

ÖZET

Doktora Tezi

KİTOSANIN SCHIFF BAZ TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa ŞAHİN

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2007, 213

Jüri;

Prof. Dr. H.İsmet UÇAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Doç. Dr. Emine ÖZCAN
Yrd.Doç.Dr. Fatma KARİPCİN

Bu çalışmada çıkış maddesi kitosan kullanıldı. Literatürde verilen metotlardan faydalanılarak çaprazbağlı kitosan (**CCTS**) elde edildikten sonra epiklorhidrin ile fonksiyonelleştirilerek **CCTS-ECH** elde edildi. Elde edilen bileşiğin, sentezlenen Schiff bazları (2-hidroksifenilimino)benzen-1,4-diol (**HBD**), N,N'-2,5-dihidroksibenziliden-2-hidroksisalisiliden-1,2-diaminobenzen (**HSalophen**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,4-diaminobenzen (**DHDB**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,5-diaminonaftalin (**DHDN**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobifenimetan (**DHDPM**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,3-fenilendimetanamin (**DHSalomphen**) ile kenetleme reaksiyonu yapılarak yeni ligandlar sentezlendi. Etanollü ortamda **CCTS-ECH-HBD**, **CCTS-ECH-DHDB**, **CCTS-ECH-DHDN** ve **CCTS-ECH-DHDPM**, ligandlarına etanolde çözünmüş olan Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek kompleksleri oluşturuldu. **CCTS-ECH-HSalophen**, **CCTS-ECH-DHDN**, **CCTS-ECH-DHSalomphen** ve **CCTS-ECH-DHDPM** 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 teknikleri 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 kompleks.

ABSTRACT

Phd Thesis

SYNTHESIS OF CHITOSAN SCHIFF BASE LIGANDS AND INVESTIGATION OF THEIR METAL COMPLEXES

Mustafa ŞAHİN

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2007, 213

Jury;

Prof. Dr. H.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-hydroxyphenylimino)methylbenzene-1,4-diol (**HBD**), N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,4-diaminobenzene (**DHDB**), N,N'-2,5-dihydroxybenzylidene-2-hydroxysalicylidene-1,2-diaminobenzene (**HSalophen**), N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,5-diaminonaphthalene (**DHDN**), N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminodiphenylmethane (**DHDPM**), N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,3'-phenylenedimethanamine (**DHSalophen**). 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-HBD**, **CCTS-ECH-DHDB**, **CCTS-ECH-DHDN**, **CCTS-ECH-DHDPM** swelled in ethanol, and a solution of chloride salts of Fe(III) and Cr(III) to a suspension of **CCTS-ECH-DHDPM**, **CCTS-ECH-DHDN**, **CCTS-ECH-DHSalophen**, **CCTS-ECH-HSalophen**. 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, Crosslink 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 KARİPÇİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Kimya eski Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet SEZGİN'e, Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ, Doç.Dr.Yunus ÇENGELÖĞLU'na, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine ve doktora çalışmamı birlikte yürüttüğüm Öğr.Gör.Nuriye KOÇAK'a teşekkür ederim.

Yine tez çalışmalarım süresince maddi desteğini esirgemeyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan ve maddi-manevi desteğini hep yanımda hissettiğim anneme, kardeşlerime ve doktora çalışmam boyunca hep yanımda olan eşime ve kızıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	III
ABSTRACT	IV
ÖNSÖZ	V
İÇİNDEKİLER	VI
KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. KİTİN VE KİTOSAN	1
1.1.1. Kitinin Yapısı.....	1
1.1.1.1. Kabuklu Artıklardan Kitinin Elde Edilmesi	2
1.1.1.2. Kitinin Fermentasyon Yoluyla Eldesi.....	5
1.1.1.3. Kitinin Özellikleri	6
1.1.1.4. Kitinin Deasetilasyonu.....	7
1.1.2. Kitosan	8
1.1.2.1. Kitosanın Kararlılığı	9
1.1.2.2. Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri	12
1.1.2.2.1. Kitosanın Asetilasyon Derecesi.....	12
1.1.2.2.2. Kitosanın Molekül Ağırlığı	13
1.1.2.2.3. Kitosanın Çözünürlüğü	14
1.1.2.2.4. Kitosanın Kristallliği	14
1.1.2.3. Kitosanın Fonksiyonelleştirilmesi ve Kompleks Özellikleri.....	15
1.1.2.3.1. Çaprazbağlı Kitosan	16
1.1.2.3.2. Kitosanın Karboksil Bileşikleri	21
1.1.2.3.3. Kitosanın Sülfürlü Bileşikleri.....	23
1.1.2.3.4. Kitosanın Fosforlu Bileşikleri	24
1.1.2.3.5. Kitosandan Schiff Baz Oluşumu	25
1.1.2.4. Kitosanın Yapı ve Absorpsiyon Özellikleri.....	27
1.1.2.5. Kitosanın Etkileşme Mekanizması.....	29
1.1.2.6. Kitosanda Şelatlaşma	29
1.1.2.7. Kitosanın Seçicilik Etkileri.....	31
1.1.2.8. Kitosanın Metal Desorpsiyonu ve Sorbentin Yeniden Kazanılması	32
1.1.2.9. Kitosanın Değişik Uygulamaları	33
1.1.2.9.1. Kitosandan Oluşan Jeller.....	33
1.1.2.9.2. Kitosan Çözeltileri.....	34
1.1.2.9.3. Kitosan Membranlar	35
1.1.2.9.4. Kitosan Boncuklar.....	36
1.1.3. Kitin ve Kitosan Polimerlerin Dezavantajları	37
1.1.4. Kitin ve Kitosan Polimerlerin Uygulama Alanları.....	37
1.1.4.1. Kitin ve Kitosanın Medikal Uygulamalar	39
1.1.4.1.1. Kitin ve Kitosanın Yara İyileştirmede Kullanımı.....	39
1.1.4.1.2. Kitosanın Diyet Uygulamalarında Kullanılması	40

1.1.4.1.3. Kitosanın Kolesterol Düşürücü Etkisi	40
1.1.4.1.4. Kitosanın Antitümör ve Antiülser Etkisi	41
1.1.4.1.5. Kitosanın Suni Vücut Parçalarında Kaplama Aracı Olarak Kullanımı	41
1.1.4.1.6. Yiyecek Endüstrisinde Kitin ve Kitosan Polimerlerinin Kullanımı	42
1.1.4.1.7. Kitin Kitosan ve Bileşiklerinin Antimikrobiyal Etkileri	43
1.1.4.2. Endüstriyel Uygulamalarda Kitin ve Kitosan Kullanımı.....	44
1.1.4.2.1. Suyun Arıtılmasında Kitin ve Kitosan Kullanımı	44
1.2. SCHİFF BAZLAR	44
1.2.1. Bazı Schiff Bazların Özellikleri.....	44
1.2.2. Schiff Baz Sentezleri.....	51
1.2.2.1. Aldehit ve Ketonların, Hidrazinler ile Reaksiyonları	51
1.2.2.2. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonları	53
1.2.3. Schiff Bazı Ligandları	55
1.2.4. Karbonil Gruplarının Amin Grupları ile Reaksiyonları	58
1.2.5. Schiff Baz Reaksiyonları.....	62
1.2.5.1. Schiff bazlarından hidrojen ayrılması	62
1.2.5.2. Katalizin Genel Özellikleri	63
1.2.6. Molekül İçi Hidrojen Bağları	65
1.2.7. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi	67
1.2.8. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri.....	67
1.2.8.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri	67
1.2.8.2. Bazı Schiff Bazlarının Köprülü Kompleksleri	68
1.2.8.3. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri	69
1.2.8.4. Ligand Gibi Davranan Schiff Baz Metal Kompleksleri.....	70
1.3. TERMAL ANALİZ.....	72
1.3.1. Termal Analiz Yöntemleri	73
1.3.1.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	75
1.3.1.1.1. DTA Uygulamaları	76
1.3.1.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC).....	77
1.3.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	78
1.3.1.3.1. Termal Analiz Uygulamaları	78
1.3.2. Termogramların İncelenmesi.....	80
1.4. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM).....	82
1.4.1. SEM Numunesinin Hazırlanması	85
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	86
2.1. LİTERATÜR ÖZETLERİ	86
2.2. ÇALIŞMANIN AMACI.....	93
3. MATERYAL VE METOT	97
3.1. KULLANILAN MADDELER.....	97
3.2. KULLANILAN ALETLER.....	97
3.3. SCHİFF BAZ SENTEZ METODU	98
3.4. EPOKSİTLERDE HALKA AÇILMASI METODU.....	98
3.5. ÇAPRAZBAĞLAMA METODU	99
3.6. ATOMİK ABSORPSİYON METODU	100
3.7. FT-IR ANALİZ METODU.....	101

4. DENEYSEL BÖLÜM	102
4.1. KİTOSANDAKİ –NH₂ GRUBUNUN KORUNMASI (CTB).....	102
4.2. ÇAPRAZBAĞLI KİTOSANIN SENTEZLENMESİ.....	103
4.3. ÇAPRAZBAĞLI KİTOSAN İLE EPİKLORHİDRİNİN REAKSİYONU (CCTS-ECH)..	104
4.4. SCHİFF BAZLARININ SENTEZLENMESİ.....	105
4.4.1. (2-hidroksifenilimino)metilbenzen-1,4-diol'ün Sentezi(HBD).....	105
4.4.2. N,N'-2,5-dihidroksibenziliden-2-hidroksisalisiliden-1,2-diaminobenzenin Sentezi(HSalophen)	106
4.4.3. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,4-diaminobenzenin Sentezi(DHDB).....	107
4.4.4.N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,5-diaminonaftalinin Sentezi(DHDN)	108
4.4.5. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobifenilmetanın Sentezi (DHDPM).....	109
4.4.6. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,3-fenilendimetanaminin Sentezi (DHSalomphen) .	110
4.5. EPİKLORHİDRİNLE ÇAPRAZBAĞLANMIŞ KİTOSANIN SCHİFF BAZLARI İLE REAKSİYONU VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	111
4.5.1. CCTS-ECH-HBD'nin Sentezi	111
4.5.2. CCTS-ECH-HBD'nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi	113
4.5.3. CCTS-ECH-HSalophen'nin Sentezi	115
4.5.4. CCTS-ECH-HSalophenin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi.....	117
4.5.5. CCTS-ECH-DHDB'nin Sentezi	119
4.5.6. CCTS-ECH-DHDB'nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi	121
4.5.7. CCTS-ECH-DHDN' nin Sentezlenmesi.....	123
4.5.8. CCTS-ECH-DHDN' nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi	125
4.5.9. CCTS-ECH-DHDN' nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi.....	127
4.5.10. CCTS-ECH-DHDPM'nin Sentezlenmesi	129
4.5.11. CCTS-ECH-DHDPM'nin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi	131
4.5.12. CCTS-ECH-DHDPM'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi	133
4.5.13. CCTS-ECH-DHSalomphenin Sentezlenmesi.....	135
4.5.14. CCTS-ECH-DHSalomphen'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi	137
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	139
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 FOTOĞRAFLARI	186
7.4. BAZI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN TGA/DTA GRAFİKLERİ.	198

