
2.1 Kullanılan Maddeler	29
2.2 Kullanılan Aletler	29
2.3 N,N,N',N'-Tetraallil Piperazinyum Diklorür (TAP) Çapraz Bağlayıcısının Hazırlanması.....	30
2.4 Çapraz Bağlı Poli (N-Vinil Formamid) Polimer Mikro-Küreciklerinin Hazırlanması.....	31
2.5 Polimerin Hidrolizi ile Poli (vinil amin) Küreciklerinin Elde Edilmesi.....	32
2.5.1 Poli (vinil amin) mikro-küreciklerinin amin içeriğinin tespiti.....	33
2.5.2 Poli (vinil amin) mikro-küreciklerinin teorik amin içeriğinin belirlenmesi	34
2.6 Poli (vinil amin) Mikro-Küreciklerinin Fosfo-Metillendirilmesi.....	35
2.6.1 İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel gruplarının sodyum tuzuna çevrilmesi	35
2.6.2 İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel grupların OH ⁻ içeriğinin belirlenmesi	35
2.6.3 İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel grupların teorik OH ⁻ içeriğinin belirlenmesi	36
2.7 Polimer Mikro Küreciklerinin Metal Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi	37
2.7.1 0,01 M Standart Na ₂ EDTA.2H ₂ O çözeltisinin hazırlanması	37
2.7.2 Tampon baz çözeltisinin hazırlanması	37
2.7.3 Eriochrom black T indikatör çözeltisinin hazırlanması	38
2.7.4 Müreksid indikatör çözeltisinin hazırlanması	38
2.7.5 NiCl ₂ .6H ₂ O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini.....	38
2.7.6 MgSO ₄ .7H ₂ O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini	39
2.7.7 CaCl ₂ .4H ₂ O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini.....	39
2.7.8 CuSO ₄ .5H ₂ O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini.....	40
2.7.9 MnCl ₂ .4H ₂ O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini	41
2.7.10 FeCl ₃ .6H ₂ O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini	42
2.8 Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Mg(II) Bağlama Kinetiği.....	43
2.9 Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Fe(III) Bağlama Kinetiği	43
3. SONUÇLAR VE TARTIşMALAR.....	45
3.1 NVF'nin Ters-Süspansiyon Polimerleşmesi ile Polimer Küreciklerinin Hazırlanması.....	45
3.2 Mikro Kürelerin Asit Hidrolizi.....	48
3.3 Amino Gruplarının Fosfometillendirilmesi.....	49
3.4 Sulu Çözeltiden Metal Ekstraksiyonu	51
3.5 Sulu Çözeltiden Metal Yakalama Kinetiği.....	53
YORUMLAR.....	55
KAYNAKLAR.....	57

KISALTMALAR

NVF	: N-vinil formamid
PNVF	: Poli (N-vinil formamid)
TAP	: N,N,N',N'-tetraallil piperazinyum diklorür
PS	: Polistiren
DVB	: Divinil benzen
BOC	: T-butiloksiklorür
DCC	: Disikloheksil karbodimid
PEG	: Poli(Etilenglikol)
DMF	: N,N-dimetilformamid
TFA	: Tetrahidrofuran
AIBA	: 2,2'-Azobis (2-metilpropionamidin dihidroklorür)
AIBN	: 2,2'-Azobis (isobutilonitril)
TBP	: Tert-butil peroksit
BPO	: Benzoil peroksit
DADMAC	: Diallildimetil amonyum klorür
NMVA	: N-metil-N-vinil-asetamid
TFA	: Trifloroastik asit
THF	: Tetrahidrofuran
PEGA	: Poli etilenglikolakrilat
POEPS	: Polioksietilen-polistiren
PVAm	: poli (vinil amin)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Katı faz reaksiyonları için taşıyıcı sentezlerinde kullanılan fonksiyonel vinil monomerleri	7
Çizelge 1.2 : Katı faz reaksiyonları için taşıyıcı sentezlerinde kullanılan fonksiyonel vinil monomerleri (Devamı)	8
Çizelge 1.3 : Katı faz sentezlerinde kullanılan taşıyıcıların genel sınıflandırılması....	9
Çizelge 1.4 : Katı faz reaksiyonları için reçine sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar.....	16
Çizelge 1.5 : Katı faz reaksiyonları için reçine sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar (Devamı).	17
Çizelge 2.1 : Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Mg(II) metal iyonlarını bağlama kinetiği	43
Çizelge 2.2 : Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Fe(III) metal iyonlarını bağlama kinetiği	44
Çizelge 3.1 : Çapraz bağlı PNVP mikro küreciklerinin elde edildiği ters süspansiyon polimerleşme reçetesi.	47
Çizelge 3.2 : İmino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış reçinenin metal tutma kapasiteleri	53

ŞEMA LİSTESİ

Sayfa

Şema 1.1 : Polistiren (PS) ve Divinil Benzen (DVB)'in ko-polimerleşme reaksiyonu.	2
Şema 1.2 : PS – DVB küreciklerinin, ClCH ₂ OCH ₃ (klorodimetileter) ile klorometillendirilmesi.	2
Şema 1.3 : Klorometil fonksiyonlu PS reçinenin monomerlerden (vinil benzil klorür ve stiren'den) itibaren elde edilmesi.	3
Şema 1.4 : DCC'nin su tutarak, disokloheksil üre'ye dönüşümü.	4
Şema 1.5 : Merrifield katı faz peptit sentez şeması.	5
Şema 1.6 : Kitinin hidrolizi ile Kitosan elde edilmesi.	11
Şema 1.7 : Doo – Kyung Moon[44] tarafından yapılan Cu(II) iyonlarına seçici reçine.	24
Şema 1.8 : Aziridin'in halka açılma reaksiyonu ile dallanmış amin fonksiyonel gruplu polimer elde edilmesi.	25
Şema 1.9 : 2-etil oksoazolin'in halka açılması polimerleşmesi ile Lineer poli(etilenimin) elde edilmesi.	25
Şema 1.10 : Vinil amitlerin polimerleşmesi ve hidrolizle polivinilamin sentezleri .	26
Şema 2.1 : 1,4 diallil piperazin sentezi.	30
Şema 2.2 : N,N,N',N'-Tetraallil piperazinyum diklorür sentezi.	30
Şema 2.3 : Poli (vinilamin) Polimer Mikro-Küreciklerinde monomer ve çapraz bağlayıcının katılma oranları.	34
Şema 2.4 : Polimer mikro-küreciklerindeki fonksiyonel grupların molce oranları	37
Şema 3.1 : NVF ile TAP'ın ters-süspansiyon ortamında ko-polimerleşmeye şeması.	46
Şema 3.2 : Çapraz bağlı Poli(vinil form amid) mikro küreciklerinin hidrolizi.	48
Şema 3.3 : Çapraz bağlı Poli(vinil amin) mikro küreciklerinin imino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel grupları ile modifikasyonu.	50
Şema 3.4 : İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel gruplarının sodyum tuzuna dönüştürülmesi ve sulu çözeltiden metal bağlama şeması.	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1 :** Ters süspansiyon polimerleşmesi ile elde edilen çapraz bağlı poli (N-vinil formamid) mikro küreciklerin boyutsal dağılımı 32
- Şekil 3.1 :** Span60 ve Span 80 karışımı (3/1, w/w) stabilizör kullanılarak ters süspansiyon prosesi ile elde edilen NVF-TAP ko-polimer küreciklerinin optik fotoğrafı (Büyütme oranı: 20 X)..... 47
- Şekil 3.2 :** Çapraz bağlı Poli(vinil form amid) mikro küreciklerinin (a) ve hidroliz ürünün (b) FT-IR spektrumu..... 48
- Şekil 3.3 :** Çapraz bağlı Poli(vinil amin) mikro küreciklerinin (a) ve fosfometillendirilmiş türevinin (b) FT-IR spektrumu..... 51
- Şekil 3.4 :** Çapraz Bağlı Polimer Kürecikleriyle etkileşen Fe(III) ve Mg(II) çözeltilerinde metal konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak azalması. 53

ÇAPRAZ BAĞLI POLİ (VİNİL AMİN) MİKRO KÜRECİKLERİNİN HAZIRLANMASI VE FOSFOMETİLLENDİRİLEREK ŞELAT YAPICI REÇİNEYE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, yeni ticari hale gelmiş olan N-vinil formamid (NVF) monomerinin ters-süspansiyon şartlarında (yağ içinde su), N,N,N',N'-tetraallil piperazinyum diklorür (TAP) (12 % mol/mol) ile ko-polimerleştirilmesiyle, dünyada ilk kez çapraz bağlı poli (N-vinil formamid) PNVF mikro küreciklerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Stabilizör olarak Span 60 ve Span 80 (karışım oranı yaz) karışımı kullanılarak ve (1/25 (v/v) su/tolüen oranı seçilerek, 70°C'de, 3 saat süre ile gerçekleştirilen polimerleşme reaksiyonu sonunda %98,5 verimle, hiçbir çözücüde çözünmeyen PNVF mikro kürecikler halinde elde edilmiştir. Elde edilen ürünün, elek analizleri mikro küreciklerin yaklaşık %90'ının tanecik boyutunun 125-420 µm aralığında olduğunu, optik fotoğrafları ise düzgün kürecik yapıda bulunduğunu göstermiştir. Bu ürünün 5 M HCl çözeltisi ile yapılan hidrolizini takiben, 5 M NaOH çözeltisi ile nötrleştirilmesiyle, yine boncuk şeklinde, poli (vinil amin) mikro kürecikleri elde edilmiştir. Titrimetrik yöntemle formamido gruplarının % 92,8 inin amino gruplarına dönüştüğü belirlenmiştir.

Hidrolizle ele geçen çapraz bağlı polimerin amino grupları, bundan sonraki aşamada fosfometillendirmeye uğratarak, %100'e yakın verimle kuvvetli şelat oluşturan iminobis (metilenfosfonik asit) gruplarına dönüştürülmüştür.

Her aşamada elde edilen ürünlerin yapıları ve dönüşüm oranları, FT-IR spektroskopi ve konvansiyonel analiz yöntemleri ile izlenmiştir.

Şelat yapıcı nihai polimerin, Fe(III), Mn(II), Ca(II), Mg(II),Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını sulu çözeltiden çok hızlı bir şekilde ve yüksek kapasitelerle (2,05-3,40 mmol.g-1) bağlayabildiği görülmüştür.

Ayrıca bu polimerin metal yakalama kinetikleri incelendiğinde suni çözeltilerdeki metal konsantrasyonlarının çok hızlı bir şekilde düştüğü ve 15 dakika sonunda hemen hemen sabit kaldıkları görülmüştür ki bu sonuç sulu çözeltilerden metal özütlemenin bu reçine ile oldukça hızlı meydana geldiğine işaret etmektedir. Polimer ana zincirinin ve ana zincirle şelat yapıcı gruplar arasındaki bağların, hidrolize uğramayışı nedeniyle, sulu fazdan katı polimer yüzeyine alınan metal iyonlarının asit ektisi ile geri alınabildiği ve polimerin geri kazanılarak tekrar tekrar kullanılabilceği ortaya çıkmıştır. Bu özellikleri nedeniyle burada sentezlenen reçinenin, endüstriyel boyutlardaki metal arıtmalarında kullanılmaya aday olduğu söylenebilir.

PREPARATION OF CROSS-LINKED POLY (VINYL AMINE) MICROSPHERES AND THEIR PHOSPHOMETHYLATED DERIVATIVE AS EFFICIENT CHELATING MATERIAL

SUMMARY

In this work, an inverse-suspension (oil in water) polymerization procedure has been developed for preparing cross-linked poly (N-vinyl formamide) in spherical bead forms by co-polymerization of a newly commercialized monomer, N-vinyl formamide (NVF), with N,N,N',N'-tetraallyl piperazinium dichloride (TAP). Using a mixture of Span 80 and Span 60 (1/3 w/w) as stabilizer and by choosing an appropriate water/toluene ratio (1/25 (v/v)), we were able to obtain insoluble microspheres in high yields (98,5 %) at 70°C within 3 h of reaction. Optical photography of the resulting material showed nearly perfect microspheres with relatively narrow size distributions (125-420 µm). Hydrolysis of this product in 5 M HCl solution and following neutralization with 5 M NaOH solution yielded cross-linked poly (vinyl amine) with retention of the bead shapes. Determination of its amine content by acid titration revealed a 92,8 % hydrolysis of the formamide groups. The amino groups of the resulting polymer were phosphomethylated almost quantitatively and generated imino-bis(methylene phosphonic acid) units having strong chelating abilities. Chemical transformations in each stage were followed by FT-IR spectra and conventional analytical procedures.

Metal chelating ability of the product with imino-bis(methylene phosphonic acid) groups were demonstrated to have high capacities (2,05-3,40 mmol. g⁻¹) in metal uptake and provide rapid extraction of metal ions from artificial aqua solutions. Kinetic investigations showed that, metal ion concentration of the solutions represent sharp decreases and leveled off within 15 min. This indicates efficiency of the resinous material in metal uptakes.

Due to inertness of the polymer back-bone and non-hydrolysable nature of the linkages between chelating groups and the main chain, the extracted of metal ions can be leached out from the solid surface by acid treatment. The re-generated resin can be recycled without activity lost. Having those peculiarities, resin material presented here might be of interest for metal removal of metal ions in large scale process.

1. GİRİŞ

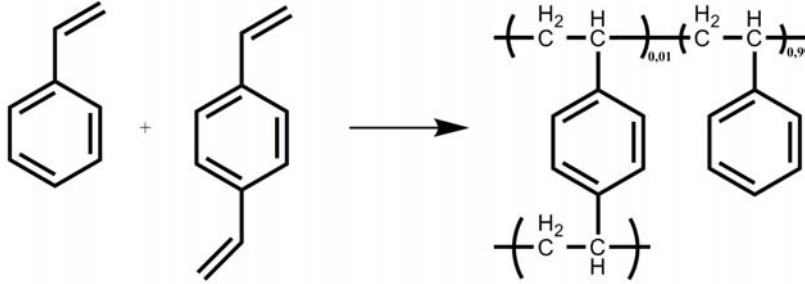
Kimyasal proseslerde, katı destek maddelerinin kullanımı, kromatografinin bulunduğu dönemlerden izler taşımaktadır. Kuşkusuz, 1960'ların başlarında, R.B Merrifield'in kendisine Nobel ödülü kazandıran, organik kimya için de yeni ufuklar açan "Solid phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetra peptide" [1] makalesini yayınlamasıyla katı destek veya başka bir deyişle katı faz kimyası ortaya çıktı. Nobel ödülü genellikle, yaptıkları çalışmalarla tabiatta ki doğal proseslerin anlaşılması ve çözülmesine katkıda bulunan bilim adamlarına verilmektedir. Tabii ki Nobel ödüllü çalışmalar genel olarak, bilimsel bilgilerin geliştirilmesi ile bilimsel proseslerin üretkenliğini arttıran ve yeni stratejiler geliştirilmesine de katkıda bulunmaları esasına dayanmaktadır. Bunun en güzel örneklerinden biri R. Bruce Merrifield tarafından düşünülen katı faz metodolojisidir. Merrifield Nobel seminerinde "Bir gün, daha verimli sentezlerin yapılabilmesi amacıyla kullanılacak bir fikir aklıma geldi" [2] demiştir. İşte o gün, sadece peptid sentezi için yeni bir metot bulunmadı ayrıca yaşam bilimi ve organik kimyada devrim yaratan yeni bir sentez yöntemi doğmuş oldu.

1.1 Merrifield Peptid Sentezi

R.B Merrifield'in yöntemi peptid zincirinin, çözünmeyen katı bir matris üzerinde adım adım oluşturulmasıydı. Çözünmeyen katı bir matris üzerinde oluşturulan peptid zincirleri çözüldükten ayrılarak katı destek madde üzerine geçtiği için de tamamen katı kararlı bir fiziksel formda bulunmasının yanında, hızlı ve kolay bir şekilde süzülerek ayrılabilirdi. Ayrıca reaksiyon ortamında kalan reaktifler kolaylıkla yıkanarak saflaştırılabilirdi. Bu teknik, can sıkıcı ve meşakkatli klasik ayırma ve saflaştırma yöntemlerine kıyasla çok daha hızlı, basit ve etkin bir saflaştırma olanağı sağlamaktaydı. Çok sayıda basamaktan oluşan istenen sıralamada uzun polipeptidlerin sentezi düşünüldüğünde, kazanılan zaman, gayret ve reaktif miktarları çok daha fazla olacaktır. Buradaki reaksiyonun her adımında, sıvı fazdaki reaktan ile katı fazdaki reaktif uç tepkimeye girdiğinden bu yeni sentez yöntemine Katı faz

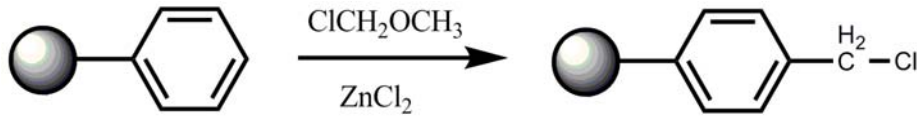
peptid sentezi adı verilmiştir. Katı faz peptid sentezinin genel şematik gösterimi Şema 1.5 de özetlenmiştir.

Merrifield'ın kullandığı yöntem, ilk olarak katı taşıyıcı polimer olarak kullanılan polistiren (PS) – divinil benzen (DVB) küreciklerinin sentezlenmesi ile başlamaktadır (Şema 1.1).



Şema 1.1 : Polistiren (PS) ve Divinil Benzen (DVB)'in ko-polimerleşme reaksiyonu.

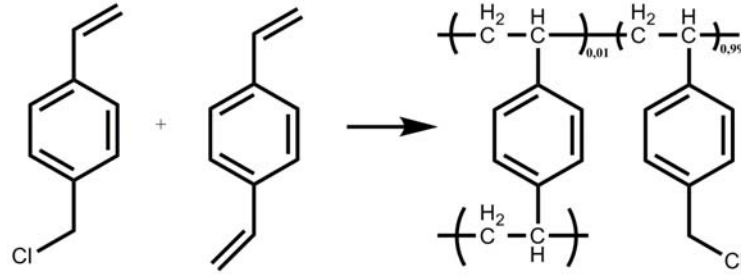
Elde edilen, polistiren (PS) – divinil benzen (DVB) kürecikleri, $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ (klorodimetileter) ile ZnCl_2 katalizatorü ile klorometillendirilmiştir (Şema 1.2). Aynı reaksiyon Blanc reaksiyonu olarak bilinen, formaldehit ve HCl kullanılarak da gerçekleştirilebilir.



Şema 1.2 : PS – DVB küreciklerinin, $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ (klorodimetileter) ile klorometillendirilmesi.

Merrifield reçinesi, ilk olarak PS ve DVB'in ko-polimerleştirilmesi ve elde edilen çapraz bağlı polimer küreciklerinin, klorometillendirilmesi ile elde edilebildiği gibi, ayrıca vinilbenzilklorür ko-monomer olarak kullanılarak, süspansiyon polimerleşmesi ile (Şema 1.3 de görüldü gibi) direk olarak da elde edilebilir.

Blanc reaksiyonu sonucu yan ürün olarak çıkan dikloroetileter, kanserojen bir madde olduğu için, monomerlerin direk olarak ko-polimerleştirilmesi yolu laboratuvar sentezlerinde tercih edilmektedir.



Şema 1.3 : Klorometil fonksiyonlu PS reçinenin monomerlerden (vinil benzil klorür ve stiren'den) itibaren elde edilmesi.

Bir polimerin katı faz taşıyıcısı olarak kullanılabilmesi için, sahip olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir.

- (i) Kullanılan matris inert olmalı ve bilinen hiçbir çözücüde çözünmemeli ve asit ve bazlarla hidroliz olmamalıdır.
- (ii) En az bir adet fonksiyonel grup taşınmalıdır.
- (iii) Fonksiyonel grup ana zincire sağlam bağlanmış olmalı yani hidroliz olmamalıdır.
- (iv) Kullanılan taşıyıcının fonksiyonel grup yoğunluğu fazla olmalıdır.
- (v) Yan reaksiyonlar vermemelidir.

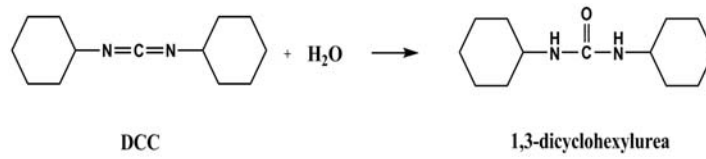
1.2 Katı Faz Peptid Sentezi

Merrifield'in geliştirmiş olduğu katı faz peptid sentezi tarihsel önemi nedeniyle aşağıdaki şemada adım adım gösterilmiştir. Önemle belirtmek gerekir ki, peptid sentezlerinde kullanılan α -amino asidin, amino grubu t-butiloksiklorur ile amidleştirilerek korunur. Buradaki butoksi karbonil grubu kısaca (BOC) grubu olarak isimlendirilir.

1. Adım: BOC koruyucu grubunu içeren, amino asidin alkali metal tuzu uygun polar çözücü ortamında reçine ile reaksiyona sokularak amino asit ester bağı ile reçineye bağlanır.

2. Adım: BOC grupları, Trifloroasetik asit ile seçici hidrolize uğratarak, amino grubu trifloroasetat tuzuna dönüştürülür. Bunu takiben yapılan, tersiyer amin muamelesi ile amino grupları serbest hale getirilir.

