

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI POLİSAKKARİTLERİN SCHİFF BAZLARININ SENTEZLENMESİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN TAYİNİ

Nuriye KOÇAK

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2007, 240

Jüri;
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Doç. Dr.Emine ÖZCAN
Yrd. Doç. Dr. Fatma KARİPCİN

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kitosan kullanıldı. Literatürde verilen metotlardan faydalanılarak çaprazbağlı kitosan (CCTS) elde edildikten sonra epiklorhidrin ile fonksiyonelleştirilerek CCTS-ECH elde edildi. Elde edilen bu bileşik sentezlenen Schiff bazları [(2-pikolilimino)benzen-1,4-diol(PBD), (2-piridil imino)benzen-1,4-diol (PyBD), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diamino etan (DHSalen), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzen (DH Salophen), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenileter (DHDPE), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobenzen (DHDBP)] ile reaksiyonu yapılarak ligandlar sentezlendi.

Etanollü ortamda çözünmüş CCTS-ECH-PBD, CCTS-ECH-PyBD, CCTS-ECH-DHDPE, CCTS-ECH-DHDBP ligandlarına, etanolde çözünmüş olan Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek kompleksleri oluşturuldu. CCTS-ECH-DHDPE, CCTS-ECH-DHDBP, CCTS-ECH-DHSalophen, CCTS-ECH-DHSalen ligandlarına ise etanolde çözünmüş olan Fe(III) ve Cr(III) klorür tuzları ilave edilerek kompleksleri oluşturuldu.

Sonuç olarak altı farklı ligand ve kompleksleri izole edilerek yapıları FT-IR, Elementel Analiz ve SEM ile aydınlatıldı. Ayrıca bazı örnekler seçilerek TGA/DTA ölçümleri yapıldı ve metal miktarları ContrAA ile tayin edildi.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Çaprazbağlı Kitosan, Schiff Baz ve Metal Kompleksler

ABSTRACT**Phd Thesis****SYNTHESIS OF SCHIFF BASES OF SOME POLYSACCHARIDES AND
INVESTIGATION OF THEIR METAL COMPLEXES****Nuriye KOÇAK**

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2007, 240

Jury;
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Doç. Dr.Emine ÖZCAN
Yrd. Doç. Dr. Fatma KARİPCİN

In this study, chitosan was used as a starting material. After crosslinked chitosan (CCTS) was obtained according to the literature, CCTS-ECH was synthesized by functionalization with epichlorohydrin. The novel polymeric ligands were prepared from the reaction of CCTS-ECH with a variety of Schiff base, [(2-picolylimino)benzene1,4-diol (PBD), [(2-pyridylimino)benzene1,4-diol (PyBD), N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoetan (DHSalen), N,N'-bis(2,5-hydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene (DHSalophen), N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4' diaminodiphenylether (DHDPE), N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4' diaminobenzene (DHDBP)].

Their metal complexes were prepared by addition of a solution of acetate salts of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) dissolved in ethanol to a suspension of CCTS-ECH-PBD, CCTS-ECH-PyBD, CCTS-ECH-DHDPE, CCTS-ECH-DHDBP swelled in ethanol, and a solution of chloride salts of Fe(III) and Cr(III) to a suspension of CCTS-ECH-DHDPE, CCTS-ECH-DHDBP, CCTS-ECH-DHSalophen, CCTS-ECH-DHSalen.

In conclusion, six different ligands and their complexes were isolated and their structures were characterized by FT-IR spectra, elementary analysis, TGA/DTA, SEM and ContrAA.

Key words: Chitosan, Crosslinked Chitosan, Schiff Base and Metal Complexes

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. H. İsmet UÇAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman destek olan değerli hocam Prof. Dr. H.İsmet UÇAN'a saygı ve şükranlarımı sunmayı borç bilirim. Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Tez İzleme Komite Üyeleri Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ ve Yrd. Doç.Dr. Fatma KARİPCİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Kimya Bölümü eski Başkanı Prof. Dr. Mehmet SEZGİN'e ve Kimya Bölümü yeni Başkanı Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Tez çalışmamın bütün aşamalarını birlikte yürüttüğümüz çalışma arkadaşım Arş.Gör. Mustafa ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana örnek olan biricik anneme, sevgili kardeşime, çalışmalarım boyunca hep yanımda olan, desteğini hep arkamda hissettiğim değerli eşim Yrd.Doç.Dr. Ahmet KOÇAK'a, ve biricik yavrularım Gülşah ve Alptuğ'a teşekkür ederim.

Yine tez çalışmalarım süresince maddi desteğini esirgemeyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi Daire Başkanlığı'na teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	VI
KISALTMALAR	IX
1.GİRİŞ	1
1.1. POLİMERLER	1
1.1.1. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi	1
1.1.2. Polimerlerin Özellikleri	2
1.1.2.1. Polimerlerin Tanımı	2
1.1.2.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polidispersite	3
1.1.2.3. Polimerlerin Çözünürlüğü	3
1.1.2.4. Polimerlerin Camı Geçiş Sıcaklığı	4
1.1.2.5. Polimerlerin Biyolojik Özellikleri	4
1.1.3. Polimer Maddelerin Basit Maddelerden Farkları.....	4
1.1.4. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
1.1.4.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler	5
1.1.4.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler.....	7
1.1.4.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler.....	8
1.1.4.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler	9
1.1.4.5. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler	9
1.1.4.6. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler	9
1.1.4.7. Monomer Çesitlerine Göre Polimerler.....	10
1.2. BİYOUYUMLULUK.....	11
1.2.1. Arayüzdeki etkileşimlerle tanımlanan biyoyuymululuk.....	13
1.3. BİYOLOJİK BOZUNABİLEN POLİMERLER.....	15
1.4. KİTİN VE KİTOSAN	16
1.4.1. Kitin Yapısı.....	16
1.4.1.1. Kabuklu Artıklardan Kitinin Elde Edilmesi	17
1.4.1.2. Kitinin Kimyasal Olarak Eldesi	20
1.4.1.3. Kitinin Fermentasyon Yoluyla Eldesi.....	23
1.4.1.4. Kitin Özellikleri	24
1.4.1.5. Kitinin Deasetilasyonu.....	25
1.4.2. Kitosan	26
1.4.2.1. Kitosanın Kararlılığı	28
1.4.2.2. Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri	30
1.4.2.2.1. Kitosanın Asetilasyon Derecesi.....	30
1.4.2.2.2. Kitosanın Molekül Ağırlığı	31
1.4.2.2.3. Kitosanın Çözünürlüğü	32
1.4.2.2.4. Kitosanın Kristallliği	33
1.4.2.3. Kitosanın Fonksiyonelleştirilmesi.....	33

1.4.2.4. Kitosanın Bileşikleri ve Kompleks Özellikleri	34
1.4.2.4.1. Çaprazbağlı Kitosan	36
1.4.2.4.2. Kitosanın Karboksil Bileşikleri	41
1.4.2.4.3. Kitosanın Sülfürlü Bileşikleri	43
1.4.2.4.4. Kitosanın Fosforlu Bileşikleri	45
1.4.2.4.5. Kitosandan Schiff Baz Oluşumu	46
1.4.2.4.6. Kitosanda Amin İndirgenmesi	48
1.4.2.4.7. Kitosanda Amid Oluşumu	51
1.4.2.4.8. Kitosanın Diğer Bileşikleri	54
1.4.2.5. Kitosanın Yapı ve Absorpsiyon Özellikleri	55
1.4.2.6. Kitosanın Etkileşme Mekanizması	56
1.4.2.7. Kitosanda Şelatlaşma	57
1.4.2.8. Kitosanın Seçicilik Etkileri	59
1.4.2.9. Kitosanın Metal Desorpsiyonu ve Sorbentin Yeniden Kazanılması	60
1.4.2.10. Kitosanın Değişik Uygulamaları	61
1.4.2.10.1. Kitosandan Oluşan Jeller	61
1.4.2.10.2. Kitosan Çözeltileri	62
1.4.2.10.3. Kitosan Membranları	62
1.4.2.10.4. Kitosan Boncukları	63
1.4.3. Kitin ve Kitosan Polimerlerinin Dezavantajları	64
1.4.4. Kitin ve Kitosan Polimerlerinin Uygulama Alanları	64
1.4.4.1. Kitin ve Kitosanın Medikal Uygulamalar	66
1.4.4.1.1. Kitin ve Kitosanın Yara İyileştirmede Kullanımı	66
1.4.4.1.2. Diyet Uygulamalarında Kitosan	67
1.4.4.1.3. Kitosanın Kolesterol Düşürücü Etkisi	68
1.4.4.1.4. Kitosanın Antitümör Etkisi	68
1.4.4.1.5. Kitosanın Antiülser Etkisi	69
1.4.4.1.6. Suni Vücut Parçalarında Kaplama Aracı Olarak Kitosanın Kullanımı	69
1.4.4.2. Yiyecek Endüstrisinde Kitin ve Kitosan Polimerlerinin Kullanımı	69
1.4.4.2.1. Kitin Kitosan ve Bileşiklerinin Antimikrobiyal Etkileri	70
1.4.4.2.2. Yiyeceklerin Korunmasında Kitosan Kullanımı	70
1.4.4.3. Tarım Uygulamalarında Kitin ve Kitosan Kullanımı	71
1.4.4.3.1. Gıdaların Alıkonulması ve Toprakta Gıda Dönüşümü	71
1.4.4.4. Endüstriyel Uygulamalarda Kitin ve Kitosan Kullanımı	72
1.4.4.4.1. Suyun Arıtılmasında Kitin ve Kitosan Kullanımı	72
1.5. SCHİFF BAZLAR	72
1.5.1. Bazı Schiff Bazların Özellikleri	72
1.5.2. Schiff Baz Sentezleri	76
1.5.3. Schiff Bazı Ligandları	78
1.5.4. Schiff Baz Reaksiyonları	80
1.5.4.1. Schiff Bazlarından Hidrojen Ayrılması	80
1.5.5. Molekül İçi Hidrojen Bağları	81
1.5.6. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri	82
1.5.6.1. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri	83
1.5.6.2. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri	83
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	85
2.1. LİTERATÜR ÖZETLERİ	85
2.2. ÇALIŞMANIN AMACI	92
3. MATERYAL VE METOT	96
3.1. KULLANILAN MADDELER	96
3.2. KULLANILAN ALETLER	96

3.3. SCHİFF BAZ SENTEZ METODU	97
3.4. EPOKSİTLERDE HALKA AÇILMASI METODU	97
3.5. ÇAPRAZBAĞLAMA METODU	98
3.6. ATOMİK ABSORPSİYON METODU	99
3.7. FT-IR ANALİZ METODU.....	99
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	101
4.1. KİTOSANDAKİ –NH ₂ GRUBUNUN KORUNMASI (CTB).....	101
4.2. ÇAPRAZBAĞLI KİTOSANIN SENTEZLENMESİ (CCTS)	102
4.3. ÇAPRAZBAĞLI KİTOSAN İLE EPİKLORHİDRİNİN SENTEZİ (CCTS-ECH)	103
4.4. SCHİFF BAZLARININ SENTEZLENMESİ.....	104
4.4.1. (2-pikolilimino)benzen-1,4-diol' ün Sentezi (PBD).....	104
4.4.2. (2-piridilimino)benzen-1,4-diol' ün Sentezi (PyBD).....	105
4.4.3. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoetan' ın Sentezi (DHSalen)	106
4.4.4. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2diaminobenzen'nin Sentezi (DHSalophen).....	107
4.4.5. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenileter' in Sentezi (DHDPE).....	108
4.4.6. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobenzen' in Sentezi (DHDBP)	109
4.5. ÇAPRAZBAĞLI KİTOSAN–EPİKLORHİDRİN İLE SCHİFF BAZLARI' NİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	110
4.5.1. CCTS-ECH-PBD'nin Sentezi.....	110
4.5.2. CCTS-ECH-PBD'nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi	112
4.5.3. CCTS-ECH-PyBD'nin Sentezi	114
4.5.4. CCTS-ECH-PyBD Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	116
4.5.5. CCTS-ECH-DHSalophenin Sentezi.....	118
4.5.6. CCTS-ECH-DHSalophenin Cr(III) ve Fe(III) Komplekslerinin Sentezi	120
4.5.7. CCTS-ECH-DHDPE'nin Sentezi	122
4.5.8. CCTS-ECH-DHDPE Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	124
4.5.9. CCTS-ECH-DHDPE'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi	126
4.5.10. CCTS-ECH-DHDBP'nin Sentezi.....	128
4.5.11. CCTS-ECH-DHDBP'nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	130
4.5.12. CCTS-ECH-DHDBP'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi	132
4.5.13. CCTS-ECH-DHSalen'nin Sentezi.....	134
4.5.14. CCTS-ECH-DHSalen'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi.....	136
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	138
6. KAYNAKLAR	151
7. EKLER	163
7.1. LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	163
7.2. LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN KARAKTERİSTİK FT-IR SPEKTRUMLARI	167
7.3. LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SEM GÖRÜNTÜLERİ	186
7.4.BAZI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN TGA/DTA DİYAGRAMLARI	200

KISALTMALAR

^{13}C -NMR	^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
^1H -NMR	^1H Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
Ac	Asetat
CCTS	Çaprazbağlı Kitosan
CCTS-ECH	Çaprazbağlı kitosanın epiklorhidrin bağlanmış bileşiği
DHDPE	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenileter
DHDBP	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobenzenin
ContrAA	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
CTB	-NH ₂ grubu korunan kitosan
CTS	Kitosan
DHSalen	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoetan
DHSalophen	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2diaminobenzen
DS	Sübstütisyon Derecesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
ECH	Epiklorhidrin
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-karbodiimit
EDGE	Etilenglikoldiglisilete
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
Et ₃ N	Trietillamin
GFC	Jel Filtrasyon Kromatografi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPC	Jel Permasyon Kromatografi
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
IR	Refraktif İndeks
MALLS	Çok Açılı Işık Tarayıcı
NaOEt	Sodyum etoksit
NaOMe	Sodyum metoksit
NHS	N-hidroksisüksinikimid
ON	N,N-dimetilaminooksiran
PA	Poliasetal

PBD	(2-pikolilimino)benzen-1,4-diol
PE	Polietilen
PEI	Polietilenimin
PET	Polietilenteraftalat
PGA	Poliglikolik asit
PLA	Polilaktik asit
PMMA	Polimetilmetakrilat
PS	Polisülfon
PTFE	Politetrafloroetilen
PU	Poliüretan
Py	Piridin
PyBD	(2-piridilimino)benzen-1,4-diol
SEC	Büyükölükçe Ayırma Kromotografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SN	N,N-dietilaminometiltiran
SR	Silikon kauçuk
TG	Termogravimetri
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı

1.GİRİŞ

1.1. Polimerler

Son yarım yüzyıldan beri naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimer maddeler günlük yaşantımızın vazgeçilmez parçası olmuşlardır. Bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlektten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler başlı başına bir endüstri alanı oluşturarak ülke ekonomilerinde büyük yer tutarlar. Selüloz, nişasta gibi doğal polimerler insanların giyim, barınma ve yiyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılayagelmıştır. Bunlar arasında nükleik asitler, proteinler gibi biyolojik polimerler canlı organizmanın hayati fonksiyonlarını yerine getirmede büyük rol oynarlar.

Polimer (makromolekül), tarif olarak, küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan bu küçük, basit kimyasal birime '*tekrarlayan birim*', polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de '*monomer*' adı verilir.

1.1.1. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

Polimer maddelerin tarihsel gelişimini 1920'de Staudinger'in bilimsel anlamda ortaya koymasından önceki ve sonraki gelişmeler olarak incelemek yerinde olacaktır.

1770'te kauçuk anlamına gelen '*rubber*' kelimesi; ilk defa Priestley tarafından, doğal kauçuğun kurşun kalem yazılarını silmesi üzerine "*to rub out*" tan türetilerek silici anlamında kullanılmıştır. 1920'de Staudinger'in makromolekül hipotezinden sonra sentetik polimerler üzerindeki çalışmalar hızla gelişmiştir. Belli başlı polimerlerin keşfedildiği yıllar Tablo 1.1.1'de gösterilmiştir (Kocaman ve Koç, 2004).

Tablo.1.1.1. Polimerlerin üretiminin tarihsel gelişimi

Polimer	Keşfedildiği Yıl
Polimetilakrilat	1931
Polistiren	1937
Poliamidler	1938
Poliesterler	1942
Slikonlar	1942
Polietilen	1943
Poliüretan köpük	1954
Polipropilen	1957
Polikarbonat	1957
Stiren-bütadien blok kopolimerleri	1965

1.1.2. Polimerlerin Özellikleri

1.1.2.1. Polimerlerin Tanımı

Polimerler en basit tanımıyla çok sayıda veya farklı atomların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan ‘*mer*’ veya ‘*monomer*’ denilen basit birimlerden oluşur. ‘*Poly*’ Yunanca bir sözcük olup, çok sayıda anlamına gelir ve ‘*mer*’ sözcüğü ile birleşerek, yüksek molekül ağırlıklı maddelerin adlandırılmasında kullanılır.

Selüloz, nişasta, kitin, jelatin, kollojen, doğal kauçuk vb. doğal polimerler, sentetik polimerlerde olduğu gibi basit, tekrarlanan birimler içerirler. Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur ve ‘*biyopolimerler*’ olarak adlandırılırlar. Yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bu tür polimerlere örnektir. Bu karmaşık yapıdaki, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler çoğu zaman daha uygun bir sözcük olan ‘*makromoleküller*’ olarak adlandırılmaktadırlar.

1.1.2.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polidispersite

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerin molekül ağırlığı yapısını oluşturan zincirlerin sayısına ve ağırlığına bağlıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığından bahsedilir. Polimerin molekül ağırlığı, ortalama ağırlık (M_w) veya sayısal ortalama (M_n) olarak ifade edilir. Sayısal ortalama ölçümleri, ozmotik basınç ve viskozite ölçümü ile belirlenir. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı/sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_w/M_n) oranı kullanılır ve buna polidispersite (heterojenlik) indeksi denilir. Polidispersite indeksi bire eşit olan monodispers polimerler sentetik olarak üretilemez. Polimerlerde molekül ağırlığı tayini, vizkozimetreler, membran, ozmometreler, jel kromatografisi, ışık saçan cihazlar yardımıyla yapılır.

1.1.2.3. Polimerlerin Çözünürlüğü

Eski bir ifade olan “benzer benzeri çözer” polimerler içinde geçerlidir. Bir polimerin bir çözücünde çözünebilmesi için polimer-çözücü etkileşiminin, polimer-polimer etkileşiminden daha güçlü olması gerekir. Böylece polimerin çözünürlüğü artar. Bir polimerik maddenin çözünmesi iki aşamada gerçekleştirilebilen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde çözünebilir. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler hatta haftalar alabilir. Polimer, bir çözücünde tam çözünüyorsa zincirler açılır ve gevşer oysa iyi olmayan yani polimerin tam çözünmediği bir çözücünde zincirler açılmamıştır.

Bir polimerin çözünürlüğüne etki eden başlıca faktörler şunlardır:

- a) Zincir uzunluğu arttıkça polimer çözünürlüğü azalır.
- b) Zincir bağları gevşek polimerlerde, çözünürlük azdır.
- c) Zincirler arası çaprazbağlar ve kovalent bağ olduğu durumda polimerler hiçbir çözücünde çözünmezler.
- d) Kristal bölgeleri fazla olan polimerlerde çözünme zordur.

1.1.2.4. Polimerlerin Camısı Geçiş Sıcaklığı

Sert ve camısı polimerin, yumuşak durumdaki hali ile dengede olduğu sıcaklığa camısı geçiş sıcaklığı (T_g) denir ve polimerin esnekliğine ait bir parametredir. Kauçuğumsu halde viskozite artar ve polimerin ana zincirdeki C-C bağları etrafında serbestçe dönebilen hareketli zincire sahiptir, dolayısıyla etkin maddenin difüzyonu kolay olur. Polimerde polar grup olması veya hacimli yan zincirler T_g 'yi yükseltir çünkü ana zincir etrafındaki hareket azalmıştır. T_g değeri bütün amorf polimerlerde ve kristal yüzdesi düşük amorf yapılarda vardır.

1.1.2.5. Polimerlerin Biyolojik Özellikleri

Polimerlerde genel olarak aranılan biyolojik özellikler, polimerin biyolojik çevreyle iyi uyuşması, dokuyla temas ettiğinde iltihaba yol açmaması, kanserojen veya teratojen etki göstermemesi ve toksik olmamasıdır. Biyolojik olarak parçalanın polimerlerin birçok yararı olmasına rağmen vücutta uzun süre kalmasından kaynaklanan bazı mahsurları vardır. Eğer polimer etkin madde salım süresince bütünlüğünü koruyorsa bunun bazı avantajları yanı sıra bazı sakıncaları da vardır. Tedavi süresince polimerin vücut ile teması sakıncalı olabilir. Halbuki etkin madde salımı sırasında parçalanın polimerler bu bağlamda daha az toksiktirler. Doku inflamasyonu veya doku kapsülasyonu olması polimerin parçalanma hızını değiştirir (Kocaman ve Koç, 2004).

1.1.3. Polimer Maddelerin Basit Maddelerden Farkları

Polimer maddelerin özellikleri basit maddelerden tamamen farklıdır. Bunları şöyle açıklayabiliriz.

- 1) Küçük molekülü maddeler (monomer) genellikle gaz veya sıvı haldedirler, polimerler ise büyük molekülü olduğu için katı ve genellikle serttirler.
- 2) Küçük molekülü bileşikler genellikle çözücülerde kolay çözünürler. Yüksek

moleküllü bileşikler ise hem zor çözünürler hem de çözünme şekilleri küçük moleküllerinkinden farklıdır. Çözücü molekülleri polimer moleküllerinden çok küçük olduğu için polimerin içerisine diffüziye olurlar ve bu sebeple polimer şişer ve polimerin hacmi 1000 kat artar. Bunun sonucunda makromoleküller arasında olan bağ kuvvetleri zayıflar ve makromoleküller birbirinden ayrılarak çözeltiye geçerler.

3) Küçük moleküllü bileşiklerin çözeltileri şeffaf olduğu halde yüksek moleküllü bileşiklerin çözeltilerinde ışığın dağıldığı gözlenir.

4) Küçük moleküllü bileşiklerin kristalleşmesi genellikle kolay ve belli bir sıcaklıkta olduğu halde yüksek moleküllü bileşikler için kristalleşme prosesi çok zor ve geniş bir sıcaklık aralığında olmaktadır.

5) Polimer maddeler küçük moleküllü bileşiklerden farklı olarak yüksek elastikiyet kabiliyetine sahiptir.

6) Küçük moleküllü bileşiklerden farklı olarak yüksek moleküllü bileşiklerin çözeltilerinden veya eriyik halinden ince tabakalar meydana gelebilir.

Polimerler yukarıdaki özelliklere sahip oldukları için teknikte büyük önem kazanmışlardır. Sanayinin, hemen hemen bütün alanlarında polimerler kullanılmaktadır. Polimerler sertliğe, yüksek sıcaklığa, darbeye dayanıklılığına, yüksek dielektrikliğine ve korozyona karşı dayanıklılığına göre geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Mesela plastik malzemelerin, sentetik liflerin, sentetik kauçuğun, boyaların vs. üretimi son zamanlarda hızla artmıştır.

1.1.4. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çok çeşitli özelliklere sahip oldukları için geniş bir sınıflandırma aralığına sahiptirler. Bunlar şöyle sıralanırlar;

1.1.4.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Organik ve inorganik olarak iki kısımda incelenir.

a) Organik polimerler: Organik molekülden oluşmuş polimerlerdir. Sentetik ve doğal polimerlerin hemen hemen hepsi organik polimerdir. Polietilen, poliesterler,

poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz, kitin v.b. organik polimerlerdir.

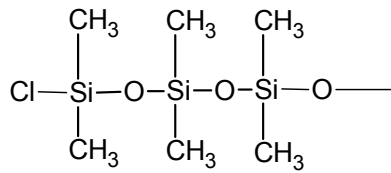
Organik polimerler zincirin yapısına göre karbon zincirli ve hetero zincirli olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Karbon zincirli polimerler, yüksek moleküllü doymuş, doymamış ve aromatik hidrokarbonlara aittir. Polimer zincirinin temelini C atomları oluşturur.

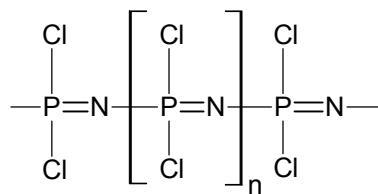
Hetero zincirli polimerlerin temel zincirinde C ve H'nin yanında N, O, S, P, F, Cl gibi heteroatomlarda bulunur.

b) İnorganik polimerler: Metal ve/veya ametallerden oluşmuş polimerlerdir. Bunlar da kendi aralarında organik kısım içermelerine göre üçe ayrılırlar.

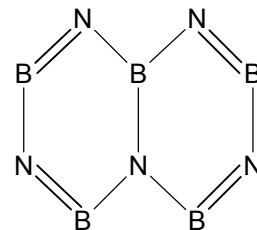
i. *Organik-inorganik polimerler*: Hem organik hem de inorganik kısım içerirler. Borofan, silazan ve silikon polimerleri tipik örnekleridir.



Şekil 1.1.1. Silikon polimerinin kimyasal formülü



(a)



(b)

Şekil 1.1.2.(a) Polidiklorofosfonitril ve (b) bor nitrürün kimyasal formülleri

ii. *Metal kompleks polimerleri*: Koordinasyon polimerleri de denir. Asetonil asetonat ve fitalosiyanın kompleksleri tipik örnekleridir. Bunların karbonil ve siyanür grupları metal katyonları ile ardarda kompleksler teşkil ederek polimer oluşumuna yol açarlar.

iii. *Tamamen inorganik polimerler*: Silisyum-azot, bor-azot ve fosfor-azot bağlarına dayalı polimerlerdir. Elmas, grafit, borazon, polidiklorofosfonitril tipik örnekleridir.

1.1.4.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler

Sentetik ve doğal polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a) Sentetik polimerler: Bunlar monomerlerinden başlayarak endüstride sentez edilen polietilen, polipropilen, poliester, poliamid gibi organik polimerlerdir.

b) Doğal polimerler: Tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşturulmuş ürünlerdir. Bunlarda en çok bilinen kitin, kitosan, selüloz, nişasta, protein, doğal kauçuk birer doğal polimerdir. Doğal polimerler biyolojik olarak üretilen ve benzersiz işlevsel özelliklere sahip olan polimerlerdir. Kollojen, jelatin, elastin, aktin gibi proteinler, selüloz, nişasta, dekstran kitin gibi polisakkaritler, DNA ve RNA gibi polinükleotidler doğal polimerlerdir. Yaşayan organizmaların karmaşık yapılarından dolayı üretim maliyetleri yüksek ve yeterince üretilmemeleri, karşılaşılan başlıca sorunlardandır. Doğal polimerler, sahip oldukları işlevsel özellikler nedeniyle değişik kullanım alanlarına sahiptirler. Kalınlaştırıcı, jel yapıcı, bağlayıcı, dağılma ajanı, kayganlaştırıcı, yapıştırıcı ve biyomalzeme olarak kullanılabilirler.

Doğal polimerler nanoteknolojide ve biyomimetik (doğayı taklit eden) malzemelerin sentezinde anahtar rolü oynamaktadır. Doğal polimerler özellikle spesifik uygulamalarda ihtiyaç duyulan boşlukları doldurmaktadır. Ancak bazı sentetik polimerlerin çok ucuza üretilmesi doğal polimerlerin kullanımını etkilemektedir. Fermentasyon ve saflaştırma teknolojilerinde elde edilen gelişmelerle ucuz doğal hammaddelerin sağlanması, petrol bazlı sentetik polimerlerin yerine doğal polimerlerin kullanılmasına olanak sağlayacaktır.

Doğal polimerler, biyomalzemelerin vazgeçilmez kaynaklarıdır. Biyolojik ortamdaki makromoleküllerin benzeri ya da aynısı olduklarından, canlı vücuduyla temas ettiklerinde iltihaplanma ya da zehir etkisi gibi istenmeyen reaksiyonlar

vermezler. Ancak elde edildikleri kaynağa bağlı olarak bileşimlerinin değişmesi, yüksek sıcaklıklarda bozunmaları ve bu nedenle şekillendirilmelerindeki güçlük ve daha da önemlisi bağışıklık tepkisine yol açmaları önemli dezavantajlarıdır. Enzim varlığında yapılarının bozunur olması geçici uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler açısından önemli bir avantajdır.

1.1.4.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler

Düz zincirli, dallanmış ve çaprazbağlı olabilirler. Düz zincirli polimerlerde polimer zinciri üzerinde dallanma ve çaprazbağlanma yoktur. Polimer zinciri doğrusaldır. Dallanmış polimerlerde ana zincir boyunca dallanmalar vardır. Çaprazbağlı polimerlerde ana zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda özellik gösterirler. Şekil 1.1.3.a,b,c'de zincir yapılarına göre polimer şekilleri topluca gösterilmiştir.



Şekil 1.1.3. a) Doğrusal, b) dallanmış ve c) çaprazbağlı polimerlerin şematik gösterimi

1.1.4.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

Termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir. Isıtıldıklarında önce yumuşarlar ve sonra erirler. Termosetler çaprazbağlı polimerler olup, ısıtmakla şekil değiştirmezler, yumuşamazlar.

1.1.4.5. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler

Amorf ve kristal olmak üzere iki şekilde olabilirler. Aslında her polimerde bu iki düzenleniş bir arada değişik oranlarda mevcuttur. Amorf polimerlerde zincirindeki istiflenme yumak halindedir. Kristal polimerde ise polimer zincirleri birbirine paralel biçimde istiflenmiştir.

1.1.4.6. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler

Poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılırlar.

Poliesterler: Alkollerle karboksilli asit grupları arasındaki esterleşme reaksiyonları üzerinden elde edilen polimerlerdir. Polietilen adipat, polietilen tereftalat, poli β-hidroksibütirat bu sınıftandır (Reaksiyon 1.1.1).



Poliamidler: Aminlerle karboksitlerin reaksiyonuna dayalı amidleşme reaksiyonları üzerinden oluşan polimerlerdir.

Poliakrilatlar: Akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlere verilen genel bir isimdir.

1.1.4.7. Monomer Çesitlerine Göre Polimerler

Homopolimerler ve kopolimerler olarak iki sınıfta incelenir. Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerlerdir. $X(A)_i Y$ formülü ile verilen bu polimerlerde A tekrarlanan birimi, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, i , birim sayısını gösterir. Bir homopolimer, doğrusal (lineer) olabileceği gibi dallanabilir, ya da üç boyutlu bir ağ (şebeke) yapısı gösterebilir. Üç boyutlu yapının oluşabilmesi için monomerin ikiden fazla fonksiyonlu gruba sahip olması gerekir.

Kopolimerler iki veya daha fazla cinsten monomerlerin beraberce polimerleştirilmesinden oluşan polimerlerdir. Bunlar üçe ayrılırlar.

i. Gelişigüzel kopolimerler: İki ayrı cins monomerin polimer zinciri boyunca gelişigüzel sıralanmasıyla oluşmuş polimerlerdir.

-A-B-A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-B-A-

ii. Ardarda(alternatif) kopolimerler:A ve B monomerinin polimer zinciri boyunca ardarda düzenlenerek oluşturduğu polimerlerdir.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

iii. Blok kopolimerler: A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-

Blok kopolimerler de A ve B blokları değişik şekilde düzenlenebilir.

(AB)_n tipi blok kopolimerler:

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-B-

ABA tipi blok kopolimerler:

A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-

1.2. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk malzeme ve vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve fizyolojik sonuçlarının vücuda ne kadar zarar verip vermediğidir. Bir malzemenin biyouyumlu olması için bulunduğu canlıdaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesi gerekir. Araştırmacılar “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumluluk bir biyomalzemenin en belirgin özelliği olup vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir.

Biyomalzemeler kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler oluşturmeyen malzemelerdir. Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 Mpa, tendonlar ise 40 - 80 Mpa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemesindeki ortalama yük, vücut ağırlığının üç katına kadar çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığını 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi, faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekmektedir. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu, yani “vücutla uyuşabilir” bir biyomalzeme, kendini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) meydana getirmeyen malzemelerdir. Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, vücuda yerleştirilebilir cihazların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Tablo 1.2.1’de implantlarda kullanılan çeşitli doğal ve sentetik malzemelere örnekler verilmiştir.

Tablo 1.2.1. Bazı biyomalzemeler ve uygulama alanları

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
İskelet sistemi	
Kemik dolgu maddesi	Poli(metil metakrilat) (PMMA)
Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Hidroksiapatit
Yapay tendon ve bağlar	Teflon, poli(etilen tereftalat)
Kap-damar sistemi	
Kan damarı protezleri	Poli(etilen tereftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kateterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	
Yapay kalp	Poliüretan
Duyu organları	
İç kulak kanalında	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk, hidrojeller
Kontak lensler	Silikon-akrilat, hidrojeller
Kornea bandajı	Kollojen, hidrojeller

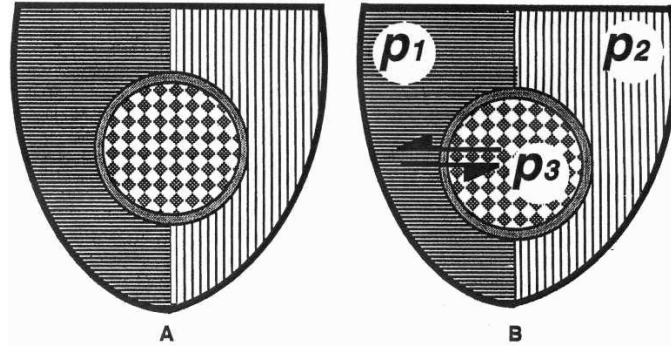
Polimer olarak doğal polimerler başta olmak üzere, polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer, tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Polimerler çok değişik biçimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyolojik malzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ne var ki, örneğin, ortopedide bazı uygulamalarda mekanik dayanıklılıkları zayıftır. Ayrıca, sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler. Daha

da önemlisi, sterilizasyon işlemleri (otoklavlama, etilen oksit, ^{60}Co radyasyonu) polimer özelliklerini etkileyebilir.

Doğal polimerler, biyomalzeme alanının vazgeçilmez kaynaklarıdır. Biyolojik ortamdaki makromoleküllerin benzeri veya aynısı olduklarından, canlı vücuduyla temas ettiklerinde zehir etkisi, iltihaplanma gibi istenmeyen reaksiyonlar vermezler. Ancak, elde edildiği kaynağa bağlı olarak bileşimlerinin değişmesi, yüksek sıcaklıklarda bozunmaları ve bu nedenle şekillendirilmelerindeki güçlük ve tüm bunların ötesinde bağışıklık tepkisine yol açabilmeleri önemli dezavantajlarıdır. Enzim varlığında yapılarının bozunması, yani biyolojik olarak bozunabilmeleri nedeniyle geçici uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler açısından avantajlıdır. Doğal polimerler biyomalzeme olarak genellikle ilaç salım sistemlerinde, sinir hücre rejenerasyonunda, diyaliz membranlarında, kemik dolgu ve onarımında, bel kemiği cerrahisinde, kornea koruyucusu ve yara örtü maddesi olarak kullanılırlar.

1.2.1. Arayüzdeki etkileşimlerle tanımlanan biyoyumluluk

Kullanılan malzemelerin kaynağı ne olursa olsun, vücut içine yerleştirildikleri zaman canlı dokular ile bir arayüz oluştururlar. Biyomalzeme vücuda yerleştirilen malzemeye hasar verme veya yok etme yeteneğindeki birçok kuvveti olan vücudun fizyolojik ortamı ile karşılaşır. Serum benzer elektrolit bir çözelti olan hücre dışı sıvısı aşınmayı ve bozunmayı destekler. Malzeme yüzeyinde adsorblanmış ve hücre dışı sıvılarda bulunan proteinler ve lipitler malzemenin kimyasal ve mekaniksel özelliklerindeki değişiklikleri oksidatif ve/veya hidrolitik reaksiyonlar ile başlatabilir. Dokular ve implant arasındaki göreceli hareket malzeme yüzeyinin ve arayüze neden olan doku bileşiklerinin aşınmasına izin verir ve hatta daha sert bir kimyasal ortama yol açan kronik iltihaplanmayı destekler. Sonunda, sürtünme baskısı altında yerleştirilen malzeme üzerindeki tekrar eden kuvvetler implant yerinin mekaniksel kuvvetlerin deneneceği kısımda dinamik yorgunluk ile başarısızlığa neden olur.



Şekil 1.2.1. Ara yüz ile ilgili bir olay olarak biyouyumluluk kavramı:

Şekil 1.2.1’de (A) İmplant edilmiş bir biyomalzeme (dama şeklinde merkezdeki alan) vücudun iç dokuları (çizgili alanlar) ile arayüz oluşturur. Arayüz oluşturan substrat vücut dokularının kendi sınırlarının karşısında (implant çevresinde verilen boşluk) kimyasal ve fiziksel olarak etkileşir. (B) Bu etkileşimlerin kantitatif değerlendirmesi (vektörler ve p_n ile sembolik olarak belirtilen malzeme özellikleri) biyomalzemeler ile ilgili bilim adamlarına ve implantları tasarlayacak ve onların performanslarını tahmin edecek mühendislere olanak sağlar.

Normal olarak vücudun fizyolojisi normal şartların devamlılığını korumak için dikkatli biçimde izlenir ve kontrol edilir. Bu kontrol vücut dokularının sürekli uyumunu ve yenilenmesini kapsar. Bir doku-yabancı malzeme implantasyonu akut iltihaplanmaya yol açan doku hasarı ile sonuçlanırsa, bundan sonraki ilk aşama yara iyileşmesi ve sonraki aşama normal şartların devamlılığının tekrar kurulmasıdır. İmplantın varlığı, bununla beraber normal yara iyileşmesinin gelişimini engeller, vücut daha sonra kronik iltihaplanma ile karşılaşır. Kronik iltihaplı hücrelerin bir araya gelmesi de çözünen pek çok enzim üretir. Enzim aktivitesi sonra lokal pH’da bir düşmeye, doku elemanlarının ve yerleştirilen malzemenin asidik yıkımına neden olur. Bu enzim aktivitesi implant kaldığı sürece kronik iltihaplanmayı sürdürür. Bu implant varlığının malzemeyi yerleştirmeden önce var olan normal şartların tekrar kurulmasından vücudu alıkoyduğu anlamına gelir. Bu daha sonra vücudun normal koşulları ile yabancı malzemenin bütünleşemeyeceğini gösterir. Bu nedenle iltihapsal

tepki vücut dokularından yabancı malzemeyi ayırmak için vücudun dengeleme çabasını temsil eder.

1.3. Biyolojik Bozunabilen Polimerler

Biyolojik bozunabilen polimerler suda çözünmezler. Fakat biyolojik sıvılarla temas ettiklerinde fiziksel ve kimyasal değişime uğrarlar. Biyolojik bozunma iki kademedeyi gerçekleştirir. Birinci kademe, molekül bağlarının rastgele kopmasıdır, bunun sonucunda değişen molekül ağırlığı polimerin mekanik özelliklerinde ve morfolojisinde değişimlere neden olur. Fakat ağırlık kaybı olmaz. İkinci kademedeyi zincir kopmasının yanı sıra ölçülebilir ağırlık kaybı olur. Bu aşamada molekül ağırlığı oldukça düşer ve polimer en küçük birimi oligomere dönüşür. Bozunabilen polimerlerde bulunan bağlar üç farklı grupta toplanırlar. Bozunabilen bağ (i) polimer ana zincirinde, (ii) çaprazbağlarda veya (iii) yan zincirlerde olabilir. Polimerlerin bozunması enzimatik veya hidrolitik mekanizma ile gerçekleşir. Bozunmanın çeşidini ortamın özellikleri belirler. Polimerler bozunmaya, bozunma türünün mekanizmasıyla başlayıp daha sonra diğer mekanizmayla da devam edebilir. Vücutta bozunabilen polimerlere örnekler Tablo 1.3.1.'de verilmiştir.

Tablo..1.3.1. Vücutta parçalanabilen polimerlere örnekler

Poli (laktik asit)	Polianhidrit
Poli (glikolik asit)	Poli (ortoester)
Poli (kaprolaktan)	Poli (aminoasitler)
Poli (alkil 2-siyanoakrilat)	

Mevcut polimerlerin çoğu sentetik maddelerdir ve bunların biyolojik uygunlukları ve biyoindirgenabilirlikleri, selüloz, kitin, kitosan ve bunların türevleri gibi doğal polimerlere kıyasla oldukça sınırlıdır. Ancak bu doğal maddelerin reaktiviteleri ve işlenebilirlikleri düşüktür.

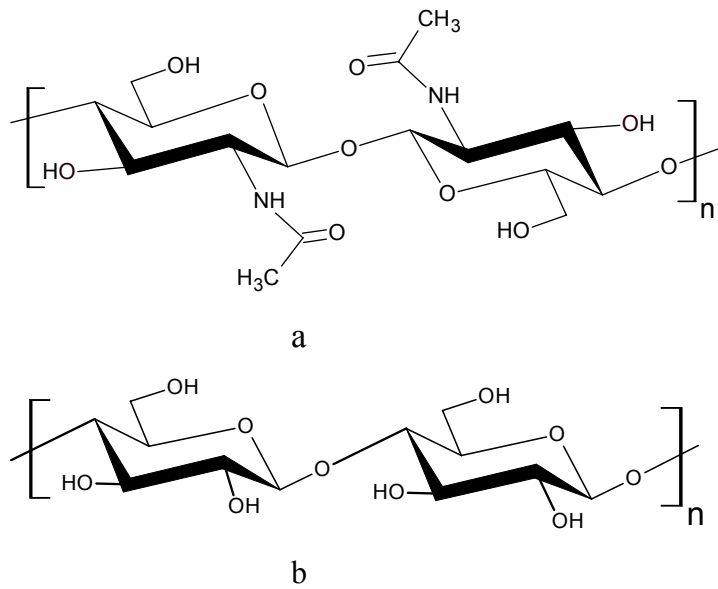
Son yıllarda kitosan potansiyel bir polisakkarit kaynağı olarak ilgi görmektedir. Kimyasal modifikasyonla fonksiyonel kitosan türevleri hazırlamak için

pek çok çalışma yapılmasına karşın genel organik çözücülerde ve ikili organik çözücülerde yapılan çalışmaların pek azı başarılı olmuştur.

1.4. Kitin ve Kitosan

1.4.1. Kitin Yapısı

Kitin, selüloza benzeyen ve selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci biyopolimerdir (poli-(164)-N-asetil-D-glukozamin) (Shahidi ve ark., 1999). İlk olarak 1811’de Fransız bilim adamı Henri Braconnot mantardan, daha sonra 1823 yılında Odier böceklerin kabuğunda kitini izole etmiştir. Omurgasız hayvanların dış kabukları, kabuklu hayvanlar, böcekler, maya ve mantarların hücre duvarları kitinin temel kaynağıdır. Kitin çoğunlukla kabuklu deniz ürünlerinden, bir kısmı da böceklerin iskeletlerinden ve mantarların hücre duvarlarından elde edilir. Kitinin ve selülozun yapısı görülmektedir (Şekil 1.4.1.a,b).



Şekil 1.4.1. a) Kitin yapısı b) selülozun yapısı

Deniz kabukluları ve böceklerin gövdelerindeki destek maddesi olan kitin, beyaz, sert, elastik olmayan, azotlu bir polisakkarittir ve sahil kesimlerinde yüzey kirliliğinin başlıca sebebidir. Kitin ve kitosanın ticari açıdan ilgi görmesinin başlıca sebebi yüksek azot oranıdır (% 6.98). Bu oran kitini yararlı bir şelatlaşma (metal tutma) ajanı yapmaktadır. Kitin yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve bazik ortamda deasetillenerek kitosana dönüşür. Farklı deasetilasyon derecesinde, farklı polimerizasyonda ve farklı molekül ağırlığında olan kitin, kitosan ve bunların oligomerleri kimyasal ve enzimatik olarak iki metotla, derişik HCl kullanılarakta üç yolla üretilir (Jeon ve ark., 2000). Aynı zamanda kitin, kitosan ve oligomerleri mikrobiyolojik ve mantarlarla hazırlanır (enzimatik hazırlama). Kitinaz ve kitosanaz gibi bazı enzimler kitin ve kitosanın bozunmasına yol açar. Kitin, kitosan ve oligomerleri tıpta yara iyileştirmede, diet ürünlerinde, kolesterol düşürücü olarak, antitümör, antiülser aracı olarak ve bacak, diş, kol gibi vücut parçalarında doku parçası olarak kullanılır. Yine bu doğal polimerler, deniz ürünleri ve meyveler gibi yiyeceklerin korunmasında, asitliğin ayarlanmasında ve antibakteriyal ve antifungal araç olarak ta kullanılırlar (Shahidi ve ark., 1999).

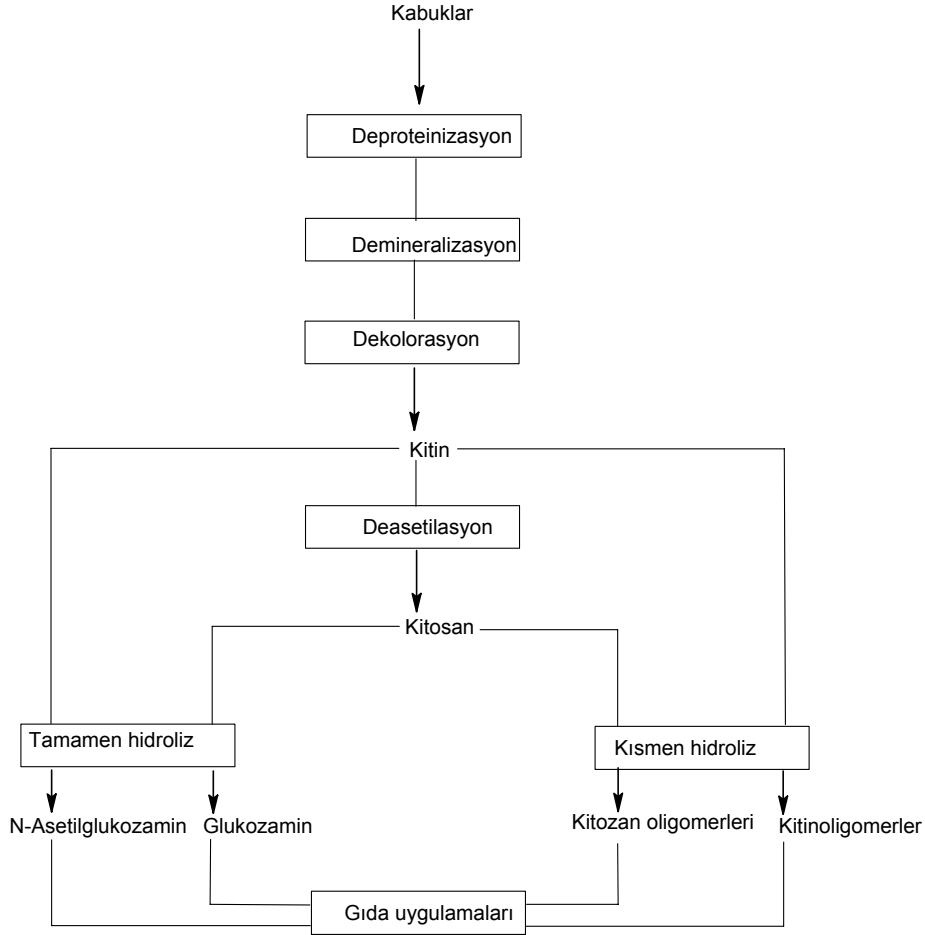
Kitin çözünürlüğü oldukça düşük bir maddedir ve çözünürlük ve kimyasal reaktivite açısından selüloza benzemektedir. Karbondaki hidroksil grubu, bir asetamido grubuyla yer değıştirmiş selüloz olarak da kabul edilebilir. Kitin, selüloz gibi yapısal bir polisakkarit olarak görev yapmaktadır.

1.4.1.1. Kabuklu Artıklardan Kitinin Elde Edilmesi

Yapılan araştırmalarda kitosanın C-2, C-3 ve C-6 pozisyonlarında ilk ve orta hidroksil gruplarının her ikisinde olduğu kadar amino grubu gibi 3 tip reaktif fonksiyonel gruba sahip olduğu belirtilmiştir. Bu grupların kimyasal modifikasyonlarının çok sayıda yararlı materyaller sağladığı ve bunların farklı alanlarda kullanıldığı bildirilmiştir (Kurita, 1986).

Kitin ve kitosanın su tutma kapasitesi, yağ bağlama kapasitesi, biyoaktivitesi, indirgenmesi, sertliği onları çekici özellikte materyal haline getirmiştir. Kitin ve kitosanın düşük toksite ve sindirilebilirliği olduğu kadar kitosanın aşırı yağ ve kolesterolü düşürücü etkisi olduğu belirtilerek bu selüloz

benzeri biyopolimerlerin gıdalarda kullanımına potansiyel oluşturduğu bildirilmiştir (Knorr, 1983). Şekil 1.4.2’de kabuk artıklarından kitin, kitosan ve onların monomer ve oligomerlerinin elde edilmesi görülmektedir (Shahidi ve ark.,1999).

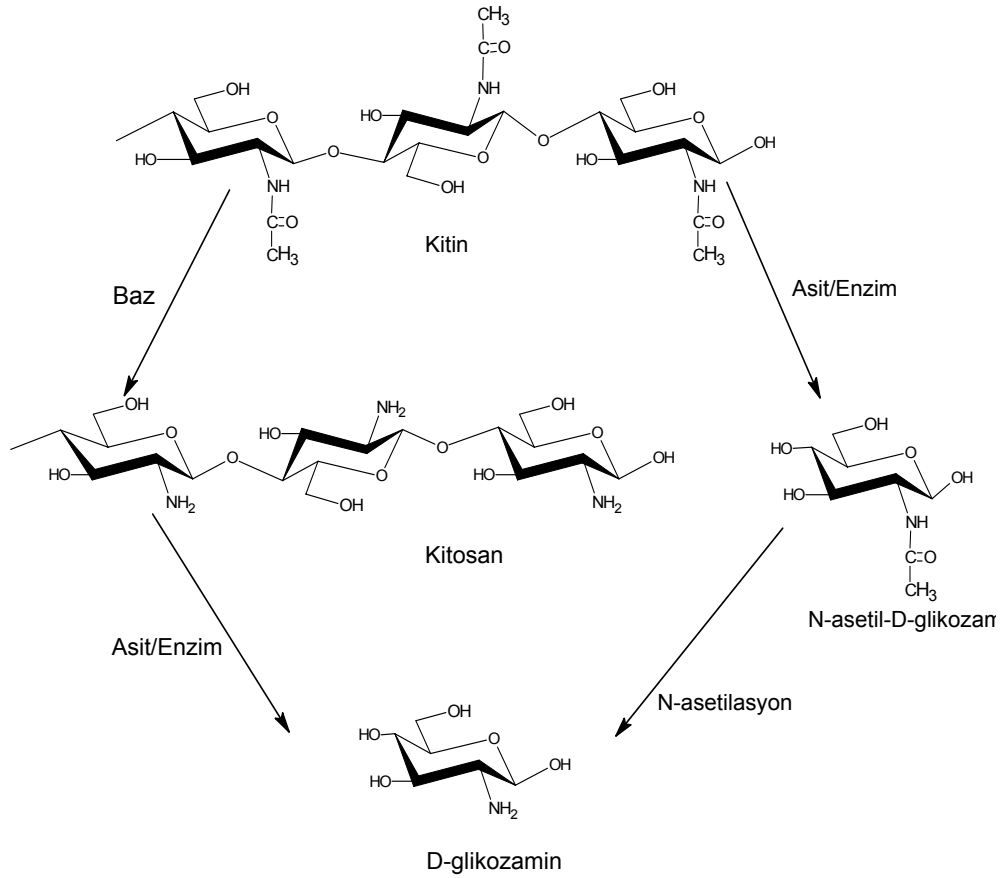


Şekil 1.4.2. Kabuk artıklarından kitin, kitosan ve onların monomer ve oligomerlerinin elde edilmesi (Shahidi ve ark., 1999).

Şekil 1.4.2’de görüldüğü gibi kabuklu artıklarından kitinin izolasyonu üç basamaktan oluşmaktadır.

1. Protein ayrımı: Deproteinizasyon
- 2.-Kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat ayrımı: Demineralizasyon
3. Renk ayrımı: Dekolorasyon (Shahidi ve ark.,1999).

Doğal, toksik olmayan biyopolimerler olan kitin ve kitosan yengeç ve karides kabuk artıklarından üretilmektedir. Bu iki fonksiyonel polimer özellikle kitosan biyomedikal, gıda, tekstil, kimya endüstrileri gibi çeşitli bilimsel alanlarda kullanılmaktadır. Kitin selülozdan sonra dünyada ikinci en önemli biyopolimer ve β -(1 $\rightarrow$ 4)'e bağlı glikandır. 2-asetamido-2-deoksi- β -D-glikoz (N-asetilglikozamin)'den ibaret en önemli polisakkaritlerden biri olup poli β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-asetamido-2-deoksi-D-glikoz olarak adlandırılmıştır. Kitosan kitin'in asitlendirilmiş formu için kullanılmakta ve 2-amino-2-deoksi- β -D-glikoz, glikozamin'den ibaret (1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-deoksi-D-glikoz olarak bilinmektedir (Şekil 1.4.3) (Shahidi ve ark.,1999).



Şekil 1.4.3. Kitin ve türevlerinin hazırlanması.

Deniz kabuklularının kabuk artıklarının % 30-40'ı protein, % 30-50'si kalsiyum karbonat, % 20-30'u kitinden oluşmaktadır. Bu oranlar türler ve mevsimlere bağlı olarak da değişim göstermektedir (Cho ve ark., 1999). Kabuk artıklarından

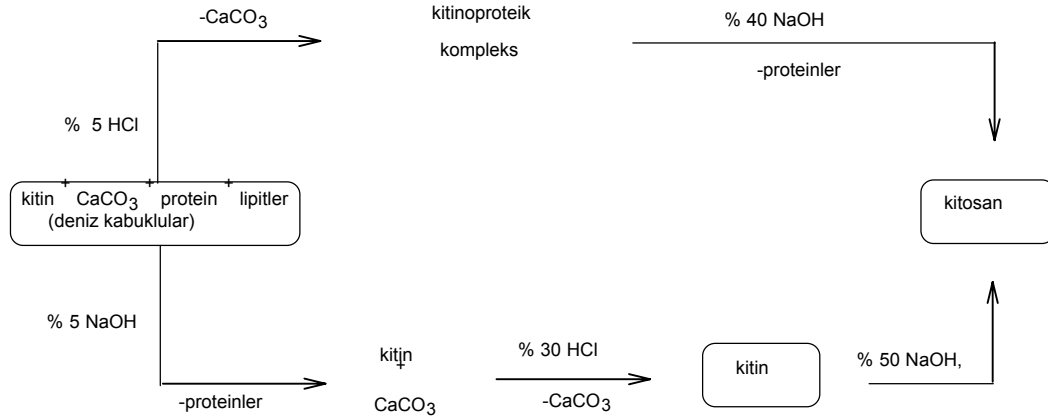
kitin eldesi için, kabuk artıkları baz ve asit ile muamele edilerek, bu artıklarından protein ve mineral maddelerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Sonuçta uygun işleme metotları uygulanarak yüksek kalitede kitin elde edilebilmektedir (Pinelli ve ark., 1998). Kitin ve kitosan hazırlama metodu et kompozisyon farklarına göre değişebilmektedir. Benzer şekilde kitin ve kitosanın fizikokimyasal karakterleri kabuklu türleri ve hazırlama metodları ile farklılık göstermektedir. Bu ürünlerin spesifik karakterleri; moleküler ağırlığı, asitlendirme derecesi ve işleme koşulları ile değişmektedir (Cho ve ark., 1999).

Kitin ve kitosan oligomerlerinin fonksiyonel özellikleri ve fizyolojik aktivitelerinin çoğu onların moleküler ağırlıklarına ve zincir uzunluklarına bağlıdır. Kitinaz ve kitosanaz enzimlerinin insan bağırsak sisteminde yokluğu nedeniyle, kitin ve kitosan indirgenemez. Bu nedenle kitin ve kitosanın oligomerleri kitin ve kitosandan daha avantajlıdır. Ayrıca bu biyopolimerler insan vücudunun metabolizma veya fizyolojik fonksiyonlarını etkilemektedir. Bu nedenle insan sağlığını ve performansını destekleyici iddialarda bulunan çok sayıda bilimsel çalışmanın artması da beklenmektedir. Bu anlamda daha kaliteli ürünlerin üretilmesi, nasıl yapılacağının daha iyi anlaşılması ve etki mekanizmalarının belirlenmesi için ayrıntılı fizyolojik ve duyuşal çalışmalar gerekmektedir (Shahidi ve ark., 1999).

Kitinaz aktivite düzeyi kitin ilave edilmiş rasyonlarla beslenen balıklarda gelişme hızı ile ilişkilidir. Danulat tarafından yapılan araştırmalarda kitinin balıkların sindirim bezlerindeki yüksek kitinaz aktivitesi nedeniyle sindirildiği ve gelişme hızını artırdığı bildirilmiştir. Bu nedenle kültür balıkçılığında kitin içeren besinler ilgi çekici bir potansiyel oluşturmaktadır (Çaklı ve Kılınç, 2004).

1.4.1.2. Kitinin Kimyasal Olarak Eldesi

Karides artıklarından kitinin eldesi kimyasal olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra, laktik asit fermentasyonu kullanılarak da gerçekleştirilen kitin eldesi işlemi pahalı ve çevresel açıdan uygun olmayan kimyasal işleme alternatif metod olarak düşünülebilmektedir. Şekil 1.4.4’de deniz kabuklularından kitin ve kitosanın elde edilmesi görülmektedir.



Şekil 1.4.4. Deniz kabuklularından kitin ve kitosanın elde edilmesi

Karides işleme artıklarının bir asit fermentasyon tekniği kullanılarak stabilize edilip gerçekleştirilen enzimatik hidrolizin protein, kitin, astaksanthin gibi faydalı ürünleri ayırmak ve izole etmek için bir tür mekanizma geliştirdikleri gözlenmiştir. Başlangıçta fermentasyon tekniğinin etkinliği ilave edilen karbonhidrat, inokulum miktarı ve mikroorganizma türlerine bağlıdır ve değişen HCl oranlarının tatbiki ile karides artıkları asit ile hidrolize tabi tutulmuştur (Çaklı ve Kılınç, 2004).

Böcek kabuk artıkları kitin kaynağı açısından mükemmeldir (% 23.5). Böcek artıklarının deproteinizasyonda % 3.5'luk NaOH (65 °C'de 2 saat) (katı/çözücü oranının 1:10 ağırlık/hacim olduğu belirtilmiştir) çözeltisi kullanmak uygundur. Uygun mineralizasyon işlemi için 1 N HCl ile uygun sıcaklıkta 30 dk muamele gerektirmektedir (katı/ çözücü; 1:15 w/v). Kabuk matrix'inden karotenoid astaksantini uzaklaştırmak için 5 dk % 31,5'lik sodyum hipoklorit çözeltisi ile ağartılmadan önce aseton ile ekstraksiyon işlemi gereklidir (katı/çözücü; 1:10 w/v) (Çaklı ve Kılınç, 2004).

Yengeç (*Chionoecetes opilio*) ve karides (*Pandalus borealis*) işleme artıklarından besinlerin ve değer kazanmış ürünlerin izolasyonu ve karakterizasyonu konulu çalışmada karides ve yengecin % 17.0' den % 32.2' ye kadar kitin ve 3.4 mg/100 g'dan 14.7 mg'a kadar karotenoid pigmentleri içerdiği belirtilmiştir. Bunlar çoğunlukla astaksantin ve onun esterleridir. Uygun deproteinizasyon

karidesler için % 1 KOH çözeltisi ile yengeç kabukları için % 2 KOH (90 °C’de 2 saat) gerekmektedir (Katı/çözücü oranı; 1:20 w/v). Demineralizasyon için uygun koşulların % 2.5 HCl ile (20 °C’de 1 saat) (katı/çözücü oranı; 1:10 w/v) olduğu belirtilmiştir. Karides kitinlerinde % 6.29 azot, yengeç kitinlerinde % 6.42 azot bulunmaktadır. Kitinde kalan protein içerikleri karides ve yengeç kabuklarında sırasıyla % 2.3 ve % 0.4’ tür. İkisinde de kül içerikleri % 0.11’i geçmemektedir (Shahidi ve Synowiecki, 1991).

Yengeçten (*Chionoecetes opilio*) kitinin izolasyonu konulu çalışmada; kabuk artıklarının % 26.6 kitin içerdiği belirtilmiştir. Yengeç kabuğunun demineralizasyonu için optimal koşulların 1 N HCl ile oda sıcaklığında 30 dk. (katı: çözücü oranı; 1:15 w/v) uygun deproteinizasyon % 5 NaOH ile 65 °C’de 1 saat muamele gerektirmektedir (Katı/çözücü oranı; 1:15 w/v). Etkili renk değişimi %32’lik sodyum hipoklorit çözeltisi ile 3 dk ağartılarak sağlanmaktadır. (katı/çözücü oranı; 1:10 w/v). Ağartma işlemi kitinin viskozitesini azaltmış fakat çözülebilirliğini etkilememiştir (Çaklı ve Kılınç, 2004).

Pembe karides (*Solenocera melanthero*) kabuk artıklarından kitinin izolasyonu konulu çalışmada; uygun deproteinizasyon koşulunun 75 °C’de 2.5 N NaOH ile meydana geldiği (çözelti/katı oranı; 5 ml/g), optimal demineralizasyon koşulunun uygun sıcaklıkta 1.7 N HCl ile (asit çözelti/katı oranı; 9 ml/g) meydana geldiği belirtilmiştir (Ke ve Gengia, 1997).

Kitin biyopolimerlerinin kaynağı olarak Meksika, Sonora ve Guaymas’ta endüstriyel alanda ürün donduran fabrikalardan karides kabuk artıkları sağlanmıştır. Baz ve asit ile muamele ile protein ve mineral madde uzaklaştırılmıştır. 40, 50 ve 60 °C’lerde % 0.4 veya % 2 NaOH kullanımının proteinlerin uzaklaştırılmasına etkisi ve mineral maddelerin uzaklaştırılmasına aynı sıcaklıklarda % 3 veya % 5 HCl kullanımının etkisi ölçülmüştür. Optimum işleme koşulları son kül ve kitin değerlerinin ölçülmesi ile saptanmıştır. En uygun koşulun 50 °C’de % 2 NaOH ve % 5 HCl ile sağlandığı belirtilmiştir. Yüksek kalitede kitin % 0.00 protein, % 0.01 kül ve % 99.99 kitin içermelidir. Standart saptanmış kitinle bu oranlar % 0.00 protein, % 0.09 kül ve % 99.13 kitindir. Çalışmanın sonucunda, imalat işleminin işleme koşullarının optimizasyonu ile sağlanacağı belirtilmiştir (Çaklı ve Kılınç, 2004).

Karides (*Crangon crangon*) kabuk artıkları % 17.8 kitin ve % 40.6 protein içermektedir. Proteolitik enzimler ile kitinin ve besinsel açıdan değerli protein hidrolizatının elde edilmesini sağlanabilir. Bu ürünler kabuklardan % 10 HCl çözeltisi ile 20 °C’de 30 dk demineralize edilerek hazırlanmakta bunun için 55 °C’de pH 8.5’ta etkili ticari alkalaz enzimi kullanılmaktadır. Kitin moleküllerine bağlı kalıntı küçük peptid ve aminoasitlerin toplam miktarları ve enzimatik hidrolize direnci hidrolizin derecesine bağlıdır. % 4.4’de hidroliz derecesi % 30’dur. Bu saflıkta kitinin çeşitli amaçlar için etkili olduğu belirtilmiştir (Fernandez-Kim, 2004).

1.4.1.3. Kitinin Fermentasyon Yoluyla Eldesi

Karides artıklarından kitin ve protein hidrolizatı üretiminde *Lactobacillus* fermentasyonunu etkileyen faktörler belirlenmiştir. Çalışmada fermentasyonun amacı ortamda *Lactobacillus* yoluyla proteazların üretimi ve pH’ın düşmesinin sağlanması olduğu belirtilmiştir. *Lactobacillus plantarum* varlığında karides artıklarından fermentasyon yoluyla laktik asit üretilmektedir. Laktik asit glikozun yıkımı ile pH’ı düşürerek bozulma yapan mikroorganizmaların gelişimini engellemektedir. Kitin fraksiyonunda kalsiyum karbonat bileşiği ile laktik asit reaksiyona girmekte ve kalsiyum laktat oluşmaktadır. Bu yıkamayla uzaklaştırılabilmektedir. Sonuçta temiz kitin ve çözülebilir peptid ve aminoasitlerce zengin sıvı elde edilir. Yapılan çalışmalarda karides artıklarına % 5 glikoz ilavesinin laktik asit bakterilerinin gelişimini destekleyerek daha iyi fermentasyon sağladığı bildirilmiştir. Başlangıçta ve fermentasyon esnasında pH’ı kontrol için test edilen 4 asit arasından en etkili olan asetik asit ve sitrik asittir. Artıklar % 6.7 *L. plantarum* inokulum’ü, % 5 glikoz, ve asetik asit ile pH 6’ya ayarlanarak % 75 deproteinizasyon, % 86 demineralizasyon sağlanmıştır. Asetik asit yerine sitrik asit kullanımı % 88 deproteinizasyon, % 90 demineralizasyon sağlamıştır. Asetik asitin varlığında gerçekleştirilen fermentasyon sonucunda iyi kokan protein fraksiyonu ve temiz kitin elde edilmiştir. Elde edilen sıvı kısmın protein mineral kaynağı olarak insan veya hayvan beslenmesinde değerlendirilebileceği belirtilmiştir. Laktik asit bakterileri kullanılarak gerçekleştirilen fermentasyon inokulum miktarına, glikoz, başlangıç pH değerine ve fermentasyon esnasındaki pH değerine, miktarına, kullanılan asit tipine ve

fermentasyon zamanına bağlıdır. Karides artıklarının gerek kimyasal gerekse laktik asit fermentasyon metodu kullanılarak kitin, protein hidrolizatu gibi ürünlerin eldesinin ekonomiye vereceği kazançla birlikte değerlendirilmeyen artıkların çevreye verdiği zarar da önlenmiş olmaktadır (Çaklı ve Kılınç, 2004).

1.4.1.4. Kitin Özellikleri

Selüloz, dekstran, pektin, aljinik asit, agar, agaroz gibi doğadaki polisakkaritlerin çoğu nötr ya da asidiktir, ancak kitin ve kitosan bazıdır. Kitinin ve kitozonun polioksituz oluşturma, film oluşturabilme, metal iyonlarını şelatlama ve optik yapısal karakteristikleri gibi kendine has özellikleri vardır.

Selüloz gibi kitin de doğada bulunan yapısal bir polisakkarit olarak görev yapar, ancak özellikleriyle selülozdan ayrılır. Kitin oldukça hidrofobiktir ve suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünmez. Mineral asitlerin seyreltik çözeltileriyle konjuge olan hekzafloroizopropanolde, hekzaflorasetonda ve kloroalkollerde ve % 5 lityum klorür içeren dimetilasetamidte çözünür. Kitinin deasetillenmiş ürünü kitosan ise asetik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünür.

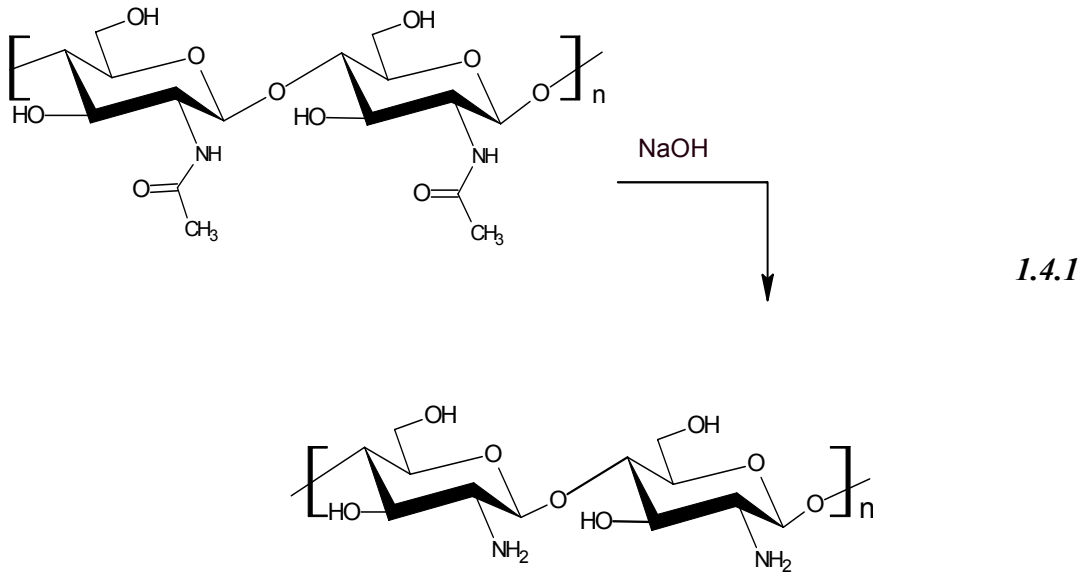
Kitindeki azot miktarı deasetilleme seviyesine bağlı olarak % 5 ile % 8 arasında değişir, kitosandaki azot ise çoğunlukla primer alifatik amino gruplar şeklindedir. Bu sebeple kitosan, aminlere has reaksiyonlar verir ve bunların en önemlileri N-açılasyon ve Schiff bazı reaksiyonudur. Asit anhidritleri ile ya da açıl halidlerle N-açılasyon, kitosan azotunda amido grupları oluşturur. Asetik anhidrit tamamen asetillenmiş kitin meydana getirir. Propiyonilin üstündeki lineer alifatik N-açıl grupları, hidroksil gruplarının hızlıca asetillenmesine imkan verirler. Yüksek benzoilli kitin; benzil alkolde, dimetilsülfoksitte, formik asitte ve dikloroasetik asitte çözünür. N-heksanoil, N-dekanoil, ve N-dodekanoil türevleri metansülfonik asitte elde edilebilirler.