KISALTMALAR

ΔH	Entalpi değişimi
^{13}C -NMR	^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
1H -NMR	1H Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
Ac	Asetat
CCTS	�aprazbağlı Kitosan
ContrAA	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
CTB	NH ₂ grubu korunan kitosan
CTS	Kitosan
DHDB	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,4-diaminobenzen
DHDN	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,5diaminonaftalin
DHDPM	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobifenilmetan
DHSalomphen	N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,3-fenilendimetanamin
DS	S�bst�tisyon Derecesi
DSC	Diferansiyel Scanning Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Derivative Termogravimetri
DTPA	Dietilentriaminpentaasetik asit
ECH	Epiklorhidrin
EDC	1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)-karbodiimit
EDGE	Etilenglikoldiglisilete
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
EGA	Evolved Gaz Analiz
EGD	Evolved Gaz Detection
Et ₃ N	Trietilamin
FT-IR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
GFC	Jel Filtrasyon Kromotografi
GPC	Jel Permasyon Kromotografi
HBD	(2-Hidroksifenilimino)benzen-1,4-diol
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromotografi
HSalomphen	N,N'-2,5-dihidroksibenziliden-2-hidroksisalisiliden-1,2-diaminobenzen

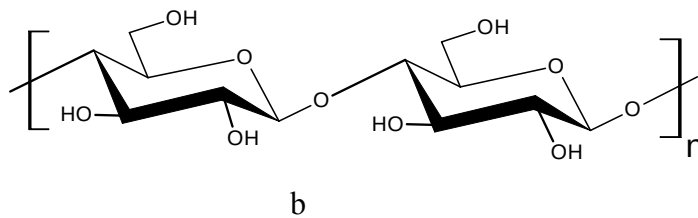
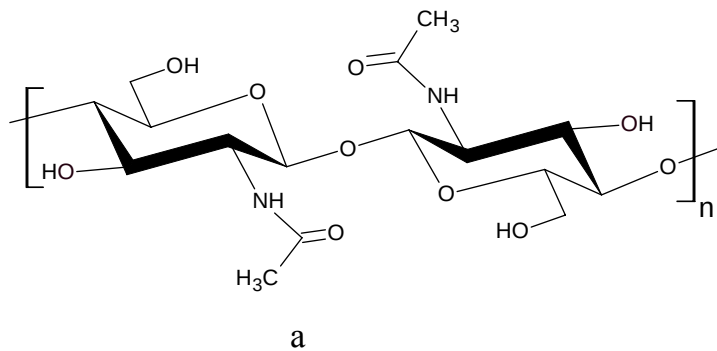
IR	Refraktif indeks
MALLS	Çok açılı ışık tarayıcı
NaOEt	Sodyum etoksit
NaOMe	Sodyum metoksit
NHS	N-hidroksisüksinikimid
ON	N,N-dimetilaminooksiran
PA	Poliasetal
Pa	Paskal
PE	Polietilen
PEI	Polietilenimin
PET	Polietilenteraftalat
PGA	Poliglikolik asit
PLA	Polilaktik asit
PMMA	Polimetilmetakrilat
PS	Polisülfon
PTFE	Politetrafloroetilen
PU	Poliüretan
Py	Piridin
SEC	Size Exclusion Chromatography
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SN	N,N-dietilaminometiltiran
SR	Silikon kauçuk
TG	Termogravimetri
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
X-Ray Difraksiyon	X-Ray Difraksiyon Spektrometresi

1. GİRİŞ

1.1. Kitin ve Kitosan

1.1.1. Kitinin Yapısı

Kitin, selüloza benzeyen ve selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci biyopolimerdir [poli-(1-4)-N-asetil-D-glukozamin] (Shahidi ve ark., 1999). İlk olarak 1811’de Fransız bilim adamı Henri Braconnot mantardan, daha sonra 1823 yılında Odier böceklerin kabuğundan kitini izole etmiştir. Omurgasız hayvanların dış kabukları, kabuklu hayvanlar, böcekler, maya ve mantarların hücre duvarları kitinin temel kaynağıdır (şekil 1.1.1.a,b).



Şekil 1.1.1. 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 kitosanaaz 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 değiştirmiş selüloz olarak da kabul edilebilir. Selüloz gibi yapısal bir polisakkarit olarak görev yapmaktadır.

1.1.1.1. Kabuklu Artıklardan Kitinin Elde Edilmesi

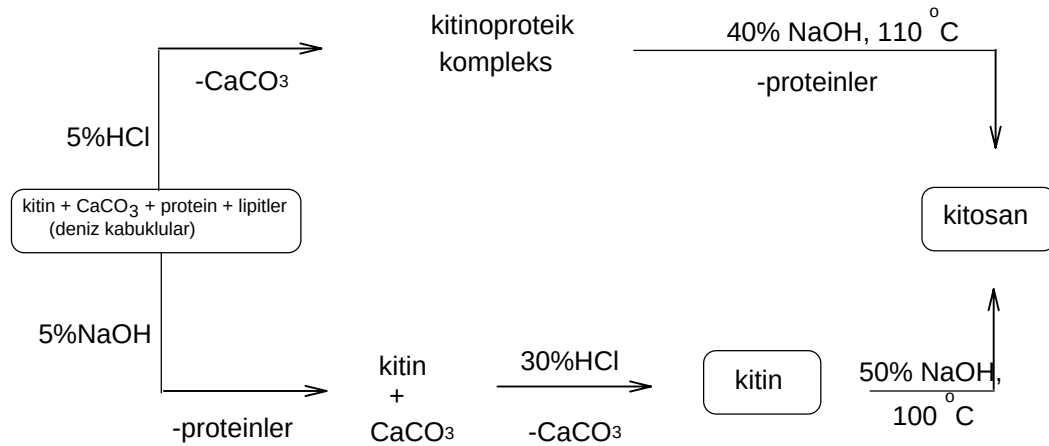
Doğal, toksik olmayan biyopolimerler olan kitin ve kitosan yengeç ve karides kabuk artıklarından üretilmektedir. Bu iki fonksiyonel polimer, özellikle kitosan biyomedikal, gıda, tekstil, kimya endüstrileri gibi çeşitli bilimsel alanlarda kullanılmaktadır. Kitin selülozdan sonra dünyada ikinci en önemli 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.

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 artıklardan protein ve mineral maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Sonuçta uygun işleme metotları uygulanarak yüksek kalitede kitin elde edilebilmektedir (Pinelli ve ark., 1998). Bu ürünlerin spesifik karakterleri; moleküler ağırlığı, asitlendirme derecesi ve işleme koşulları ile değişmektedir (Cho 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).

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 1.1.2’de deniz kabuklularından kitin ve kitosanın elde edilmesi görülmektedir.



Şekil 1.1.2. 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 geliştirilmiştir. Başlangıçta fermantasyon 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 deproteinizasyonunda %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 etmek gerekmektedir (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 (20 °C'de 1 saat) (katı/çözücü oranı; 1:10 w/v) olduğu belirtilmiştir. Karotenoidlerin başlangıç ekstraksiyonu ile veya ekstraksiyon gerçekleştirilmeksizin kabuk artığından izole edilen kitin farklı değildir. Karideste 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 (*Solenocero melantho*) 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 edilerek 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).

1.1.1.2. 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 edildiği Woods tarafından belirtilmiştir. Yapılan çalışmada 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'u, %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, 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).

1.1.1.3. Kitinin Özellikleri

Selüloz, dekstran, pektin, aljinik asit, agar, agaroz gibi doğadaki polisakkaritlerin çoğu nötr ya da asidiktir, ancak kitin ve kitosan baziktir. Kitinin ve kitosanın 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, 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 olan kitosan ise asetik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünür.

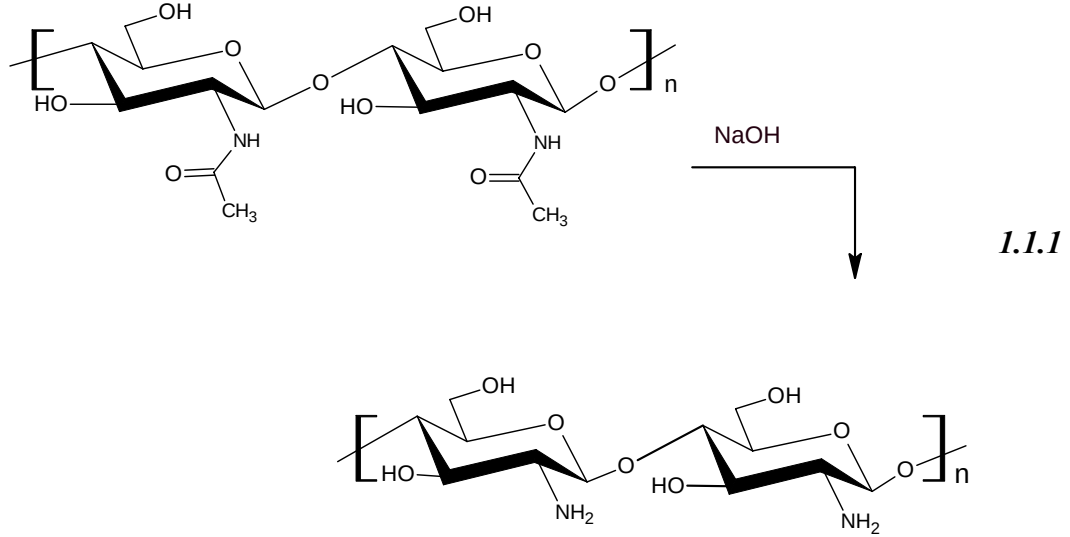
Kitindeki azot miktarı deasetilleme seviyesine bağlı olarak %5 ile %8 arasında değişir, kitosandaki azot ise çoğunlukla primer alifatik amino gruplar şeklindedir. Bu sebeple kitosan, aminlere has reaksiyonlar verir ve bunların en önemlileri N-açılasyon ve Schiff bazı reaksiyonudur. Asit anhidritleri 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-heksaoil, N-dekanoil, ve N-dodekanoil türevleri metansülfonik asitte elde edilebilirler.