3. Adım: Bu adımda BOC grubu içeren aynı veya farklı amino asidin karboksil grubu ile reçineye önceki adımda bağlanmış olan amino asidin amino grubu, disikloheksil karbodimid (DCC) varlığında reaksiyona uğratarak, peptit bağı oluşturulur. Böylece ikinci amino asit reçineye bağlanmış olur. Burada DCC'nin rolü, tipik amidleşme reaksiyonu sonucu oluşan suyu, yakalamaktır. Bu madde amidleşmenin ısıtmaya gerek kalmaksızın oda sıcaklığında meydana gelmesini sağlar. Burada DCC, disikloheksil üre'ye dönüşür (şema 1.4). Düşük sıcaklıkta esterleşmede de kullanılan DCC'ye kenetlenme ajanı da denir.



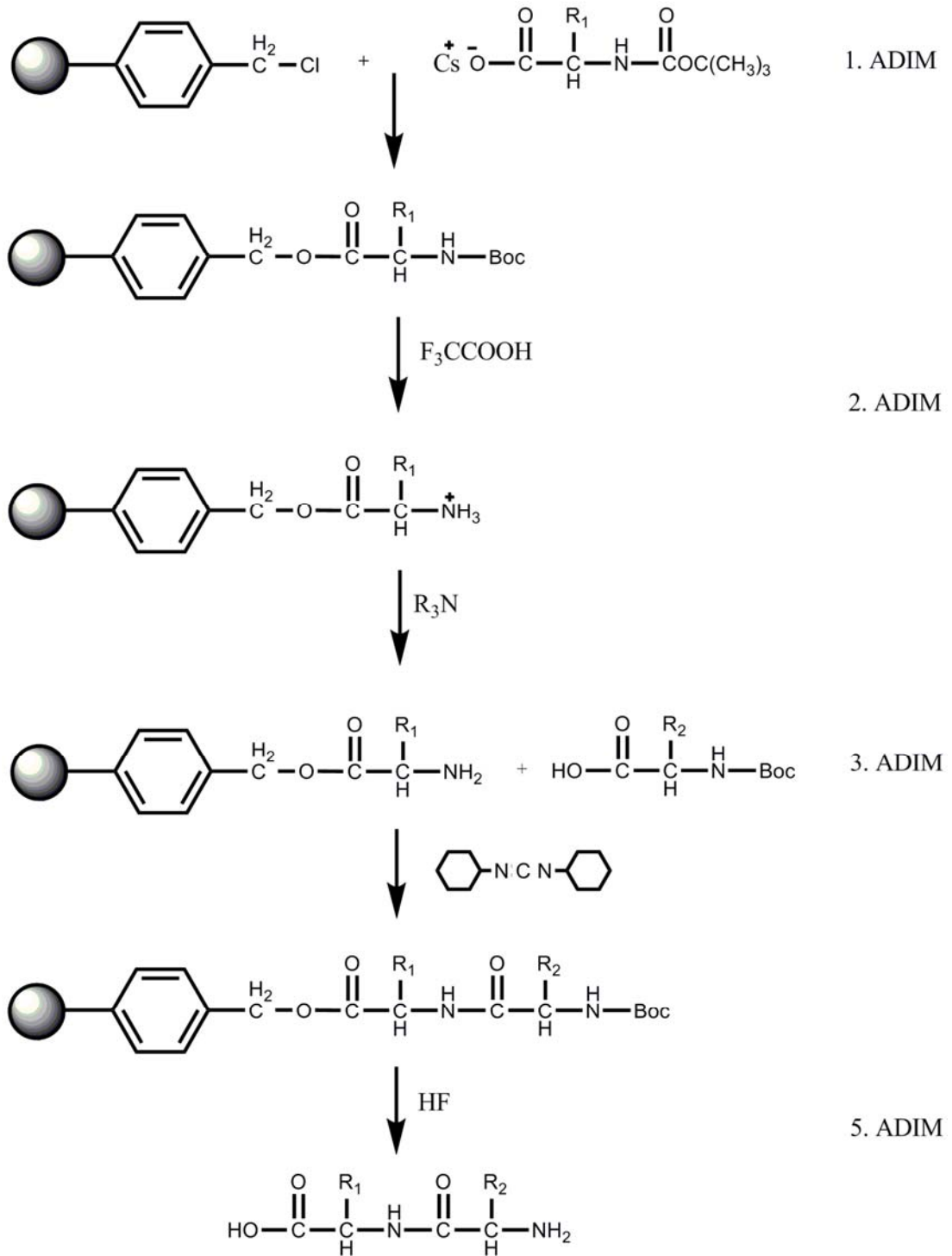
Şema 1.4 : DCC'nin su tutarak, disikloheksil üre'ye dönüşümü.

4. Adım: Reçineye ilave amino asitler bağlamak için her amino asit eklenmesinde yukarıdaki 2. ve 3. adımlar aynı şekilde tekrarlanır.

5. Adım: Bu son adımda, reçine istenildiği sayıda ve sıralamada amino asit bağlandıktan sonra oluşan peptit, ester bağını seçimli olarak hidroliz eden %40 lık HF ile muamele edilerek, reçineden koparılır. Böylece istenilen tekrarlanan üniteye sahip, peptit sentezlenmiş olur. Merrifield'ın tarif etmiş olduğu reaksiyon adımları esas alınarak tıbbi yönelik bilimsel araştırmalarda kullanılmak üzere dizayn edilmiş otomatik çalışan özel peptit makineleri bulunmaktadır.

Bu yöntemle peptid sentezinin başlıca 4 avantajı vardır.

- (i) Çok basamaklı sentezler bu yöntemle hızlı bir şekilde aynı reaksiyon kabında gerçekleştirilir.
- (ii) Katı fazdaki ürün basit bir süzme işlemi ile reaktanlardan kolayca ayrılabilir ki, bu nihai ürünün verim kaybını önler.
- (iii) Yüksek saflıkta ürünler elde edilebilir.
- (iv) Taşıyıcı polimer tekrar tekrar kullanılabilir.



Şema 1.5 : Merrifield katı faz peptit sentez şeması

1.3 Katı Faz Reaksiyonlarında Kullanılan Reçinelerin Sentezi

Merrifield'ın bu ünlü yayınından sonra, katı faz reaksiyonları, sentetik organik kimyanın değişik alanlarında kullanılmaya başlandı. Karboksilik asitlerin alkillenmesinde ve açillendirme reaksiyonlarında [3,4], aldehit ve keton sentezlerinde [5] ve bazı reaksiyonlardaki ara ürünler için yakalama reaktifi olarak [6] katı reçinelerin kullanılmasıyla ilgili literatürde çok sayıda örnek bulunmaktadır.

Bu tip reçineler katı fazda kullanılacak reaksiyonun cinsine de bağlı olarak, reçineye bağlanma noktası sayılabilecek fonksiyonel gruplar taşımaktadır. Bu fonksiyonel grubun yapıya sokulmasında, yukarıda da belirtildiği gibi 2 ana yaklaşım söz konusudur.

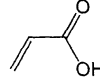
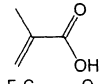
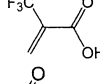
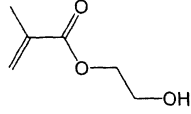
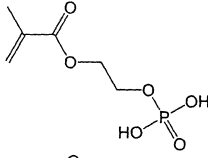
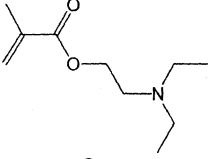
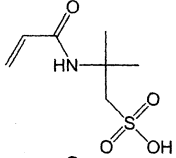
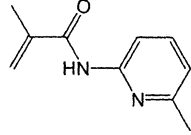
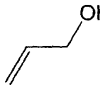
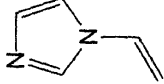
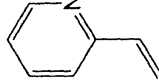
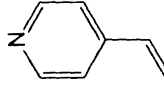
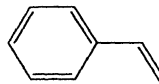
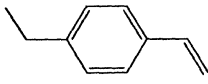
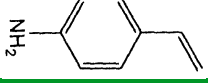
1.3.1 Hazır bir çapraz bağlı polimerin sonradan fonksiyonlandırılması

PS - DVB reçinelerinin sonradan kloro metillendirilmesi polimer modifikasyon yaklaşımına bir örnektir. Bu örnekte klorometil grupları bir başka reaktifle kondensasyonla ester, eter ve amino bağları oluşturabilir. Sonradan modifikasyon yaklaşımının avantajı, modifikasyonla hemen tamamı yüzeyde oluşturulan klorometil gruplarının %100 oranında kullanılabilmesidir.

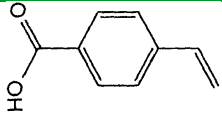
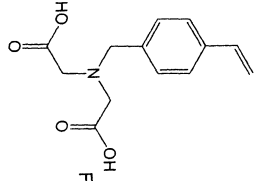
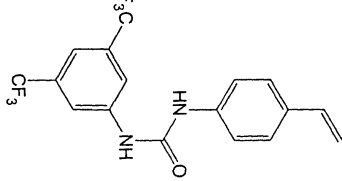
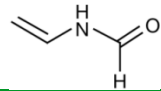
1.3.2 Monomerlerinden itibaren sentez yaklaşımı

Uygun fonksiyonel monomerlerin genellikle süspansiyon ko-polimerleşmesi ile gerçekleştirilir. Bu anlamda kullanılacak vinil monomerlerinin sayısı zannedildiği gibi çok fazla değildir. Prensipte olarak her fonksiyonel grup taşıyan vinil monomeri fonksiyonel monomer olarak tanımlanabilirse de, bunların ancak bazıları yan reaksiyon vermeyip, istenen özellikleri sağlayabilir. Bu anlamda kullanılacak vinil monomerlerinin listesi çizelge 1.1 de verilmişti. Küresel boncuk polimerlerin sentezinde çoğunlukla fonksiyonel monomerler kullanılır. Böylece, küresel boncuk polimerlerin fonksiyonel grupları, monomerin gruplarından elde edilir. Asidik, bazik, nötr ve hidrofobik gruplar taşıyan fonksiyonel monomer, küresel polimerlerin sentezinde kullanılmışlardır.

Çizelge 1.1 : Katı faz reaksiyonları için taşıyıcı sentezlerinde kullanılan fonksiyonel vinil monomerleri

<i>ADI</i>	<i>Yapısı</i>	<i>Referans</i>
Akrilik asit		[7, 8]
Metakrilik asit		[9-14]
2-(Triflorometil)akrilik asit		[11,15]
2-Hidroksietil metakrilat		[16]
2-(Metakriloyloksi)etil fosfat		[17]
N,N-dietilaminoetil metakrilat		[18]
2-Akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit		[19]
2-Metil-N-(6-metil-2-piridinil)-akrilamid		[8]
Allil alkol		[20]
1-Vinilimidazol		[21]
2-Vinilpiridin		[22,23]
4-Vinilpiridin		[21]
Stiren		[24]
4-Etil stiren		[25]
4-Amino stiren		[8,26]

Çizelge 1.2 : Katı faz reaksiyonları için taşıyıcı sentezlerinde kullanılan fonksiyonel vinil monomerleri (Devamı)

<i>ADI</i>	<i>Yapısı</i>	<i>Referans</i>
p- Vinil benzoik asit		[25]
[N-(4-vinilbenzil)imino]-diasetik asit		[27,28]
1 - (3,5 -Bis-trifluorometil-fenil) - 3- (4-vinil-fenil) -üre		[29,30]
N-vinil formamid		[31]

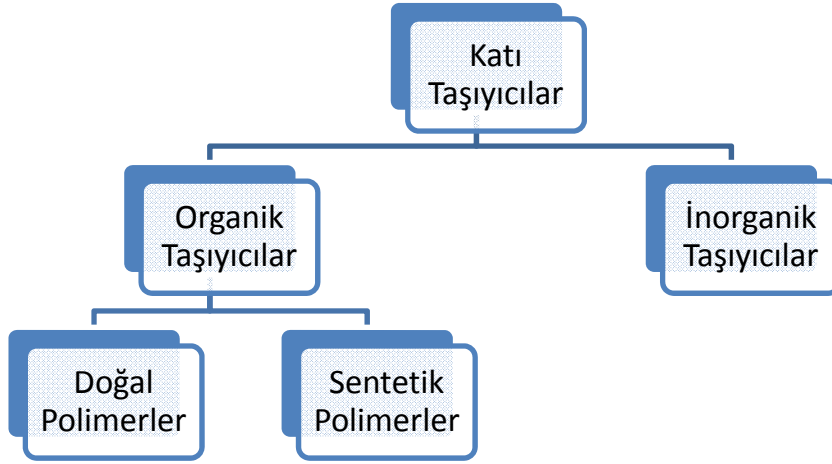
1.4 Katı taşıyıcılar

Günümüzde organik sentezlerde birçok alanda kullanım yeri bulan katı taşıyıcı polimerlerin sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- (i) Mekanik olarak dayanıklı olmalıdırlar.
- (ii) Sıcaklık değişimlerinde kararlılıklarını korumalıdırlar.
- (iii) Reaktiflerle reaksiyona girebilecek grup ihtiva etmelidirler.
- (iv) Fonksiyonlandırılma potansiyeli yüksek olmalı
- (v) Filtrasyon ve saflaştırma aşamalarını kolaylaştırmak için, uygun küre boyutlarında olmalıdırlar (50-300 µm arasında).
- (vi) Farklı ortamlarda kararlılıklarını sürdürmelidirler.
- (vii) Biyolojik amaçlı sentezlerde kullanılacaklarsa, biyo-uyumluluk göstermeli ve sulu ortamlarda şişme özelliği göstermelidirler.

Katı taşıyıcılar, fiziksel özelliklerine göre farklı şekillerde sınıflandırılmaları önerilmiştir[32-33]. Fakat günümüzde yaygın kullanılan katı taşıyıcıları organik ve inorganik taşıyıcılar olarak 2 grupta incelemek mümkündür (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3 : Katı faz sentezlerinde kullanılan taşıyıcıların genel sınıflandırılması



1.4.1 İnorganik taşıyıcılar

Bilimsel ve endüstriyel anlamda en sık kullanılan inorganik taşıyıcı silikalardır. Hem organik çözücülere hem de mineral asitlere karşı inert olmaları, yüksek mekanik dayanıklılıkları, yüksek basınç ve termal kararlılığa sahip olmaları en önemli özellikleri arasında sıralanabilir. Bunların yanı sıra inorganik taşıyıcıların dezavantajları da oldukça fazladır. Düşük iyon değişim hızları ve kapasiteleri, fonksiyonlandırma derecelerinin düşük oluşu, dezavantajlarından bazılarıdır.

1.4.1.1 Silika kompozit kürecikleri

Yüksek polariteye sahip silika küreciklerinin, yüzeyinin gözenekli yapısı sayesinde, polimerleşme kullanılacak monomerin silika yüzeyine tutturulması ile inorganik silika kürecikleri fonksiyonlandırılarak organik sentezlerde taşıyıcı olarak kullanılabilirler.

Ayrıca yüzeyi modifiye edilmiş silika kürecikler organik sentezlerde, kataliz taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Zolfigol [34] tarafından geliştirilen silika sülfürik asit birçok asit kataliz reaksiyonlarında, polistiren sülfonik asit gibi diğer katı taşıyıcı asitlere oranla daha etkili bir proton kaynağıdır.

1.4.2 Organik taşıyıcılar

Organik esaslı taşıyıcı polimerleri, doğal ve sentetik polimerler olarak 2 grupta incelemek mümkündür.

1.4.2.1 Doğal organik taşıyıcılar

Doğal organik taşıyıcılara en iyi örnek selüloz, kitin ve kitinin hidrolizi ile elde edilen kitosandır.

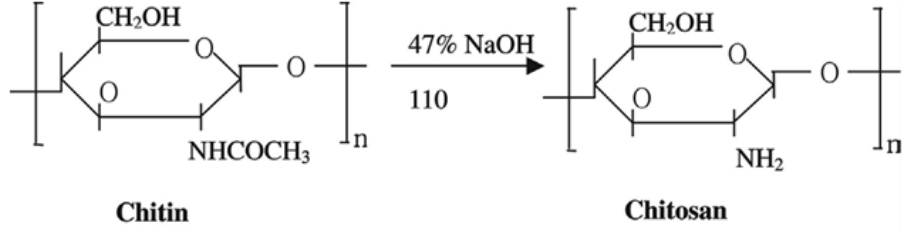
Selülozik taşıyıcılar

Yüzeyindeki OH gruplarının modifikasyonu ile selüloz taşıyıcı olarak kullanılabilir. Bu yöntem Frank [35-36] tarafından geliştirilen SPOT yöntemi ile oldukça paralel ve teknik olarak birebir örtüşen bir yöntemdir. SPOT, diğer katı faz taşıyıcılara oranla oldukça basit ve ucuz bir yöntemdir. Genellikle saf selülozdan yapılan (whatman 50 veya 540) selüloz kâğıtlar, katı faz olarak ilk oligonükleotid [37] ve peptid [38] sentezlerinde kullanılmıştır. Selülozun yapısında bulunan hidroksil grupları ile yüzeye enjekte edilen aminoasidin, aminoasit esterlerinin oluşması ile yüzey modifikasyonu sağlanır. Yüzey modifikasyonlu membranlar peptid sentezinde kullanılması olumlu sonuçlar vermiş olsa da, diğer kimyasal reaksiyonlarda kullanımları oldukça sınırlıdır. [39]

Wegscheider ve Knagg [40]'ın çalışmalarını göre; süstitüe olmamış selülozik iyon değiştiricilerin, iyon değişim hızı yüksek olmasına rağmen oldukça düşük iyon değişim kapasitesine sahiptir.

Kitin ve Kitosan taşıyıcılar

Karides kabuklarından elde edilen ve selülozdan sonra en yaygın kullanılan, doğal taşıyıcı polimer kitin ve deasetilasyonu ile üretilen kitosandır. Kitinin deasetilasyonu ile kitosan sentezi şema 1.6 da gösterilmiştir. Kitosan; moleküler geometrisi ve NH₂ gruplarının yüksek kimyasal reaksiyon vereme eğilimi sayesinde çok daha kolay fonksiyonlandırılabilirdiğinden, kullanım alanı kitine oran daha fazladır. Kitosan, katyonik yapısı sayesinde asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitlerde çözünebilmektedir.



Şema 1.6 : Kitinin hidrolizi ile Kitosan elde edilmesi

Kitosan ağır metallerin seçici olarak sudan ayrılmasında oldukça sık kullanılan bir taşıyıcıdır. [41 - 44]

1.4.2.2 Sentetik organik taşıyıcılar

Sentetik organik taşıyıcılar, genellikle süspansiyon veya ters süspansiyon polimerleşmesi sonucu elde edilen polimer mikro kürecikleridir. [45] Katı taşıyıcıların endüstriyel amaçlı kullanılabilmesi için, küresel yapıda olması gerekmektedir. Bu amaçla en sık kullanılan çapraz bağlı polimer kürecikleri, kolay elde edilebilir ve kolay fonksiyonlandırılabilir olmalarından dolayı, PS-DVB küreleri, Poli(Etilenglikol) – polistiren (PEG-PS) ve hidrofilik PEG esaslı reçineler kullanılmaktadır.

Ayrıca kondenzasyon polimerleşmesi ile elde edilen katı taşıyıcılar iyon değiştirici reçineler bulunmaktadır. Bu tip reçineler küresel yapıda olmamasına rağmen endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı bulmuşlardır. İlk kondenzasyon polimerleşmesi ile elde edilen iyon değiştirici reçine Adams ve Holmes [46] tarafından sentezlenen fenol-formaldehit reçineleridir. Daha sonra farklı fenol ve formaldehitler kullanılarak çok sayıda iyon değiştirici reçine sentezlenmiştir. [47-50]

PS reçineleri

Özellikle peptid sentezinde ilk ve halen en çok kullanılan taşıyıcılar olarak büyük öneme sahiptirler. PS ve DVB den süspansiyon polimerleşmesi ile elde edilen % 1 oranında çapraz bağ içeren hidrofobik küçük moleküler en yaygın olarak kullanılanlardandır. PS hidrofobik kürecikleri, tolüen veya CH_2Cl_2 [51] gibi a-polar çözücülerde çok iyi şiştiklerinden bu çözücülerinin kullanıldığı reaksiyonlarda tercih sebebi olurlar. Bunun yanı sıra N,N-dimetilformamid (DMF), dioksan ve tetrahidrofuran (THF) gibi daha polar çözücü kombinasyonlarında da kullanılabilirler.

Poli(Etilenglikol) – poli(Stiren) (PEG-PS) reçineleri

İlk ticari PEG-PS reçinesi, Mutter'in [52] eski çalışmaları baz alınarak 1980'lerin ortalarında, birbirinden bağımsız olarak ayrı yöntemlerle, Zalipsky, Alberico ve Barany (PEG-PS) [53-54] ve Bayer ve Rapp (TentaGel) [55-56] tarafından üretilmiştir. Bu reçine hidrofobik PS polimeri ile hidrofilik PEG reçinesinin aynı taşıyıcı polimer üzerindeki kombinasyonunu inceleme fikri ile geliştirilmiştir. PEG zincirinin benzersiz esnekliği ile oluşturulan, PEG-PS reçinesi polar ve a-polar çözücülerde kullanılmaya uygundur. [57] Yüksek şişme oranı sayesinde akışkan sistemlerde fiziksel olarak kararlı bir yapı gösterirler. PEG un içeriği farklı reçinelerde önemli ölçüde değişir böylece şişme özelliği belirgin biçimde farklılık gösterebilir. Ayrıca bazı PEG-PS polimerleri TFA ile muamele edildiklerinde, PEG grubu yapıdan ayrılabilir.