Oda sıcaklığında kitosan, aldehytler ile adlimin, ketonlarla ketimin oluşturur. Ketoasitlerle ve ardından sodyum borhidrür ile reaksiyon, proteik ve nonproteik amino gruplar taşıyan glukanlar üretir. Glioksilik asitten N-karboksimetil kitosan elde edilir. Kitosan ve basit aldehytler hidrojenasyon ile N-alkil kitosan üretirler. Az ya da çok hacimli süstitüent varlığı kitosanın hidrojen bağlarını zayıflatır, bu

sebeple alkil zincirlerinin hidrofobikliğine rağmen N-alkil kitosanlar suda şişerler, ancak kitosanın film oluşturma özelliğini muhafaza ederler (Fernandez-Kim, 2004).

1.4.1.5. Kitinin Deasetilasyonu

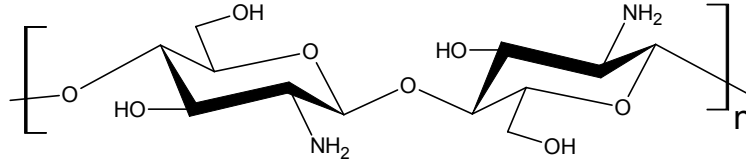
Temel reaksiyonlardan biri genellikle seyreltik baz kullanılarak yapılan kitinin deasetilasyonudur. Reaksiyon 1.4.1'de kitinin deasetilasyon reaksiyonu görülmektedir. Burada kullanılan baz genellikle NaOH'dir. Asetilasyonun artması baz konsantrasyonuna, sıcaklığa, reaksiyon süresine, partikül büyüklüğüne ve yoğunluğa bağlıdır. Ağırlıkça % 50 NaOH ile 100 °C'de 1 saat sonunda deasetillenme % 82 iken reaksiyon süresi 48 saate ulaştığında % 100 deasetilasyon olur. Bununla birlikte zincir bozunmasını gösteren çözelti viskozitesinde önemli ölçüde azalma görülebilir.



Zincir bozunmasından kaçınmak için seyreltik baz çözeltisindeki diğer değişimler reaksiyonda gereken bazın miktarıyla doğrudan azaltılabilir. Karıştırmayı kolaylaştırmak için 2-propanol ya da aseton gibi suyla karışabilen çözücüler kullanılabilir ve kitin kütlesinin tamamına seyreltik asitin dağıtılmasını sağlamak için ortama taşınabilir (Fernandez-Kim, 2004, Majeti ve Kumar, 2000).

1.4.2. Kitosan

Kitosan ilk olarak, kitinin derişik KOH çözeltisinde kaynama noktasına kadar ısıtılmasıyla meydana gelen ürün olarak 1859'da Rouget tarafından bulunmuştur. Kitinin en önemli ürünü olan kitosan bazik ortamda kitinin deasetillenmesiyle elde edilir. Kitosan bazı mantarlarda doğal olarak bulunur ancak bu miktar kitinle karşılaştırıldığında oldukça azdır. Kitosan bir poli[β -(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoz] tür ve ideal yapısı şekil 1.4.5'de görülmektedir. Bu yüzden kitin ve kitosan terimleri N-asetil-D-glukozamin ve D-glukozamin birimlerinin tekrarlandığı bir kopolimer olarak tanımlanır.

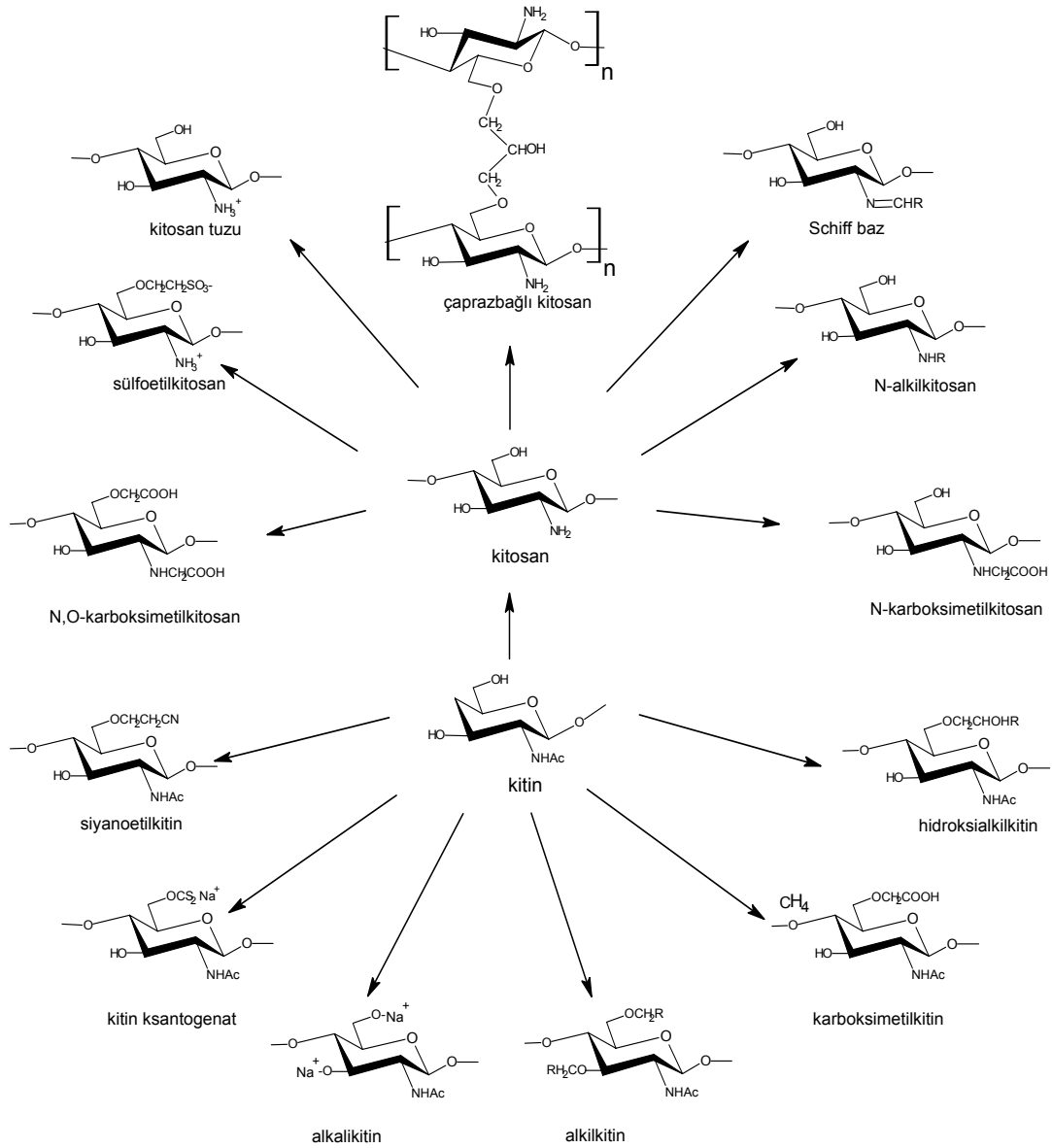


Şekil 1.4.5. Kitosanın yapısı

Elde edildiği kaynağa bağlı olarak kitosanın aktifliği farklı olabilir. Kitinin yapısında önemli ölçüde farklılık vardır ve bu farklılık kitinin bir türevidir olan kitosanda da görülür. Kitosan tuzlarının anyonla ilişkili olan iki çeşit yapısı vardır. Örneğin mürekkep balığından elde edilen kitosan, deniz kabuklarından elde edilen kitosandan daha yüksek aktiviteye sahiptir.

Kitosan, primer, düzensiz yapı, kristal ve yarı kristal gibi farklı şekillerde bulunur. Farklı sebepler için özellikle çevre kirliliği problemlerinde kitin ve kitosan çok ilgi çekici olmuştur (Sorlier ve ark., 2001). Tek tip yapılarından dolayı bu polimerler, biyolojik bozunabilirlik, biyolojik fonksiyonelleşmek, biyolojik yenilenebilirlik gibi yüksek biyolojik ve mekanik özelliklere sahiptirler (Hirano ve ark., 2000). Kitin gibi kitosanın çözünürlüğü ve kullanılabilirliği de sınırlıdır. Etanolde az miktarda şişen ve diğer çözücülerde çözünmeyen kitosanın seyreltik asit çözeltisinde çözünmesi önemli bir avantajdır. Asit çözeltileri filmlere ve fiberlere dönüştürülebilir ya da bazik çözelti içerisine püskürtülerek boncuklar şeklinde

çöktürülebilir. Bu yüzden oluşan kataliz parçacıkları, katalitik filmler, katalitik membranlar ve kaplanmış reaktör duvarları, diğer katalizörlere göre kitosanda daha uygundur. Şekil 1.4.6’da bazı kitin ve kitosan türevleri görülmektedir.



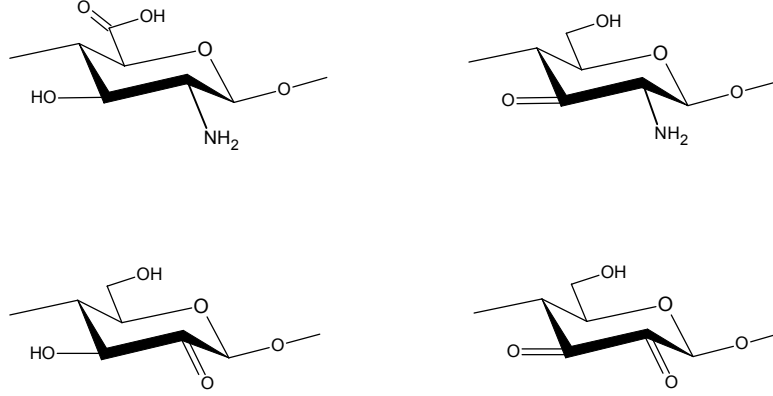
Şekil 1.4.6. Bazı kitin ve kitosan türevleri

1.4.2.1. Kitosanın Kararlılığı

Kitosanın yapısının kararlılığı, bir katalizör destek olarak kullanıldığı zaman içinde bulunduğu şartlara göre değerlendirilmelidir. Bazı bozunmalar, asidik şartlar altında meydana gelecektir ve bunlar oksidatif ataklara karşı duyarlı olacaktır. Başlangıç molekül ağırlığı çok büyükse, heterojen sistemlerde ciddi bir dezavantaj olabilen son zincirin kopmasıyla çok az miktarda çözünme olabilir ve başlangıç miktarından çok daha farklı olabilir. Modifiye edilmiş kitosanın kararlılığı, kitosanın kararlılığından fazla olabilir.

Beklendiği gibi kitosan yükseltgenler tarafından bozunabilir. Örneğin 0,5-2 M hidrojenperoksit çeşitli etkilere bağlı olarak kitosanın polimer yapısını bozabilir. 40-60 °C’de molekül ağırlığı yaklaşık 2-4 saatte yarı yarıya azalır (Tian ve ark.,2004). Kristal bölgesi önemli derecede hasar görünceye kadar en dış tabakadaki kabuklara saldırır ve “peeling” mekanizması vasıtasıyla depolimerize olurlar. Amorf bölgeler, yapının içine daha kolay nüfuz edebilen yükseltgene rastgele saldırır ve hasarlı bölge miktarı artar. Böylece amorf kitosan, kristal maddelerden daha hızlı depolimerize olur. Saldırı oranı sıcaklıkla, peroksidin konsantrasyonuyla ve deasetilasyon derecesiyle artar. Kitosanda asetillenmiş grubun geciktirme etkisi, zincir bölme işlemlerinde serbest aminlerin doğrudan etkisi sebebiyle istenir. Bazı araştırmacılar kitosanın deaminasyonunun hidrojen peroksitin sebep olduğu önemli bir reaksiyon olduğunu vurgular. Örneğin kitosanı çözmek için kullanılan asit miktarının az olması polimerden azotun uzaklaşmasına yardım eder (Du ve ark.,2002). Bu işlemde daha etkili olması için yüksek konsantrasyonda asit kullanılmıştır (Tian ve ark., 2004). pH=5,5 ve ≤ 5 % $[H_2O_2]$ olduğu şartlar altında, elde edilen kısa zincir parçalarından karboksilikasit oluşumu, zincir kırılması ve bunun yanında deaminasyon ve halka açılması da meydana gelebilir. Bu değişiklikler, daha açık zincir yapısı ve daha fazla çözünübilirliği sebebiyle, düşük molekül ağırlıklı kısımlarda daha çok görülür. Kitosanın reaksiyon ortamında çözünmediği zaman, çözündüğü zamana göre daha hızlı bozunduğu görülür. 2-amino-2-deoksi-D-glikoz monomerik birimi üzerine hidrojen peroksitin etkisi görülen çalışmalar, kitosanın kendi kendini yapılandırması işlemidir. Ancak bu monomerik türlerin kullanımı kitosandaki zincir içi işlemler hakkında sonuç

çıkarmayı zorlaştıran daha ileriki işlemleri etkileyen ve halka yapısı kolaylıkla açılan yarı asetal grubunun her zaman varolmasından kaynaklanan bir sakıncaya sahiptir.



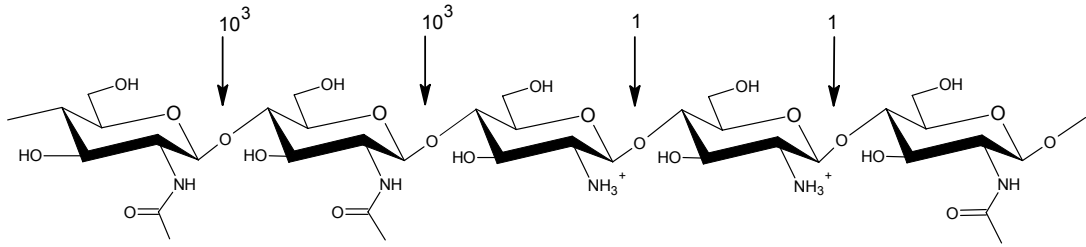
Şekil 1.4.7. Oksitlenme şartları altında kitosanın monomerik birimlerinin bozunma ürünleri

Asidik çözelti içerisinde permanganat ile oksidatif bozunma ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Şekil 1.4.7’de oksidatif bozunma ile ilgili çalışmaların sonucunda elde edilen ürünlere örnekler görülmektedir. Engellenmiş monomerik birimler üzerindeki çalışmaların aydınlatılmasında yararlı olabilir. Bu sınırlılıkla bile, bütün bu zincir kırılması ve deaminasyona katkıda bulunabilen, hidrojen peroksitle reaksiyona girdiğinde indirgenen çeşitli reaksiyonlar vardır.

Disakkaritlerin bazik peroksit bozunmasının ayrıntılı analizi, karbonhidratın bozulmasına sebep olan beş bozunma mekanizması olduğunu göstermiştir. Geçiş metalleri üzerine eser miktarda hızlanma etkisi olan reaksiyonlar üzerinde çalışılmıştır (Fry, 1998).

Asit katalizli depolimerizasyon, detaylı olarak çalışılmıştır (Varum ve ark., 2001) ancak bu çalışmalar monomer dizilerinin ve asit konsantrasyonunun bir fonksiyonu gibi glikozidik bağların kırılmasıyla ilişkili olan buluşları kapsamamıştır. Seyreltik asit içerisinde geri kalan asetamid gruplarının hidrolizi, asit gücünün artmasıyla zincir hidrolizine doğru önemli bir ayrılmaya sebep olurken zincir kırılmasınıninkine benzer oranda meydana gelir. Bu ayrılma mekanizmasıyla ilişkilidir çünkü glikozidik kırılmanın oranı amid konsantrasyonuna bağlıken su

konsantrasyonuna bağlı değildir. Amid monomerik biriminin kırılması, amin monomerik biriminin kırılmasından daha hızlıdır. Bunun sonucunda asetillenmiş olan bir son grubun mümkün olabilirliği nadiren beklenen kırılmalarından daha yüksektir. Şekil 1.4.8’de asit çözeltilerinde monomer birimlerinin hidroliz oranı görülmektedir. Bu seçiciliğin sebebi, var olan farklı su miktarlarından ve amid hidrolizindeki S_N2 kırılmasından, N glikozidik kırılmadaki S_N1 ’e bir geçişten dolayı olduğu iddia edilmiştir. Bununla birlikte glikozidik oksijen atomunda ikinci bir protonlanma ihtimali, glikozidik bağlara yakın protonlanmış amino gruplarının indirgenmesi durumunda da olabilir.



Şekil 1.4.8. Asidik çözeltilerde monomer birimlerinin fonksiyonu olarak hidrolizin yaklaşık nispi oranı

1.4.2.2. Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri

1.4.2.2.1. Kitosanın Asetilasyon Derecesi

Asetilasyon derecesi kitin ve kitosanda en önemli yapısal parametrelerden birisidir. Asetilasyon derecesi molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük gibi önemli bütün fizikokimyasal özelliklerini etkiler (Fernandez-Kim, 2004). Bunun yanı sıra asetilasyon derecesi biyolojik bozunabilirliği ve immünolojik aktiviteyi de etkiler (Tolaimate ve ark., 2000). Asetilasyon derecesi metal iyonlar ile etkileşimlere

girebilecek serbest amino gruplarının oranını kontrol eder. Kitosandaki amino grupları kitindeki asetamido gruplarından daha çok reaktiftir. Amin gruplarındaki azotun serbest elektron çifti metal iyonların adsorpsiyonundan sorumludur. Asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanması metal anyonların elektrostatik çekiminden sorumludur. Serbest amino gruplarının oranı anahtar bir parametredir. Gerçekte, hem kitin hemde kitosan, glukozamin ve asetilglukozamin birimlerinden oluşur. Ancak genelde bu maddeleri sınıflandırmak için kabul edilen kriter, polimerin asidik çözeltilerdeki çözünürlüğüdür ve polimer asidik çözeltilerde çözündüğünde genellikle kitosan olarak adlandırılır ki bu da % 60 dan daha büyük bir deasetilasyon derecesine tekabül eder.

Asetilasyon derecesini tayin etmek için kullanılan metotlar şunlardır: Elementel analizinin hidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, infrared spektroskopisi, koloidal titrasyon, ultraviyole spektroskopisi, piroliz-gaz kromatografisi, jel permasyon kromatografisi, termal analiz, asit hidrolizi, HPLC, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve X-Ray Difraksiyon (Khan ve ark., 2002).

1.4.2.2.2. Kitosanın Molekül Ağırlığı

Polisakkaritlerin ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi ve onların fizikokimyasal davranışlarındaki sonuçların anlaşılması kimyadaki gerçek değişimleri göstermiştir. Kitin ve kitin türevleri hakkındaki bu tür bilgiler pek çok alanda araştırmaların ilerlemesi ve endüstriyel uygulamalar için önemli olmuştur. Kitosan temel yapısı rastgele asetillenmiş (1→4)-β-D glikozamin omurgası olmasına rağmen, kitosan terimi ortalama molekül ağırlığı, safsızlık bileşenleri, asetilasyon derecesi ve kristallik gibi terimlerdeki farklılığı belirleyen deasetillenmiş kitindir.

Kitosanlarda karşılaşılan farklılıklar üretim metotları ve kaynakları yüzündendir. Eğer kitosan için belli standartlar aranıyorsa molekül ağırlığının belirlenmesi gerekir. Kullanılan bu metotlar viskozimetrik ölçümlere dayanır.

Son zamanlarda doğal polimerler, biyopolimerler ve sentetik polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı çalışmalarında Jel Filtrasyon Kromatografisi (GFC), Jel Permasyon Kromatografisi (GPC) ve Büyüklükçe Ayırma kromatografisi (SEC) kullanılmıştır (Fernandez-Kim, 2004). Bileşenlerin tutulması,

kromatografide daha erken ayrılan ve sabit faz büyüklüğünün dışında kalan büyük moleküllerdeki çözelti hacmine bağlıdır. Daha küçük molekül ağırlıklı bileşenler sabit faz gözeneklerinden çıkar ve kromatogramdan daha sonra ayrılır. SEC, iki polimer parçası arasındaki molekül ağırlığı farkını belirlemek, yada kantitatif olarak sayı, ağırlık, ortalama molekül ağırlığı ve polidispersiteyi belirlemek için kullanılır. Kullanışlı dedektörler farklı refraktif indeks (IR) ve çok açılı ışık tarayıcı (MALLS) içerir. IR dedektörü ile molekül ağırlığı, molekül ağırlığı bilinen polimerlerle elde edilen standart eğrilerle belirlenir. MALLS dedektörü ile molekül ağırlığı doğrudan ışık tarayıcı ile belirlenir.

1.4.2.2.3. Kitosanın Çözünürlüğü

Kitin ve kitosan arasındaki en önemli fark onların çözünürlük özelliğidir. Kitin az sayıda çözücünde çözünürken, kitosan hemen hemen bütün seyreltik asit çözeltilerinde çözünür. Kitini çözmek için kullanılan çoğu çözücüler toksiktir bu nedenle yiyecek endüstrisinde kullanılmaz. Kitosan için kullanılan çözücüler ise genellikle daha güvenlidir. Kitosan suda, organik çözücülerde, bazlarda ve derişik asitlerde çözünmez, etanolde şişer. Kitosan serbest amin gruplarının protonlanmasından dolayı seyreltik CH_3COOH , HCl , HBr , HI , HNO_3 ve HClO_4 'te çözünür. Bu yüzden kitosan yiyecek endüstrisinde güvenle kullanılır. Kitosanın çözünürlük özellikleri N-asetilasyon derecesi, asetil gruplarının dağılımı, pH ve iyonik gücü ile ilişkilidir. Kitosandaki amin grubunun pKa değeri 6.2 ile 7.0 arasındadır (Shahidi ve Abuzaytoun, 2005).

Kitin ve kitosanın çözünürlükleri ile ilgili problemleri onların fizyolojik ve fonksiyonel yiyeceklerdeki kullanımları ile sınırlıdır. Çoğu hayvanların barsakları kitinaz ve kitosanaz enzimlerini üretmez. Bu iki enzim kitin ve kitosanı hidroliz etme yeteneğine sahiptir. Bu yüzden kitin ve kitosan değişikliğe uğramadan atılır. Diğer taraftan kitin ve kitosan oligomerlerinin daha çok fizyolojik fonksiyonlara sahip olduğu göz önünde bulundurulur çünkü bunlar suda çözünebilir ve bunların çözeltilerinin viskozitesi düşüktür bu yüzden insan barsakları tarafından kolayca absorbe edilirler (Jeon ve ark.,2000).

1.4.2.2.4. Kitosanın Kristallliği

Kitosan numunelerinin toz X-ray difraksiyonu ölçümlerinde, kitosanın sulu kristal, susuz kristal ve kristal olmayan üç çeşit yapısının olduğu belirlenmiştir. Sulu kristallerde 10.4° (2θ) açısında güçlü bir yansıma gösterirken 20° ve 22° 'deki diğer piklerin daha zayıf olduğu tespit edilmiştir. Susuz kristal, 2θ ve 15° 'de güçlü bir pik ve 20° 'de tamamlayıcı bir pik sergilemiştir. Amorf kitosan bir yansıma göstermemiştir ancak 20° civarında 2θ 'da geniş bir ışığı gösteren bir yapı tespit edilmiştir.

Kitosanın çözünmesi $20 \approx 22^\circ\text{C}$ 'de piklerin aşamalı olarak kaybolmasını içerir ve polimerin şişmesi çözelti absorpsiyon bölgesinin erişebilirliğinin artmasıyla kalan kristallliği yok eder. Kitosan yüzeyine uranil absorpsiyonu, maddelerin kristallliği ve polimer hidrasyon kinetiği tarafından etkilenir. Kitosandaki sübstitute olmuş nonaoyl grupları yüksek sübstitüsyon derecesinde artarken düşük sübstitüsyon derecesinde kristallik azalır. Bakır absorpsiyon kapasitesindeki değişim kristallikteki değişime ve aşılarmaya bağlıdır.

Kısmen N-deasetillenmiş kitin ile kısmen N-deasetillenmiş kitosan kıyaslandığında kitosanın değişen şeklinin saf deasetillenmiş kitosandan daha az kristal olduğu görülmüştür ve saf kitosanın N-asetilasyonu kitinin katı faz deasetilasyonundan daha az kristal numunenin üretimini içerir. Molibden için maksimum absorpsiyon kapasitesi başlıca kitosanın deasetilasyon derecesine ve kristallğine bağlıdır; kötü sorbentler daha yüksek kristallik göstergesi ile karakterize edilir. Kristallerin sorbentini artırmak için yaprak parçalarını içeren kitosan jel boncukları kullanılabilir.

1.4.2.3. Kitosanın Fonksiyonelleştirilmesi

Kitin ve kitosanın fonksiyonelleştirilmesi ile ilgili yayınlanmış çalışmalar vardır (Sashiwa ve ark., 2004, Kurita ve ark., 2001, Morimoto ve ark., 2002). Bu fonksiyonelleştirmelerin amacı, metaller için ligand elde etmek, çözünürlüğünü, biyolojik aktivitesini ve diğer fiziksel özelliklerini değiştirmek içindir. Kitosanın metal iyonlarının adsorpsiyon ve şelatlaşma oranının özellikleri iyi bilinmesine

rağmen, genellikle katalitik uygulamalarda metalleri daha güçlü bağlaması için kuvvetli bir ligand ile reaksiyonu gereklidir. Benzer bir şekilde spesifik ligand çevrelerinin hazırlanması maddelerin katalitik aktivitesini etkili bir şekilde değiştirebilir, bunun yanısıra bağlanmış farklı çevrelerin sayısı seçicilik için önemli olup metaller için uygundur.

Uygun şartlar altında fonksiyonelleştirme ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunda, kitosanın moleküler ağırlığında kayda değer azalmalar görülmüştür. Bazı şartlarda, zincir bölünmesi ve zincir uzunluğunda önemli azalmalar olabilir. Ancak, moleküllerin çoğunda, polimerin yapısındaki değişmeler, polimerin hidrodinamik davranışları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve moleküler ağırlığını tayin için aynı kalibrasyonu kullanmak onu tehlikeli yapabilir (Knaul ve ark., 1998).

1.4.2.4. Kitosanın Bileşikleri ve Kompleks Özellikleri

Kitosan çok büyük kullanım alanına sahip olan, reaktif özellikleri sayesinde çok çeşitli bileşikleri üretilen bir polisakkarittir. Kitosan zincirlerinde çok sayıda amin grupları vardır ve bu nedenle çoklu kompleksleri oluşturabilir. Yüksek pH'da (4'den büyük) renklendiricilerle ve ağır metallerle kompleks oluşturabilir. Bununla birlikte iyon değişimi, elektrostatik çekim ya da adsorpsiyon sebebiyle bir etkileşim olabilir. Kompleksleşme işleminde amin fonksiyonunun çevresi önemli bir etkiye sahiptir. Çok sayıda kitosan türevi, kitosan ana zinciri üzerine yeni fonksiyonel gruplar aşılama vasıtasıyla elde edilmektedir. Yeni fonksiyonel gruplar aşılamanın birkaç nedeni vardır:

- a) Absorpsiyon yerlerinin yoğunluğunu artırmak,
- b) Metal absorpsiyonu için pH aralığını değiştirmek ve
- c) Hedef metal için absorpsiyon seçiciliğini artırmak.

Kitosanın jel boncuk şeklinde olması durumunda, boncukların yüksek su içeriği absorpsiyon yerlerinin zayıf volumetrik yoğunluğuna neden olur ve yeni amin grupları aşılama bu sakıncayı telafi edebilir. Poly(etilenimin) örneğin bağlayıcı/spacer ajan olarak glutaraldehit, hekzametilen diizosiyanat, epiklorhidrin kullanarak farklı prosesler vasıtasıyla kitosan üzerine başarıyla aşılabilir. Genellikle, kitosan bileşiklerinin absorpsiyon davranışı ham kitosan gibi aynı eğilimi

gösterir, bileşiklerin asit-baz özellikleri sadece metal absorpsiyonu için optimum pH aralığını değiştirebilir.

Bu yüzden kitosan metal iyonları için iyi bilinen bir biyosorbenttir. Doğal kitin, kitosan yada özel spesifik grupların yamanmasından oluşan daha karmaşık yapılar kullanılarak absorpsiyon kapasitesi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Metal iyon biyosorpsiyonu üzerinde yapılan ilk çalışmalar mantar ya da bakteriyel biyokütle üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar metal iyonlarının hücre duvarlarında tutulduğunu göstermiştir. Hücre duvarlarında ençok bulunan fonksiyonel gruplar başlıca amin fonksiyonları, hidroksil grupları, fosfat grupları yada karboksilik gruplardır. Kitosanın yeni bileşikleri, kitosanın adsorpsiyon kapasitesini ve metal iyonlarıyla etkileşebilen grupları artırmak için kitosandaki aminin miktarını artırır.

Kitosan hem organik hem de mineral asitlerde çözünebilir. Bu atık su muamelelerinde endüstriyel uygulamalar için kısıtlayıcı bir parametredir. Çaprazbağlama işleminde farklı kimyasal reaktifler kullanılarak kitosanın mekanik özellikleri ve kimyasal olarak güçlendirilmesi sağlanır.

Kitosanın en önemli avantajlarından biri çok yönlülüğüdür. Madde çeşitli uygulama alanları için (atık su arıtımı, biyomedikal, tekstil vs.) toz, nanopartikül, jel boncuk, membran, sünger, petek, fiber veya içi boş fiber gibi farklı şekilde uygun duruma getirilmiş polimer formları hazırlayarak kolaylıkla modifiye edilebilir.

Polimer ıslahının kontrolü absorpsiyon işlemini tasarlamaya yardımcı olabilir. Dolayısıyla, iyon değişim reçineleri genellikle sabit-yatak sistemlerinde çalıştırılır. Ham kitosan, partikül içi kütle transferine dayanıklı olduğundan, absorpsiyon kinetiklerini geliştirmek için genellikle çok küçük partiküller kullanmak gerekir. Bununla birlikte küçük partiküllerin kolon tıkanmasına ve ciddi hidrodinamik kısıtlamalara neden olmasından dolayı, kolon sistemlerinde kullanımının uygun olmadığı kanıtlanmıştır. Kitosan jel boncuklarını kullanmak hem difüzyon özelliklerini hem de hidrodinamik davranışı geliştirmesi nedeniyle bir alternatif olabilir. Volumetrik absorpsiyon kapasitelerini artırmak için boncukların kurutulması kinetik özelliklerinde (difüzyon kısıtlamaları) önemli bir düşüşe neden olur. Kurutmadan önce sakkaroz gibi reaktif olmayan bir bileşik ile boncukların doyurulmasıyla yürütülen kontrollü kurutma, suyun uzaklaştırılması esnasında

yapının çöküşünü engeller. Boncuklar kısmen ilk hacmine geri döner ve kıymetli metallerin absorpsiyonu için kinetik performansını muhafaza eder. Membran hazırlanması durumunda, asetik asit-kitosan çözeltisi tipik olarak bir petri kabına dökülür, çözücü buharlaştıktan sonra, membran sodyum hidroksit ile nötralize edilir. Muhtemelen kuruma basamağından sonra polimerin difüzyon özelliklerindeki değişikliklerden dolayı, kinetik performans ve iç taraflara erişebilirliği kısıtlanır. Yapı çökmesini engellemek için spacer-inclusion tekniği veya freeze-drying tekniği kullanarak, kontrollü kurutma işlemi sorbent etkinliğini geliştirecektir. Fiber hazırlanması için kullanılan koagülasyon işlemi, yapının çökmesini engelleyen çekme işlemi vasıtasıyla ıslak halin muhafaza edilmesine izin verdiği için, fiber yapılar daha etkin olacaktır.

Bazı ikili fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar kalıp oluşumuyla veya baskı metoduyla metal absorpsiyon seçiciliğini artırmak için uygulanmaktadır. Hedef metal, kimyasal aşılama veya çaprazbağlama aşamasında oluşabilen kimyasal modifikasyondan önce prosesin (veya kitosan çözeltisi ile karışan) ilk kısmında adsorblanır. Son olarak, üçüncü aşamada hedef metal desorpsiyonla uzaklaştırılır. Hedef metalin (veya benzer iyonik çaptaki bir metal) ilk absorpsiyonu çaprazbağlama ajanının absorpsiyon yeri ile etkileşimini engeller ve sonraki absorpsiyon uygulamaları için hedef metali volumetrik alana uyan bir boşluk korur. Bu muamele kitosanın rodyum, bakır ve galyum için absorpsiyon kapasitesini artırır (Guibal, 2004).

1.4.2.4.1. Çaprazbağlı Kitosan

Kitosanın kimyasal modifikasyonu iki amaç için yapılabilir: (a) Asidik çözeltelerde metal absorpsiyonu veya metal desorpsiyonu gerçekleştirildiği zaman polimerin çözünmesini engellemek, ya da (b) metal absorpsiyon özelliklerini artırmaktır (absorpsiyon kapasitesinin artması veya absorpsiyon seçiciliğinin artması).

Çaprazbağlama işlemi kitosanın glutaraldehit, 1,1,3,3-tetrametoksipropan, oksitlenmiş β -siklodekstrin (β -siklodekstrin polialdehit), etilenglikoldiglisidileter, epiklorhidrin, gliserolpoliglisidileter veya heksametilendiizosiyanat gibi farklı

çaprazbağlama ajanları (bi-fonksiyonel reaktifler) ile reaksiyonundan uygulanabilir. Ayrıca reaksiyon verebilen başka bir deyişle Schiff baz reaksiyonu vasıtasıyla bir amin fonksiyonuna aşılama için eter grubunun açılmasıyla mono-fonksiyonel reaktifler (epiklorhidrin) kullanma imkanı vardır, aynı zamanda klorür grubu daha sonra diğer fonksiyonel gruplarla veya diğer aminlerle etkileşir. Tri-polifosfat da olası bir çaprazbağlama ajanı olarak seçilmektedir, bu koagülasyon ve nötralizasyon etkisiyle kitosan jel boncuklarının hazırlanması için kullanılabilir. Çaprazbağlama metal tutma etkinliğinde ve absorpsiyon kapasitelerinde, özellikle amin gruplarını içeren kimyasal reaksiyonlar olması durumunda önemli bir düşüşe neden olabilir. Örneğin, kitosanın amin gruplarının glutaraldehit ile reaksiyonu imin fonksiyonlarının (sonunda sodyumborhidrür kullanarak hidrojenlenebilen) oluşmasına neden olur. Reaksiyon sonucunda amin gruplarının sayısında düşüş olur, bunun sonucunda da absorpsiyon kapasitesinde, özellikle şelatlaşma mekanizması vasıtası ile sorblanan metal iyonlarının olması da bir düşüşe neden olur. Glutaraldehit ile kimyasal çaprazbağlamanın bu kısıtlayıcı etkisi önemli derecede, uygulanan işlemlere bağlıdır. Bir araştırmada heterojen ve homojen çaprazbağlama vasıtasıyla hazırlanan sorbentler için glutaraldehit çaprazbağlamasının bakır absorpsiyonu üzerindeki etkileri tartışılmıştır (Kurita ve ark., 2001). İlk durumda, kitosan (katı halde) glutaraldehit çözeltisi ile karıştırılırken, son durumda kitosan asetik asitte çözüldükten sonra glutaraldehit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Bakır ve civa absorpsiyonu için çaprazbağlama moduna bağlı olan (suda çözünebilir veya katı haldeki kitosan) optimum aldehit/amin oranı bulundu. Metal iyon adsorpsiyonundaki ilk artış şişme kapasitesinde büyük düşme olmaksızın sıkışık biçimde istiflenmiş zincir düzeninin oluşumunu engelleyen çökeleklerdeki düşük çaprazbağlama seviyelerine bağlanabilir. Daha geniş üç boyutlu ağ ve ayrıca artan glutaraldehit içeriği ile daha hidrofobik karakter kazanmasından dolayı, yüksek çaprazbağlama seviyelerinde çökelekler daha düşük şişme kapasitesine sahiptir. Bir başka deyişle, bir iyon değişim mekanizması metal tutumu ile ilgili olduğu zaman, çaprazbağlama metal absorpsiyon kapasiteleri üzerinde önemli derecede düşük etkiye sahiptir.

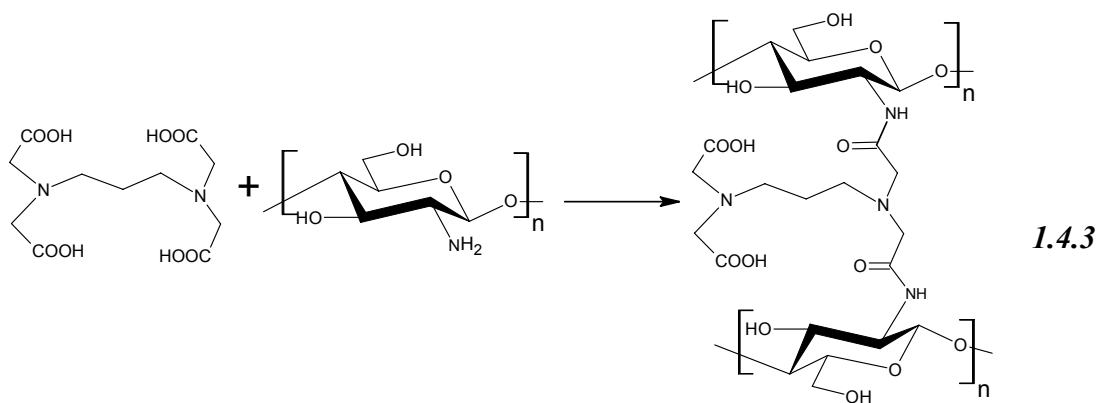
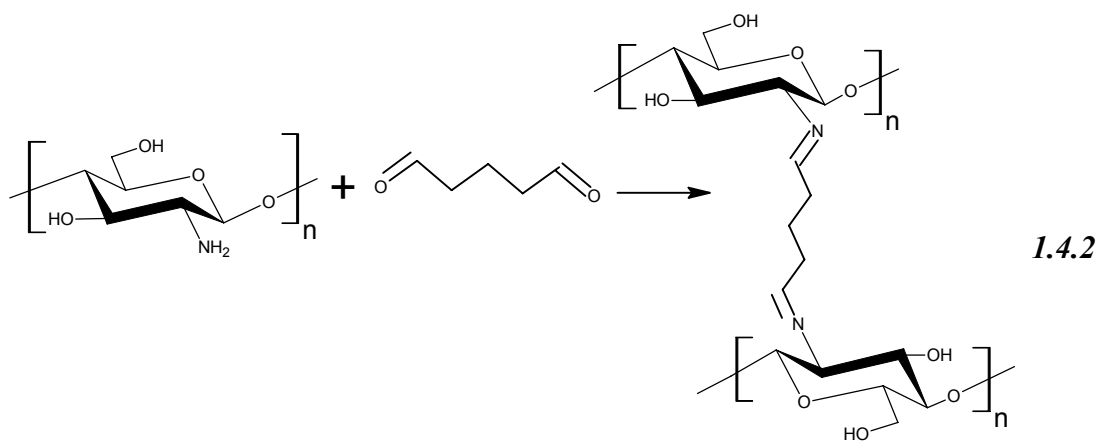
Çaprazbağlanma reaksiyonları en çok kitosanın fonksiyonel grupları ve çaprazbağlama maddesinin tipi ve büyüklüğünden etkilenir. Çaprazbağlayıcının molekül kütlesi ne kadar küçükse daha kolay difüze olacağından çaprazbağlanma

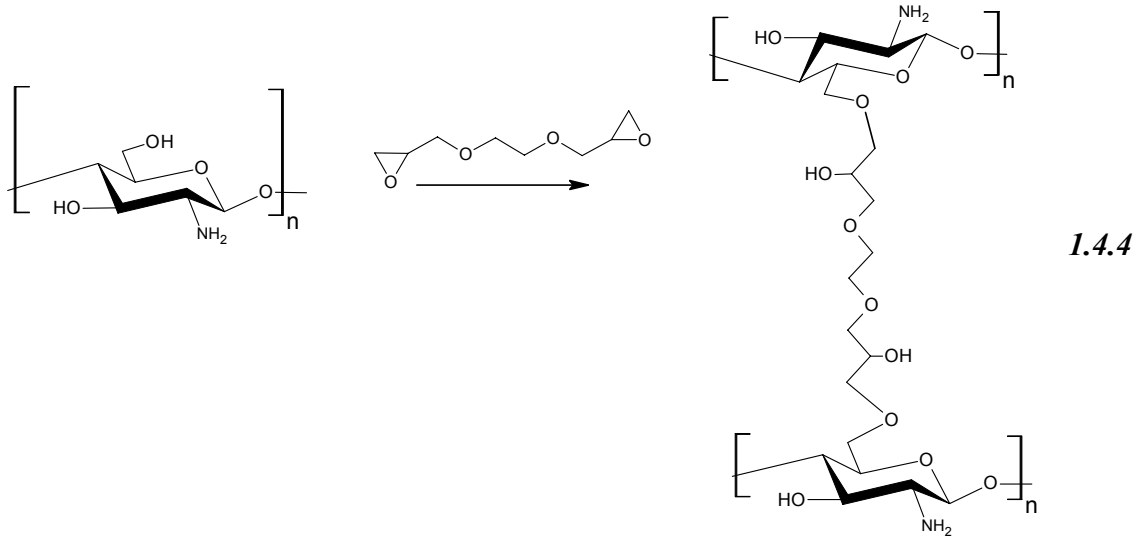
reaksiyonu o kadar hızlı olur. Çaprazbağlayıcının yapısına bağlı olarak, birbirleri ile etkileşim sonucu oluşan örgüler kovalent ya da iyonik bağla meydana gelir (Gonçalvez, 2005).

Seyreltik asit çözeltilerinde çözünmeyi önlemek için polimer zincirleri arasında çaprazbağlama önerilmiştir; ancak çaprazbağlama işleminde adsorpsiyon bölgelerinde kimyasal bağların oluşumu sebebiyle adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde azalma görülür. Daha sonraları yapılan çalışmalarla kitosanın yüksek adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeksizin, seyreltik çözeltilerde çözünmeyen kitosan bazlı adsorpsiyon jellerini hazırlamak için çaprazbağlı kitosan ile metal iyonları arasında kompleksleşmenin olduğu görülmüştür. Çaprazbağlı kitosanın metal kompleksi, sadece orjinal kitosaninkine eşit olan yüksek yükleme kapasitesini göstermekle kalmaz aynı zamanda harcanan metal iyonlarının yüksek seçiciliğini de gösterir.

Hekzametildiizosiyanat ile çaprazbağlanmış kitosan, çaprazbağlı kitosanın bakır(II) kompleksi ve orjinal kitosan arasındaki farklı adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Çaprazbağlı bakır(II)kitosan kompleksi epiklorhidrin kullanılarak çaprazbağlanmışır. Amonyumnitrat çözeltisindeki bu çalışmada, adsorbe edilen bakır(II)iyonunun miktarı orjinal kitosanda çaprazbağlı bakır(II)kitosan kompleksininkinden daha büyüktür. Diizosiyanat bileşiklerinin kullanımı asidik ve bazik ortamda kimyasal direnci geliştiren bir bağlantı olmuştur.

Glutaraldehit ile çaprazbağlanma sonucu bazen farklı sonuçlar meydana gelebilir. Glutaraldehit ile kitosanın heterojen çaprazbağlanması adsorpsiyon kapasitesini azaltır ancak kitosanın çözünmesini engeller. Diğer taraftan asetik asit çözeltisinde kitosanın homojen çaprazbağlanması gerçekleştirilmiş, ürün çöktürülmüş ve sonra çaprazbağın adsorpsiyon kapasitesini artırdığı görülmüştür. Reaksiyon 1.4.2’de görüldüğü gibi imin fonksiyonlarını oluşturmak için kitosanın amin grubu ile çaprazbağlanma ajanı olan glutaraldehitin aldehiti arasında oluşan Schiff baz reaksiyonu sonucu glutaraldehit ile çaprazbağlanma meydana gelir (Jeon ve ark., 2003). Glutaraldehit, 1,3-diaminopropan N,N,N',N' tetraasetikasit, etilenglikoldiglisidileter ve epiklorhidrin ile çaprazbağlanmış kitosanın yapısı Reaksiyon 1.4.2, 1.4.3, 1.4.4 ve 1.4.5’de görülmektedir.





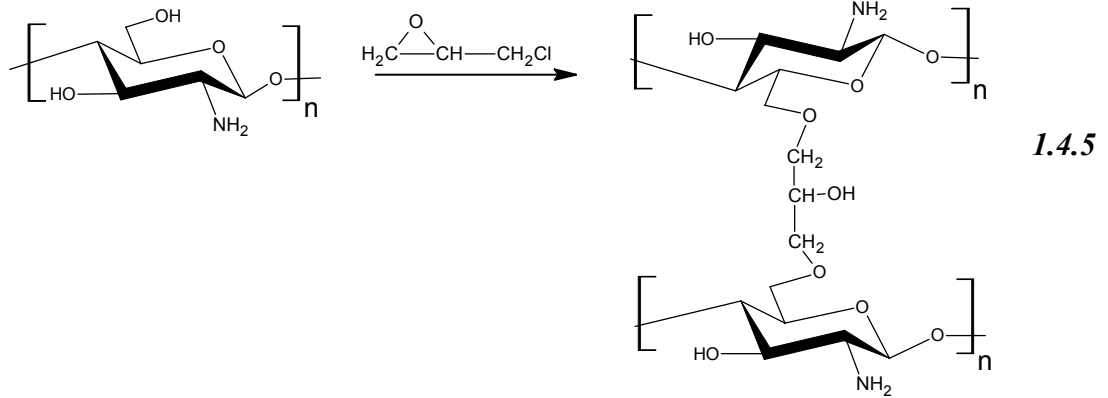
Glutaraldehit kitosan boncuklarında, molibden ve vanadyum sorpsiyonunda kadmiyumu geri kazanmak için araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bu absorban hem orjinal şeklinden hem de uğradığı kimyasal değişimden sonra soy metal grupları için yaygın olarak kullanılmıştır.

EGDE ile kitosan çaprazbağlanmadan önce, kitosanın amin grubu benzaldehit ile reaksiyona girer ve amin grubu kapatılır. Kapama işleminden sonra EGDE, kitosanın reaksiyonu sonucunda çaprazbağlı kitosan elde edilir (Sabarudin ve ark., 2005). Reaksiyon 1.4.4'de Etilenglikoldiglisileter (EGDE) ile kitosanın çaprazbağlı yapısı görülmektedir.

Epiklorhidrin ile yapılan çaprazbağlanma, EGDE'de olduğu gibi kitosanın amin gruplarıyla reaksiyon veren diğer çaprazbağlama maddelerinden farklı olarak kitosanın hidroksil grubundan gerçekleşir. Reaksiyon 1.4.5'de ECH ile kitosanın çaprazbağlanma reaksiyonu görülmektedir (Sabarudin ve ark., 2005).

Çaprazbağlamadan sonra kitosanın absorpsiyon etkisini arttırmak için bir başka teknik, tamamlayıcı amin fonksiyonlarının ilişkisini içeren etkileşimlerdir. Bu tür çalışmalarda klormetiloksiran ile N-(2-piridilmetiliden) kitosanın çaprazbağlanması ile sentezlenen N-(2-piridilmetil)kitosanın absorpsiyon özellikleri incelenmiş ve temel metalleri içeren hidroklorik asit çözeltisinden civa(II), platin(IV)

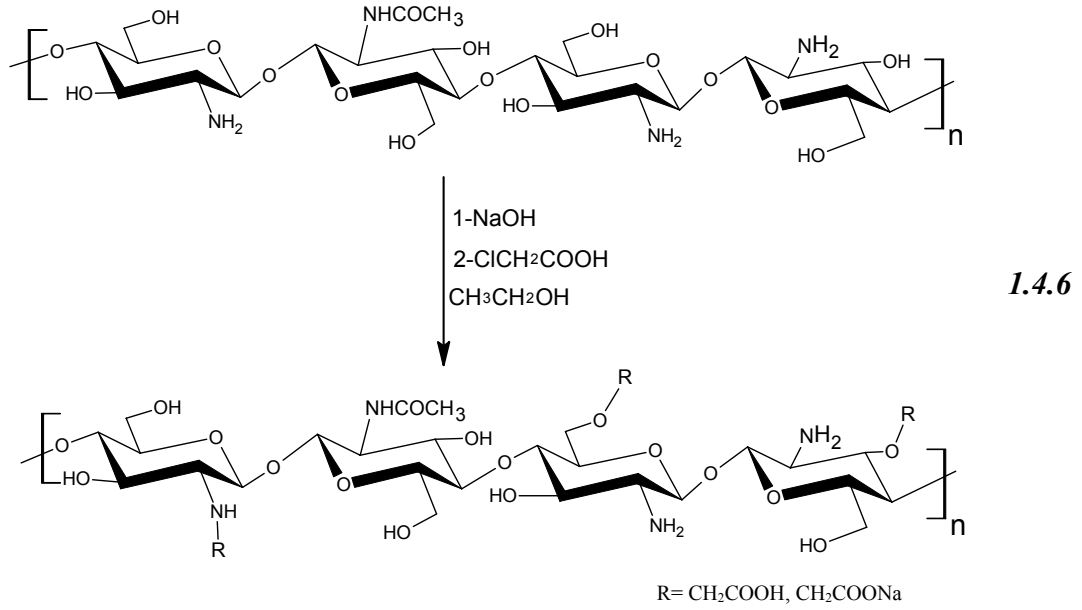
ve palladyum(II)'nin ticari olarak saflaştırılması ve ayrılması uygulamaları yapılmıştır.



Kitosan boncukları üzerine (PEI) polietileniminin aşılması da yapılmıştır. Kitosan boncukları etilendiglisidileter (ya da bifonksiyonel ajanlarla) ile çaprazbağlanmış ve sonra epiklorhidrin ile ürünün reaksiyonu gerçekleştirilerek elde edilen ürünün PEI ile reaksiyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi polietilenimin ile poliaminasyon yoluyla artmıştır. Kapasite ticari şelat reçinelerinkinden yaklaşık 1-2 kat daha büyüktür. Reçineler üzerindeki metal iyonlarının adsorpsiyonu için $\text{pH} \approx 7$ de tek çözücünde $\text{Hg(II)} > \text{UO}_2(\text{II}) > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$, Mg(II) , Ca(II) , Ga(III) , As(III) ve Sr(II) için belirlenebilen seçicilik, bütün reçineler üzerinde belirleyici değildir.

1.4.2.4.2. Kitosanın Karboksil Bileşikleri

Karboksilik fonksiyonların aşılması genelde kitosanın absorpsiyon özelliklerini artırmak için ilgi önemli bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Kitosana karboksilik fonksiyonların eklenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Fan ve ark., 2006, Chen ve Park, 2003). Reaksiyon 1.4.6'da karboksimetil kitosanın reaksiyonu görülmektedir.



Bazık ortamda kloroasetikasit ve kitosanın reaksiyonu yoluyla karboksimetilkitosanın hazırlanması ilk kullanılan tekniklerden biridir. Karboksimetilkitosanın hazırlanması dimetilsülfoksitte kitinin şişirilmesi, derişik sodyumhidroksitle muamelesi, monokloroasetikasit ile reaksiyonu ve sıcak sodyum hidroksitte deasetilasyonunu içerir. Karboksialkilkitosan elde etmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Buradaki bileşiklerde dönüşümün temelini Schiff baz reaksiyonları yoluyla olduğuna işaret edilmiştir (Muzzarelli ve ark., 1989).

Karboksilik asitler Schiff baz reaksiyonu aracılığı ile kitosan üzerine aşılansmaktadır. Genellikle, bu modifikasyonların amacı metal katyonların absorpsiyonu için şelat oluşturan türevler tasarlamaktır. Karbonil ve karboksilik fonksiyonların aşılansmasını sağlayacak diğer bir yol karboksilik anhidritler ile kitosanın reaksiyonuna dayanabilir. Kitosanın amin grubu ve organik asitlerde var olan karboksil grupları arasındaki reaksiyon az kararlı ketoaminin oluşmasına sebep olur. Aynı zamanda, düşük konsantrasyonlu endüstriyel atıkların arıtılmasında kullanılan maddelerde çözünebilir ve kararlı sübstite kitosani elde etmek için sodyumborhidrür veya sodyumsiyanoborhidrür kullanılarak indirgenir. Bazı çalışmalar sırasıyla N-karboksibenzilkitosan, seringlukan, glisinglukan, aspartatglukan elde etmek için kitosanda ftalaldehidikasit, β-hidroksipiruvikasit,

glioksilik, oksalasetikasit gibi farklı asitleri kullanmışlardır. Bu biyoabsorbanlar, tespit edilen kobalt ve bakırın yüksek verimlilikleri yoluyla belirlenir.

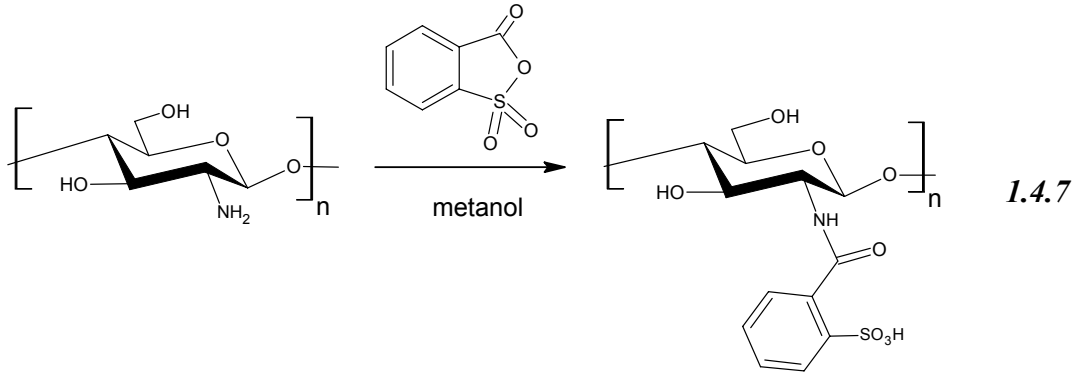
Etilendiamin tetra asetik asit (EDTA), dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA) (kitosanın amino grupları ile karşılık gelen organik asit anhidritinin reaksiyonuyla), imino diasetik asit (IDA) fonksiyonları (glikonitril ile kitosanın reaksiyonu, ardından da alkali hidroliz reaksiyonuyla) aşılıyarak karboksilik ve amin grupları taşıyan çok sayıda kitosan türevleri geliştirilmiştir. Reaksiyonlar nispeten karmaşıktır ve onların kullanımının kıymetli metallerin sorpsiyonunu kısıtlayacağı görülmektedir.

Değiştirilmiş polimerler aşağıda önerilen iki basamak içeren işleme göre sentezlenir. Bu basamakların ilki polimerlerin ketoiminasyonunu artıran organik asitlerde kitosanın çözünürlüğü ikincisi ise aracı ürünlerin indirgenmesine neden olan basamaktır. Etanolde monoklorasetikasitle monokarboksimetillenmiş kitosan elde edilmiş ve bu çalışmada bazı araştırmacılar N,N-dikarboksimetillenmiş kitosan ve dietilentriaminopentaasetikasitin sentezini göstermişlerdir. Bu sorbentler hidroklorikasit çözeltisinden rodyum(III), iridyum(III), platin(IV) ve palladyum(II)'nin adsorpsiyonunu denemek için kullanılmıştır. Son zamanlarda, yeni metal iyon sorbentleri üretmek için Schiff baz reaksiyonu kullanılarak kitosan üzerine crown eter aşılmasına büyük ilgi gösterilmektedir (Yang ve ark., 2000).

1.4.2.4.3. Kitosanın Sülfürlü Bileşikleri

Kitosan üzerine sülfürlü bileşiklerin aşılması şelat yapan kitosana bağlı reçinelerin tasarımı için pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Bu türevlerin hazırlanması için farklı yöntemler kullanılmıştır:

- a) Ditiyokarbomat kitosan hazırlamak için karbon sülfür ile direkt reaksiyon,
- b) Merkaptto asetik ile doğrudan reaksiyon, veya
- c) Bir çaprazbağlama ajanı (glutaraldehit veya epiklorhidrin) vasıtasıyla tiyoürenin veya ditiyooksamidin aşılması. N-Sülfolanmış kitosan türevi, kitosanın N-karboksialkillenmiş türevi gibi amfoterik özelliğe sahiptir. Bunlardan N-Sülfolanmış kitosan türevi farklı reaksiyon şartları altında 2-sülfobenzoikasit anhidridi kullanarak hazırlanabilir (Chen ve ark., 1998) (Reaksiyon 1.4.7).



Bazı araştırmacılar kitosana bağlı amino ve merkaptan grupları içeren, çaprazbağlı reçinelerin sentezlenmesini önermişlerdir. Bu çalışmada kitosan ilk önce PCS reçinelerini sentezlemek için klorometiltiran ile reaksiyona sokulmuştur. Bu ürünün N,N-dietilaminometiltiran (SN) ile reaksiyonundan sonra PCSSN reçinesi elde edilmiş, CT ve SN için N,N-dimetilaminooksiran (ON) ve epiklorhidrin ile sübstütisyon yoluyla PCONN reçinesi sentezlenmiştir. Bu reçinelerin Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV), Cu(II), Hg(II) ve Zn(II) için adsorpsiyon seçiciliği, adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Bu sonuçlar bu reçinelerin Hg(II) ve dört soy metal iyonu için dikkate değer adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon kapasitesini gösterir.

Civayı uzaklaştırmak için kitosana sülfür gruplarının aşılması üzerinde çalışılmıştır. Son zamanlarda civa ve kromu geri kazanmak için jojoba mumundan çıkarılan klorlanmış sülfürün üretimi üzerinde de çalışılmıştır. Bu çalışmalar deniz suyu ve kompleks çözeltilerden metali etkili bir şekilde kazanmayı ve seçiciliği artırma yoluyla bu sülfür bileşiklerine aşılmasını gösterir.

Bağlayıcı olarak glutaraldehitin kullanıldığı kitosan omurgasında sülfür bileşiklerinin aşılması yoluyla absorpsiyon performansının kitosanın modifikasyonu tarafından artırıldığı görülmüştür. Bu modifikasyon hidroklorik asit çözeltisinde absorpsiyon kapasitesinin artmasına izin verir ancak bu yeni bileşiğin asıl avantajı glutaraldehit ile çaprazbağlanmış kitosana karşılaştırıldığında klor ve sülfatın daha düşük rekabet etkisi ile ilişkilidir. Kimyasal modifikasyon şelatlanmış reçinelere dönüşebilen iyon değiştirme reçinelerini içerir.

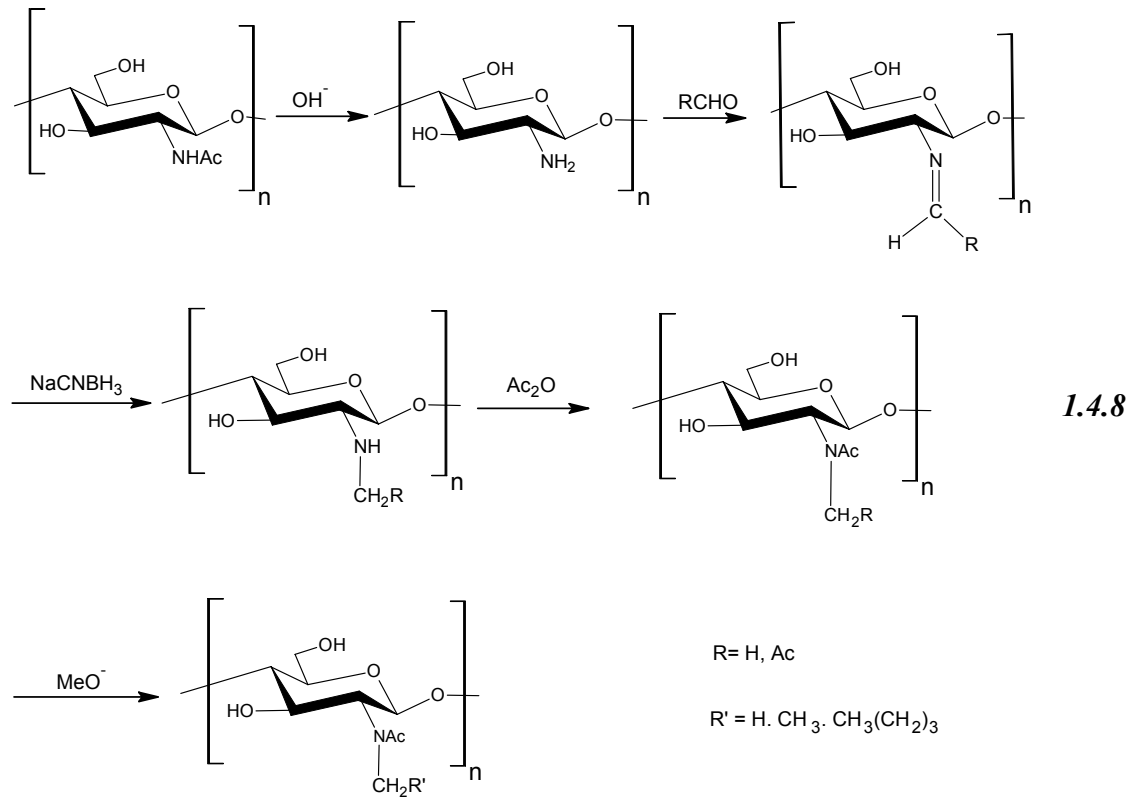
derecesi genellikle kitosanın deasetilasyon derecesine bağlıdır. Bu ürün aslında asidik ortamdaki kitosandan daha karardır ancak katılma etkisinde önemli azalma gösterir.

Kitosanın fosforlanmış türevleri ilginç absorpsiyon özellikleri göstermesine rağmen, metal iyon absorpsiyonu için kullanımları suda (çoğu durumda) çözünürlüklerinden dolayı ve bu türevlerin alkali ve toprak alkali metallerle karşı çekiciliğinden nedeniyle sınırlıdır. Metallerle karşı olan bu çekicilik endüstriyel atıklardaki ağır metallerin geri kazanılması için güçlü bir rekabete yol açabilir.

1.4.2.4.5. Kitosandan Schiff Baz Oluşumu

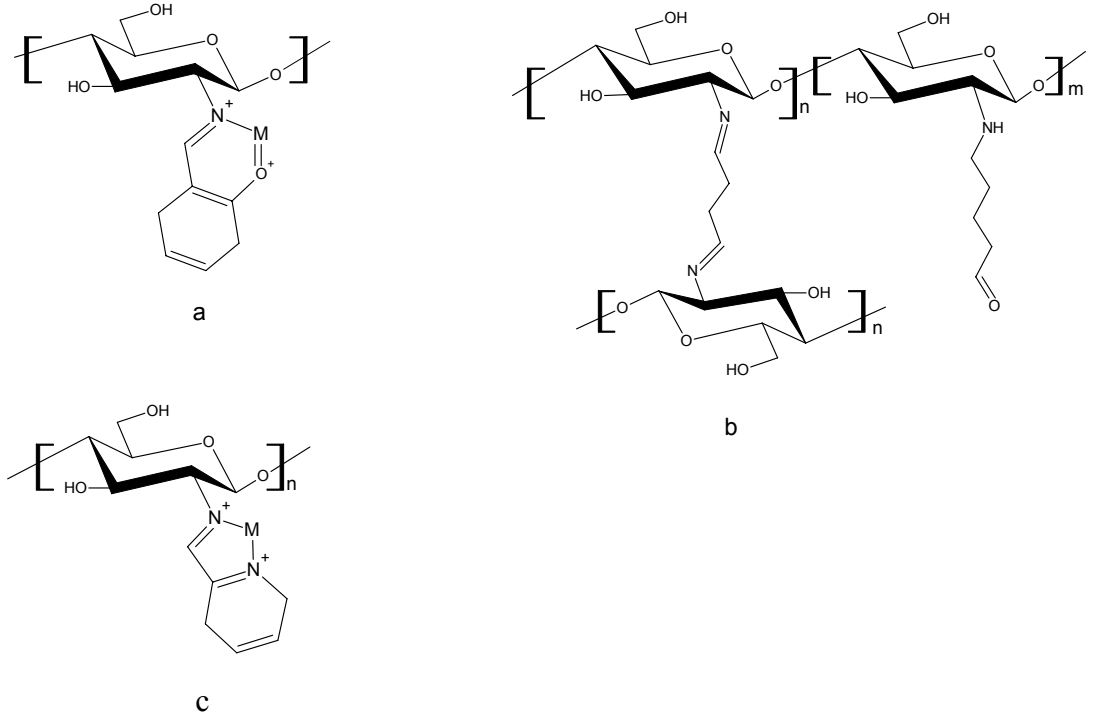
Muhtemelen, amin içeren maddeleri fonksiyonlaştırmak için en olası ve en doğru yöntem, çaprazbağılı imin ile bir aldehitin reaksiyonudur. Bu yöntem, özellikle aromatik aldehitleri bağlamak için kullanılmasının yanında, absorbans ve katalizin sentezinde ve kitosanın çözelti ve çözünürlük özelliklerinin ayarlamasında kullanılmaktadır (Justi ve ark., 2004). İmin ürünleri, sentez esnasında jelleşmeye sebep olan düşük çözünürlüğe sahip olmasına rağmen kitosan su/metanol/asetikasitte çözündüğü zaman yüksek sübtütisyon derecesi ile gerçekleşebilir ve daha düşük sübtütisyon derecesi çözünemeyen kitosana elde edilir. İmin ligandının seyreltik asit içerisinde kararlılığı sınırlıdır ve bu şartlar altında iminin indirgenmesi gerekir. Bu normal olarak NaBH_4 'le ya da aminin indirgenmesi yoluyla, hem imini indirgemek için yeterince aktiftir hem de suda borhidrürden daha kararlı olan NaCNBH_3 kullanılarak tek basamakta gerçekleşebilir.

Yapılan çalışmalarda kitine azot grubu üzerinden, metil, etil ve pentil gibi alkil gruplarını bağlanması beş adımda gerçekleştirilmiştir (Reaksiyon 1.4.8). Kitosan, tamamen deasetillenmiş ve formaldehit (metanol), asetaldehit (etanol) ve valeraldehit (pentanol) ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Kitosanın Schiff bazı, sodyum siyanoborhidrür kullanılarak N-alkillenmiş kitosana indirgenmiştir (Kurita ve ark., 2002).



Siklodekstrin formil grupları yoluyla kitosana bağlanabilir (Tojima ve ark., 1998). Hem salisilaldehit (Sun ve ark., 2002) hem de piridin-2-karbaldehit (Hardy ve ark., 2004) geçiş metalleri için ligand olarak kullanılmak üzere kitosana bağlanabilir ve buradaki metal N,O ya da N,N koordinasyonu ile kompleksleşir. Her iki durumda da çift dişli metal-ligand kompleksinin aktivitesinin doğrudan kitosan-metal kompleksinin aktivitesinden daha iyi olduğu düşünülmüştür (Şekil 1.4.10.a, b, c).

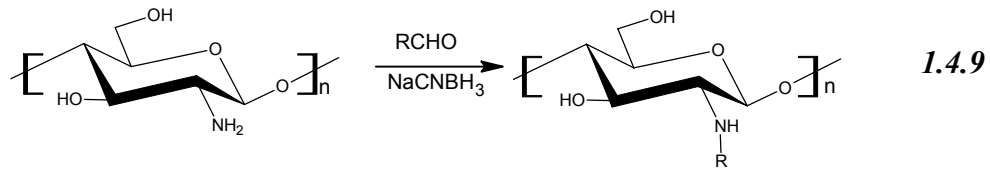
Glutaraldehitle çaprazbağlı kitosan, diiminler yoluyla kitosan kimyasında bir anahtardır ve imin yoluyla farklı zincirlerdeki amin gruplarının birlikte bağlanmasıyla kitosan bileşiklerinin daha kararlı olmasına sebep olur (Duncan ve Jeff, 2005). Bu durumdaki çaprazbağlama, sonuçtaki maddelerin metal koordinasyon kapasitesini çaprazbağlamanın gerçekleşmesi için seçilmiş metotlara bağlı olarak azaltabilir bu şiddetli ya da yavaş olabilir. Sonuçtaki imin grupları metal kompleksleşmesi için iyi bir ligandır.