Oda sıcaklığında kitosan, aldehitler 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 aldehitler 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).

1.1.1.4. Kitinin Deasetilasyonu

Kitinin temel reaksiyonlardan biri genellikle seyreltik baz kullanılarak yapılan deasetilasyonudur. 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

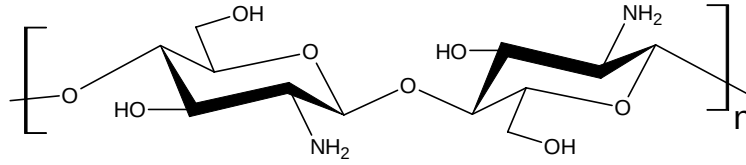
deasetilasyon olur. Reaksiyon 1.1.1'de kitinin deasetilasyon reaksiyonu görülmektedir.



Bununla birlikte zincir bozunmasını gösteren çözelti viskozitesinde önemli ölçüde azalma görülebilir. Zincir bozunmasından kaçınmak için seyreltik baz çözeltisindeki değişimler reaksiyon için gereken bazın miktarıyla doğrudan azaltılabilir. Karıştırmayı kolaylaştırmak için 2-propanol yada aseton gibi suyla karışabilen çözücüler kullanılabilir (Fernandez-Kim, 2004, Majeti ve Kumar, 2000).

1.1.2. Kitosan

Kitinin en önemli ürünü olan kitosan bazık ortamda kitinin deasetillenmesiyle elde edilir. Kitosan ilk olarak, kitinin derişik KOH çözeltisinde kaynama noktasına kadar ısıtılmasıyla meydana gelen ürün olarak 1859'da Rouget tarafından bulunmuştur. Kitosan da bazı mantarlarda doğal olarak bulunur ancak bu miktar kitinle karşılaştırıldığında oldukça azdır. Kitosan bir poli[β-(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoz] dur ve ideal yapısı şekil 1.1.3'de görülmektedir. Bu yüzden kitin ve kitosan terimleri N-asetil-D-glukozamin ve D-glukozamin birimlerinin tekrarlandığı bir kopolimer olarak tanımlanır.



Şekil 1.1.3. Kitosanın yapısı

Kitinin yapısında önemli ölçüde farklılık vardır ve bu farklılık kitinin bir türevi olan kitosanda da görülür. Kitosan, primer, düzensiz yapı, kristal ve yarı kristal gibi farklı şekillerde bulunur. Elde edildiği kaynağa bağlı olarak kitosanın aktifliği de farklı olabilir. Örneğin mürekkep balığından elde edilen kitosan, deniz kabuklularından elde edilen kitosandan daha yüksek aktiviteye sahiptir. 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 sahiplerdir (Hirano ve ark., 2000).

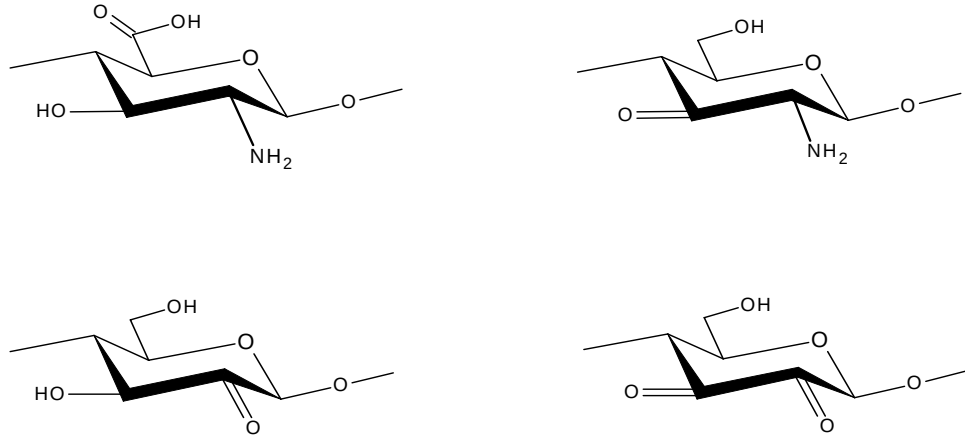
Kitin gibi kitosanın çözünürlüğü ve kullanılabilirliği de sınırlıdır ancak heterojen katalizin kullanımı ve üretiminde fazla önem taşımaz. Etanolde az miktarda şişen ve diğer çözücülerde çözünmeyen kitosanın seyreltik asit çözeltisinde çözünmesi önemli bir avantajdır. Asit çözeltileri filmlere ve fiberlere dönüştürülebilir ya da bazik çözelti içerisine püskürtülerek boncuklar şeklinde çöktürülebilir.

1.1.2.1. 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 $\leq 5\%$ $[H_2O_2]$ 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 etkisinin görüldüğü 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.

Asidik çözelti içerisinde permanganat ile oksidatif bozunma ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Şekil 1.1.4’de oksidatif bozunma ile ilgili çalışmaların sonucunda elde edilen ürünlere örnekler görülmektedir. Bu sınırlılıkla bile, bütün bu zincir kırılması ve deaminasyona katkıda bulunabilen, hidrojen peroksitle reaksiyona girdiğinde indirgenen çeşitli reaksiyonlar vardır.

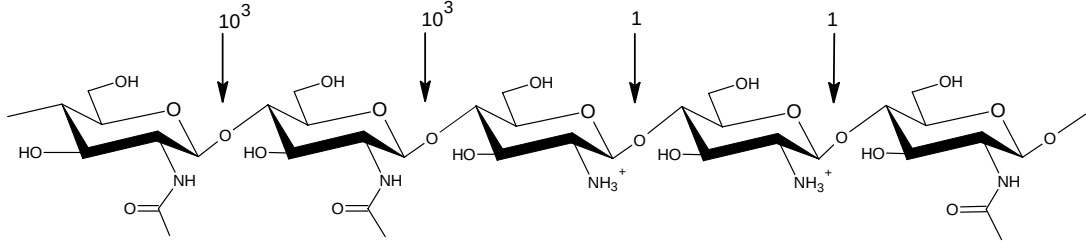


Şekil 1.1.4. Oksitlenme şartları altında kitosanın monomerik birimlerinin bozunma ürünleri

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 bağlıyken 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 kırılmalardan daha yüksektir. Şekil 1.1.5’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 1.1.5. Asidik çözeltilerde monomer birimlerinin fonksiyonu olarak hidrolizin yaklaşık nispi oranı

1.1.2.2. Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri

1.1.2.2.1. 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, kolloidal titrasyon, ultraviyole spektroskopisi, piroliz-gaz kromatografisi, jel permasyon kromatografisi, termal analiz, asit hidrolizi, HPLC, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR ve X-Ray Difraksiyon (Khan ve ark., 2002).

1.1.2.2.2. 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 $\rightarrow$ 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.

1.1.2.2.3. 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).

1.1.2.2.4. Kitosanın Kristallığı

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 ≈ 22 °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.

1.1.2.3. Kitosanın Fonksiyonelleştirilmesi ve Kompleks Özellikleri

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. Uygun şartlar altında fonksiyonelleştirme ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunda, kitosanın moleküler ağırlığında kayda değer azalmalar görülmüştür (Knaul ve ark., 1998).

Kitosan çok büyük kullanım alanına sahip olan, reaktif özellikleri sayesinde çok çeşitli bileşikler üretilen bir polisakkarittir. Kitosan zincirlerinde çok sayıda amin grupları vardır ve bu nedenle çoklu kompleksler 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 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. 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 metali (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).

1.1.2.3.1. Çaprazbağlı Kitosan

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 yapısının mekanik ve kimyasal olarak güçlendirilmesi sağlanır. Kitosanın kimyasal modifikasyonu iki amaç için yapılabilir: (a) Asidik çözeltilerde 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-tetrametoksipropen, oksitlenmiş β -siklodekstrin (β -siklodekstrin polialdehit), etilenglikoldiglisidileter,

epiklorhidrin, gliserolpoliglisidileter veya hekzametilendiizosiyanat 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. Bazı araştırmacılar yayınlarında heterojen ve homojen çaprazbağlama vasıtasıyla hazırlanan sorbentler için glutaraldehit çaprazbağlamanın bakır absorpsiyonu üzerindeki etkisini tartışmıştır (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.

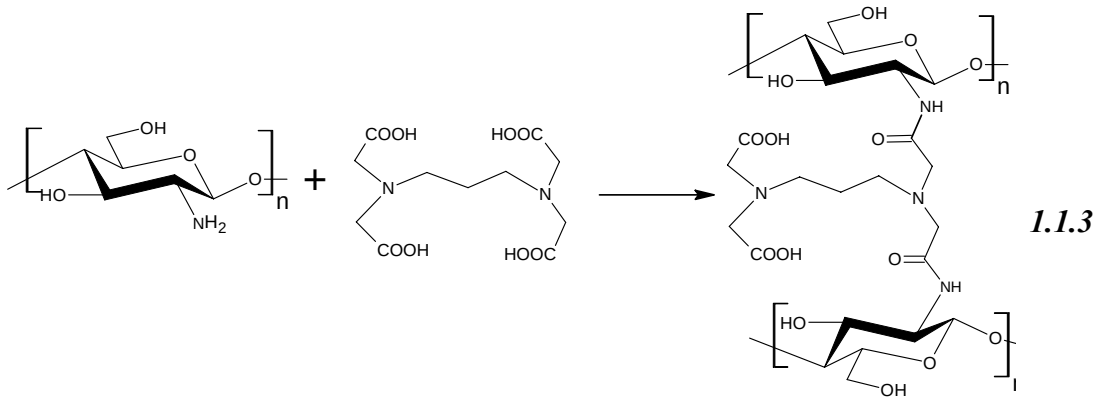
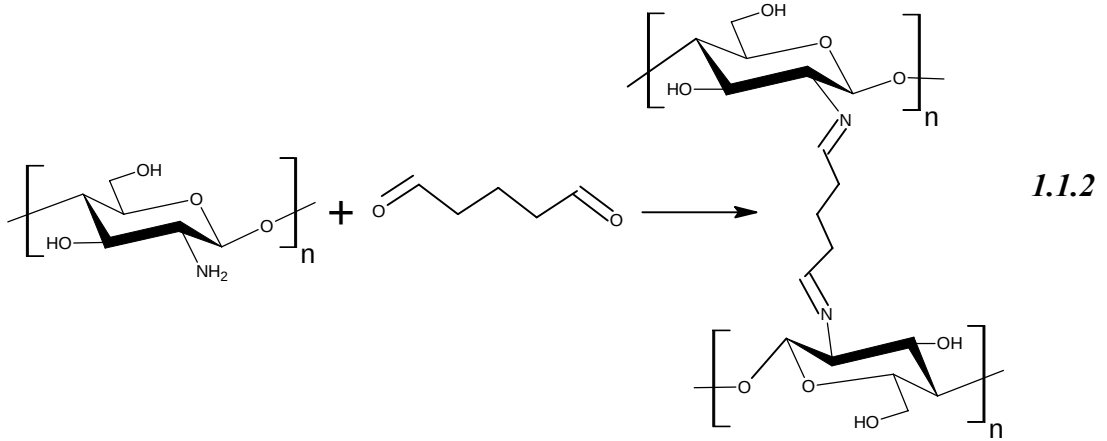
Çaprazbağlanma reaksiyonları en çok kitosanın fonksiyonel grupları ve çaprazbağlama maddesinin tipi ve büyüklüğünden etkilenir. Çaprazbağlayıcının molekül kütlesi ne kadar küçükse daha kolay difüze olacağından çaprazbağlanma reaksiyonu o kadar hızlı olur. Çaprazbağlayıcının yapısına bağlı olarak, birbirleri ile etkileşim sonucu oluşan örgüler kovalent ya da iyonik bağla meydana gelir (Gonçalvez, 2005).