Hidrofilik PEG esaslı reçineler

Bu grubun ilk geliştirilen ve en geniş kullanım alanına sahip olan reçine Meldal'ın bulduğu Poli etilenglikolakrilat (PEGA) reçinesidir [58]. Lineer bis ve dallanmış tris-2aminopropil amid –PEG 'un akrilol klorür ile ters süspansiyon polimerleşmesi yöntemi ile elde edilmiş kusursuz kürecikler, tolüen den sulu çözeltilere kadar nerdeyse bütün çözücülerde şişme eğilimi gösterir ve kullanılabilir. Fakat bu grubun ikincil amid bağı ihtiva etmesi sebebiyle, karbon ve karbonyum iyonları ile etkileşimi söz konusudur. Bu problemi çözmek için, PEG ve vinilfenilmetil klorür veya vinilfenilpropil klorür ün ters süspansiyon radikal polimerleşmesi yöntemiyle elde edilen polioksietilen-polistiren (POEPS) reçinesi geliştirilmiştir. [59-60] Fakat bu reçinenin metilli versiyonu PEG ve PS'nin benzilik bağı yüzünden, Lewis asitlerinde kararlı değildir. Ayrıca vinilfenilmetil klorür ünde hazırlanma yöntemi basit bir yöntem değildir. Lewis asitlerinde de kararlı bir yapı olan, Côté [61] tarafından geliştirilen ChemMatrix reçinesi, özellikle katı faz peptid sentezlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Chemmatrix reçinesi, kuvvetli çapraz bağlı yapısı sayesinde, diğer PEG reçinelerine oranla daha iyi mekanik kararlılığa sahiptir. Bu reçine kullanılan birçok çözücüde çözüne bildiği için, geniş çaplı kullanım alanı bulmuştur.

1.5 Küresel Boncuk Polimerlerin Elde Ediliş Yöntemleri

Kusursuz küre şeklindeki boncuk yapılı polimerler, hidrodinamik ve difüzyon özellikleri açısından, düzensiz şekildeki polimerlere oranla, çok daha üstün özelliklere sahiptirler. Küresel boncuk polimerlerinin sentez metotlarının sınıflandırılması genellikle polimer karışımının ilk haline göre yapılır.

- (i) Homojen küreler
- (ii) Heterojen Küreler (emülsiyon ve süspansiyon polimerleşmesi)
- (iii) 2 basamaklı şişme polimerleşmesi
- (iv) Çekirdek-kabuk Polimerleşmesi

1.5.1 Homojen polimerleşme

Bu tip polimerleşme yönteminde, polimer boncuklarının sentezi yapılırken; fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve kalıp (template) dan oluşan homojen karışımı, bir çözücü içersinde çözülür ve polimerleşmesi sağlanır. Kullanılan karışım seyreltildikçe polimerlerin tek parça halinden ziyade küresel yapıda oluşması sağlanır.

Homojen karışımlarda küresel polimerlerin oluşturulması, dispersiyon polimerleşmesi veya çöktürme (precipitation) polimerleşmesi yöntemleri ile yapılır. Her iki yöntemde de polimerleşmenin başlatılması ve çekirdekleştirme (nucleation), polimerleşme ortamında gerçekleştirilir. Arasındaki tek fark polimerleşme ortamında kullanılan çözücünün, oluşan polimerler için ne kadar iyi bir çözücü olup olmadığından kaynaklanır. Çöktürme polimerleşmesinde oluşan polimer çekirdekleri, polimerleşme ortamında şişme eğilimi göstermezler. Küçük partiküllerin koagülasyonu ile polimerleşme meydana gelir ve büyük polimer paçacıkları oluşur. Bu yüzden oluşan polimerler, düzensiz ve birçok farklı boyuttaki paçacıklardan meydana gelir. Bu çalışmalar ilk kez Mosbah [63] tarafından yürütülmüştür. Dispersiyon polimerleşmesinde ise; oluşan polimer tanecikleri çözelti içersinde şişme eğilimi gösterirler. Böylece polimerleşmenin bir kısmı şişen polimer tanecikleri içersinde gerçekleşir. Çözelti ortamına stabilizatörde eklenirse, oluşan polimerlerin küresel yapıda ve hemen hemen benzer boyutlarda (monodispers) olmaları sağlanabilir. Kullanılacak stabilizatör seçimi yapılırken, dikkat edilmesi kriter, polimerleşme ortamında düşük çözünürlüğe sahipken, oluşan polimerle benzer yapıda olması yani polimere ilgi gösterecek bir madde kullanmalıdır.

1.5.2 Heterojen polimerleşme

Birbirine karışamayan, faz farkı oluşturan veya çok az karışan 2 sıvının karıştırılmasıyla, emülsiyon oluşturulması esasına dayanır. Monomerin çözüldüğü sıvı faz her zaman, hacimsel olarak diğer faza oranla daha az kullanılır. Sistem karıştırıldığı zaman küçük damlacıklar oluşur, bu damlacıkların oluştuğu, içinde çözünmüş monomer bulunan faza dispers bu fazın etrafını çevreleyen faza ise devamlı faz (continuous phase) denir. Emülsiyon su içinde yağ veya yağ içinde su fazı olarak 2 tip olarak kullanılabilir. Emülsiyon genellikle kararlı bir yapıya sahip değildir bu yüzden karışımı stabilize etmek için stabilizatör (emulsifier) kullanılır. Stabilizatör devamlı faz ile dispers faz arasında koruyucu bir tabaka oluşturarak, dispers faz damlacıklarını bir birinden ayırarak birbirine yapışmasını engeller. Genellikle stabilizatörler hem su fazında hem de yağ fazında çözünebilen yapıya sahiptirler. Emülsiyonu stabilize etmenin diğer bir yolu ise, dispers veya devamlı fazın viskozitesini arttırmaktır. Devamlı fazın viskozitesi arttırıldığında, damlacıkların hareketleri azaltılır ve böylelikle birbirlerine yapışma oranları da azalmış olur. Genel olarak bu yöntem, devamlı fazın içine suda çözünebilen doğal sakız (xanthan gum), kil, çamur, jelatin gibi viskozite arttırıcı maddeler katılarak yapılır. Dispers fazın viskozitesinin arttırılması ise daha sert “rigid” damlacıkların oluşmasını sağlar ve birbirlerine yapışma eğilimini azaltarak, kusursuz kürecikler elde edilmesini sağlar.

Heterojen polimerleşme, kendi arasında emülsiyon polimerleşmesi ve süspansiyon polimerleşmesi olarak 2 gruba ayrılabilir. Her iki polimerleşme tipinde de monomerler dispers fazda çözülür. Süspansiyon polimerleşmesinde, başlatıcı da monomer gibi dispers fazında çözülür ve polimerleşme ve kürelerin gelişmesi, dispers fazdaki küreler içerisinde gerçekleşir. Diğer taraftan, emülsiyon polimerleşmede ise başaltıcı davalı fazda çözülür ve polimerleşme, dispersiyon fazından monomerlerin ayrılması ve çapraz bağlayıcılarla çapraz bağlanması ile küreciklerin oluşumu devamlı fazda meydana gelir. Süspansiyon polimerleşmesi 1909 da Hoffman ve Delbruch tarafından bulunmuş ve patentlendirilmiştir. Bu teknik hem devamlı fazın su [63-67] olduğu ortamda hem de devamlı fazın yağ [68-72] olduğu fazlarda küresel polimerler elde edilmiştir. Suyun dispers faz olarak kullanılabilmesi için, monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların, su fazı ile kovalent veya çok kuvvetli non-kovalent etkileşim göstermesi gerekmektedir. Suyun

monomer ve çapraz bağlayıcılarla, hidrojen bağı yada diğer polar etkileşim göstermesini engellemek için, likit perfloro karbonlar, mineral yağlar ve silikon yağları devamlı faz olarak kullanılmaktadır. Yağların yüksek viskozitesi sayesinde, süspansiyonun yağ içersinde yapılması, stabilizatör veya emülsiyon yapıcı (emulsifier) gibi katkı maddeleri kullanmadan bile, kararlı damlacıkların oluşması sağlana bildiğinden, daha kolay bir şekilde küreciklerin elde edilmesine olanak sağlar.

1.5.3 İki Basamaklı şişme polimerleşmesi

İki basamaklı şişme polimerleşmesi, ilk önce emülsiyon polimerleşmesi ile elde edilmiş, mikron dan daha küçük tanecik boyutuna sahip, çapraz bağlı olmayan, polimer tohumlarının (seeds) sentezi ile başlar. Elde edilen polimer tanecikleri, polimerleşme karışımı içine konur. Polimer parçacıkları, reaksiyon ortamında şişerek, polimerleşme şişen polimer parçacıklarının içinde gerçekleşir[73]. Bu yöntem, eşit tanecik boyutlarında, küresel polimerlerin elde edilmesine olanak sağlar. [74-79]

1.5.4 Çekirdek – Kabuk polimerleşmesi (Core-Shell tipi fonksiyonel reçineler)

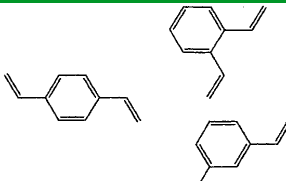
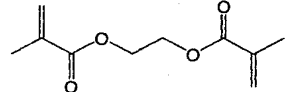
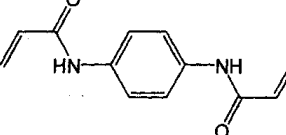
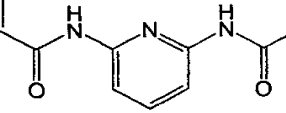
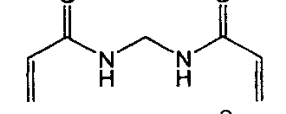
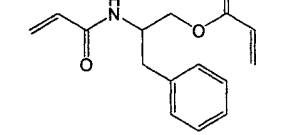
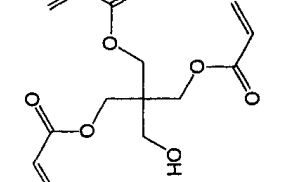
Çekirdek-Kabuk polimerleşmesi, emülsiyon yöntemi ile elde edilmiş, tohum (seed) polimerleşmesinin bir çeşididir. Tohum polimerler, devamlı fazın içinde koyularak, askıda tutulurlar. Emülsiyon polimerleşmesindeki gibi hazırlanan, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı karışımı, devamlı faza eklenerek karışım reaksiyon sonuna kadar sürekli karıştırılır. Küresel boncuklar, istenen tanecik boyutuna ulaşincaya kadar, polimer karışımı, birkaç kez devamlı faza eklenerek polimerleşme gerçekleştirilir. [80-81]

1.6 Çapraz Bağlayıcılar

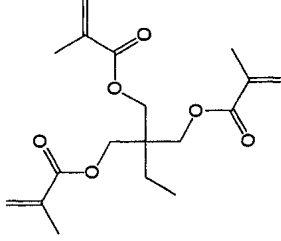
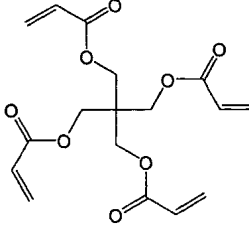
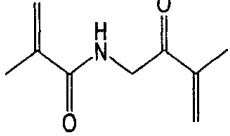
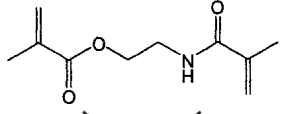
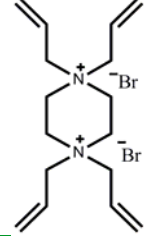
İki veya daha fazla polimerleşebilecek grubu bulunan, birçok molekül, küresel boncuk polimerleri oluşturmak için çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilir. Divinilbenzen, etilene diakrilat gibi en yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar, iki veya 3 tane vinil grubu içerirler [82,83]. Çapraz bağlayıcıları “Suda çözünen çapraz bağlayıcılar” ve “Yağda çözünen çapraz bağlayıcılar” olarak 2 grupta sınıflandırmak

mümkündür. En yaygın kullanılan çapraz bağlayıcıların listesi çizelge 1.4 de özetlenmiştir.

Çizelge 1.4 : Katı faz reaksiyonları için reçine sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar

<i>ADI</i>	<i>Yapısı</i>	<i>Referans</i>
Divinilbenzen		[24]
Etilen Glikoldimetakrilat		[7,9,13,84,85]
N, N'-1, 4 fenilendiakrilamid		[86]
2,6-Bis(akrilamido)pidrin		[87]
N, N'-metilendiakrilamid		[86]
N, O-bisakriloil-L-fenilalaninol		[88]
Pentaeritritol triakrilat		[89]

Çizelge 1.5 : Katı faz reaksiyonları için reçine sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar (Devamı).

<i>ADI</i>	<i>Yapısı</i>	<i>Referans</i>
Trimetilolpropan trimetakrilat		[89,90]
Pentaeritritol tetraakrilat		[89]
N, α -bismetakriloil glisin		[91,92]
N, O-bismetakriloil etanol-amin		[91-93]
N,N,N',N'-tetraallil piperazinyum dibromür		[94]

1.7 Başlatıcılar

Fonksiyonel monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların çoğu, bir veya daha fazla vinil grubuna sahiptir. Fonksiyonel gruba sahip çapraz bağlı polimerlerin hazırlanması için, çapraz bağlayıcı ve monomerin polimerleşme reaksiyonları genellikle serbest radikal polimerleşme yöntemi ile başlatıcıların termal ve fotokimyasal olarak radikal üretilmesi ile başlatılmaktadır. Bu amaçla en sık kullanılan serbest radikal başlatıcıları, suda çözünen monomerler için 2,2'-Azobis (2-metilpropionamidin dihidroklorür) (AIBA) ve organik fazda çözünen monomerler için, 2,2'-Azobis

(isobutyronitrile) (AIBN)'dir. Kullanılan diğer serbest radikal başlatıcıları ise fenil-azo-trifenil-metan, tert-butil peroksit (TBP), asetil peroksit, benzoil peroksit (BPO), lauroil peroksit, tert-butil hidroperoksit ve tert-butil perbenzoat olarak sıralanabilir.

1.8 Süspansiyon Polimerleşmesinde Küre Boyutu Ve Parçacık Boyutu Dağılımını Kontrolü

Hidrofobik çözücü içinde hidrofilik monomer veya hidrofilik çözücü içinde hidrofobik monomerlerin, süspansiyon polimerizasyonunda parçacık boyutunu ve boyut dağılımını kontrol etmek için kullanılabilir hiçbir kesin teori yoktur. Hodge [95] süspansiyon polimerizasyonunun zorluklarını anlatmak için “süspansiyon polimerizasyonu bilimden daha fazla bir sanattır” demiştir. Verilerin çoğu patent literatüründe bulunur ve her ekol kendi yöntemlerini kullanır.

Süspansiyon polimerizasyonunda 2 temel zorluk vardır. Birincisi, reaktör tasarımı ve karıştırıcının seçimidir. İkincisi, organik faz içinde viskozitede çok büyük artış nedeniyle polimerleşme sırasında sistemin parametrelerinin değişmesidir. Birbirine karışmayan sıvılar, reaktörde iyice karıştırılır. Damlacıkların ortalama büyüklüğü, damlacıkların birleşmesi ve birleşmiş damlacıkların karıştırma etkisi ile yeniden bölünmesi arasında termodinamik denge meydana gelir. Bu dengeye yüzey gerilimi, stabilizörün cinsi ve molekül ağırlığı, sürekli faz oranı gibi çok sayıda değişken etki eder. Bu parametrelerin uygun bir kombinasyonu, kusursuz küreciklerin elde edilmesine olanak sağlar.

Küresel taneciklerin boyutuna etki eden birinci faktör devamlı faz -monomer oranı olup bu oranın artması daha küçük tanecikler oluşturur. Diğer önemli etken ise çapraz bağlayıcı (DVB) oranının artması, taneciklerin çabuk sertleşmesine sebep olur ve tanecik boyutunun küçük olmasına ol açar.

Ayrıca sıcaklık da önemli bir faktördür. Akrilik monomerlerin kullanıldığı durumlarda düşük sıcaklıklar (50°C) tercih edilirken, stiren-esaslı monomer karışımlarının süspansiyon polimerizasyonunda oldukça yüksek sıcaklıklar (80°C ve üzeri) tercih edilir[96]. Ayrıca kullanılacak başlatıcının, parçalanma sıcaklığı da polimerleşme prosesindeki sıcaklığın seçilmesinde önemli olan bir başka etkidir. Ancak, taneciklerin boyutunun ayarlanmasında en önemli iki faktör dispersiyon ajanı seçimi ve karıştırma hızıdır. Dispersiyon ajanı genellikle iyonik ya da non-iyonik bir

polimer olup, iyi bir stabilite sağlamak için süspansiyon damlacıkları içinde sertleşmeye başlayan polimerin yüzeyine yapışarak, taneciklerin birleşmesini önler[97].

Suda çözünebilir polimerler, sıklıkla tuzlar veya poli-elektrolitlerle birlikte, en yaygın olarak kullanılan dispersiyon ajanlarıdır.

Sherrington[98] ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi, dispersiyon ajanı olarak polivinil alkol veya polivinilpirolidon (100-200 mikron) yerine Arap zıncığı (Gum Arabic) kullanılarak daha büyük parçacık boyutları (250-1000 mikron) elde edilmektedir. Eğer çok az miktarlarda bile yüzey aktif maddeler (sodyum dodesil sülfat gibi) kullanılırsa, daha da küçük tanecik boyutları (10-100 mikron) elde edilir[99-100]. Mikron-altı boyutlar sadece yüzey aktif maddeler kullanıldığında elde edilebilir. Bu tür proseslere genellikle emülsiyon polimerleşmesi adı verilir. [101-102] Aslında ideal emülsiyon polimerleşmesinde başlatıcı sürekli fazda bulunduğundan, buradaki polimerleşmede başlatıcı monomer fazında çözülmüş olup buna, mikro-süspansiyon polimerleşmesi prosesi demek daha doğru olur.

Karıştırma işlemi, en azından genellikle 'yapışma periyodu' denen polimerleşme sırasında çok önemlidir. Monomerlerin polimerleşmesiyle damlacıkların içindeki organik fazın viskozitesi gittikçe artar. Parçalama ile monomer yeniden dağılmaya uğrayarak, karıştırma daha zor hale gelir ve belirli bir viskozite sınırına kadar, tanecikler birbirlerine yapışma eğilimi gösterirler. Karıştırma hızı yeterli olmadığı takdirde, devam eden birleştirme monomer fazının tümünün pıhtılaşmasına yol açabilir.

Öte yandan, özellikle çapraz bağlayıcı oranı yüksek olduğunda, kısmen polimerleşen damlacıklar aynı zamanda kademeli olarak giderek daha sert duruma gelir. Belirli bir aşamadan sonra, parçacıkların hem yeniden bölünmesi ve hem de birleşme imkansız hale gelir. Bu aşamadan sonra, karıştırma işlemi sadece boncukları askıda tutmak için yararlıdır.

'Yapışma periyodu' burada uygulanan polimerleşme sıcaklığına ve çapraz bağlayıcı miktarına bağlı olarak oldukça kısadır. Karıştırıcının sağladığı merkezkaç kuvvet reaktör çapı boyunca değişkendir ve farklı noktalarda parçalanma bıçak, pervanenin geometrisine bağlıdır. Sonuç olarak elde edilen ürünün tanecik boyut dağılımı

oldukça geniştir. Daha büyük reaktörler için dağılım daha dardır, bu nedenle laboratuvar ölçeğinde daha dar dağılımlar elde etmek zordur. Bir özel silindirik reaktör tasarımının daha dar tanecik boyu aralığı sağladığı iddia edilmiştir[96].

Emülgatör kullanılmadan emülsiyon polimerizasyonu yapılarak (Emulsifier-free emulsion polymerization), mikron-altı boyutlarda tanecikler elde etmek mümkündür[102]. Bu yolla 10-50 mikrona kadar dar boyut aralığına sahip tanecikler oluşturmak için çeşitli prosesler kullanılabilir. Son zamanlarda suda çözülmüş selüloz türevlerinin dar boyut aralıklı stiren tanecikleri üretiminde başarıyla kullanıldığı gösterilmiştir[103].

Organik sentezlerde ve kataliz taşıyıcı olarak kullanımlarda tercih edilen boyut aralığı 100-500 mikron olup, belirli partikül boyutlarına sahip boncuk elde etmek için en basit yol Tomoi ve Ford[99] tarafından önerilen eleme işlemidir. "Son zamanlarda, dar boyut aralığında taneciklerin sanayi ölçeklerde üretimine imkan veren bir proses Dow Chemical Company tarafından patentlenmiştir. Ancak bu teknolojinin laboratuvar ölçekli sentezlerde işe yaraması pek olası görünmemektedir.

1.8.1 Şişme davranışları ve gözeneklilik

Organik reaktifler için taşıyıcı olan küresel polimer taneciklerinin gözeneklilikleri genellikle kuru halde cıva giriciliğine dayanan porozimeterlerle ölçülür. Yüzey alanları ise azot adsorpsiyonuna dayanan bir yöntemle ölçülür.

Şişme davranışları ise belli bir çözücüde bekletilerek meydana gelen ağırlık artışına dayanarak belirlenir. Bir çözücüdeki şişme oranı, polimerin çözücüye olan ilgisine, sıcaklığa ve gözeneklilik derecesine bağlıdır.

Çapraz bağlı polimerler gözenek büyüklüğü ve şişme davranışlarına göre 3 ayrı grupta incelenebilir.