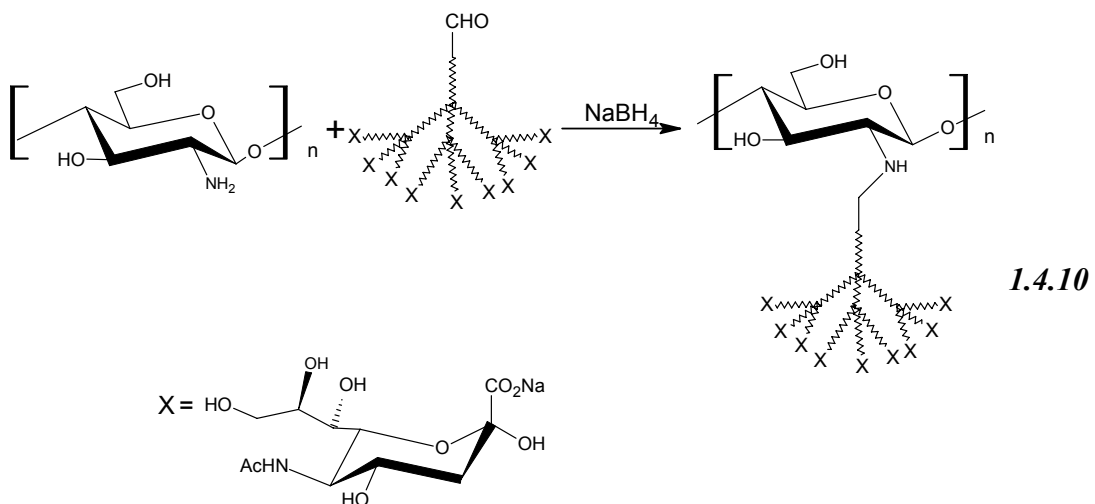
Şekil 1.4.10.a, b, c. İmin bağları yoluyla kitosanın fonksiyonelleştirilmesi

1.4.2.4.6. Kitosanda Amin İndirgenmesi

Bu yukarıda tanımlanan Schiff baz oluşumundan farklı bir yoldur. Sekonder aminlere iminlerin indirgenmesine yardımcı olan sodyumsiyanoborhidrür gibi su toleranslı indirgen ile imin oluşumunu içerir. Bu yolun avantajı daha hassas imin bağlanmasından çok, hidrolitik amin kararlılığıdır. İndirgenmiş amin bağlarının su toleranslı eklerinin yararlarının açıkça görüldüğü biyolojik amaçla ilgili bu çalışmalar kayda değer oranda artmıştır. Aminin doğrudan alkilasyonu vb. yöntemler bir alkilalit alternatiftir, ancak monoalkil kontrolünün zorluğundan ve HX ürünlerinin uzaklaştırılması gerektiğinden nadiren çalışılır. Yapı çok küçük miktarda bozunur ve bu durum çalışmayı zorlaştırabilir. Çeşitli karbonhidrat grupları, biomoleküllere vericiler sağlamak için kitosana bu metotla bağlanmıştır. Sübstitüsyon derecesi, büyük gruplarda bile pek çok kez 0,27 civarında gerçekleşmiştir (Reaksiyon 1.4.9).



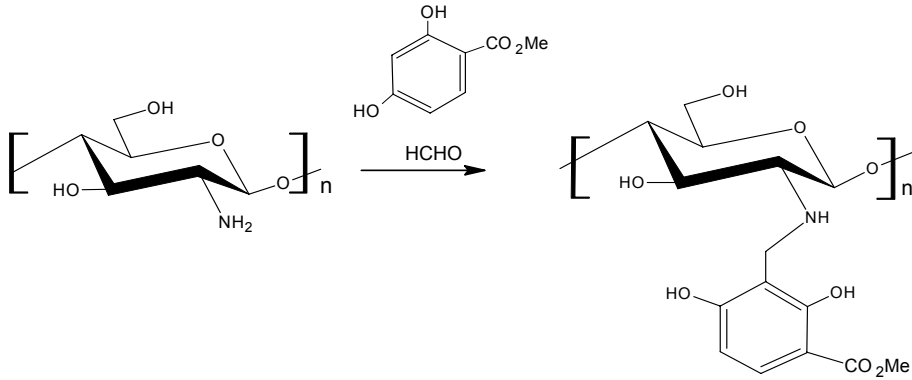
Dentrimerler katalizör içeren, ilginç maddelerdir. Katalitik uygulamalar yokken bile, kitosan temelli dentrimerler kullanıldığı bilinmektedir. Dentritik molekül ile kitosani fonksiyonelleştirmek mümkündür. Sialik asit, indirgenmiş alkilasyon yoluyla kitosana dentrimerlerden bağlanarak fonksiyonelleştirilmiştir. Beklendiği gibi, yüksek yapıli dentrimerler, dentrimerin çekirdeğine bir boşluk yoluyla bağlanan formül grupları etrafındaki engellemeler yüzünden daha düşük sübstütüsyon derecelerine yol açar. (1 yapısı DS= 0,08, 3 yapısı DS=0,02). Dentrimerlerin yüklerini daha fazla artırmak, odaklanmasından ziyade kabuk yapılarının reaksiyonu yoluyla ticari dentrimerlere bağlanarak yapılmıştır (Reaksiyon 1.4.10'da amid oluşumunda görüldüğü gibi). Kitosanın önemli bir türevi olan N-karboksimetilkitosan, glioksilik asit ve sodyum borhidrürden kolayca hazırlanmıştır. Kitosanın çözünürlüğü, aldehitin yüksek reaktivitesiyle çiftleşerek neredeyse tamamen fonksiyonelleşmesine yol açmış hatta bazı N-disübstitüe ürünler gözlenmiştir. İki farklı kitosan (DDA=% 92 ve % 82) kullanılmış ve tutarlı sonuçlar alınmıştır. Molekül ağırlığının azaltılması, papain gibi enzimlerin jel şeklinde toplanmasına yardım etmiştir. Bu yöntem, klorasetik asit ile fonksiyonelleşmenin aksine beklendiği gibi sadece N-fonksiyonelleşme verir (Duncan ve Jeff, 2005).



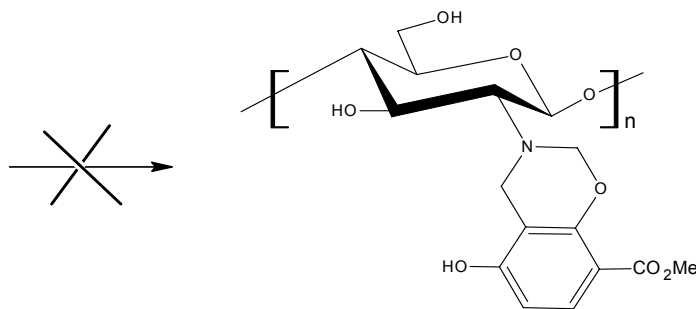
İndirgenen aminasyon konusu üzerindeki fark, siyanoborhidrür'den başka imin ile bir nükleofil yakaladığı içindir. Bu, kitosanın N-metilfosforik asit türevleri oluşumunda, N, S ve P nükleofilleşmeleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı kağıt serilerinde, formaldehit ve fosforik asit ile reaksiyon seyreltikasetik asit çözeltisinde yüksek derecede fonksiyonelleşme vermektedir. % 86'sı diasetlenmiş, % 24'lük amin gruplu kitosan, % 14'ü çift fonksiyonelleştirilerek $N-CH_2PO_3H_2$ ye dönüştürülmüştür. Fonksiyonelleştirme, beklendiği gibi asidik olmayan ortamda çözünürlüğü artırmıştır.

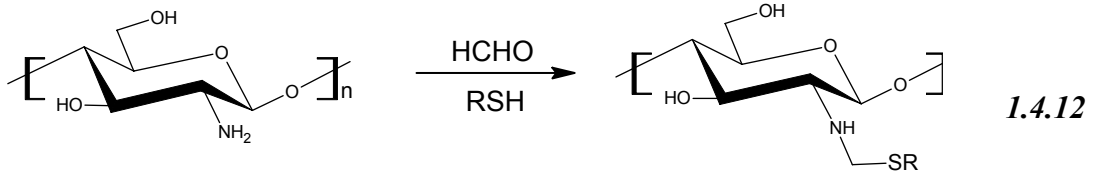
Fosforizasyon süresince zincir kırılmaları vizkozitik ölçümler ve Mark-Houwink denklemi ölçümleriyle belirlenmektedir. Ne varki, zincir fonksiyonlaşması, yük taşıma özellikleri ve hidrodinamik davranışları fosforlaşma fonksiyonu olarak değişecek, muhtemelen etkilenen molekül ağırlık tayin sonuçları değişecektir (Knaul ve ark., 1998).

Metal şelat için bir $N-CH_2-S$ birimi içeren kitosanın sülfid türevi benzer yöntemle hazırlanmıştır. Bu ürünün, pH 3'de Ni ve Zn tuzlarının varlığında Cd bağlayıcılığı çok daha seçicidir. Mannik reaksiyonu kitosana fenol bağlamak için kullanılmıştır (Macquarrie ve Hardy, 2005) (Reaksiyon 1.4.11, 1.4.12).



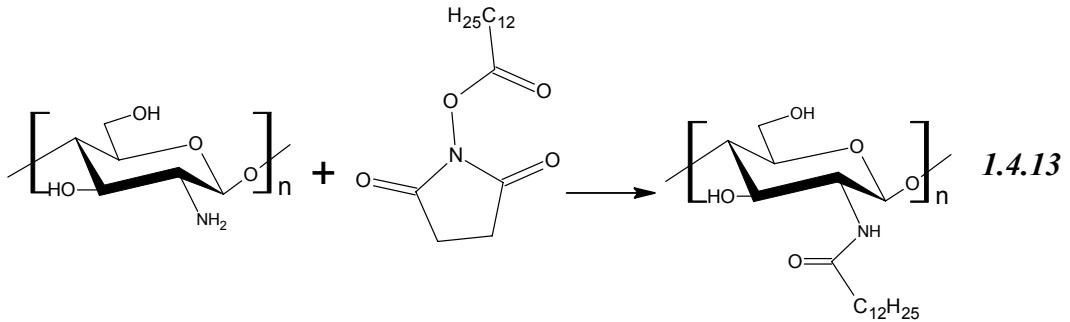
1.4.11





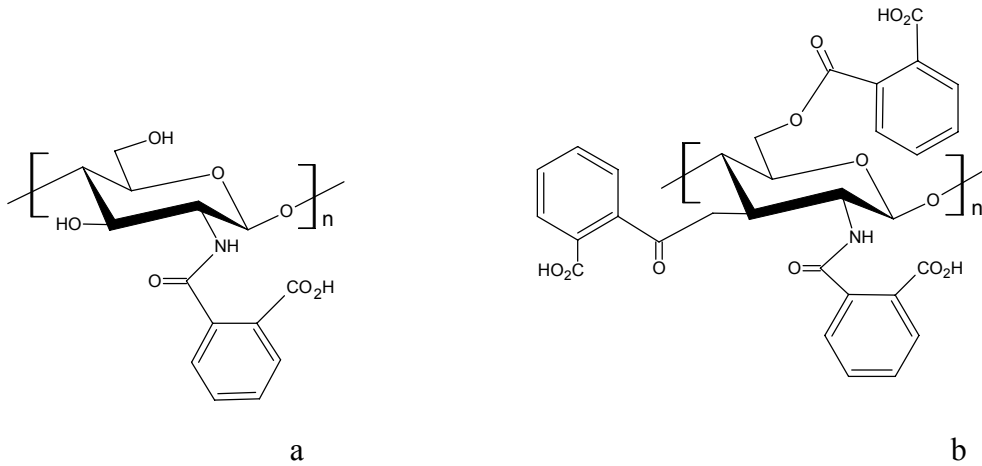
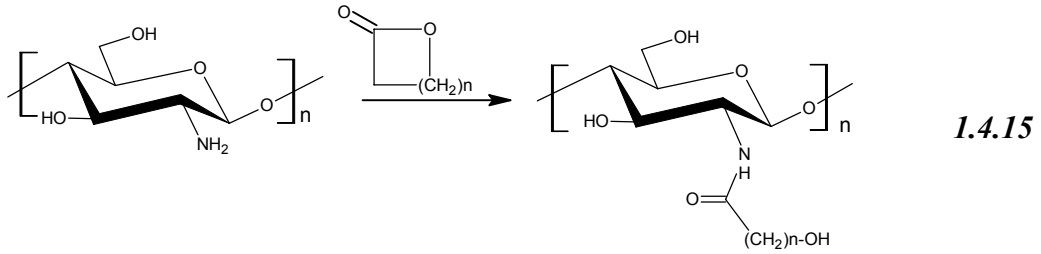
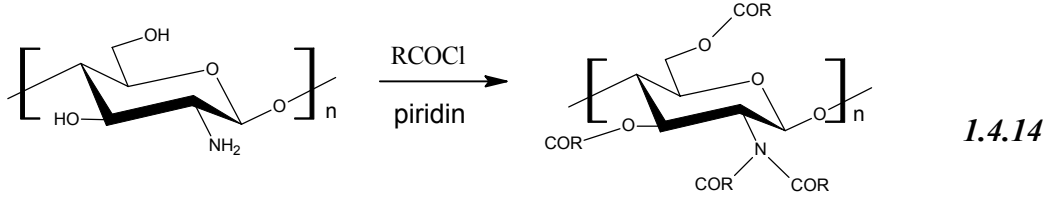
1.4.2.4.7. Kitosanda Amid Oluşumu

Amin gruplarının açillenmesi kararlı bağ fonksiyonlarını üreten bir metot olarak kullanılmıştır. Aktivasyon işlemlerinin farklılığı başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Örneğin, laktobiyonik asit, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-karbodiimit (EDC) ve N-hidroksisüksinikimid (NHS)'in seyreltik çözeltideki bileşimi kullanılarak amid oluşumu yoluyla bağlanmıştır. Aynı metot deoksilik asitle türevlenmiş kitosanın sentezi için kullanılmıştır. Kitosan laurilamid, dioksopirolidonil ester yoluyla sentezlenmiştir (Reaksiyon 1.4.13). Amino asitler ve oligo peptisitler, karbodiimid bağlama yoluyla kitosana başarılı bir şekilde bağlanmıştır.



Piridin tarafından desteklenen, uzun zincirli açıl klorürle kitosanın reaksiyonu, kloroformda çözünebilen peraçillenmiş maddeler vermek üzere ilerler (Reaksiyon 1.4.14). Benzer olarak, benzoil klorür benzollenmiş ürünler vermek için

kitosanla metansülfonik asit içinde etkileştirilir. Laktonlar, hidroksilamidlere dönüşmek için, N merkezi asetillemek için kullanılabilir (Reaksiyon 1.4.15).



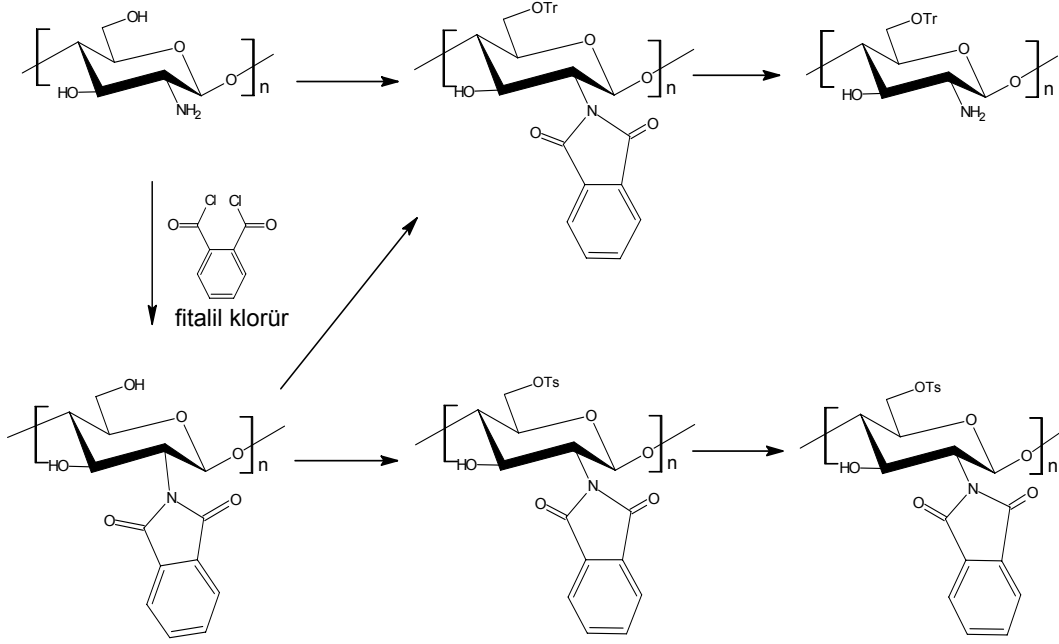
Şekil 1.4.11. Ftalikanhidrit kullanılarak amid oluşumu

N atomunun süksinilasyonu kitosanın suda çözünmesine izin verir ve bu yüzden daha çok ilaç taşıyıcı olarak kullanımı üzerinde çalışılmaktadır. Seyreltik

asetikasit içerisinde doğrudan reaksiyon yoluyla süksinikanhidritle reaksiyonu ile elde edilen böyle maddelerde süksinikasitin çok aşırı miktarıyla bile % 100 açılasyon başılamaz. Bu daha yüksek süstitüsyon derecesinin olduğı yerde monoasitlerin anhidritlerine terstir. Kısmen süksinillenmiş kitosan, artan süstitüsyon derecesindeki gibi bazik çözeltilerde giderek artan bir şekilde çözünür. N-süksinilasyon, kitosanın suda çözünürlüğünü artırmak için kısmen fonksiyonellenmiş kitosan üzerinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilir. Kitosanın 10-kamforsülfonikasit tuzu belli şartlara bağılı olarak $DS \leq 2,43$ 'le ester asit türevleri ve $DS = 1$ ile aminoasit türevleri vermek için uygun şartlarda dimetilsülfoksit içerisinde diğerk siklik anhidritler gibi ftalik anhidrit ile reaksiyona girer (Şekil 1.4.11.a,b). Daha güç şartlar altında dimetilformamid içerisinde ftalikanhidrit ile kitosanın reaksiyonu piridin gibi bazik çözeltiler ve dipolar aprotik çözeltilerde artan çözünürlükleriyle imin türevleri elde etmek için kullanılır. Esas olarak amindeki % 100 fonksiyonelleşme, kitosanın çözünmesiyle elde edilir. Bu bileşiklerin 6-tritylation, 6-tosylation ve 3-asetylation gibi daha ileri türevleri polimerlerin çözünebilirliklerini daha fazla değıştirebilir. Örneğın N-phthaloyl-3,6-diasetillenmiş türevi, diklormetanda bile önemli ölçüde çözünür ve filmler çözücülerden uzaklaştıırılmalıdır. Ftalimit türevleri mikrodalga reaksiyonu yoluyla yüksek DS'de oluşturulur. Süstitüsyon derecesinin birden büyük olması için ($DS > 1$) geleneksel metotlarla 120 °C birkaç saatte yapılırken, bu metotla birkaç dakikada gerçekleştirilmiştir.

130 °C'de aşırı ftaloilklorür kullanımı süstitüsyon derecesinin 1.4 olmasına neden olur bu da N-ftalasyon ile önemli miktarda O-açılasyon meydana geldiğini gösterir. Nükleofiller ftalimit gruplarının hassasiyetine rağmen O-açıl gruplarını seçici olarak uzaklaştırmak için standart NaOMe metodunun kullanımını gerektirir (Şekil 1.4.12) (Macquarrie ve Hardy, 2005).

Kitosan kimyasının daha çok karışmasına sahip olan phthaloylation üzerindeki çalışmalar esnasında önemli gözlemler yapılmıştır. Doğal kaynaklardan elde edilen kitin farklı özelliklere sahiptir ve kitinin α - ve β - formlarının, çoğı uygulamalarda ve reaksiyonlarda önemli ölçüde farklılık gösterdiği bilinmektedir.



Şekil 1.4.12. Kitosanın N-ftalilimid türevlerinin çeşitli reaksiyonları

Bunun sebebi zincirlerin uzaydaki yönelmeleriyle ve onların arasındaki hidrojen bağının yapısı ve derecesi ile ilişkilidir. Kitosanın farklı şekillerde olduğu bilinmesine rağmen, bu şekillerin aktiflikleri ve reaktiflikleri arasındaki fark ile ilgili çok az bilgi vardır. Bununla birlikte β -Kitinden elde edilen kitosan, α -kitinden elde edilen kitosandan daha hızlı reaksiyon verir ve şiddetli deasetilasyon işlemlerinden sonra bile kalabildiği yapıdaki farklar gözlenmiştir. Beklenildiği gibi izosiyanatlar trisübstit (DS=3) bileşiklerini veren kitosanla hızlı bir şekilde reaksiyon verirler. Örneğin aril izosiyanat uygun şartlar altında 2-,3- ve 6- pozisyonlarında reaksiyon verirler. Elde edilen maddeler kiral ayırma için HPLC’de kullanılır ve katalizdeki gelişmelerde nadiren hesaba katılır.

1.4.2.4.8. Kitosanın Diğer Bileşikleri

4'-Formil benzo-18-crown-6 ve 4'-Formil benzo-15-crown-5 ile çaprazbağlı kitosanın reaksiyonundan iki yeni çaprazbağlı crown eter sentezlenmiştir. Cd(II),

Cr(III), Pb(II), Pd(II) ve Ag(I) için çaprazbağlı kitosan-crown eterlerin seçicilik ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar iki çaprazbağlı kitosan-crown eterin sadece Ag(I) ve Pd(II) için iyi adsorpsiyon kapasitesini değil aynı zamanda Pb(II) ve Cr(III) ile birlikte bulunan Ag(I) ya da Pd(II)'un adsorpsiyonu için yüksek seçiciliğini göstermiştir.

1.4.2.5. Kitosanın Yapı ve Adsorpsiyon Özellikleri

Kitosanın adsorpsiyon özelliklerini etkileyen başlıca özellikler deasetilasyon derecesi, kristallliği ve molekül ağırlığıdır. Deasetilasyon derecesi metal iyonlar ile etkileşimlere girecek serbest amino gruplarının oranını kontrol eder. Kitosandaki amino grupları kitindeki asetamido gruplarından daha çok reaktiftir (Monteiro ve Airolodi, 1999, Erosa ve ark., 2001)

Amin gruplarındaki azotun serbest elektron çifti metal iyonların sorpsiyonundan sorumludur. Asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanması metal anyonların elektrostatik çekiminden sorumludur. Dolayısıyla serbest amino gruplarının oranı önemli bir parametredir. Gerçekte, hem kitin hem de kitosan glukozamin ve asetilglukozamin birimlerinden oluşur. Genelde bu maddeleri sınıflandırmak için kabul edilen kriter polimerin asidik çözeltilerdeki çözünürlüğüdür ve polimer asidik çözeltilerde çözüldüğünde genellikle kitosan olarak adlandırılır, bu da % 60 dan daha büyük bir deasetilasyon derecesine karşılık gelir. Deasetilasyon derecesinin belirlemek için çok farklı metotlar vardır; en yaygını IR spektroskopisi ve NMR analizidir.

Her zaman için ortamda bulunan serbest amino gruplarının tamamı metale tutunamayabilir, bu nedenle önemli olan serbest amino grubu sayısı değil metale tutunan serbest amino grubu sayısıdır. Bu aminlerin hidrojen bağları (molekül içi veya moleküller arası bağlar) ile ilişkilidir. Bundan başka, polimerin geriye kalan kristallliği adsorpsiyon yerlerine erişmeyi kontrol edebilir. Kitinin kaynağı polimer zincirlerinin düzenini etkiler, kaynağına göre 3 farklı kitin tipi tanımlanmıştır: α -kitin (yengeç ve karides kabuklarında), β -kitin (mürekkep balığında) ve γ -kitin (kafadan bacaklılarda). Bunlar sırasıyla polimer zincirlerinin paralel, anti-paralel ve alternatif düzenlerine karşılık gelir. Ekstraksiyon veya polimerin çözünmesinden sonra,

malzemenin kristallliği değişir ve kitin için farklı kristal türleri ortaya çıkar. Polimerin kristallliğindeki önemli değişiklikler kitosanın metal iyonlar veya asitler ile etkileşimlerinin bir sonucu olarak gözlenir. Polimerin kristallliği, kristal bölgenin yüzey alanının spektrumunun toplam yüzey alanına oranını dikkate alarak X-ray difraksiyonu ile ölçülür. Polimerin kristallliğinin azalmasından dolayı, en uygun proses kitosanı asit zeltelerinde çözerek ardındanda ya bir koagülasyon (pıhtılaşma) işlemi (jel boncukların hazırlanması için) ile yada polimer çözeltisinin direkt freeze-drying yöntemi ile takip edilmesidir.

Kitosanın znrlğ de önemli bir parametredir. Bu polimerin ağırlığı, polimerin çözünmesi için kullanılan asitin tipi ve konsantrasyonu ve polimer zincirlerini aprazbağlayacak ve onun çözünürlüğünü azaltacak kitosan ile etkileşebilen çözeltideki metal iyonlarının varlığı tarafından kontrol edilebilir. Kitosan çoğu mineral ve organik asitlerde çözünür olmasına rağmen, sülfürik asit zeltelerinde nispeten kararlıdır. Bu parametre deneysel modun dizaynı (ultrafiltrasyona karşı adsorpsiyon) için ve polimerin kimyasal modifikasyonu için (bir çaprazbağlama muamelesi gerekebilir) dikkate alınmak zorundadır. Bu yük sorbentteki metal desorpsiyonu için oldukça önemli olabilir. Metal katyonların absorpsiyonu genellikle nötrale yakın pH da meydana gelir ve şelatlaşma ajanları kullanılmasına rağmen, desorpsiyon genellikle asidik zeltilelerle temas ettirilerek uygulanır.

1.4.2.6. Kitosanın Etkileşme Mekanizması

Metal, iyon absorpsiyonu üzerine çok sayıda yayın olmasına rağmen, bu yayınların çoğu absorpsiyon performanslarının değerlendirmesine odaklanır ve onların sadece birkaçı absorpsiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına yöneliktir. Bununla birlikte, hidroksil grupları sorpsiyona katkı yapabilmesine rağmen, amin bölgelerinin metal iyonlar için ana reaktif grup olduğu kabul edilir. Bu reaktif gruplar metal, pH ve çözeltinin matriksine bağlı olarak farklı mekanizmalar aracılığıyla metal iyonlar ile etkileşirler. Azot zerindeki serbest elektron çifti nötrale yakın bir pH da (veya zayıf asidik) metal katyonları bağlayabilir. Bir başka deyişle,

asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanması polimere katyonik bir hal verir ve sonuçta metal iyonlarını çekmesi için potansiyel kazanmış olur.

Bir metal sorpsiyonda çözeltinin bileşimi, pH'a bağlı olarak ve bu parametrelerin polimerin protonlanmasını (metal iyonların itilmesi) etkileyebilmesinden dolayı, farklı mekanizmalar (elektrostatik çekime karşı şelatlaşma) içerebileceğini gözlemlemek önemlidir. Çözeltideki ligandlar tarafından metal iyonların şelatlaşması metal anyonların oluşmasıyla, dolayısıyla kitosan üzerindeki şelatlaşma mekanizmasını polimerin protonlanmış amin grupları üzerindeki elektrostatik bir çekime çevirebilir.

1.4.2.7. Kitosanda Şelatlaşma

Pearson tarafından tanımlanan sert ve yumuşak asit baz teorisi (HSAB) iyonların diğer iyonlar veya ligandlar ile etkileşme veya koordine bağ yapma yeteneği olarak tanımlanır ve bu en dıştaki elektronlar ve boş molekül orbitallerin kullanılabilirliğine bağlı olduğunu gösterir. Bu iyon-iyon, iyon-dipol ve iyon-daha çok kutuplu etkileşimlerden dolayı elektrostatik etkilere ek olarak düşünölmek zorundadır. Son tip etki başlıca iyon yükü ve büyüklüğü tarafından idare edilir. İlk tip etki iyonun yumuşaklık parametreleri ve Lewis asit/baz parametreleri aracılığıyla tanımlanabilir. HSAB görüşü aynı tür ligandların (yumuşak-yumuşak ve sert-sert) koordine bağlar oluşturduğu zaman farklı türlerinkine tercih edecek iyon kapasitelerinin anlaşılmasını sağlar. İyonların yumuşaklıkları genellikle onların polarlaşabilirlikleri ile, sertlikleri de elektrostatik alan kuvveti ile orantılıdır.

Kitosan aracılığıyla metal iyonların sorpsiyonuyla ilgili çoğu şelatlaşma mekanizmalarının çalışılması bakır tutulması üzerine odaklanmaktadır. Tutma mekanizmasının yorumlanması için birkaç çelişkili hipotez önerilmektedir. Bunlar genellikle iki grupta sınıflandırılabilir:

- a) Köprü modeli
- b) Askı modeli.

Köprü modelinde, metal iyonlar molekül içi veya moleküller arası kompleksleşme yoluyla aynı zincirde veya farklı zincirdeki birkaç amin grubu ile bağlı olmasına karşılık olarak, askı modelinde, metal iyonu bir amin grubuna asılı

şekilde bağlıdır. UV spektrofotometresi, IR spektrofotometresi, Mossbauer spektrometresi, elektrosprey kütle spektrometresi, potansiyometri ve kalorimetrik titrasyon gibi birkaç teknik bu etkileşme mekanizmalarını incelemek için kullanılmaktadır.

Domard, kitosanın bakır ile yapısının pH = 6.1 in altında $[Cu NH_2(OH)_2]'$ ye yakın kararlılıkta eşsiz bir kompleks oluşturduğuna dikkat çekmiştir. Bakırın koordinasyon alanını düşünerek, dördüncü yer ya bir su molekülü tarafından ya da C-3 pozisyonundaki bir OH grubu tarafından işgal edilebilir. Monterio ve Airoidi geçen zamanlarda kalometrik ölçümler ile bu hipotezi doğrulamıştır. Bakır üç oksijen atomuna ve bir azot atomuna kare düzlem veya tetrahedral geometri ile bağlanır (Guibal, 2004).

Bu çalışmaların pek çoğunda deney koşulları (pH, metal konsantrasyonu, metal/ligand oranı) değiştirildiği zaman absorpsiyon mekanizmalarında ve/veya polimerde adsorblanan metal türlerinde farklılıklar gözlenmiştir ve koordinasyon sayısının (ligand-metal molar oranı) pH = 5.3 de 1 den, pH = 5.8 de 2 ye değiştiği bulunmuştur (Rhazi ve ark.,2002). Polimerin konformasyonundaki (çözünmüş hal, katı hal, v.b.) değişiklik koordinasyon mekanizmasındaki değişikliğinin ve daha spesifik olarak bakır ve amin grupları arasında oluşan kompleks türündeki değişikliğin bir nedeni olabilir. Çok sayıda çalışma oligomerleri ve polimerleri kullanarak kitosan çözeltileri ile uygulanmıştır ve genellikle monomerin (glukozamin birimi) bakır ile kompleks yapmada çok etkili olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Etkili absorpsiyon için gerekli olan minimum polimerizasyon derecesinin değişmesine rağmen, oligomerlerin daha etkili olduğu ispatlanmıştır. Yapılan araştırmalarda, kitosan tetrasakkarit ile bakırın kuvvetli şelatlaştığını gözlenmesinin aksine polimerizasyon derecesi için eşik değerinin 6 olduğu bulunmuştur (Rhazi ve ark.,2002).

Kitosanın diğer metaller ile şelatlaşma mekanizmasının yorumlanması üzerine birkaç çalışma yayınlanmıştır. Kitosanın amin grupları ile uranil iyonları arasında 1:1 kompleksinin oluşumunu tanımlamıştır: elementel analizde 1 e yakın U/N (Uranil/Amin) oranı elde edilmiştir (Hirano ve ark.,1982). Yapılan çalışmalarda uranyumun iki OH grubuyla beraber uranil divalent katyonları ile amin gruplarının reaksiyonuyla kitosan üzerine askı modunda adsorblandığı, bulunmuştur (Piron ve

Domard,1998). Başka bir deyişle, hidroliz olmuş uranil türlerinin $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+)$ baskınlığına uyan deneysel koşullar ile optimum absorpsiyon arasındaki karşılıklı ilişki adsorblanabilir türler olarak bu hidroliz olmuş türlerin teşhisi için kullanılmaktadır. Bu türlerin büyük kısmı difüzyon kısıtlamalarına girebilir, ancak 1 polimer biriminin absorpsiyonu 3 uranil biriminin sorpsiyonuna karşılık gelir ki bu iyon ile ulaşılan yüksek absorpsiyon kapasitelerini açıklayabilir.

Dolu olmayan d ve f orbitallerinin olmamasından dolayı (geçiş metallerinin aksine), kitosanın toprak ve toprak alkali metallere karşı çok sınırlı bir ilgisinin olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, kitosan metallere göre geçiş metallerinin seçicisidir. Bununla birlikte, polimer üzerine fosforlanmış gruplar aşılandığı zaman, bu metal iyonları kitosan türevleri üzerine adsorbe edilebilir (Keisuke, 2001).

1.4.2.8. Kitosanın Seçicilik Etkileri

Kitosanı kullanarak çok bileşenli çözeltilerde metallerin absorpsiyonu üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır ve genellikle bu çalışmalar gerçekte belirlenecek absorpsiyon seçiciliğine müsaade etmeyen deneysel koşullarda uygulanmıştır. Aslında, farklı metaller için farklı pH ve konsantrasyon aralıklarında meydana gelebilen çökme olgusu yanlış anlaşılmalara ve absorpsiyon olgusunun yanlış yorumlanmasına sebebiyet verebilir. Bundan başka, iyi bir temele dayanan sonuca ulaşılmadan önce, absorpsiyon performansının kıyaslanması farklı metallerin absorpsiyonu için optimum pH değerlerine karşılık gelen farklı pH değerlerinde tüm bir çalışma gerektirecektir.

Metal sekestrasyonu ile ilgili farklı mekanizmaları anlamak karışımlardaki metallerin ayrılma olasılığını mümkün kılar. Örneğin, asidik çözeltilerde kitosanın protonlanması metal anyonların adsorbsiyonunu mümkün kılar, ancak metal katyonların tutulması için sorbentin çekiciliğini önemli derecede azaltır. Dolayısıyla, metal anyonlar (örneğin kıymetli metal iyonlar) geçiş metallerinden (temel metaller) seçici olarak geri kazanılabilir. Genel olarak, üçlü komplekslerin oluşma durumu hariç, kitosan alkali ve toprak alkali metaller için çekiciliğe sahip değildir, dolayısıyla bu metallerden geçiş metallerini ayırmak mümkündür (Keisuke, 2001).

Anyonların (klorür, nitrat vb.) aşırı miktarda varlığı, protonlanmış amin grupları ile etkileşmek için rekabet etkisinden dolayı metal anyon sorpsiyonunun etkinliğini önemli derecede düşürebilir. Düşük konsantrasyonda klorür varlığı platin ve palladyum için kloro-anyonik türlerin oluşmasına izin verir, dolayısıyla absorpsiyon kapasitelerini artırır, aksine yüksek konsantrasyonda glutaraldehit ile çaprazbağlı kitosan üzerinde metal geri kazanımını büyük ölçüde azaltır. Bu rekabet etkisi kitosanın kimyasal modifikasyonu (sülfür bileşikleri gibi şelatlaşma grupları aşılama) azalabilir. Metallerin seçici absorpsiyonu ayrıca kullanılan polimerin kimyasal yapısının değiştirilmesiyle, örneğin kalıp oluşum işlemi ile azaltılabilir. Kitosanın katyonlara karşı ilgisinin polimerin fiziksel formuna (film, toz ya da çözelti halinde) bağlı olmadığına ve seçiciliğin dikkate alınan iyonların sertliğine ve büyüklüğüne bağlı olmadığına dikkat çekilmiştir (Rhazi ve ark., 2002).

1.4.2.9. Kitosanın Metal Desorpsiyonu ve Sorbentin Yeniden Kazanılması

Kitosanın metal katyonlar için kullanılması, diğer atık maddeler ile kıyaslandığı zaman polimerin fiyatı ile kısıtlanabilir. Sorbentin fiyatının sınırlayıcı bir kriter olmadığı durumda kıymetli metallerin durumu hariç (elde edilebilen yüksek absorpsiyon kapasitelerini dikkate alarak), polimerin yeniden kazanılması prosesin tasarımında gerekli bir basamaktır. Metal iyonların geri kazanılması da prosesin maliyeti bakımından önemli bir parametredir (Keisuke, 2001).

Bu konu yeterince çalışılmamaktadır ve bu konuyla ilgili çok az literatür vardır. Bununla birlikte, metal tutumu ile ilgili absorpsiyon mekanizmaları desorpsiyon stratejisinin tasarımı için bir yönlendirme sağlayabilir. Metal katyonların absorpsiyonu durumunda, şelatlaşma mekanizması pH'a oldukça duyarlıdır ve genellikle absorpsiyon düşük pH da meydana gelmez. Dolayısıyla, çözeltinin pH ındaki basit bir değişiklik reaksiyonu ters yöne çevirebilir. Yüklü sorbentlerdeki metal anyonları desorbe etmek için pH değiştirme metodu başarılı şekilde kullanılmaktadır. Ancak, bu durumda sodyum hidroksit (veya amonyum hidroksit) kullanarak pH'ı artırmak gereklidir. Molibdat ve vanadat 1 M konsantrasyondaki NaOH çözeltileri kullanılarak yüklü fazlardan tamamen geri kazanılmaktadır. Sorbent absorpsiyon kapasitesinde önemli bir düşüş olmaksızın en azından 10 çevrim

için başarıyla kullanılabilir, ancak sorbentin geri kazanılması metal sorpsiyonun sonraki çevrimlerinden önce asidik koşullarda polimerin yeniden koşullandırmasını gerektirir.

Bununla birlikte metal anyonların desorpsiyonu sistematik olarak alkali koşullarda elde edilebilir. Örneğin, kıymetli metal absorpsiyon durumunda, sorbent-metal etkileşiminin gücü geri kazanılacak metalin önemli fraksiyonuna izin vermez ve daha iyi desorpsiyon çok asidik koşullar kullanılarak (3M dan daha yüksek konsantrasyondaki HCl) veya 0.5M tiyoüre gibi kuvvetli şelatlaşma ajanları kullanılarak elde edilebilir. Ancak, bu muameleler genellikle çok şiddetlidir ve sorbentin yeniden kazanılmasına izin vermez (Keisuke, 2001).

1.4.2.10. Kitosanın Değişik Uygulamaları

1.4.2.10.1. Kitosandan Oluşan Jeller

Kitosan-bazlı jeller termal dönüşümlü jellerin daha küçük gruplara ve termal dönüşümsüz jellere ayrılabilir. İlk grup faydalı Schiff bazları tarafından üretilen ve oluşturulan daha küçük dalları oluşturabilir ve bu konudaki farklılık her yerde kullanılabilir.

N-asilkitosan % 10'luk asetik asit çözeltisinde kitosan ile muamele ile ya da dodekanoik anhidrit içeren asil anhidrit oranı ve % 5'lik su-metanol asetik asit ile ya da benzoik anhidrit ile hazırlanır. Bu çalışma susuz asit varlığında polimerdeki N-açilasyon oranını artırdığını, çözünürlüğü azalttığını ve meydana gelen jelleşmeye izin verdiğini gösterir. Jelleşme oranı kitosan konsantrasyonundaki uygun artışla asit anhidrit konsantrasyonu ve sıcaklıkla artar.

Daha çok zincirler arasında kovalent çaprazbağ oluşumunu içeren glutaraldehit kullanarak oluşturulan Schiff baz oluşumunu içeren jel sistemleri üzerinde çalışılmıştır. Jelleşme oranını tayin etmek için viskozite ölçümleri kullanılmıştır.

Kitosan-bazlı termal olarak dönüşebilen jeller konusunda çalışmalar yapılmış ve % 2 ve % 3'lük düşük konsantrasyonlu okzalik asit çözeltisiyle kitosan çözeltisini karıştırarak bu jeller hazırlanmıştır. Jeller ısıtma ile eriyerek ve soğutma ile jelleşerek oluşmuştur. Bu jellerin erime noktaları oldukça yüksektir (88 °C ile 92 °C) ve kitosan

konsantrasyonu arttığı zaman artar. Ca(II)'nin varlığında alginat jellerinin oluşumununkine benzer tuz oluşumunun birinin bağlantısının oluşum mekanizması önerilmiştir (Hirano ve ark., 1992). Kitosanın kısmi N-süksinilasyon çalışmasında aynı yazarlar termodönüşümlü jellerden üretilen amin asillenmiş grupların % 35'ini içeren ürünlerin de olduğunu belirtmişlerdir (Hirano ve ark., 1992).

1.4.2.10.2. Kitosan Çözeltileri

Formik asit ya da asetik asitle kitosanın tamamen karışması suretiyle viskoz biyopolimer çözeltisi elde edilebilir. Bu çözelti tipi kısmi reolojikal davranış tipi gösterir. Viskozite, kitosan çözeltisi arttığı ve sıcaklık azaldığı zaman artar (Hwang ve Shin, 2000). Bu yüzden kullanılan düşük molekül ağırlıklı kitosan tarafından büyük miktarlarda üretilebilen % 20'lik çözeltiye rağmen büyük miktarlarda % 4'lük çözelti üretmek mümkündür. Kitosan çözeltisi elde edildiği zaman saf ürün hazırlama ve koagülasyon reaksiyonu membran ve boncuklarda kitosanın oluşumu gibi çeşitli metotlarda kullanılan kitosan ürününe izin verecektir.

1.4.2.10.3. Kitosan Membranları

Asetik asit ve formikasitteki çözünürlüğü yüzünden kitosan, membranların hazırlanması için uygundur. Tuz çözeltilerinden belli elementlerin seçici ayrılması için ya da elektrokimya veya nükleer kimyada özel numunelerin hazırlanması için eser elementlerin önkonsantrasyonu için geçerli yapılan şelatlanmış membranlara ihtiyaç vardır. Şelatlanmış membranların seçici olabilmesi, çözeltilerden iyonları bırakmaması ve iyonik bağlarda dative bağlardakinin yerine metal iyonlarına bağlanabilen üstün karakteristik özellikler sergilemesi beklenir.

Kitosan membranları ilk olarak (Muzzarelli ve ark., 1977) tarafından karakterize edilmiş ve tanımlanmıştır. Kitosan membranları formik asit içerisinde kitosanın çözeltisinden elde edilir. Bu çözelti saat camına damlatılır ve su banyosunda yatay bir konumda saklanır. Formikasit tamamen buharlaştığında membran cam yüzeyden kolaylıkla uzaklaşabilmesi için saat camı soğuk havaya

maruz bırakılır. Suda çözünebilir membran 1M NaOH içerisine daldırılır. Membran sonra nötralliğe kadar distile su ile yıkanır ve sonra temiz bir saat camına alınır ve 60 °C’de kuruyana kadar saklanır.

Yazarlar saat camı üzerinde dağıtılan kitosan çözeltisinden formik asidin buharlaştırılmasına dayanan bu basit tekniğe ilaveten kitosan membranlarını hazırlamak için bir başka yaklaşım daha önermişlerdir. Bir kitinaz membranı “*Sepia Officinalis*” balığının kabuğunda meydana geldiğini rapor etmişlerdir. “*Sepia Officinalis*” kabuğundan kitosan membranı elde etmek için 3 ya da 4 gün boyunca % 10 ‘luk hidroklorik asit çözeltisi ile muameleyi, eter ile ekstraksiyonu ve etanol/monoetilenglikol karışımında KOH ile deasetilasyonu içeren bir izolasyon işlemi gerekir. Sert kabuklulardan ya da “*Sepia Officinalis*” membranından kitosan tozunu içeren her iki işlem de yüksek mekanik dayanıklı kusursuz şeffaf membran ürünleri oluşturur.

Kitosan membranları genellikle hem bazik çözeltilere hem de çoğu organik çözücülere direnç gösterirler. Glutaraldehit ve n-bütiraldehit gibi aldehitlerle kimyasal olarak değişebilen kitosan membranlarının yapısı incelenmiştir.

Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kitosan membranları kullanıldığı zaman Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) ve Ni(II) gibi metal iyonlarının membranlar tarafından tamamen ayrıldığı görülmüştür. Metalin Cr(IV) ve Mn(II) olması durumunda ayırma, işlem şartlarına ve pH’a bağlıdır (Uragami ve ark., 1994).

1.4.2.10.4. Kitosan Boncukları

Kitosanın seyreltik asit çözeltisi hazırlanır ve önceden belirlenen miktar damlalıkla çöktürme banyosuna damlatılır. Damlalığın gözenek yarıçapı, basınç vb. istenen parçacık büyüklüğüne göre değiştirilerek seçilebilir. Çöktürme banyosu için bazik bir çözelti kullanılmalıdır. Bu işlem için elverişli maddeler sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum karbonat, potasyum karbonat, amonyak ve etilen diamin gibi bazik maddeleri içerir. Kullanılan bazik çözelti metanol, etanol veya su/alkol karışımı gibi polariteyle alkol ya da suya yukarıda belirtilen maddelerin ilave edilmesi ile hazırlanır. Bazik çözeltinin konsantrasyonu, kullanılan kitosanın

seyreltik asit çözeltisinin konsantrasyonuna göre veya istenilen gözenekli kitosanın cinsine göre seçilebilir.

1 mm'den küçük boncuklar üretmek için asetikasit/kitosan çözeltisinin, püskürtme tipi çıkarmada oluşan zerrelere yüzey gerilimini azaltmak için ağırlıkça % 1 Triton X-100 yüzey aktif maddesini içermesi gerekir (Rorrer ve ark., 1993). Bu iki değişiklik püskürtme tipi çıkarmadan kitosan zerrelere serbest kalmasına izin verir ve boncuk oluşum hızını artırmaya ve boncuk çapını azaltmaya yardım eder. Malesef hızlı boncuk oluşumunda küresel olmayan boncuklar elde edilir. Bu problem çöktürme banyosundaki NaOH konsantrasyonu 2M - 0,5M olduğunda çözülür. Metal iyon absorpsiyon uygulamalarında gözenekli boncukların yüksek yüzey alanları metal bağlanma kapasitesini ve partiküldeki metal iyonlarının taşınma oranını da artırabilir. Endüstriyel skala kolonlarında kitosan ayırıcı olarak kullanıldığında yaprak ve jel kitosan damla basıncına sebep olabilir ve verim az olur. Bu probleminden kaçınmak için çeşitli araştırmacılar ağırsı bir örgüyü önermişlerdir.

Bifonksiyonel reaktif glutaraldehit ile lineer kitosan zincirlerinin kimyasal çaprazbağlanması asidik ortamda kitosanı çözünemez hale getirir, kimyasal ve biyolojik bozunmalardaki direnci artırır (Rorrer ve ark., 1993). Çaprazbağlanma aynı zamanda boncukların paket kolonlarda kullanımı için uygun olsun diye mekanik gücünü artırır ve aşınmaya dirençli hale getirir.

1.4.3. Kitin ve Kitosan Polimerlerinin Dezavantajları

Kitin biosfer, litosfer ve hidrosfer içerisinde en bol bulunan ikinci polimerik madde olmasına rağmen seyreltik çözeltielerde çözünürlüğünün az olması, doğal kaynaklardan toplanmasının zor olması ve fiziksel olarak güçlü ipliklerinin ekonomik eğirme metotlarının gelişmemesinden dolayı tekstil endüstrisinde etkili bir şekilde kullanılmaz. Bu problemlerin üstesinden gelmek için değiştirici, yenileyici ve üretici metotlar geliştirilmiştir.

1.4.4. Kitin ve Kitosan Polimerlerinin Uygulama Alanları

Kitin, kitosan ve bunların bileşikleri çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Bunları şöyle sıralayabiliriz: Atık su uygulamaları için çöktürücü, tohum kaplama,

şampuan kozmetik, kontak lens ve ilaçlar için katkı maddesi, perhiz fiberleri, suni deri, antimikrobiyal ajan, sıhhi pamukları içeren çeşitli medikal bağlayıcılar, gazlı bez, bandaj, plaster, yiyecek koruyucu, büyüyen bitkiler için antifungal destekleyici, biyolojik aktif türler için destekleyici, membran ayırıcı, kromatografi için adsorban, metal katyonları için adsorban, biyomoleküllerin immobilizasyonu için matris, antitümör aktivite, kontrollü ilaç salınımı biyoayırma uygulamaları ve immünolojik uygulamalarda, biyosensörler için destekleyici, ağır metallerin uzaklaştırılması, atık sularda belli yüzey aktif maddelerin ve boyaların uzaklaştırılması, radyoaktif atıkların uzaklaştırılması vb. (Majeti ve Kumar, 2000) (Tablo 1.4.2).

Tablo 1.4.2. Kitosan ve bileşiklerinin uygulama alanları

Kitosanın Kullanım	Alanları
Atık Su Uygulamaları	Metal İyonlarının Uzaklaştırılması
	Flocculant/Çöktürücü
	Protein
	Boya
	Amino Asit
Yiyecek Endüstrisi	Boyaların ve süspansiyondaki katı maddelerin ,vb. uzaklaştırılması,
	Koruyucu
	Renk sabitliği
	Hayvan yiyecek katkısı
Medikal	Bandaj
	Kan kolesterol kontrolü
	Cilt yanıkları
	Kontak Lensler

Tablo 1.4.2.’nin devamı

	vb.
Tarım	Tohum Kaplama
	Gübre
	Kontrollü ağrokimyasal salınım
Kozmetik	Nemlendirici
	Yüz, El ve Vücut Kremleri
	Banyo losyonu
	vb.
Biyoteknoloji	Enzim immobilizasyonu
	Protein ayrıştırıcı
	Hücre yenileyici
	Kromatografi
	Hücre İmmobilizasyonu
Kağıt Hamuru ve Kağıt	Yüzey İyileştirici
	Fotoğraf Kağıdı
Membran	Seçicilik Kontrolü
	Ters Ozmoz

1.4.4.1. Kitin ve Kitosanın Medikal Uygulamalar

1.4.4.1.1. Kitin ve Kitosanın Yara İyileştirmede Kullanımı

Kitin ve kitosanın yara iyileştirmeyi sağlayan biyolojik özellikleri test edilmiştir. Bu testlerde deney hayvanlarının yaralarının iyileşmesinde kitin ve kitosanın önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Howling ve ark., 2001).

Kitosan angiogenik ve antikoagülant özelliklere sahip olan polianyon heparin ile polielektrot kompleks oluşturma eğiliminde olduğundan, yara iyileştirmeyi destekleyen bir yapıya sahiptir (Lahiji ve ark., 2000). Heparin, kompleks oluşturmak ve büyüme faktörlerini artırmak yoluyla kitosan doku büyümesini destekler ve yara iyileşmesine yardım eder. Bu gibi kullanım alanlarında kitin ve kitosan numunelerinin sahip olduğu deasetilasyon derecesi ve polimer zincir uzunluğunun etkisi de incelenmiştir ve düşük deasetilasyon derecesindeki kitosanın daha düşük aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Howling ve ark., 2001).

Kitinin bazik reaksiyonlarından sonra ultrasonication yoluyla depolimerizasyonu boyunca oda sıcaklığında suda çözünebilen kitin hazırlanmıştır (Cho ve ark., 1999). Kitinin molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi kontrol edilmiştir. % 8.6 deasetillenmiş kitin, % 83.9 deasetillenmiş kitosan ve suda çözünebilen kitin farelerin yaralı bölgelerine yerleştirilmiştir. Sonuçta suda çözünebilen kitinin yara iyileştirmeyi hızlandırıcı olarak hidrofiliği ve biyolojik bozunabilirliğinden dolayı yaralı bölgede en yüksek etkiyi gösterdiği gözlenmiştir. Aynı zamanda yaradaki kollojen ipliklerin düzenlenmesinde de normal deride olduğu etkinin aynısını göstermiştir.

Kitosandan üretilen bandajlar Irak savaşındaki yaralı askerler üzerinde kullanılmaktadır. Bu bandajlar kanamayı kontrol etmek için yaralı bölgede kullanılmış ve çok sayıda yaşamı kurtardığı bulunmuştur. Bu bandajlar yara üzerine basınçla uygulandığında atardamar kanamaları bir dakika gibi kısa bir sürede durdurulmaktadır. Bu gibi bandajların kullanımı Kasım 2002’de onaylanmıştır (Shahidi ve Abuzaytoun, 2005).

1.4.4.1.2. Diyet Uygulamalarında Kitosan

Kitosan insan vücut ağırlığını azaltmak için diyet destekleyici olarak düşünülebilir. Bunun için endüstriyel olarak kitosan tabletleri (Muzzarelli ve ark., 2000) ve kitosan diet lifleri üretilmiştir (Hughes, 2002). Hızlı bir şekilde çözünebilen kitosan kilo kaybına sebep olur ve vücut ağırlığını azaltır. Kitosan aşırı yağ absorplayarak obez bireylerdeki fazla yağ tüketir.

Kitosan şeker emilimini yavaşlatarak ve yağı absorplayarak kilo kontrolünde kullanılabilen fiberler olarak düşünülür (Hughes ve ark., 2002). Kitosanın yağ absorplama mekanizması üzerinde çalışmalar da yapılmıştır. Kitosan pozitif yüklü amino grupları ($-NH_3^+$) ile yağ asitlerinin anyonik karboksil gruplarını çeker ve film oluşturan safra asitleri sindirilmeden sindirim sistemi içerisinde geçer (Hughes 2002; Ylitalo ve ark., 2002).

1.4.4.1.3. Kitosanın Kolesterol Düşürücü Etkisi

Kitosanın farklı hayvanlar üzerindeki kolesterol düşürücü etkileri incelenmiştir (Ylitalo ve ark., 2002). Mide içerisinde asidik şartlardan dolayı kitosanın amin grubu ($-NH_2$) bir proton alarak pozitif yüklü amino grubunu ($-NH_3^+$) oluşturur. Sonuç olarak kitosan hidroklorik asitte çözünebilen tuz haline gelir. Katı yağlar, yağ asitleri (oleik, linoleik, palmitik, stearik ve linoleik asit) ve lipitler bunun yanı sıra safra asitleri negatif yüklerinden dolayı ($X-COO^-$) kitosanın pozitif yüklü amino gruplarına ($-NH_3^+$) güçlü bir şekilde bağlanırlar. Bu bağlanma sonucunda karaciğer hücrelerindeki kolesterol bileşimi azalır (Ylitalo, 2002).

Bazı ülkelerde diet ürünlerinde, patates cipslerinde ve makarnalarda kitosan kullanılmaktadır. Kitosanla zenginleştirilmiş bu ürünler yüksek hipokolesterolemik etkiye sahiptir. Buna ilaveten kitosan içeren sirkeli ürünler üretilmiş ve kolesterol düşürücü etkisinden dolayı Japonya'da satılmaktadır (Shahidi ve ark., 1999).

1.4.4.1.4. Kitosanın Antitümör Etkisi

Kitin ve kitosan oligomerleri, bağışıklığı artırıcı etkileri yoluyla tümör hücrelerinin büyümesini yavaşlatıcı olarak etki ederler (Suzuki ve ark., 1996). Kitosan nanopartikülleri diğer kitosan bileşiklerine göre daha yüksek antitümör etkiye sahiptirler ve nanopartiküllerin fizikokimyasal özelliklerinde antitümör aktivite üzerindeki etkisi büyüktür (Qi, L., ve ark., 2007).

1.4.4.1.5. Kitosanın Antiülser Etkisi

Farklı molekül ağırlığına sahip olan kitosanlar ülser iyileştirme etkisine sahiptir (Ito ve ark., 2000). Düşük molekül ağırlıklı kitosanın, yüksek molekül ağırlıklı kitosanın ve kitinin etkileri araştırılmış ve yüksek molekül ağırlıklı kitin ve kitosanın gastrik ülseri iyileştirmedeki etkisinin düşük molekül ağırlıklı kitosanınkinden daha düşük olduğu görülmüştür.

1.4.4.1.6. Suni Vücut Parçalarında Kaplama Aracı Olarak Kitosanın Kullanımı

Kitosan-oksikitin kullanılarak suni vücut parçaları üretimi için bir metot önerilmiştir (Muzzarelli ve ark., 2000). Titanyum plakası ve alaşımları cam tabaka ve hidroksiyapatite ile plazmaya püskürtülmüş ve sonra kitosanasetat kullanılarak plazmaya püskürtülmüş tabakalar üzerine kitosan kaplama yapılmıştır. Bu tabakalar polielektrot kompleks oluşturmak için 6-oksikitin ile muamele edilmiştir. Bu kompleks kitin filmi elde etmek için metanol içerisinde asetik anhidrit ile asetilasyonla ya da iki polisakkarit arasında amid bağları oluşturmak için 4°C'de 2 saat 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid ile isteğe bağlı olarak bağlanmıştır. Her durumda elde edilen kaplama çözünebilir, düzgün ve pürüzsüzdür. Kitosan-oksikitin ile kaplanan prostetik maddeler bütünleştirici, yeniden yapılandırıcı hücreler tarafından kullanılabilir yeteneğine sahip maddelerdir.

Kitosan-oksikitinle kaplanmış ortopedik kaplamaların seçiminde iki önemli neden vardır. Birincisi kitosan vücut içerisine yerleştirilen maddenin vücut ile bütünleşmesini sağlar, ikincisi kitosan kemik yenilenmesini teşvik eder.

1.4.4.2. Yiyecek Endüstrisinde Kitin ve Kitosan Polimerlerinin Kullanımı

Kitin, kitosan ve bunların bileşiklerinin yiyecek ürünlerinde katkı maddesi olarak, mikrobiyal bozulmalardan yiyeceklerin korunmasında, biyokimyasal bozunmalı filmlerin oluşmasında, işlenmiş yiyecek atıklarından atık maddelerin geri

kazanılmasında, suyun arıtılmasında ve meyve sularının asidinin giderilmesinde kullanılması önerilmiştir (Shahidi ve ark., 1999).

1.4.4.2.1. Kitin Kitosan ve Bileşiklerinin Antimikrobiyal Etkileri

Kitin, kitosan ve bileşikleri bakterilere, mantarlara ve mayalara karşı antimikrobiyal etkiye sahiptir. Kitin, kitosan ve bileşiklerinin antimikrobiyal davranışlarının tam mekanizması çok açık değildir fakat farklı mekanizmalar önerilmiştir (Shahidi ve ark., 1999). Kitosanın çözünebilir kelatlama aracıdır ve pH=6'dan küçük olduğu zaman glikozamin monomerlerinin C-2 üzerinde pozitif yükü bulunduğundan dolayı olduğu aktiftir. Bu özellikler kitosanın kitinden daha fazla antimikrobiyal etkiye sahip olmasına neden olur (Chen ve ark., 1998).

Kitin ve kitosanın deasetilasyon derecesi ve hazırlama metodlarının antimikrobiyal etkisi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Tsai ve ark., 2002). Kimyasal olarak hazırlanan kitin ve mikrobiyolojik olarak hazırlanan kitin farklı deasetilasyon derecesi ile kitosan elde etmek için ileri kimyasal deasetilasyonu gerçekleştirilir. Mikrobiyolojik olarak hazırlanan kitin antimikrobiyal etkiye sahip değildir (Tsai ve ark., 2002). Ancak kitosan için artan deasetilasyon derecesi onun bakteriler üzerindeki antimikrobiyal etkisini artırır. Genetik olarak kitosan mikroorganizmanın çekirdeğine girebilir ve DNA ile bağlanabilir. Antibakteriyel madde olarak, çeşitli çalışmalarda bakterilerin bazı tiplerinin aktifliğini azaltmak ve yoketmek için kitosan konsantrasyonunun etkisi denenmiştir (Shahidi ve ark., 1999).

1.4.4.2.2. Yiyeceklerin Korunmasında Kitosan Kullanımı

Kitosan mayonezde bozunmaya sebep olan mikroorganizmaların büyümesini yavaşlatmak için yiyecek koruyucu olarak kullanılır (Oh ve ark., 2001). Çeşitli konsantrasyonlarda NaOH (% 45, % 50, % 55 ve % 60 w/v) ile ham kitini muamele ederek dört farklı kitosan hazırlanmıştır (kitosan-45, kitosan-50, kitosan-55 ve kitosan-60) (Ylitalo ve ark., 2002). Yiyecekleri bozan mikroorganizmaların dört çeşidi mikrobiyal aktiviteler üzerindeki etkilerini incelemek üzere kitosan ile

muamele edildi (Oh ve ark., 2001). Kitosan çok sayıda hücre büyümesini azaltan biosidal etkiye sahiptir. Kitosan konsantrasyonu arttıkça strainslerin aktivitesi artar.

a) Deniz Ürünleri ve Etlerin Korunmasında Kitosan: Yüksek deasetilasyon derecesine sahip % 1'lik kitosan çözeltisi bazı balık çeşitlerine ilave edilir (Tsai ve ark., 2002). Kabuklu hayvanların kabuklarından hazırlanan kitosan farklı viskoziteye sahiptir (Kamil ve ark., 2002). Dondurma esnasında kitosanla kaplanmış balık kalitesi üzerindeki darbenin etkilerini incelemek için farklı viskoziteli kitosanlar hazırlanarak kullanıldı. Bu çalışma sonucunda mikrobiyal bozulma oranının azaldığı görüldü. Bu yüzden kitosan depolama ve saklama esnasında deniz ürünlerinin kalitesini artıran yenilebilir bir kaplama malzemesidir (Jeon ve ark., 2002).

b) Meyve Koruyucu Olarak Kitosan Kullanımı: Kitin, kitosan ve bileşikleri film oluşturma özelliklerinden dolayı yiyecekleri kaplamada kullanılmıştır. Kitosan filmler çevre ile yiyecek arasındaki nem alışverişini kontrol eder. Filmin olması hava ile temasın kesilmesine, yağ gibi bazı maddelerin ve sıcaklığın geçirgenliğinin azalmasına neden olur. Bunlar da meyvelerin olgunlaşmasının gecikmesine neden olur (Shahidi ve ark., 1999).

c) Asitlik Ayarlayıcı Olarak Kitosan Kullanılması: Kitosan, proteinlerle etkileşebilen güçlü pozitif yükleri kitosan tuzlarıyla taşıyabildiği için ve bu yüzden meyve sularında dehazing maddesi olarak davranabildiği için meyve sularından asitliğin giderilmesinde kullanılır (Shahidi ve ark., 1999). Kitosan kahveli içeceklerle muamele edildiğinde pH seviyesi artar ve kahvenin asit konsantrasyonu azalır. Bu etkileşimler kitosanın konsantrasyonuna ve içeceğin asit bileşimine bağlıdır.

1.4.4.3. Tarım Uygulamalarında Kitin ve Kitosan Kullanımı

1.4.4.3.1. Gıdaların Alıkonulması ve Toprakta Gıda Dönüşümü

Kitin toprakta gıdaların alıkonulmasını içeren çeşitli fonksiyonlar sergiler (Smither-Kopperl, 2001). Kitin, gıdaların geri dönüşümlerine azot gibi katkıda bulunur. Kitin ayrıştığında azot dönüşümüne katılan amonyak üretir. Ayrıca kitin hem karbon hem de azotun geochemical geri dönüşümünde temel bileşendir.

Bir başka çalışmada ise kitinin önemli ölçüde toprağın zenginleşmesine katkıda bulunduğu belirlenmiştir (Kokalis-Burelle, 2001). Kitin mikroorganizma popülasyonunu iki yolla artırmaya yardımcı olur. Birinci yol mikroorganizmalar bitki patojenleri için parazit olarak davranabilirler. İkinci olarak ta mikroorganizmalar, enzimler, metabolitler veya toksinlerin üretimi yoluyla patojenleri öldürebilir veya azaltabilirler.

1.4.4.4. Endüstriyel Uygulamalarda Kitin ve Kitosan Kullanımı

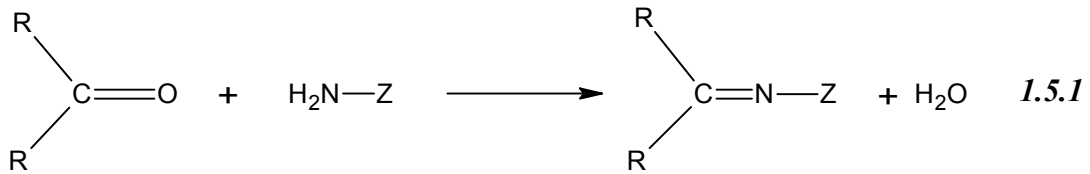
1.4.4.4.1. Suyun Arıtılmasında Kitin ve Kitosan Kullanımı

Endüstriyel atıksulardan ayrılması için alışlagelmiş metotlar özellikle metal konsantrasyonu düşük olduğu zaman etkisiz ya da maliyeti yüksek olabilir. Atıklardan metal iyonlarının geri kazanılması iyon değişim işlemleri kullanılarak yapılabilir. Kitin ve kitosan gibi biyopolimerler geçiş metal iyonlarının konsantrasyonunu düşürme kabiliyetine sahiptir. Bu biyopolimerler ekolojik açıdan güvenilirdir, ticari olarak elde edilebilir ve yapılarında hidroksil ve amin grupları gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. Kitosan iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için atıksuların işlemlerinde kullanılabilir. Japonya’da kitin ve kitosan amin grupları yoluyla metal iyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyetine sahip olduğu için suyun arıtılmasında kullanılmaktadır (Shahidi ve Abuzaytoun, 2005).

1.5. Schiff Bazlar

1.5.1. Bazı Schiff Bazların Özellikleri

Schiff bazlar, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondensasyon ürünleridir. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çifte bağına ($C=N$) azometin veya imin bağı adı verilir (Reaksiyon 1.5.1) (Schiff, 1869).

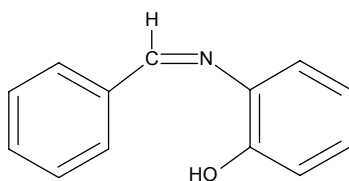


(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

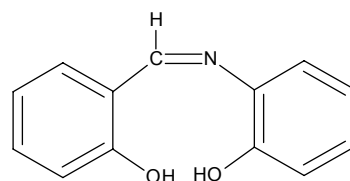
Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyacı Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer, 1932). Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikler kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu olmuştur.

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin; Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orta durumunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi gruplar ihtiva edenlerdir.

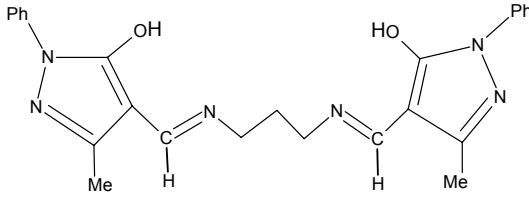
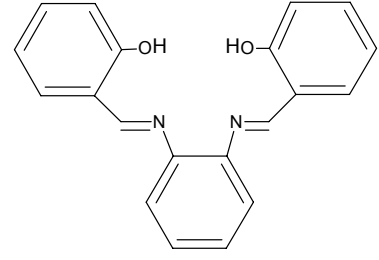
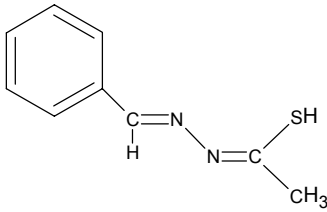
Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N, S ve O donör atomları vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Bulundurdıkları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligand olarak tanımlanabilir (Şekil 1.5.1).



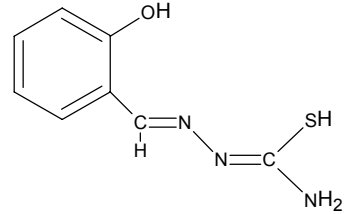
ON tipi ligand



ONO tipi ligand

N₂O₂ Tipi ligandN₂O₂ Tipi ligand

NS Tipi ligand

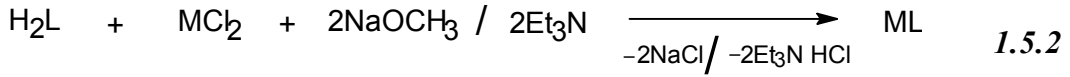


ONS Tipi ligand

Şekil:1.5.1. Schiff bazları NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligandlar

Bu ligandlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak kompleks yapısı oluştururlar. Bazı durumlarda Schiff bazı üzerindeki oksijen veya kükürt donör atomu OH veya SH yapısında bulunabilir. Eğer kompleksleşme bu donör atomları üzerinden de olacaksa kompleksleşme sırasında sözü edilen donör atomlarına bağlı hidrojen atomları koparak ortamdan ayrılırlar. Çoğu durumda kopma işlemi Schiff bazının, metal atomuyla verdiği kompleks oluşum reaksiyonu sırasında kendiliğinden olmaktadır. Fakat kimi durumlarda hidrojen atomunun kopmasını ve kompleksleşmenin daha

kolay olmasını sağlamak amacıyla bazik ortam oluşturulur. Bazik ortam oluşturulurken genellikle zayıf bir baz olan trietilamin kullanılır. Bunun yanısıra bazı hallerde kullanılan çözücüye bağlı olarak sodyum metoksit, sodyum etoksit gibi bazlar kullanılmaktadır (Reaksiyon 1.5.2).