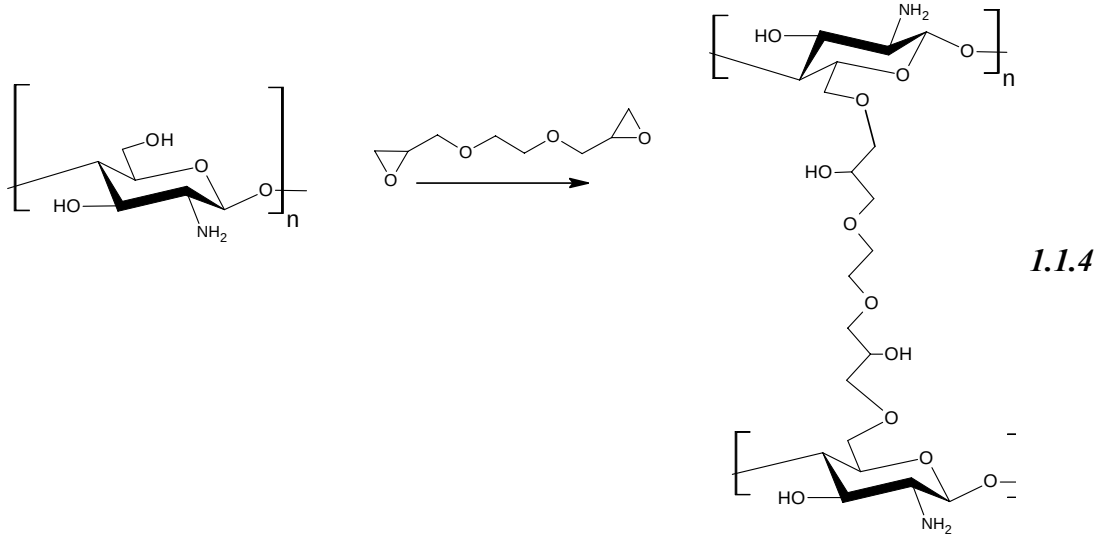
Seyreltik asit çözeltilerinde çözünmeyi önlemek için polimer zincirleri arasında çaprazbağlama önerilmiştir; ancak çaprazbağlama işleminde adsorpsiyon bölgelerinde kimyasal bağların oluşumu sebebiyle adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde azalma görülür. Daha sonraları yapılan çalışmalarla kitosanın 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. 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 1.1.2'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-diaminopropanN,N,N',N'tetraasetikasit,

etilenglikoldiglisidileter ve epiklorhidrin ile çaprazbağlanmış kitosanın yapısı sırasıyla Reaksiyon 1.1.2, 1.1.3, 1.1.4 ve 1.1.5’de görülmektedir.

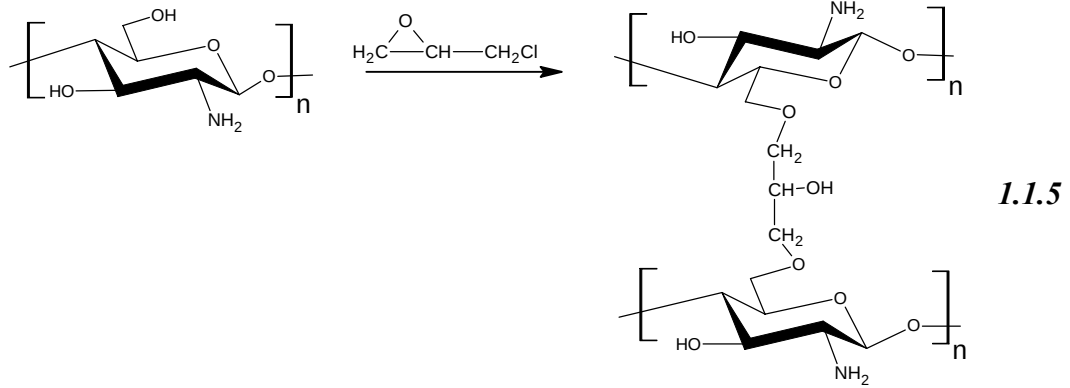




Glutaraldehit araştırmacılar tarafından kitosan boncuklarında, molibden ve vanadyum sorpsiyonunda ve kadmiyumu geri kazanmak için kullanılmıştır. Bu absorban hem orjinal şeklinden hem de uğradığı kimyasal değişimden sonra soy metal grupları için yaygın olarak kullanılmıştır.

EGDE ile kitosan şaprazbağlanmadan önce, kitosanın amin gurubu benzaldehit ile reaksiyona girer ve amin grubu kapatılır. Kapama işleminden sonra EGDE, kitosanın reaksiyonu sonucunda şaprazbağlı kitosan elde edilir (Sabarudin ve ark., 2005). Reaksiyon 1.1.4’de Etilenglikoldiglisileter (EGDE) ile kitosanın şaprazbağlı yapısı görölmektedir.

Epiklorhidrin ile yapılan şaprazbağlanma, EGDE’de olduğu gibi kitosanın amin gruplarıyla reaksiyon veren diğer şaprazbağlama maddelerinden farklı olarak kitosanın hidroksil grubundan gerçekteşir. Reaksiyon 1.1.5’de ECH ile kitosanın şaprazbağlanma reaksiyonu görölmektedir (Sabarudin ve ark., 2005).

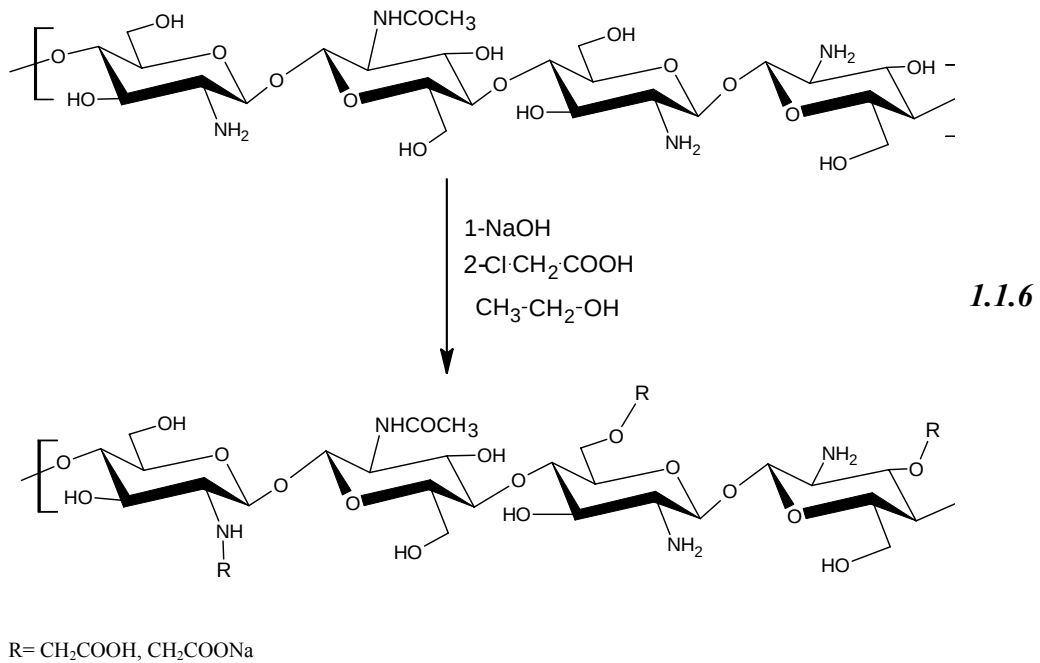


Çaprazbağlamadan sonra kitosanın absorpsiyon etkisini arttırmak için bir başka teknik, tamamlayıcı amin fonksiyonlarının ilişkisini içeren etkileşimlerdir. Bu tür çalışmalarda klormetiloksiran ile N-(2-piridilmetiliden) ve kitosanın çaprazbağlanması ile sentezlenen N-(2-piridilmetil)kitosanın absorpsiyon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

1.1.2.3.2. Kitosanın Karboksil Bileşikleri

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

Bazik ortamda kloroasetikasit ve kitosanın reaksiyonu yoluyla karboksimetilkitosanın hazırlanması ilk kullanılan tekniklerden biridir. Reaksiyon 1.1.6'da karboksimetil kitosanın reaksiyonu görülmektedir. 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 (Muzzarelli ve ark., 1989). Buradaki bileşiklerde dönüşümün temelinin Schiff baz reaksiyonları yoluyla olduğuna işaret edilmiştir.