- (i) Mikroporoz (Jel Tipi) Reçineler
- (ii) Makroporoz Reçineler
- (iii) Makroretiküler Reçineler

1.8.1.1 Mikroporoz (jel tipi) reçineler

Mikroporoz diğer bir tabirle jel tipi reçineler çapraz bağlanma derecesi çok düşük (%1-5) olan reçineler denir. Bu tip reçinelerin gözeneklilik derecesi sabit olmayıp,

kullanılan çözücüye ve sıcaklığa göre farklılık gösterirler. Bu tip reçinelerin kimyasal reaksiyona yatkınlıkları kullanılan, monomere ve lineer polimerle çok yakındır. Mikroporoz reçineler, düşük çapraz bağlanma dereceleri sayesinde, nerdeyse lineer polimerleri esnek bir yapıya sahiptirler. Bu yüzden lineer polimerlerinin çözündüğü çözücülerde, kolaylıkla şişerler. Mikroporoz reçinelerin kullanıldığı reaksiyonlarda, polimerin reaktiflerle etkileşim yüzeyini ve dolayısıyla reaksiyon hızını arttırmak adına, reçinenin en fazla oranda şiştiği çözücü ortamı kullanılır. Bu tip reçinelerde çözücü ortamdan uzaklaştırıldığı zaman gözenekleri tamamen kapanır.

1.8.1.2 Makroporoz reçineler

Makroporoz reçinelerin çapraz bağlanma dereceleri mikroporoz reçinelere oranla daha yüksektir (%5-40) ve dolayısıyla lineer polimerinin çözündüğü çözücülerde şişme oranları düşük polimerlerdir. Bu sebeple fonksiyonel grupların bir kısmını çapraz polimer yapısı içinde kalarak reaksiyona girmezler. Lineer polimerlerini çözen çözücüler, ortamdan uzaklaştırıldığı zaman gözenekler tamamen kapanmaz. Bu tip reçinelerin gözenek alanları 700 m²/g dan daha fazla olabilir.

1.8.1.3 Makroretiküler reçineler

Çapraz bağlanma derecesi çok yüksek olan reçinelerdir (%30-60). Kullanılan hiçbir çözücüde şişme eğilimi göstermezler ve gözenek büyüklükleri her zaman sabit kalır. Polimerleşme sırasında kullanılan fonksiyonel grupların büyük bir kısmı polimer matrisi içinde kalarak reaksiyon vermezler. Hiçbir çözücüde şişme eğilimi göstermediklerinden, kullanıldıkları reaksiyonlarda çözücü seçicilikleri yoktur. Bu özellikleri yüzünden iyon değiştirici reçineler çapraz bağlanma oranı çok yüksek olan makroretiküler reçinelerden yapılırlar.

1.9 İyon Değiştirici Ve/Veya Şelat Yapıcı Fonksiyonel Gruba Sahip Reçineler

İyon değiştiriciler, anyonik veya katyonik gruplar ihtiva eden fonksiyonel gruplarla sahip, çapraz bağlı taşıyıcı polimerlerin, anyonik veya katyonik gruplarının çözeltideki benzer yüklü iyonlar ile yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu sentetik reçineler yapı olarak iki kısımdan oluşur. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer) diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplardan oluşturur. Bu hidrokarbon ağ genel olarak

laboratuarda kullanılan çözücülerde çözünmeyen inert taşıyıcı iskelet olarak kullanılır. Taşıyıcı inert matrise bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptirler. Bu nedenle eğer bir değiştirici parçası, iyon içeren sulu çözelti ile etkileşime sokulursa, çözeltideki iyonlar, fonksiyonel gruba bağlı olan iyonlarla değiştirilebilir. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların özellikleri ile belirlenir. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla reaksiyona girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel gruplar, sulu ortamdaki anyonlar ile reaksiyona girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır. Metaller ile kompleks veya şelat oluşturan reçineler, katalizatör olarak [104,105], organik sentezlerde [106,107], nükleer kimyada [108], eser miktarda metallerin tespiti ve geri kazanımında [109,110], su ve atık su temizliğinde [111,112], çevre temizliği ve hidrometalurji [113,114] gibi uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Hale çalışmasında [115], şelat ve kompleks oluşturan reçineler, metal tutan fonksiyonel grubun, rejenerasyonu için kullanılan asit veya baza karşı dayanıklı ve mekanik stabiliteye sahip olmaları gerektiğini belirtmiştir.

Metallerle şelat yapan polimerik reçineler ve iyon değiştirici membranlarla ilgili önemli çalışmalar yapan H. P Gregor[116], katı taşıyıcı polimer ve şelat yapıcı fonksiyonel grupların şu şekilde tanımlamıştır.

- (i) Şelat yapıcı fonksiyonel gruplar, taşıyıcı polimer yüzeyine kimyasal bağlarla bağlanabilmelidir.
- (ii) Polimerleşme reaksiyonu boyunca, stabil olmalıdır ve yapısını korumalıdır.
- (iii) Fonksiyonel grupların şelat yapma özelliği oldukça kuvvetli değildir ve taşıyıcı polimerin yapısı şelat oluşturma özelliğini engellememelidir.
- (iv) Şelat yapısı monomerik üniteye düzenli ve aynı olmalıdır.

1.9.1 İyon değiştirici ve/veya şelat yapıcı fonksiyonel gruba sahip reçinelerin sentezi

Şelat yapan iyonik reçineler 2 farklı yöntemle elde edilebilirler.

- (i) Çapraz bağlı taşıyıcı polimerik yapıya, şelat yapıcı fonksiyonel grubun kimyasal bağlar ile bağlanması

(ii) Şelat oluşturabilen bir fonksiyonel grup ihtiva eden, çapraz bağlanabilir bir monomerin, çapraz bağlayıcılar ile doğrudan polimerleştirilmesi.

Şelat oluşturabilen fonksiyonel gruba sahip ve çapraz bağlanabilir monomer sayısının fazla olmaması ve yüzünden, şelat yapıcı ligandın taşıyıcı polimer yüzeyine sonradan bağlanması daha fazla tercih edilen bir yöntemdir. Literatürlerde şelat yapıcı grupların polimer matrisine bağlanması için çok sayıda yöntem bulunmaktadır [117-119]. Bu yöntemlerde genellikle taşıyıcı çapraz bağlı polimer iskeleti ilk önce klorometillendirilerek, şelat yapıcı fonksiyonel grup ile modifiye edilmesi yöntemi kullanılmaktadır.

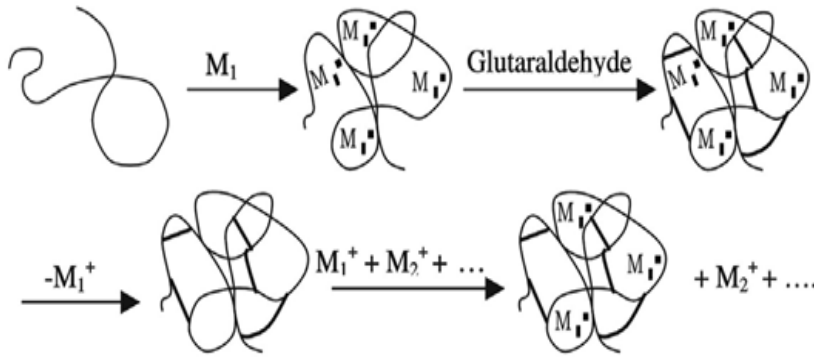
1.9.1.1 Polimerik taşıyıcı iskeletin sentezlenmesi

Yukarda da belirtildiği gibi polimerik taşıyıcı yapının iyon değiştirici reçinelerde kullanılabilmesi için, taşıyıcı polimer yapısının bilinen çözücülerde çözünmemesi, yüksek termal ve mekanik stabiliteye sahip olmaları ve asit ve bazlara karşı inert olmaları gerekmektedir.

1.9.2 Şelat yapıcı ligandın polimerik iskelete bağlanması (polimer yüzey modifikasyonu)

Kullanılan, çapraz bağlı polimer iskeletine, kompleks veya şelat oluşturan ligandın bağlanması, kullanılacak ligandın ve taşıyıcı iskeletin kimyasal özelliklerine bağlı olarak, kimyasal bağlarla direk bağlanabildiği gibi, taşıyıcı iskeletin ilk önce klorometilleme gibi yöntemlerle yüzey modifikasyonunun yapılmasının ardından, ligandın taşıyıcı iskelet üzerine bağlanması sağlanabilir.

Ayrıca kalıp (template) polimerler kullanılarak, elde edilen polimerik reçinenin belirli bir metal iyonu için seçimli hale getirilmesi de mümkündür. Bu yöntem için, ilk etapta lineer polimerin metal ile şelat oluşturulması sağlanır. Metal ile şelat oluşturan, lineer polimer çapraz bağlayıcılarla polimerleştirilerek, metal iyonunun polimer yapısı içine gömülmesi sağlanır. Kuvvetli asitler yardımıyla, metal iyonu polimer yapısından ayrılarak, çapraz bağlanmış polimer içinde şelat oluşturduğu metal iyonunun geometrik yapısına uygun boşluklar, oluşması sağlanır. Daha sonra bu polimer metal iyonu ihtiva eden çözelti içine koyulduğunda, geçmişi hatırlayarak, lineer polimerken şelat oluşturduğu metal iyonunu seçimli olarak tutar. Bu özelliklerinden dolayı bu tip polimerlere geçmişi hatırlayan polimerlerde denir.



Şema 1.7 : Doo – Kyung Moon[44] tarafından yapılan Cu(II) iyonlarına seçici reçine

Doo – Kyung Moon ve grubu [44] tarafından yapılan bir çalışmada, çözeltideki Cu(II) iyonları kitosan ile kompleks oluşturması sağlandıktan sonra, glutaraldehit çapraz bağlayıcısı ile etkileşime sokulduktan sonra hidroklorik asit yardımı ile Cu(II) polimer yapısından uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde çapraz bağlı polimer, Cu(II) iyonuna karşı seçicilik kazanmıştır.

1.10 Amin Fonksiyonlu Reçineler

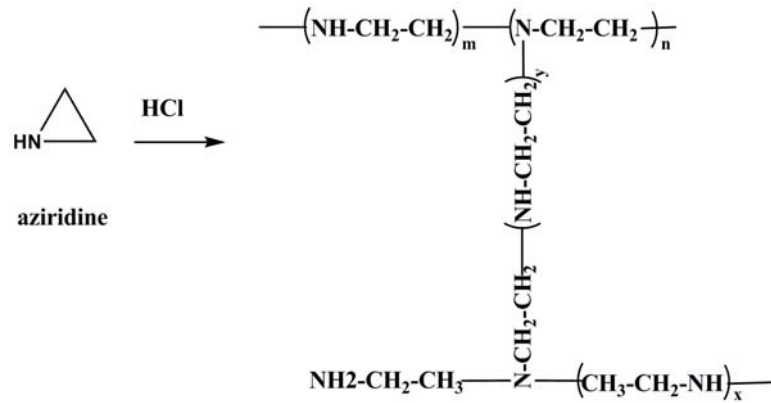
Amino grubu, yüksek reaksiyon kabiliyeti nedeniyle kolayca başka gruplara dönüşebildiği ve çok çeşitli molekülleri bağlayabildiği için özel bir öneme sahiptir. Bu nedenle amin fonksiyonlu reçinelerin sentezi pek çok araştırmaya konu olmuştur. Amin fonksiyonlu polimerlerin en basit örneği doğal bir polimer olan kitosandır. Bu polimer kitinin hidrolizi ile elde edilir (şema 1.6). Her tekrarlanan ünitesinde bir amino grubu taşıyan kitosan, suda çözünen bir polimer olup, biyolojik amaçlı uygulamalarda özellikle ilaç kaplanmasında (drug encapsulation) yaygın olarak kullanılmaktadır [120,121]. Çok kolay çapraz bağlanarak çözünmez polimere dönüştürülebildiği için amin fonksiyonlu polimerlerin en kolay ulaşılabilen örneklerinden birisidir.

1.11 Stiren Esaslı Amin Fonksiyonlu Reçineler

Para amino stiren[8,26]'in polimerleşmesi ile veya stiren divinil benzen reçinenin nitrolanmasını takiben indirgenmekle elde bilirlir [122]. Buradaki para amino stiren ucuz bir polimer olmadığından bu alanda yaygın kullanımı yok denecek kadar azdır.

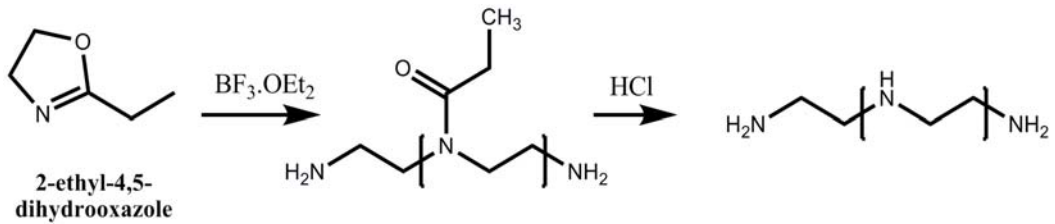
Amin fonksiyonlu polimerlerin hem akademik hem de endüstriyel anlamda en önemlisi polivinil amindir. Ancak vinil amin monomeri mevcut olmadığından bu polimere başka yollardan ulaşılabilir.

Eskiden amin fonksiyonel grulu polimer ihtiyacı, etileniminin halka açılma polimerleşmesi ile [123-125] elde edilmiştir (Şema 1.8). Ancak burada elde edilen polietilen imin dallanmış olup, yaklaşık %25 oranında tersiyer amin içerir.



Şema 1.8 : Aziridin'in halka açılma reaksiyonu ile dallanmış amin fonksiyonel grulu polimer elde edilmesi.

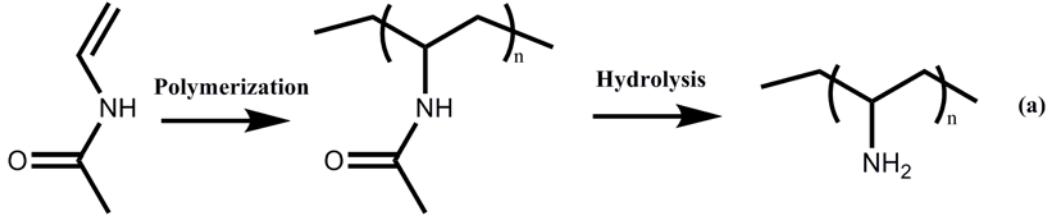
Lineer poli (etilenimin) ise 2-etil oksoazolinin halka açılması polimerleşmesi ile elde edilen N-sübtütüe polimer [126-128]'in hidrolizi ile elde edilir (Şema 1.9).



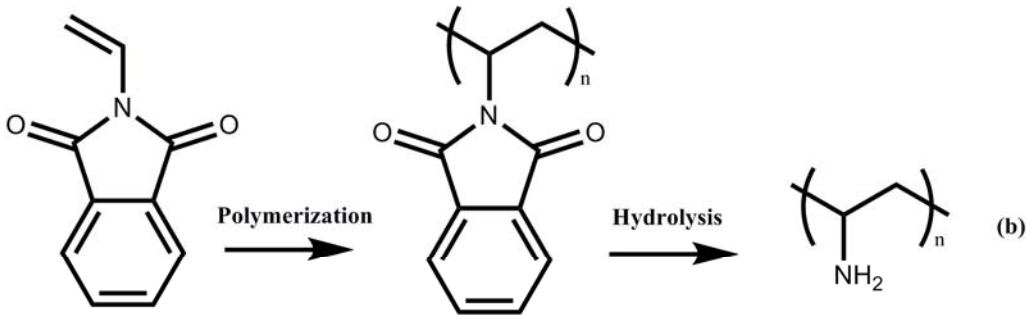
Şema 1.9 : 2-etil oksoazolin'in halka açılması polimerleşmesi ile Lineer poli (etilenimin) elde edilmesi.

Farklı yöntemlerle saf poli (vinil amin) elde etmek için çok sayıda denemeler yapılmıştır. Bunlardan yaygın kullanılanları, N-vinil asetamid (Şema 1.10 (a)), N-vinil ftalimit (Şema 1.10 (b)) ve N-vinil üretan (Şema 1.10 (c)) monomerlerinin polimerleştirilmesi ve elde edilen polimerin hidroliz edilmesi sonucu oluşan poli (vinil amin)'lerdir. Bu monomerlerin düşük polimerleşme eğilimleri yanında,

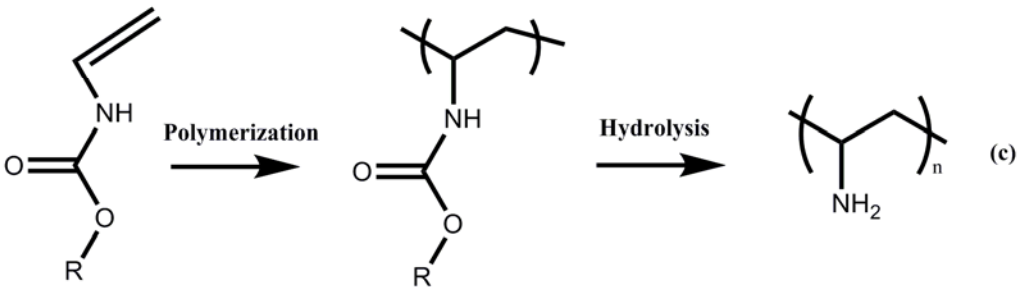
karşılaşılan en önemli problemlerden bir tanesi de üretilen polimerin meşakkatli saflaştırma ve ayırma yöntemleri kullanılmasıydı. Radikal başlatıcılarla, çok hızlı bir şekilde polimerleştirebilen yeni N-vinil formamid monomeriyle, kısa bir zaman içerisinde yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilmektedir.



N-vinyl acetamide



N-vinyl phthalimide



N-vinyl urethanes

Şema 1.10 : Vinil amitlerin polimerleşmesi ve hidrolizle polivinilamin sentezleri

Lineer poli (vinilformamid)'in en ilgi çekici özelliklerinden bir tanesi suda çözünmesidir. Polar formamido grubuna rağmen PNVF, sadece suda ve düşük alkol çözeltilerinde çözünebilmektedir. Aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, CH₂Cl₂, CHCl₃, aseton, dioksan, THF ve hatta DMF de çözünmemektedir. Bu özelliği

formamido grupları arasındaki, kuvvetli moleküller arası (intermoleküler) hidrojen bağları sayesinde kazandığı düşünülebilir.

Literatürlerde NVF in ko-polimerleştirilmesine değinen yayınlar oldukça azdır [31,129,130]. Önümüzdeki bir kaç yıl içerisinde, N-vinil formamid ihtiyaçları hızla artacak gibi gözükmektedir.

1.12 Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmamızda suda çözünebilir yeni ticari hale gelen N-vinilform amid monomeri kullanılarak, çapraz bağlı polivinilfrom amid ve bunun hidrolizi ile çapraz bağlı polivinilamin mikro kürecikleri elde edilmesi amaçlanmıştır. Amin fonksiyonel gruplu polimerlerin en basit üyesi, poli (vinil amin) son zamanlara kadar kolay elde edilemiyordu.

Yakın zaman önce ticari olarak üretilmeye başlanan N-vinil formamid, poli (vinil amin) eldesi için kullanılabilir en önemli monomer olarak düşünülebilir. Bu çalışmanın hedefi olan çapraz bağlı poli (vinil amin)'i mikro kürecikler halinde elde etmek için burada yeni bir ters-süspansiyon (yağ içinde su) polimerleşmesi metodu geliştirilmiştir. Literatürlerde, çapraz bağlı poli (vinil amine) mikro küreciklerinin elde edilmesine ilişkin literatürde hiç bir çalışma bulunmamaktadır.

Elde edilen polimerlerin, yapıları her aşamada titrimetrik yöntemler ve spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Kullanılan Maddeler

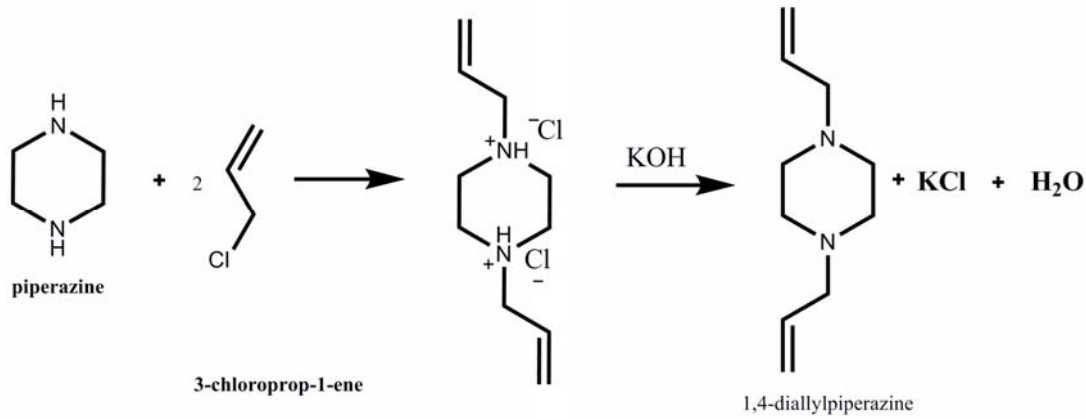
Piperazin (Aldrich),	Eriokrom Black T (Merck)
3-Kloro-1-propen (Aldrich),	Amonyum Klorür, (Merck)
N-Vinil form amid (Aldrich), (kullanılmadan önce vakumda distillendi)	Amonyak (%25), (Merck)
Span 60 (Henkel)	KOH, (Merck)
Span 80 (Henkel),	Etanol(Merck)
2,2'-Azobis (2-metilpropionamidin dihidroklorür) (Aldrich),	NaOH, MnCl ₂ .4 H ₂ O, (Merck)
Fosforoz asit (Aldrich),	CuSO ₄ .5 H ₂ O, (Merck)
Toluen (kullanılmadan önce vakumda distillendi)	FeCl ₃ .6 H ₂ O, (Merck)
Formaldehit, (Merck)	NiCl ₂ .6 H ₂ O, (Merck)
Derişik Sülfürik asit, (Merck)	MgSO ₄ .7 H ₂ O, (Merck)
Potasyum Tiyosiyanat (Merck)	CaCl ₂ .4 H ₂ O, (Merck)
Mureksid, (Merck)	Na ₂ EDTA.2H ₂ O, (Merck)

2.2 Kullanılan Aletler

Elde edilen ürünlerin bütün basamaklarda, yapısal değişiklikleri izlemek amacıyla FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Çapraz bağlı polimer küreciklerinin fiziksel yapıları, şekilleri ve boyutları, XSZ model tek zoomlu mikroskop, CDD dijital kamera (TK 1381 EG) ve Image-Pro Plus programlı bir bilgisayardan oluşan, görüntü analiz sistemi ile incelendi. Fosfometilenmiş polimerlerin metal iyonu tutma kapasiteleri ise Chebios Optimum-One model UV görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak, kolorimetrik analizler ile belirlendi.