Ligandın türüne, donör atomlarının sayısına, ligand ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak çeşitli yapılarda çok farklı kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler mononükleer, dinükleer veya polinükleer olarak tanımlanır. Kompleksleşmenin birden fazla metal atomu üzerinden olduğu durumlarda eğer farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşmuşsa heteronükleer kompleks; eğer tek tür metal atomu üzerinden kompleksleşme gerçekleşmişse homonükleer kompleks şeklinde tanımlar kullanılmaktadır.

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kılıç ve Gündüz, 1986, Gündüz ve ark., 1989). Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de sübstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da yapılarındaki sübstitüentlerden az veya çok etkilenir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanılma alanlarını daha da genişletecektir.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların öneminin daha da artırmıştır (Marck, 1980). Bunların kullanımı ile

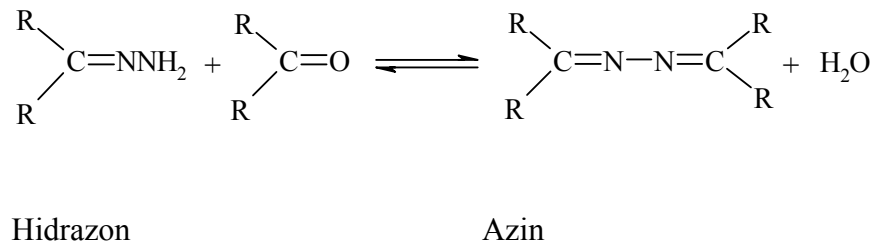
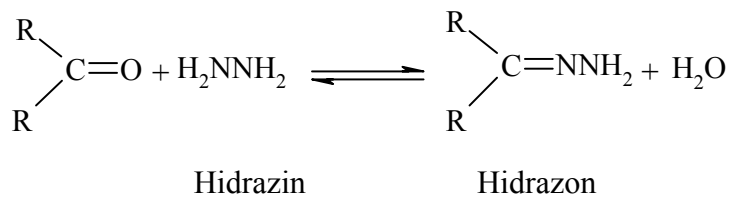
ilgili literatürde ki çalışmalardan birkaçı şöyle özetlenebilir.

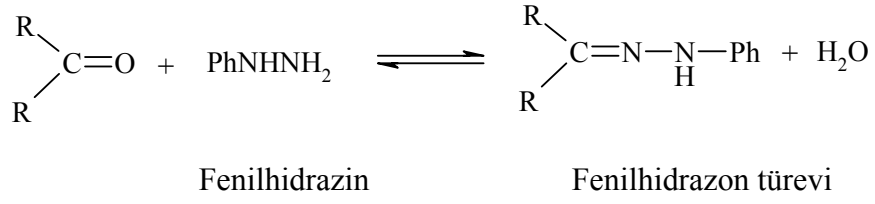
Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazol'un verdiği Schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmasıyla ilgili patentli bir çalışma bulunmaktadır (Bader, 1975). Schiff bazları ile sentetik polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değişiminin incelenmesi. Nitro grubu bulunduran on tane Schiff bazının biyolojik aktivitesinin incelenmesi (Sul'dın 1976) Çeşitli azometin metal komplekslerinin pigment olarak kullanılmasıyla ilgili bir çalışma (Rothkopf, 1978). Selüloz triasetat flimlerinin ışığa karşı dayanıklılığını poliazometinlerin artırdığının gösterildiği bir diğer çalışma (Studzinkii 1984). Sülfonamidli bazı Schiff bazlarının antibakteriyal aktivitelerinin incelenmesi (Csaszor ve ark., 1987).

1.5.2. Schiff Baz Sentezleri

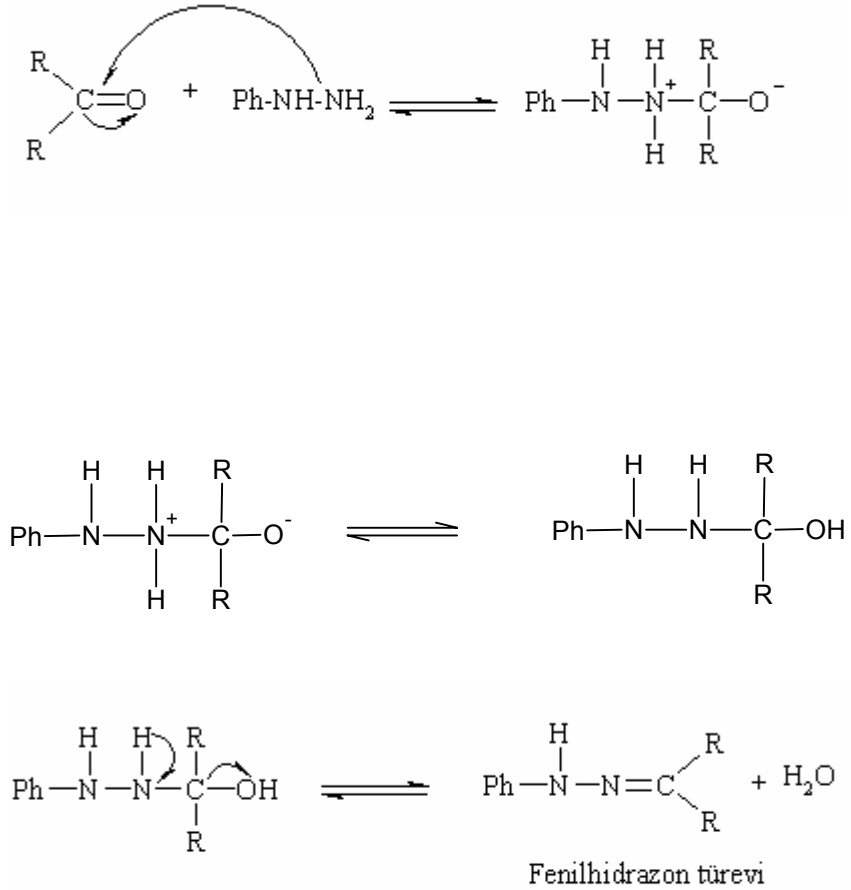
Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon (kondensasyon) reaksiyonlarına girerler (Oskay, 1975).

Genel reaksiyonlar;



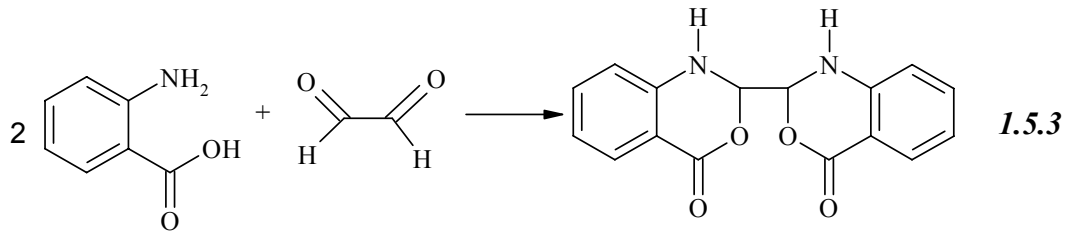


Bu türevler katı olduğundan, aldehit ve ketonların tanınmasında yararlıdır. Bütün mekanizmalar aynı olduğundan dolayı sadece fenilhidrazon türevi oluşumu mekanizması gösterilmiştir (Oskay, 1975).



1.5.3. Schiff Bazı Ligandları

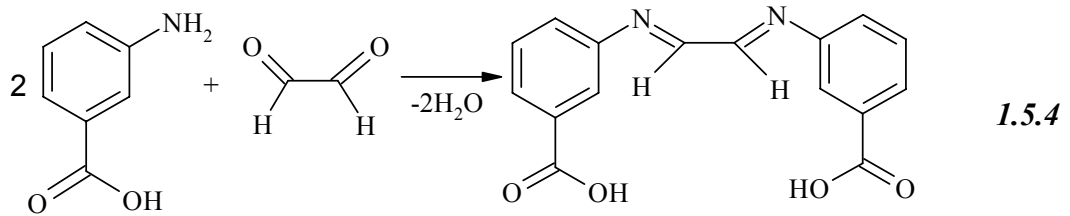
Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna orto- durumunda $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ ve $-\text{OCH}_3$ gibi gruplar bulunduranlardır. Bunların reaksiyonları sonunda halkalar meydana gelir (Reaksiyon 1.5.3).



o-Aminobenzoikasıit diketon

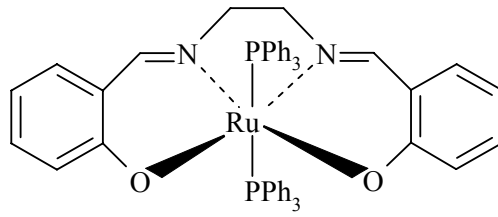
2,2-Bis(1,2-dihidro-4-okso-3,1 benzoksazin)

OH , $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ ve $-\text{OCH}_3$ gibi gruplar meta- durumunda ise yukarıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir (Reaksiyon 1.5.4).

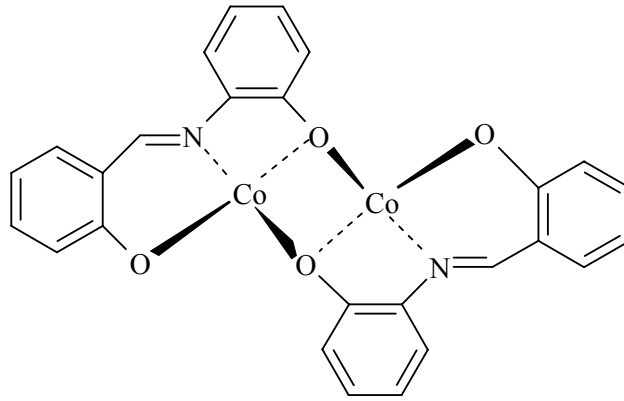


En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu bir asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir ligandtır. Diğer Schiff bazları mono-, di-, veya tetra- fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli donör atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir (Cotton, 1988).

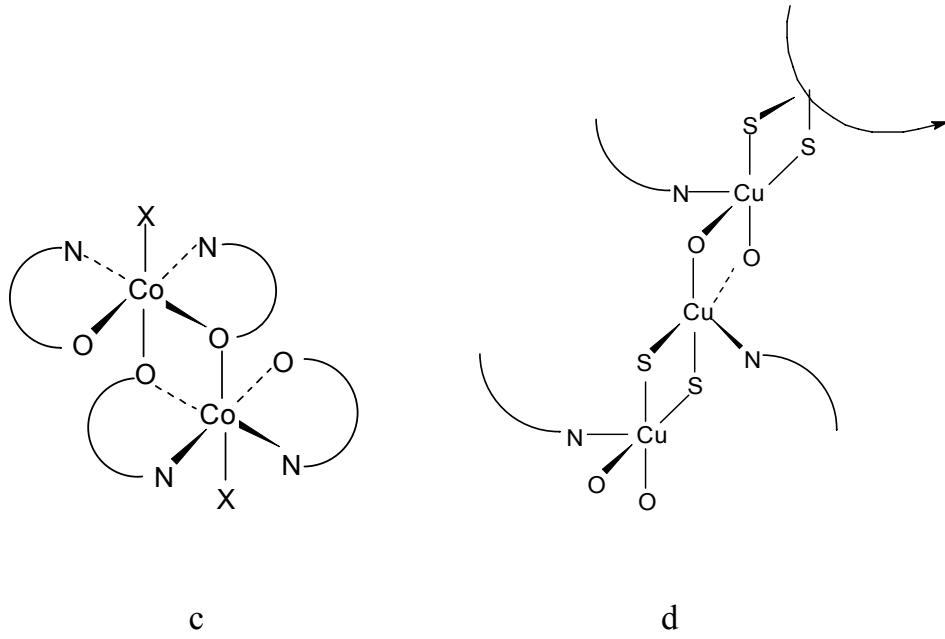
Hem mononükleer hem de dinükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek verebiliriz (Şekil 1.5.2.a,b,c,d).



a



b

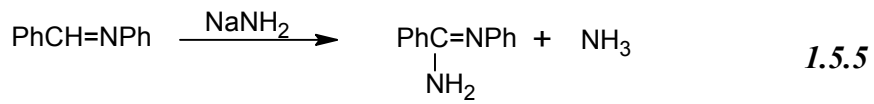


Şekil 1.5.2.a,b,c,d. Mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitleri.

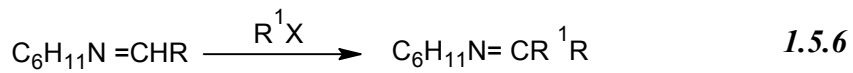
1.5.4. Schiff Baz Reaksiyonları

1.5.4.1. Schiff Bazlarından Hidrojen Ayrılması

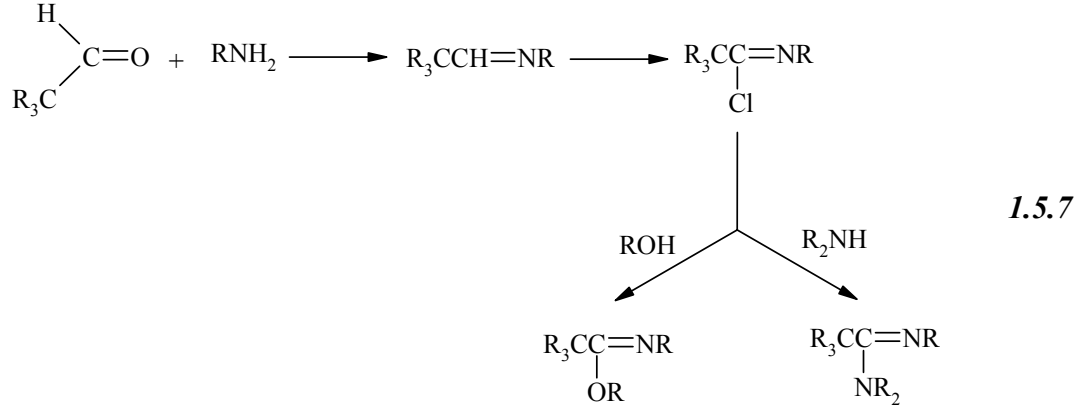
Azometinlerin karbonundan 120 °C'de kuru toluen ve sodyum amid ile hidrojen çıkarılır. N-fenilbenzamidin ve amonyak ile N-benzilidianilin ürünü meydana gelir (Reaksiyon 1.5.5).



N-alkil dienin bir alkil grubu ile hidrojeni çıkarılabilir (Reaksiyon 1.5.6).

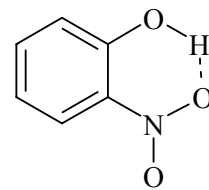
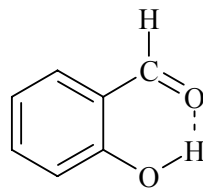


ter-Bütillipoklorit, trimetil asetaldehit veya benzaldehit ve aminlerden Schiff bazı hazırlanmasında hidrojen bir klor ile yer değiştirebilir. Ortada imidil kloritler alkoller ile N-süstitüe imitler veya süstitüe amid yapısındaki aminler ile reaksiyon verir (Patai, 1970) (Reaksiyon 1.5.7).



1.5.5. Molekül İçi Hidrojen Bağları

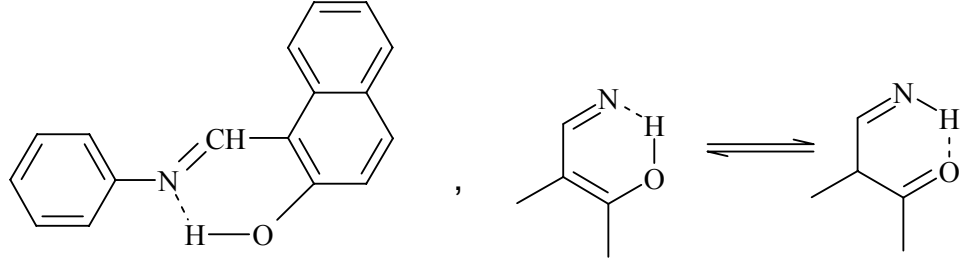
Hidrojen bağları, moleküller arası olabildiği gibi aynı molekülün atomları arasında da olabilir. Örneğin salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu gözlenir (Şekil 1.5.3).



Şekil 1.5.3. Salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu

Molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır. Burada temel olarak naftalin ve fenantrolin türevleri örneklendirilmiştir. Bu moleküllerin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde

NH/OH tautometrik dengesi önemli oranda çevrenin etkisi olduğu yorumlanmıştır (Patai, 1970) (Şekil 1.5.4.).

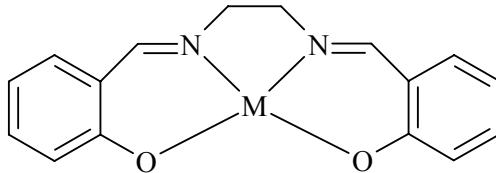


Şekil 1.5.4. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları

NH formunda, cis-trans izomeri, yüksek ve geniş dalga boylarının görünmesi çözücü etkisine işaret edebilir. Hidroksi grubu, çözücü değişimi oluşmaması üzerine metoksi grubu tarafından tekrar yer değiştirilebilir. Diğer taraftan böyle değişimler p-hidroksi türevlerini gösterirken, m-hidroksi türevlerini göstermez. Bunların tautometrik formlarını tekrar incelemek gerekir.

1.5.6. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri

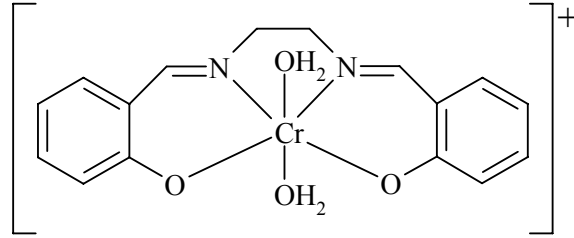
Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19.yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) kompleksleri verilebilir (Şekil 1.5.5).



Şekil 1.5.5. Dört dişli salen kompleksi.

1.5.6.1. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.5.6).

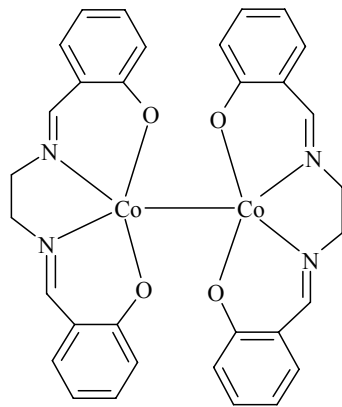


Şekil 1.5.6. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

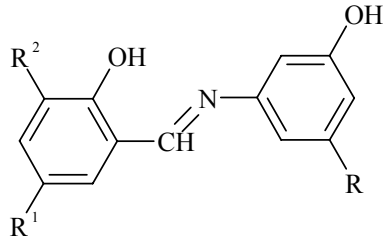
1.5.6.2. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri

$[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark., 1999) (Şekil 1.5.7).



Şekil 1.5.7. $[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ Dimerik metal kompleksi.

Salisilaldehit ve o-aminofenol'ün etkileşimiyle elde edilen Schiff bazı (Şekil 1.5.8).



Şekil 1.5.8. Salisilaldehit ve o-Aminofenol reaksiyonu sonucu meydana gelen Schiff bazı.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Gonçalves ve arkadaşları (2005) diklofenak sodyumun kontrollü salınımı için glutaraldehit ve epiklorhidrin kullanarak çaprazbağlı kitosan mikrokürelerini hazırlamışlar ve kitosan mikroküreleri üzerinde çaprazbağlama aracının etkilerini araştırmışlardır.

Sabarudin ve arkadaşları (2005) temel çıkış maddesi olarak çaprazbağlı kitosanı kullanarak N-metil-D-glukamin (NMDG)'den türetilen kitosan reçinelerini sentezlemişlerdir. Çaprazbağlı kitosandaki amino grubuna klormetiloksiranı bağladıktan sonra N-metil-D-glukamin (NMDG) ile raksiyona tabi tutmuşlardır ve sentezledikleri bu reçinelerin adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.

Chiou ve Li (2003) çaprazbağlı kitosan boncuklarının sulu çözeltilerdeki reaktif boyaların adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Asidik ortamdaki kitosanı epiklorhidrin (ECH), glutaraldehit (GA) ve etilen glikol diglisidileter (EGDE) kullanarak çaprazbağlamışlar ve ECH ile çaprazbağlı kitosanın daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Wan Ngah ve arkadaşları (2002) kitosan ve çaprazbağlı kitosan boncukları üzerine Cu(II) iyonunun adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Kitosan boncuklarını asidik ve bazik ortamda çözünemez yapmak için epiklorhidrin (ECH), glutaraldehit (GA) ve etilen glikol diglisidileter (EGDE) kullanarak çaprazbağlamışlardır. Adsorpsiyon deneyleri ise farklı pH, karıştırma zamanı, karıştırma hızı ve Cu(II) konsantrasyonu gibi şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Wan Ngah ve arkadaşları (2005) kitosan ve çaprazbağlı kitosan boncukları üzerine sulu çözeltilerden Fe (II) ve Fe (III) iyonlarının adsorpsiyonlarını çalışmışlar Fe (II) ve Fe (III) iyonlarının adsorpsiyon kapasite oranlarını incelemişlerdir. Kitosan boncuklarının mekanik gücünü ve kimyasal direncini artırmak için epiklorhidrin (ECH), glutaraldehit (GA) ve etilen glikol diglisidileter (EGDE) kullanarak çaprazbağlamışlardır. Adsorpsiyon deneyleri ise farklı pH, karıştırma zamanı, karıştırma hızı, Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının konsantrasyonu gibi şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Becker ve arkadaşları (2000) asidik çözeltilerde çözünemeyen adsorbanlar elde etmek için kitosan boncuklarını dialdehitte veya tetrakarboksilik asitle çaprazbağlamışlardır. İleri kimyasal reaksiyonlarda ise ürünlerin metal iyon kapasiteleri ve seçicilikleri farklı pH'larda araştırılmıştır. Nikel (II), çinko (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının kapasiteleri seyreltik nitrat, klorür ve sülfat çözeltilerinde pH=6'da ölçülmüştür.

Yoshizuka ve arkadaşları (2000) tipik bir pestisit olan metilparatyonun salınım ve adsorpsiyon davranışlarını incelemek için iki tip kitosan mikroparçacıkları ve bunların gümüş komplekslerini farklı çaprazbağlama araçları kullanarak hazırlamışlardır.

Cui ve arkadaşları (2005) iki tip kitosan bileşiğinin, çaprazbağlı kitosan ve salisilaldehit ile kondanse çaprazbağlı kitosan, palladyum kompleksini sentezlemişler ve sentezledikleri bu bileşiklerin yapılarını X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz vb. metotlar ile karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri bu komplekslerin katalitik etkilerini incelemişlerdir.

Chang ve arkadaşları (2003) doğal bir polimer olan kitosanın Schiff bazlı bakır komplekslerini hazırlamışlardır ve hazırladıkları bileşiklerin yapılarını X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve FT-IR ile aydınlatmışlardır.

Wang ve arkadaşları (2005) Cu (II), Zn (II) ve Fe (II) gibi bivalent metal iyonlarıyla kitosan- metal komplekslerini hazırlamışlar ve FT-IR, XRD, AAS ve elementel analiz ile yapılarını aydınlatmışlardır. Kitosan-metal komplekslerinin yapısal ve kristal özelliklerinin kitosankinden farklı olduğunu ve kitosan molekülündeki $-NH_2$ ve $-OH$ gruplarının reaktif bölgeler olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen kitosan-metal komplekslerinin antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir.

Hu ve arkadaşları (2001) kobalt kompleksi (CS-Cosalen) immobilize edilmiş kitosanı(CS) N,N'-bis (salisilaldehit)etilendiimino kobalt(II) kompleksinin doymuş sulu çözeltisine kitosan filmlerini daldırarak hazırlamışlardır. Daha sonra CS-Cosalenin yapısını aydınlatmışlar ve kitosandaki amino grupları vasıtasıyla Cosalenin kitosana bağlandığını göstermişlerdir.

Hu ve arkadaşları (2001) bir kitosan bileşiği olan N-(4-piridilmetiliden)-CS (PMC)'yi sentezlemişler ve bis(salisidenetilendiamin)in kobalt(II) kompleksine (Cosalen) immobilize ettirmişlerdir. İmmobilize Cosalenin yapısını elementel analiz, IR, XPS ve ESR spektroskopisi ile aydınlatmışlardır.

Santos ve arkadaşları (2005) kitosan ile, salisilaldehit ve salisilaldehitin 5-brom, 5-klor, 5-nitro, 5-metil ve 5-metoksi bileşiklerinin reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta oluşan biyopolimerik Schiff bazlarını elementel analiz (C,H,N), IR spektroskopisi, ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir.

Shin-Hee Lee ve arkadaşları (2004) kitinden çıkarak kitosan elde etmişler elde ettikleri kitosanı fiber haline getirdikten sonra epiklorhidrin kullanarak çaprazbağlamışlardır. Çaprazbağlı kitosan fiberlerin özelliklerini çok açılı X-Ray spektroskopisi, DSC, SEM ile incelemişlerdir.

Qin ve arkadaşları (2003) çaprazbağlı kitosan reçinelerini elde etmek için epiklorhidrini çaprazbağlama aracı olarak kullanmışlar ve kitosan ile çaprazbağlı kitosan arasındaki farkı SEM ile incelemişlerdir. Hazırladıkları çaprazbağlı kitosanı farklı bileşiklerle fonksiyonelleştirdikten sonra bu bileşiklere metal iyon adsorpsiyonlarını incelemişlerdir.

Twu ve arkadaşları (2003) püskürtmeli kurutma yöntemiyle kitosan mikroküreciklerini hazırlamışlardır ve bu mikrokürecikleri N-metilmorfolin-N-oksit (NMMO) içerisinde hızlıca çözmüşlerdir. NMMO içerisinde selüloz ve kitosanın homojen çözünmesi yoluyla yeni doğal polimer kitosan/selüloz boncuklarını hazırlamışlardır. Hazırlanan polimer karışımının yapısı SEM ile aydınlatıldıktan sonra trimetilamine karşı bu boncukların koku giderici özellikleri araştırılmıştır.

Huai-min ve Xian-su (2004) Co(II) iyonu ile kitosanın koordinasyon polimerini, CoCl₂ sulu çözeltisi içerisinde kitosan filmini ıslatarak hazırlamışlar. Sonuçlar X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), FT-IR, termal analiz ve elektriksel kondüktivite ölçümleriyle araştırılmıştır. XPS ve FT-IR sonuçları kobalt (II) ile kitosan, kitosan zincirlerinde hem azot atomları hem de oksijen atomları vasıtasıyla bağlanmıştır.

Tirkistani A.A.F. (1998) değişik aromatik aldehitlerle kitosanın reaksiyonu sonucunda Schiff baz polimerlerini sentezlemiştir. Oluşan ürünlerin yapılarını mikroanaliz ve IR spektroskopisi kullanarak aydınlatmıştır. Polimerlerin termal

analiz sonuçlarını değerlendirdiğinde oluşan polimerlerin kitosana göre daha kararlı olduğunu göstermiştir.

Varma ve arkadaşları (2004) kitosanın ve kitosan bileşiklerinin metal kompleksleşmesi ile ilgili çalışmalar ile bir inceleme makalesi yayınlamışlardır. Kitosan ve kitosanın bileşiklerinin başlıca uygulamalarından biri kitosanın ağır ve toksik metalleri güçlü bir şekilde bağlama kabiliyetidir. Bu makalede kitosan bileşiklerinin çeşitli grupları ve çeşitli şartlar altında onların iyon bağlama yetenekleri ve bunun yanı sıra çeşitli metotlarla metal komplekslerinin yapı analizleri ve sorpsiyon mekanizmaları da karşılaştırılmıştır.

Macquarrie ve arkadaşları (2005) kitosan konulu bir makale hazırlamışlardır. Bu makalede kitosanın üretimi, yararları, ve katalizde kullanımı ile ilgili bilgileri bir araya toplamışlardır. Ayrıca kitosanın fonksiyonelleştirilmesi ile ilgili olarak kitosandan Schiff baz sentezi, amid oluşumu, alkilasyon, Michael katılması gibi reaksiyonlara örnekler vermişlerdir.

Mima ve arkadaşları (1983) yengeç kabuklarını kullanarak kitini elde etmişler, elde ettikleri kitini deasetilasyon yoluyla bazik ortamda kitosana dönüştürmüşlerdir. Daha sonra deasetilasyon derecesini ve molekül ağırlığını tayin etmişler ve IR ile yapı analizini yapmışlardır. Yüksek deasetilasyona sahip kitosanın gerilme direnci üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

Guibal (2004) kitosan bazlı adsorbanlarla metal iyonlarının etkileşimin konu alan bir inceleme makalesi hazırlamıştır. Metal katyonları nötrale yakın çözeltilerde kitosanın amin grupları üzerine şelatlaşma yoluyla adsorbe edilebilir. Kitosan ve kitosan bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkındaki çalışmaları incelemiştir.

Yi ve arkadaşları (2006) epoksitle aktifleştirilmiş kitosan ve dietilentriaminin reaksiyonu yoluyla kitosanın yeni bir dietilentriamin (CTSN) türevini sentezlemişlerdir. Ürün yapısında fonksiyonel amin grupları, sekonder amin grupları ve polar hidroksil grupları içerir. Oluşan ürünün yapısı elementel analiz, IR ve X-Ray difraksiyon analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra Pd(II), Ag(I), Ni(II), Co(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon özelliklerini çalışmışlardır. Deneysel sonuçlar metal iyonlar için CTSN'nin yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir.

Yang ve arkadaşları (1999) kitosandaki CCTS amino grubu veya C6 hidroksil grupları ile aril mezosiklik diaminin reaksiyonu yoluyla yeni azacrown eter kitosan bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR spektral analiz ve X-Ray difraksiyon analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Aril azacrown eter kitosan türevlerinin Hg(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) ve Cr(III) için adsorpsiyon ve seçicilik özelliklerini incelemişlerdir. Bu deneylerin sonucunda iki kitosan azacrown eterin Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Wan ve arkadaşları (2002) kitosan (CTS) ile benzaldehitin reaksiyonu sonucu N-benziliden kitosanı (CTB)'yi sentezlemişlerdir. CTB ve CTS ile 4,4'-dibromodibenzo-18-crown-6-crown eterin reaksiyonu yoluyla sırasıyla Schiff baz grubuna sahip kitosan-dibenzo-18-crown-6-crown eteri (CTBD) ve kitosan-dibenzo-18-crown-6-crown eteri (CTSD) sentezlemişlerdir. Bunların yapıları FT-IR ve X-Ray difraksiyon analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Yang ve arkadaşları (2000) aşılama araçları olarak mezosiklik diamin crown eter kullanmışlar ve yeni bir tip aşılınmış kitosan-crown eter bileşiğini sentezlemişlerdir. Kitosandaki CCTS amino grubu benzaldehit ile korunmuş ve N-benziliden-kitosan (CTB) oluşturulmuştur. Mezosiklik diamin crown eter ile epoksipropen grubunun reaksiyonu sonucunda mezosiklik diamin N-benzaliden-kitosanı (CTBA) sentezlemişler ve kitosan-crown eteri (CTDA) elde etmek için seyreltik etanollü hidroklorik asit çözeltisinde Schiff baz grubunu uzaklaştırmışlardır. Bu yapı FT-IR ve X-Ray difraksiyon analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Yang ve arkadaşları (1999) epoksit ile aktiflenmiş çaprazbağlı kitosan arasındaki reaksiyon yoluyla yeni azacrown eter kitosan bileşikleri (CCAE-I, CCAE-II) sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapıları FT-IR ve X-Ray difraksiyon analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Çaprazbağlı kitosan azacrown eter ile Hg(II), Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Cr(III) metal iyonları için adsorpsiyon ve seçicilik özelliklerini incelemişlerdir.

Yang ve arkadaşları (2002) dihidroksi azacrowneter gibi çaprazbağlama araçları kullanarak yeni tip çaprazbağlı kitosan hazırlamışlardır. Hazırlanan bu yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve katı faz ^{13}C NMR ve X-Ray difraksiyon analiz ile aydınlatılmıştır. Ag(I), Cd(II), Hg(II) ve Co(II) için

adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve deneyler sonucunda Ag(I), Hg(II) ve Co(II)'nin yüksek seçicilik ve adsorpsiyona sahip olduğu gözlenmiştir.

Wan ve arkadaşları (2003) heterojen ve homojen şartlar altında epiklorhidrin ve glutaraldehit gibi çaprazbağlama araçlarıyla çaprazbağlı kitosan membranlarını hazırlamışlardır. Çaprazbağlı membranların gerilme, kristallenme, şişme ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Çaprazbağlı membranın kristalliliğinde önemli ölçüde azalma ve şişme oranında büyük bir değişiklik gözlemişlerdir.

Jeon ve arkadaşları (2003) civa iyonlarının kullanım kapasitesini artırmak için glutaraldehit ile çaprazbağlı kitosan boncuklarını hazırlamışlar çaprazbağlı kitosan boncukları ile çeşitli kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. Etilendiaminle kimyasal reaksiyon yoluyla aminlenmiş kitosan boncuklarını hazırlamışlardır. Artan amin gruplarının sayısı HCl'nin adsorpsiyonu için doygunluk kapasitesi ölçülerek ve IR ile tesbit edilmiştir. Boncuk üzerindeki civa iyonlarının varlığı ve yüzeyin durumu ESEM ve X-Ray spektroskopisi ile doğrulanmıştır.

Sinha ve arkadaşları (2004) ilaçlar için muhtemel taşıyıcı olarak kitosan mikroküreciklerini konu alan bir inceleme makalesi hazırlamışlardır. Biobozunabilirlik, düşük toksite, biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal ve ilaç sanayinde kullanımının uygunluğunu incelemişlerdir.

Nathan ve arkadaşları (2003) iki karbonludan sekiz karbonluya kadar değişen alkil omurgasıyla altı N,N'-polimetilen-bis(salisilaldiminato)bakır(II) Schiff baz kompleksinin yapısını X-Ray kristalografi yoluyla aydınlatmışlardır. Kompleksler monomerik olduğu zaman alkil zincirlerinin uzunluğu iki, üç, dört CH₂ grubu olmasına rağmen dimer yapılarda zincir uzunluğunu beş, altı hatta sekiz CH₂ grubundan oluşmaktadır. Nathan ve arkadaşları salisilaldehit ile uygun alkildiaminlerin reaksiyonu sonucu farklı Schiff bazları ve bunların metal komplekslerini hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu Schiff bazları ve metal komplekslerinin yapılarını X-Ray kristalografi yöntemi ile aydınlatmışlardır.

Yang ve arkadaşları (2006) kitosandaki C6 hidroksil veya CCTS'deki amin gruplarıyla, epoksitle aktifleştirilmiş makrosiklik tetraaminleri etkileştirerek kitosanın yeni makrosiklik poliamin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elde edilen kopolimerler fonksiyonel amin grupları, sekonder amin grupları ve polar hidroksil grupları içerir. Elementel analiz, IR spekturumu ve katı faz ¹³C NMR ile yapılar

aydınlatılmıştır. Ag(II), Pb(II), Hg(II)ve Cr(III)için kitosana aşılınmış makrosiklik poliamin bileşiğinin adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Deneylerin sonucu, bazı metal iyonları için kitosanın iki yeni bileşiğinin yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve iyi seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Vieira ve arkadaşları (2005) doğal ve çaprazbağlı kitosan membranları üzerinde Hg(II) iyonunun adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Doğal kitosan ile glutaraldehit (GLA) ve epiklorhidrin (ECH) ile çaprazbağlı kitosan arasındaki adsorpsiyondavranışı arsındaki farkları incelemişlerdir. Doğal kitosan ve glutaraldehit (GLA) ve epiklorhidrin (ECH) ile çaprazbağlı kitosanın yapısını SEM ile aydınlatmışlardır.

Qian ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada belirli şartlar altında bazı anyonlar için çaprazbağlı kitosanın güçlü adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu bulmuşlardır. Çaprazbağlı kitosani hazırlamak için çaprazbağlama aracı olarak epiklorhidrini kullanmışlardır. Çaprazbağlı kitosana Cr(VI) ve Se(VI)'nın adsorpsiyonuna Ph ve yabancı iyon etkisini incelemişlerdir.

Wang ve arkadaşları (1997) epoksikloropropan ile kitosanın bazik ortamda reaksiyonu sonucunda yeni bir çaprazbağlı kitosan (CCTS) sentezlemişlerdir. pH= 4-10 arasında ve EDTA varlığında sulu ortamdaki eser miktarda Hg'nın adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Qian ve arkadaşları (2006) Mo(VI) için çaprazbağlı kitosanın adsorpsiyon özelliklerini çalışmışlardır. CCTS'nin pH=3'te Mo(VI)'yı adsoplama oranını % 97 bulmuşlardır. Mo(VI)'yı tayin etmede atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile belirlemişlerdir.

Dutkiewicz (2002) kabuklu deniz ürünlerinden süperabsorbant maddeler konulu bir inceleme makalesi hazırlamıştır. Absorbant sistemlerin temel bileşenleri, doğal polimerlerden oluşan absorban maddeler, süperabsorbant maddeler için substrat olarak kitinin kullanımı, polianyonik polimerlerle kompleksleşmiş kitosan tuzları, kimyasal olarak çaprazbağlanmış kitosan, sıcaklık, yüksek nem ile kitosan tuzlarının tedavide kullanılması, kitosan tuzlarının çaprazbağlanmış kristal tipleri konusundaki çalışmaları incelemiştir.

Agullo ve arkadaşları (2003) kitin ve kitosanın günümüzde ve gelecekte yiyecek endüstrisindeki rolünü konu alan bir makale hazırlamışlardır. Kitin, kitosan,

N-asetillenmiş kitosan, N-metilfosfonik kitosan ve N-laurik-N-metilfosfonik kitosanın yiyecek endüstrisindeki uygulama alanlarını incelemişlerdir. Bu biyopolimerlerin biyobozunabilen filmler, enzimlerin sabitleştirilmesi, mikrobiyal bozunmada yiyeceklerin korunması, diyetel uygulamalar gibi geniş bir kullanım alanına sahip olduğunu bulmuşlardır.

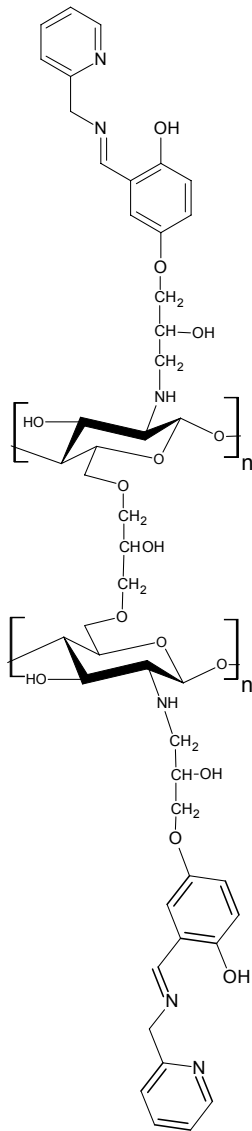
Issaadi ve arkadaşları (2005) N_2O_3 tipi bir Schiff baz olan fakat dört dişli bir ligand olan N_2O_2 gibi davranan 4,4'-bis(salisilimino)difenileteri ve bu bileşiğin Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri maddelerin yapıları ^1H NMR, IR, DSC, ve siklik voltametri ile aydınlatılmıştır.

Charles ve arkadaşları (1999) 2,5 dihidroksibenzaldehit ile 1,2-diaminoetan, trans-1,2-diaminosikloheksan ve 1,2-diaminobenzenin reaksiyonu sonucu değişik Schiff bazlarını ve bunların Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını kütle spektroskopisi, ^1H NMR, IR, elementel analiz ve elektrokimyasal ölçümlerle aydınlatmışlardır.

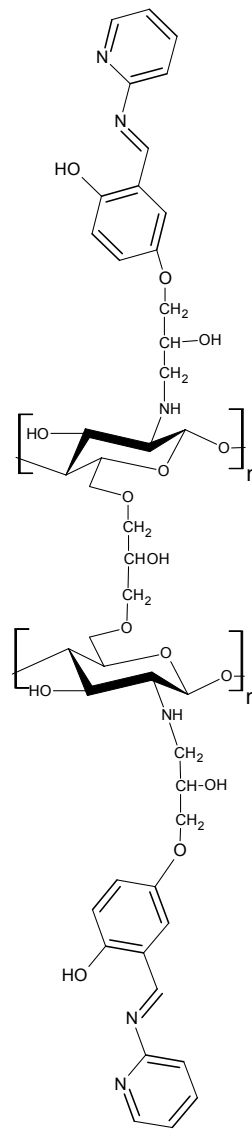
2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, atık su uygulamaları için çöktürücü, tohum kaplama, şampuan kozmetik, kontak lens ve ilaçlar için katkı maddesi, perhiz fiberleri, suni deri, antimikrobiyal ajan, sıhhi pamukları içeren çeşitli medikal bağlayıcılar, gazlı bez, bandaj, plaster, yiyecek koruyucu, büyüyen bitkiler için antifungal destekleyici, biyolojik aktif türler için destekleyici, membran ayırıcı, kromotoğrafi için adsorban, metal katyonları için adsorban, biyomoleküllerin immobilizasyonu için matris, antitümör aktivite, kontrollü ilaç salınımı biyoayırma uygulamaları ve immünolojik uygulamalarda, biyosensörler için destekleyici, ağır metallerin uzaklaştırılması, atık sularda belli yüzey aktif maddelerin ve boyaların uzaklaştırılması, radyoaktif atıkların uzaklaştırılması gibi pek çok kullanım alanına sahip olan ve her geçen gün üzerinde daha fazla çalışılan doğal bir polimer olan kitosanın yeni bileşiklerini sentezlemek ve özelliklerini araştırmaktır. Bu amaçla kitosandan çıkılarak çaprazbağlı kitosan literatürlere uygun bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen çaprazbağlı kitosan ECH ile reaksiyonu sonucu CCTS-ECH elde edilmiştir. CCTS-ECH bileşiği ile sentezlenen Schiff bazlarının (PBD, PyBD, DHSalen, DHSalophen,

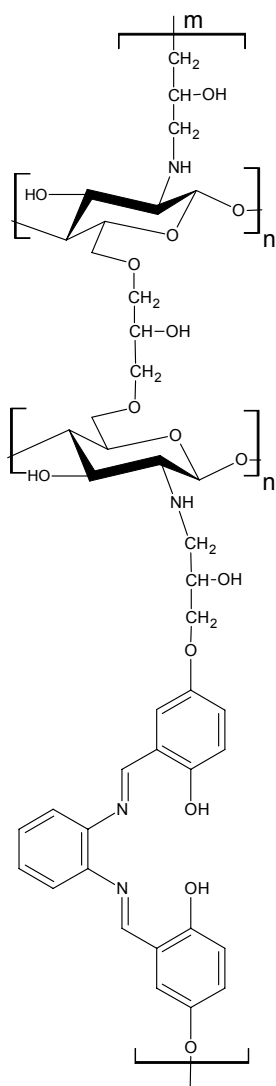
DHDPE ve DHDBP) uygun şartlardaki reaksiyonları sonucu ligandlar sentezlenmiştir. Literatürlerde rastlanılmayan bu ligandlar, benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Daha sonra bu ligandların Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III) ve Fe(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin yapıları FT-IR, elementel analiz, TGA/DTA, SEM, ContrAA ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elde edilen ligandların isimleri, açık formülleri ve kapalı formülleri aşağıda verilmiştir.



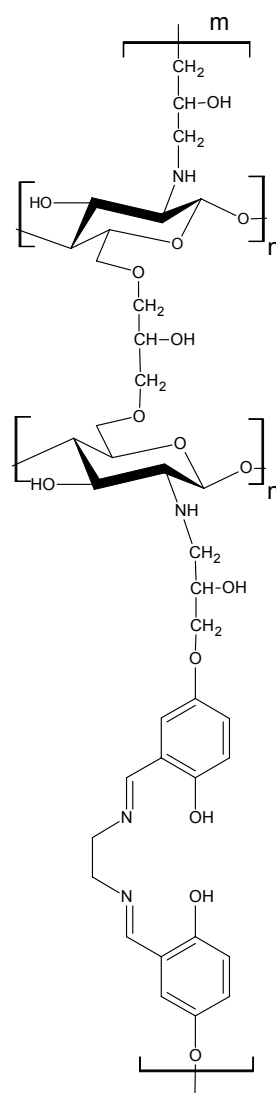
(C₄₇H₅₈N₆O₁₅) CCTS-ECH-PBD



(C₄₅H₅₄N₆O₁₅) CCTS-ECH-PyBD



(C₄₁H₅₀N₄O₁₅) CCTS-ECH-DHSalophen



(C₃₇H₄₈N₄O₁₅) CCTS-ECH-DHSalen

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Kitosan(orta molekül ağırlıklı ve %75-85 deasetillenmiş), epiklorhidrin, etil alkol, metil alkol, benzaldehit, salisilaldehit, 2,5-dihidroksibenzaldehit, etilendiamin, 1,2-fenilendiamin, 2-amino-metilpiridin, 2-amino piridin, 4,4'-diaminodifenileter, benzidin, susuz CrCl_3 , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve susuz Na_2SO_4 , kimyasalları kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

ContrAA 300, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

Elementel Analiz: TÜBİTAK- Enstrümental Analiz Laboratuvarı Beşevler-ANKARA.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point, B-540, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

Flash Kromatografisi: Combi Flash Companion, Isco Inc., Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

IR-Spektrofotometresi: PERKIN ELMER 1600 SERIES FTIR, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

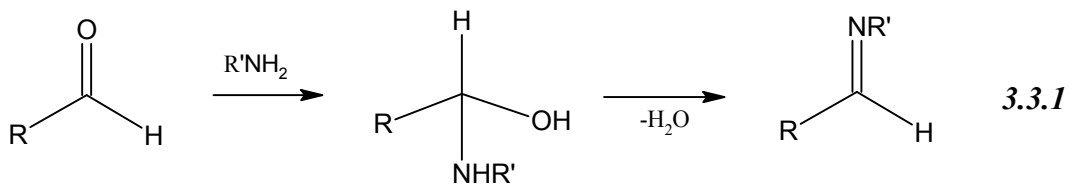
PH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

SEM: JSM 5600(30kV), Kırıkkale Üniversitesi Elektron Mikroskobu Laboratuvarı, KIRIKKALE

TGA/DTA: Shimadsu TA60, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, ANKARA

3.3. Schiff Baz Sentez Metodu

Schiff bazları, karbonil bileşiği ve aminlerden nötral ortamda, genellikle alkollü çözelti içerisinde meydana gelirler. Aromatik karbonil bileşikleri, alifatik karbonil bileşiklerinden daha kolay kondensasyon vererek Schiff bazlarını oluştururlar. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (Reaksiyon 3.3.1) (Schiff, 1869).

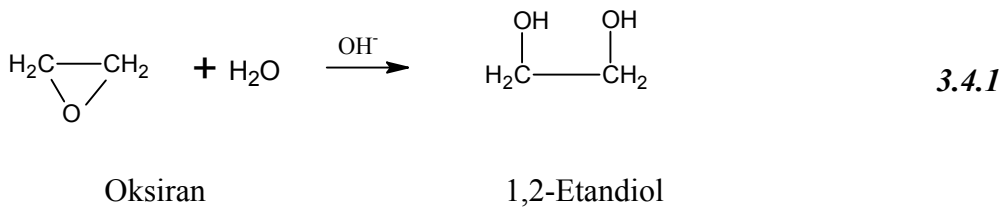


(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

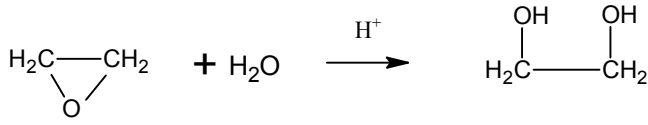
3.4. Epoksitlerde Halka Açılması Metodu

Bilindiği gibi epoksit halkaları gergindir. Bu halka gerginliği ve C-O bağlarının polarlığı, diğer eterlere göre epoksitlerin daha etkin olmalarını sağlar. Üç üyeli gergin bir halkanın açılması daha düşük enerjili ve daha kararlı bir ürün verir. Epoksitlerin tipik tepkimesi asidik ve bazik her iki etkileşme koşullarında da meydana gelen halka açılmasıdır. Epoksitlerin bu tepkimeleri baz katalizli veya asit katalizli parçalanma tepkimeleri olarak tanımlanır.

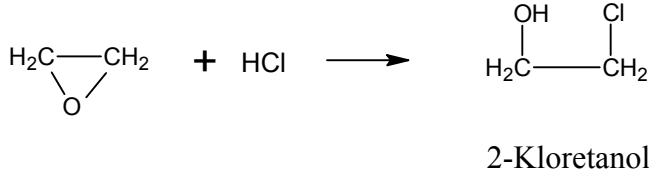
Bazik ortamda halka açılması aşağıdaki reaksiyondaki gibidir (Reaksiyon 3.4.1).



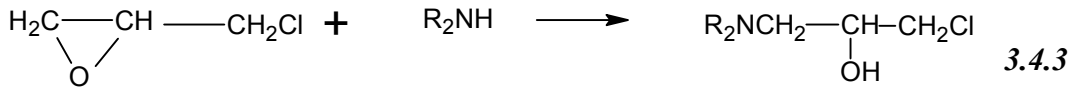
Asidik ortamda halka açılması aşağıdaki reaksiyondaki gibidir (Reaksiyon 3.4.2).



3.4.2



Epiklorhidrin bileşiğine amin katılması aşağıdaki reaksiyonda görülmektedir (Reaksiyon 3.4.3).



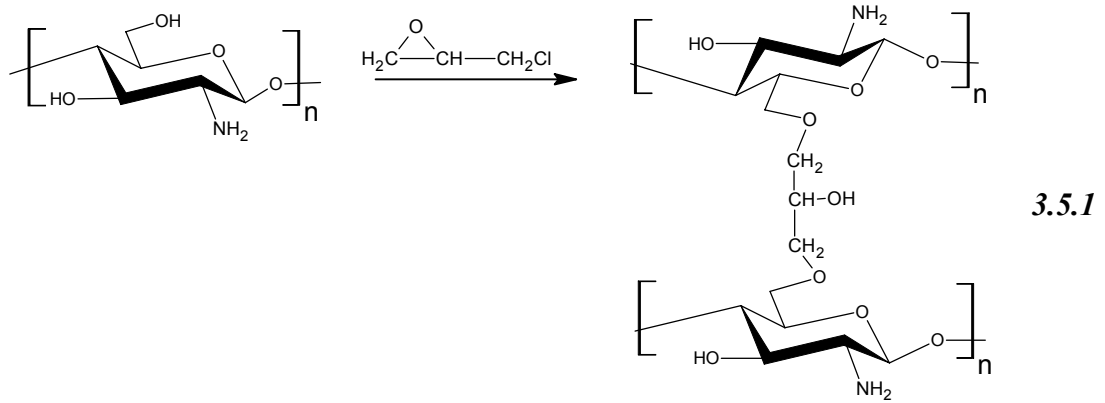
3.5. Çaprazbağlama Metodu

Kitosanın çaprazbağlanması asidik çözeltilerde metal absorpsiyonu veya metal desorpsiyonu gerçekleştirildiği zaman polimerin çözünmesini engellemek, ya da metal absorpsiyon özelliklerini artırmak için yapılır.

Kitosanın çaprazbağlama işleminde glutaraldehit, oksitlenmiş β -Siklodekstrin, etilenglikoldiglisidileter, epiklorhidrin, gliserolpoliglisidileter veya hekzametilendiizosiyanat gibi farklı çaprazbağlama ajanları kullanılabilir. Çaprazbağlama reaksiyonları en çok kitosanın fonksiyonel grupları ve çaprazbağlama maddesinin tipi ve büyüklüğünden etkilenir. Çaprazbağlayıcının molekül kütlesi ne kadar küçükse daha kolay difüze olacağından çaprazbağlama reaksiyonu o kadar hızlı olur. Çaprazbağlayıcının yapısına bağlı olarak, birbirleri ile

etkileşim sonucu oluşan örgüler kovalent ya da iyonik bağla meydana gelir (Gonçalvez, 2005).

Epiklorhidrin ile yapılan çaprazbağlanma, EGDE'de olduğu gibi kitosanın amin gruplarıyla reaksiyon veren diğer çaprazbağlama maddelerinden farklı olarak kitosanın hidroksil grubundan gerçekleşir. Reaksiyon 3.5.1.'de ECH ile kitosanın çaprazbağlanma reaksiyonu görülmektedir. (Sabarudin ve ark., 2005)



3.6. Atomik Absorpsiyon Metodu

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayırıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür. AAS eser miktardaki metallerin (ppm, düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır.

3.7. FT-IR Analiz Metodu

IR spektroskopisi yöntemiyle katı, sıvı ve gaz fazındaki numuneler incelenebilir. İncelenen numunenin yapısına bağlı olarak örnek hazırlama yöntemleri

değişir. Bütün fazlarda, örnek kaplarının KBr, NaCl gibi alkil halojenürlerden IR ışını geçiren malzemelerden yapılmış olması gerekir. bunlar nem çekici maddelerdir. Bu yüzden kuru ortamda çalışılmalıdır.

IR’de genellikle $400\text{ cm}^{-1} - 4.000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge incelenir. Bu bölge 3 bölümde incelenebilir.

- 1) $12500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ yakın IR
- 2) $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ orta IR
- 3) $650\text{ cm}^{-1} - 25\text{ cm}^{-1}$ uzak IR bölge denir.

Uzak IR bölgesi metal ligand bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

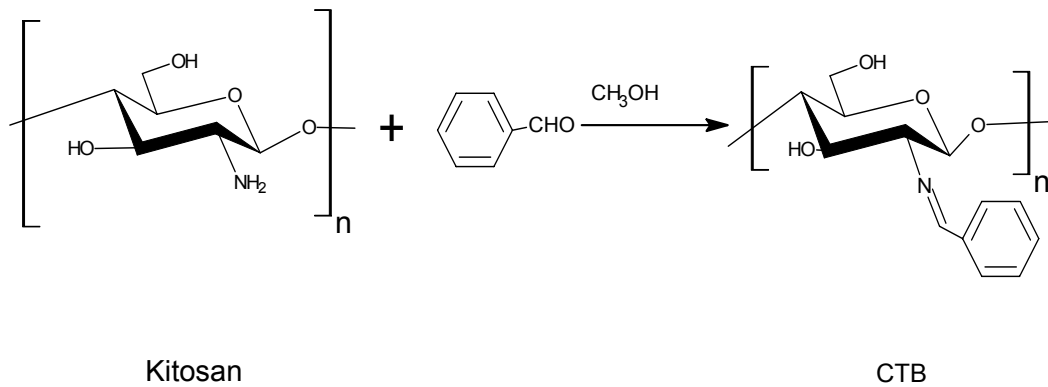
Sentezlediğimiz katı maddelerin FT-IR analizleri Perkin Elmer 1600 Series FT-IR spektrofotometresinde yapıldı. Sentezlenen maddeler toz haline getirilerek KBr ile karıştırılarak presle tablet haline getirildi. IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Bu nedenle spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik grupların olduğunu anlamamız, dolayısıyla maddenin yapısını belirlememiz kolay olur. Ayrıca molekül yapısının değişmesi ile karakteristik grup piklerinin yerlerinin kayması da bizim için önemlidir. Bu bilgiler doğrultusunda sentezlediğimiz maddeler için karakteristik olan C=N, -OH, -CH₂, C-O, C-Cl, piridin halkası, M-O ve M-N gruplarına ait titreşim frekansları incelenmiştir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada sentezi yapılan ligant ve komplekslere ait FT-IR spektrumları, elementel analiz, TGA-DTA değerleri, SEM ve AAS değerleri ve bazı fiziksel özelliklerin sonuçları deneyler kısmında ve eklerde verilmiştir.

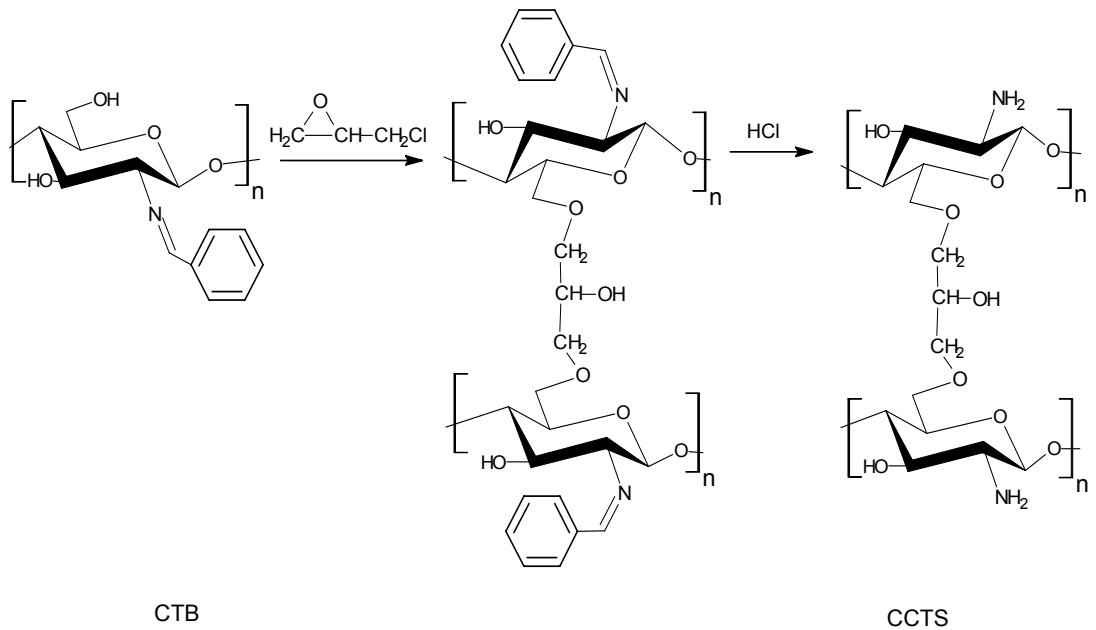
4.1. Kitosandaki $-NH_2$ Grubunun Korunması (CTB)

Bu madde literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Zhikuan ve ark., 1999, Zhikuan ve ark., 2002, Wan ve ark., 2002). 30 mmol (4.83 g) kitosan alınarak, 200 mL % 2'lik asetik asit çözeltisi içerisinde şeffaf ve viskoz bir sıvı olana kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü ve 300 mL metanol ile seyreltilti. Karışıma 150 mmol (15.5 mL) benzaldehit damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyona girmeyen benzaldehiti uzaklaştırmak için metanol ile birkaç kere yıkandı, süzülde ve 60 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n: 200 °C, Verim % 80, FT-IR (cm^{-1}): 3454 (OH), 2931(asim.)/1452(sim.) (CH), 1640 (CH=N), 1559 (benzen) Elementel Analiz; $(C_{13}H_{15}NO_4)_n$ Hesaplanan (Bulunan): C: 62.14 (62.08), H: 6.82 (6.74), N: 5.57 (5.49)



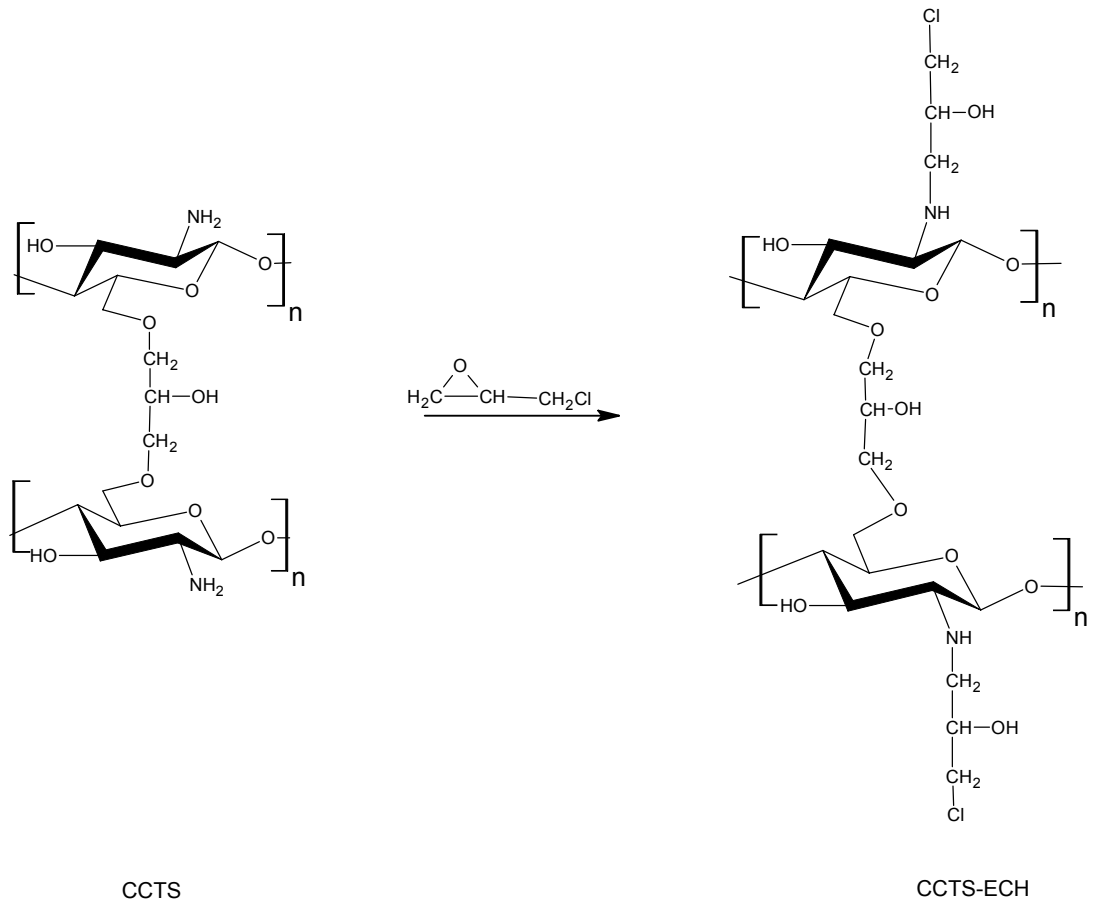
4.2. Çaprazbağlı Kitosanın Sentezlenmesi (CCTS)

Bu madde literatüre göre sentezlendi, fakat literatürdeki işlemlerde bazı değişiklikler yapıldı (Zhikuan ve ark., 1999, Cui ve ark., 2005, Gonçalves ve ark., 2005). 20 mmol (5,42g) CTB alındı üzerine 100 mL dikloretan ilave edilerek şişmesi için 24 saat boyunca 65 °C’de karıştırıldı. Daha sonra üzerine 100 mmol (7,83mL) epiklorhidrin (ECH) ilave edildi ve 65 °C’de 18 saat karıştırıldı. Ürün süzüldü ve saf su ile yıkandı. Kitosanın –NH₂ grubundaki korumayı kaldırmak için elde edilen ürüne 10 mL 0.5 M’lık etanollü HCl çözeltisi ilave edildi ve 65 °C’de 2 saat boyunca karıştırıldı. Ürün süzülerek su ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen ürüne 1M’lık 100 mL NaOH çözeltisi ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı, süzüldü, saf su ile yıkandı ve 60 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen çaprazbağlı kitosanın (CCTS) suda, seyreltik NaOH çözeltisinde ve CH₃COOH asetik asit çözeltisinde çözünmediği gözlemlendi. B.n: 305 °C, Verim % 78 FT-IR (cm⁻¹): 3429 (OH), 2923(asim.)/1445(sim.) (CH), 1640 (CH=N), 1074 (C-O-C) Elementel Analiz; (C₁₅H₂₆N₂O₉)_n Hesaplanan (Bulunan): C: 47.6 (47.5), H: 6.8 (6.7), N: 7.4 (7.5)



4.3. Çaprazbağlı Kitosan İle Epiklorhidrinin Sentezi (CCTS-ECH)

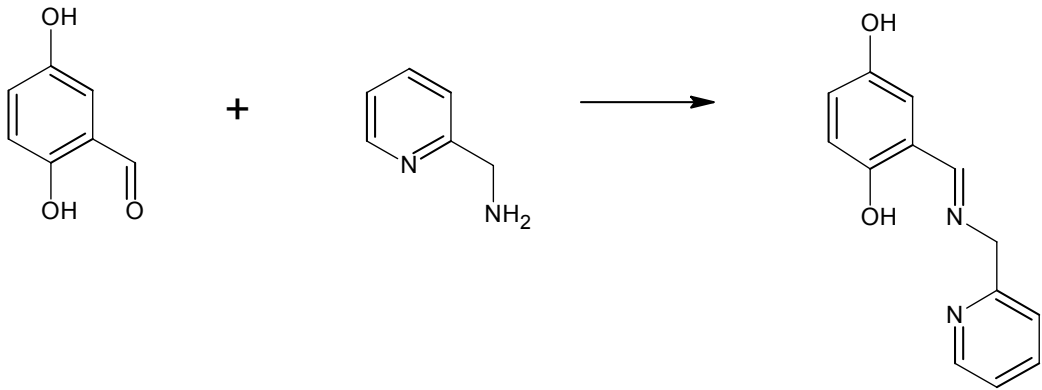
Literatürlerde bulunmayan bu madde benzer literatüre göre sentezlendi (Sabarudin, ve ark.,2005). 10 mmol (3.78 g) CCTS, 50 mL su ve 50 mL etanol karışımında süspansiyon haline getirildi ve üzerine 50 mmol (3.92 mL) ECH ilave edilerek karışım geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Oluşan ürün süzüldü, reaksiyona girmeyen ECH'yi uzaklaştırmak için birkaç kez etanol ve su ile yıkandı ve 60 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n: 240 °C; Verim % 75 FT-IR (cm⁻¹): 3445 (OH), 2924(asim.)/1440(sim.) (CH), 666 (C-Cl), 1071 (C-O). Elementel Analiz; (C₂₁H₃₆N₂O₁₁Cl₂)_n Hesaplanan (Bulunan): C: 44.76 (44.71), H: 6.39 (6.32), N: 4.97 (4.91).



4.4. Schiff Bazlarının Sentezlenmesi

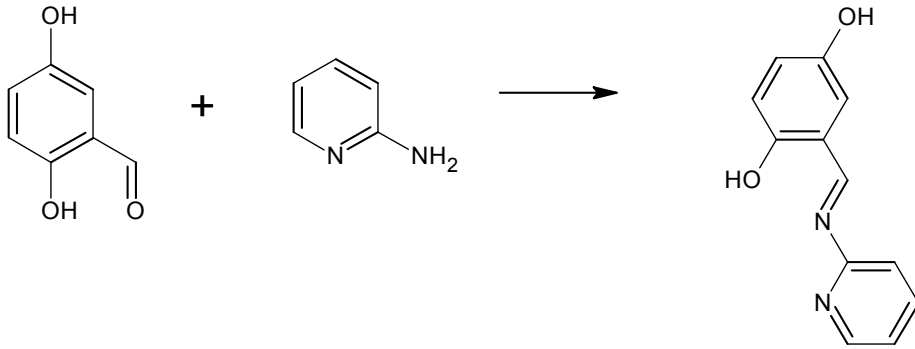
4.4.1. (2-pikolilimino)benzen-1,4-diol' ün Sentezi (PBD)

10 mmol (1.38g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.035 mL) 2-aminometil piridinin 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oluşan koyu sarı renkli kristaller süzüldü, etanol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde aseton, metanol, dimetilformamid ve dioksanda çok etanol ve kloroformda kısmen çözünmektedir. E.n.: 145 °C; Verim % 75, FT-IR (cm^{-1}): 3340 (OH), 2946(asim.)/1445(sim.) (CH), 1635 (CH=N), 1595 (C=N py). Elementel Analiz; $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ Hesaplanan (Bulunan): C: 68.41 (68.35), H: 5.30 (5.25), N: 12.27 (12.20).