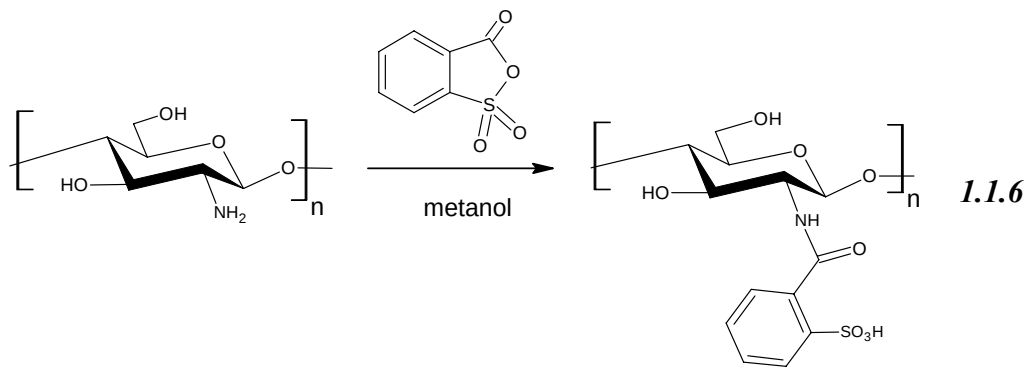
Karboksilik asitler Schiff baz reaksiyonu aracılığı ile kitosan üzerine aşılansaktadır. Genellikle, bu modifikasyonların amacı metal katyonların absorpsiyonu için şelat oluşturan türevler tasarlamaktır. Karbonil ve karboksilik fonksiyonların aşılansını sağlayacak diğer bir yol karboksilik anhidritler 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 sübstitute kitosanı 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.

1.1.2.3.3. 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 direkt 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 1.1.6).



Civayı uzaklaştırmak için kitosana sülfür gruplarının aşılması üzerinde çalışılmıştır. Son zamanlarda civa ve kromu geri kazanmak için jojoba mumundan

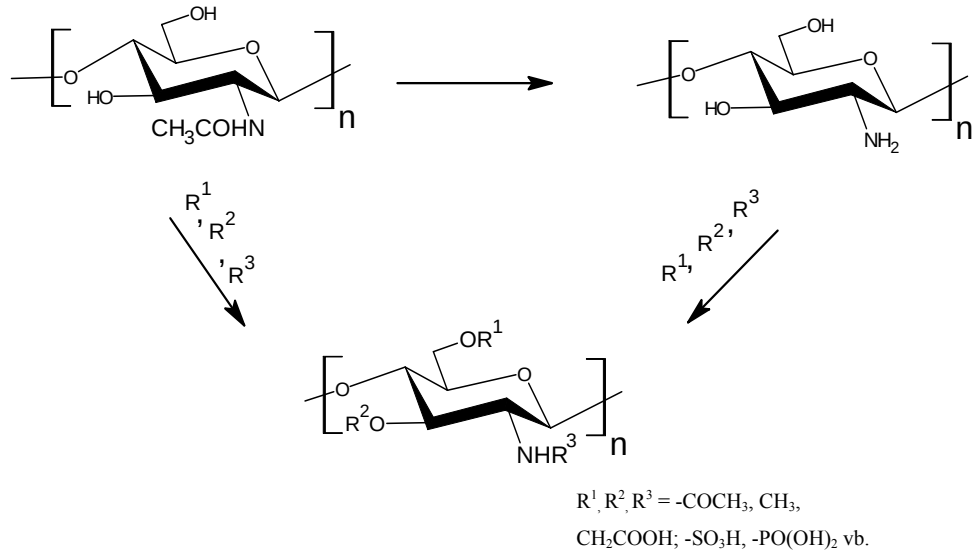
çıkarılan klorlanmış sülfürün üretimi üzerinde de çalışılmıştır. Bu çalışmalar deniz suyu ve kompleks çözeltilerden metali etkili bir şekilde kazanmayı ve seçiciliği artırma yoluyla bu sülfür bileşiklerine aşılamaı gösterir. Bağlayıcı olarak glutaraldehitin kullanıldığı kitosan omurgasında sülfür bileşiklerinin aşılamaı yoluyla absorpsiyon performansının kitosanın modifikasyonu tarafından artırıldığı görülmüştür. Bu modifikasyon hidroklorikasit çözeltisinde absorpsiyon kapasitesinin artmasına izin verir ancak bu yeni bileşiğin asıl avantajı glutaraldehitte çaprazbağlanmış kitosana karşılaştırıldığında klor ve sülfatın daha düşük rekabet etkisi ile ilişkilidir. Kimyasal modifikasyon şelatlanmış reçinelere dönüşebilen iyon değiştirme reçinelerini içerir.

Çöktürme banyosundaki tiyoüre ve glutaraldehit miktarının etkisi araştırılmıştır ve pH kontrolü için kullanılan asitin özelliği ve çözeltinin bileşimi dikkatle optimize edilmiştir.

1.1.2.3.4. Kitosanın Fosforlu Bileşikleri

Kitosana fosfat fonksiyonlarının eklenmesi çinko, kadmiyum, nikel gibi metaller ve komplekslerle çözünür ve çözünemez polimerlerin çeşitliliğini artırmak için yapılmıştır. Kitosanın birkaç fosforlu türevi, uygun bir çözücüde (susuz) fosfor pentaoksit veya fosfor oksiklorürün reaksiyonuyla fosfat aşılamaı ya da Mannik reaksiyonuyla fosforik asit aşılamaı sentezlenmiştir. Ayrıca metanolsülfonikasitle, fosforpentaoksit reaksiyona girmiş ve kitosanın fosforlu bileşiklerinin oluşumunu içeren metotlar kullanılmıştır (Wang ve ark., 2002) (Şekil 1.1.6).

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 metallere karşı çekiciliğinden nedeniyle sınırlıdır. Metallere karşı olan bu çekicilik endüstriyel atıklardaki ağır metallerin geri kazanılması için güçlü bir rekabete yol açabilir.



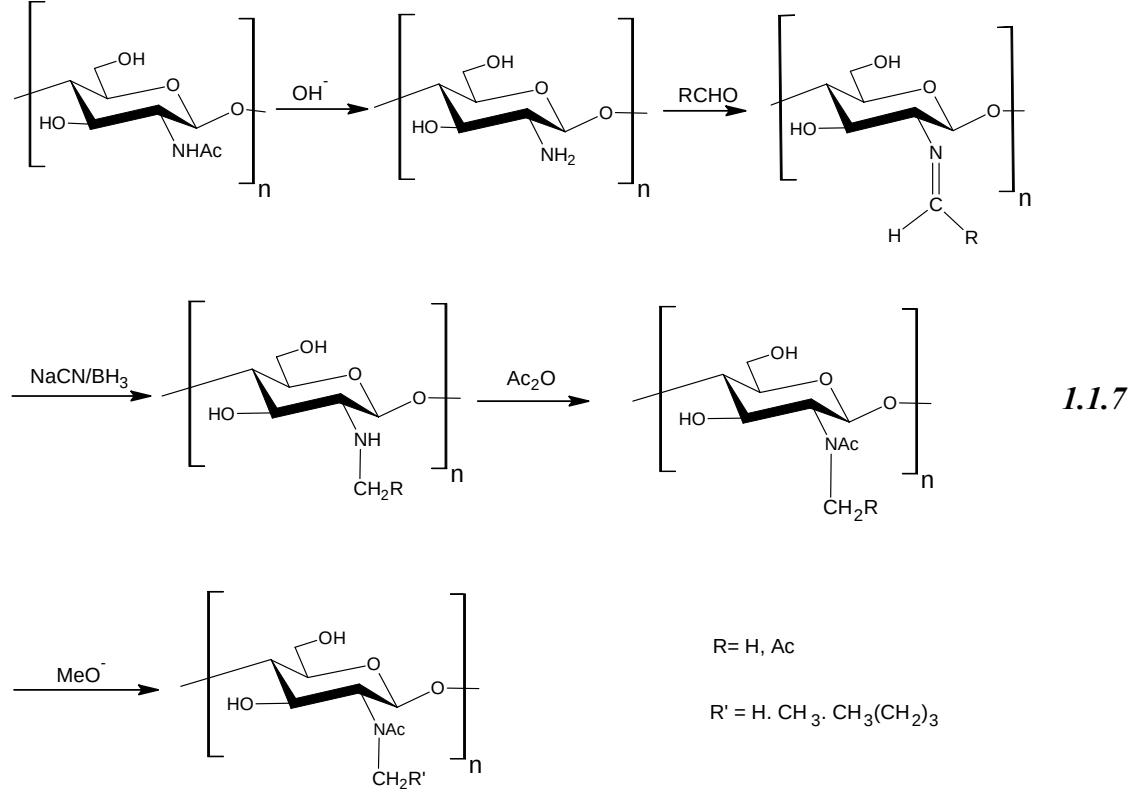
Şekil 1.1.6. Kitin, kitosan ve bunların bazı türevleri

1.1.2.3.5. Kitosandan Schiff Baz Oluşumu

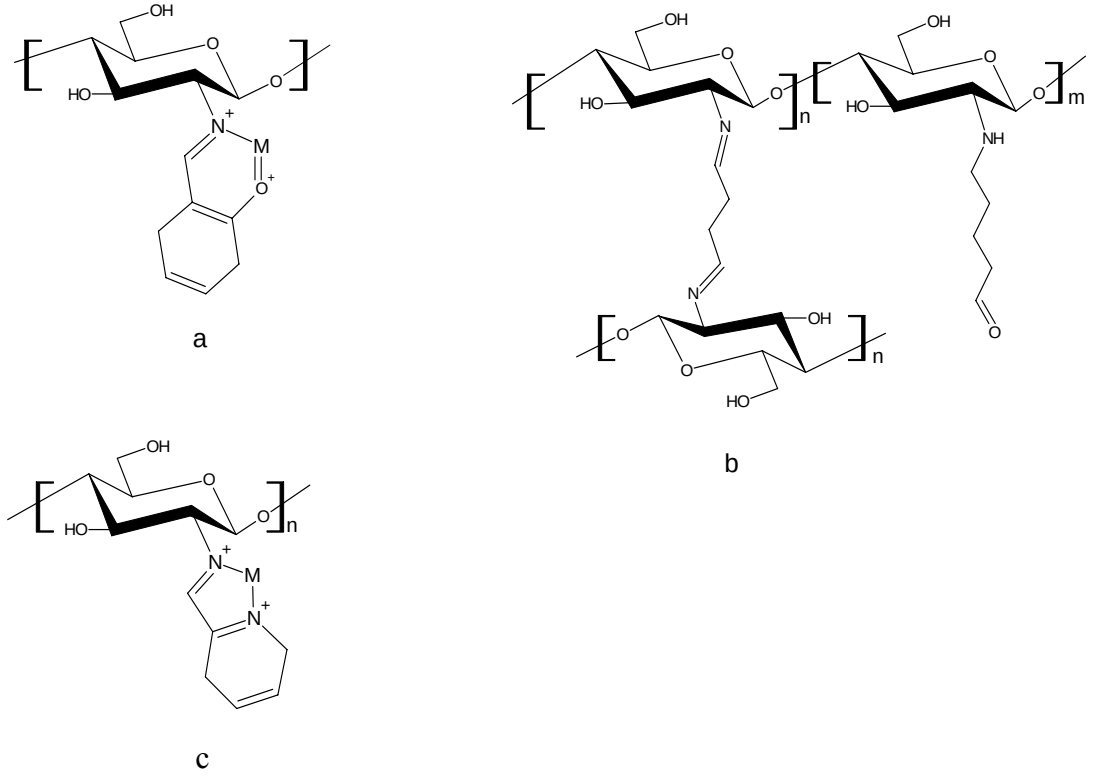
Muhtemelen, amin içeren maddeleri fonksiyonlaştırmak için en olası ve en doğru yöntem, çaprazbağlı imin ile bir aldehitin reaksiyonudur. Bu yöntem, özellikle aromatik aldehitleri bağlamak için kullanılmasının yanında, absorbans ve katalizin sentezinde ve kitosanın çözelti ve çözünürlük özelliklerinin 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 sübstütisyon derecesi ile gerçekleşebilir ve daha düşük sübstütisyon derecesi çözünemeyen kitosanla 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 NaCN/BH_3 kullanılarak tek basamakta gerçekleşebilir.