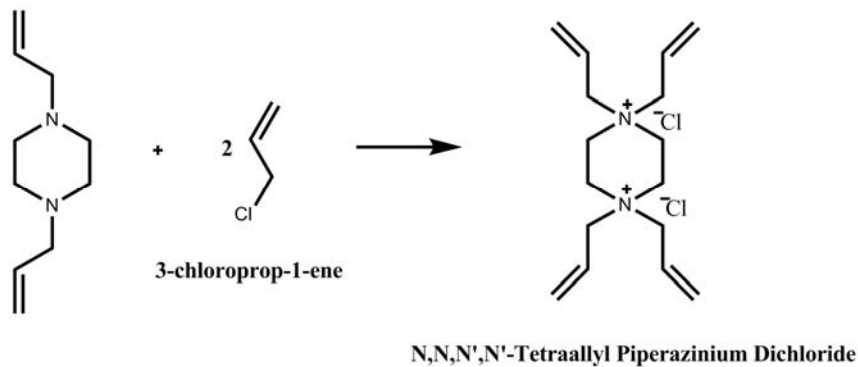
2.3 N,N,N',N'-Tetraallil Piperazinyum Diklorür (TAP) Çapraz Bağlayıcısının Hazırlanması

Suda çözüne bilen ve hidroliz olmayan bir çapraz bağlayıcı olan N,N,N',N'-Tetraallil Piperazinyum diklorür ilgili literatüre göre [46] hazırlandı. 86,14 g (1 mol) piperazin 500 ml'lik erlen içersine koyuldu ve 100 ml etanol de çözüldü. Etanolde çözülmüş piperazin üzerine 155 g (2,02 mol, 165 ml, d= 0.939 g/mL 25°C de) 3-kloro-1-propen yavaş yavaş damlatıldı.



Şema 2.1 : 1,4 diallil piperazin sentezi

Daha sonra 1 mol KOH (56 gr) 100 ml etanol de çözümlenerek, 1,4 diallilpiperazin çözeltisinin içine eklendi. Çöken KCl tuzu süzülerek, ortamdan uzaklaştırıldı. 1,4 diallilpiperazin vakumda distillenerek saflaştırıldı. Daha sonra, çözelti üstüne mol olarak 2 misli oranda 3-kloro-1-propen eklendi.



Şema 2.2 : N,N,N',N'-Tetraallil piperazinyum diklorür sentezi.

Amin gruplarının kuaternizasyon reaksiyonları çok şiddetli ve ekzotermik olduğundan, reaksiyonu kontrol edebilmek için, 1,4 diallilpiperazin buz banyosu

içine yerleştirilmiş bir erlenin içinde, üzerine yavaş yavaş 3-kloro-1-propen çözeltisi damlatılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyonun tamamlanması için 2 gece oda sıcaklığında bekletildi. TAP nem kapan bir madde olduğu için şilifli bir erlen kullanılmış ve reaksiyon tamamlana kadar ağzı kapalı tutuldu.

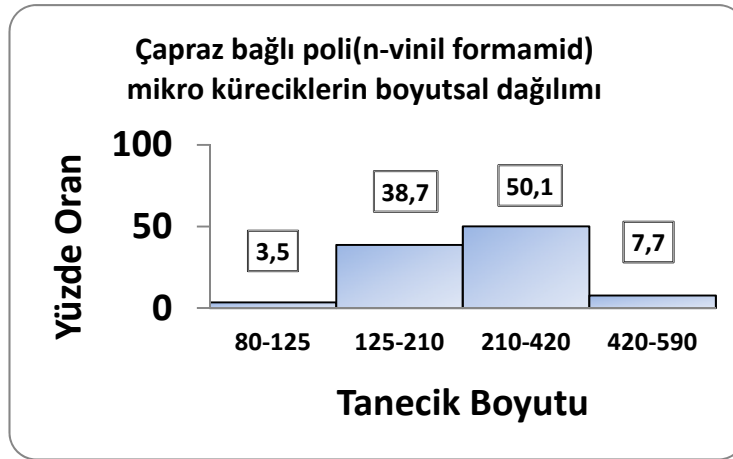
2.4 Çapraz Bağlı Poli (N-Vinil Formamid) Polimer Mikro-Küreciklerinin Hazırlanması

Ticari olarak yeni üretilmeye başlanan ve en önemli özelliği suda çözünebilen bir monomer olan NVF'nin polimerleştirilmesi için ters süspansiyon polimerleşmesi yöntemi kullanıldı. Bu yöntem gereği, polimerleşme yağ içersindeki su fazında gerçekleştirilmiş ve su fazının yağ fazı içersinde dispers olabilmesi için birçok stabilizatörler denendi. Değişik konsantrasyonlarda, Poli (vinil asetat) (30 % hidroliz edilmiş), poli (hidroksietil metakrilat-ko-metil metakrilat) (1/1), poli (stiren-alt-maleik asit), poli (2-hidroksi propilen maleat), HLB, Span 60 ve Span 80 stabilizatörleri arasında Span 60 ve Span 80 in beraber kullanıldığı durumlarda şekil olarak küresel yapıya en yakın sonuçlar alındı. Sistemde devamlı faz olarak toluen, dispers faz olarak ise su kullanıldı.

İlk olarak, reaksiyonda devamlı faz olarak kullanılacak toluen ve su fazında çözünebilen monomer N-vinil formamid ayrı ayrı vakumda distillendi. Reaksiyon hazırlıklarına, ilk olarak devamlı fazın hazırlanması ile başlandı. 250 ml'lik bir erlen içersinde 135 ml toluen koyularak, su fazının toluen içersinde dispers olabilmesi için 1,85 gr Span 60 ve 0,62 gr Span 80 dispersant olarak eklendi. Dispersantlar erlen içersinde tamamen çözündükten sonra, devamlı faz sisteminden 5 dk azot gazı geçirildi. Daha sonra farklı bir erlen içersine 12,5 ml su içersinde, 6,16 gr (0,019 mol) suda çözünebilen bir çapraz bağlayıcı olan TAP çözüldü. Karışım üzerine 11,2 gr (0,157 mol) NVF monomeri eklenerek, karıştırıldı.

Dispers faza başlatıcı eklenmeden önce karışımdan 5 dk azot gazı geçirildi. Daha sonra sisteme su da çözülebilen bir başlatıcı olan AIBA' dan 0,5 gr (0,0018 mol) eklenerek tekrar 2-3 dk azot gazı geçirildi. Mekanik karıştırıcı, azot girişi ve geri soğutucu bağlanmış olan 500 ml'lik 3 boyunlu bir balon yağ banyosuna yerleştirildi. 500 ml'lik balon içine ilk olarak devamlı faz olan toluen ve dispersant karışımı eklendi ve mekanik karıştırıcı çalıştırıldı. Mekanik karıştırıcı çalışırken bir damlatma hunisi yardımıyla, dispers faz yavaş yavaş devamlı faz içine damlatıldı. Yağ banyosu

sıcaklığı kontrollü olarak 75°C ye çıkartılarak, karıştırma hızı 850-950 dakika/devir (rpm) olacak şekilde sabit tutuldu. Polimerleşme reaksiyonu 3 saat devam etti. Oluşan mikro kürecikler halindeki ürün dekante edilerek ayrıldıktan sonra su ve asetonla yıkanarak, 50°C’de vakum altında etüvde kurutuldu. Kuruyan mikro küreler farklı por genişliğindeki eleklerden geçirilerek sınıflandırıldı. Elde edilen, çapraz bağlı poli (N-vinil formamid) polimer mikro-küreciklerinin boyutsal dağılım oranları aşağıdaki şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Ters süspansiyon polimerleşmesi ile elde edilen çapraz bağlı poli (N-vinil formamid) mikro küreciklerin boyutsal dağılımı

2.5 Polimerin Hidrolizi ile Poli (vinil amin) Küreciklerinin Elde Edilmesi

Ters süspansiyon polimerleşme yöntemi ile elde edilen poli (N-vinil formamid) çapraz bağlı mikro kürecikleri, formamide grupların hidrolizi ile poli (Vinil amin)’e dönüştürüldü. Hidroliz işlemi 2 basamak üzerinden gerçekleştirildi. Birinci basamakta; poli (N-vinil formamid) kürelerinden 15 gr alınarak 3 boyunlu 100 ml’lik bir balon içersine koyuldu ve üzerine 50 ml %20’lik H₂SO₄ ilave edildi. Balon 100°C’ye ayarlandı yağ banyosunda geri soğutucu ile 1 gece bırakıldı.

Süzülerek dekante edilen polimer kürecikleri asidin tamamen yüzeyinden uzaklaştırılması için, su ile güzelce yıkandı ve 250 ml’lik bir beher içersine alınarak 150 ml su ile asidin ortamdaki tamamen uzaklaştırılması sağlandı. İkinci basamakta ise polimer kürecikleri 3 boyunlu 100 ml’lik bir balon içersine koyuldu ve üzerine 50 ml, 4M NaOH çözeltisi eklendi. Balon yağ banyosuna yerleştirilerek 100°C sabit sıcaklıkta 1 gün geri soğutucu ile muamele edildi. Formamide gruplarının tamamen

amin gruplarına dönüştürülmesi için aynı işlem, sıvı NaOH fazı dekante edilerek, yeniden 50 ml, 4M NaOH çözeltisi eklendi ve aynı şartlarda bir gün daha reaksiyonun tamamlanması beklendi. Böylece formamide gruplarının hemen hemen hepsi amin gruplarına dönüştürüldü. Polimer kürecikleri süzülerek dekante edilip ayrıldıktan sonra bol su ile yıkanarak NaOH'in polimer yüzeyinden tamamen uzaklaştırılması sağlandı. Daha sonra 50°C'de vakum altında etüvde kurutuldu.

2.5.1 Poli (vinil amin) mikro-küreciklerinin amin içeriğinin tespiti

Bazık özellikteki amin gruplarının proton alma eğiliminden yararlanarak Poli (vinil amin)'lerinin amin içeriği tayini yapıldı. Bunun için; 0,340 gr polimer 100 ml'lik şilifli bir erlen içine koyularak, üzerine 20 ml titrisolden hazırlanan 1 N standart H₂SO₄ çözeltisi ile etkileştirildi. 1-2 gün karıştırıcıda bekletilerek, bütün amin gruplarının, asit ile reaksiyona girmesi sağlandı. Daha sonra, süzülerek H₂SO₄ çözeltisinden, 5 ml alınarak, konsantrasyonu 0,1 N standart asit çözeltisi ile belirlenen, 0,102 M NaOH çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu reaksiyona girmeyen madde miktarı karşılığı 36,6 ml NaOH harcandı.

Polimer koyulmaması durumunda harcanacak madde miktarı hesaplandığında,

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

M₁= H₂SO₄ konsantrasyonu; M₂= NaOH konsantrasyonu

V₁= H₂SO₄ hacmi (ml); V₂= NaOH hacmi (ml)

$$5 \text{ M} \times 1 \text{ ml} = 0,102 \text{ M} \times V_2 \text{ den } V_2 = 49,02 \text{ ml bulunacaktı.}$$

Bu durumda polimer küreciklerinin yapısında bulunun amin grupları ile etkileşen asit miktarı 49,02 ml – 36,6 ml = 12,42 ml bulundu.

Bu durumda amin içeriği;

$$4 \times 12,42 \text{ ml} \times 0,102 \text{ M} = 5,07 \text{ mmol} / 0,340 \text{ gr} = 14,90 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ olarak bulunur.}$$

Titrasyon sonucu, 1 amin grubu ve çapraz bağlayıcıdaki 2 OH⁻ asit ile etkileşeceği için, gerçek amin içeriği;

Gram başına amin içeriğine X dersek; her amino grubu başına hidroliz olacak çapraz bağlayıcı oranı;

$$(0,019/0,157) = 0,12 \text{ dir.}$$

Her çapraz bağlayıcıda 2 tane OH⁻ grubu olacağından, bunların tüketeceği asit miktarı (2×0,12X) olacaktır.

Bu durumda gram reçine başına asit tüketimi bu ikisinin toplamı olacaktır.

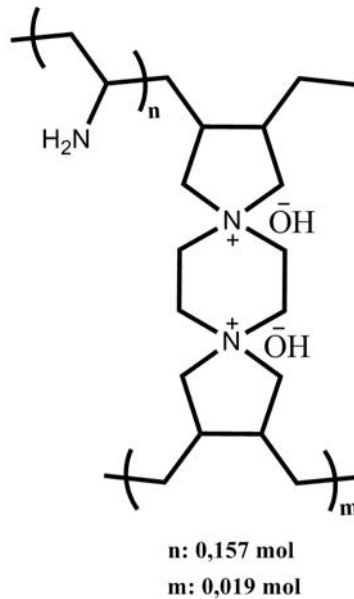
$X + (2X \times 0,12) = 14,90 \rightarrow X = 12,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak belirlendi.

Böylece formamido gruplarının yaklaşık hidroliz derecesi: $12,016/12,940 = \% 92,8$ bulunur.

2.5.2 Poli (vinil amin) mikro-küreciklerinin teorik amin içeriğinin belirlenmesi

Polimerleşme reaksiyonu %100 verimle gerçekleştiği düşünüldüğünde elde edilecek, poli (vinil amin) mikro-küreciklerinin teorik amin içeriği belirlenebilir. Bunun için, ilk olarak elde edilen polimerin hidroliz sonrası molekül ağırlığını belirlenmelidir.

Oluşan poli (vinil amin) mikro-küreciklerinin molekül ağırlığı, monomerlerin hidroliz halinin molekül ağırlıkları ile molce katılım oranları ile çarpılması ile hesaplanabilmektedir.



Şema 2.3 : Poli (vinilamin) Polimer Mikro-Küreciklerinde monomer ve çapraz bağlayıcının katılma oranları.

Bu durumda polimer küreciklerinin molekül ağırlığı;

$(43,1 \text{ g/mol} \times 0,157 \text{ mol}) + 282,4 \text{ g/mol} \times 0,019 \text{ mol} \rightarrow M_w = 12,13 \text{ g}$ dır.

Poli (vinil amin) mikro-küreciklerinin teorik amin miktarı ise

$$0,157 \text{ mol} + 2 \times 0,019 \text{ mol} = 0,195 \text{ mol}$$

$0,157 \text{ mol} / 12,13 \text{ gr} = 12,94 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunur.

2.6 Poli (vinil amin) Mikro-Küreciklerinin Fosfo-Metillendirilmesi

4,3 gr poli (vinil amin) (0,1 mol) ve 32 ml %32'lik formaldehit (0,4 mol), 250 ml'lik 3 boyunlu şilifli bir balon içersine koyularak karıştırıldı. Ayrı bir erlende 17 gr fosforoz asit (0,2 mol), 12 ml derişik sülfürik asit (0,2 mol) ve 25 ml su ilave edilerek çözüldü. Daha sonra bu çözelti polimer-formaldehit karışımı üzerine eklenerek, 120°C'ye ayarlanmış, yağ banyosu içine yerleştirilerek, geri soğutucu altında 1 gün bırakıldı. Polimer süzülerek dekante edildi ve bol su ve etanol ile yıkanarak reaksiyona girmemiş reaktifler ortamdandan uzaklaştırıldı.

2.6.1 İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel gruplarının sodyum tuzuna çevrilmesi

Metal tutma sırasında denge reaksiyonlarını engellemek için fosforik asit grupları sodyum tuzuna dönüştürüldü. Bu basamakta, çapraz bağı İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel gruplu polimer, 100 ml'lik şilifli bir erlen içine koyularak üzerine 30 ml 4 M NaOH koyularak, 1 gün karıştırıcıda etkileştirildi. Süzülerek dekante edilen polimer kürecikleri, bol su ile yıkandıktan sonra, bazın polimer yüzeyinden tamamen uzaklaştırılması için, 250 ml'lik bir beher içersine alınarak 150 ml su ile 1-2 saat karıştırıldı. Daha sonra, 50°C sıcaklıkta ve vakum altında 1 gece bekletilerek, kurutuldu. Sodyum tuzu formundaki ürünün ağırlığı 18,3 gr bulundu.

2.6.2 İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel grupların OH⁻ içeriğinin belirlenmesi

0,249 gr sodyum tuzu formuna dönüştürülen, imino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel gruplu polimer kürecikleri alınarak, üzerine 5 ml, konsantrasyonu belirlenmiş, 4,75 M HCl çözeltisi eklenerek, 1 gece karıştırıcıda etkileştirildi. Süzülerek süzüntün 1 ml si, konsantrasyonu ayarlanmış 0,098 M NaOH çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu 44,4 ml NaOH harcandı.

Polimer koyulmaması durumunda harcanacak madde miktarı hesaplandığında,

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

M_1 = HCl konsantrasyonu; M_2 = NaOH konsantrasyonu

V_1 = HCl hacmi (ml); V_2 = NaOH hacmi (ml)

$$4,75 \text{ M} \times 1 \text{ ml} = 0,098 \text{ M} \times V_2$$

V_2 = 48,5 ml bulunacaktı.

Bu durumda polimer küreciklerinin yapısında bulunun OH grupları ile etkileşen asit miktarı

$$48,5 \text{ ml} - 41,4 \text{ ml} = 7,1 \text{ ml} \text{ bulundu.}$$

Bu durumda fosfat asit protonu ve amin içeriği toplamı ;

$$5 \times 7,1 \text{ ml} \times 0,098 \text{ M} = 3,48 \text{ mmol} / 0,249 \text{ gr} = 14,0 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ olarak bulundu.}$$

Bu durumda İmino(bis)metilenfosfonik asit grup yoğunluğu, a aşağıdaki şekilde tahmin edilebilir.

$$5a + [(a \times 0,019 \times 2)/0,1457] = 14 \times 10^{-3} \text{ buradan } a = 2,66 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ olarak bulunur.}$$

Eğer her İmino(bis)metilenfosfonik asit grubu tarafından 1 metal bağlandığını göz önüne alırsak, teorik olarak beklenen metal bağlama kapasitesi gram reçine başına 2,66 mmol olmalıdır.

2.6.3 İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel grupların teorik OH⁻ içeriğinin belirlenmesi

Polimer yapısına eklenmiş fosfonik asit gruplarının teorik OH⁻ içeriğinin belirlenmesi ile asit etkileşiminin titrasyonla ölçülmesinin ardından, reaksiyon verimi hesaplanabilmektedir. Reaksiyonu %100 verimle gerçekleştiği düşünüldüğünde elde edilecek, polimer yapısındaki OH⁻ içeriğinin belirlenebilir. Bunun için, ilk olarak elde edilen polimerin hidroliz sonrası molekül ağırlığını belirlenmelidir. Elde edilen, sodyum tuzu formuna çevrilmiş, imino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel gruplu polimer mikro-küreciklerinin molekül ağırlığı, monomerlerin molekül ağırlıkları ile molce katılım oranları ile çarpılması ile hesaplanabilmektedir.

Bu durumda polimer küreciklerinin molekül ağırlığı;

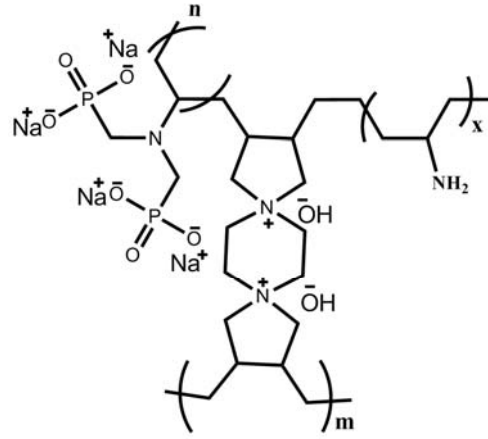
Hidrolize uğramadan kalan formamid gruplarını da hesaba kattığımızda, hidroliz reaksiyon verimi %92,8 olduğundan;

$(319 \text{ g/mol} \times 0,1457 \text{ mol}) + (282,4 \text{ g/mol} \times 0,019 \text{ mol}) + (71,08 \text{ g/mol} \times 0,0113) \rightarrow$
Mw= 52,64 g dır.

Polimer mikro-küreciklerinin teorik asit harcayan fonksiyonel grup miktarı ise

$(5 \times 0,1457 \text{ mol}) + (2 \times 0,019 \text{ mol}) = 0,7665 \text{ mol}$

$0,7665 \text{ mol} / 52,64 \text{ gr} = 14,56 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunur.



n: 0,154 mol
m: 0,019 mol
x: 0,013 mol

Şema 2.4 : Polimer mikro-küreciklerindeki fonksiyonel grupların molce oranları

2.7 Polimer Mikro Küreciklerinin Metal Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi

2.7.1 0,01 M Standart Na₂EDTA.2H₂O çözeltisinin hazırlanması

EDTA ve tuzları saf oldukları için primer standart olarak kullanılabilen maddelerdendir. EDTA'nın disodyum tuzunun sudaki çözünürlüğü daha fazla olduğundan, çözelti hazırlanırken, disodyum tuzu tercih edildi. Bir miktar Na₂EDTA.2H₂O, sıcaklığı 80°C'ye ayarlanmış etüvde 2-3 saat vakum altında bekletilip, desikatörde soğutulurak, olası nem uzaklaştırıldı. 3,722 gr EDTA disodyum tuzu tartılarak, saf su yardımıyla 1 L balonjojeye aktarıldı ve son hacim 1 L'ye tamamlandı.