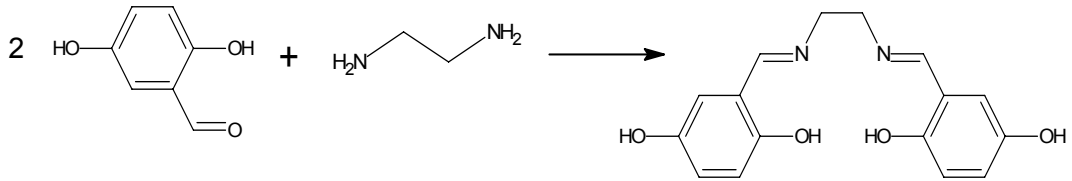
4.4.2. (2-piridilimino)benzen-1,4-diol' ün Sentezi (PyBD)

10 mmol (1.38g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL eterde çözüldü ve üzerine 10 mmol (0.94g) 2-aminopiridinin 20 mL eterdeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oluşan sarı renkli kristaller süzüldü, etanol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde aseton, metanol, dimetilformamid ve dioksanda çok etanol, benzen, kloroform ve eterde kısmen çözünmektedir. E.n.: 147 °C, Verim % 70, FT-IR (cm^{-1}): 3100 (OH), 2851(asim.)/1471(sim.) (CH), 1619 (CH=N), 1585 (C=N py). Elementel Analiz; $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ Hesaplanan (Bulunan): C: 64.57 (64.52), H: 4.97 (4.85), N: 12.55 (12.50)



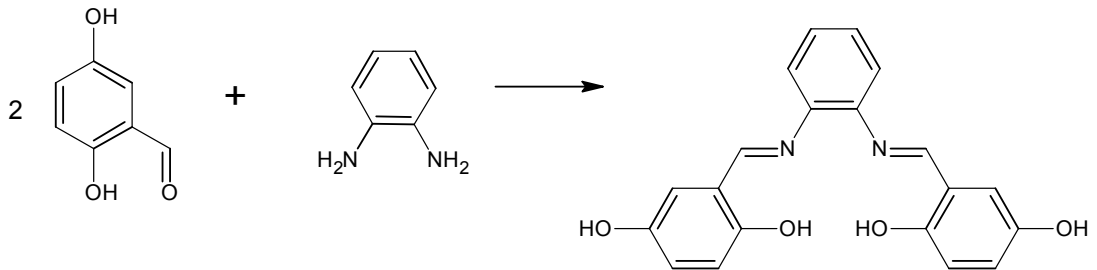
4.4.3. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoetan' ın Sentezi (DHSalen)

20 mmol (2.76g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (0.55mL) etilendiaminin 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oluşan koyu sarı kristaller süzüldü, etanol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde aseton, metanol, dimetilformamid, dioksanda çok etanolde kısmen çözünmektedir. E.n.: 260 °C, Verim % 95, FT-IR (cm^{-1}): 3283 (OH), 2870(asim.)/1508(sim.) (CH), 1642 (CH=N). Elementel Analiz; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ Hesaplanan (Bulunan): C: 64.42 (64.32), H: 4.73 (4.65), N: 9.39 (9.32)



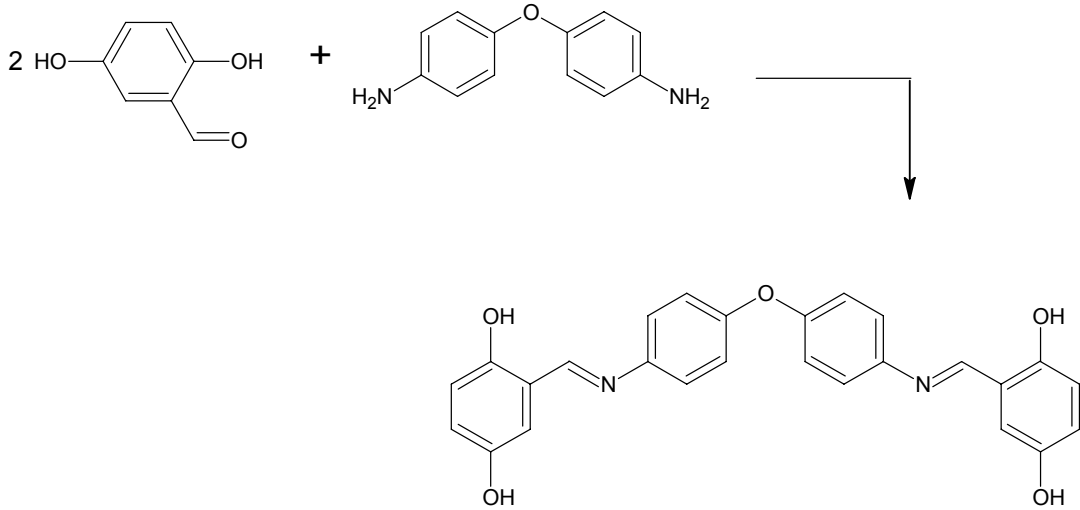
4.4.4. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2diaminobenzen'nin Sentezi (DHSalophen)

20 mmol (2.76g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.08g) 1,2-fenilendiamin'in 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oluşan kırmızı kristaller süzüldü, etanol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde aseton, metanol, dimetilformamid ve dioksanda çok etanol, benzen, kloroform, toluen ve eterde kısmen çözünmektedir. E.n.: 230 °C, Verim % 84, FT-IR (cm^{-1}): 3347 (OH), 2834(asim.)/1488(sim.) (CH), 1618 (CH=N). Elementel Analiz; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ Hesaplanan (Bulunan): C: 68.96(68.90), H: 4.63 (4.57), N: 8.04 (7.98)



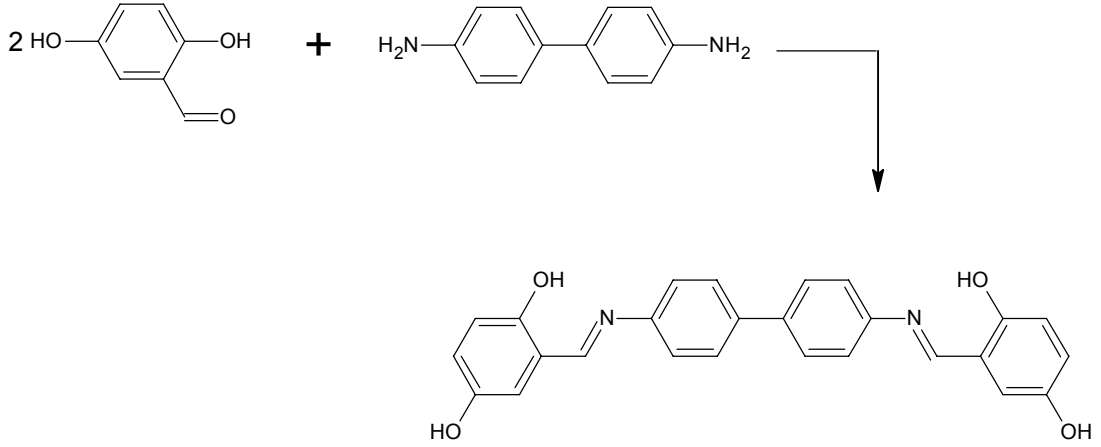
4.4.5. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenileter' in Sentezi (DHDPE)

20 mmol (2.76g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (2.00g) 4,4'-diaminofenileter'in 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan sarı kristaller süzüldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde aseton, etanol, metanol, dimetilformamid ve dioksanda iyi çözünmektedir. E.n.: 270 °C; Verim % 84, FT-IR (cm^{-1}): 3354 (OH), 3071(asim.)/1500(sim.) (CH), 1610 (CH=N), 1278 (C-O ar.eter). Elementel Analiz; $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ Hesaplanan (Bulunan): C: 70.90 (70.86), H: 4.58 (4.52), N: 6.36 (6.32)



4.4.6. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobenzen' in Sentezi (DHDBP)

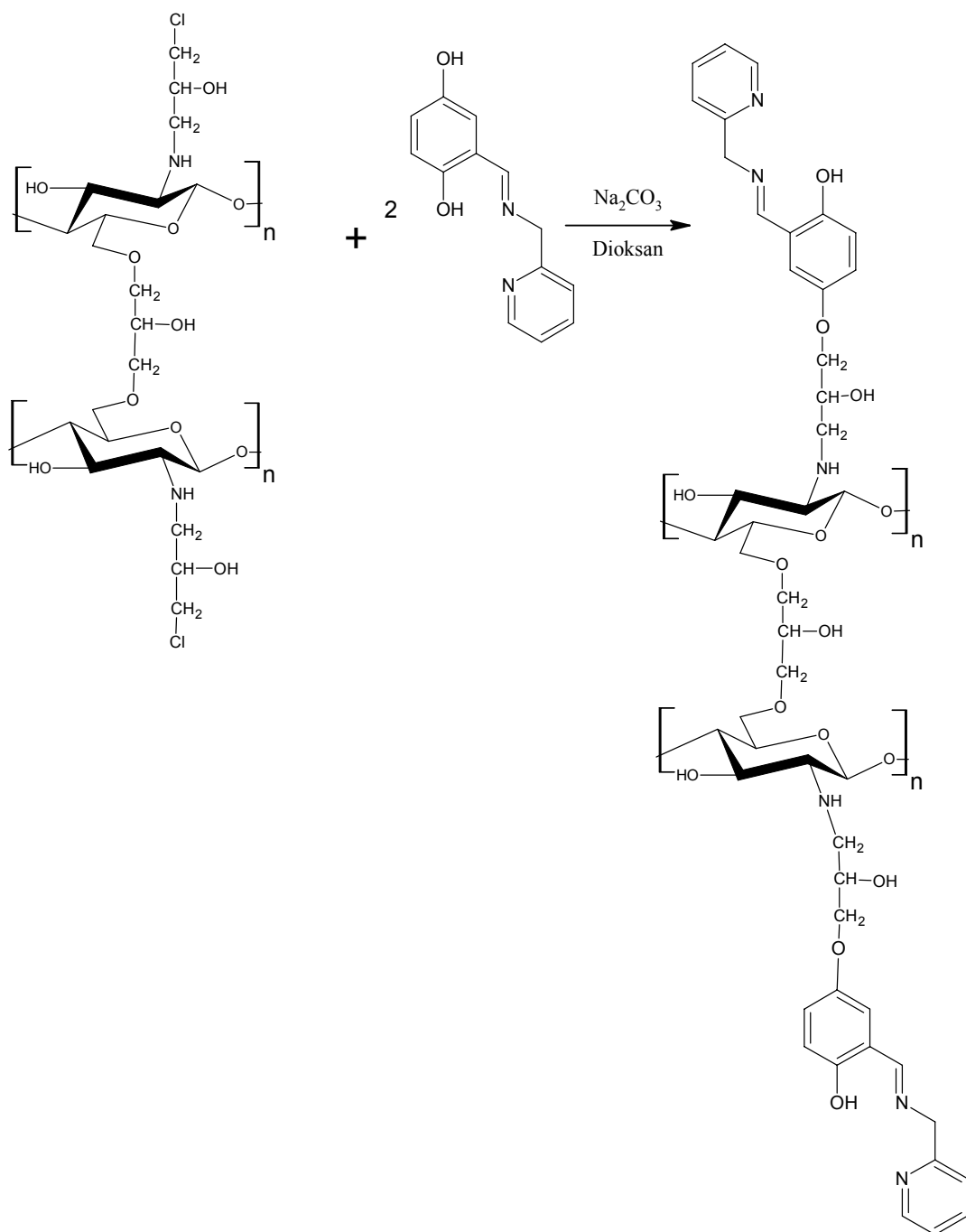
20 (2.76g) mmol 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.84g) benzidinin 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan turuncu kristaller süzöldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde aseton, metanol, dimetilformamid ve dioksanda çok etanol ve kloroformda kısmen çözünmektedir. E.n.: 289 °C; Verim % 90, FT-IR (cm⁻¹): 3278 (OH), 2969(asim.)/1490(sim.) (CH), 1621 (CH=N). Elementel Analiz; C₂₆H₂₀N₂O₄ Hesaplanan (Bulunan): C: 73.57 (73.53), H: 4.75 (4.71), N: 6.60 (6.55)



4.5. Çaprazbağlı Kitosan–Epiklorhidrin ile Schiff Bazları’ nın ve Metal Komplekslerinin Sentezi

4.5.1. CCTS-ECH-PBD’nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 2 mmol (0.456 g) PBD ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n. 258 °C, Verim % 90, FT-IR (cm^{-1}): 3320 (OH), 2872(asim.)/1460(sim.) (CH), 1646 (CH=N), 1026 (C-O-C), 1510 (C=N py). Elementel Analiz; $(\text{C}_{47}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_{15})_n$ Hesaplanan (Bulunan): C: 59.61 (59.55), H: 6.10 (6.05), N: 8.80 (8.74)



4.5.2. CCTS-ECH-PBD'nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi

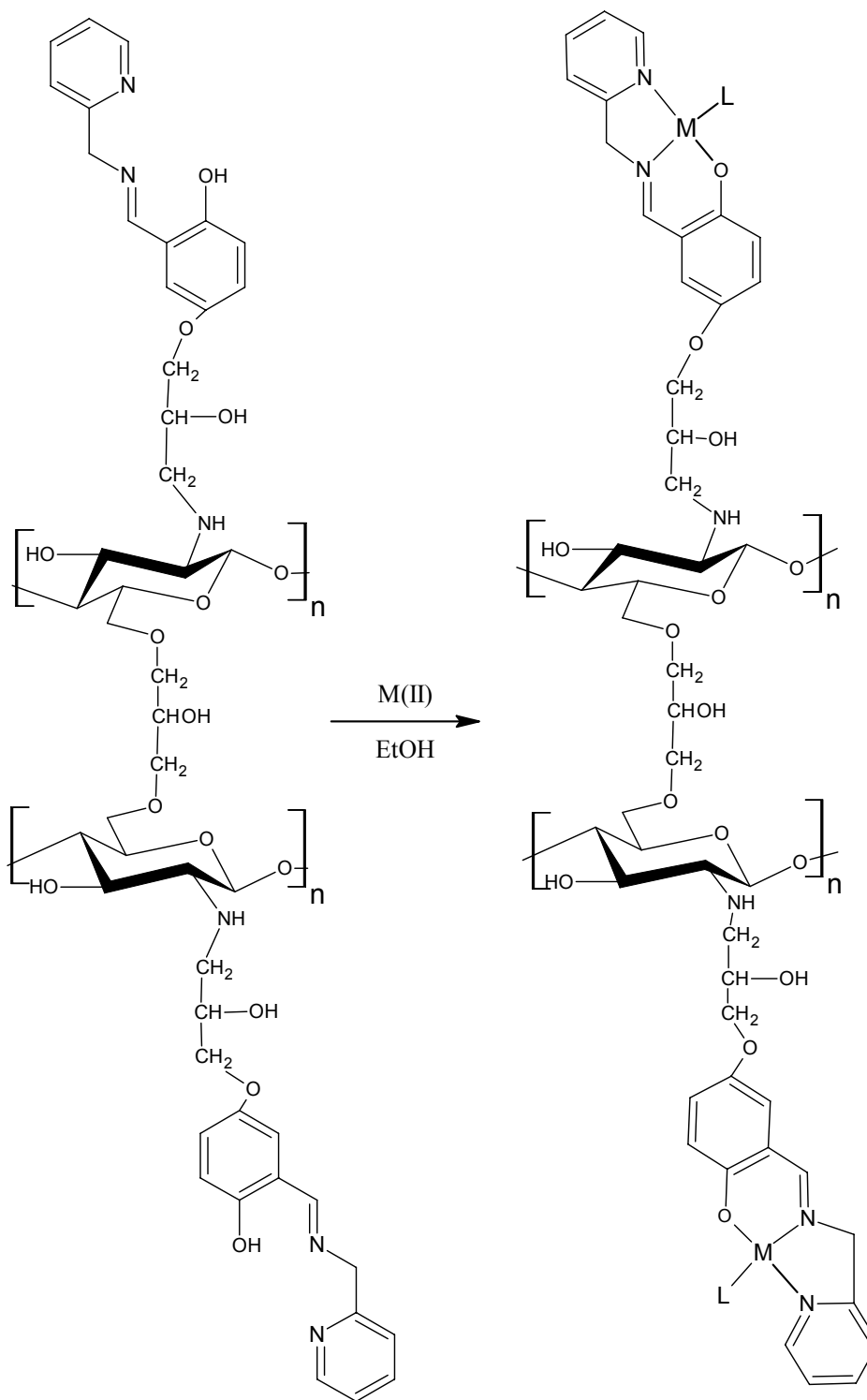
CCTS-ECH-PBD'in 0.1 mmol (0.0946 g) 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun [Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0.040g.), Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (0.050 g.), Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (0.046 g.) veya Cd(CH₃COO)₂.2H₂O (0.050 g.)] 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı ve pH = 5.5-6'ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzüldü, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenilen çözücülerde çözünmediği görüldü.

(C₅₁H₆₄N₆O₁₉Cu₂)_n B.n.: 270 °C, Verim % 83, FT-IR (cm⁻¹): 3436 (OH), 2919(asim.)/1443(sim.) (CH), 1660 (CH=N), 1566 (C=NPY), 1155 (C-O), 532 (Cu-N), 435 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.38 (51.33), H: 5.37 (5.31), N: 7.05 (7.00), Cu: 10.66 (10.61)

(C₅₁H₆₄N₆O₁₉Ni₂)_n B.n.: 268 °C, Verim % 85, FT-IR (cm⁻¹): 3433 (OH), 2925(asim.)/1449(sim.) (CH), 1660 (CH=N), 1566 (C=NPY), 1155 (C-O), 537 (Ni-N), 437 (Ni-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.77 (51.71), H: 5.41 (5.37), N: 7.10 (7.05).

(C₅₁H₆₄N₆O₁₉Zn₂)_n B.n.: 255 °C, Verim % 82, FT-IR (cm⁻¹): 3446 (OH), 2923(asim.)/1454(sim.) (CH), 1657 (CH=N), 1570 (C=NPY), 1159 (C-O), 526 (Zn-N), 450 (Zn-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.21 (51.15), H: 5.35 (5.28), N: 7.02 (6.96).

(C₅₁H₆₄N₆O₁₉Cd₂)_n B.n.: 280 °C, Verim % 80, FT-IR (cm⁻¹): 3460 (OH), 2931(asim.)/1467(sim.) (CH), 1649 (CH=N), 1549 (C=NPY), 1159 (C-O), 540 (Cd-N), 436 (Cd-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 47.47 (47.40), H: 4.96 (4.91), N: 6.51 (6.45).

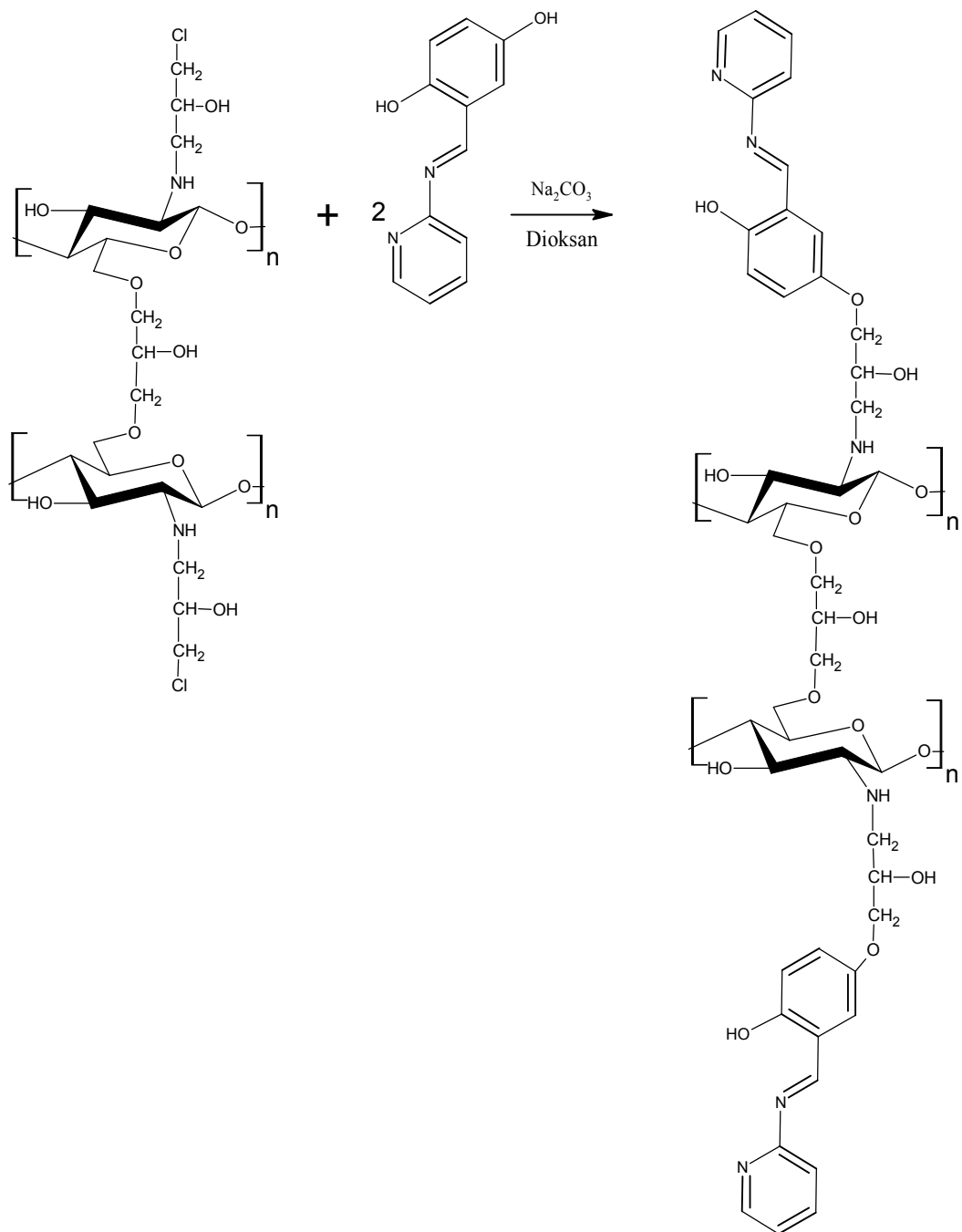


$M = \text{Cu, Ni, Cd, Zn}$

$L = \text{Ac}$

4.5.3. CCTS-ECH-PyBD'nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 2 mmol (0.428g) PyBD ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 260 °C, Verim % 88, FT-IR (cm^{-1}): 3423 (OH), 2923(asim.)/1450(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1067 (C-O-C), 1580 (C=N py). $(\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_{15})_n$ Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 58.82 (58.75), H: 5.88 (5.81), N: 9.15 (9.09).



4.5.4. CCTS-ECH-PyBD Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin

Sentezi

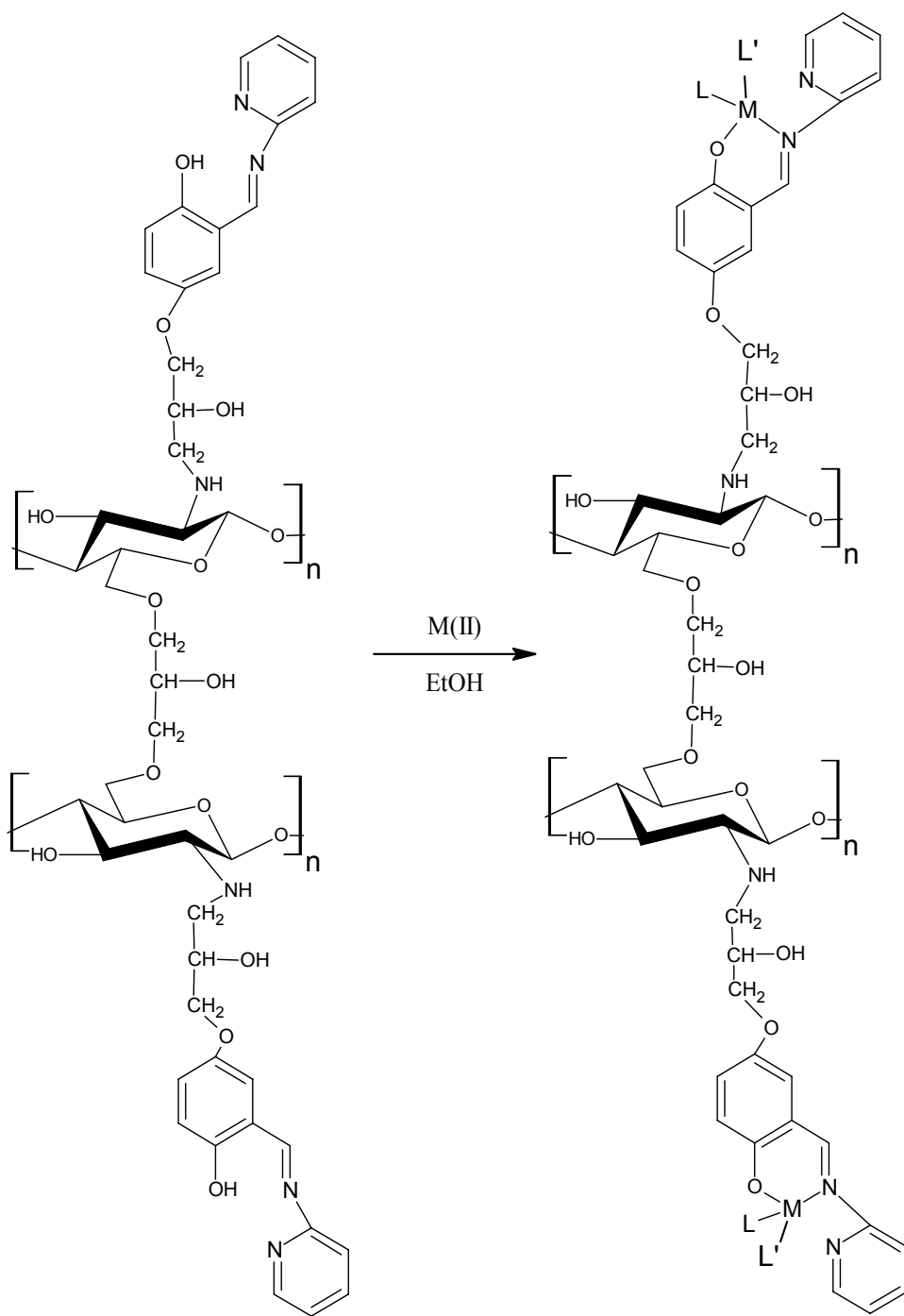
0.1 mmol (0.0918.g) CCTS-ECH-PyBD'in 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (0.040g.), $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (0.050 g.), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (0.046 g.) veya $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (0.050 g.) 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı, pH= 5.5-6'ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzüldü, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenilen çözücülerde çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Cu}_2)_n$ B.n.: 250 °C, Verim % 90, FT-IR (cm^{-1}): 3446 (OH), 2919(asim.)/1467(sim.) (CH), 1666 (CH=N), 1167(C-O), 1572 (C=N py) 520 (Cu-N), 438 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 50.64 (50.58), H: 4.99 (4.92), N: 7.23 (7.18).

$(\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Ni}_2)_n$ B.n.: 270 °C, Verim % 89, FT-IR (cm^{-1}): 3460 (OH), 2919(asim.)/1467(sim.) (CH), 1665 (CH=N), 1155 (C-O), 1566 (C=N py) 538 (Ni-N), 473 (Ni-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.04 (50.98), H: 5.03 (4.99), N: 7.29 (7.23).

$(\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Zn}_2)_n$ B.n.: 280 °C, Verim % 87, FT-IR (cm^{-1}): 3430 (OH), 2923(asim.)/1443(sim.) (CH), 1662 (CH=N), 1161 (C-O). 1549 (C=N py) 556 (Zn-N), 440 (Zn-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 50.90 (50.84), H: 5.02 (4.97), N: 7.27 (7.22).

$(\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Cd}_2)_n$ B.n.: 285 °C, Verim % 85, FT-IR (cm^{-1}): 3456 (OH), 2931(asim.)/1455(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1155 (C-O), 1543 (C=N py) 538 (Cd-N), 430 (Cd-O).. Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 46.70 (46.64), H: 4.60 (4.56), N: 6.67 (6.62).



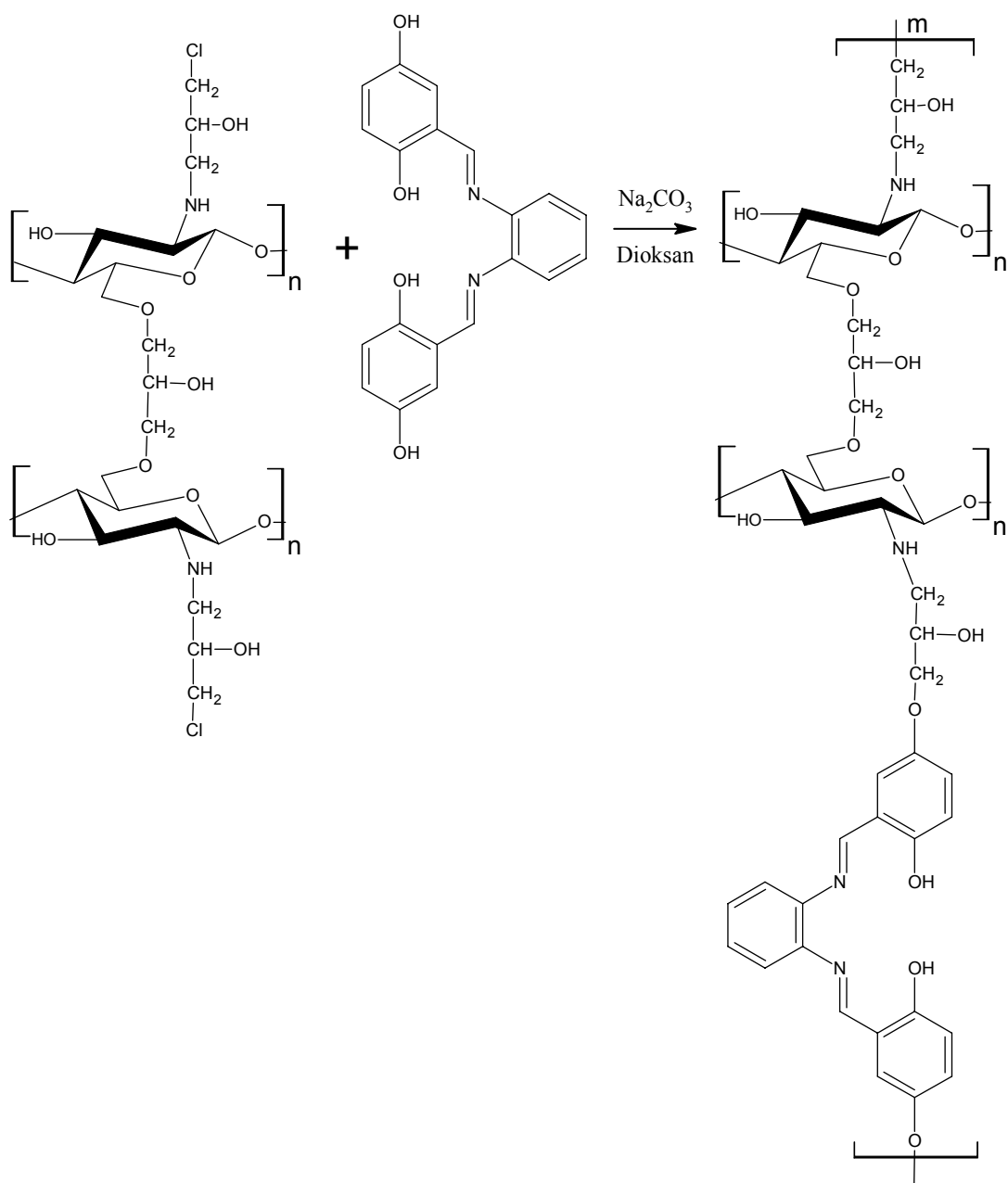
$M = Cu, Ni, Cd, Zn$

$L = Ac$

$L' = H_2O$

4.5.5. CCTS-ECH-DHSalophenin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1 mmol (0.696g) DHSalophen ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 257 °C, Verim % 82, FT-IR (cm^{-1}): 3427 (OH), 2922(asim.)/1455(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1061 (C-O). $(\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{15})_n$ Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C 58.71 (58.65), H 5.96 (5.90), N 6.68 (6.62).



4.5.6. CCTS-ECH-DHSalophen'in Cr(III) ve Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

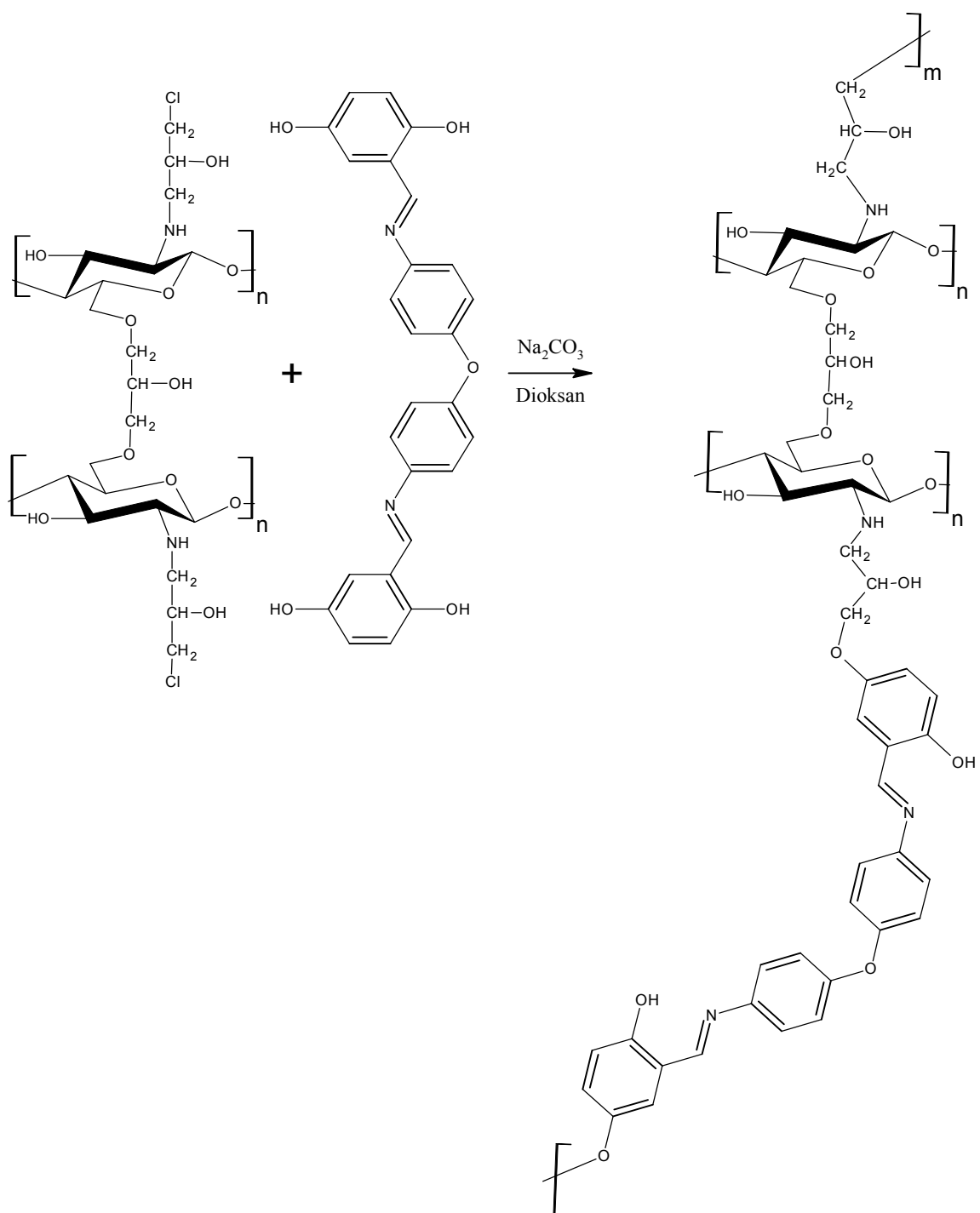
0.1 mmol (0.0838 g) CCTS-ECH-DHSalophen'in 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun [FeCl_3 (0.032 g.) ve $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.052 g.)] 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı, pH = 5.5-6'ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzülde, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenen çözücülerde çözünmediği görüldü.

(C₄₁H₅₀N₄O₁₆ClFe)_n B.n.; 259 °C, Verim % 82, FT-IR (cm⁻¹): 3465 (OH), 2919 (asim.)/1454 (sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1155 (C-O), 544 (Fe-N), 454 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 52.03 (51.98), H: 5.28 (5.22), N: 5.92 (5.85).

(C₄₁H₅₀N₄O₁₆ClCr)_n B.n.; 248 °C, Verim % 83, FT-IR (cm⁻¹): 3454 (OH), 2931(asim.)/1454(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1159 (C-O) 559 (Cr-N), 444 (Cr-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 52.25 (52.19), H: 5.31 (5.25), N: 5.94 (5.89).

4.5.7. CCTS-ECH-DHDPE'nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 1mmol (0.880g) DHDPE ilave edilerek 72 saat karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 255 °C, Verim % 87, FT-IR (cm^{-1}): 3321 (OH), 2916(asim.)/1487(sim.) (CH), 1625 (CH=N), 1152 (C-O), 1281(C-O ar.eter). $(\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{16})_n$ Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 60.64 (60.59), H: 5.80 (5.74), N: 6.02 (5.95).



4.5.8. CCTS-ECH-DHDPE Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin

Sentezi

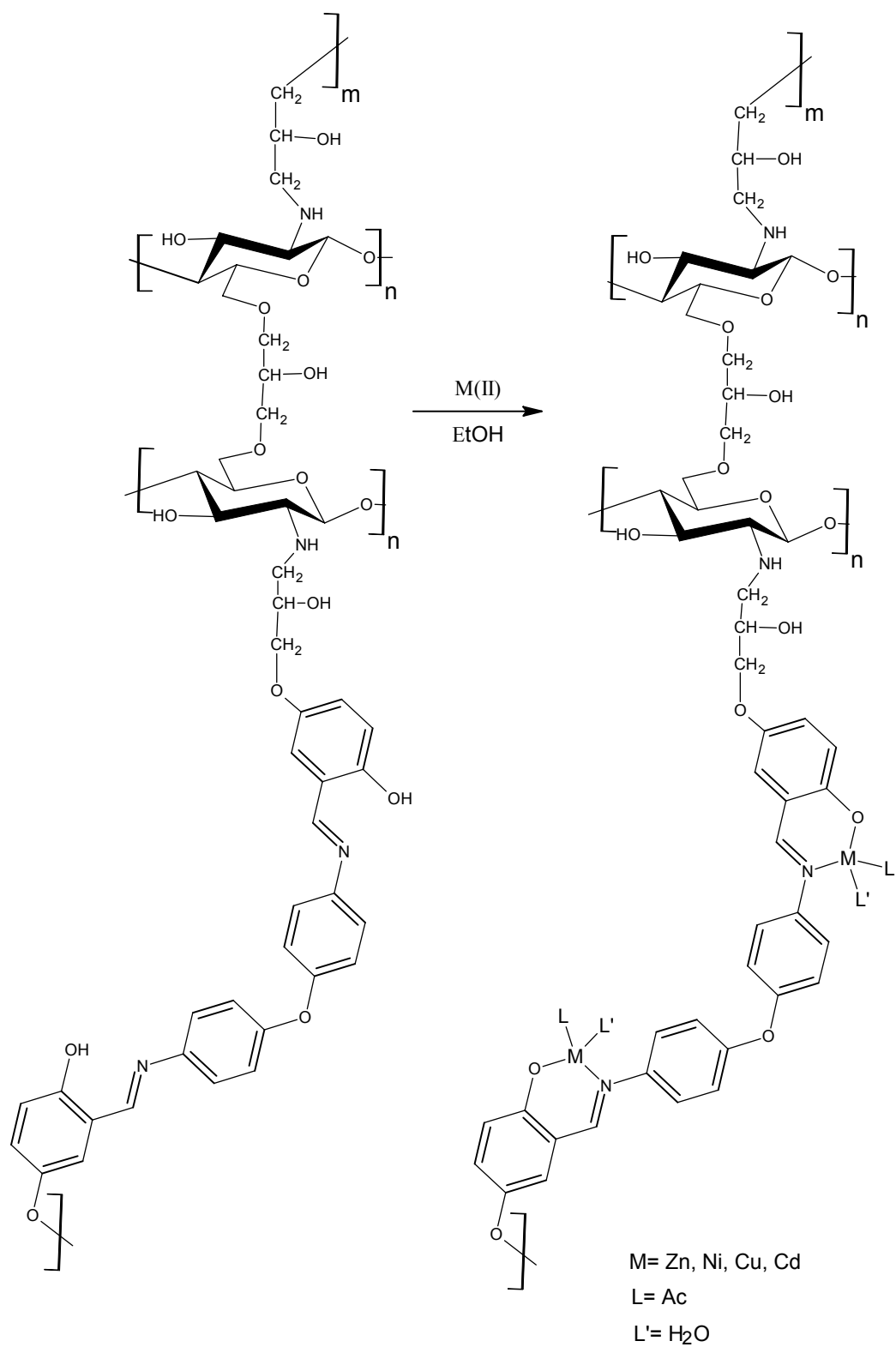
0.1 mmol (0.093g) CCTS-ECH-DHDPE'nin 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.4 mmol metal tuzunun $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (0.080g.), $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (0.10 g.), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (0.092 g.) ve $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (0.10 g.) 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı, pH =5.5-6'ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzüldü, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenen çözücülerde çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Cu}_2)_n$ B.n.; 256 °C, Verim % 82, FT-IR (cm^{-1}); 3416 (OH), 2919(asim.)/1458(sim.) (CH), 1645 (CH=N), 1161 (C-O), 1249(C-O ar.eter), 567 (Cu-N), 453 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 50.62 (50.55), H: 5.12 (5.07), N: 4.63 (4.58).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Ni}_2)_n$ B.n.; 265 °C, Verim % 80, FT-IR (cm^{-1}); 3446 (OH), 2926(asim.)/1455(sim.) (CH), 1654 (CH=N), 1149 (C-O), 1252(C-O ar.eter), 569 (Ni-N), 451 (Ni-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.00 (50.94), H: 5.16 (5.11), N: 4.66 (4.60).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Zn}_2)_n$ B.n.; 266 °C, Verim % 80, FT-IR (cm^{-1}); 3420 (OH), 2920(asim.)/1460 (sim.) (CH), 1625 (CH=N), 1150 (C-O), 1281 (C-O ar.eter), 540 (Zn-N), 433 (Zn-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 50.45 (50.39), H: 5.11 (5.05), N: 4.61 (4.55).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Cd}_2)_n$ B.n.; 255 °C, Verim % 81, FT-IR (cm^{-1}); 3460 (OH), 2931(asim.)/1460(sim.) (CH), 1649 (CH=N), 1155 (C-O), 1261(C-O ar.eter) 531 (Cd-N), 450 (Cd-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 46.82 (46.74), H: 4.74 (4.66), N: 4.28 (4.21).

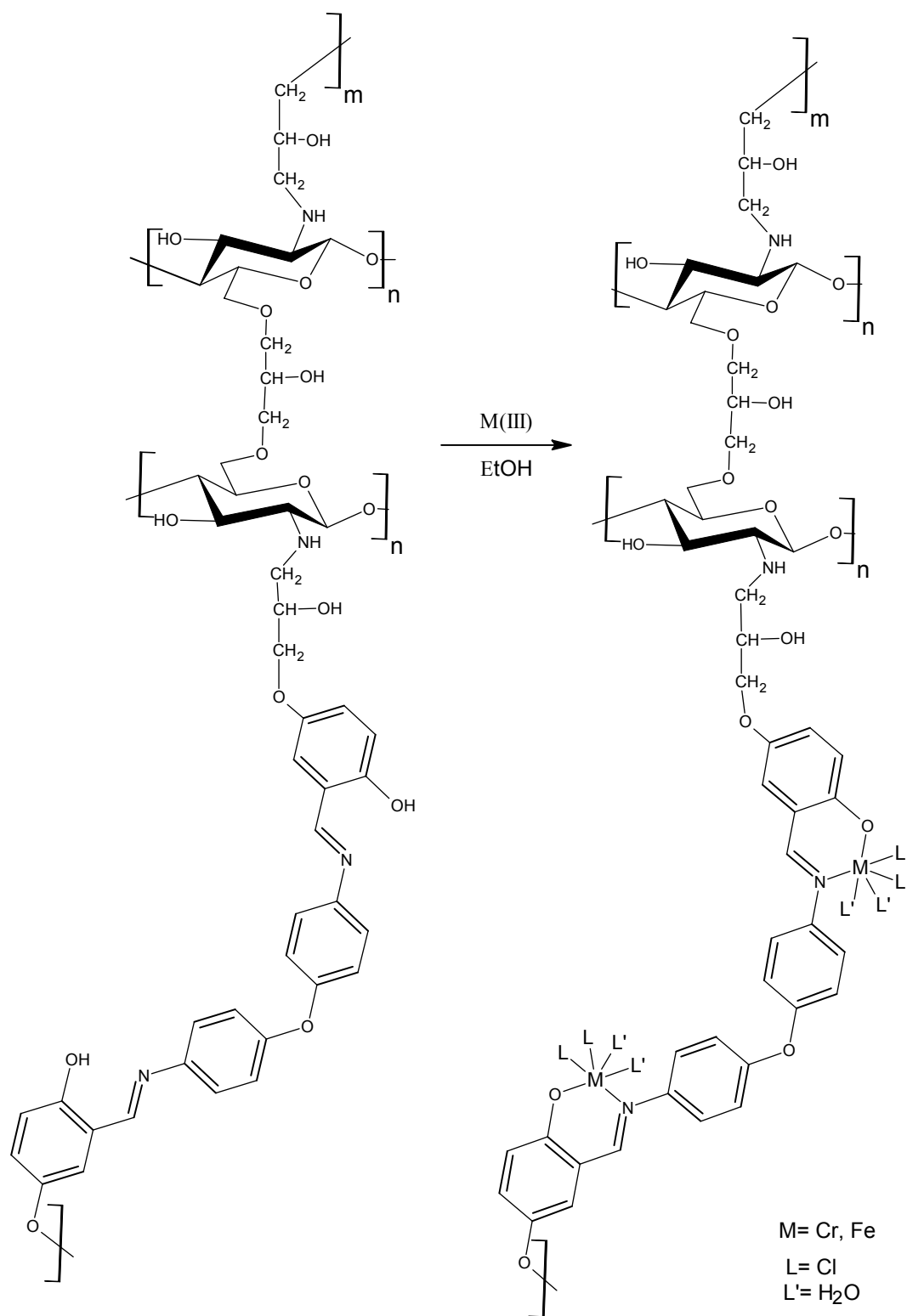


4.5.9. CCTS-ECH-DHDPE'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

0.1 mmol (0.093g) CCTS-ECH-DHDPE'nin 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun [FeCl_3 (0.065 g.) veya $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.104 g.)] 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı, pH=5.5-6' ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzüldü, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenilen çözücülerde çözünmediği görüldü.

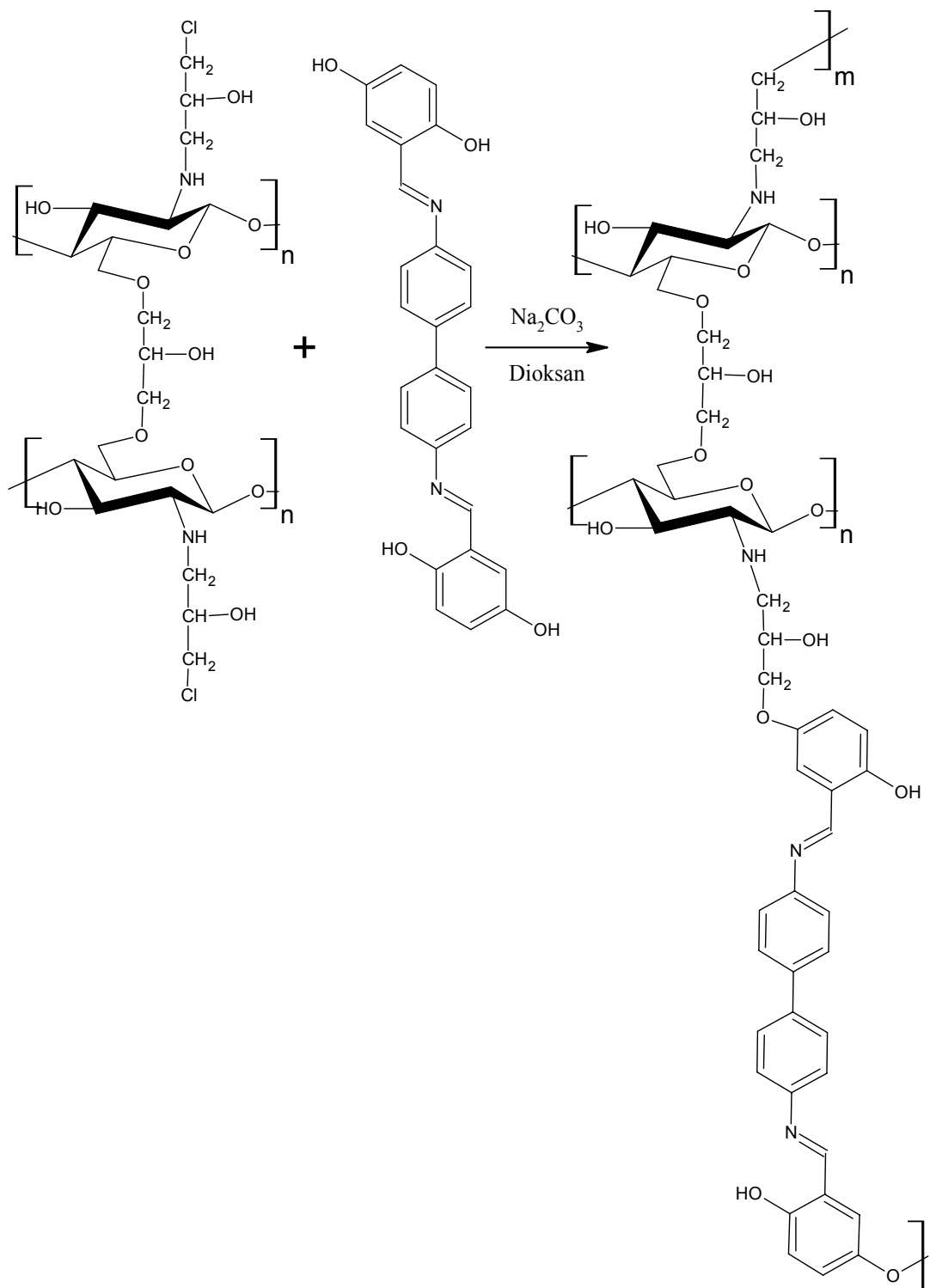
$(\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{Cl}_4\text{Fe}_2)_n$ B.n.: 253 °C, Verim % 87, FT-IR (cm^{-1}): 3436 (OH), 2929(asim.)/1484(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1155 (C-O), 1284(C-O ar.eter), 523 (Fe-N), 453 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 45.26 (45.20), H: 4.78 (4.66), N: 4.46 (4.40).

$(\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{Cl}_4\text{Cr}_2)_n$ B.n.: 237 °C, Verim % 85, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 2931(asim.)/1472(sim.) (CH), 1660 (CH=N), 1161 (C-O), 1255(C-O ar.eter), 538 (Cr-N), 450 (Cr-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 45.26 (45.20), H: 4.81 (4.77), N: 4.49 (4.42).



4.5.10. CCTS-ECH-DHDBP'nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1 mmol (0.848g) DHDBP ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. . B.n.: 247 °C, Verim % 90, FT-IR (cm^{-1}): 3280 (OH), 2998 (asim.)/1467(sim.) (CH), 1622 (CH=N), 1152 (C-O), $(\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{15})_n$ Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 61.70 (61.64), H: 5.90 (5.84), N: 6.12 (6.05).



4.5.11. CCTS-ECH-DHDBP'nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II)

Komplekslerinin Sentezi

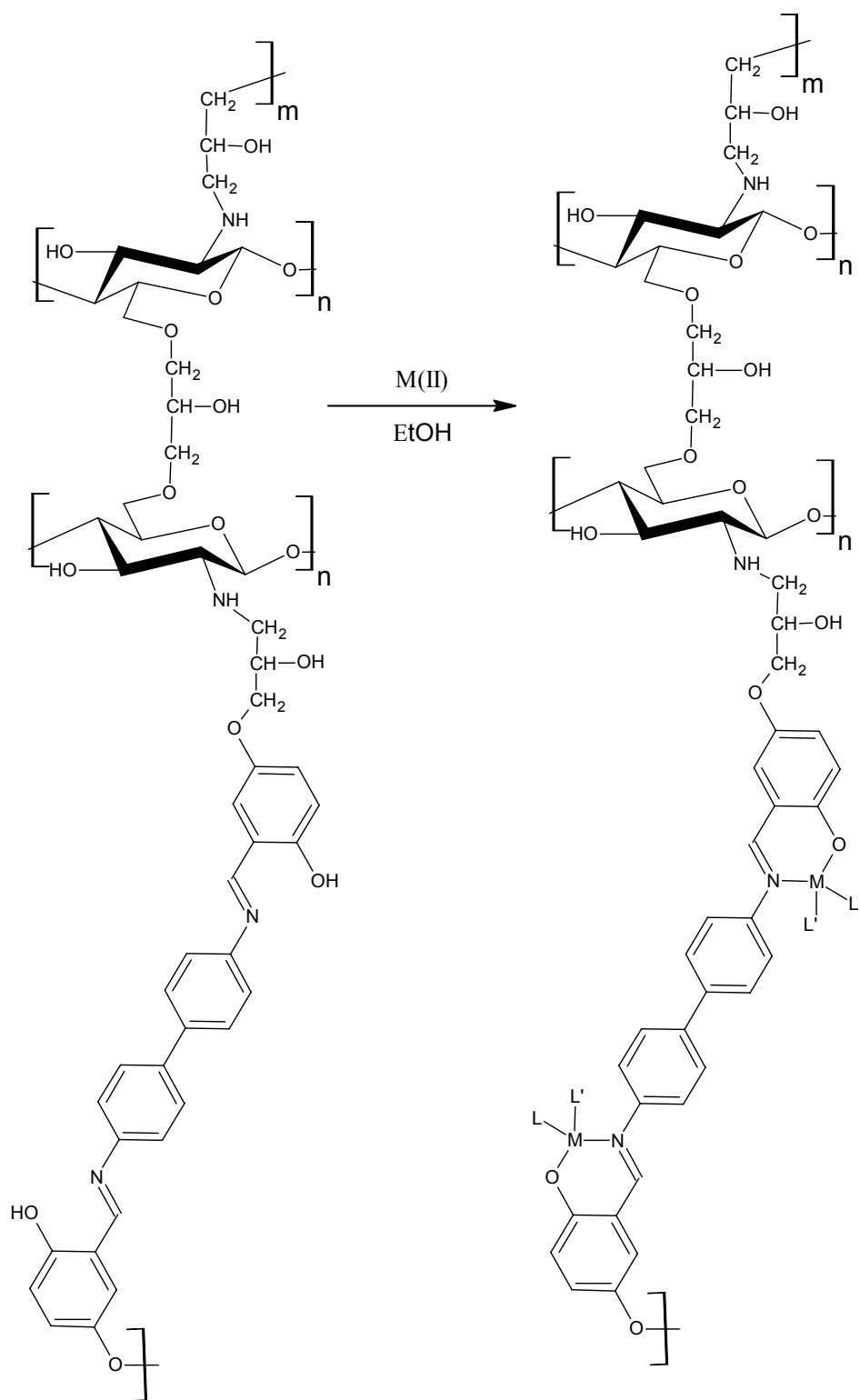
0.1 mmol (0.0914g) CCTS-ECH-DHDBP'nin 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.4 mmol metal tuzunun $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (0.080g.), $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (0.10 g.), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (0.092 g.) ve $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (0.10 g.) 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı, pH=5.5-6'ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzüldü, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenilen çözücülerde çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Cu}_2)_n$ B.n.: 251 °C, Verim % 80, FT-IR (cm^{-1}): 3416 (OH), 2919(asim.)/1449(sim.) (CH), 1622 (CH=N), 1149 (C-O), 520 (Cu-N), 440 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.29 (51.24), H: 5.19 (5.12), N: 4.69 (4.64).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Ni}_2)_n$ B.n.: 275 °C, Verim % 79, FT-IR (cm^{-1}): 3421 (OH), 2923(asim.)/1465(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1159 (C-O), 527 (Ni-N), 445 (Ni-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.89 (51.82), H: 5.23 (5.17), N: 4.72 (4.65).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Zn}_2)_n$ B.n.: 259 °C, Verim % 82, FT-IR (cm^{-1}): 3438 (OH), 2923(asim.)/1463(sim.) (CH), 1640 (CH=N), 1159 (C-O) 534 (Zn-N), 450 (Zn-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.12 (51.07), H: 5.17 (5.11), N: 4.67 (4.60).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Cd}_2)_n$ B.n.: 245 °C, Verim % 82, FT-IR (cm^{-1}): 3440 (OH), 2919(asim.)/1467(sim.) (CH), 1649 (CH=N), 1150 (C-O) 539 (Cd-N), 435 (Cd-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 47.40 (47.34), H: 4.80 (4.76), N: 4.33. (4.28).



$M = \text{Cu, Ni, Cd, Zn}$

$L = \text{Ac}$

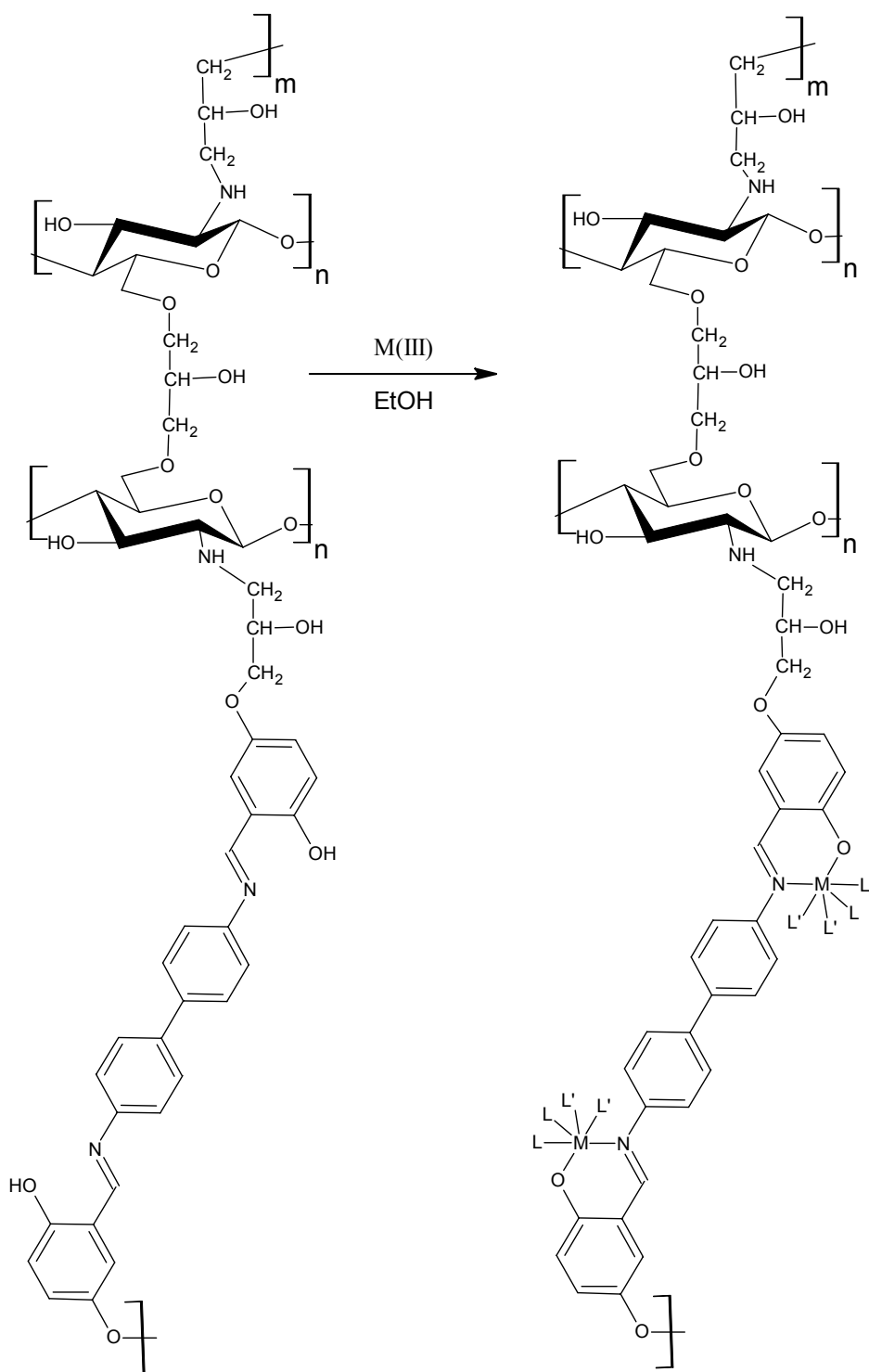
$L' = \text{H}_2\text{O}$

4.5.12. CCTS-ECH-DHDBP'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

0.1 mmol (0.0914g) CCTS-ECH-DHDBP'nin 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun $[\text{FeCl}_3]$ (0.065 g.) ve $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.104 g.) 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı, pH=5.5-6' ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzüldü, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenilen çözücülerde çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Cl}_4\text{Fe}_2)_n$ B.n.: 208 °C, Verim % 88, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 2931(asim.)/1455(sim.) (CH), 1642 (CH=N), 1155 (C-O) 550 (Fe-N), 454 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 45.55 (45.49), H: 4.84 (4.78), N: 4.52 (4.47).

$(\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Cl}_4\text{Cr}_2)_n$ B.n.: 260 °C, Verim % 87, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 2938(asim.)/1455(sim.) (CH), 1655 (CH=N), 1149 (C-O) 552 (Cr-N), 438 (Cr-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 45.85 (45.79), H: 4.87 (4.81), N: 4.55 (4.49).



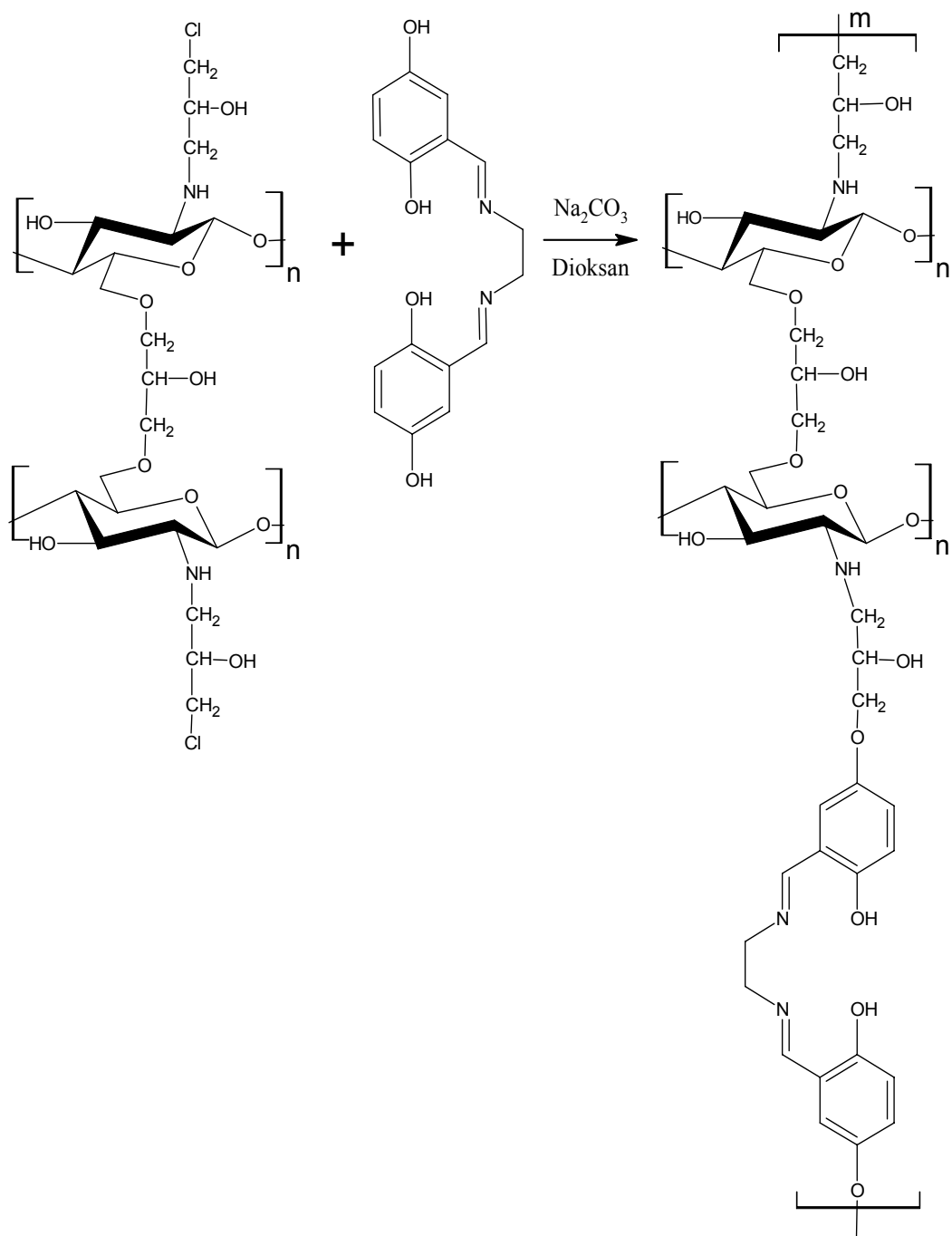
$M = \text{Cr, Fe}$

$L = \text{Cl}$

$L' = \text{H}_2\text{O}$

4.5.13. CCTS-ECH-DHSalen'nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1 mmol (0.296g) DHSalen ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 246 °C, Verim % 89, FT-IR (cm^{-1}): 3260 (OH), 2923(asim.)/1454(sim.) (CH), 1631 (CH=N), 1252 (C-O), Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 56.34 (56.29), H: 6.09 (6.02), N: 7.10 (7.04).

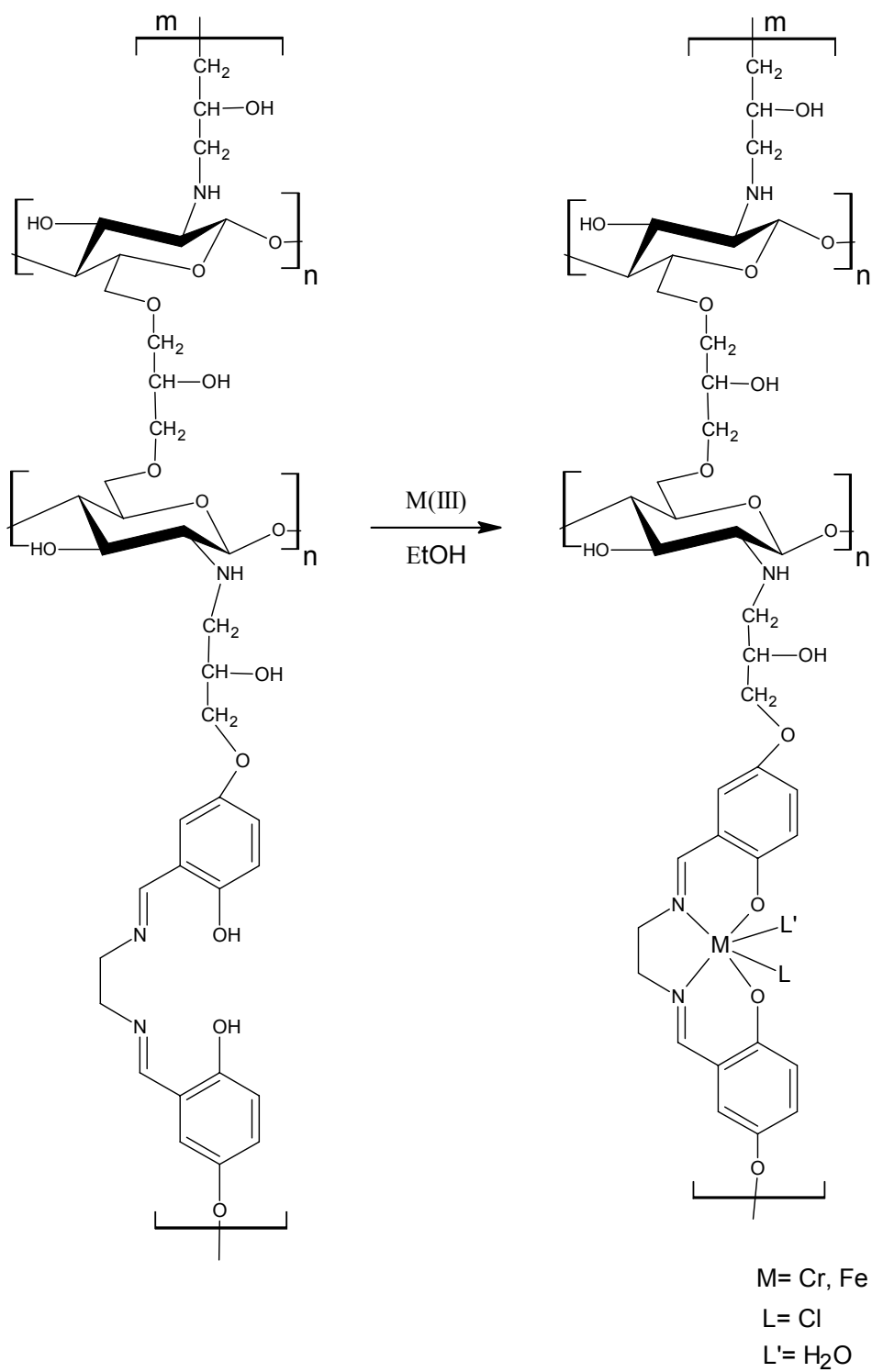


4.5.14. CCTS-ECH-DHSalen'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

0.1 mmol (0.0789g) CCTS-ECH-DHSalen'nin 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun [FeCl_3 (0.032 g.) ve $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.052 g.)] 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı, pH = 5.5-6' ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzülde, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin denenen çözücülerde çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{Cl}_2\text{Fe})_n$ B.n.: 270 °C, Verim % 82, FT-IR (cm^{-1}): 3361 (OH), 2923(asim.)/1454(sim.) (CH), 1642 (CH=N), 1155 (C-O), 544 (Fe-N), 462 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 49.58 (49.51), H: 5.36 (5.31), N: 6.25 (6.19).