Kurita ve arkadaşları, kitine azot grubu üzerinden, metil, etil ve pentil gibi alkil gruplarını bağlanması beş adımda yapmışlardır (Reaksiyon 1.1.7). Kitosan, tamamen deasetillenmiş ve formaldehit (metanol), asetaldehit (etanol) ve valeraldehit

(pentanol) ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Kitosanın Schiff bazı, sodyum siyanoborhidrür kullanılarak N-alkillenmiş kitosana indirgenir (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 1.1.7.a, b, c).



Şekil 1.1.7.a, b, c. İmin bağları yoluyla kitosanın fonksiyonelleştirilmesi

Glutaraldehitte 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).

1.1.2.4. Kitosanın Yapı ve Absorpsiyon Özellikleri

Kitosanın absorpsiyon 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 Airoidi, 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 çözündüğünde 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 absorpsiyon 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 kristallığının azalmasından dolayı, en uygun proses kitosanı asit çözeltilerinde çözerek ardındanda ya bir koagülasyon (pıhtılaşma) işlemi (jel boncukların hazırlanması için) ile yada polimer çözeltisinin direkt freeze-drying yöntemi ile takip edilmesidir.

Kitosanın çözünürlüğü de önemli bir parametredir. Bu polimerin ağırlığı, polimerin çözünmesi için kullanılan asitin tipi ve konsantrasyonu ve polimer zincirlerini çaprazbağlayacak 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

çözeltilerinde nispeten karardır. 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 çözeltilerle temas ettirilerek uygulanır.

1.1.2.5. 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 üzerindeki 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.

1.1.2.6. 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 spektrofotmetresi, Mossbauer spektrometresi, elektrosprey kütle spektrometresi, potansiyometri ve kalorimetrik titrasyon gibi birkaç teknik bu etkileşme mekanizmalarını incelemek için kullanılmaktadır.

Domard, kitosanın bakır ile yapısının $\text{pH} = 6.1$ in altında $[\text{Cu NH}_2(\text{OH})_2]'$ 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 Airol di 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. Örneğin Rhazi ve arkadaşları koordinasyon sayısının (ligand-metal molar oranı) $\text{pH} = 5.3$ de 1 e,

pH = 5.8 de 2 ye deðiřtiđini bulmuştur. Polimerin konformasyonundaki ( hal, katı hal...) 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 zelteleri 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, (Rhazi ve ark., 2002) polimerizasyon derecesi için eşik değerinin 6 olduğunu bulmuştur.

Kitosanın diğer metaller ile şelatlaşma mekanizmasının yorumlanması ile ilgili 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 edililmiştir (Hirano ve ark., 1982). Yapılan çalışmalarda uranyumun iki OH grubuyla beraber uranil divalent katyonları ile amin gruplarının reaksiyonu ile kitosan üzerine askı modunda adsorblandığı bulunmuştur (Piron ve Domard, 1998). Başka bir deyişle, hidroliz olmuş uranil türlerinin $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ baskınlığına uyan deneysel koşullar ile optimum absorpsiyon arasındaki karşılıklı ilişki adsorblanabilir türler olarak 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 seicisidir. Bununla birlikte, polimer üzerine fosforlanmış gruplar aşılandığı zaman, bu metal iyonları kitosan türevleri üzerine adsorbe edilebilir (Keisuke, 2001).

1.1.2.7. Kitosanın Seçicilik Etkileri

Kitosanı kullanarak çok bileşenli çözeltelerde 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 adsorpsiyonunu 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 bileşikler 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) seçiciliği dikkate alınan iyonların sertliğine ve büyüklüğüne bağlı olmadığına dikkat çekilmiştir (Rhazi ve ark., 2002).

1.1.2.8. 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 yönlenme sağlayabilir. Metal katyonların absorpsiyonu durumunda, şelatlaşma mekanizması pH'a oldukça duyarlıdır ve genellikle absorpsiyon düşük pH da meydana gelmez. Dolayısıyla, çözeltinin pHındaki 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 0.5 M tiyoüre gibi kuvvetli şelatlaşma ajanları kullanılarak elde edilebilir. Ancak, bu muameleler genellikle çok şiddetlidir ve sorbentin yeniden kazanılmasına izin vermez (Keisuke, 2001).

1.1.2.9. Kitosanın Değişik Uygulamaları

1.1.2.9.1. 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 ve oranı % 5'lik su-metanol asetik asit ile ya da benzoik anhidrit ile hazırlanır. Bu çalışma susuz asit varlığında polimerdeki N-açılasyon 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 yapmışlar ve %2 ve %3'lük düşük konsantrasyonlu okzalik asit çözeltisiyle kitosan çözeltisini karıştırarak bu jelleri hazırlamışlardır (Hirano ve ark., 1992). Jeller ısıtma ile eriyerek ve soğutma ile jelleşerek oluşmuştur. Bu jellerin erime noktaları oldukça yüksektir 88 °C ile 92 °C 'dir ve kitosan konsantrasyonu arttığı zaman artar. Ca(II)'nin varlığında alginat jellerinin oluşumununkine benzer tuz oluşumunun birinin bağlantısının oluşum mekanizmasını önermişlerdir (Hirano ve ark., 1992). Kitosanın kısmi N-süksinilasyon çalışmasında aynı yazarlar termodönüşümlü jellerden üretilen amin asillenmiş grupların % 35'ini içeren ürünlerin de olduğunu belirtmişlerdir.

1.1.2.9.2. Kitosan Çözeltileri

Formik asit ya da asetik asitle kitosanın tamamen karışması suretiyle viskoz biyopolimer çözeltisi elde edilebilir. Bu çözelti tipi kısmi reolojik 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 üretilen % 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.

1.1.2.9.3. Kitosan Membranlar

Asetik asit ve formikasitteki çözünürlüğü yüzünden kitosan, membranların hazırlanması için uygundur. Tuz çözeltilerinden belli elementlerin ayrılması için, elektrokimya veya nükleer kimyada özel numunelerin hazırlanması için ya da eser elementlerin önkonsantrasyonu için yapılan şelatlanmış membranlara ihtiyaç vardır. Şelatlaşmış 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 çözünebilen 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 membranlar 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).

1.1.2.9.4. Kitosan Boncuklar

Jel boncuklarının üretimi için kitosan çözeltisinin konsantrasyonu kitosanın molekül ağırlığına göre serbestçe seçilebilir. Çözelti için istenen konsantrasyon %2'den % 20'ye değişir. Seyreltik asit çözeltilerine üre gibi viskozite düzenleyiciler de ilave edilir.

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 asetik asit/kitosan çözeltisinin, nozzle tipi çıkarmada oluşan zerrelere yüzey gerilimini azaltmak için ağırlıkça %1 Triton X-100 surfaktantını içermesi gerekir (Rorrer ve ark., 1993). Bu iki değişiklik nozzle 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 2 M - 0,5 M 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 çaprazbağlanmasının asidik ortamda kitosanı çözünemez yapmasının yanında kimyasal ve biyolojik bozunmalardaki direncinide artırdığı görülmüştür (Rorrer ve ark., 1993). Çaprazbağlanma aynı zamanda boncukların paket kolonlarda kullanımı için uygun olsun diye mekanik gücünü artırır ve aşınmaya dirençli hale getirir.

1.1.3. Kitin ve Kitosan Polimerlerin Dezavantajları

Kitin bio-litho, hidrosfer içerisinde en bol bulunan ikinci polimerik madde olmasına rağmen seyreltik çözeltilerde 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.

1.1.4. Kitin ve Kitosan Polimerlerin 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 1.1.1).

Tablo 1.1.1. Kitosan ve bileşiklerinin uygulama alanları

Kitosanın Kullanım	Alanları
Atık Su Uygulamaları	Metal İyonlarının Uzaklaştırılması
	Flocculant/Çöktürücü
	Protein
	Boya
	Amino Asit
Yiyecek Endüstrisi	Boyaların Uzaklaştırılması,süspansiyon maddeler,vb.
	Koruyucu
	Renk sabitliği
	Hayvan yiyecek katkısı
Medikal	Bandaj
	Kan kolesterol kontrolü
	Cilt yanıkları
	Kontak Lensler
	vb.
Tarım	Tohum Kaplama
	Gübre
	Kontrollü ağrokimyasal salınım
Kozmetik	Nemlendirici
	Yüz, El ve Vücut Kremleri
	Banyo losyonu
	vb.

Tablo 1.1.1.’nin devamı

Biyoteknoloji	Enzim immobilizasyonu
	Protein ayrıştırıcı
	Hücre yenileyici
	Kromatografi
	Hücre İmmobilizasyonu
Kağıt Hamuru ve Kağıt	Yüzey İyileştirici
	Fotoğraf Kağıdı
Membran	Seçicilik Kontrolü
	Ters Ozmoz

1.1.4.1. Kitin ve Kitosanın Medikal Uygulamalar

1.1.4.1.1. 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 çözünabilen kitin farelerin yaralı bölgelerine yerleştirilmiştir. Sonuçta suda çözünabilen kitinin yara iyileştirmeyi hızlandırıcı olarak hidrofilikliği 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).

1.1.4.1.2. Kitosanın Diyet Uygulamalarında Kullanılması

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

Kitosan şeker emilimini yavaşlatarak ve yağı absorplayarak kilo kontrolünde kullanılabilen fiberler olarak düşünülür. Kitosanın yağ absorplama mekanizması Hughes tarafından denenmiştir. 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).