2.7.2 Tampon baz çözeltisinin hazırlanması

67,5 gr Amonyum Klorür, 570 ml derişik amonyak çözeltisinde çözülerek, bir balonjoje içine alındı ve son hacim 1 L'ye tamamlandı.

2.7.3 Eriochrom black T indikatör çözeltisinin hazırlanması

İndikatör çözeltisi literatüre uygun olarak hazırlandı.[131] 0,2 gr Eriochrom black T, 15 ml trietanolamin çözeltisinde çözülerek, viskozitesini azaltmak için, 5 ml kuru etanol eklendi.

2.7.4 Müreksid indikatör çözeltisinin hazırlanması

İndikatör çözeltisi literatüre uygun olarak hazırlandı[131]. 0,5 gr müreksid, 100 ml su da çözününceye kadar karıştırıldı. Çözünmeyen parçacıkların dibe çökmesi için, 15-20 dk beklendikten sonra kullanılmaya başlandı. Müreksid çözeltisi kararsız bir çözelti olduğu için her gün yenisinin hazırlanması gerekmektedir.

2.7.5 NiCl₂.6H₂O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini

Molekül ağırlığı 237,7 g/mol olan NiCl₂.6H₂O tuzundan 2,367 gr tartılarak, 100 ml suda çözüldü. Kesin konsantrasyonun belirlenmesi için, 4 ml NiCl₂.6H₂O çözeltisi alınarak üzerine 2 ml tampon çözelti ve 3-4 damla müreksid indikatörü eklenerek, saf su ile seyreltildi. Daha sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu, 39,3 ml EDTA harcandı. Ni²⁺ konsantrasyonu 0,098 M olarak hesaplandı.

İmino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış, çapraz bağlı polimer küreciklerin Ni²⁺ metal iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla, 0,299 gr polimer 100 ml'lik şilifli bir erlene alınarak üzerine 30 ml, 0,098 M NiCl₂.6H₂O sulu çözeltisi eklendi. 1 gün karıştırıcıda bırakılarak, polimer ve Ni²⁺ metal iyonu çözeltisinin etkileşmesi sağlandı. Daha sonra, Ni²⁺ çözeltisi süzülerek, süzüntüden 4 ml alıp, üzerine 2 ml tampon çözelti ve 3-4 damla müreksid indikatörü damlatılıp, saf su ile seyreltikten sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Çözeltinin sarı/yeşil rengi, çingene pembesine döndüğünde noktada titrasyon sonlandırıldı. Titrasyon sonucu 30,8 ml EDTA çözeltisi harcandı.

Polimerin Ni²⁺ metal tutma kapasiteleri hesaplandığında,

$V_1 =$ Polimerle etkileşimden önce harcanan EDTA miktarı (ml)

$V_2 =$ Polimerle etkileşimden sonra harcanan EDTA miktarı (ml)

$$(V_1 - V_2) \times (30 \text{ ml} / 4 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} \rightarrow (39,3 \text{ ml} - 30,8 \text{ ml}) \times (30 \text{ ml} / 4 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} \\ = 0,6375 \text{ mmol}$$

Bu durumda tutma miktarı; $0,6375/0,299 = 2,13 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunur.

2.7.6 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini

Molekül ağırlığı 246,5 g/mol olan $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 2,465 gr tartılarak, 100 ml suda çözüldü. Kesin konsantrasyonun belirlenebilmesi için, 3 ml $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi alınarak üzerine 2 ml tampon çözelti ve 3-4 damla Eriochrom Black T indikatörü eklenerek, saf su ile seyreltildi. Daha sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu, 30,8 ml EDTA harcandı. Mg^{2+} konsantrasyonu 0,098 M olarak hesaplandı.

Çapraz bağlı polimer küreciklerin Mg^{2+} metal iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla, 0,310 gr polimer 100 ml'lik şilifli bir erlene alınarak üzerine 30 ml, 0,098 M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi eklendi. 1 gün karıştırıcıda bırakılarak, polimer ve Mg^{2+} metal iyonu çözeltisinin etkileşmesi sağlandı. Daha sonra, Mg^{2+} çözeltisi süzülerek, süzüntüden 3 ml alıp, üzerine 2 ml tampon çözelti ve 3-4 damla Eriochrom Black T indikatörü damlatılıp, saf su ile seyreltikten sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Çözeltinin pembe rengi, maviye döndüğünde noktada titrasyon sonlandırıldı. Titrasyon sonucu 22,8 ml EDTA çözeltisi harcandı.

Polimerin Mg^{2+} metal tutma kapasiteleri hesaplandığında,

$V_1 =$ Polimerle etkileşimden önce harcanan EDTA miktarı (ml)

$V_2 =$ Polimerle etkileşimden sonra harcanan EDTA miktarı (ml)

$$(V_1 - V_2) \times (30 \text{ ml}/3 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} \rightarrow (30,8 \text{ ml} - 22,8 \text{ ml}) \times (30 \text{ ml}/3 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} \\ = 0,80 \text{ mmol}$$

Bu durumda tutma miktarı; $0,80/0,310 = 2,58 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunur.

2.7.7 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini

Molekül ağırlığı 183,0 g/mol olan $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 1,830 gr tartılarak, 100 ml suda çözüldü. Kalsiyum çözeltisinin kesin konsantrasyon tayini elimizde bulunan, indikatörlerle belirlenemediğinden, literatürlere uygun olarak, konsantrasyonu belirlenen, magnezyum çözeltisi ile birlikte belirlendi. Bunun için, konsantrasyonu EDTA ile önceden belirlenen, 0,098 M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 2 ml alınarak, üzerine 2 ml konsantrasyonu belirlenecek $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, 1 ml tampon çözelti ve 3-4 damla Eriochrom Black T indikatörü eklenerek, saf su ile seyreltildi. Daha

sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu, 37,8 ml EDTA harcandı. Gerekli hesaplamalar yapılarak, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin konsantrasyonu 0,091 M olarak belirlendi.

Polimer küreciklerin Ca^{2+} metal iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla, 0,307 gr polimer 100 ml'lik şilifli bir erlene alınarak üzerine 30 ml, 0,091 M $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi eklendi. 1 gün karıştırıcıda bırakılarak, polimer ve Ca^{2+} metal iyonu çözeltisinin etkileşmesi sağlandı. Daha sonra, Ca^{2+} çözeltisi süzülerek, süzüntüden 2 ml alıp, üzerine 2 ml, 0,098M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, 1 ml tampon çözelti ve 3-4 damla Eriochrom Black T indikatörü damlatılıp, saf su ile seyreltikten sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Çözeltinin pembe rengi, maviye döndüğünde noktada titrasyon sonlandırıldı. Titrasyon sonucu 32,6 ml EDTA çözeltisi harcandı.

Polimerin Ca^{2+} metal tutma kapasiteleri hesaplandığında,

V_1 ve V_2 sırasıyla, polimerle etkileşimden önce ve sonra harcanan EDTA miktarları

$$(V_1 - V_2) \times (30 \text{ ml} / 2 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M}$$

$$\rightarrow (37,8 \text{ ml} - 32,6 \text{ ml}) \times (30 \text{ ml} / 2 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} = 0,78 \text{ mmol}$$

Bu durumda tutma miktarı; $0,780 / 0,307 = 2,54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak bulunur.

2.7.8 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini

Molekül ağırlığı 249,7 g/mol olan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 2,521 gr tartılarak, 100 ml suda çözüldü. Kesin konsantrasyonun belirlenmesi için, 2 ml $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi alınarak üzerine 0,5 ml tampon çözelti ve 2-3 damla müreksid indikatörü eklenerek, saf su ile seyreltilti. Daha sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu, 19,9 ml EDTA harcandı. Cu^{2+} konsantrasyonu 0,099 M olarak hesaplandı.

İmino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış, çapraz bağlı polimer küreciklerin Cu^{2+} metal iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla, 0,306 gr polimer 100 ml'lik şilifli bir erlene alınarak üzerine 30 ml, 0,099 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi eklendi. 1 gün karıştırıcıda bırakılarak, polimer ve Cu^{2+} metal iyonu çözeltisinin etkileşmesi sağlandı. Daha sonra, Cu^{2+} çözeltisi süzülerek, süzüntüden 2 ml alıp, üzerine 0,5 ml tampon çözelti ve 2-3 damla müreksid indikatörü damlatılıp, saf su ile seyreltikten sonra, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi.

Çözeltinin yeşil rengi, sarıya döndüğünde noktada titrasyon sonlandırıldı. Titrasyon sonucu 13,6 ml EDTA çözeltisi harcandı.

Polimerin Cu^{2+} metal tutma kapasiteleri hesaplandığında,

V_1 ve V_2 sırasıyla, polimerle etkileşimden önce ve sonra harcanan EDTA miktarları

$$(V_1 - V_2) \times (30 \text{ ml} / 2 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} \rightarrow (19,9 \text{ ml} - 13,6 \text{ ml}) \times (30 \text{ ml} / 2 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} = 0,945 \text{ mmol.}$$

Bu durumda tutma miktarı; $0,6375 / 0,306 = 3,08 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunur.

2.7.9 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini

Molekül ağırlığı 197,9 g/mol olan $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 1,972 gr tartılarak, 100 ml suda çözüldü. Mangan çözeltisinin kesin konsantrasyon tayini literatürlere uygun olarak, standart EDTA belirlendi. Bunun için, 2 ml $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi alınarak saf su ile seyreltildi. Oksidasyonu engellemek için 0,1 gr hidroksilamin hidroklorür eklenerek 10 dk kaynatıldı. Daha sonra mangani çözeltide tutabilmek için 1 ml trietanolamin eklendi, 0,5 ml tampon çözelti ve 3-4 damla Eriochrom Black T indikatörü eklenerek, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu, 19,5 ml EDTA harcandı. Mn^{2+} konsantrasyonu 0,098 M olarak hesaplandı.

İmino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış, çapraz bağlı polimer küreciklerin Mn^{2+} metal iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla, 0,300 gr polimer 100 ml'lik şilifli bir erlene alınarak üzerine 30 ml, 0,098 M $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi eklendi. 1 gün karıştırıcıda bırakılarak, polimer ve Mn^{2+} metal iyonu çözeltisinin etkileşmesi sağlandı. Daha sonra, Mn^{2+} çözeltisi süzülerek, süzüntüden 2 ml alınarak saf su ile seyreltildi. 0,1 gr hidroksilamin hidroklorür eklenerek 10 dk kaynatıldı. Daha sonra 1 ml trietanolamin, 0,5 ml tampon çözelti ve 3-4 damla Eriochrom Black T indikatörü eklenerek, 0,01 M standart EDTA çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sonucu, 15,4 ml EDTA harcandı.

Polimerin Mn^{2+} metal tutma kapasiteleri hesaplandığında,

V_1 ve V_2 sırasıyla, polimerle etkileşimden önce ve sonra harcanan EDTA miktarları

$$(V_1 - V_2) \times (30 \text{ ml} / 2 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} \rightarrow (19,5 \text{ ml} - 15,4 \text{ ml}) \times (30 \text{ ml} / 2 \text{ ml}) \times 0,01 \text{ M} = 0,615 \text{ mmol.}$$

Bu durumda tutma miktarı; $0,615 / 0,300 = 2,05 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunur.

2.7.10 FeCl₃.6H₂O çözeltisinin hazırlanması ve tutulma miktarının tayini

Bir miktar FeCl₃.6H₂O, sıcaklığı 50°C'ye ayarlanmış etüvde 2-3 saat vakum altında bekletilip, desikatörde soğutularak, olası nem uzaklaştırıldı. 0,1 M standart Fe³⁺ çözeltisi hazırlamak için, molekül ağırlığı 270,3 g/mol olan FeCl₃.6H₂O tuzundan 2,70 gr tartılarak, 100 ml suda çözüldü.

İmino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış, çapraz bağlı polimer küreciklerin Fe³⁺ metal iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla 0,302 gr polimer 100 ml'lik şilifli bir erlene alınarak üzerine 30 ml, 0,1 M FeCl₃.6H₂O sulu çözeltisi eklendi. 1 gün karıştırıcıda bırakılarak, polimer ve Fe³⁺ metal iyonu çözeltisinin ektilişmesi sağlandı. Polimer küreciklerin Fe³⁺ metal iyonu tutma kapasitesi UV görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak, kolorimetrik analizler ile belirlendi. Kolorimetrik analiz gereği referans çözeltilerin hazırlanması için, 0,1 M standart FeCl₃.6H₂O çözeltisinden 1 er ml, 100 ve 250 ml'lik balonjojelere alınarak, üzerlerine 3 ml 2 M lık potasyum tiyosiyonat ve 2 ml 4 M HCl çözeltisi eklenerek, seyreltildi. Aynı şekilde, polimerle etkileşim sonucu çözelti ortamında kalan Fe³⁺ iyonu miktarını belirlemek için, çözeltisi süzülerek, süzüntüden 1 ml alıp, üzerine 3 ml 2 M lık potasyum tiyosiyonat ve 2 ml 4 M HCl çözeltisi eklenerek, 100 ml'ye seyreltildi. Potasyum tiyosiyonat ile kompleks oluşturan Fe³⁺ metal iyonları keskin kırmızı renkli çözeltilerinin, UV spektrofotometresi görünür bölgede taraması yapılarak, maksimum absorpsiyon yapan dalga boyu 480 nm olarak belirlendi. Daha sonra standart çözeltilerin, ayrı ayrı absorpsiyon değerleri belirlendi. 250 ml ye seyreltilmiş, 4.10⁻⁴ M Fe³⁺ iyonu ihtiva eden çözeltisinin absorpsiyon miktarı, 0,211 ve 100'ye seyreltildi, 10.10⁻⁴ M Fe³⁺ iyonu ihtiva eden çözeltisinin absorpsiyon miktarı 0,478, konsantrasyonu belirlenmek istenen numunenin absorpsiyon miktarı ise 0,321 olarak belirlendi. Lambert-Beer yasası uyarınca çözülmüş bir maddenin absorpsiyonu, derişimin doğrusal bir fonksiyonu olduğundan, doğru denklemi aşağıdaki şekilde belirlendi.

$$(y_2 - y_1) / (x_2 - x_1) = (y - y_1) / (x - x_1)$$

$$(0,487-0,211)/(10.10^{-4} - 4.10^{-4}) = (0,325-0,211)/(x-4.10^{-4})$$

Denklem sonucu, polimer yüzeyinde tutulamadan kalan Fe³⁺ iyonların konsantrasyonu 6,56.10⁻² M olarak belirlendi.

Polimerin Fe³⁺ metal tutma kapasiteleri hesaplandığında,

Başlangıç durumunda ortamdaki Fe^{3+} miktarı; $30 \text{ ml} \times 0,1 \text{ M} = 3 \text{ mmol}$

Polimerle etkileşim sonucu ortamdaki Fe^{3+} miktarı; $30 \text{ ml} \times 6,56 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$= 1,968 \text{ mmol}$

Bu durumda tutma miktarı; $((3-1,968)/0,302) = 3,42 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ olarak bulunur.

2.8 Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Mg(II) Bağlama Kinetiği

İmino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış, çapraz bağlı polimer küreciklerinin Mg^{2+} iyonu tutma etkinliği belirlenmek amacıyla, 0,1 M olarak hazırlanan $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisinden 40 ml, 100 ml'lik bir erlen içine alınarak, 10 ml su ile seyreltildi. Üzerine 0,354 gr çapraz bağlı polimer koyulmuş ve karıştırıcıda, oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak belirli zaman aralıklarında 4 ml örnekler alınarak, örneklerin 1 ml si 0,01 M EDTA ile titre edilerek Mg^{2+} iyon konsantrasyonu belirlendi. Yapılan çalışma Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 : Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Mg(II) metal iyonlarını bağlama kinetiği

<i>Reaksiyon Süresi (dk)</i>	<i>Titre Edilen Numune Hacmi (ml)</i>	<i>Harcanan EDTA Hacmi (ml)</i>	<i>Konsantrasyon (M)</i>
0	1	7,5	0.075
6	1	6,2	0.062
11	1	5,8	0.058
16	1	5,7	0.057
21	1	5,7	0.057
31	1	5,8	0.058
41	1	5,7	0.057
61	1	5,7	0.057

2.9 Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Fe(III) Bağlama Kinetiği

Elde edilen fosfometillenmiş reçinenin $Fe(III)$ iyonu bağlama kinetiklerini belirlemek amacıyla, 0,1 M standart $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisinden, 40 ml alınarak, şilifli bir erlen içersine koyuldu. Erlenin içine 0,507 gr polimer ve 20 ml saf su ilave edilerek, karıştırıcıda sürekli karıştırılırken Çizelge 2.2'de belirtilen zaman

aralıklarında 3'er ml çözelti alındı. Kinetik denemelerimiz için, imino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış reçine ile 60 dakika etkileştirildi. Elde edilen polimerin Fe(III) iyonu tutma etkinliğini belirlemek amacıyla, Fe(III) iyonlarını tutma kapasitesi için kullanılan yöntemin tekrarlandı. Belirli zaman aralıklarında alınan örnek çözeltilerin her birinden 1 ml alınarak, 100 ml'ye seyreltildi.

Çizelge 2.2 : Çapraz Bağlı Polimer Küreciklerinin Fe(III) metal iyonlarını bağlama kinetiği

<i>Reaksiyon Süresi (dk)</i>	<i>Absorbans</i>	<i>Konsantrasyon (M)</i>
0	1,047	0,067
5	0,798	0,051
10	0,619	0,039
15	0,608	0,039
20	0,607	0,038
30	0,61	0,039
40	0,609	0,039
60	0,607	0,038

Çözeltilerdeki Fe(III) iyonu konsantrasyonunu belirlemek amacıyla, polimerle henüz etkileşime sokulmamış çözeltilerden 1'er ml alınarak, 100 ve 250 ml'ye seyreltildi. Seyreltilmiş çözeltilerden 1'er ml alınarak üzerlerine 3'er ml 1 M'lık rodanür çözeltisi ve 5 ml 1 M'lık HCl ilave edilerek, UV görünür bölge spektrofotometresi ile 480 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçüldü. 250 ml'ye seyreltilen standart çözeltinin absorbans değeri 0,422 ve 100 ml'ye seyreltilen standart çözeltinin 1,047 olan absorbans değerleri kullanılarak, kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Örnek çözeltilerden de aynı yöntemle, 1'er ml alınarak 100ml'ye seyreltilip, absorbans değerlerinden, çözelti konsantrasyonları hesaplandı. Örnek çözeltilerin, absorbans değerleri ve hesaplanan konsantrasyonları Çizelge 2.2'de belirtilmiştir.

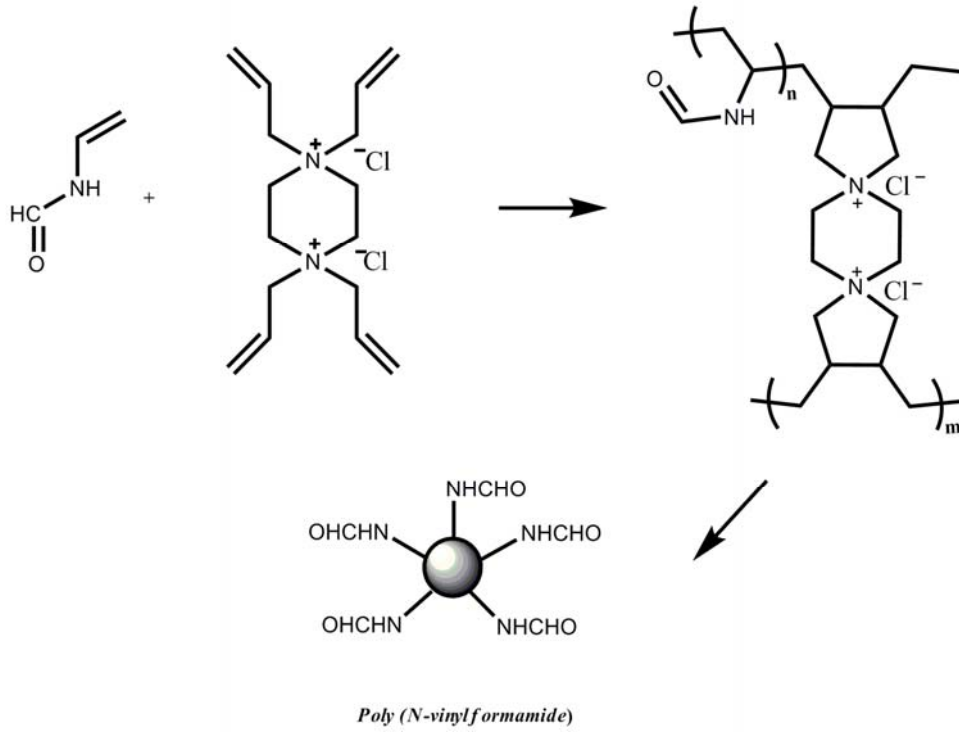
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

3.1 NVF'nin Ters-Süspansiyon Polimerleşmesi ile Polimer Küreciklerinin Hazırlanması

N – vinilformamid (NVF) radikal başlatıcılarla çok hızlı polimerleşen ve suda çözünen polimer veren bir monomerdur [130]. Toksitesi olmaması nedeniyle akril amid monomerine iyi bir alternatif teşkil eder. Bu nedenle yakın gelecekte akrilamid'in yerini alması beklenmektedir. Poli (vinilformamid), suda ve alkollerde çözünebilir, bunun dışında yapısal benzerliğine rağmen DMF ve M-metil pirolidon da dahil başka çözücülerde çözünmeyen ilginç bir polimerdir. Bunun nedeni muhtemelen, form amido gruplarının kendi aralarında kuvvetli hidrojen köprü bağı yapabiliyor olmasıdır.