$(\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{Cl}_2\text{Cr})_n$ B.n.: 237 °C, Verim % 93, FT-IR (cm^{-1}): 3444 (OH), 2943(asim.)/1461(sim.) (CH), 1655 (CH=N), 1149 (C-O), 563 (Cr-N), 456 (Cr-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 49.80 (49.74), H: 5.38 (5.32), N: 6.28 (6.20).



5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan kitosanın ile epiklorhidrin ile reaksiyonu sonucu çaprazbağlı kitosan (**CCTS**) elde edilmiştir. Elde edilen **CCTS**'nin $-NH_2$ grubunun epiklorhidrin ile reaksiyonu sonucunda ise **CCTS-ECH** bileşiği elde edilmiştir.

CCTS-ECH ile (2-pikolilimino)benzen-1,4-diol (**PBD**), (2-piridilimino)-benzen-1,4-diol (**PyBD**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoetan (**DHSalen**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2 diaminobenzen(**DHSalophen**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenileter (**DHDPE**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobenzen(**DHDBP**) molekülleri kullanılarak altı farklı ligand sentezlendi.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ligandlarının yapıları, FT-IR, Elementel Analiz, TGA/DTA, SEM analizlerinden faydalanarak aydınlatıldı. **CCTS-ECH-PBD**, **CCTS-ECH-PyBD**, **CCTS-ECH-DHDPE**, **CCTS-ECH-DHDBP**, ligandlarına etanolde çözülmüş olan Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) asetat tuzları ayrı ayrı ilave edilerek kompleksleri oluşturuldu. **CCTS-ECH-DHDPE**, **CCTS-ECH-DHDBP**, **CCTS-ECH-DHSalophen**, **CCTS-ECH-DHSalen** ligandlarına ise etanolde çözülmüş olan Fe(III) ve Cr(III) klorür tuzları ayrı ayrı ilave edilerek kompleksleri oluşturuldu. Bu komplekslerin yapıları FT-IR, Elementel Analiz, SEM ile aydınlatıldı. Ayrıca bazı örnekler seçilerek TGA/DTA ölçümleri yapıldı ve metal miktarları ContrAA ile tayin edildi.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı. Sentezlenen ligandlar ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde kitosanın $-NH_2$ grubunun Schiff baz reaksiyonu ile benzaldehitile kapatılmasıyla elde edilen **CTB** bileşiğinde 1640 cm^{-1} 'de $-C=N$ ve bunun yanında benzaldehitin benzen halkasının varolmasından dolayı 1559 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **CCTS**'ye ait FT-IR değerleri incelendiğinde çaprazbağlanmadan dolayı 1074 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimi gözlenirken, Schiff bazının uzaklaştırılmasından dolayı **CTB**'de görülen 1559 cm^{-1} 'deki benzen halkasına ait gerilme titreşimleri kaybolmuştur. Bu değerler literatürde

verilen değerler ile uyumludur (Yang, Z. ve ark., 1999, Wang, Y ve ark., 2000, Cui, Y ve ark., 2005). **CCTS-ECH** bileşiğinde ise epiklorhidrin ile bağlanmadan dolayı 666 cm^{-1} 'de C-Cl gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Tongamp ve ark., 2006). Daha sonraki aşamalarda kaybolan C-Cl gerilimi **CCTS-ECH** yapısının varlığını ispatlamıştır.

Sentezlenen Schiff bazlarına ait FT-IR değerleri incelendiğinde **PBD**'de 1635 cm^{-1} 'de C=N Schiff bazı gerilme titreşimi ve 1595 cm^{-1} 'de C=N piridin gerilme titreşimi gözlenmiştir (Kandil, S.S. ve ark., 2004). **PyBD**'de 1619 cm^{-1} 'de C=N Schiff bazı gerilme titreşimi ve 1585 cm^{-1} 'de C=N piridin gerilme titreşimi gözlenmiştir (Kandil ve ark., 2004). **DHSalen**'de 1642 cm^{-1} 'de, **DHSalophen**'de 1618 cm^{-1} 'de, **DHDBP**'de 1621 cm^{-1} 'de C=N Schiff bazı gerilme titreşimleri gözlenmiştir. **DHDPE**'de ise 1610 cm^{-1} 'de C=N Schiff bazı gerilme titreşimi (Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998) ve 1278 cm^{-1} 'de C-O aromatik eter gerilme titreşimi gözlenmiştir (Smith, B.,1999). Bu değerler literatür değerleriyle uyumlu olup bu yapıların varlığını ispatlamıştır.

CCTS-ECH-PBD bileşiğinde **PBD**'nin **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **PBD**'de 1635 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1646 cm^{-1} e ve 1595 cm^{-1} 'de görülen C=N piridin gerilme titreşiminin 1566 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolarak yerine 1026 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimlerinin gözlenmesi **CCTS-ECH-PBD** yapısının varlığını ispatlamıştır (Lengvinaite ve ark., 2007).

CCTS-ECH-PyBD bileşiğinde, **PyBD**'nin **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **PyBD**'de 1619 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1648 cm^{-1} 'e ve 1585 cm^{-1} 'de görülen C=N piridin gerilme titreşiminin 1580 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolarak yerine 1067 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimlerinin gözlenmesi **CCTS-ECH-PyBD** yapısının varlığını ispatlamıştır (Lengvinaite ve ark., 2007).

CCTS-ECH-DHSalophen bileşiğinde, **DHSalophen**'in **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHSalophen**'de 1618 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1648 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666

cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolarak, yerine 1061 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimlerinin gözlenmesi **CCTS-ECH-DHSalophen** yapısının varlığını ispatlamıştır (Lengvinaite ve ark., 2007).

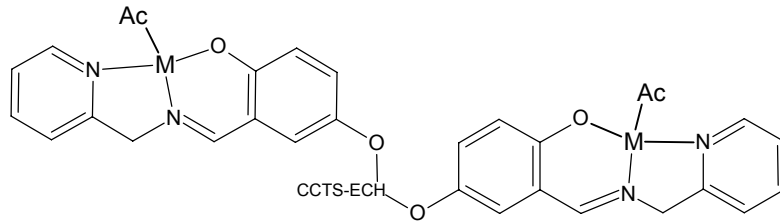
CCTS-ECH-DHDPE bileşiğinde **DHDPE**'nin **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHDPE**'de 1610 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1625 cm^{-1} 'e ve **DHDPE**'de 1278 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik eter gerilme titreşiminin 1281 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS -ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolarak, yerine 1152 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmesi **CCTS-ECH-DHDPE** yapısının varlığını ispatlamıştır (Lengvinaite ve ark., 2007).

CCTS-ECH-DHDBP bileşiğinde **DHDBP**'nin **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHDBP**'de 1621 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1622 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS -ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolarak yerine 1152 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmesi **CCTS-ECH-DHDBP** yapısının varlığını ispatlamıştır (Lengvinaite ve ark., 2007).

CCTS-ECH-DHSalen bileşiğinde **DHSalen**'in **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHSalen**'de 1642 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1631 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS -ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolarak yerine 1252 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmesi **CCTS-ECH-DHSalen** yapısının varlığını ispatlamıştır (Lengvinaite ve ark., 2007).

CCTS-ECH-PBD'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında liganda 3320 cm^{-1} 'de görülen -OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3436 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3433 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3446 cm^{-1} 'e ve Cd(II) kompleksinde 3460 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Liganda görülen belirgin 3320 cm^{-1} 'deki -OH bandları metallerle koordinasyona girmelerinden dolayı geniş bandlı ($3433\text{-}3460 \text{ cm}^{-1}$) -OH bandlarına dönüşmüştür. Liganddaki piridin halkası üzerindeki C=N bandı 1510 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken metal komplekslerinde $1549\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. M-N bağından dolayı ligandın 1646 cm^{-1} 'deki C=N bandı

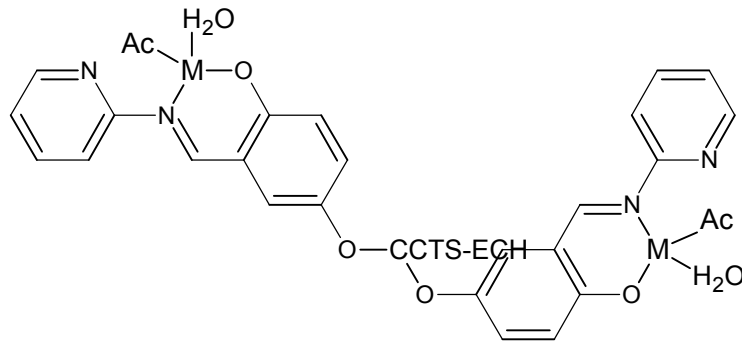
komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-PBD** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla. Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 532 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 435 cm^{-1} de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 537 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 437 cm^{-1} de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 526 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 450 cm^{-1} 'de ve. Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 540 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 436 cm^{-1} 'de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamıştır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil.5.1. CCTS-ECH-PBD Ligandının metal komplekslerinin yapısı

CCTS-ECH-PyBD'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında liganda 3423 cm^{-1} 'de görülen –OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3446 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3460 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3430 cm^{-1} 'e ve Cd(II) kompleksinde 3456 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Liganda görülen belirgin 3423 cm^{-1} deki –OH bandları bandları metallerle koordinasyona

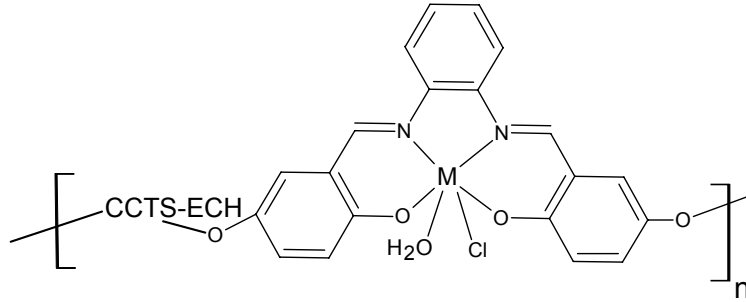
girmelerinden dolayı geniş bandlı ($3430-3460\text{ cm}^{-1}$) $-\text{OH}$ bandlarına dönüşmüştür. Ligandaki piridin halkası üzerindeki 1580 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken metal komplekslerinde $1543-1566\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. M-N bağından dolayı ligandın 1648 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin $\text{C}=\text{N}$ 'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-PyBD** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O gerilme titreşimlerinin sırasıyla, Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 520 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 438 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 538 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 473 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 556 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 440 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 538 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 430 cm^{-1} 'de gözlenmesi literatür ile uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamıştır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil.5.2. CCTS-ECH-PyBD Ligandının metal komplekslerinin yapısı

CCTS-ECH-DHSalophen'in metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında ligandda 3427 cm^{-1} 'de görülen $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerinin Fe(III) kompleksinde 3465 cm^{-1} 'e, Cr(III) kompleksinde 3454 cm^{-1} 'e kaydı görülmektedir. Ligandda görülen belirgin 3427 cm^{-1} 'deki $-\text{OH}$ bandları bandları metallerle

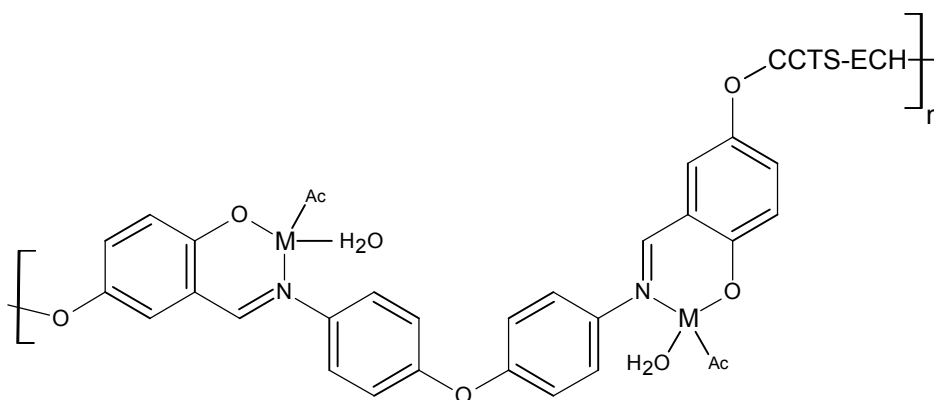
koordinasyona girmelerinden dolayı geniş bandlı ($3454\text{--}3465\text{ cm}^{-1}$) --OH bandlarına dönüşmüştür. M-N bağından dolayı ligandın 1648 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N 'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-DHSalophen**'in metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla Fe(III) kompleksinde Fe-N gerilme titreşimi 544 cm^{-1} 'de, Fe-O gerilme titreşimi 454 cm^{-1} de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 559 cm^{-1} 'de, Cr-O gerilme titreşimi 444 cm^{-1} 'de gözlenmesi literatür ile uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamıştır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.3'de verilmiştir.



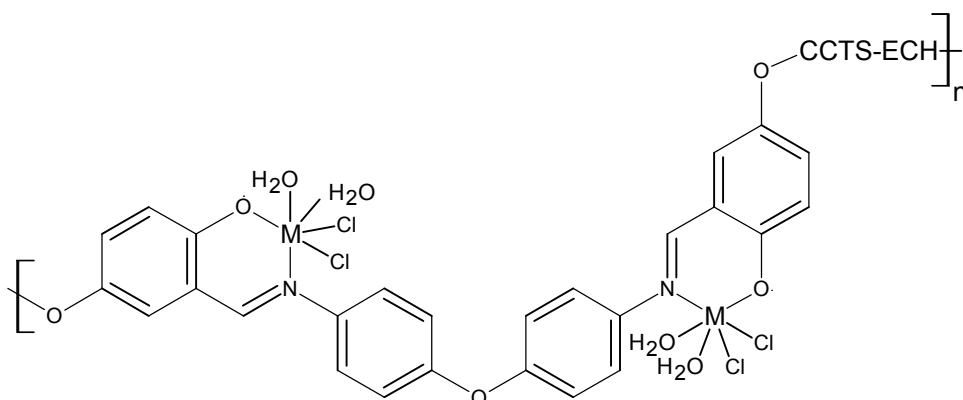
Şekil.5.3. CCTS-ECH-DHSalophen Ligandının metal komplekslerinin yapısı

CCTS-ECH-DHDPE'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında liganda 3321 cm^{-1} 'de görülen --OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3416 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3446 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3420 cm^{-1} 'e, Cd(II) kompleksinde 3460 cm^{-1} 'e, Fe(III) kompleksinde 3436 cm^{-1} 'e ve Cr(III) kompleksinde 3448 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1625 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N 'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH- DHDPE**'in metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 567 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 453 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 569

cm⁻¹'de, Ni-O gerilme titreşimi 451 cm⁻¹'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 540 cm⁻¹'de, Zn-O gerilme titreşimi 433 cm⁻¹'de, Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 531 cm⁻¹'de, Cd-O gerilme titreşimi 450 cm⁻¹'de, Fe(III) kompleksinde Fe-N gerilme titreşimi 523 cm⁻¹'de, Fe-O gerilme titreşimi 453 cm⁻¹'de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 538 cm⁻¹'de, Cr-O gerilme titreşimi 450 cm⁻¹'de, gözlenmesi literatür ile uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamıştır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

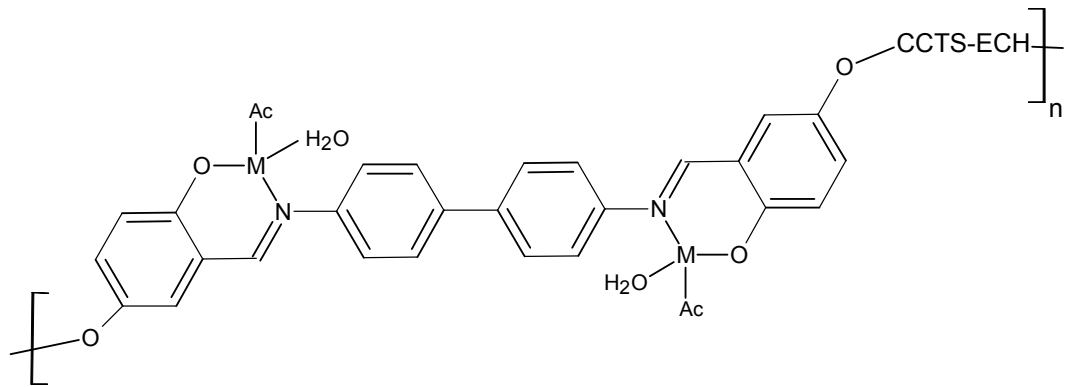


Şekil 5.4. CCTS-ECH-DHDPE Ligandının metal komplekslerinin yapısı

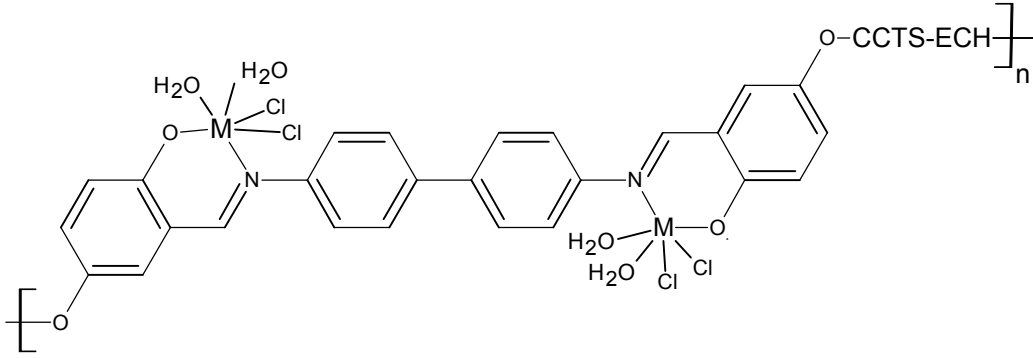


Şekil 5.5'de CCTS-ECH-DHDPE Ligandının metal komplekslerinin yapısı

CCTS-ECH-DHDBP'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında liganda 3280 cm^{-1} 'de görülen --OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3416 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3421 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3438 cm^{-1} 'e, Cd(II) kompleksinde 3440 cm^{-1} 'e, Fe(III) kompleksinde 3448 cm^{-1} 'e ve Cr(III) kompleksinde 3448 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1622 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N 'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-DHDBP**'nin metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 520 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 440 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 527 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 445 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 534 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 450 cm^{-1} 'de, Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 539 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 435 cm^{-1} 'de, Fe(III) kompleksinde Fe-N gerilme titreşimi 550 cm^{-1} 'de, Fe-O gerilme titreşimi 454 cm^{-1} 'de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 552 cm^{-1} 'de, Cr-O gerilme titreşimi 438 cm^{-1} 'de, gözlenmesi literatür ile uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamıştır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.6 ve 5.7'de verilmiştir.

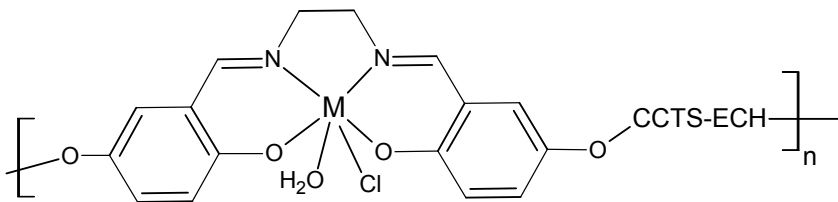


Şekil 5.6. CCTS-ECH-DHDBP Ligandının metal komplekslerinin yapısı



Şekil 5.7. CCTS-ECH-DHDBP Ligandının metal komplekslerinin yapısı

CCTS-ECH-DHSalen'in metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında liganda 3260 cm^{-1} 'de görülen --OH gerilme titreşimlerinin Fe(III) kompleksinde 3361 cm^{-1} 'e, Cr(III) kompleksinde 3444 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1631 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N 'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH- DHSalen**'in metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla Fe(III) kompleksinde Fe-N gerilme titreşimi 544 cm^{-1} 'de, Fe-O gerilme titreşimi 462 cm^{-1} 'de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 563 cm^{-1} 'de, Cr-O gerilme titreşimi 456 cm^{-1} de gözlenmesi literatür ile uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamıştır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5. 8. CCTS-ECH-DHSalen Ligandının metal komplekslerinin yapısı

CTB'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik üç basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~ 220 °C' de suyun uzaklaşmasıyla birlikte % 16' lık kütle kaybı olduğu görülmektedir(J.Zang ve ark., 2003, Khalid ve ark., 2002). İkinci basamakta ~ 490 °C'de % 49'luk kütle kaybı olmaktadır. İkinci basamak CTB'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~ 600 °C'de kütle kaybının % 100 olduğu görülmektedir(Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004).

CCTS'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik üç basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~ 60 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte % 8'lik kütle kaybı olduğu görülmektedir(J.Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~ 430 °C'de % 50'lik kütle kaybı olmaktadır(Ramnani ve ark., 2004). İkinci basamak **CCTS**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~ 600 °C'de kütle kaybının % 100 olduğu görülmektedir(Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004).

CCTS-ECH'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik üç basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~ 70 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte % 10'luk kütle kaybı olduğu görülmektedir(J.Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~ 440 °C'de % 40'lık kütle kaybı olmaktadır. İkinci basamak **CCTS-ECH**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~ 600 °C'de kütle kaybının % 100 olduğu görülmektedir(Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004).

CCTS-ECH-DHSalophen'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik üç basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~ 100 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte % 10'luk kütle kaybı olduğu görülmektedir (J.Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~ 550 °C'de % 30'luk kütle kaybı olmaktadır (Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004). İkinci basamak **CCTS-ECH-DHSalophen**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~ 1200 °C'ye kadar ısıtılmış ve ~ 600 °C'de kütle kaybının % 100 olduğu görülmektedir.

CCTS-ECH-DHSalophen-Fe'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik dört basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~ 70 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte % 5'lik kütle kaybı olduğu görülmektedir(J.Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~ 330 °C'de % 35'lik kütle kaybı olmaktadır. Üçüncü basamakta ~ 420 °C 'de % 17'lik kütle kaybı görülmektedir. İkinci ve üçüncü basamaklar **CCTS-ECH-DHSalophen**'in bozunma basamağıdır(Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004). Son basamakta ~ 1200 °C'ye kadar ısıtılmış ve ısıtma sonunda siyah renkli çok az miktarda numune kalmıştır.

CCTS-ECH-DHDPE'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik beş basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~ 70 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte % 12,5'luk kütle kaybı olduğu görülmektedir(J.Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~ 170 °C'de % 24'lük kütle kaybı olmaktadır. Üçüncü basamakta ~ 260 °C'de % 16'lük kütle kaybı olmaktadır. Dördüncü basamakta ~ 380 °C'de % 21'lik kütle kaybı olmaktadır (Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004). İki, üç ve dördüncü basamaklar **CCTS-ECH-DHDPE**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~ 1200 °C'ye kadar ısıtılmış ve ~ 600 °C'de kütle kaybının % 100 olduğu görülmektedir.

Aldrich'den temin edilen orta molekül ağırlıklı kitosanın, SEM fotoğrafında yüzeyinin koyu renkli, düzgün ve parlak bir görüntüye sahip olduğu görülmektedir. **CCTS**'nin SEM fotoğrafına bakıldığı zaman kitosana göre renkte solgunluk ve yüzeydeki pürüzlerin arttığı görülmektedir. **CCTS**'nin **ECH** ile reaksiyonu ile sentezlenen **CCTS-ECH**'nin SEM fotoğrafına bakıldığında **CCTS**'ye göre yüzeydeki pürüzün arttığı görülmektedir, bu da çaprazbağlanmayı doğrulamaktadır (Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003, Zhang ve ark., 2001).

CCTS-ECH-PBD'nin SEM fotoğrafında, açık renkli, pürüzsüz bir yapı görülmektedir. **CCTS-ECH-PBD-Ni**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre renkte koyulaşma ve yüzeydeki pürüz miktarında artış görülmektedir. **CCTS-ECH-PBD-Zn**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre daha koyu bir renk ve yüzeyde küçük

benekler halinde renk açılmaları görülmektedir. **CCTS-ECH-PBD Cu**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüzün arttığı ve kısmen renkte açılmalar olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-PBD-Cd**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarının arttığı görülmektedir, bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003, Zhang ve ark., 2001).

CCTS-ECH-PyBD'nin SEM fotoğrafında pürüzlü bir yüzey görülmektedir. **CCTS-ECH-PyBD-Cd**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarının azaldığı ve rekte yer yer beyazlama olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-PyBD-Ni**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarının arttığı ve renkte beyazlama olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-PyBD-Zn**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarının azaldığı görülmektedir, bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003, Zhang ve ark., 2001).

CCTS-ECH-DHSalophen'nin SEM fotoğrafında, pürüzlü ve koyu renkli bir yüzey görülmektedir. **CCTS-ECH-DHSalophen-Cr**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renkte koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHSalophen-Fe**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda açılma görülmektedir, bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003, Zhang ve ark., 2001).

CCTS-ECH-DHDPE'nin SEM fotoğrafında, pürüzlü ve açık renkli bir yüzey görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDPE-Cd**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDPE-Cu**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDPE-Zn**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda açılma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDPE-Fe**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda açılma görülmektedir, bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003, Zhang ve ark., 2001).

CCTS-ECH-DHDBP'nin SEM fotoğrafında, pürüzlü ve açık renkli bir yüzey görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDBP-Cd**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDBP-Ni**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDBP-Cr**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda açılma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDBP Zn**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma görülmektedir, bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003, Zhang ve ark., 2001).

CCTS-ECH-DHSalen'in SEM fotoğrafında, ligandın yüzeyinin pürüzlü ve açık rente olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-DHSalen-Fe**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve beyaz renkli benekler görülmektedir. **CCTS-ECH-DHSalen-Cr**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renk tonunda açılma görülmektedir, bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003, Zhang ve ark., 2001).

6. KAYNAKLAR

- Agullo, E., Rodriguez, M. S., Ramos, V. and Albertengo, L., 2003, "Present and Future Role of Chitin and Chitosan in Food" *Macromolecular Bioscience*, 3, 521-530.
- Bader, B.A., 1975, "Heterocyclic Organic Pigments for Plastics", *Chem. Abst.*, 83, 1810.
- Becker, T., Schlaak, M. and Strasdeit, H., 2000, "Adsorption of Nickel(II), Zinc(II) and Cadmium by New Chitosan Derivatives", *Reactive & Functional Polymers*, 44, 289-298.
- Cai, H., Zheng, P.Z., Ping, C.S., Bing, L.H. and Xioa, X.Z., 2005, "Synthesis and Characterization of Thermo and pH-sensitive Hydrogels Based on Chitosan-Grafted N-isopropylacrylamide via γ -radiation", *Radiation Physics and Chemistry*, 74, 26-30.
- Chang, Y., Wang, Y., Zha, F. and Wang, R., 2004, "Preparation and Catalytic Properties of Chitosan Bound Schiff Base Copper Complexes", *Polymer for Advanced Technologies*, 15, 284-286.
- Charles, H.E., Chia, L. M. L., Rothery, J., Watson, E. L., McInnes, E. J. L. and Farley, R. D., Bridgeman A. J., Mabbs F. E., Rowlands C. C. and Halcrow M. A., 1999, "Electronic Structure of Copper(II) Complexes of Tetradentate Hydroquinone-Containing Schiff Base" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2087-2095.
- Chen, X. G. and Park, H.-J., 2003, "Chemical Characteristic of O-Carboxymethyl Chitosans Related to the Preparation Conditions" *Carbohydrate Polymers*, 53, 355-359.
- Chen, C., Liao, W. and Tsai, G., 1998, "Antibacterial Effects of N-Sulfonated and N-Sulfo benzoyl Chitosan and Application to Oyster Preservation" *Journal of Food Protection* 61, 1124-1128.
- Chiou, M.S. and Li, H.Y., 2003, "Adsorption Behavior of Reactive Dye in Aqueous Solution on Chemical Crosslinked Chitosan Beads", *Chemosphere*, 50, 1095-1105.

- Cho, YW., Cho, Y. N., Chung, S.H., Yoo, G. and Ko, S.W., 1999, "Water Soluble Chitin as a Wound Healing Accelerator" *Biomaterials* 20, 2139-2145.
- Cui, Y., Zhang, L. and Li, Y., 2005, "Synthesis of Chitosan Derivatives Supported Palladium Complexes and Their Catalytic Behavior in the Heck Reaction", *Polymer For Advanced Technologies*, 16, 633-637.
- Csaszar, I., Marvay, I. and Hrczeg, O., 1987, "Study of 5-Nitro-2-furaldehyde Derivatives, II.", *Chem. Abst.*, 107, 7153.
- Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1988, "Advanced Inorganic Chemistry", p. 725, John Wiley-Sons, New York, U.S.A.
- Çaklı, Ş. ve Kılınç, B., 2004, "Kabuklu Su Ürünleri İşleme Artıklarının Endüstriyel Alanda Değerlendirilmesi" *E.Ü.Su Ürünleri Dergisi*, 21, 145-152.
- Çelik, C., Tümer, M. and Serin, S., 2002, "Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals", *Synth. and React. İnorg. Met.-Org. Chem.*, 32, 1839.
- Du, Y. M., Quin, C. Q. and Xiao, L., 2002, "Effect of Hydrogen Peroxide Treatment on the Molecular Weight and Structure of Chitosan" *Polymer Degrad. Stab.* 76, 211.
- Duncan, J. M. and Jeff, J. E H., 2005, "Applications of Functionalized Chitosan in Catalysis" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (23), 8499 -8520.
- Dutkiewicz, J.K., 2002, "Superabsorbent Materials from Shellfish Waste" *J.Biomed. Mater Res(Appl Biomater)* ,63, 373-381.
- Erosa, D M.S., Saucedo, M.T.I., Mendoza, N R., Rodriguez, A. M. and Guibal E, 2001. "Cadmium Sorption on Chitosan Sorbents: Kinetic and Equilibrium Studies" *Hydrometallurgy*, 61, 157-167.
- Fan, L., Du, Y., Zhang, B., Yang, J., Zhou, J. and Kennedy, J.F. 2006 "Preparation and Properties of Alginate/Carboxymethyl Chitosan Blend Fibers" *Carbohydrate Polymers*, 65, 447-452.
- Fernandez-Kim, S.O., 2004, "Physicochemical and Functional Properties of Crawfish Chitosan as affected by Different Processing Protocols" Seoul National University, A Thesis.
- Fry, S.C., 1998, "Oxidative Scission of Plant Cell Wall Pollysaccharides by Ascorbate-Induced Hydroxyl Radicals" *Biochem. Journal*, 332, 507.

- Gonçalves, L.V., Laranjeira, C.M.M., Fávere, T.V., 2005, "Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium Polimeros: *Ciência e Tecnologia*, 15, 6-12.
- Guibal, E., 2004 , "Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review" *Separation and Purification Technology* 38, 43-74.
- Gümüşderelioğlu, M. and Agi, P., 2004, "Adsorption of Concanavalin A on The Well-Characterized Macroporous Chitosan and Chitin Membranes" *Reactive and Functional Polymers*, 61, 211-220.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. and Köseoğlu, F., 1989, "Titrations in non-aqueous media. Part XVII. Potantionmetric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituents on basicity of azomethine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent", *Analyst*, 114, 475.
- Hardy, J. J.E., Hubert, S., Macquarrie, D. J. and Wilson, A. J., 2004, "Chitosan-Based Heterogeneous Catalysis for the Heck and Suzuki Reactions" *Green Chemistry* 6, 53.
- Hirano, S., Kondo, Y. and Nakazawa, Y., 1982, "Uranylchitosan Complexes", *Carbohydrate Research*, 100, 431-434.
- Hirano, S. and Zhang, M., 2000, "Cellulose –acidic Glycosaminoglycan blend Fibers releasing a Portion of the Glycosaminoglycan in Water" *Carbohydrate Polymers* 43, 281-284.
- Hirano, S., Zhang, M., Chung, B.G. and Kim, S.K., 2000, "The N-Acylation of Chitosan Fibre and the N-deacetylation of Chitin Fibre and Chitin-Cellulose Blended Fibre at a Solid State" *Carbohydrate Polymers* 41, 175-179.
- Howling, G.I., Dettmar, P.W., Goddard, P.A., Hampson, F.C., Dornish, M. and Wood, E.J., 2001, "The Effect of Chitin and Chitosan on the Proliferation of Human Skin Fibroblast and Keratinocytes in Vitro" *Biomaterials* 22, 2959-2966.
- Hu, D., Cui, Y., Dong, X. and Fang Y., 2001, "Studies on Cosalen Immobilized onto N-(4-pyridylmethyldiene)-Chitosan" *Reactive & Functional Polymers*, 48, 201-207

- Hu, D.D., Shi, Q.Z., Tang, Z. X., Fang, Y., Kennedy, J.F., 2001, "Cosalen Immobilized to Chitosan and its Electrochemical Behavior" *Carbohydrate Polymers*, 45, 385-393.
- Huai-min, G. and Xian-Su, C., 2004, "Study of Cobalt(II)-Chitosan Coordination Polymer and its Catalytic Activity and Selectivity for Vinyl Monomer Polymerization" *Polymer for Advanced Technologies*, 15, 89-92.
- Hughes, K., 2002, "Chitosan and Dietary Fibers" *Prepared Foods NS11-NS14*.
- Hwang, K.J. and Shin, H.H., 2000, "Rheological Properties of Chitosan Solutions" *Korea-Australia Rheology Journal*, 12, 175-179.
- Issaadi, S., Haffar, D., Douadi, T. and Chafaa, S., 2005, "Synthesis, Characterization and Electrochemical Study of Complexes with 4,4'-Bis(Salicylideneimino) Diphenylether and Cobalt(II), Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II)" *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35, 875-882.
- Ito, M. Ban, A. and Ishihara M., 2000, "Anti-Ulcer Effects of Chitin and Chitosan, Healty Foods, in Fats" *Japan Journal Pharmacologies*, 82, 218-225.
- Jeon, Y.J., Shahidi, F. and Kim, S.K., 2000, "Preparation of Chitin and Chitosan Oligomers and Their Application in Physiological Functional Foods" *J. Agriculture Food Chemistry*, 50, 5167-5178.
- Jeon, Y.J., Kamil, J.Y. and Shahidi, F., 2002, "Chitosan as an Edible Invisible Film for Quality Preservation of herring and Atlantic" *Journal Agriculture Food Chemistry*, 50, 5167-5178.
- Jeon, C. and Höll, W. H., 2003, "Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal" *Water Research* 37, 4770-4780.
- Justi, K., Laranjeira, M.C.M., Neves, A., Mangrich, A. S. and Favere, V.F., 2004, "Chitosan Functionalised with 2[bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]4-methyl-6-formyl-phenol:Equilibrium and kinetics of Copper(II) Adsorption" *Polymer* 45, 6285.
- Kamil, J.Y.V.A., Jeon, Y.J. and Shahidi, F., 2002, "Antioxidative activity of Chitosans of Different Viscosity in Cooked Comminuted Flesh of Herring", *Food Chemistry*, 79, 69-77.

- Kandil, S.S., El-Dissouky, A. and Ali, G.Y., 2004, "Cobalt(II) and Copper(II) Complexes of (2-Acetylpyridine)-(5,6-Diphenyl-[1,2,4]Triazin-3-yl) Hydrazone", *J. Coord. Chem.*, 57, 105-113.
- Karataş, İ. and Uçan, H.İ., 1998, "The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(phenyloxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II)" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 383.
- Ke, L. B. and Gengia, T., 1997, "Response Surface Optimization and Kinetics of Isolating Chitin from Pink Shrimp Shell Waste" *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 45, 1900-1904.
- Keisuke, K., 2001, "Controlled Functionalized of the Polysaccharide Chitin", *Progress in Polymer Science*, 26, 1921-1971.
- Khan, T., Peh, K. and Ch'ng, H.S., 2002, "Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of Analytical Methods" *J. Pharm. Pharmaceut Science*, 5, 205-212.
- Khalid, M.N., Agnely, F., Yagoubi, N., Grossiord, J.L. and Couaraze, G., 2002, "Water State Characterization, Swelling Behavior, Thermal and Mechanical Properties of Chitosan Based Networks", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15, 425-432.
- Kılıç, E. and Gündüz, T., 1986, "Titrations in non-aqueous media. Part I. Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent" *Analyst*, III, 949.
- Kittur, F.S., Prashanth, K.V.H., Sankar, K.U. and Taranathan R.N., 2002, "Characterization of Chitin, Chitosan and Their Carboxymethyl Derivatives by Different Scanning Calorimetry" *Carbohydrate Polymers*, 49, 185-193.
- Knaul, J.Z., Kasaai, M.R., Tam, Bui, V. and Creber, K. A. M., 1998, "Characterization of Deacetylated Chitosan and Chitosan Molecular Weight Review" *Canadian Journal of Chemistry* 76, 1699.
- Knorr, D., 1983, "Dye Binding Properties of Chitin and Chitosan" *Journal of Food Science*, 48, 36-38.
- Kocaman, Ş. ve Koç, F., 2004, "Kontrollü Salım Sistemleri ve Bu Sistemlerde Kullanılan Polimerler", *Osman Gazi Üniversitesi, Eskişehir*.

- Kokalis,-Burelle, N., 2001, "Chitin Amendments for suppression of Plant Nematodes and Fungal Pathogens" *Phytopathology* 91, 5168-5175.
- Kumar, K. N., Ramesh, R. and Liu, Y., 2006, "Synthesis Structure and Catalytic Activity of Cycloruthenated Carbonyl Complexes Containing Arylazo Phenolate Ligands", *Journal of Molecular Catalysis*, 265, 219-227.
- Kurita, K., 1986, "Chemical Modification of Chitin and Chitosan" *Chitin in Nature and Technology*, p. 287-293 New York, Elsevier.
- Kurita, K., 2001, "Controlled Functionalisation of the Polysaccharide Chitin" *Prog. Polymer Science* 26, 1921.
- Kurita, K., Mori, S., Nishiyama, Y. and Harata, M., 2002, "N-Alkylation of Chitin and Some Characteristics of the Novel Derivatives" *Poly. Bull.* 48, 159-166.
- Lahiji, A., Sohrabi, A., Hungerford, D.S. and Frondoza, C.G., 2000, "Chitosan Supports the Expression of extracellular Matrix Proteins in Human Osteoblasts and Chondrocytes" *Journal of Biomedical Materials Research*, 51, 586-595.
- Lee, S. H., Park S.Y. and Choi, J.H., 2004, "Fiber Formation and Physical Properties of Chitosan Fiber Crosslinked by Epichlorohydrin in a Wet Spinning System: The Effect of the Concentration of the Crosslinking Agent Epichlorohydrin" *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2054-2062.
- Lengvinaite, S., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Grigalevicius S., Grazulevicius J.V. and Getautis V., 2007, "Synthesis and Cationic Photocuring of New Carbazole Monomers", *European Polymer Journal*, 43, 380-387
- Macquarrie, D. J. and Hardy, J. E. J., 2005, "Application of Functionalized Chitosan in Catalysis" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8499-8520.
- Majeti, N.V. and Kumar, R., 2000, "A Review of Chitin and Chitosan Applications" *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.
- Marck, H. F. 1980. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3, 468.
- Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R. and Yoshikawa, S., 1983, "Highly Deacetylated Chitosan and its Properties" *Journal of Applied Polymer Science* 28, 1909-1917.

- Morimoto, M., Saimoto, H., Usui, H., Okamoto, Y., Minami, S. and Shigemasa, Y., 2002, "Control of Chitin and Chitosan by Chemical Modification" *Trends in Glycoscience Glycotechnology* 14, 205.
- Monteiro, O. A. C. and Airolidi, C., 1999, "Some studies of Crosslinking Chitosan-Glutaraldehyde Interaction in a Homogeneous System", *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 119-128.
- Muzzarelli, R.A.A., 1977, "Chitin" Pergamon, London, p.62.
- Muzzarelli, R.A.A., Weeks, M. and Filipini, O., 1989, "Removal of Trace Metal Ions from Industrial waters, Unclear Effluents and Drinking Water, with the Aid of Crosslinked N-Carboxymethyl Chitosan" *Carbohydrate Polymer*, 11, 296.
- Muzzarelli, R.A.A., Frega, N., Miliani, M., Muzzarelli, C. and Cartolari, M., 2000, "Interactions of Chitin, Chitosan, N-Lauryl Chitosan and Dimethylaminopropyl Chitosan with olive Oil" *Carbohydrate Polymer* 43, 263-268.
- Oh, H., Kim, Y.J., Chang, E.J. and Kim, J.Y., 2001, "Antimicrobial Characteristic of Chitosan Against Food Spoilage Microorganisms in Liquid Media and Mayonnaise" *Bioscience Biotechnologies Biochemistry*, 65, 2378-2383.
- Oskay, E., "Organik Kimya", 1975, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Patai, S., 1970. "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond" London.
- Pfeifer,., 1932. "Tricyclische orthokondensierte Nebenvaleenzringe". *Ann. Chem.* (492): 81.
- Piron, E. and Domard, A., 1998, "Interaction Between Chitosan and Uranyl Ions" *J.Biol.Macromol.* 22, 33-40.
- Qi, L., Xu, Z. and Chen, M., 2007, "In Vitro and In Vivo Suppression of Hepatocellular Carcinoma Growth by Chitosan Nanoparticles", *European Journal of Cancer*, 43, 184-193
- Qin, C., Du, Y., Zhang, Z., Liu, Y., Xiao, L., Shi, X., 2003, "Adsorption of Chromium (VI) on Novel Quaternized Chitosan Resin", *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 505-510.
- Qian, S., Huang, G., Jiang, J., He, F. and Wang, Y., 2000, "Studies of Adsorption Behavior of Crosslinked Chitosan for Cr(VI), Se(VI)", *Journal of Applied Polymer Science* ,77,3216-3219.

- Qian, S. H., Xue, A. F., Xiao, M. and Chen, H., 2006, "Application of Crosslinked Chitosan in the Analysis of Ultratrace Mo(VI)" *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 432-435.
- Ramnani, S.P., Chaudhari, C.V., Patil, N.D. and Sabharwal, S., 2004, "Synthesis and Characterization of Crosslinked Chitosan Formed by γ -Irradiation in the presence of carbontetrachloride as a sensitizer", *Journal of Polymer Science*, 42, 3897-3909.
- Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P. and Alagui, A., 2002 "Contribution to the Study of the Complexation of Copper by Chitosan and Oligomers". *Polymer*, 43, 1267-1276.
- Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A. and Meray, A., 2002 "Influence of the Nature of the Metal Ions on the Complexation with Chitosan. Application to the Treatment of Liquid Waste" *Eur. Polym. Journal*, 38, 1523-1530.
- Rorrer, G.L., Hsien, T.Y. and Way J.D., 1993, "Synthesis of Porous-Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cadmium Ions from Waste Water" *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32, 2170-2178.
- Rothkopf, H. W. and Woecherle, D. 1978. "Azomethine metal-komplex pigments". *Chem. Abs.* (88) 84852
- Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M., Motomizu, S., 2005, "Synthesis of Cross-Linked Chitosan Possessing N-metil-D-glukamin Moiety(CCTS-NMDG) for Adsorpsiyon/Concentration of Boron in Water Samples and its Accurate Measurement by ICP-MS and ICP-AES", *Talanta*, 66 136-144.
- Santos, J.E., Dockal, E.R., Cavaleiro, T. G., 2005, "Synthesis and Characterization of Schiff Bases From Chitosan and Salicylaldehyde Derivatives" *Carbohydrate Polymers*, 1-6.
- Sashiwa, H. and Aiba, S., 2004, "Chemically Modified Chitin and Chitosan as Biomaterials" *Prog. Polymer Science* 29, 887.
- Shahidi, F. and Abuzaytoun, R., 2005, "Chitin, Chitosan and Co-Products: Chemistry, Production, Application and Health Effects" *Advances in Food and Nutrition Research* , 49, ISSN:1043-4526.

- Shahidi, F., Arachchi, J.K.V. and Jeon, Y.J., 1999. "Food Application of Chitin and Chitosan" *Trends in Food Science & Technology* 10, 37-51.
- Shahidi, F. and Synowiecki, J., 1991, "Isolation and Characterization of Nutrients and Value Added Products from Snow Crab and Shrimp Process is Discard" *Journal of Agriculture Food Chemistry* 39, 1527-1532.
- Schiff, H. 1869. "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Ann. Chem.* 150-197.
- Sinha, V.R., Singla, A. K., Wadhawan, S., Kaushik, R., Kumria, R., Bansal, K. and Dhawan, S., 2004, "Chitosan Microspheres as a Potential Carrier for Drugs" *International Journal of Pharmaceutics*, 274, 1-33.
- Smith, B., 1999, "Infrared Spectral Interpretation", CRC Press LLC, 78
- Smither-Kopperl, M.L., 2001, "Chitin as Biomass, its Origin and Role in Nutrient Cycling" *Phytopathology*, 91, 167-168.
- Sorlier, P., Denuziere, A., Viton, C. and Domard, A., 2001, "Relation Between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan" *Biomacromolecules*, 2, 765-772.
- Studzinskii, O.P., Polyakov, Y.N. and Ponomerava, R.P. 1984. "Use of polyazomethines for the photostabilization of cellulose triacetate", *Chem. Abst.* 112.
- Sul'din, A. V., Zalesov, V.S. and Sribnaya, L. L., 1976. "Biological activity of some complexes of nitro compounds". *Chem. Abst.*, 88, 131040.
- Sun, W., Xia, C.G. and Wang, H.W., 2002, "Efficient Heterogeneous Catalysts for the Cyclopropanation of Olefins" *New Journal of Chemistry Articles* 26, 255.
- Tian, F., Liu Y., Hu, K. and Zhao, B., 2004, "Study of the Depolymerization Behavior of Chitosan by Hydrogen Peroxide" *Carbohydrate Polymer* 57, 31.
- Tirkistani, A.A.F., 1998, "Thermal Analysis of Some Chitosan Schiff Bases" *Polymer Degradation and Stability*, 60, 67-70.
- Tojima, T., Katsura, H., Han, S., Tanida, F., Nishi, N., Tokura, S. and Sakaira, N., 1998, "Preparation of an α -Cyclodextrin-Linked Chitosan Derivative Via Reductive Amination Strategy" *Journal Polymer Science Polymer Chemistry* 36, 1965.

- Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., Alagui, A., Vincendon, M. and Vottero, P., 2000, "On the Influence of Deacetylation Process on the Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin", 41, 2463-2469.
- Tongamp, W., Zhang Q. and Saito F., 2006, "Mechanochemical Decomposition of PVC by Using La_2O_3 as Additive", Journal of Hazardous Materials, 137, 1226-1230.
- Tsai, G.J., Su, W.H., Chen, H.C. and Pan, C.L., 2002, "Antimicrobial Activity of Shrimp Chitin and Chitosan from Different Treatments and Applicationsof Fish Preservation", Fisheries Science, 68, 170-177.
- Twu, Y. K., Huang, H. I., Chang, S. Y., Wang, S. L., 2003, "Preparation and Sorption Activity of Chitosan/Cellulose Blend Beads", Carbohydrate Polymers, 54, 425-430.
- Tümer, et. all., 1999. "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands", Transition Met. Chem., 414.
- Uçan, H.İ. and Mirzaoglu, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437.
- Uçan, H.İ., 2000, "Dört Dişli Schiff Baz Sentezi ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi", S.Ü.Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 17, 23-28.
- Uragami, T., Matsuda, T., Okuno, H. and Miyata, T., 1994, "Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristics of permeation and separation of aqueous ethanol solutions" Journal of Membrane Science, 88, 243-251.
- Varma, A. J., Deshpande, S. V. and Kennedy, J. F., 2004, Metal Complexation by Chitosan and its Derivatives: a Review", Carbohydrate Polymers, 55, 77-93.
- Varum, K. M., Ottoy, M. H. and Smidsrod, O., 2001, "Acid Hydrolysis of Chitosan" Carbohydrate Polymer 46, 89.
- Vieira, R. S. and Beppu, M. M., 2005, "Mercury Ion Recovery Using Natural and Crosslinked Chitosan Membranes" Adsorption 11, 731-736.

- Wan, L., Wang, Y. and Qian, S., 2002, "Study on the Adsorption Properties of Novel Crown Ether Crosslinked Chitosan for Metal Ions" *Journal of Applied Polymer Science* 84, 29-34.
- Wan, Ngah, W.S., Ab Ghani, S. and Kamari, A., 2005, "Adsorption Behaviour of Fe (II) and Fe (III) Ions in Aqueous Solution on Chitosan and Crosslinked Chitosan Beads", 96, 443-450.
- Wan, Y., Creber, K. A. M., Peppley, B. and Bui, V. T., 2003, "Ionic Conductivity and Related Properties of Crosslinked Chitosan Membranes" *Journal of Applied Polymer Science* 89, 306-317.
- Wan, N. W.S., Endud, C.S. and Mayaner, R., 2002, "Removal of Copper (II) Ions from Aqueous solution onto Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads", *Reactive& Functional Polymers* 50 181-190.
- Wang, M., Huang, G., Qian, S., Jiang, J., Wan, Y. and Chau, Y. K., 1997, "A Novel Preconcentration Technique Using Crosslinked Chitosan for the Determination of Mercury by CVAAS", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, 856 – 858.
- Wang, X., Ma, J., Wang, Y. and He, B., 2002, "Structural Characterization of Phosphorylated Chitosan and Their Application as Effective Additives of Calcium Phosphate Cements", *Biomaterials*, 22, 2247-2255.
- Wang, X., Du Y., Fan, L., Liu, H. and Hu, Y., 2005, "Chitosan-Metal Complexes as Antimicrobial Agent: Synthesis, Characterization and Structure-Activity Study", *Polymer Bulletin*, 55, 105-113.
- Yang, Z., Yuan, Y. and Wang, Y., 1999, "Synthesis and Evaluation of Chitosan Aryl Azacrown Ethers as Adsorbents for Metal Ions" *Journal of Applied Polymer Science* 77, 3093-3098
- Yang, Z., Shu J., Zhang L. and Wang Y., 2006, "Preparation and Adsorption Behavior for Metal Ions of Cyclic Polyamin Derivative of Chitosan", *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3018 – 3023.
- Yang, Z., Wang, Y. and Tang, Y., 1999, "Preparation and Adsorption Properties of Metal Ions of Crosslinked Chitosan Azacrown Ethers" *Journal of Applied Polymer Science* 74, 3053-3058.

- Yang, Z., Wang, Y. and Tang, Y., 2000, "Synthesis and Adsorption Properties for Metal Ions of Mesocyclic Diamine-Grafted Chitosan-Crown Ether" *Journal of Applied Polymer Science* 75, 1255-1260.
- Yang, Z., Zhuang, L. and Tan, G., 2002, "Preparation and Adsorption Behavior for Metal of Chitosan Crosslinked by Dihydroxy Azacrown Ether" *Journal of Applied Polymer Science* 85, 530-535.
- Yi, Y., Wang, Y. and Ye, F., 2006, "Synthesis and Properties of Diethylenetriamine Derivative of Chitosan" *Colloid and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects* 277, 69-74
- Ylitalo, R., Lehtinen, S., Wuolijoki, E., Ylitalo, P. and Lehtimäki, T., 2002, "Cholesterol-Lowering Properties and Safety of Chitosan" *Drug Research*, 1, 1-7.
- Yoshizuka, K., Lou, Z. and Inoue, K., 2000, "Silver Complexed Chitosan Microparticles for Pesticide Removal", *Reactive& Functional Polymers*, 44, 47-54.
- Zhang, J., Yuan, Y., Shen, J. and Lin, S., 2002, "Synthesis and Characterization of chitosan grafted poly(N,N-dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonium) Initiated by Ceric (IV) Ion", *European Polymer Journal*, 39, 847-850.
- Zhang, Y. and Zhang M., 2001, "Microstructural and Mechanical Characterization of Chitosan Scaffolds Reinforced by Calcium Phosphates", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282, 159-164.
- Zhikuan, Y., Zhuang, L. and Tan, G., 2002, "Preparation and Adsorption Behavior for Metal of Chitosan Crosslinked by Dihydroxy Azacrown Ether" *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 530-535.
- Zhikuan, Y., Wang, Y. and Tang, Y., 1999, "Preparation and Adsorption Properties of Metal Ions of Crosslinked Chitosan Azacrown Ethers", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 3053-3058.

7. EKLER

Bu bölümde sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri, IR Spektrumları, SEM görüntüleri ve TGA/DTA diyagramları verilmiştir.

7.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Tablo 7.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşikler	Formüller	Renk	B.N.(°C)	Verim %
CTB	(C ₁₃ H ₁₅ NO ₄)	Açık Sarı	200	80
CCTS	(C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₉) _n	Sarı	305	78
CCTS-ECH	(C ₂₁ H ₃₆ N ₂ O ₁₁ Cl ₂) _n	Sarı	240	75
PBD	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂	Koyu Sarı	145	75
PyBD	C ₁₃ H ₁₁ NO ₃	Sarı	147	70
DHSalen	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	Koyu Sarı	260	95
DHSalophen	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄	Kırmızı	230	84
DHDPE	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₅	Sarı	270	84

Tablo 7.1.a'nın devamı

DHDBP	$C_{26}H_{20}N_2O_4$	Turuncu	289	90
CCTS-ECH-PBD	$(C_{47}H_{58}N_6O_{15})_n$	K.Kahverengi	258	90
CCTS-ECH-PBD Cu_2	$(C_{51}H_{64}N_6O_{19}Cu_2)_n$	Kahverengi	270	83
CCTS-ECH-PBD Ni_2	$(C_{51}H_{64}N_6O_{19}Ni_2)_n$	Koyu Sarı	268	85
CCTS-ECH-PBD Zn_2	$(C_{51}H_{64}N_6O_{19}Zn_2)_n$	Sarı	255	82
CCTS-ECH-PBD Cd_2	$(C_{51}H_{64}N_6O_{19}Cd_2)_n$	Kahverengi	280	80
CCTS-ECH-PyBD	$(C_{45}H_{54}N_6O_{15})_n$	Koyu Sarı	260	88
CCTS-ECH-PyBD Cu_2	$(C_{49}H_{58}N_6O_{19}Cu_2)_n$	Yeşil	250	90
CCTS-ECH-PyBD Ni_2	$(C_{49}H_{58}N_6O_{19}Ni_2)_n$	Kahverengi	270	89
CCTS-ECH-PyBD Zn_2	$(C_{49}H_{58}N_6O_{19}Zn_2)_n$	Koyu Sarı	280	87
CCTS-ECH-PyBD Cd_2	$(C_{49}H_{58}N_6O_{19}Cd_2)_n$	Koyu Sarı	285	85
CCTS-ECH-DHDPE	$(C_{47}H_{54}N_4O_{16})_n$	Açık Kahverengi	255	87
CCTS-ECH-DHDPE- Cu_2	$(C_{51}H_{62}N_4O_{22}Cu_2)_n$	Yeşil	256	82
CCTS-ECH-DHDPE- Ni_2	$(C_{51}H_{62}N_4O_{22}Ni_2)_n$	Kahverengi	265	80

Tablo 7.1.b'nin devamı

CCTS-ECH-DHDPE-Zn ₂	(C ₅₁ H ₆₂ N ₄ O ₂₂ Zn ₂) _n	Sarı	266	80
CCTS-ECH-DHDPE-Cd ₂	(C ₅₁ H ₆₂ N ₄ O ₂₂ Cd ₂) _n	Koyu Sarı	255	81
CCTS-ECH-DHDPE-Fe ₂	(C ₄₇ H ₆₀ N ₄ O ₂₀ Cl ₄ Fe ₂) _n	Koyu Kahverengi	253	87
CCTS-ECH-DHDPE-Cr ₂	(C ₄₇ H ₆₀ N ₄ O ₂₀ Cl ₄ Cr ₂) _n	Açık Kahverengi	237	85
CCTS-ECH-DHDBP	(C ₄₇ H ₅₄ N ₄ O ₁₅) _n	Sarı	247	90
CCTS-ECH-DHDBP-Cu ₂	(C ₅₁ H ₆₂ N ₄ O ₂₁ Cu ₂) _n	Koyu Yeşil	251	80
CCTS-ECH-DHDBP-Ni ₂	(C ₅₁ H ₆₂ N ₄ O ₂₁ Ni ₂) _n	Koyu Kahverengi	275	79
CCTS-ECH-DHDBP-Zn ₂	(C ₅₁ H ₆₂ N ₄ O ₂₁ Zn ₂) _n	Koyu Sarı	259	82
CCTS-ECH-DHDBP-Cd ₂	(C ₅₁ H ₆₂ N ₄ O ₂₁ Cd ₂) _n	Kahverengi	245	82
CCTS-ECH-DHDBP-Fe ₂	(C ₄₇ H ₆₀ N ₄ O ₁₉ Cl ₄ Fe ₂) _n	Koyu Kahverengi	208	88
CCTS-ECH-DHDBP-Cr ₂	(C ₄₇ H ₆₀ N ₄ O ₁₉ Cl ₄ Cr ₂) _n	Kahverengi	260	87
CCTS-ECH-DHSalophen	(C ₄₁ H ₅₀ N ₄ O ₁₅) _n	Sarı	257	82
CCTS-ECH-DHSalophen-Fe ₂	(C ₄₁ H ₅₀ N ₄ O ₁₆ ClFe) _n	Açık Kahverengi	259	82
CCTS-ECH-DHSalophen-Cr ₂	(C ₄₁ H ₅₀ N ₄ O ₁₆ ClCr) _n	Sarı	248	83

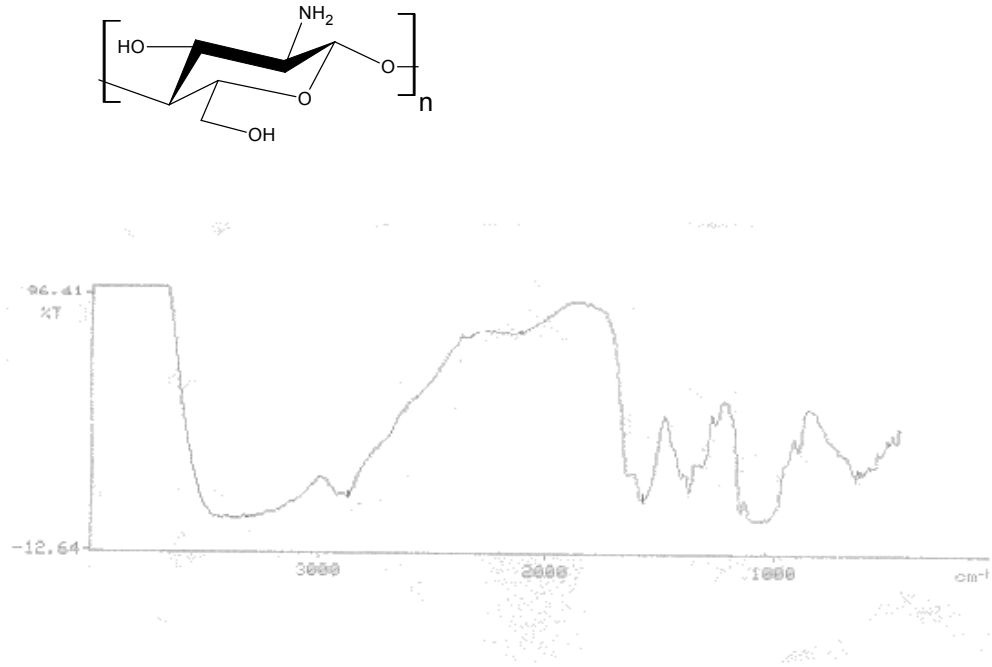
Tablo 7.1.c'nin devamı

CCTS-ECH-DHSalen	$(C_{37}H_{48}N_4O_{15})_n$	Kahverengi	246	89
CCTS-ECH-DHSalen-Fe ₂	$(C_{37}H_{50}N_4O_{17}Cl_2Fe)_n$	Kahverengi	270	82
CCTS-ECH-DHSalen-Cr ₂	$(C_{37}H_{50}N_4O_{17}Cl_2Cr)_n$	Sarı	237	93

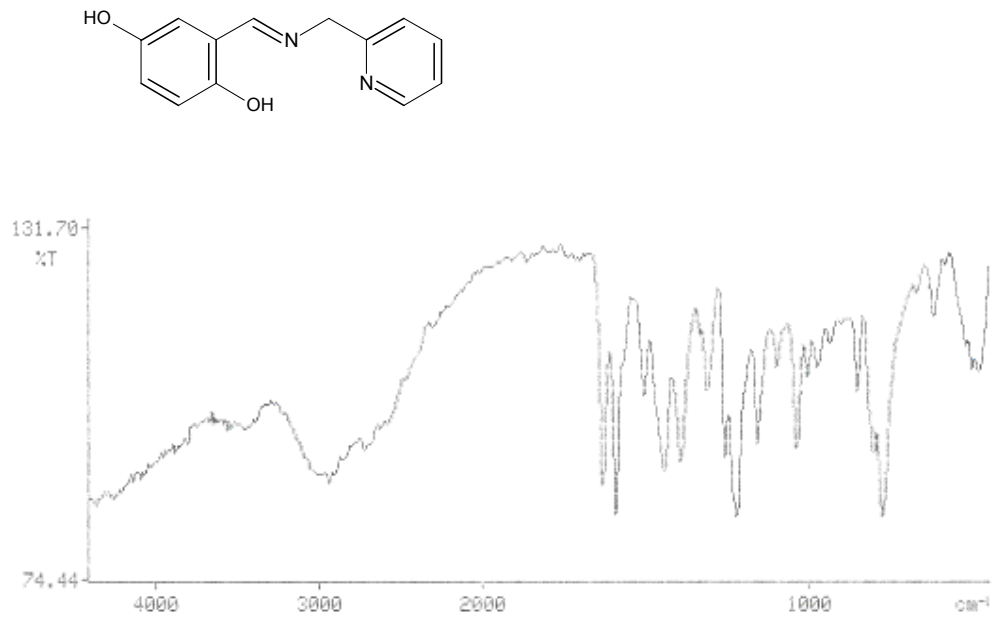
Tablo 7.2. Metal Komplekslerinin AAS Sonuçları

<u>Bileşikler</u>	<u>% Cu(II)</u>	<u>% Ni(II)</u>	<u>% Zn(II)</u>	<u>% Cd(II)</u>	<u>% Fe(III)</u>
CCTS-ECH-PBD	16	25	10	87	-
CCTS-ECH-PyBD	25	5	28	70	-
CCTS-ECH-DHDPE	29	97	11	37.5	5
CCTS-ECH-DHDBP	28	75	18	26	6
CCTS-ECH-DHSalophen-	-	-	-	-	70
CCTS-ECH-DHSalen	-	-	-	-	94

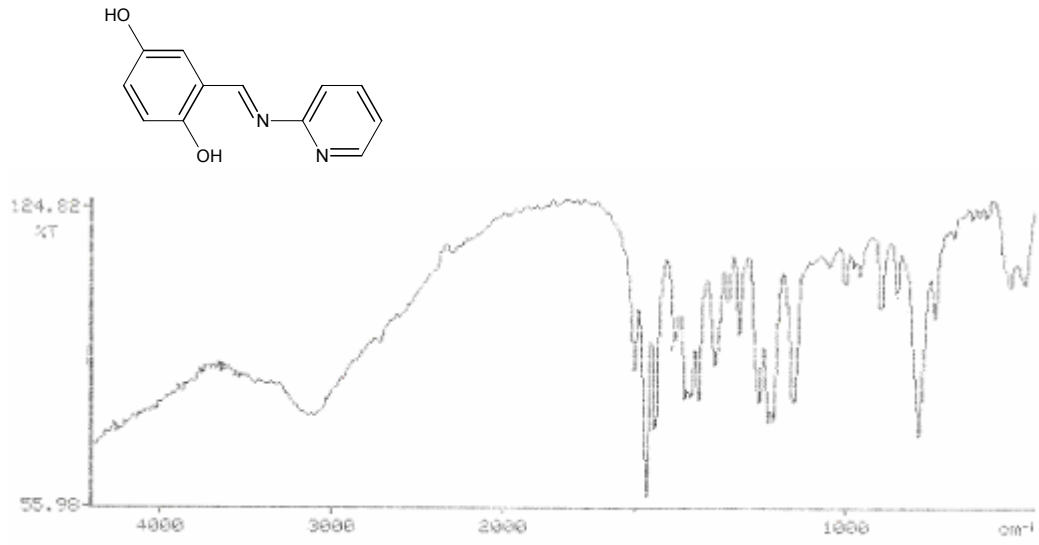
7.2. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Karakteristik FT-IR Spektrumları



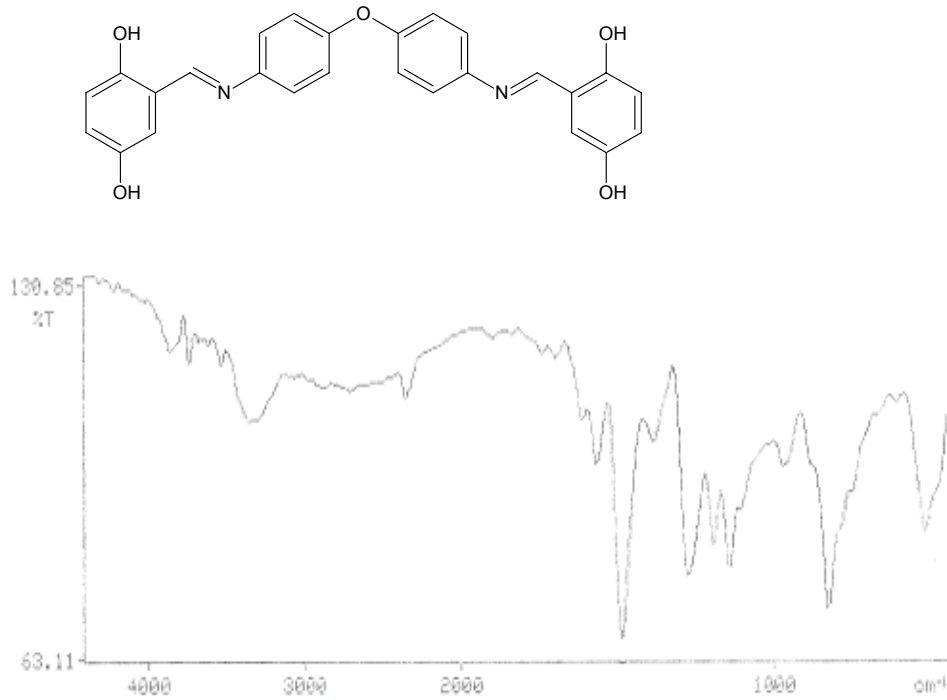
Şekil 7.2.1. Kitosanın FT-IR Spektrumu



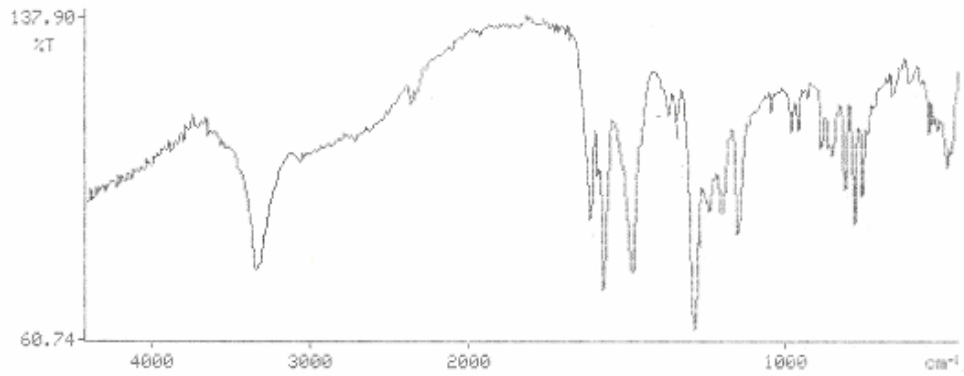
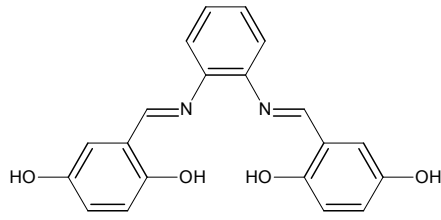
Şekil 7.2.2. PBD'nin FT-IR Spektrumu