1.1.4.1.3. Kitosanın Kolesterol Düşürücü Etkisi

Kitosanın farklı hayvanlar üzerindeki kolesterol düşürücü etkileri incelenmiştir. Mide içerisinde asidik şartlardan dolayı kitosanın amin grubu ($-NH_2$)

bir proton alarak pozitif yüklü amino grubunu ($-\text{NH}_3^+$) oluşturur. Sonuç olarak kitosan hidroklorik asitte çözünebilen tuz haline gelir. Katı yağlar, yağ asitleri (oleik, linoleik, palmitik, stearik ve linoleik asit) ve lipidler bunun yanı sıra safra asitleri negatif yüklerinden dolayı ($\text{X}-\text{COO}^-$) kitosanın pozitif yüklü amino gruplarına ($-\text{NH}_3^+$) güçlü bir şekilde bağlanırlar. Bu bağlanma sonucunda karaciğer hücrelerindeki kolesterol bileşimi azalır (Ylitalo ve ark., 2002).

1.1.4.1.4. Kitosanın Antitümör ve Antiülser Etkisi

Kitin ve kitosan oligomerleri, bağışıklığı artırıcı etkileri yoluyla tümör hücrelerinin büyümesini yavaşlatıcı olarak etki ederler (Suzuki ve ark., 1996).

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 kitosanından daha düşük olduğu görülmüştür.

1.1.4.1.5. Kitosanın Suni Vücut Parçalarında Kaplama Aracı Olarak 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 yapılaştırıcı hücreler tarafından kullanılabilme 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.

1.1.4.1.6. 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).

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 biocidal 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.

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 veya metabolitler, toksinlerin üretimi yoluyla patojenleri öldürebilir veya azaltabilirler.

1.1.4.1.7. 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 aktiftir. Bu özellikler kitosanın kitinden daha fazla antimikrobiyal etkiye sahip olmasına neden olur (Chen ve ark., 1998).

Kitin ve kitosanın deasetilasyon derecesi ve hazırlama metotlarının antimikrobiyal etkisi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Tsai ve ark., 2002). Kimyasal olarak hazırlanan kitin ve mikrobiyolojik olarak hazırlanan kitinin 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.

Antibakteriyal madde olarak kitosan konsantrasyonunun etkisi, çeşitli çalışmalarda bakterilerin bazı tiplerinin aktifliğini azaltmak ve yoketmek için denenmiştir (Shahidi ve ark., 1999).

1.1.4.2. Endüstriyel Uygulamalarda Kitin ve Kitosan Kullanımı

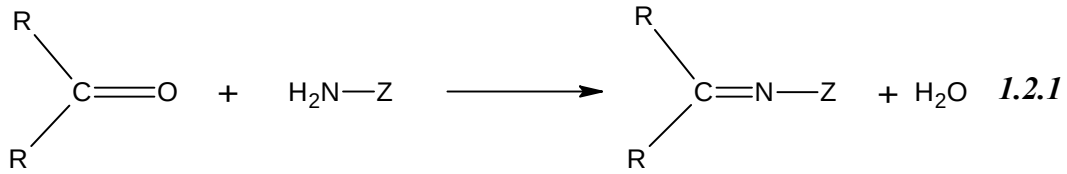
1.1.4.2.1. Suyun Arıtılmasında Kitin ve Kitosan Kullanımı

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).

1.2. Schiff Bazlar

1.2.1. 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 1.2.1)(Schiff, 1869).

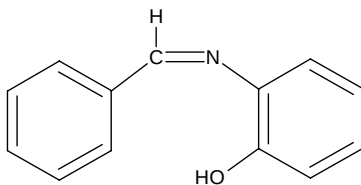


(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

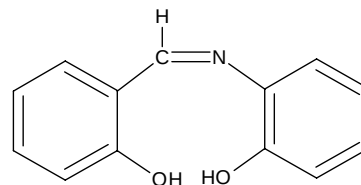
Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyacısı Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeifer, 1932). Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu olmuştur.

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.

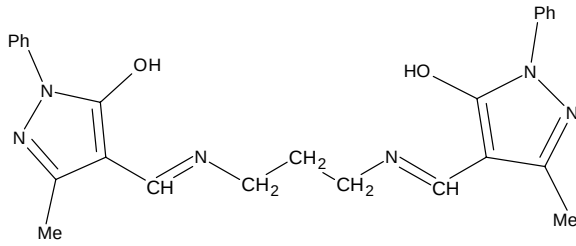
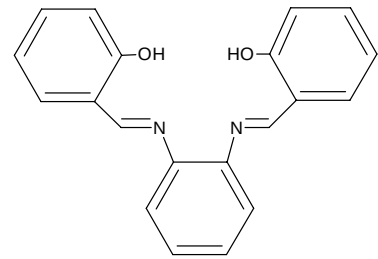
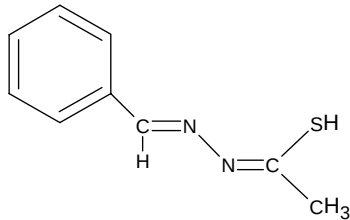
Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N, S ve O donör atomları vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. 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 1.2.1).



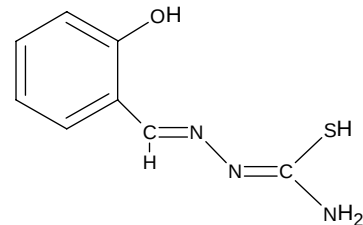
ON tipi ligand



ONO tipi ligand

N₂O₂ Tipi ligandN₂O₂ Tipi ligand

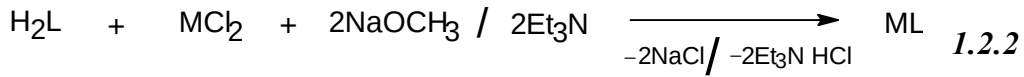
NS Tipi ligand



ONS Tipi ligand

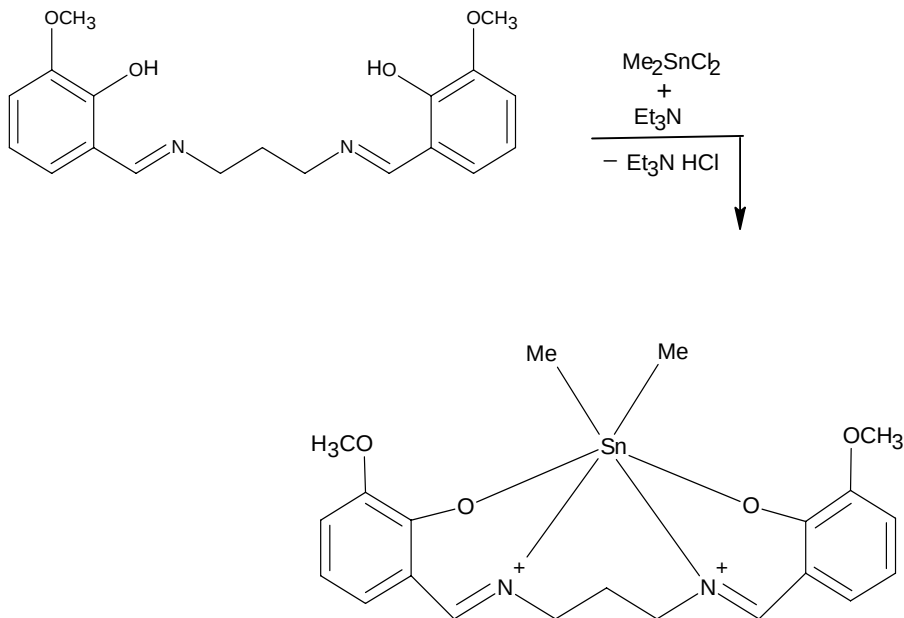
Şekil:1.2.1. Schiff bazları NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligandlar

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 yanı sıra bazı hallerde kullanılan çözücüye bağlı olarak sodyum metoksit, sodyum etoksit gibi bazlar kullanılmaktadır (Reaksiyon 1.2.2).



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.

Örneğin; N,N'-bis(3-metoksisalisiliden)propan-1,3-diamin 'nin trietilamin kullanılarak Me_2SnCl_2 ile reaksiyonu sonucu aşağıdaki şekilde gösterilen mononükleer yapıdaki kompleks elde edilmektedir (Reaksiyon 1.2.3).



Fakat aynı ligandtan elde edilen nikel, çinko ve kobalt kompleksleri çözücü olarak asetonitrilin kullanıldığı ortamda $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ile reaksiyona sokulduğunda heteronükleer yapıda kompleksler elde edilmektedir.

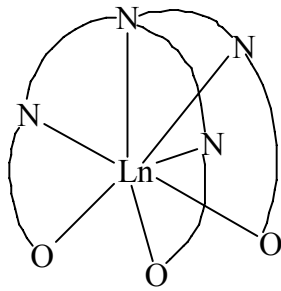
Schiff Bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kılıç ve Gündüz, 1986, Gündüz ve ark., 1989). Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi 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.

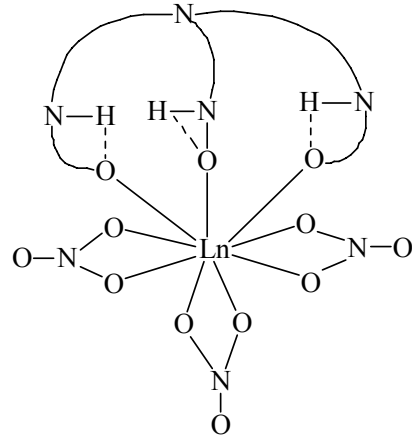
Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazol'un verdiği Schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmasıyla ilgili patentli bir çalışma bulunmaktadır (Bader, 1975). Schiff bazları ile sentetik polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değişiminin 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 (Studzinskii, 1984). Sülfonamidli bazı Schiff bazlarının antibakteriyal aktivitelerinin incelenmesi (Csaszar ve ark., 1987).