Burada bu monomerin suda çözünen bir çapraz bağlayıcı olan N,N,N',N'-tetraallil piperazinyum diklorür (TAP) ile ko-polimerleşmesi incelenmiştir. NVF ile TAP a benzer yapıda olan kuaterner amonyum monomeri diallildimetil amonyum klorür (DADMAC) ile N-metil-N-vinil-asetamid (NMVA) ko-polimerleşebiliyor olması[132], NVF- TAP ikilisinin ko-polimerleşeceğine işaret etmiştir. Bu sebeple, TAP bu çalışmada kullanılacak uygun çapraz bağlayıcı olarak seçilmiştir. TAP çapraz bağlayıcının suda mükemmel çözünmesi ve hidrolitik kararlılığı diğer avantajları olarak düşünülebilir.

Nitekim yapmış olduğumuz ön çalışmada suda %30 monomer konsantrasyonunda ve molce %5 TAP içeren sulu çözeltide yapılan polimerleşmenin kısa süre içinde (10-20 dakika) jelleşme ile sonuçlandığı görülmüştür. Bu sonuç NVF ile TAP'ın ko-polimerleşmeye yatkın olduklarını göstermiştir. Bu gözlemden sonra ko-polimerleşmenin ters süspansiyon ortamında gerçekleştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Burada gerçekleşen polimerleşme reaksiyonu şema 3.1 da verilmiştir.



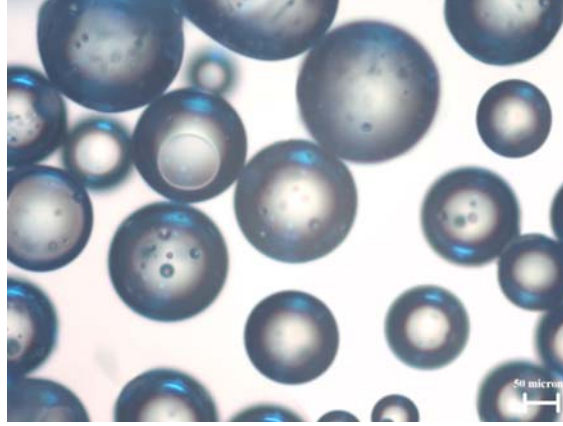
Şema 3.1 : NVF ile TAP'ın ters-süspansiyon ortamında ko-polimerleşmeye şeması.

Giriş bölümünde de belirtildiği üzere süspansiyon polimerleşmesi kolay bir iş olmayıp, stabilizör seçimine, organik ve su fazlarının hacimsel oranına, sıcaklığa ve karıştırma hızına bağlı olan karmaşık bir prosestir. Ters süspansiyon polimerleşmesi ise, büsbütün zor bir proses olup, bu alanda seçilebilecek organik fazda çözünebilen stabilizörlerin sayısı çok sınırlıdır.

Çalışma sırasında çok sayıda sürfaktan, polimer ve bunların kombinasyonu stabilizatör olarak denenmiştir. Bu anlamda, değişik konsantrasyonlarda, Poli (vinil asetat) (hidroliz derecesi: 30 %), poli (hidroksietil metakrilat-ko-metil metakrilat) (1/1), poli (stiren-alt-maleik asit), poli (2-hidroksi propilen maleat), Span 60 ve Span 80 stabilizatör olarak denenmiştir. Bu stabilizatörler arasında, kısmen hidroliz edilmiş poli (vinil asetat) ve Span 60 % 1-3 konsantrasyonda ve yüksek karıştırma hızında (800 -950 rpm) kısmen olumlu sonuçlar vermiştir. En iyi sonuç 75°C' de AIBA başlatıcısıyla, %1,2-1,5 oranında Span 60 ve Span 80 karışımı (3/1 w/w) kullanılarak alınmıştır.

Oda sıcaklığında $K_2S_2O_8$ / triethanolamine redoks sistemi kullanarak yapılan çalışmalarda polimerleşmenin beklenenden yavaş ilerlediği görülmüştür. Bunun nedeninin, sistemin süspansiyondan ziyade emülsiyon mekanizmasına dönüşmesi olduğu düşünülmüştür.

Bu reaksiyonlarda [başlatıcı] / [monomer] molar oranı 1 / 100 olarak seçilmiştir. Her 2 yöntemle de Şekil 3.1 de görülebileceği gibi saydam ve nerdeyse tamamen küresel polimerler elde edilmiştir.



Şekil 3.1 : Span60 ve Span 80 karışımı (3/1, w/w) stabilizör kullanılarak ters süspansiyon prosesi ile elde edilen NVF-TAP ko-polimer küreciklerinin optik fotoğrafı (Büyütme oranı: 20 X)

Düzensiz küre yapısında polimer veren ters süspansiyon reçetesi özet olarak Çizelge 3.1 de görülmektedir.

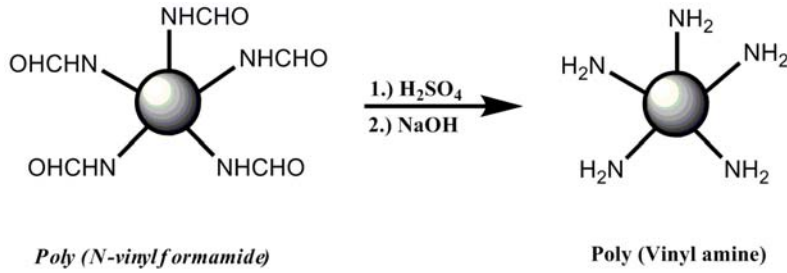
Burada kullanılan çapraz bağlayıcının hidrolize dayanıklı oluşu, formamido gruplarının hidrolizi ile amin gruplarına dönüştürülmesi basamağında, taşıyıcı polimer yapısında bir kimyasal değişim ve parçalanmaya yol açmayacağı için önemlidir.

Çizelge 3.1 : Çapraz bağlı PNVP mikro küreciklerinin elde edildiği ters süspansiyon polimerleşme reçetesi.

Monomer (N-Vinil formamid)	11,2 gr (0,157 mol)
Çapraz bağlayıcı (TAP)	6,16 g (0,019 mol)
Dispers Faz (Su)	12,5 mL
Devamlı Faz (Toluene)	135 mL
Stabilizatör (Span 60)	1,85 gr
Stabilizatör (Span 80)	0,62 gr
Başlatıcı : AIBA	0.5 g (0,0018 mol)
Karıştırma Hızı	850 d/d
Reaksiyon Süresi	3 saat
Tanecik Boyutu	125-410 µm

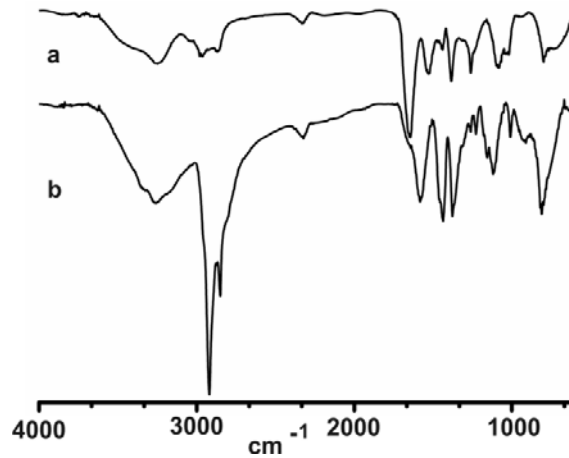
3.2 Mikro Kürelerin Asit Hidrolizi

Elde edilen poli (vinil formamid) (PNVF) mikro kürelerinin asit hidrolizi sonunda yine boncuk yapısında çapraz bağlı poli (vinilamin) (PVAm) meydana getirilmiştir. Bu ürünün 5 M'lık NaOH yıkanmasıyla asit tuzu formundaki amino grupları, serbest amino gruplarına dönüştürülmüştür (Şema 3.2).



Şema 3.2 : Çapraz bağlı Poli(vinil form amid) mikro küreciklerinin hidrolizi.

Hidroliz sonucu meydana gelen bu yapısal değişim FT-IR spektroskopi ile izlenmiştir. Çapraz bağlı PNVF 'in FT-IR spektrumlarından da görülebileceği gibi (Şekil: 3.2 (a)) 1650 cm^{-1} deki karbonil gruplarının gerilme titreşim pikleri ve 1530 cm^{-1} deki N-H düzlem eğilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. Ayrıca, 3245 cm^{-1} deki geniş band N-H gerilme titreşimini göstermektedir. Bunlara ilaveten alifatik karbonlara ait tipik simetrik ve asimetrik C-H düzlem eğilme titreşimleri sırası ile 1435 ve 1375 cm^{-1} de gözükmemektedir. Formamido grubundaki N-H gerilme titreşimleri 1260 cm^{-1} de, ana zincirle karbon arasındaki C-N gerilme titreşimleri ise 1080 cm^{-1} de izlenmektedir.



Şekil 3.2 : Çapraz bağlı Poli(vinil form amid) mikro küreciklerinin (a) ve hidroliz ürününün (b) FT-IR spektrumu.

Hidrolizden sonra, formil grubuna ait 1650 ve 1530 cm^{-1} deki karakteristik pikler neredeyse tamamen kaybolmakta, bunun yerine 1580 cm^{-1} de amino grubuna ait düzlem eğilme titreşimine karşılık gelen yeni bir pik ortaya çıkmaktadır. Bunun yanı sıra merkezi 3260 cm^{-1} de olan serbest amin gruplarının N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanan geniş bir band gözlemlenmektedir.

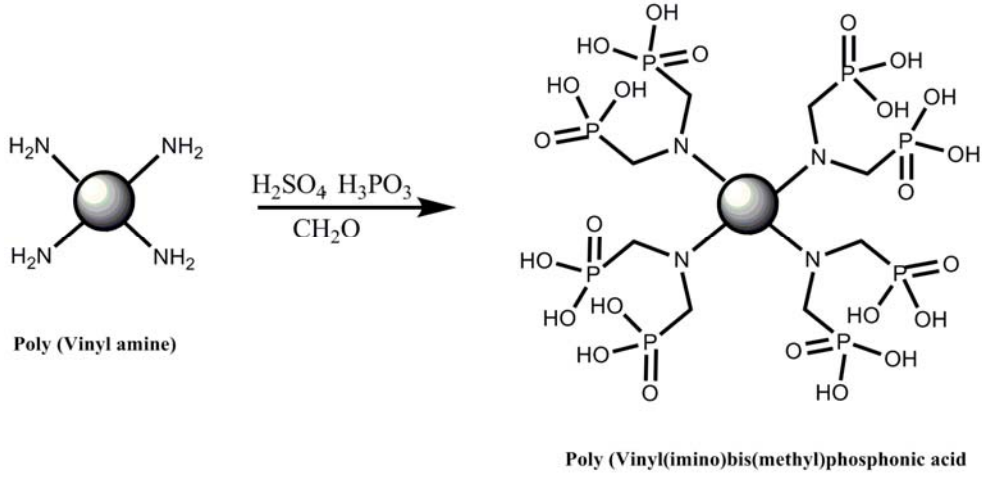
3250 cm^{-1} civarında çok zayıf pikin halen var olması, polimerdeki hidrolizden sonra değişmeden kalan formamido gruplarından kaynaklanmaktadır. Nitekim başlangıç polimerin IR spektrumunda görülen 1650 cm^{-1} 'deki hidrolizden sonra zayıf da olsa izlenebiliyor olması yapıda hidrolize uğramadan kalan formamido gruplarının bulunduğunu işaret etmektedir. Ayrıca 1260 ve 1080 cm^{-1} deki piklerin kaybolu, 1120 cm^{-1} de bir tek amino grubuna ait C-N gerilme titreşimi görülmesi de hidrolizin kanıtıdır.

Hidrolizden sonra ele geçen çapraz bağlı polimerin, asit titrasyonu ile belirlenen amin grubu içeriği 14.90 mmol g^{-1} olarak belirlenmiştir. Hidrolizden sonra TAP içeriğindeki klorür anyonlarının hidroksil gruplarına dönüştüğü de göz önünde bulundurulursa, bütün gruplar tamamen hidroliz edilmesinden sonra elde edilebilecek teorik amin 12.01 mmol g^{-1} olarak belirlenmiştir ki bu formamido gruplarının yaklaşık % 92,8 inin hidroliz edilebildiğini göstermektedir. Geri kalan kısmı ise çapraz bağlı polimer matrisi içine saklanarak, hidroliz edilememiş ve formamido grubu olarak kalmıştır.

3.3 Amino Gruplarının Fosfometillendirilmesi

Amino grupları başına yaklaşık 2 mol sülfürik asit, 4 mol formalin (%30'luk) ve 2 mol fosforoz asit kullanarak derişik sulu çözeltide 24 saat süre ile gerçekleştirilen fosfometillendirme reaksiyonu sonunda ürün ağırlığının başlangıca göre 4 katından fazla arttığı görülmüştür.

Elde edilen ürünün daha fazla nem çekici olması beklenen fosfometillenmenin bir belirtisi olarak telakki edilmiştir. Fosfometillendirme şematik gösterimi Şema 3.3 de görülmektedir.



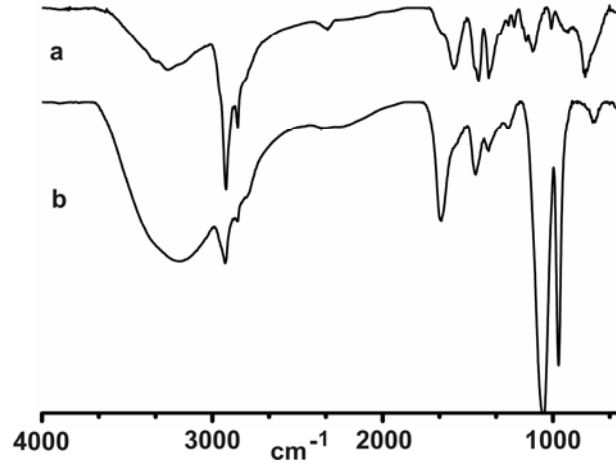
Şema 3.3 : Çapraz bağlı Poli(vinil amin) mikro küreciklerinin imino(bis) metilfosfonik asit fonksiyonel grupları ile modifikasyonu

Elde edilen fosfometillenmiş polimerin sodyum hidroksit ile titrasyonundan gram başına fosfat asit protonu ve amin içeriği toplamının $14,0 \text{ mmol.g}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Buna göre imino(bis)metilfosfonik asit grup yoğunluğu, aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$5a + [(a \times 0,019 \times 2)/0,1457] = 14 \times 10^{-3}$$

Buradaki 0,019 sayısı çapraz bağlayıcının polimer içindeki molce oranını, 0,1457 ise fosfometillendirme öncesi gram başına amin içeriği göstermektedir. Buradan imino(bis)metilfosfonik asit grup yoğunluğu, $a = 2,66 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunur.

Eğer her İmino(bis)metilfosfonik asit grubu tarafından 1 metal bağlandığını göz önüne alırsak, teorik olarak beklenen metal bağlama kapasitesi gram reçine başına $2,66 \text{ mmol}$ olmalıdır. Elde edilen fosfometillendirilmiş polimerin FT-IR spektrumu başlangıç amin polimerininkiyile karşılaştırıldığında (Şekil: 3.3) 1580 cm^{-1} deki pikin tamamen kaybolduğu ve 1660 cm^{-1} civarında yeni ve keskin bir pik ortaya çıktığı görülmektedir. Bu yeni pikin P=O gerilim titreşiminden kaynaklandığı düşünülebilir. $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş ve yayvan pik fosfonik asidin sodyum tuzu yapısındaki nemden kaynaklanmaktadır. Bu değişikliğe ilaveten 1120 cm^{-1} deki C-N gerilme titreşiminin fosfometillendirmeden sonra 1055 cm^{-1} e kaydığı ve polarite artışı nedeniyle şidetlendiği görülmektedir. 970 cm^{-1} de yeni ortaya çıkan pikin P-O gerilme titreşimine ait olması gerekmektedir. Bu sonuçlar başlangıç polimerinin amin içeriği de göz önüne alındığında, ulaşılabilir tüm amino gruplarının hemen hemen %100 verimle fosfometillendiğini göstermektedir.

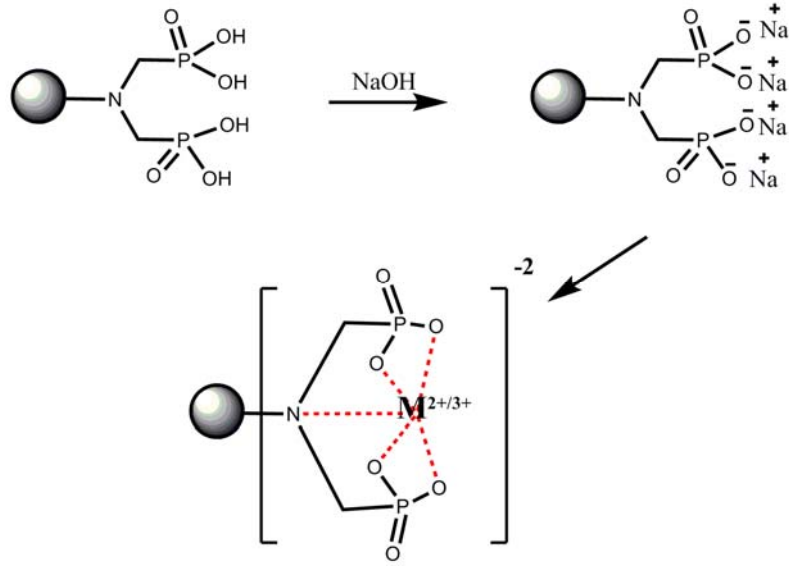


Şekil 3.3 : Çapraz bağlı Poli(vinil amin) mikro küreciklerinin (a) ve fosfometillendirilmiş türevinin (b) FT-IR spektrumu.

3.4 Sulu Çözeltiden Metal Ekstraksiyonu

Fosfometillendirilmiş aminlerin metallerle çok iyi şelat meydana getirdikleri literatürde eskiden beri bilinen bir gerçektir. Bu özelliği nedeniyle 20. yy ın başlarında küçük molekül ağırlıklı aminlerin fosfometil türevleri deterjan katkı maddesi olarak kullanılmış ve çok başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak bunların atık sularının karıştığı akarsu ve göllerde, yosunların aşırı derecede ve hızlı büyümesi, bu maddelerin deterjan katkısı olarak kullanılmaktan vazgeçilmesine sebep olmuştur. Burada elde edilen poli(vinilamin)'in fosfometillendirilmiş türevinin aynı özelliğe sahip olması beklenir. Çapraz-bağlı polimer yapısındaki fosforun böyle bir etkisi olmayacağından, bu tür bir reçine ile metal arındırılmasının çevreye herhangi bir olumsuz etkisi söz konusu olmayacaktır.

Elde edilen fosfometil fonksiyonlu polimerin metal bağlama özellikleri, reçine örneklerinin önceden hazırlanmış metal çözeltileri ile etkileştirilmesi ve süzülen çözeltideki metal bakiyesinin bilinen analitik tekniklerle ölçülmesine dayanarak belirlenmiştir. Metal iyonunun polimere bağlanma biçimi basit olarak Şema 3.4 de gösterilmiştir.



Şema 3.4 : İmino(bis)metilenfosfonik asit fonksiyonel gruplarının sodyum tuzuna dönüştürülmesi ve sulu çözeltiden metal bağlama şeması

Burada kapasiteler aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Burada V, çözelti hacmini, m, kullanılan polimer örneğinin kütlesini gösterir. C₀ ve C ise sırasıyla çözeltinin başlangıçtaki ve polimerle etkileşiminden sonraki metal konsantrasyonlarını ifade eder. Çizelge 3.2’de görülen metal bağlama kapasiteleri 2,05 - 3,42 mmol.g⁻¹ aralığında bulunmuş olup, sonuçlar her imino(bismetilenfosfonik asit) ünitesi başına bir metal iyonu bağlandığı varsayımı ile buluna teorik kapasite değeri olan 2,66 mmol.g⁻¹ değerine yakın veya bunun bir miktar üstündedir.

Bakır(II) ve ferrik iyonları için kapasite değerleri bu rakamın üzerinde olup, 3,08 ve 3,42 mmol.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerler kapasitenin %16 ve %28 fazlasıdır. Bu fazlalığın nedeni kapasite denemeleri sodyum tuzu haline getirilmiş reçine kullanılarak yapıldığı için reçine üzerinde bu iyonların hidroksitlerinin de çökmüş olmasıdır. Çünkü bu iyonların bu metallerinin hidroksitleri pH 6 civarında dahi çökebilmektedir.