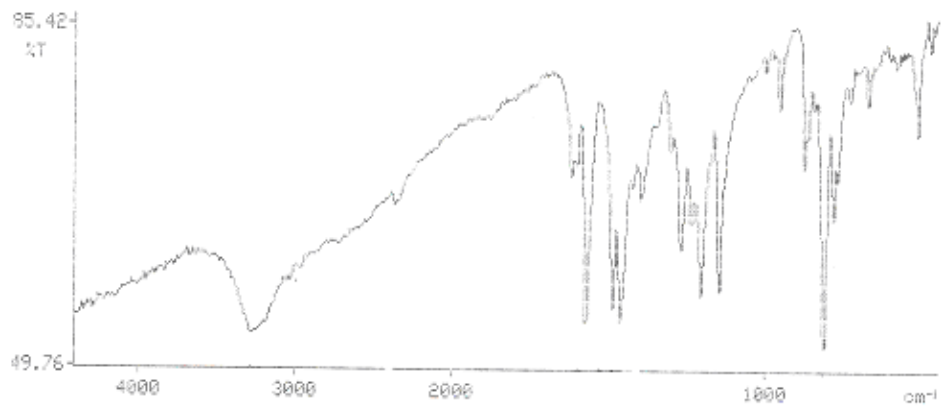
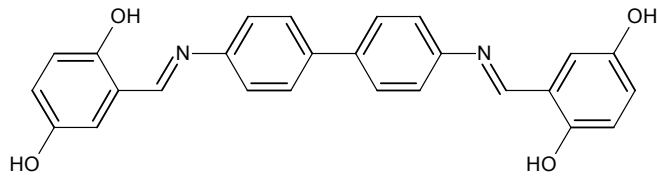
Şekil 7.2.3. PyBD'nin FT-IR Spektrumu



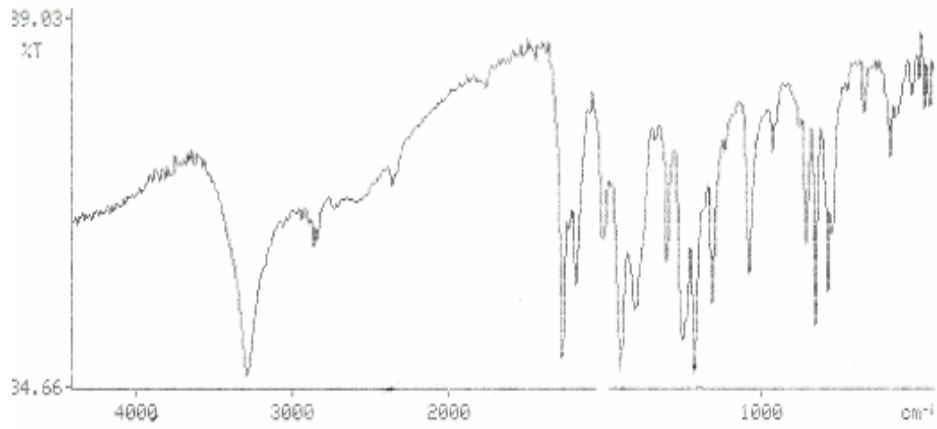
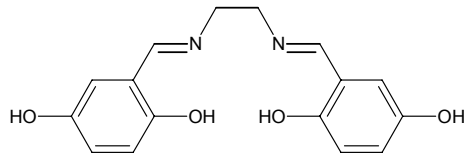
Şekil 7.2.4. DHDPE'nin FT-IR Spektrumu



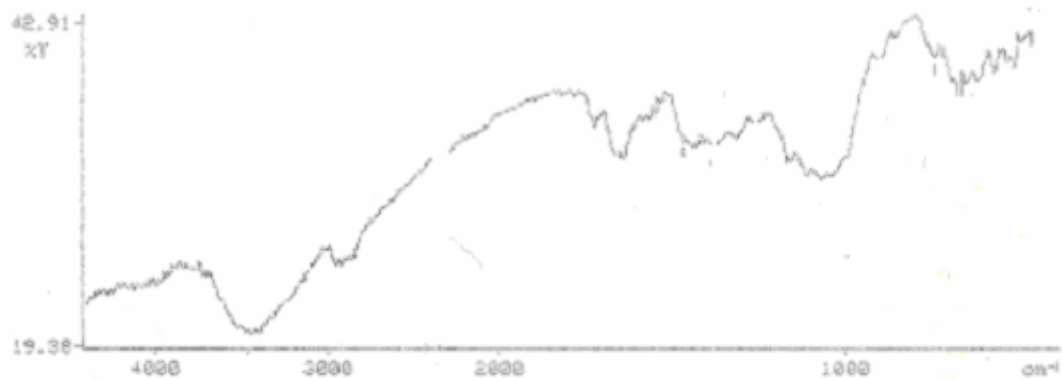
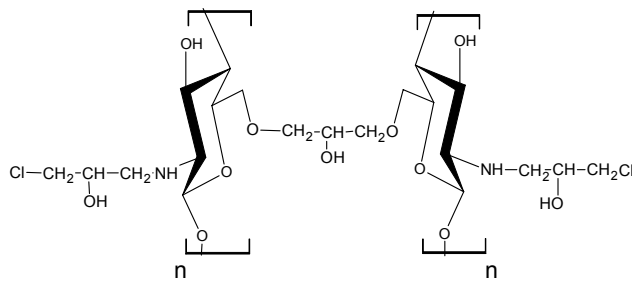
Şekil 7.2.5. DHSalophenin FT-IR Spektrumu



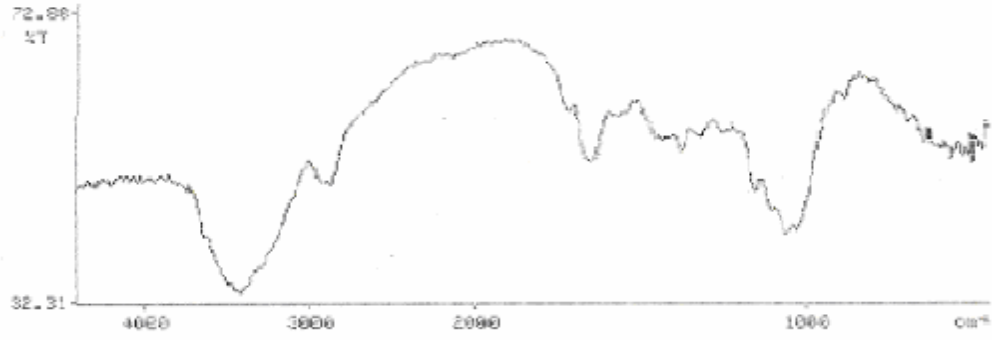
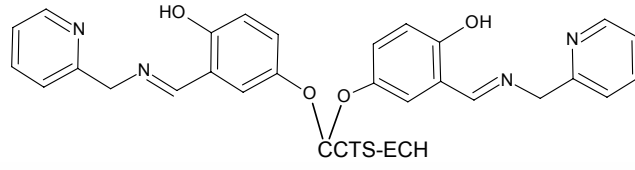
Şekil 7.2.6. DHDBP'nin FT-IR Spektrumu



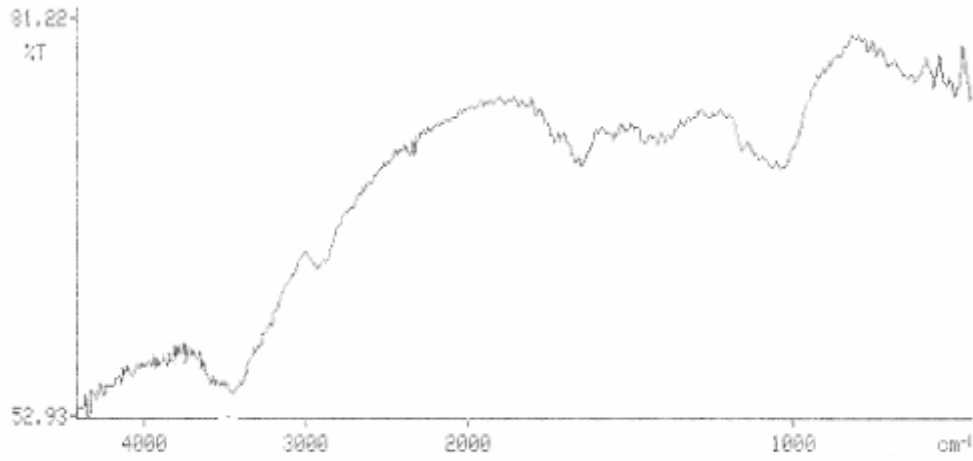
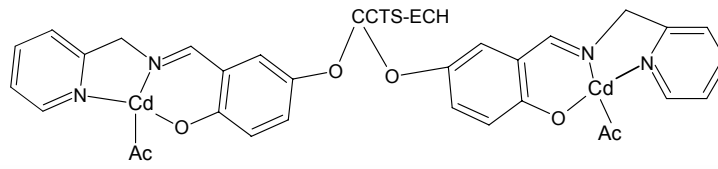
Şekil 7.2.7. DHSalenin FT-IR Spektrumu



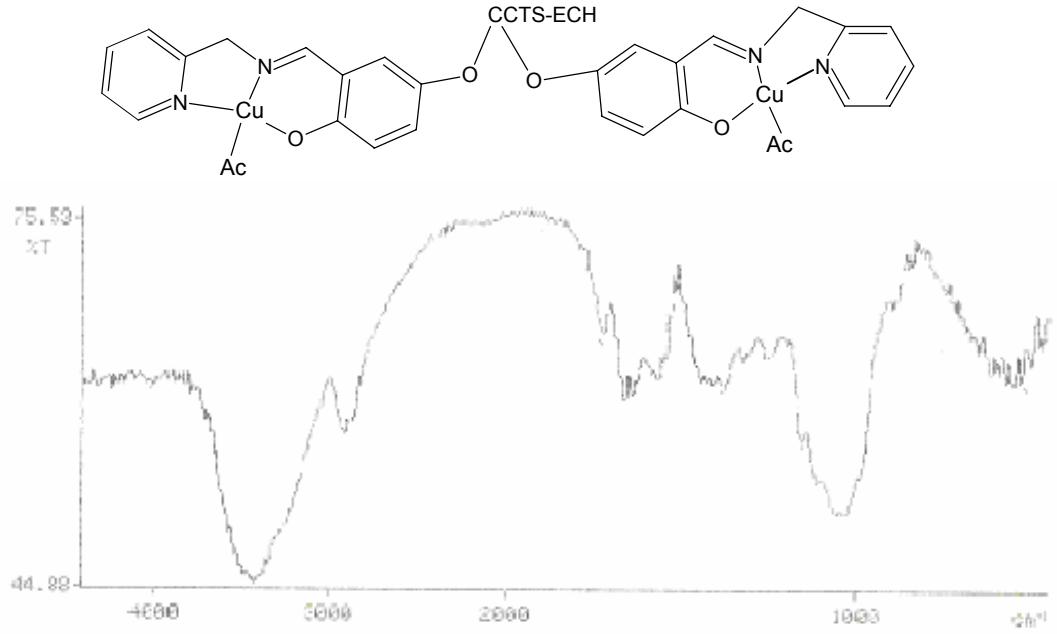
Şekil 7.2.8. CCTS-ECH'nin FT-IR Spektrumu



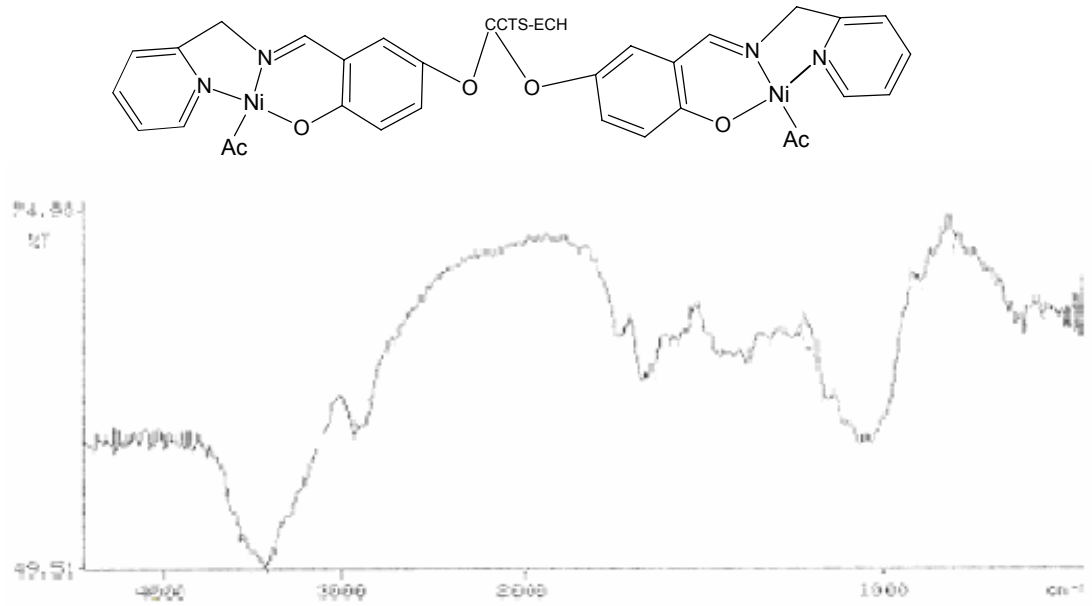
Şekil 7.2.9. CCTS-ECH-PBD'nin FT-IR Spektrumu



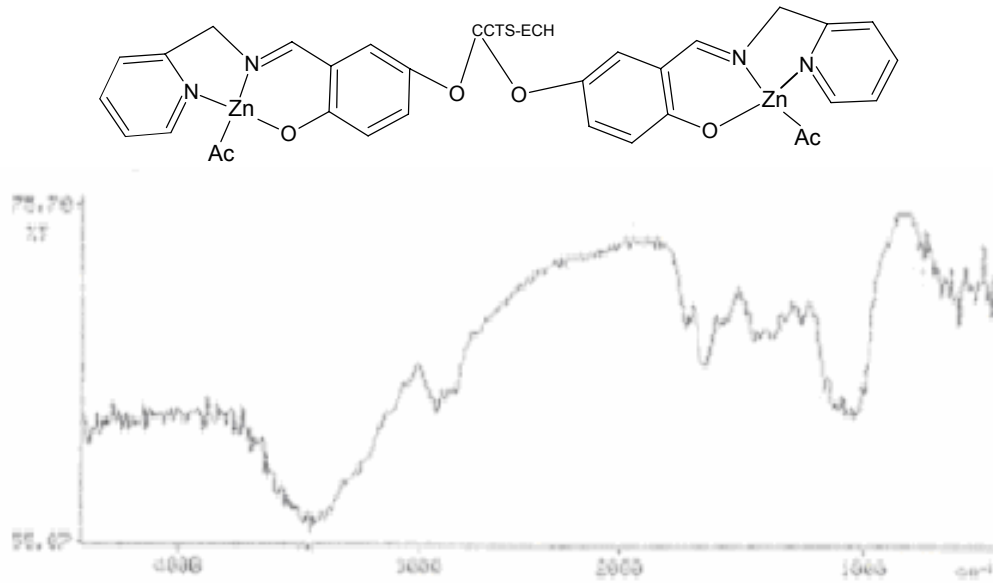
Şekil 7.2.10. CCTS-ECH-PBD-Cd'nin FT-IR Spektrumu



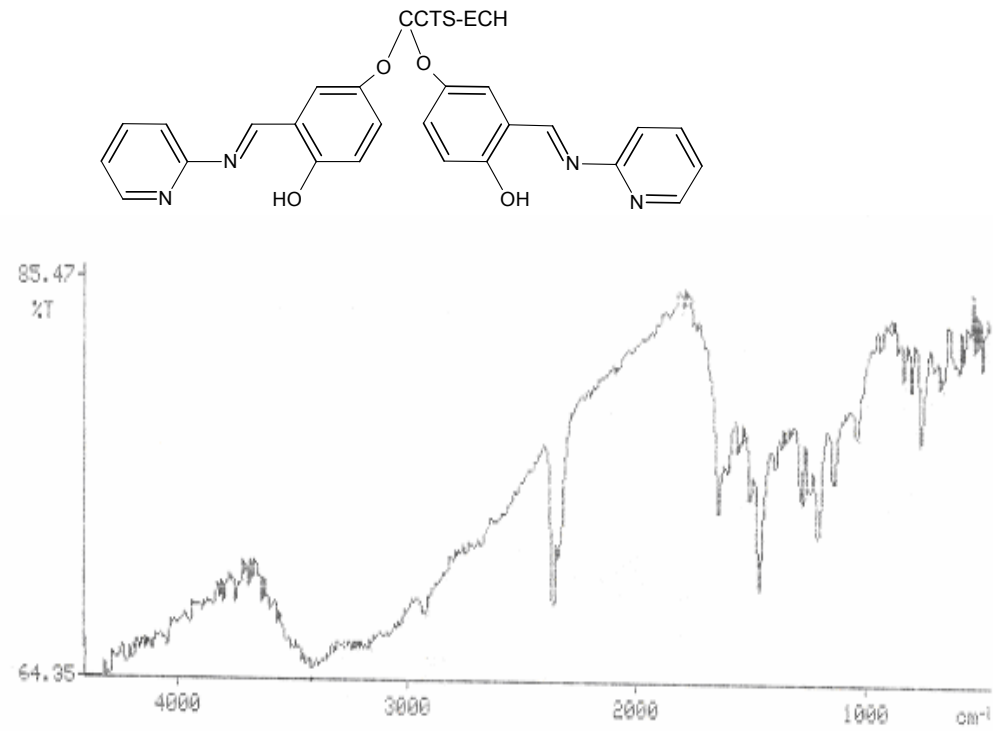
Şekil 7.2.11. CCTS-ECH-PBD-Cu'nun FT-IR Spektrumu



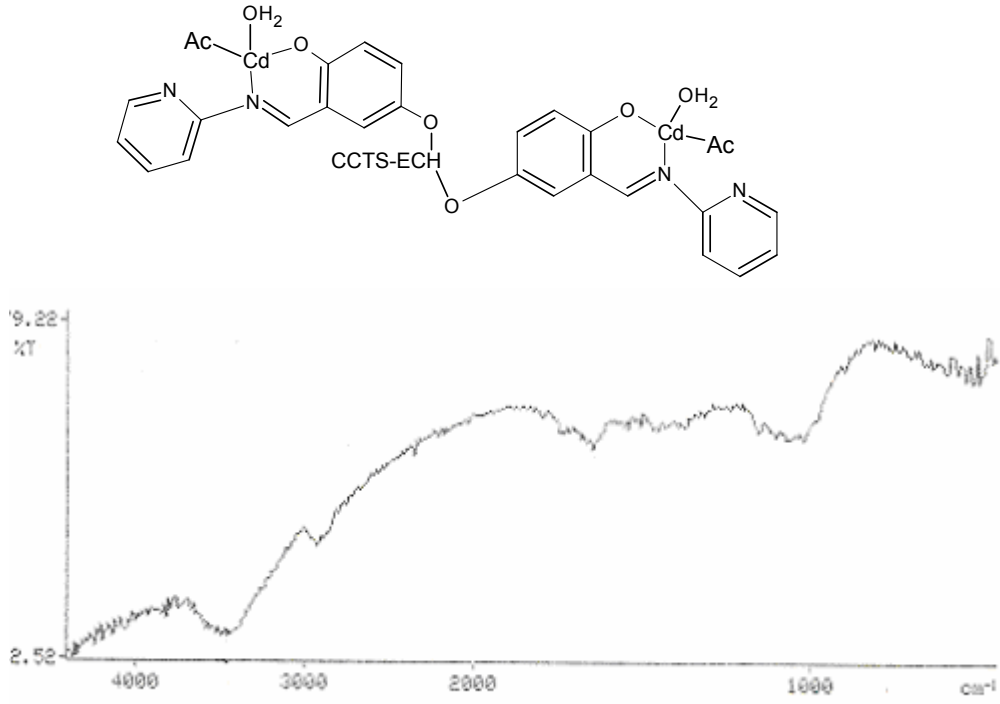
Şekil 7.2.12. CCTS-ECH-PBD-Ni'nin FT-IR Spektrumu



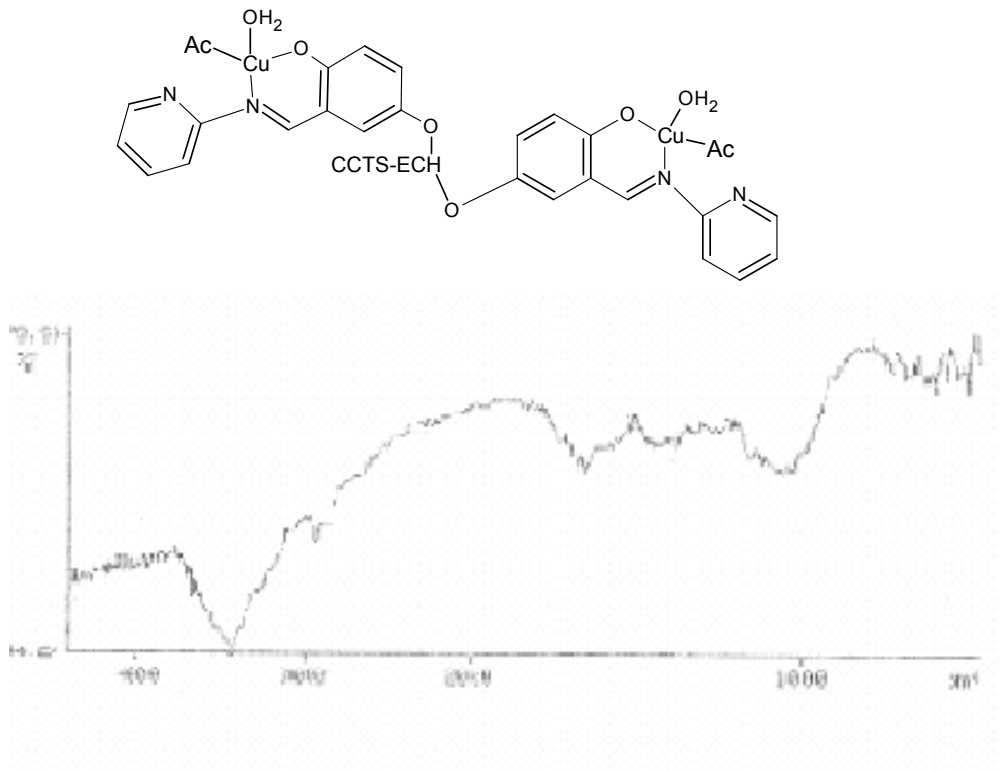
Şekil 7.2.13. CCTS-ECH-PBD-Zn'nin FT-IR Spektrumu



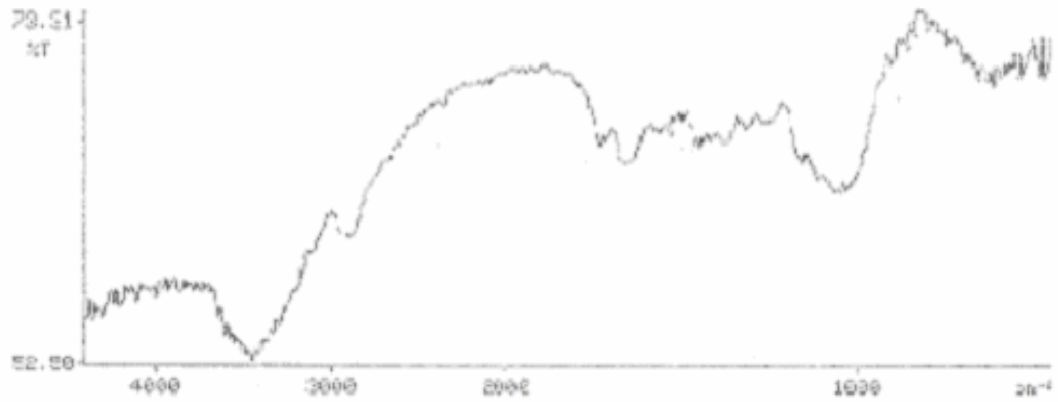
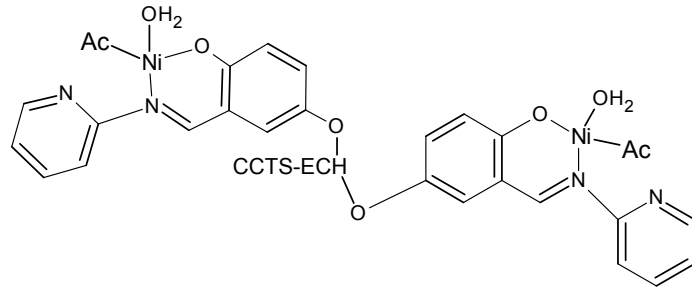
Şekil 7.2.14. CCTS-ECH-PyBD'nin FT-IR Spektrumu



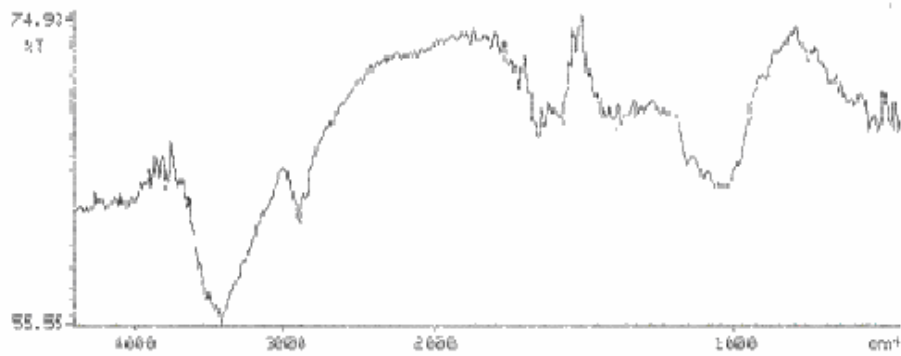
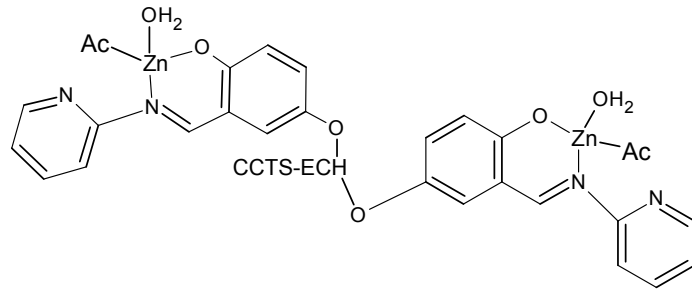
Şekil 7.2.15. CCTS-ECH-PyBD-Cd'nin FT-IR Spektrumu



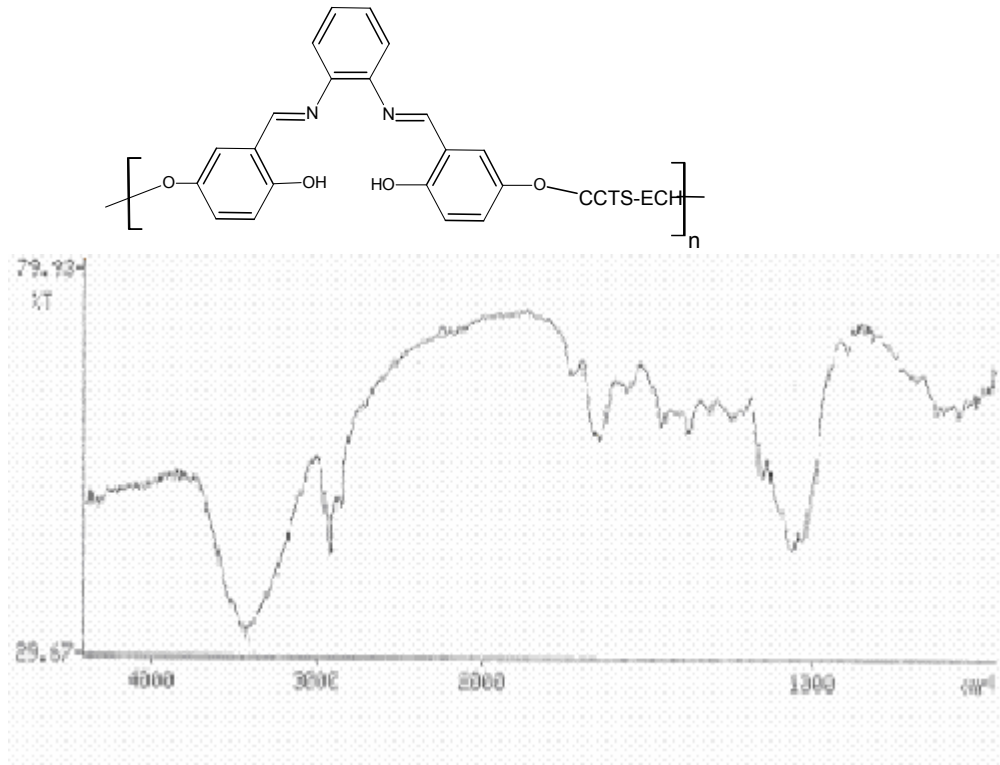
Şekil 7.2.16. CCTS-ECH-PyBD-Cu'nin FT-IR Spektrumu



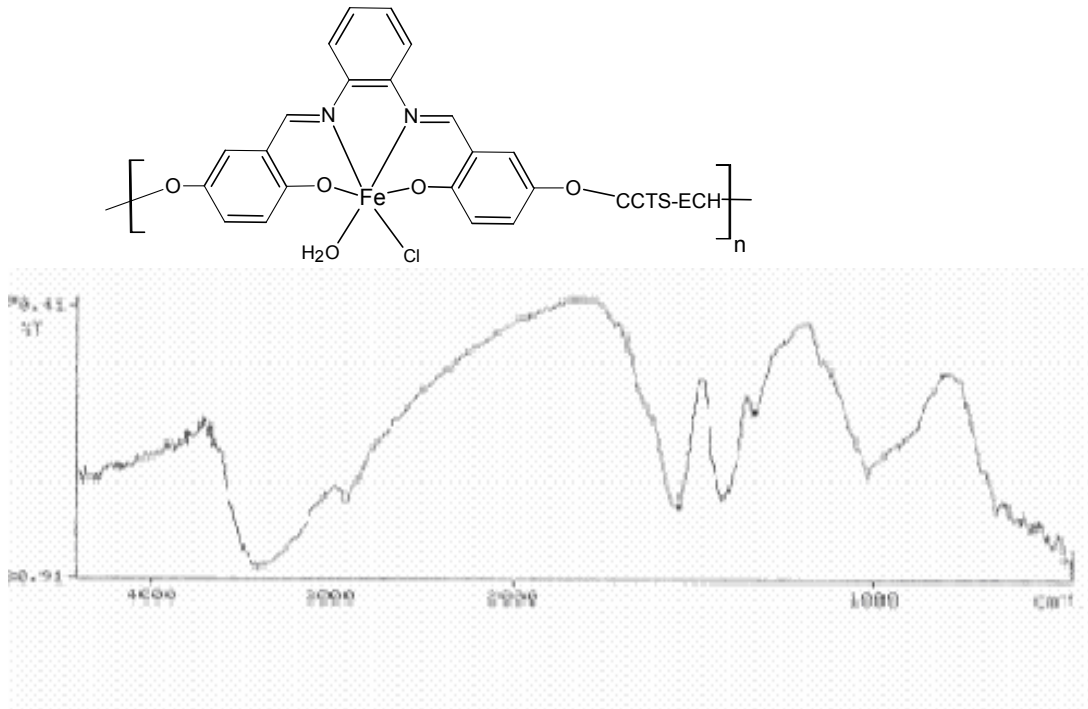
Şekil 7.2.17. CCTS-ECH-PyBD-Ni'nin FT-IR Spektrumu



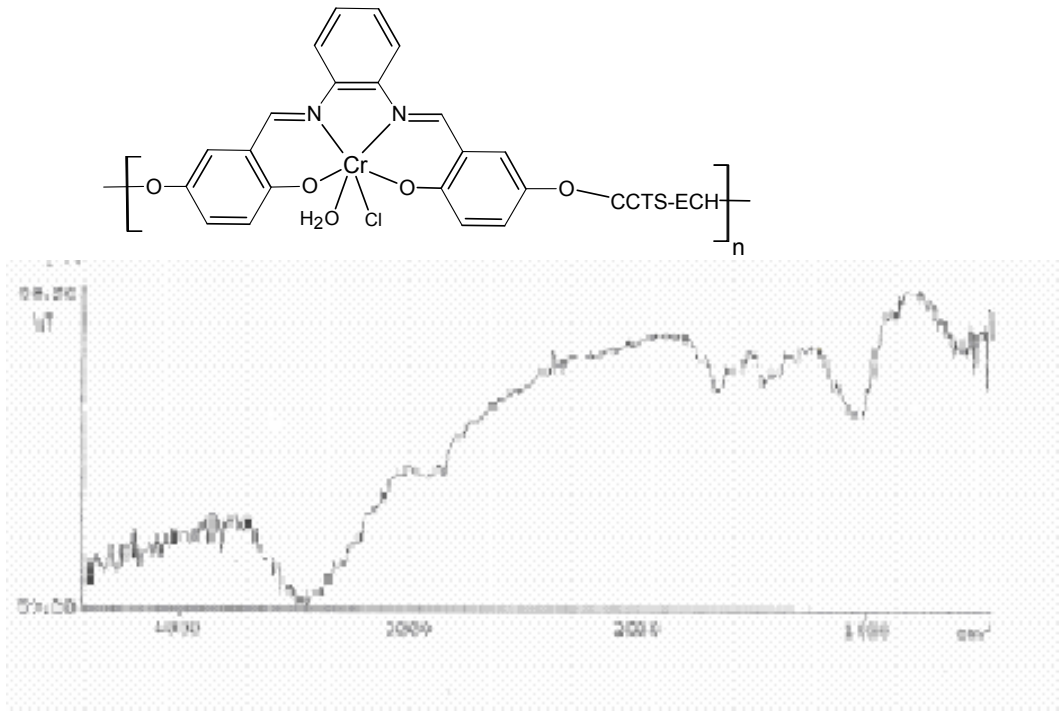
Şekil 7.2.18. CCTS-ECH-PyBD-Zn'nin FT-IR Spektrumu



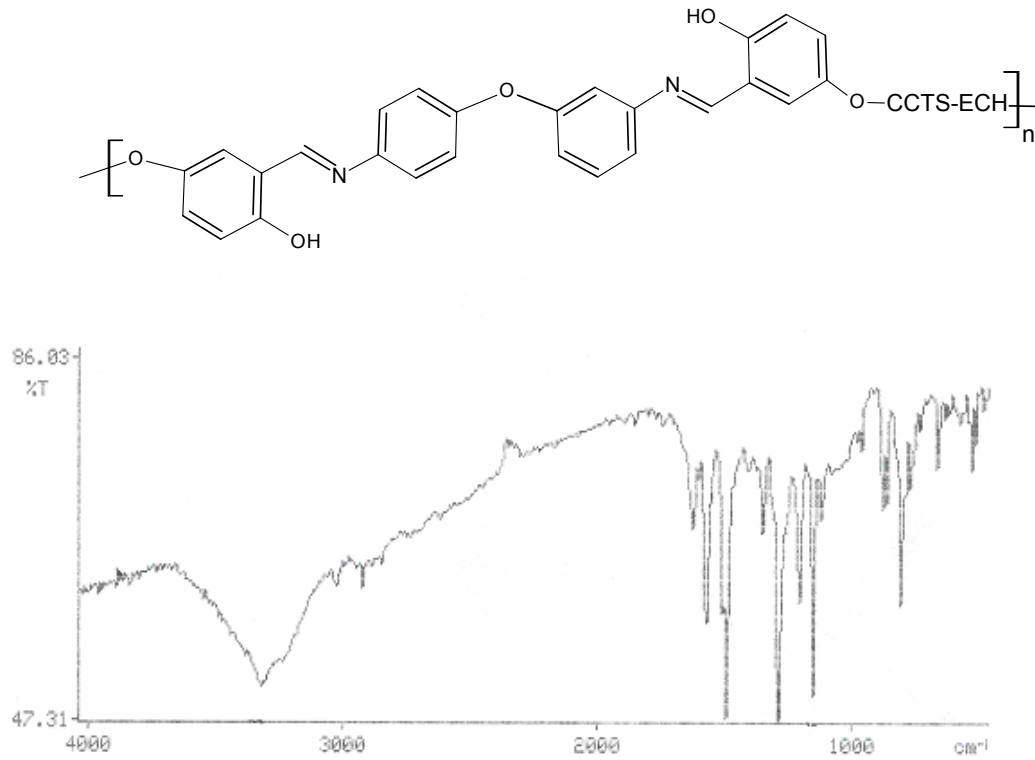
Şekil 7.2.19. CCTS-ECH-DHSalophen'in FT-IR Spektrumu



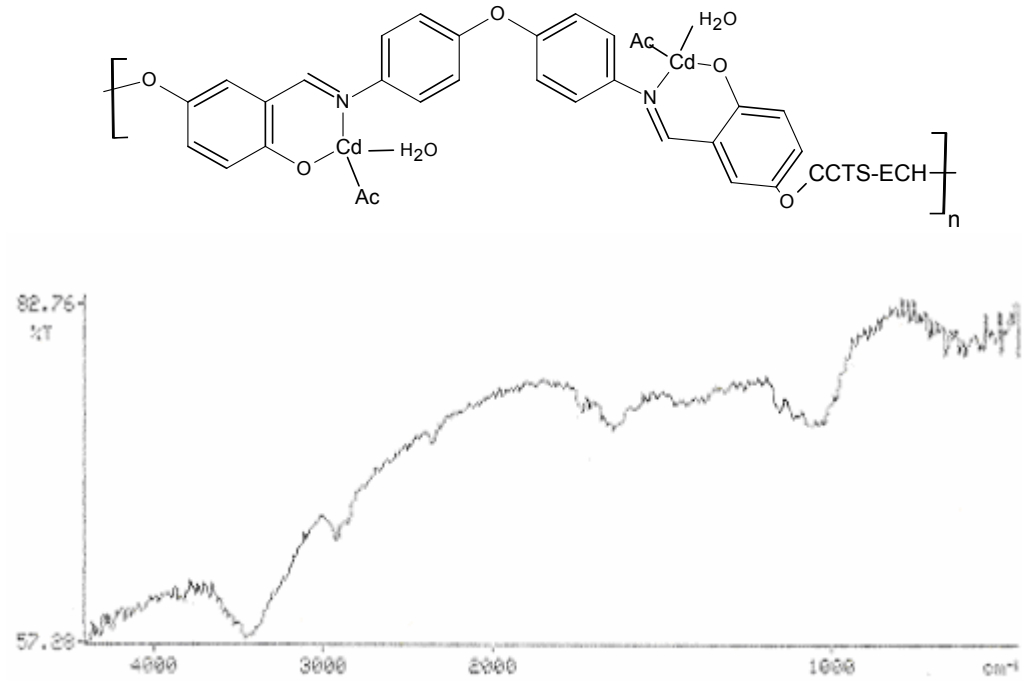
Şekil 7.2.20. CCTS-ECH-DHSalophen-Fe'nin FT-IR Spektrumu



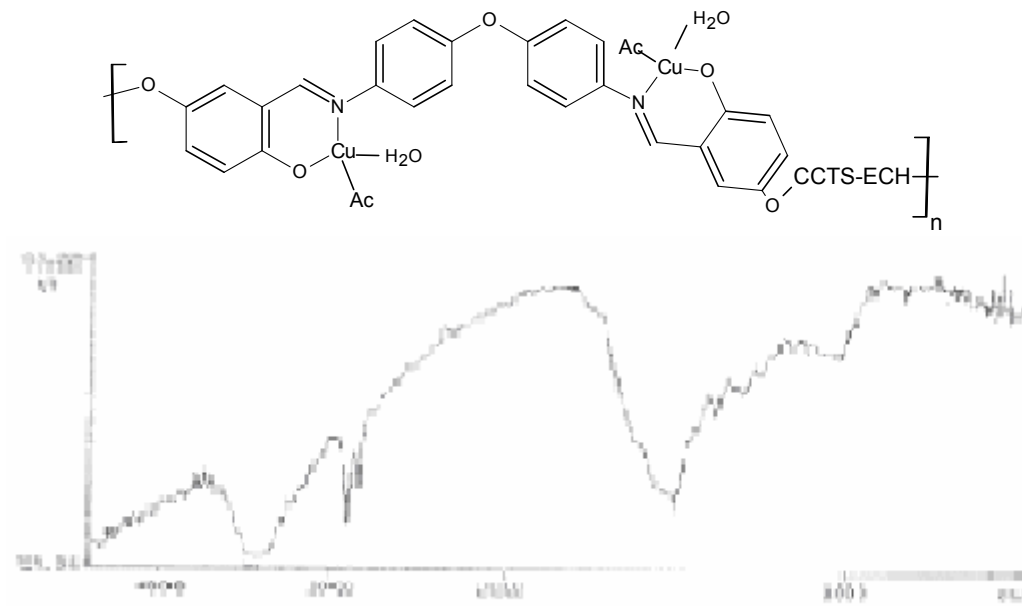
Şekil 7.2.21. CCTS-ECH-DHSalophen-Cr'nin FT-IR Spektrumu



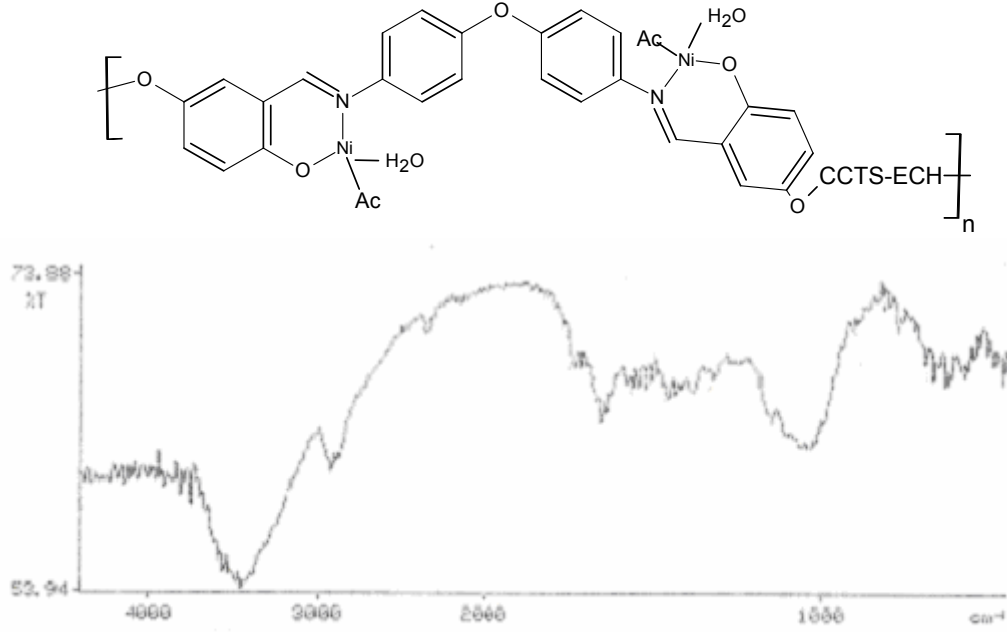
Şekil 7.2.22. CCTS-ECH-DHDPE'nin FT-IR Spektrumu



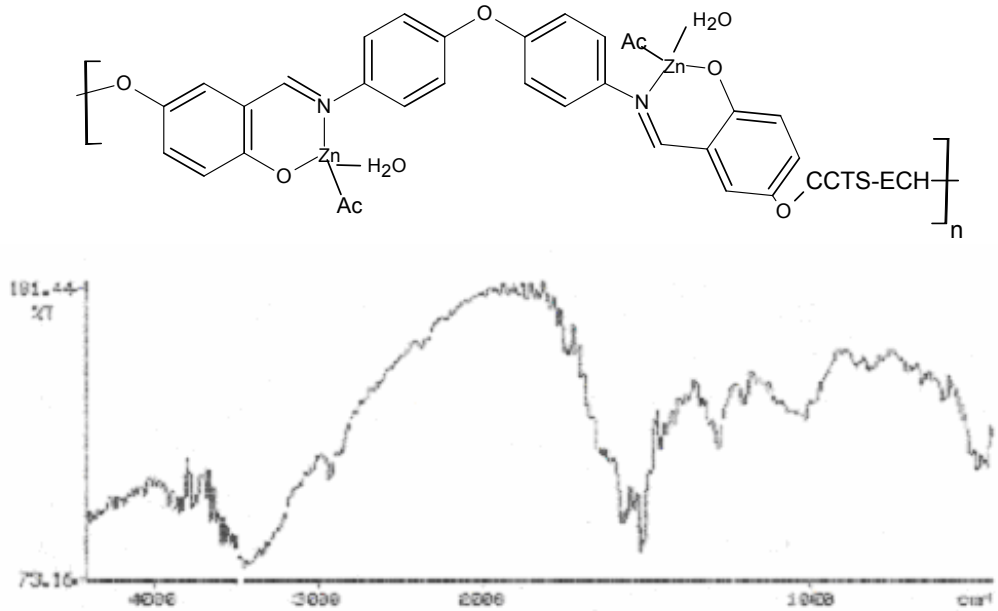
Şekil 7.2.23. CCTS-ECH-DHDPE-Cd'nin FT-IR Spektrumu



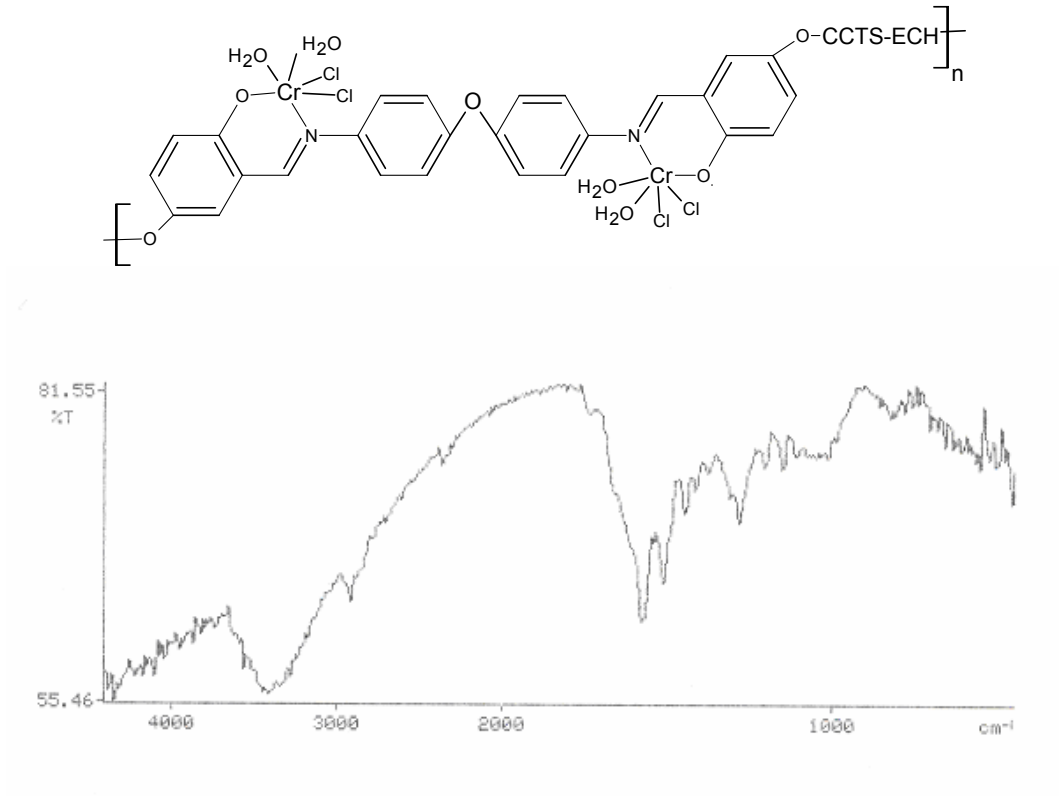
Şekil 7.2.24. CCTS-ECH-DHDPE-Cu'nin FT-IR Spektrumu



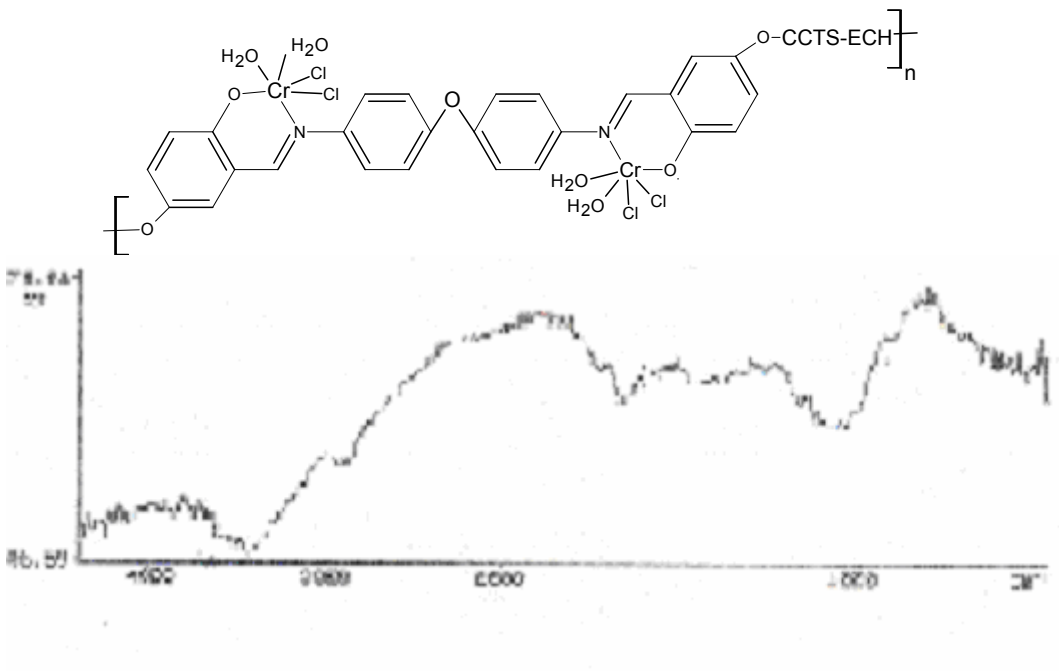
Şekil 7.2.25. CCTS-ECH-DHDPE-Ni'nin FT-IR Spektrumu



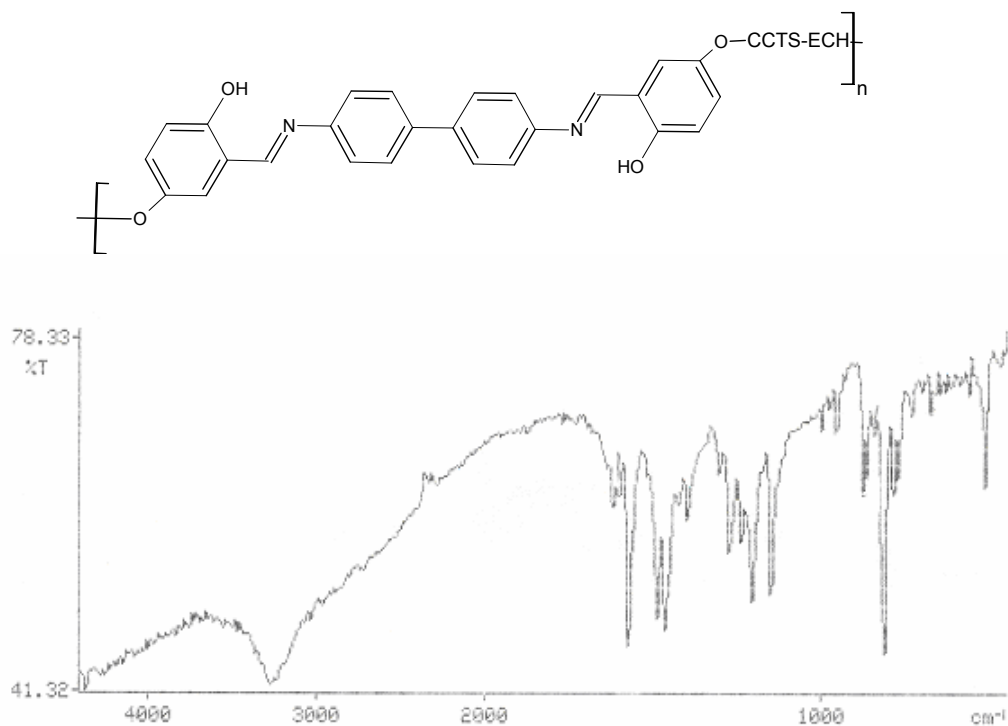
Şekil 7.2.26. CCTS-ECH-DHDPE-Zn'nin FT-IR Spektrumu



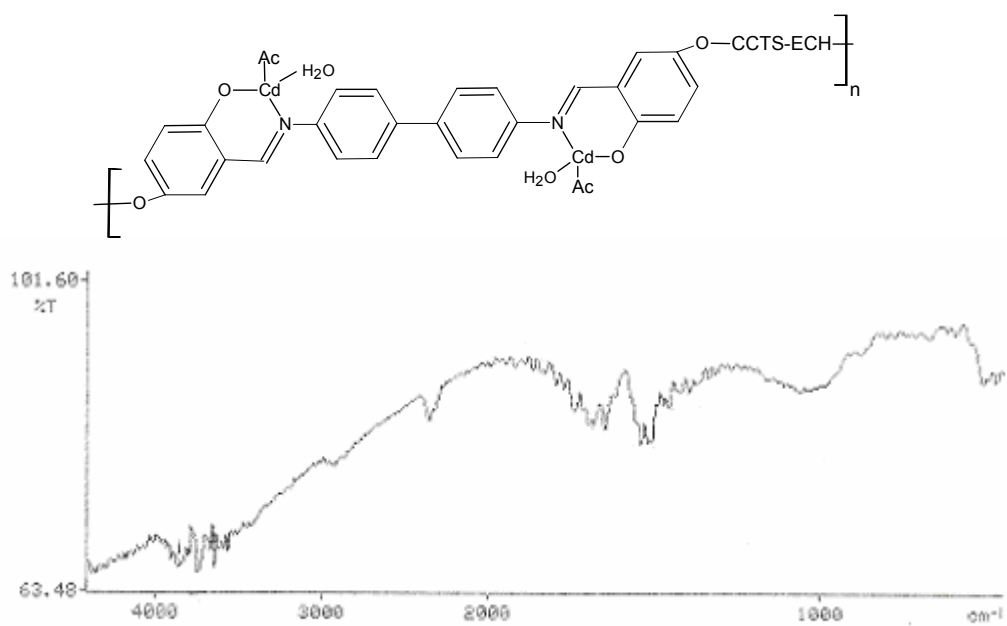
Şekil 7.2.27. CCTS-ECH-DHDPE-Fe'nin FT-IR Spektrumu



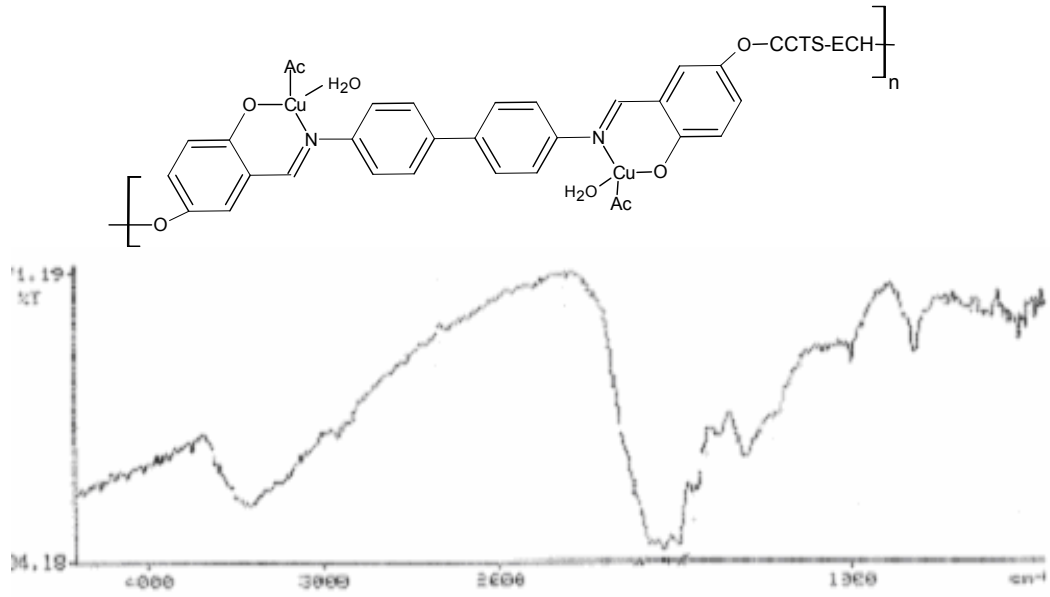
Şekil 7.2.28. CCTS-ECH-DHDPE-Cr'nin FT-IR Spektrumu



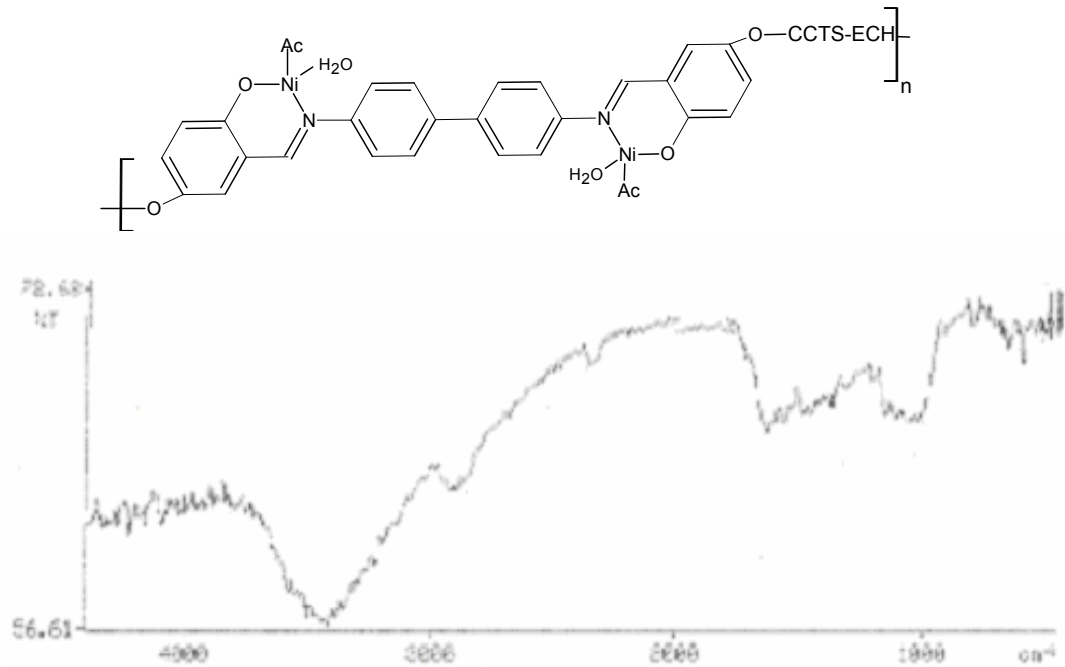
Şekil 7.2.29. CCTS-ECH-DHDBP'nin FT-IR Spektrumu



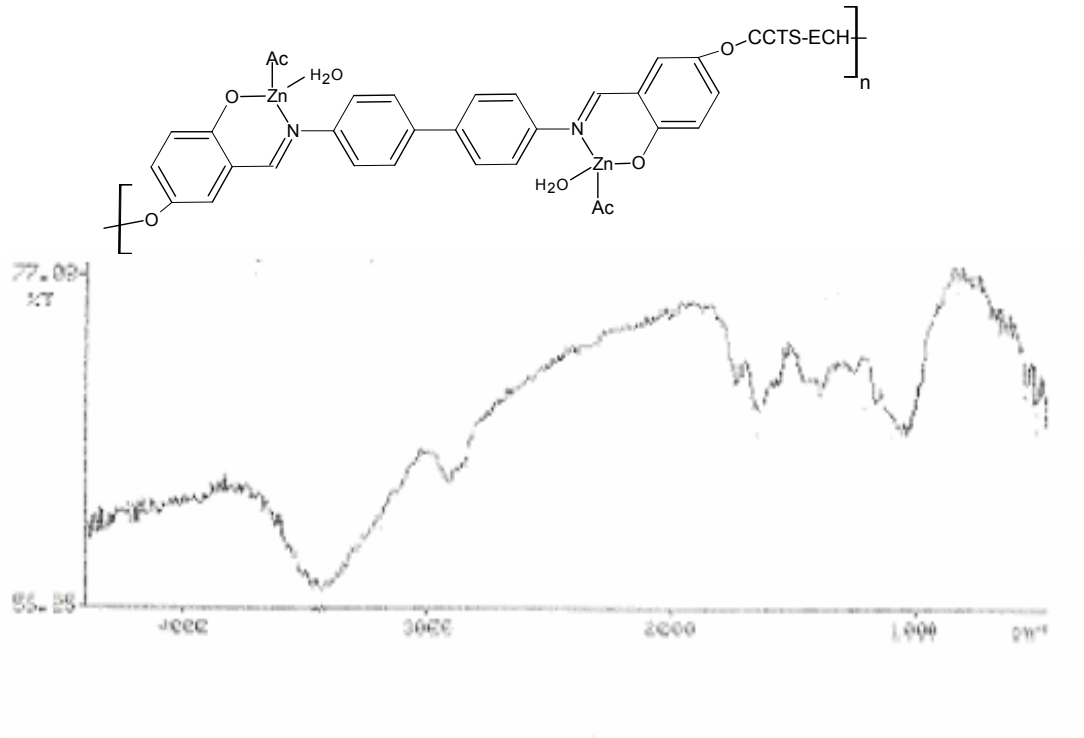
Şekil 7.2.30. CCTS-ECH-DHDBP-Cd'nin FT-IR Spektrumu



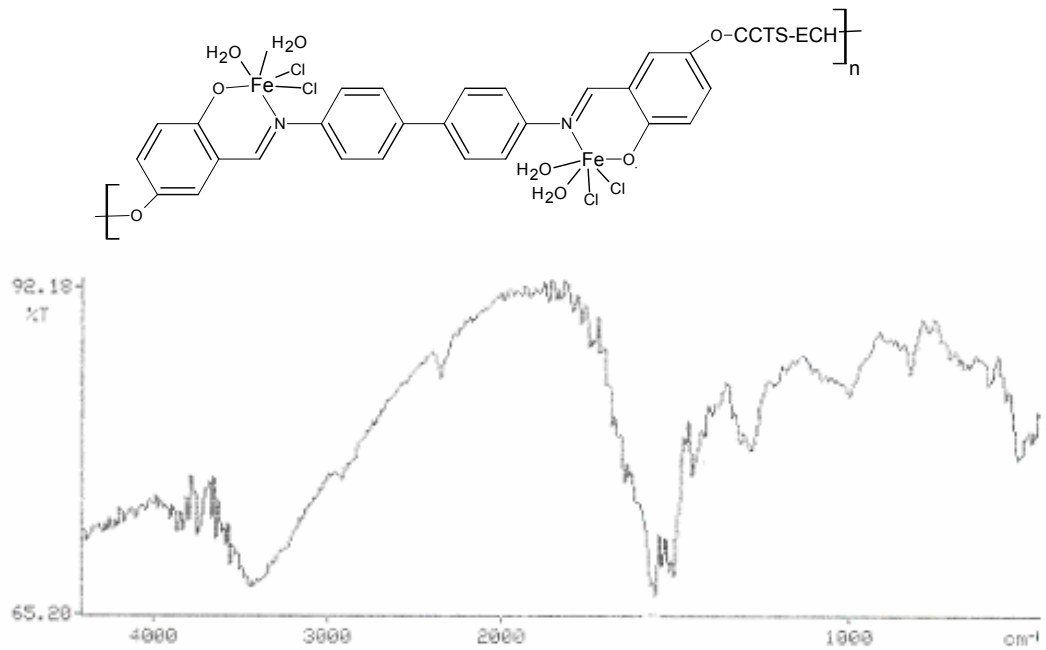
Şekil 7.2.31. CCTS-ECH-DHDBP-Cu'nin FT-IR Spektrumu



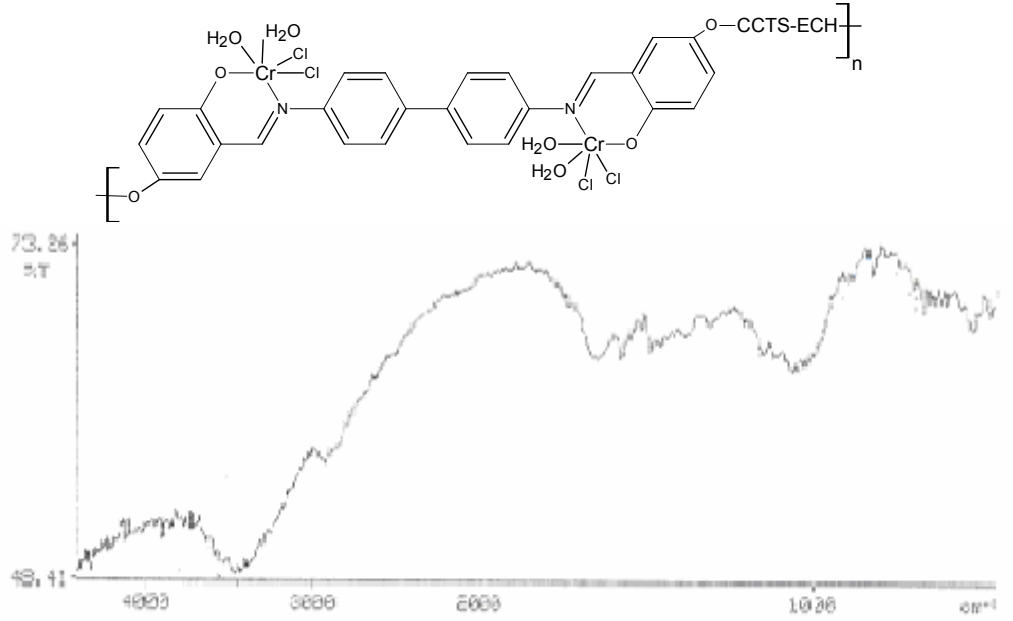
Şekil 7.2.32. CCTS-ECH-DHDBP-Ni'nin FT-IR Spektrumu



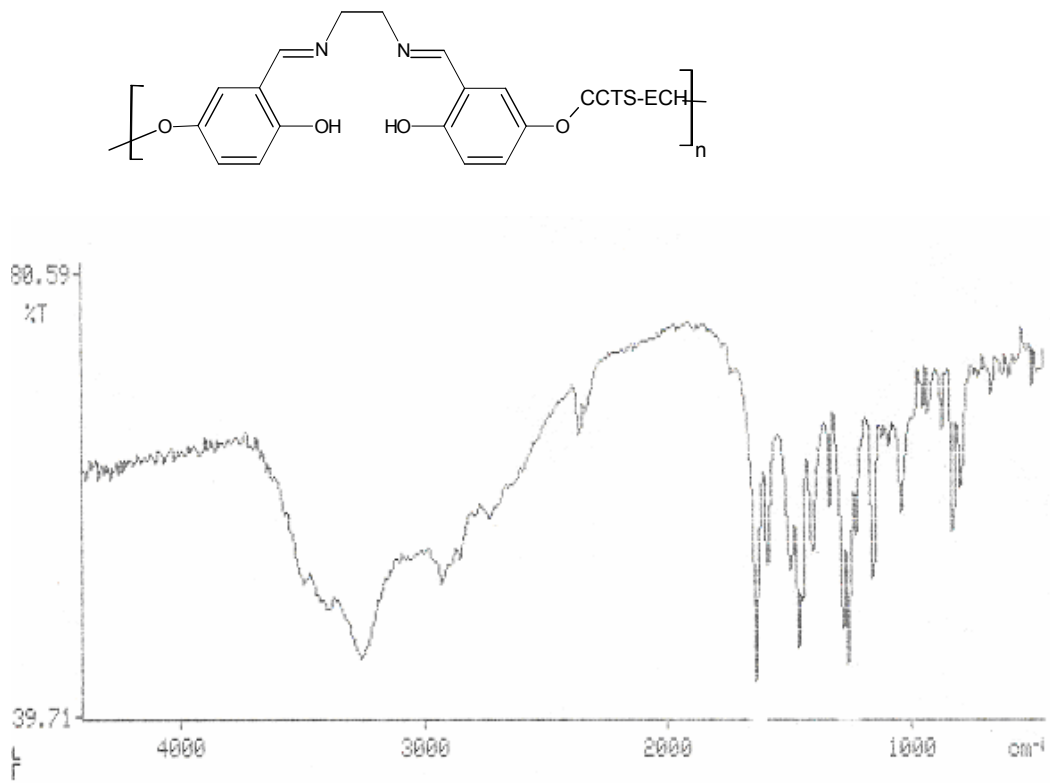
Şekil 7.2.33. CCTS-ECH-DHDBP-Zn'nin FT-IR Spektrumu