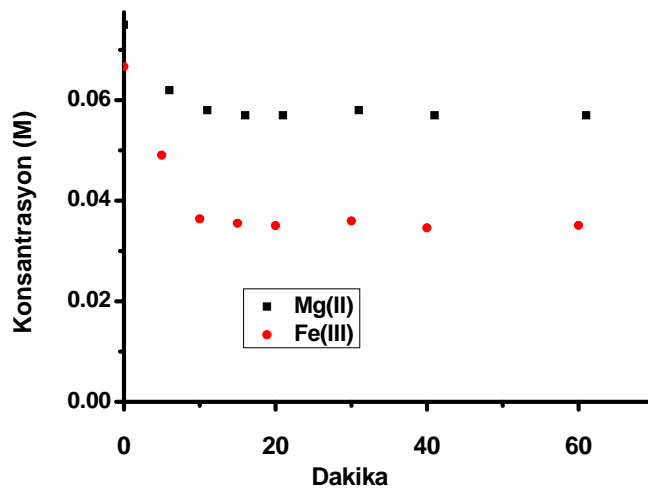
Çizelge 3.2 : İmino(bis)metilenfosfonik asit grupları ile fonksiyonlandırılmış reçinenin metal tutma kapasiteleri

<i>Metal iyonu</i>	<i>Metal iyon Kaynağı</i>	<i>Başlangıç kons. (M)</i>	<i>Son Kons. (M)</i>	<i>Kapasite (mmol.g⁻¹)</i>	<i>Şelat yapan grup başına tutulan iyon sayısı^a</i>
Ni ²⁺	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,098	0,077	2,13	0.80
Mg ²⁺	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,098	0,76	2,58	0,97
Ca ²⁺	CaCl ₂ .4H ₂ O	0,091	0,065	2,54	0,95
Cu ²⁺	CuSO ₄ .5H ₂ O	0,099	0,068	3,08	1,16
Mn ²⁺	MnCl ₂ .4H ₂ O	0,098	0,077	2,05	0,77
Fe ³⁺	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,100	0,065	3,42	1,28

(a): Şelat yapan grup yoğunluğu 2,66 mmolg⁻¹ baz alınarak hesaplanmıştır.

3.5 Sulu Çözeltiden Metal Yakalama Kinetiği

Kinetik denemeler kapasite denemelerinde uygulanan şartlarda tekrarlanmış ve 5-15 dakika zaman aralıklarında alınan örneklerin metal içeriklerinin UV spektrofotometre ile veya titrimetrik olarak ayrı ayrı tayin edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 : Çapraz Bağlı Polimer Kürecikleriyle etkileşen Fe(III) ve Mg(II) çözeltilerinde metal konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak azalması.

Yapılan bütün ön denemelerde metal bağlanmasının çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 15 dakikadan sonra çözeltilerin metal konsantrasyonlarının neredeyse değişmediği gözlemlenmiştir.

Metal bağlanmasının bu kadar hızlı meydana gelmesini sebebi, metallerin şelat bağları ile bağlanmış olmalarını yanı sıra oluşan kompleks yapının hala anyonik yük taşıyor olması (Şema 3.4) ve bunların yakınındaki boş ligandlara artı yüklü metal iyonlarının yaklaşmasına engel teşkil etmemeleri aksine yardımcı olmalarıdır.

Sulu çözeltiden metal bağlanması hızlı olup, temsili olarak Fe(III) ve Mg(II) iyonlarına ait kinetik eğriler Şekil 3.4'de verilmiştir.

YORUMLAR

Bu çalışma sonunda elde edilen sonuçlar ve bu alandaki bilime özgün katkılar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

(i) Yeni bir ters süspansiyon polimerleşme reçetesi geliştirilerek, ilk kez poli (vinil formamid) mikro kürecikler şeklinde elde edilmiştir.

(ii) Ürünün dar sayılabilecek bir tanecik boyutu aralığında (125-410 µm) ve düzgün kürelerden ibaret olduğu görülmüştür.

(iii) Üründeki formamido gruplarının hidrolizini takiben yapılan fosfometillendirilme ile kuvvetli metal şelatları oluşturan reçine elde edildi.

(iv) Reçinenin metal bağlama testleri, sulu çözeltiden metal ekstraksiyonunun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve metal bağlama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu (2,05 - 3,42 mmol.g⁻¹) görüldü.

(v) Fe(III) bağlanmış polimerden metalin asit yıkama ile uzaklaştırılabildiği ve tekrar kullanıldığında demir iyonlarında bağlama kapasitesinde bir değişiklik olmadığı görülmüştür ki bu sonuç reçinenin geri kazanılarak tekrar tekrar kullanılabilceğini işaret etmektedir.

(vi) Kullanılan çapraz bağlayıcının hidrolize uğramaması, geri kazanılabilir oluşu gibi avantajları nedeniyle bu reçinenin endüstriyel boyutlarda ki metal arıtımlarında kullanılmaya aday olduğunu söyleyebiliriz.

Hidrolize edilemeyen çapraz bağlayıcılarla üretilen poli (vinilamin) mikro kürecikleri, amino grubunun sayısız fonksiyonlandırılma imkanlarından dolayı, fonksiyonel polimerler için kullanılan anahtar polimerlerden biri olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Merrifield, R.B., 1963, *Journal of the American Chemical Society*, **85**, 2691.
- [2] Merrifield, R.B., 1984, *Solid Phase Synthesis, Nobel lecture*, 1.
- [3] Patchornik, A., Kraus, M.A., 1970, *Journal of the American Chemical Society*, **92**, 7587 – 9.
- [4] Camps, F., Castells, J., Ferrando, M.J., Font, J., 1971 *Tetrahedron Letters*, 1713 – 14.
- [5] Leznoff, C.C., Sywanyk, W., 1977 *Journal of Organic Chemistry*, **42**, 3203 – 5.
- [6] Rebek, J., Gavina, F., 1974 *Journal of the American Chemical Society*, **96**, 7112 – 14.
- [7] Sellergren, B., Ekberg, B., Mosbach, K., 1985 *Journal of Chromatography A*, **347**, 1-10.
- [8] Ju, J.Y., Shin, C.S., Whitcombe, M.J., Vulfson, E.N., 1999 *Biotechnology and Bioengineering*, **64**, 232-9.
- [9] O'Shannessy, D.J., Ekberg, B., Andersson, L.I., Mosbach, K., 1989 *Journal of Chromatography A*, **470**, 391-9.
- [10] Matsui, J., Doblhoff Dier, O., Takeuchi, T., 1995 *Chemistry Letters*, **24**, 489.
- [11] Matsui, J., Miyoshi, Y., Takeuchi, T., 1995 *Chemistry Letters*, **24**, 1007-8.
- [12] Ramstrom, O., Lei, Y., Mosbach, K., 1996 *Chemistry and Biology*, **3**, 471-7.
- [13] Sellergren, B., Lepisto, M., Mosbach, K., 1988 *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 5853-60.
- [14] Sellergren, B., 1989 *Makromolekulare Chem. - Macromolecular Chemistry and Physics*, **190**, 2703-11.
- [15] Matsui, J., Doblhoff Dier, O., Takeuchi, T., 1997 *Analytica Chimica Acta*, **343**, 1-4.
- [16] Sreenivisan, K., 1998 *Journal of Applied Polymer Science*, **68**, 1863-6.
- [17] Kugimiya, A., Kuwada, Y., Takeuchi, T., 2001 *Journal of Chromatography A*, **938**, 131-5.
- [18] Levi, R., McNiven, S., Piletsky, S.A., Cheong, S.H., Yano, K., Karube, I., 1997 *Analytical Chemistry*, **69**, 2017-21.
- [19] Dunkin, I.R., Lenfeld, J., Sherrington, D.C., 1993 *Polymer*, **34**, 77-84.

- [20] Joshi, V.P., Kulkarni, M.G., Mashelkar, R.A., 1999 *Journal of Chromatography A*, **849**, 319-30.
- [21] Kempe, M., Fischer, L., Mosbach, K., 1993 *Journal of Molecular Recognition*, **6**, 25-9.
- [22] Sarhan, A., El-Zahab, M.A., 1987 *Makromolekulare Chemie—Rapid Communications*, **8**, 555-61.
- [23] Ramstrom, O., Andersson, L.I., Mosbach, K., 1993 *Journal of Organic Chemistry*, **58**, 7562-4.
- [24] Andersson, L., 1988 *Reactive Polymers*, **9**, 29-41.
- [25] Andersson, L., Sellergren, B., Mosbach, K., 1984 *Tetrahedron Letters*, **25**, 5211-4.
- [26] Ju, J.Y., Shin, C.S., Whitcombe, M.J., Vulfson, E.N., 1999 *Biotechnology Techniques*, **13**, 665-9
- [27] Dhal, P.K., Arnold, F.H., 1992 *Macromolecules*, **25**, 7051-9.
- [28] Kempe, M., Glad, M., Mosbach, K., 1995 *Journal of Molecular Recognition*, **8**, 35-9.
- [29] Urraca, J.L., Hall, A.J., Moreno-Bondi, M.C., Sellergren, B., 2006 *Angewandte Chemie — International Edition in English*, **45**, 5158-61.
- [30] Hall, A.J., Manesiotis, P., Emgenbroich, M., et al. 2005 *Journal of Organic Chemistry*, **70**, 1732-6.
- [31] Gu, L., Zhu, S., Hrymak, A.N., Pelton, R.H., 2001 *The Nature of Crosslinking in Nvinilformamide Free Radical Polimerization*, *Macromol, Rapid Commun.*, **22**, 212
- [32] Meldal, M., 1997 *Methods in Enzymology*, **289**, 83 – 104 .
- [33] Forns, P., Fields, G.B., 2000 *Solid -Phase Synthesis. A Practical Guide ed.s S.A. Kates and F. Albericio, Marcel Dekker, New York*, pp. **1 – 77** .
- [34] Zolfigol, M.A., 2001 *Tetrahedron*, **57**, 9509-11
- [35] Frank, R., 1992 *Tetrahedron*, **48**, 9217 – 32 .
- [36] Frank, R., 2007 *International Journal of Peptide Research and Therapeutics*, **13**, 45 – 52 .
- [37] Frank, R., Heikens, W., Heisterberg - Moutsis, G., Blöcker, H., 1983 *Nucleic Acids Research*, **11**, 365 – 77 .
- [38] Frank, R., Döring, R., 1988 *Tetrahedron*, **44**, 6031 – 40 .
- [39] Volkmer-Engert, R., Hoffman, B., Schneider-Mergener, J., 1997 *Tetrahedron Letters*, **38**, 1029 – 32
- [40] Wegscheider, W., Jewell, C. A., Wightman, J.P., 1980, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1587
- [41] Eiden, C.A., Jewell, C.A., Wightman, J.P., 1990, *J. Appl. Poly. Sci.*, **25**, 1587
- [42] Muzzarelli, R.A.A., Tubertini, O., 1969, *Talanta*, **16**, 1571

- [43] Kurita, K., Sannan, T., Iwakura, Y., 1979, *J. Appl. Poly. Sci.*, **23**, 511
- [44] Doo-Kyung, M., Wha-Jung, K., Yong-Moo, K., Tae, S., Hee-Lack, C., Ju-Yong, Y., 2005 *J. Ind. Eng. Chem.*, vol.11 no.6, 957-963
- [45] Kunin, R., 1958, *In Ion Exchange Resins-*, 2nd ed, Wiley mid Sons, New York, NY, Chapter 1
- [46] Adams, B.A., Holmes, E.L.J., 1935, *Soc. Chem. Ind.*, **54**, 1T
- [47] Dumont, N., Favre-Reguillon, A., Dunjic, B., Lemaire, M., 1995. *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 2245
- [48] Santal, U.K., Nayak, P.L., Lenka, S.J., 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1315
- [49] Rath, D.K., Nayak, P.L., Lenka, S.J., 1994, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1679
- [50] Parija, A., Nayak, P.L., Lenka, S.J., 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 367
- [51] Pugh, K.C., York, E.J., Stewart, J.M., 1992 *International Journal of Peptide and Protein Research*, **40**, 208 – 13.
- [52] Becker, H., Lucas, H.W., Maul, J., et al. 1982 *Makromolekulare Chemie. Rapid Communications*, **3**, 217 – 23 .
- [53] Zalipsky, S., Albericio, F., Barany, G., 1986 *Peptides 1985* , in *Proceedings of the Ninth American Peptide Symposium eds C.M. Deber , V.J. Hruby and K.D. Kopple , Pierce , Rockford, Illinois , pp. 257 – 60*
- [54] Kates, S.A., McGuinness, B.F., Blackburn, et al. 1998 *Biopolymers Peptide Science*, **47**, 365 – 80.
- [55] Bayer, E., Hemmasi, B., Albert, K., Rapp, W., Dengler, M., 1983 *Peptides, in Proceedings of the Eighth American Peptide Symposium eds V.J. Hruby and D.H. Rich , Pierce , Rockford, Illinois , pp. 87 – 90 .*
- [56] Rapp, W., 1996 *Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries, A Handbook ed. G. Jung , Wiley - VCH Verlag GmbH , Weinheim , pp. 425 – 64*
- [57] Rademan, J., Grötli, M., Meldal, M. Bock, K., 1999 *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 5459 – 66
- [58] Meldal, M., 1992 *Tetrahedron Letters*, **33**, 3077 – 80 .
- [59] Renil, M., Meldal, M., 1996 *Tetrahedron Letters*, **37**, 6185 – 8 .
- [60] Buchardt, J., Meldal, M., 1998 *Tetrahedron Letters*, **38** , 8695 – 8
- [61] Côté, S., 2005 *PCT Int. Appl.* WO 2005012277
- [62] Ye, L., Cormack, P.A.G., Mosbach, K., 1999 *Analytical Communications*, **36**, 35-8
- [63] Lai, J.P., Cao, X.F., Wang, X.L., He, X.W., 2002 *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**, 391-6.
- [64] Strikovskiy, A., Hradil, J., Wulff, G., 2003 *Reactive and Functional Polymers*, **54**, 49-61
- [65] Flores, A., Cunliffe, D., Whitcombe, M.J., Vulfson, E.N., 2000 *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 1841-50.

- [66] Strikovsky, A.G., Kasper, D., Grun, M., et al. 2000 *Journal of the American Chemical Society*, **122**, 6295-6
- [67] Zhang, L.Y., Cheng, G.X., Fu, C., 2003 *Reactive and Functional Polymers*, **56**, 167-73.
- [68] Mayes, A.G., Mosbach, K., 1996 *Analytical Chemistry*, **68**, 3769-74.
- [69] Suedee, R., Srichana, T., Martin, G.P., 2000 *Journal of Controlled Release*, **66**, 135-47.
- [70] Kempe, H., Kempe, M., 2004 *Macromolecular Rapid Communications*, **25**, 315-20.
- [71] Kempe, H., Kempe, M., 2006 *Analytical Chemistry*, **78**, 3659-66.
- [72] Wang, X., Ding, X., Zheng, Z., Hu, et al. 2006 *Macro molecular Rapid Communications*, **27**, 1180-4.
- [73] Hosoya, K., Yoshizako, K., Tanaka, N., et al. 1994 *Chemistry Letters*, **24**, 1437-8.
- [74] Haginaka, J., Takehira, H., Hosoya, K., Tanaka, N., 1997 *Chemistry Letters*, **26**, 555-6.
- [75] Haginaka, J., Sakai, Y., Narimatsu, S., 1998 *Analytical Sciences*, **14**, 823-6.
- [76] Haginaka, J., Sanbe, H., 1998 *Chemistry Letters*, 1089-90.
- [77] Sanbe, H., Hosoya, K., Haginaka, J., 2003 *Analytical Sciences*, **19**, 715-9.
- [78] Masci, G., Aulenta, F., Crescenzi, V., 2002 *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 2660-8.
- [79] Zhang, L.Y., Cheng, G.X., Fu, C., 2002 *Polymer International*, **51**, 687-92
- [80] Perez, N., Whitcombe, M.J., Vulfson, E., 2000 *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 1851-9.
- [81] Perez, N., Whitcombe, M.J., Vulfson, E., 2001 *Macromolecules*, **34**, 830-6.
- [82] Dusek, K., Prins, W., 1969 *Adv. Polymer Sci.*, **6**, 1
- [83] Kolarz, B.N., 1999 *Polimery*, **10**, 637.
- [84] O'Shannessy, D.J., Ekberg, B., Mosbach, K., 1989 *Analytical Biochemistry*, **177**, 144-9.
- [85] O'Shannessy, D.J., Andersson, L.I., Mosbach, K., 1989 *Journal of Molecular Recognition*, **2**, 1-5.
- [86] Norrblow, O., Glad, M., Mosbach, K., 1984 *Journal of Chromatography A*, **299**, 29-41.
- [87] Tanabe, K., Takeuchi, T., Matsui, J., et al. 1995 *Journal of the Chemical Society D - Chemical Communications*, 2303-4.
- [88] Andersson, L., Ekberg, B., Mosbach, K., 1985 *Tetrahedron Letters*, **26**, 3623-4.
- [89] Kempe, M., 1996 *Analytical Chemistry*, **68**, 1948-53.
- [90] Kempe, M., Mosbach, K., 1995 *Tetrahedron Letters*, **36**, 3563-6

- [91] **Sibrian-Vazquez, M., Spivak, D.**, 2003 *Macromolecules*, **36**, 5105-13.
- [92] **Sibrian-Vazquez, M., Spivak, D.J.**, 2004 *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 3668-75.
- [93] **Sibrian-Vazquez, M., Spivak, D.**, 2004 *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 7827-33.
- [94] **Bıçak, N., Şenkal, B.F., Şişmanoğlu, T., Özeroğlu, C.**, 2000 *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. **38**, 1006–1013
- [95] **Sherrington, D.C., Hodge, P.**, 1988 “*Syntheses and separations using functional polymers*” Wiley Chichester
- [96] **Arshady, R., Ledwith, A.**, 1983 *Reactive Polymers*, I, 159
- [97] **Wolf, F., Hofbauer, B., Eckert, S.**, 1972 *Plast. Kauts.* **19**, 26
- [98] **Sherrington, D.C.**, 1984 *Brit. Polym. J.*, **16**, 164
- [99] **Tomoi, M., Ford, W.T.**, 1981 *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 821
- [100] **Frechet, J.M., Darling, P., Farrall, M.J.**, *J. Org. Chem.*, **46**, 728
- [101] **Bernard, M., Ford, W.T., Taylor, T.W.**, 1984 *Macromolecules*, **17**, 812
- [102] **Goodwin, J.W., Hearn, J., Ho, C., Ottewill, R.H.**, 1973 *Brit. Polym. J.*, **5**, 347
- [103] **Ober, C.K., Lok, K.P., Hair, M.L.**, 1985 *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103
- [104] **Kaneko, M., Tsuchida, E.**, 1981, *Macromol. Rev.*, **16**, 522
- [105] **Rajgopal, S., Kuriacose, J.C.**, 1981, *Curr. Sci.*, **50**, 1047
- [106] **Mathur, N.K., Nrang, C.K., Williams, R.E.**, 1980, *Polymers as Aids in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, NY
- [107] **Iseid, S.S., Kuehn, C.G., Lyon, J.M., Merrifield, R.B.**, 1982, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2632
- [108] **Schmuckler, S.**, 1965, *Talanta*, **12**, 281
- [109] **Inezedy, J.**, 1966, *Analytical Applications of Ion Exchangers*, Pergamon Press, Oxford
- [110] **Bachman, K.**, 1981, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **12**, 1
- [111] **Calman, G.**, 1981, *J. Am. Water Works Assoc.*, **73**, 652
- [112] **Bolto, B.A.**, 1980, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 107
- [113] **Vernon, F.**, 1979, *Hydrometallurgy*, **4**, 147
- [114] **Grinstead, R.R.**, 1973, *J. Met.*, 13
- [115] **Hale, D.K.**, 1956, *Research*, **9**, 104
- [116] **Gregor, H.P., Taifer, M., Citarel, L., Becker, F.I.**, 1952, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2834
- [117] **Mathur, N.K., Williams, R.E.**, 1976, *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem.*, **C15**, 117

- [118] Patchornik, A., Kraus, M., 1975, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 503
- [119] Manecke, G., Reuter, P., 1978, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **62**, 227
- [120] Calvo, P., Remunan-Lopez, C., Vila-Jato J.L., Alonso, M.J., 1997 *Chitosan and chitosan/ethylene oxide-propylene oxide block copolymer nanoparticles as novel carriers for proteins and vaccines*, *Pharm. Res.* **14**, 1431–1436.
- [121] Mueller, B.W., Boonsongrit Y., Mitrevej A, 2006 *Chitosan drug binding by ionic interaction*, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **62**, 267–274
- [122] Salih, B., Gülbakan, B., Uzun, C., Çelikbıçak, Ö., Güven, O., 2008 *Reactive & Functional Polymers* **68**, 580–593
- [123] Dick, C., R., Ham, G., E., 1970 *Characterization of Polyethyleneimine*. *J. Macromol. Sci. A* **46** 1301-1314.
- [124] Jones, G.D., Langsjoen, A., Neumann, M.C., Zomlefer, J., 1944 *The Polymerization of Ethyleneimine*. *J. Org. Chem.*, **9**, 125-147.
- [125] Jones G.D., McWilliams, D.C., Braxton, A., 1965 *J. Org. Chem.*, **30**, 1994.
- [126] Levy, A., Litt, O., 1968 *Polym. Sci.*, **6**, 57
- [127] Brissault, B., Kichler, A., Guis, C., Leborgne, C., Danos, O., Cheradame, H., 2003 *Synthesis of linear polyethylenimine derivatives for DNA transfection*, *Bioconjug. Chem.*, **143**, 581-587.
- [128] Dawson, D.J., Gless, R.D., Wingard, R.E., 1976 *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5996
- [129] Masayoshi, T., Hiroo T., Pelton, R., 2007 *Amine Derivatized Poly (diallyldimethylammoniumchloride) from N-vinyl formamide Copolymerization”* *J. Appl. Polim. Sci.* Vol. **104**, 1068–1075
- [130] Xu, J., Timmons, A.B., Pelton, R., 2004 *N-Vinylformamide as a Route to Amine- Containing Latexes and Microgels* *Colloid and Polymer Science*, **282(3)**, 256-263.
- [131] Vogel, I.A, 1961 *Quantitative Inorganic Analysis*, *Longmans*, third edition London, 423, 424
- [132] Buer, D., Killmann, E., Jaeger, W., 1998 *Colloid. Polym. Sci.* **276(8)**, 698, 898

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Onur KURT

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 20.06.1982

Adres: Şevki Özenin sok. Kazasker apt. No:3/1 Erenköy - İstanbul

Lisans Üniversite: Uludağ Üniversitesi