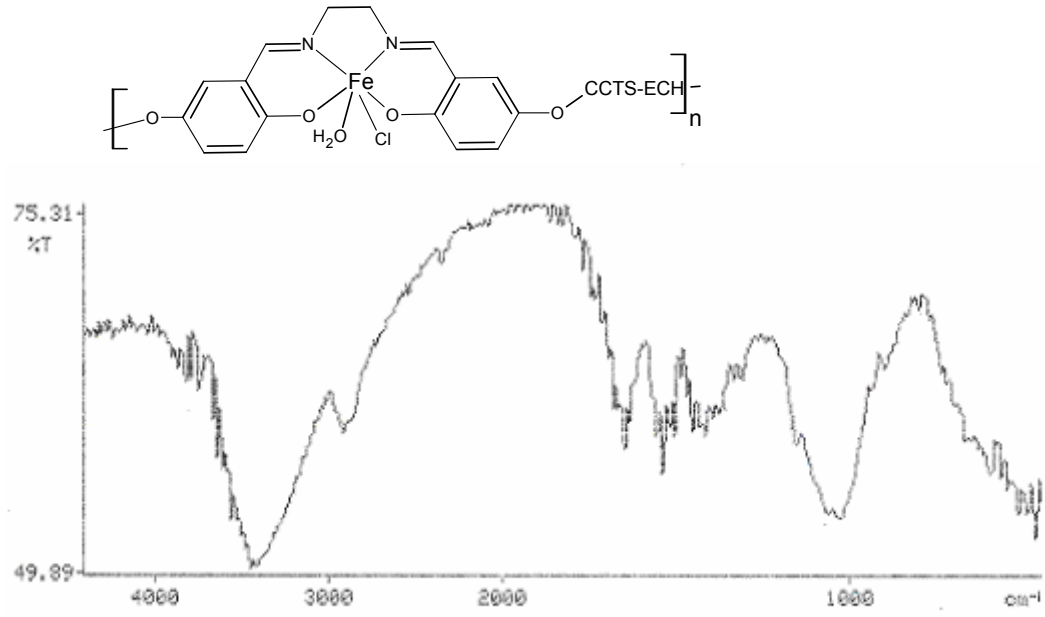
Şekil 7.2.34. CCTS-ECH-DHDBP-Fe'nin FT-IR Spektrumu



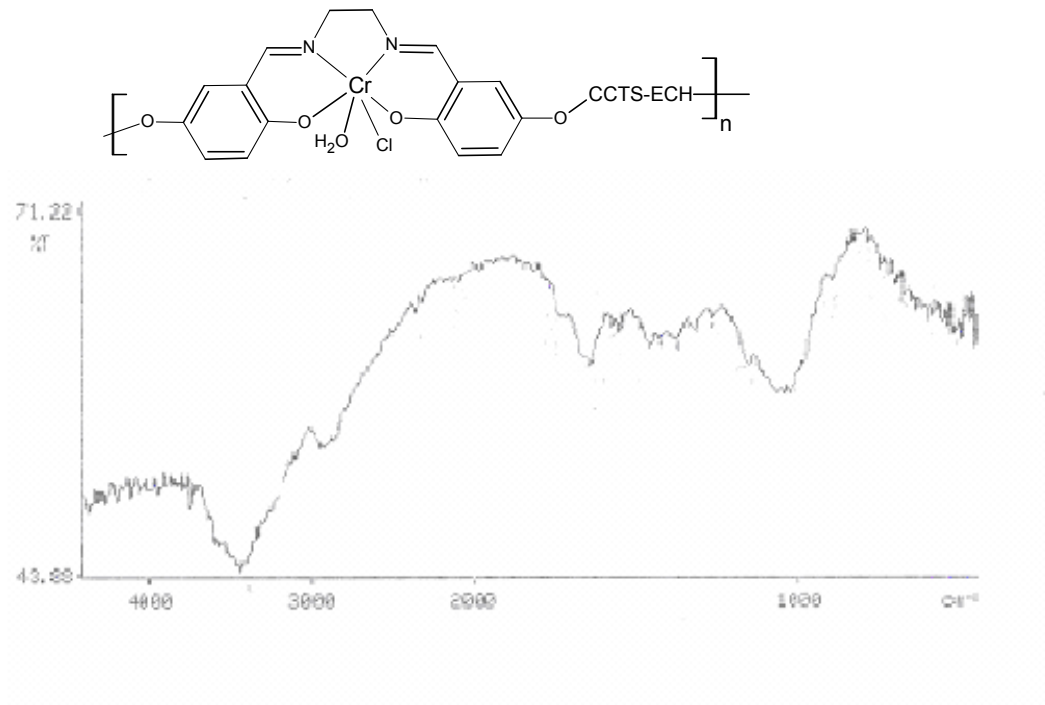
Şekil 7.2.35. CCTS-ECH-DHDBP-Cr'nin FT-IR Spektrumu



Şekil 7.2.36. CCTS-ECH-DHSalenin FT-IR Spektrumu

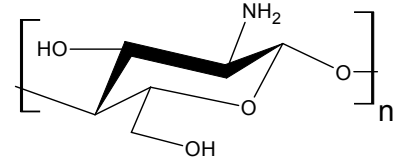
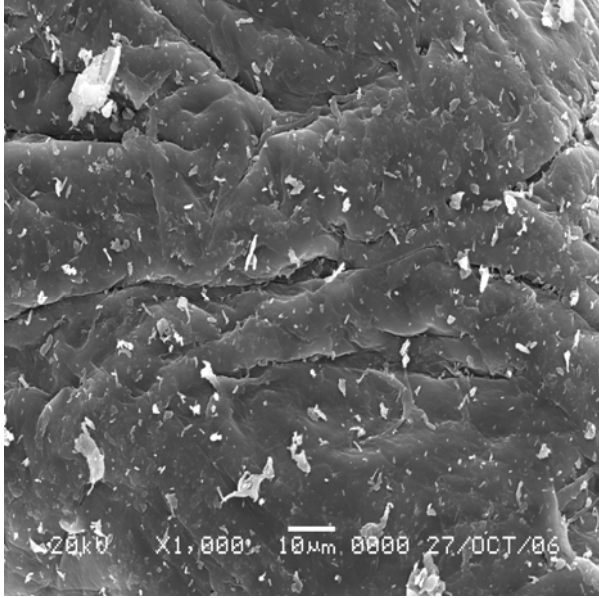


Şekil 7.2.37. CCTS-ECH-DHSalen-Fe'nin FT-IR Spektrumu

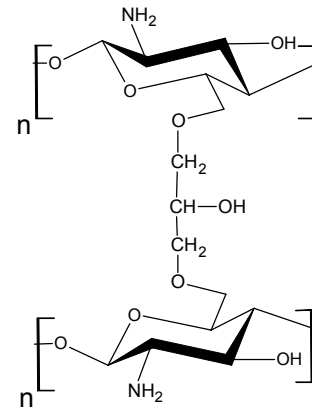
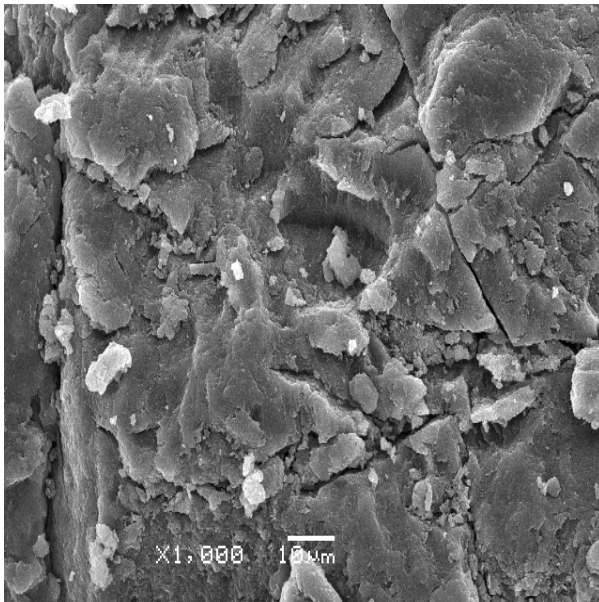


Şekil 7.2.38. CCTS-ECH-DHSalen-Cr'nin FT-IR Spektrumu

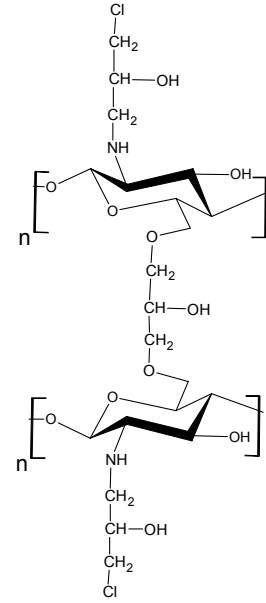
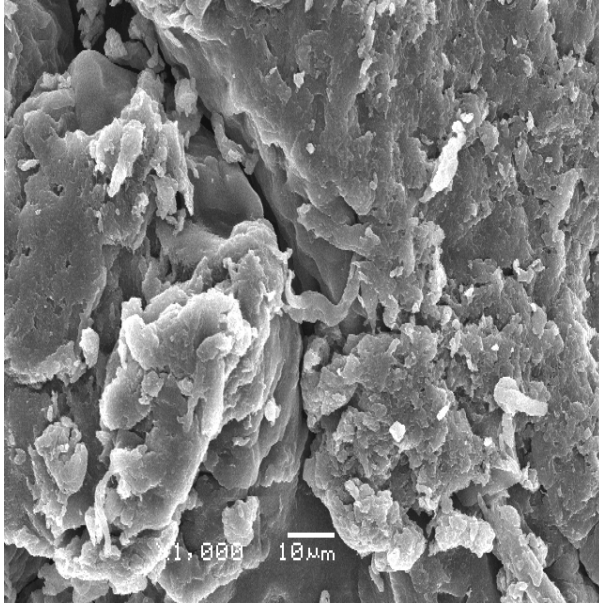
7.3. Ligandların ve Metal Komplekslerinin SEM görüntüleri



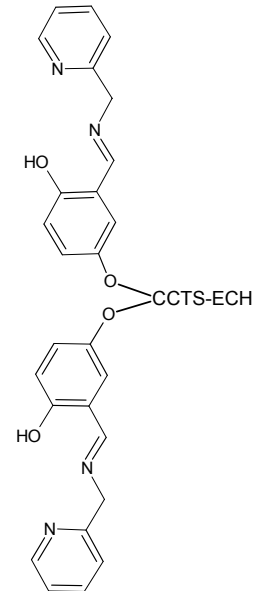
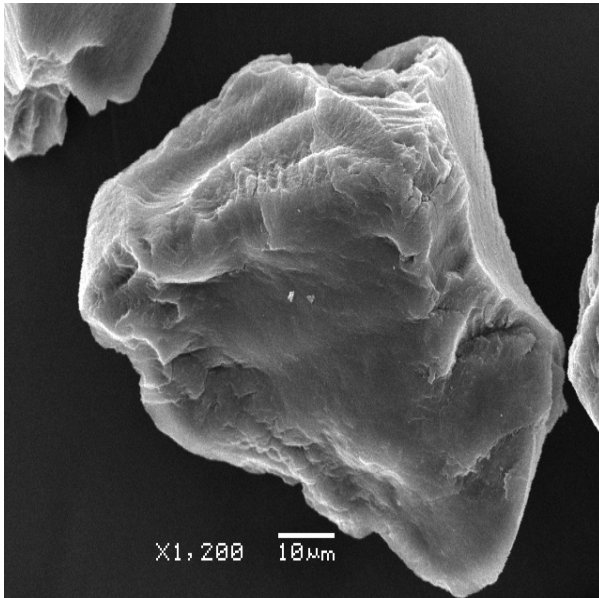
Şekil 7.3.1. Kitosan'nın SEM Fotoğrafi



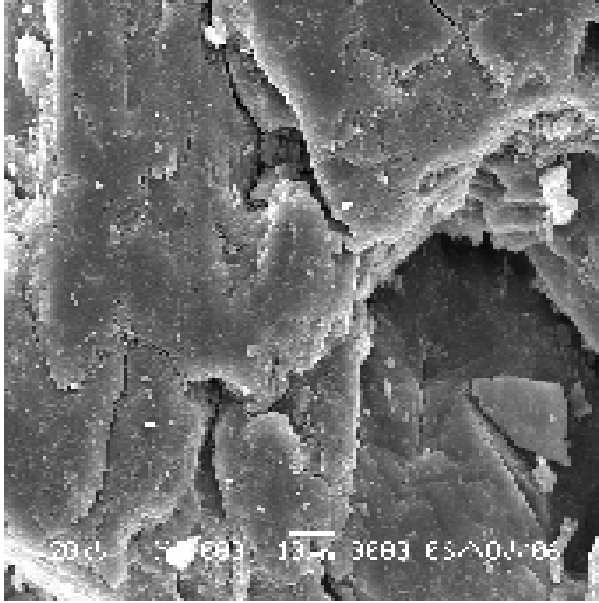
Şekil 7.3.2. CCTS'nin SEM Fotoğrafi



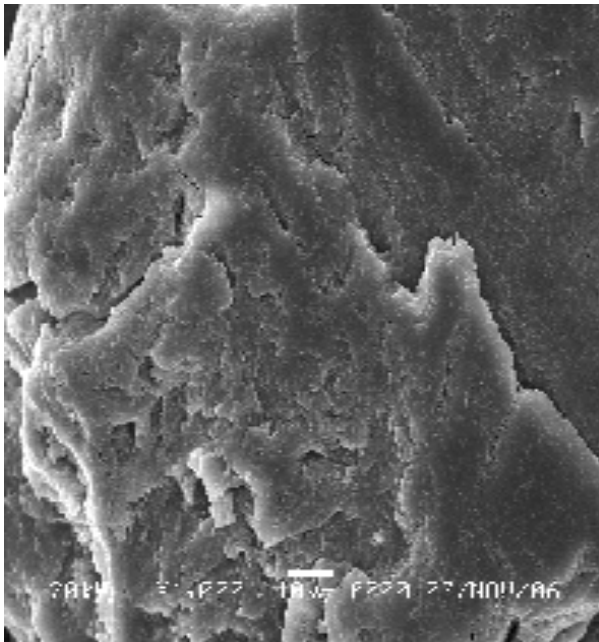
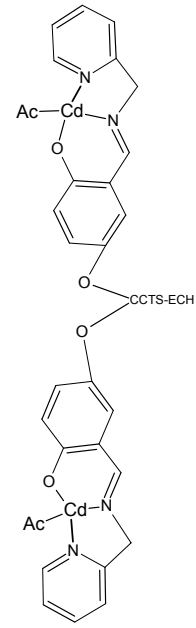
Şekil 7.3.3. CCTS-ECH'nin SEM Fotoğrafi



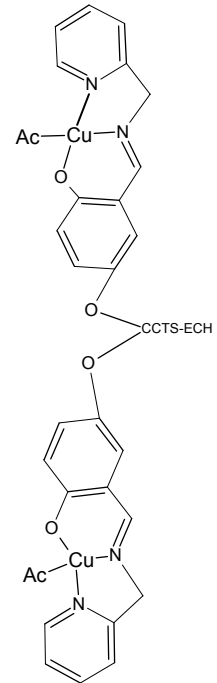
Şekil 7.3.4. CCTS-ECH-PBD'nin SEM Fotoğrafi

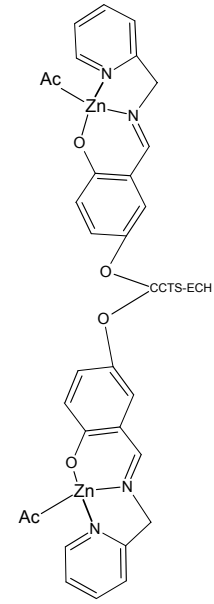
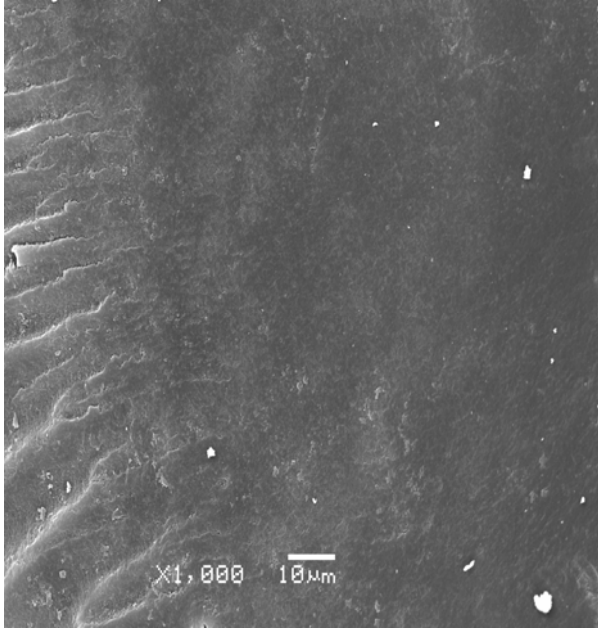


Şekil 7.3.5. CCTS-ECH-PBD-Cd'nin SEM Fotoğrafi

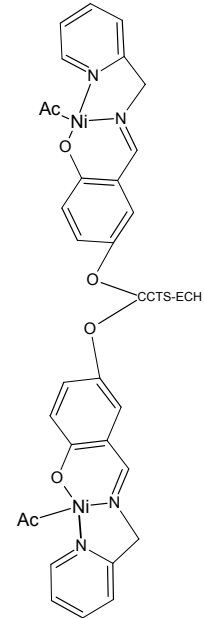
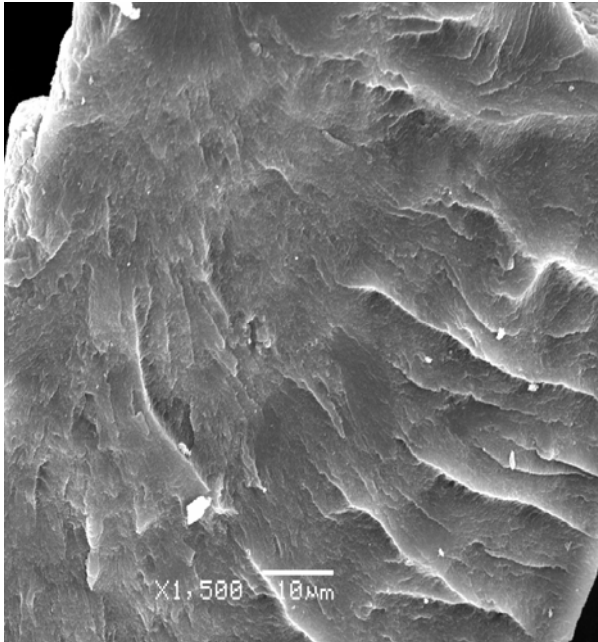


Şekil 7.3.6. CCTS-ECH-PBD-Cu'nin SEM Fotoğrafi

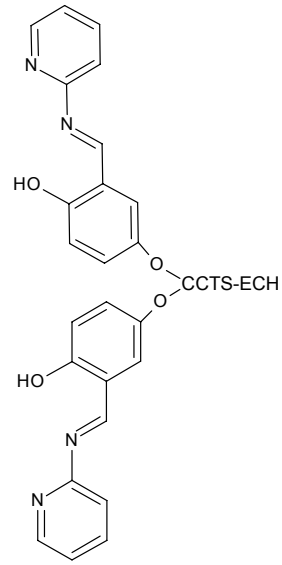
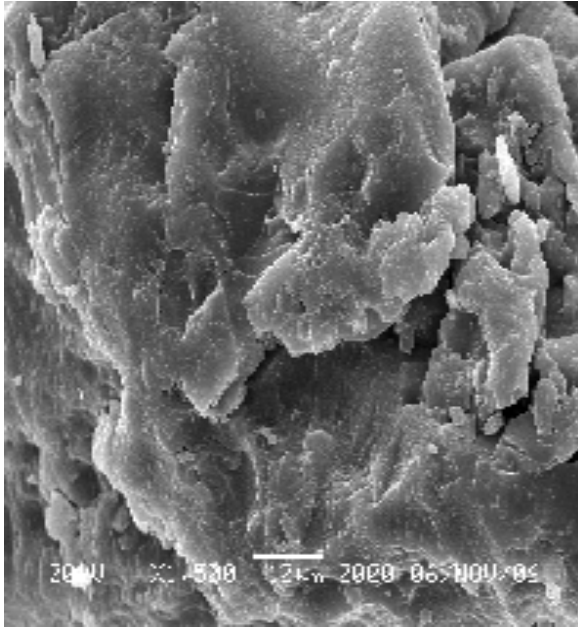




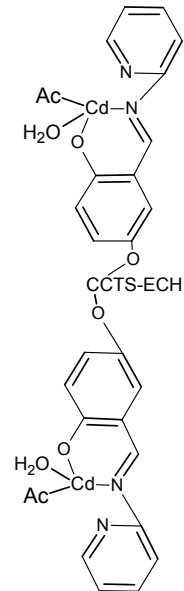
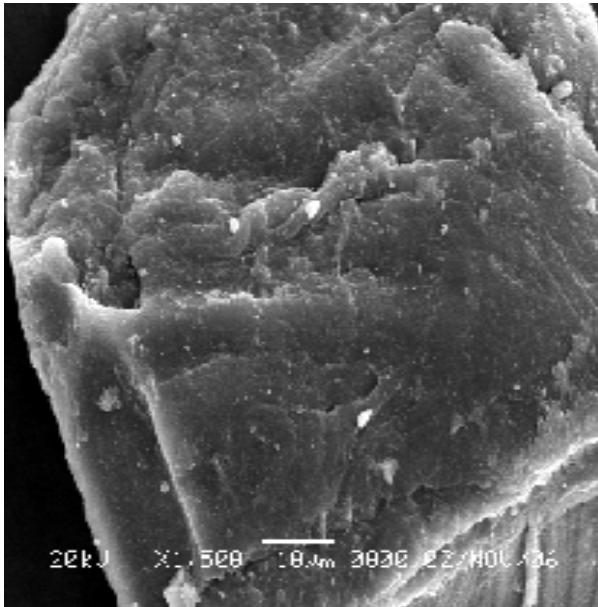
Şekil 7.3.7. CCTS-ECH-PBD-Zn'nin SEM Fotoğrafi



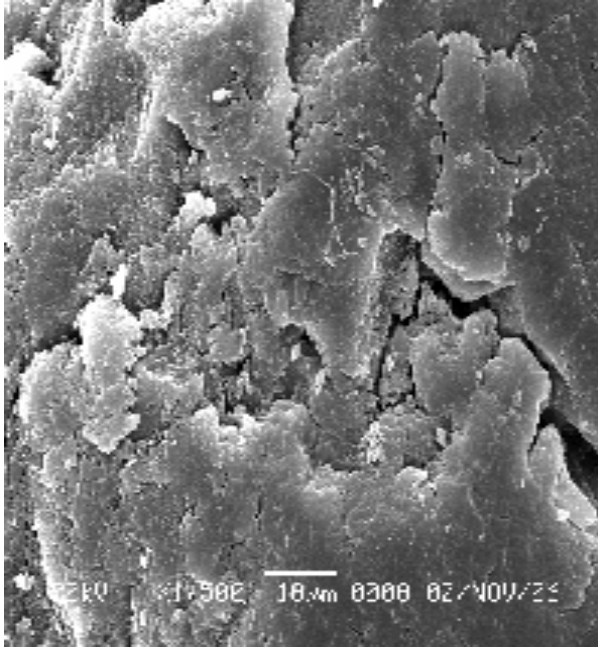
Şekil 7.3.8. CCTS-ECH-PBD-Ni'nin SEM Fotoğrafi



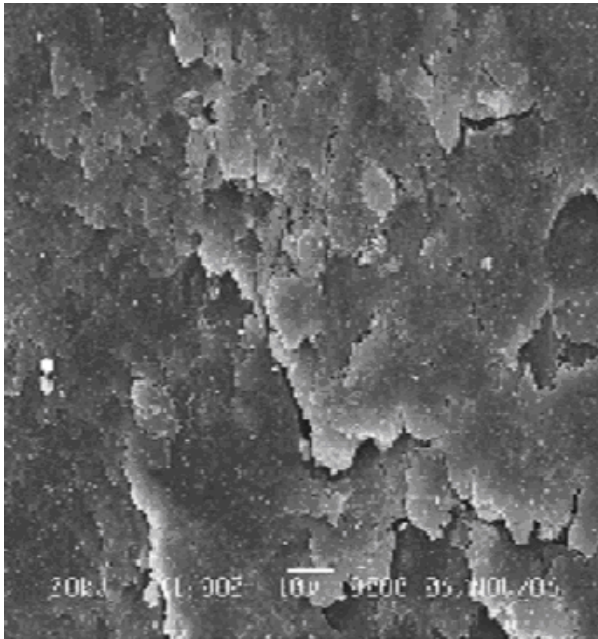
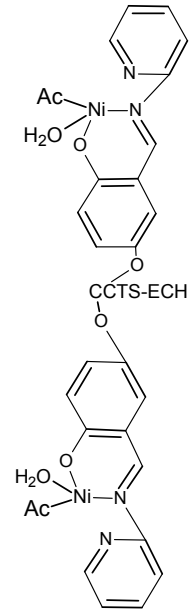
Şekil 7.3.9. CCTS-ECH-PyBD'nin SEM Fotoğrafi



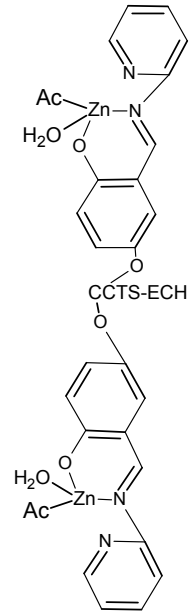
Şekil 7.3.10. CCTS-ECH-PyBD-Cd'nin SEM Fotoğrafi

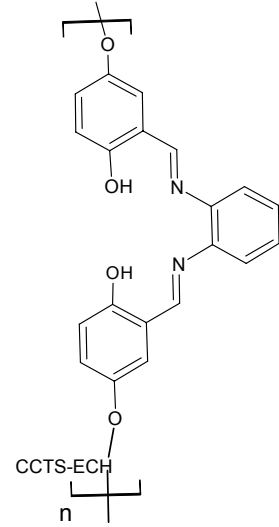
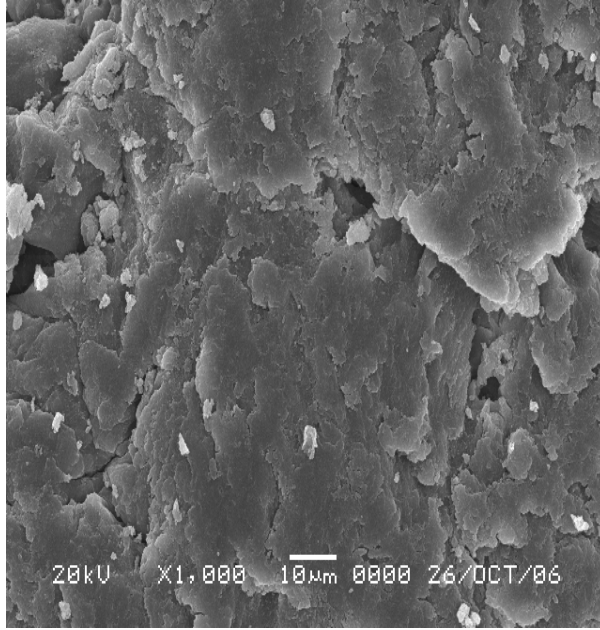


Şekil 7.3.11. CCTS-ECH-PyBD-Ni'nin SEM Fotoğrafi

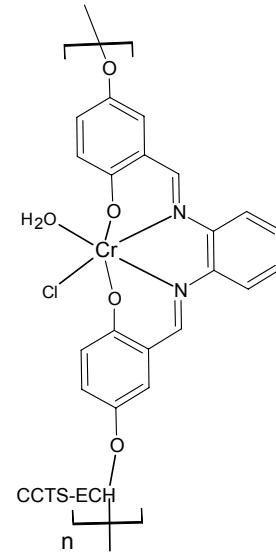
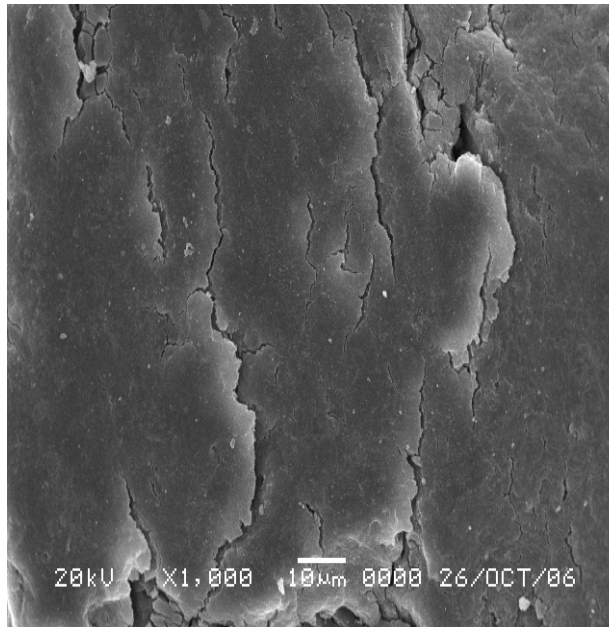


Şekil 7.3.12. CCTS-ECH-PyBD-Zn'nin SEM Fotoğrafi

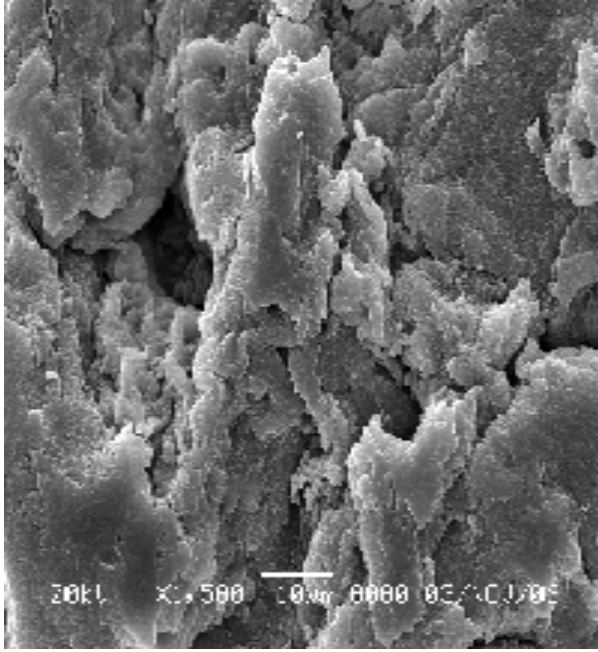




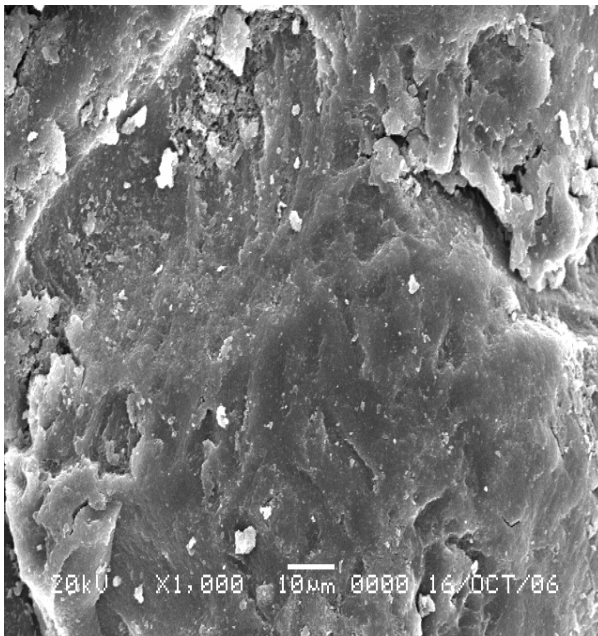
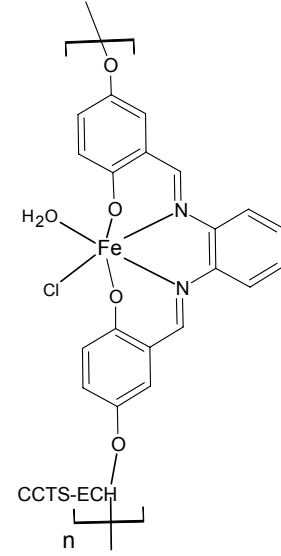
Şekil 7.3.13. CCTS-ECH-DHSalophen'nin SEM Fotoğrafi



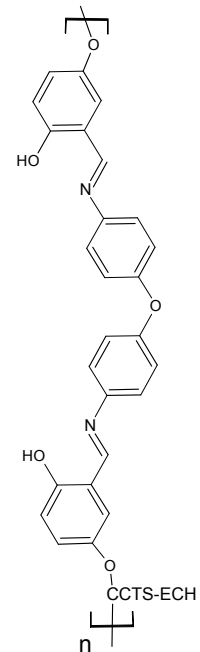
Şekil 7.3.14. CCTS-ECH-DHSalophen-Cr'nin SEM Fotoğrafi

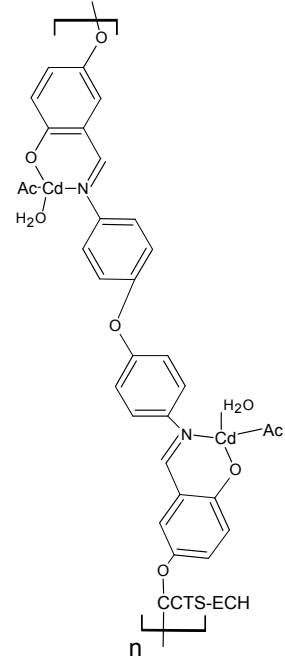
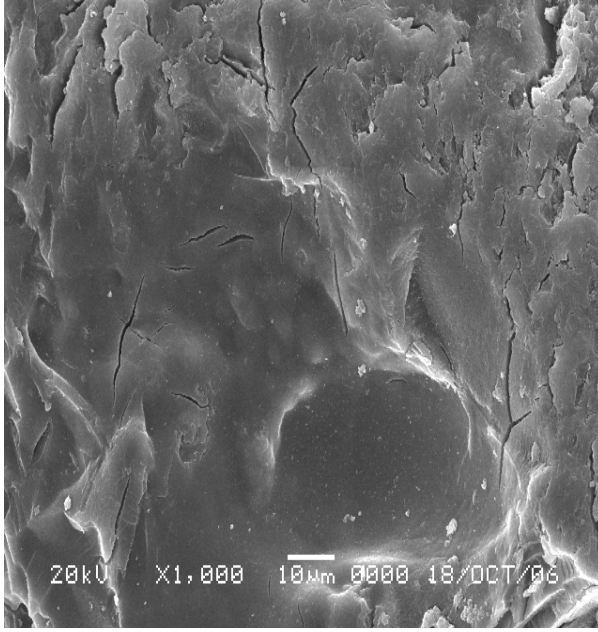


Şekil 7.3.15. CCTS-ECH-DHSalophen-Fe'nin SEM Fotoğrafi

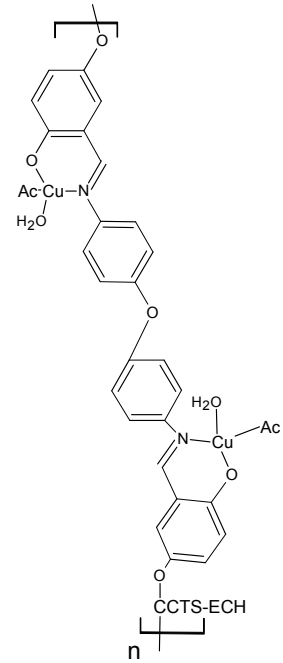
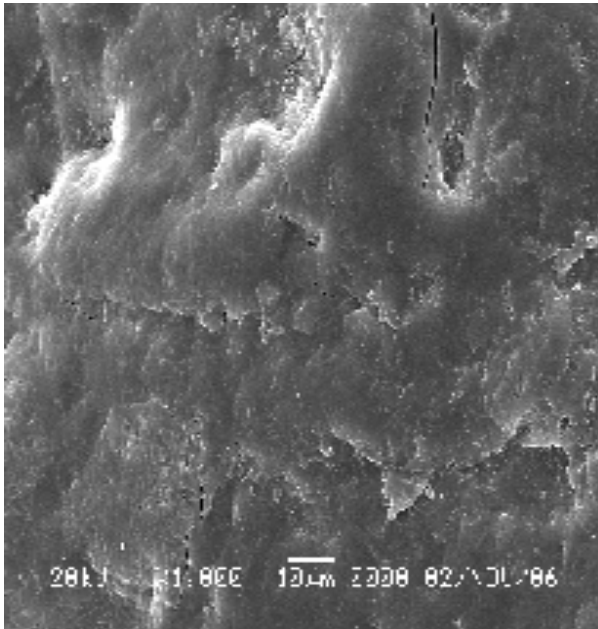


Şekil 7.3.16. CCTS-ECH-DHDPE'nin SEM Fotoğrafi

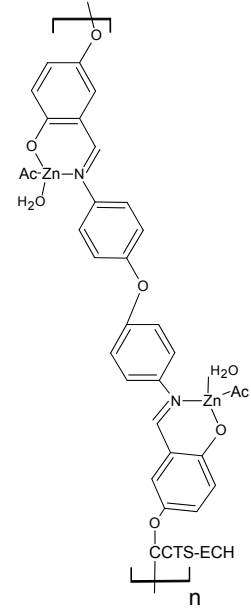
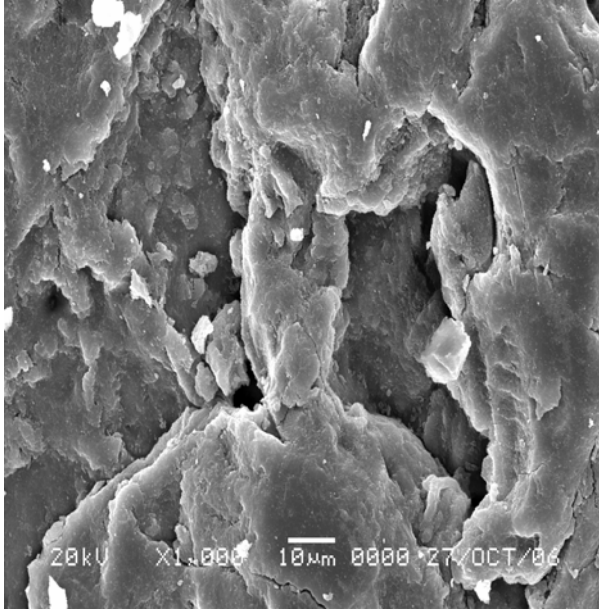




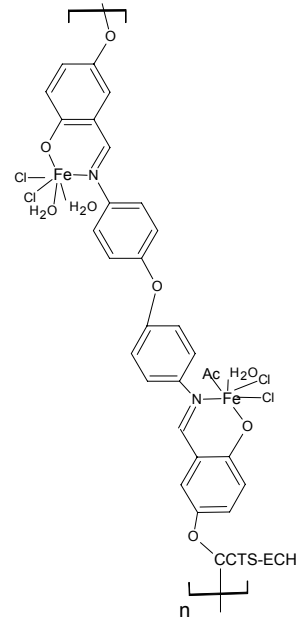
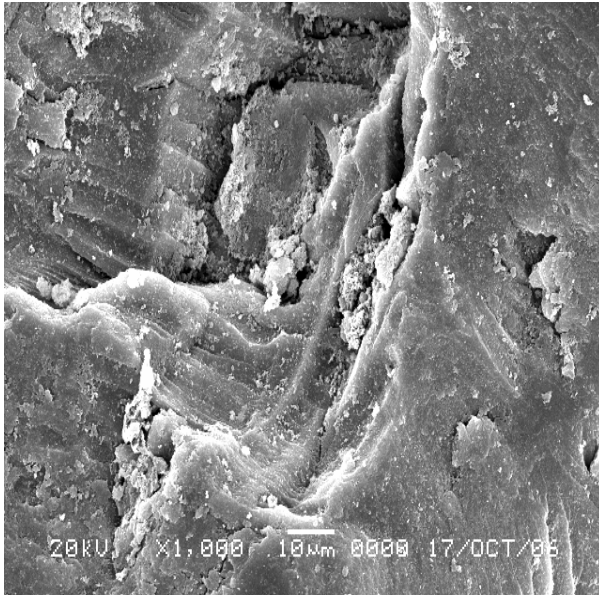
Şekil 7.3.17. CCTS-ECH-DHDPE-Cd'nin SEM Fotoğrafi



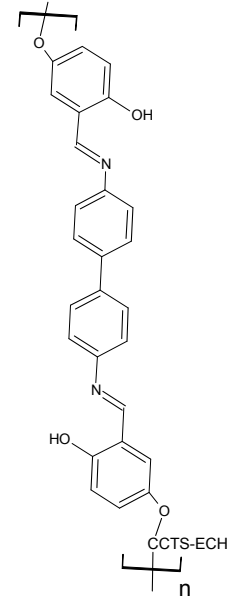
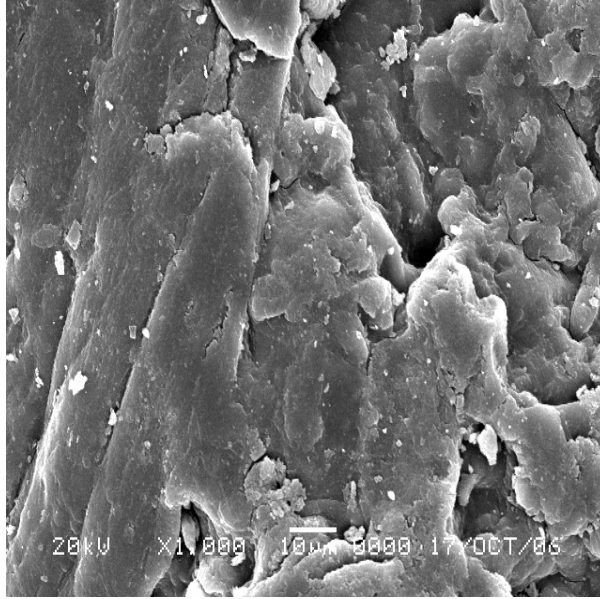
Şekil 7.3.18. CCTS-ECH-DHDPE-Cu'nin SEM Fotoğrafi



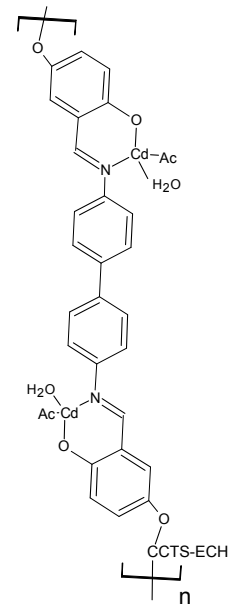
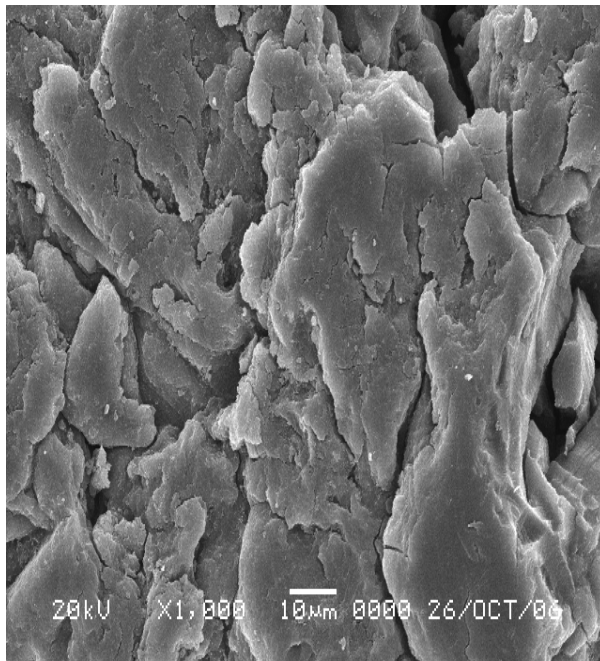
Şekil 7.3.19. CCTS-ECH-DHDPE-Zn'nin SEM Fotoğrafi



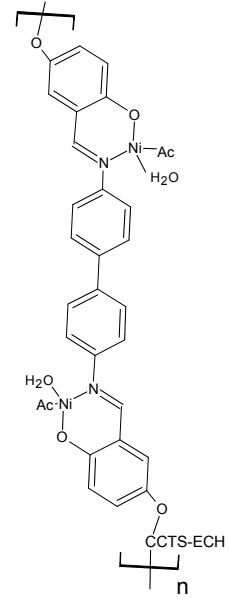
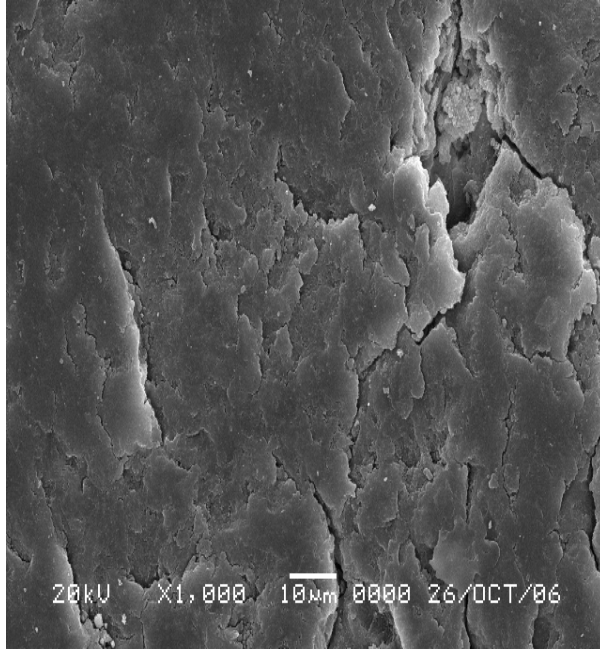
Şekil 7.3.20. CCTS-ECH-DHDPE-Fe'nin SEM Fotoğrafi



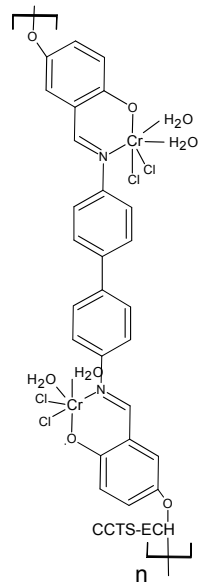
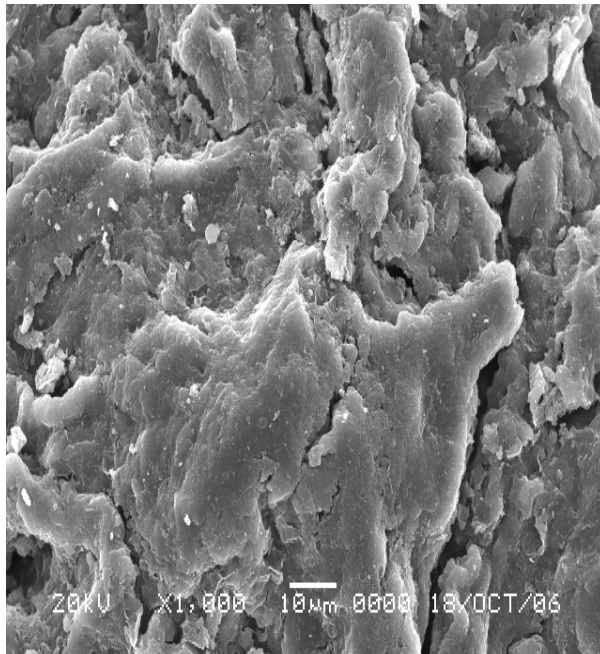
Şekil 7.3.21. CCTS-ECH-DHDBP'nin SEM Fotoğrafi



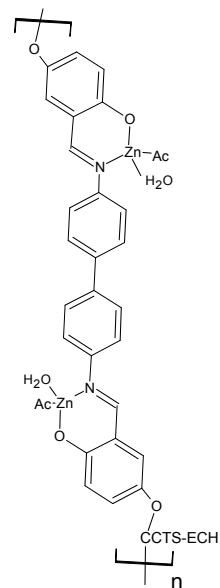
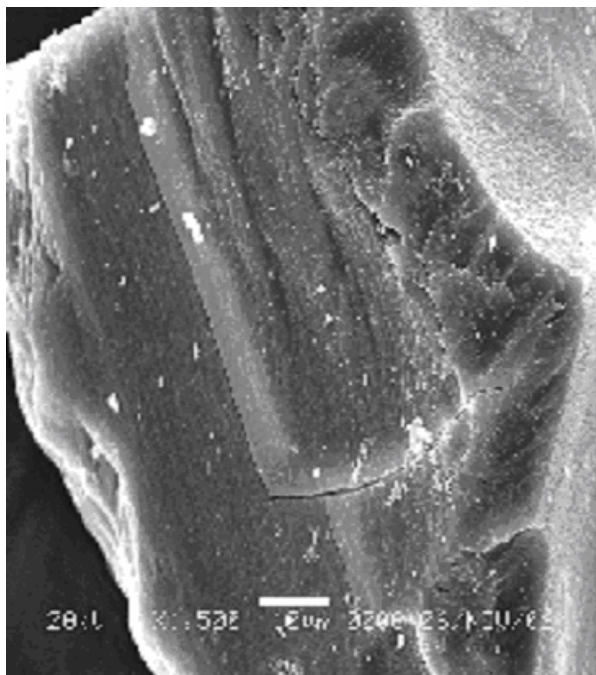
Şekil 7.3.22. CCTS-ECH-DHDBP-Cd'nin SEM Fotoğrafi



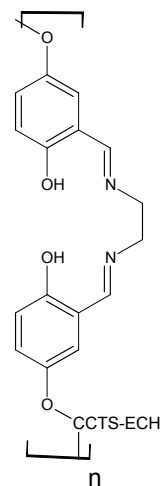
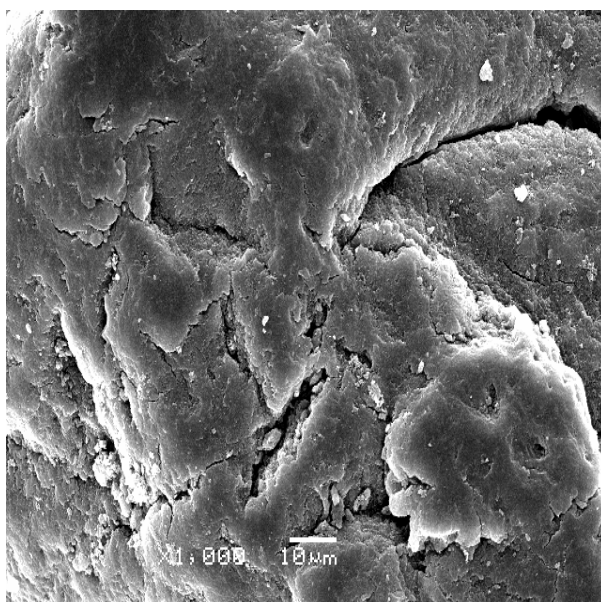
Şekil 7.3.23. CCTS-ECH-DHDBP-Ni'nin SEM Fotoğrafi



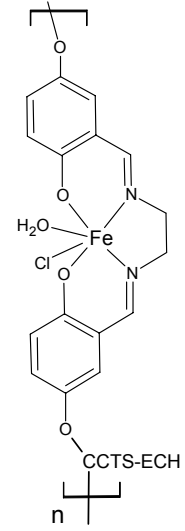
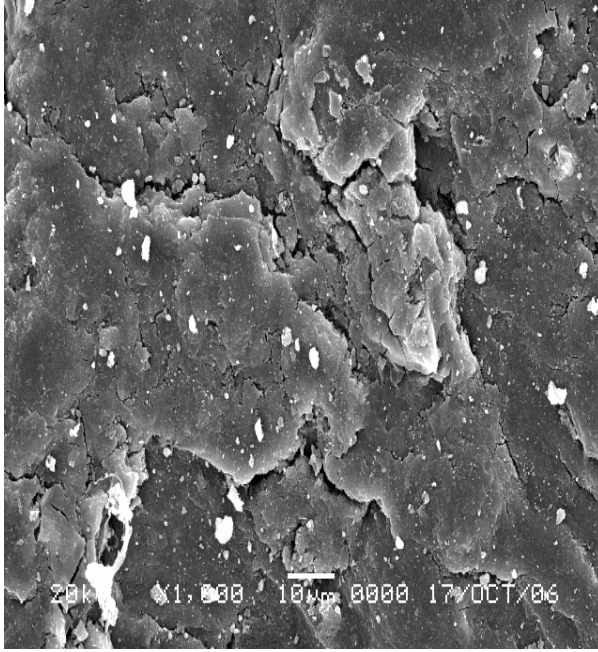
Şekil 7.3.24. CCTS-ECH-DHDBP-Cr'nin SEM Fotoğrafi



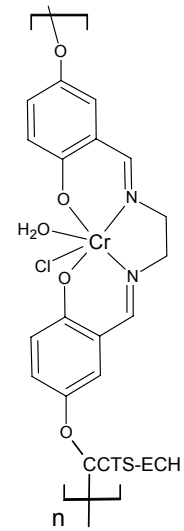
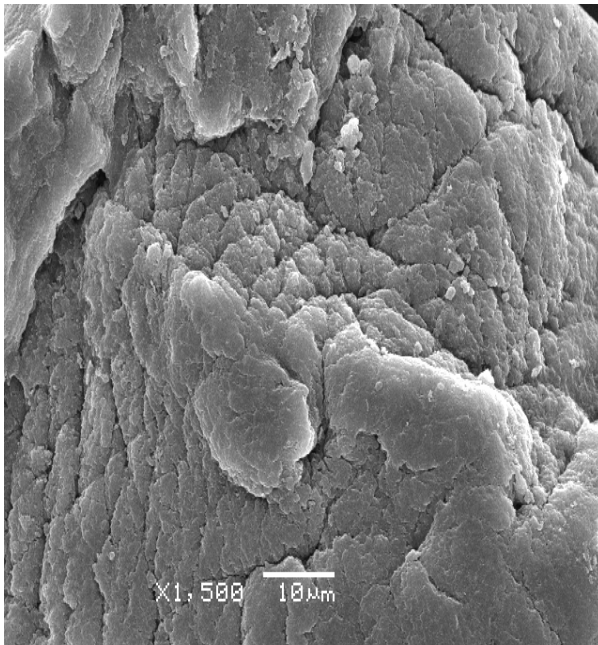
Şekil 7.3.25. CCTS-ECH-DHDBP-Zn'nin SEM Fotoğrafi



Şekil 7.3.26. CCTS-ECH-DHSalen'in SEM Fotoğrafi

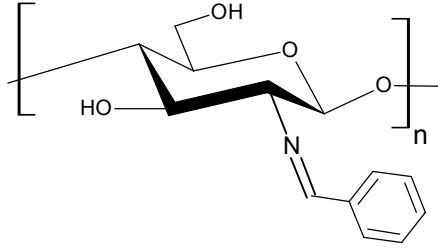


Şekil 7.3.27. CCTS-ECH-DHSalen-Fe'nin SEM Fotoğrafi

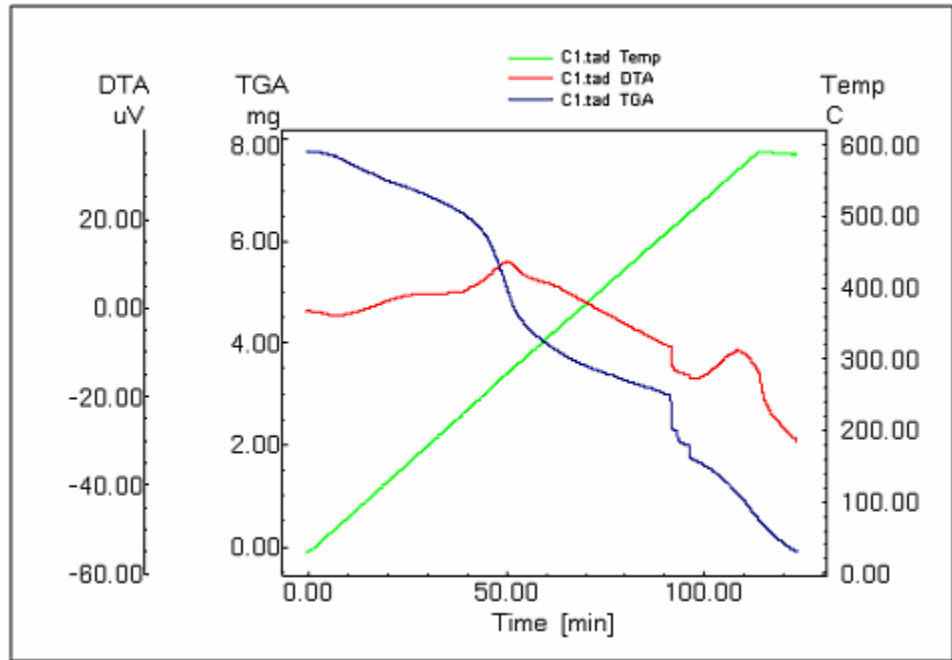


Şekil 7.3.28. CCTS-ECH-DHSalen-Cr'nin SEM Fotoğrafi

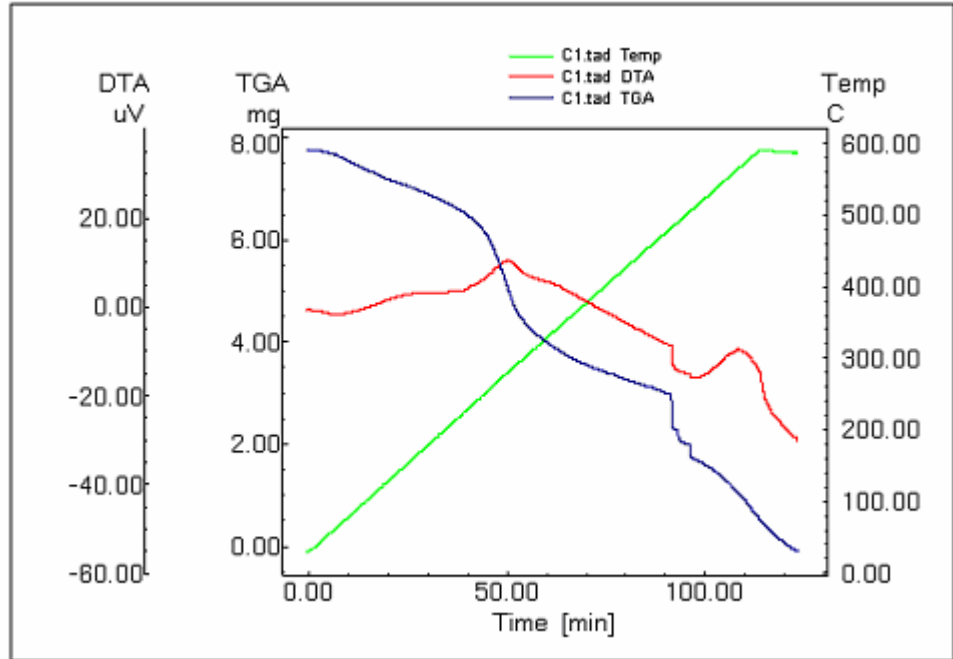
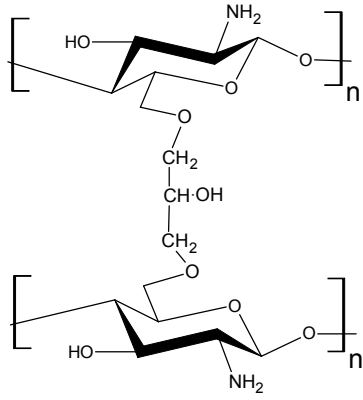
7.4.Bazı Ligandların ve Metal Komplekslerinin TGA/DTA Diyagramları



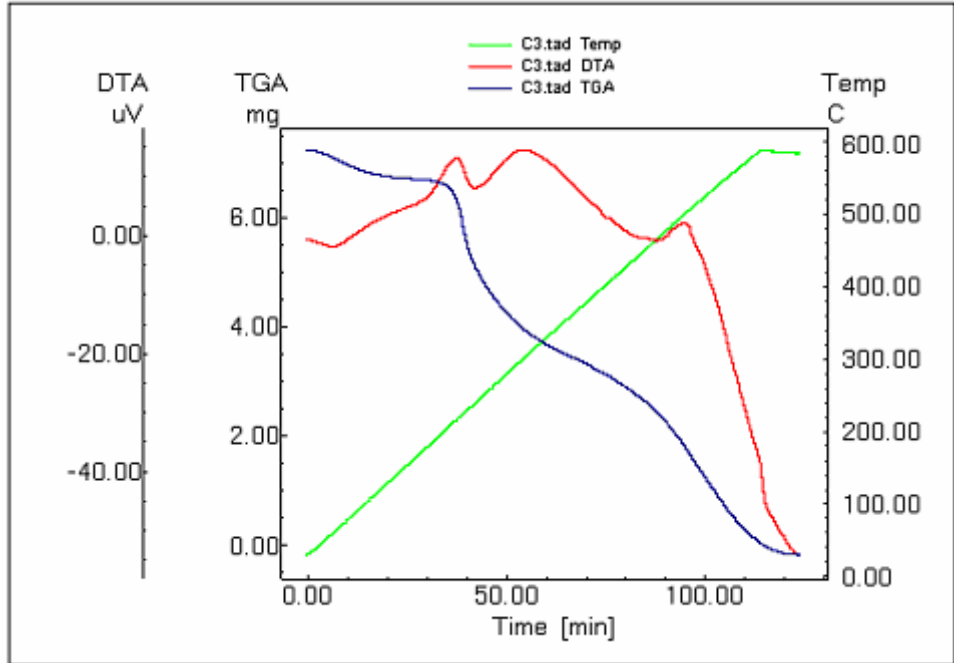
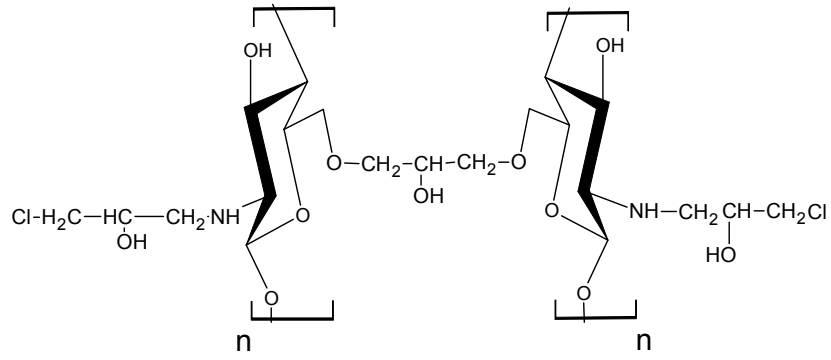
CTB



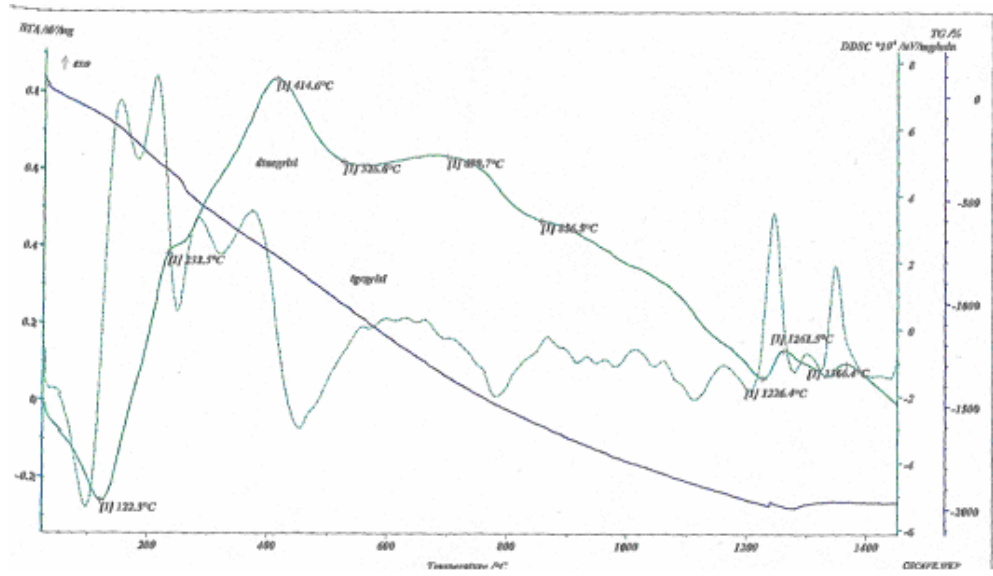
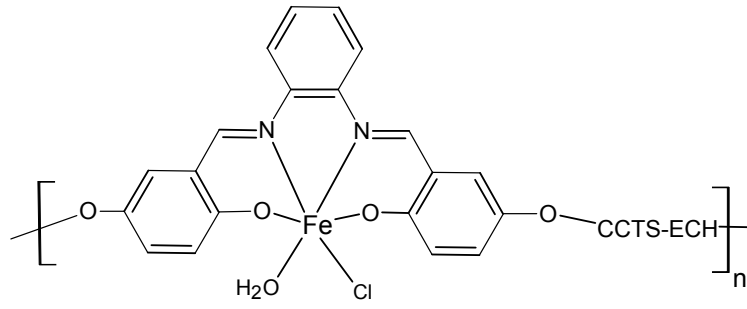
Şekil 7.4.1. CTB'nin TGA/DTA Eğrisi



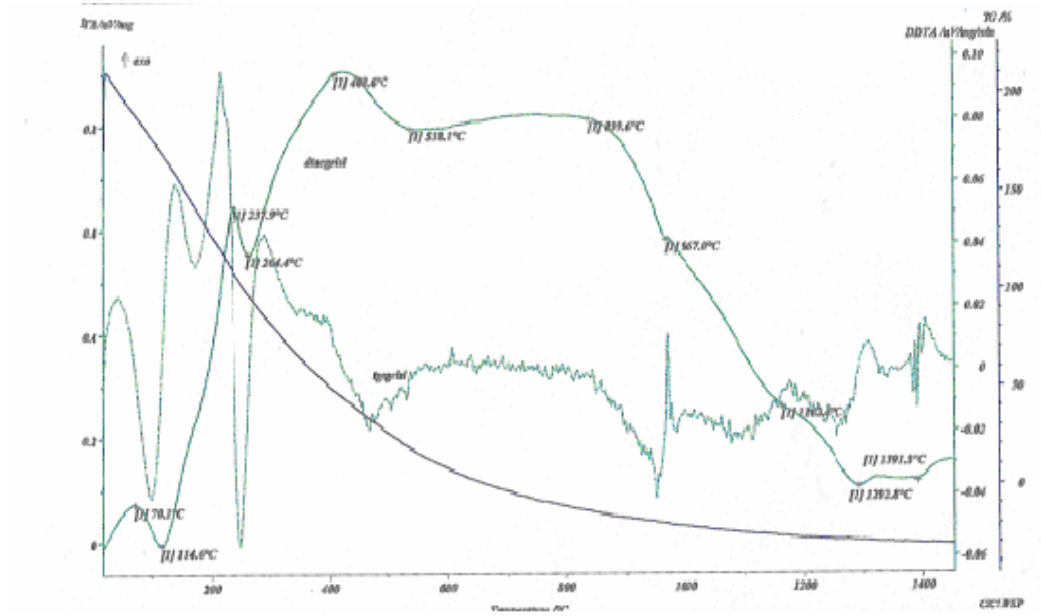
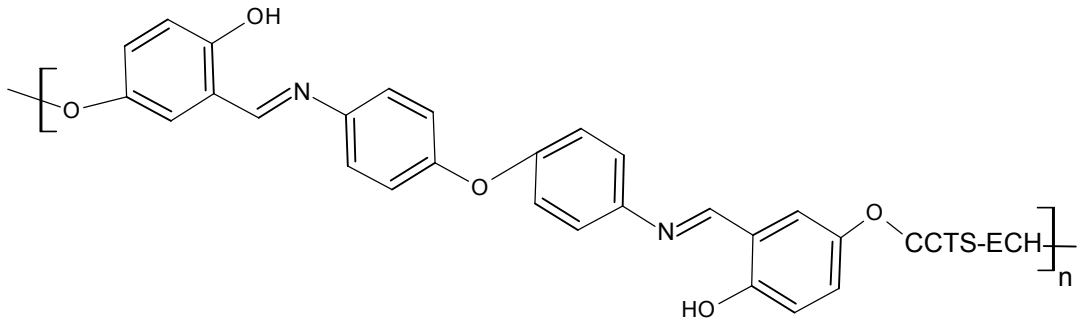
Şekil 7.4.2. CCTS'nin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 7.4.3. CCTS-ECH'nin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 7.4.5. CCTS-ECH-DHSalophen-Fe'nin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 7.4.6. CCTS-ECH-DHDPE'nin TGA/DTA Eğrisi