Yedi veya daha yüksek koordinasyon sayılı metal kompleksleri çoğu zaman daha az ilgi bulmuşlardır. Metal iyonları ve üçlü azot atomları arasında tris-(2-aminoetil)amin (trien) bağlı tripodal aminlerden türetilen Schiff bazlarının farklı geçiş metalleri için zayıf olduğu bulunmuştur. İlgili trien esaslı Schiff bazları ile

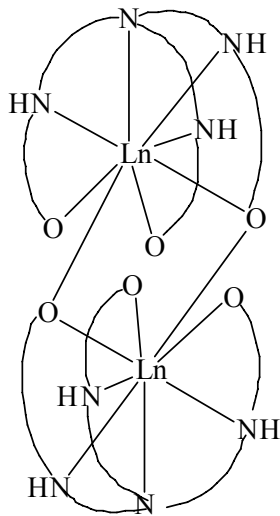
lantanitlerin çalışmasın da belirtilmiştir ki, Yb(III) lantanit ile koordinasyon yapan bir tripodal Schiff bazın azot atomu ile kompleks yaptığı zaman oldukça kararsız ve daha hassas metal-iyon bağı oluşturarak imin C=N bağlarının hidrolizi artmaktadır. Bu problemin önlenmesi için son yıllarda birkaç amin fenol ligandları ve onların lantanit kompleksleri belirtilmiştir ve burada ligandlar reaksiyon şartlarına bağlı olarak ya üç dişli kafes veya 6 dişli koordinasyon şeklinde kapsüllemek suretiyle oluşmaktadır (Şekil 1.2.2).



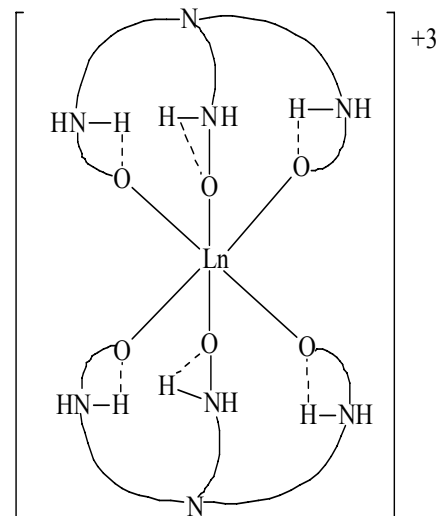
Encapsulated



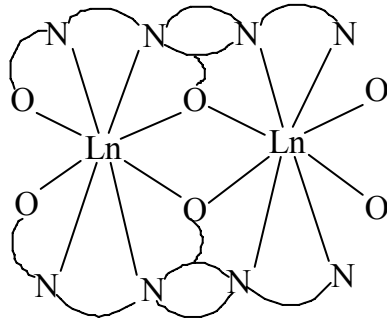
Copped



Encapsulated dimer



Bicopped



Sandwich dimer

Şekil 1.2.2. Bazı Schiff baz kompleksleri

Bimetalik kompleksler biyolojik sistemlerde önemli bir katalitik rol oynamakta ve enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde oksijen atomunun köprü oluşturması, iki metal merkezi arasında ilişkiyi sağlamıştır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri, kompleksler de avantajlıdır ve bu köprüler büyük, çok dişli ligandlarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir. Rabson, Schiff baz ligandlarının bir tür fenol-köprülü sınıfında olduğunu ve çok dişli ligandların, makrosiklik olmayan formları da her bir metal için, üç şelatlaşmış koordinasyon pozisyonunu vermekte olduğunu açıklamıştır (Pilkington ve ark., 1970).

Ar—CH=N—Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde $1637\text{-}1626\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde frekans verir. Clougherty, Sousa ve Wyman, on iki anilin bileşiğini incelendiğinde, frekans sıklığını $1631\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$ bulmuşlardır (Patai, 1970) (Tablo 1.2.1).

Tablo 1.2.1. Bazı Aromatik Schiff Bazlarının C=N, IR Spektrumları (cm^{-1}).

Bileşikler	(cm^{-1})
N-benzilidinanilin	1631

Tablo 1.2.1. 'nin devamı

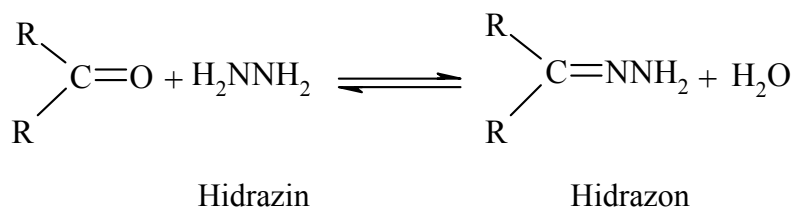
N-(2-hidroksi)benzildinanilin	1622
N-(4-hidroksi)benzildinanilin	1629
N-(4-metoksi)benzildinanilin	1630
N-(2-nitro)benzildinanilin	1621
N-(4-asetilamino)benzildinanilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzildinanilin	1626
N-benzildinanilin-2-aminofenol	1629
N-benzildin-N ¹ -dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzildin-2-aminofenol	1624
N-(4-dimetilamino)benzildin-2-aminofenol	1613
N-N ¹ -dibenzildin-4-fenildiamin	1628

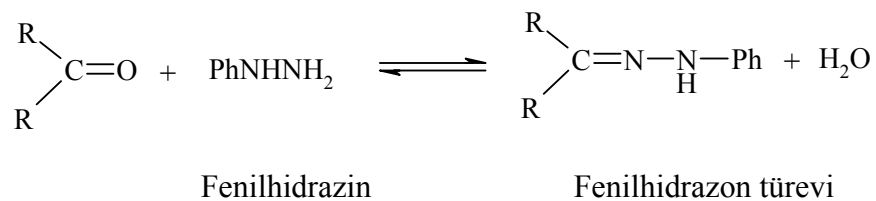
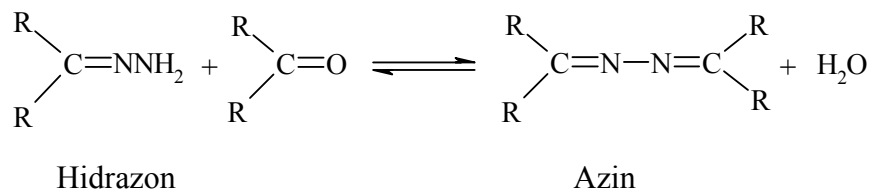
1.2.2. Schiff Baz Sentezleri

1.2.2.1. Aldehit ve Ketonların, Hidrazinler ile Reaksiyonları

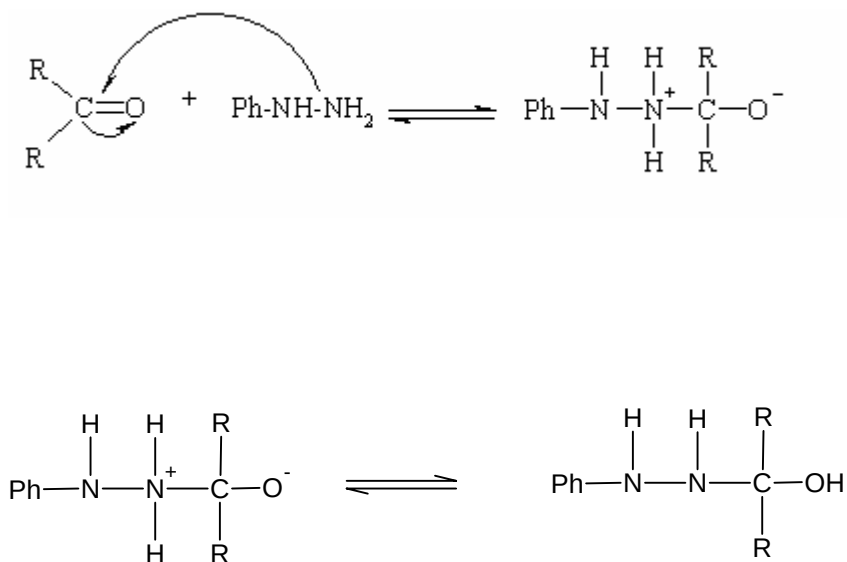
Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon (kondensasyon) reaksiyonlarına girerler (Oskay, 1975).

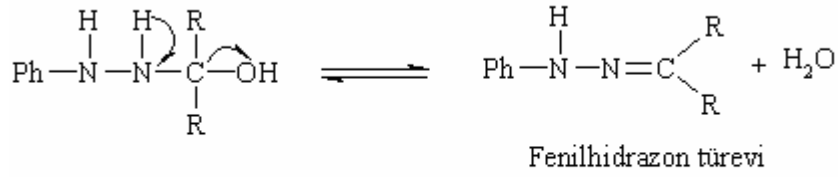
Genel reaksiyonlar;





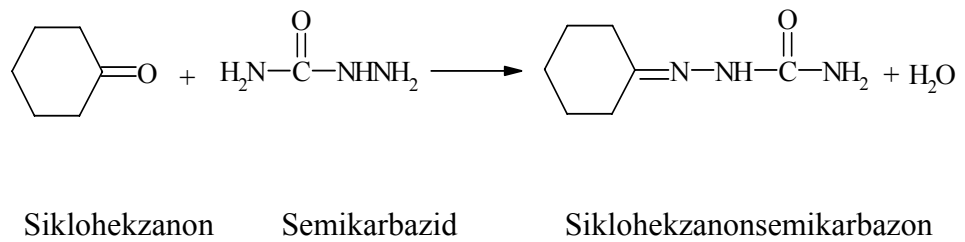
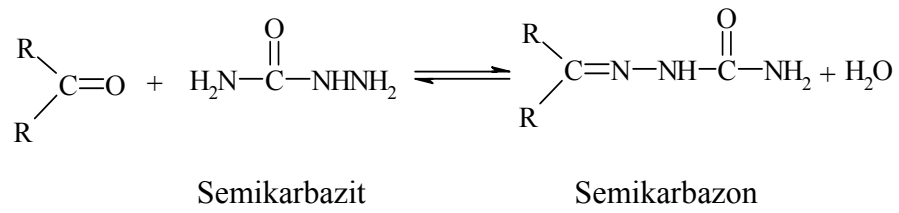
Bu türevler katı olduğundan, aldehit ve ketonların tanınmasında yararlıdır. Bütün mekanizmalar aynı olduğundan dolayı sadece fenilhidrazon türevi oluşumu mekanizması gösterilmiştir (Oskay, 1975).



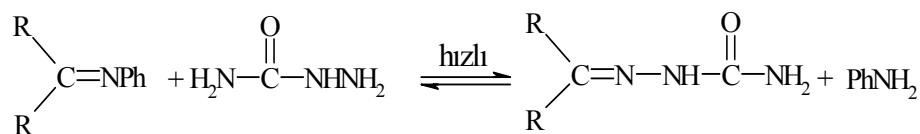
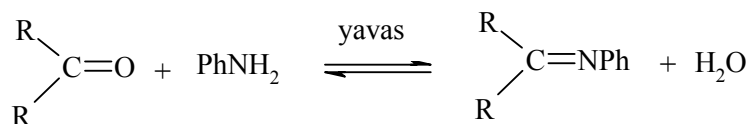


1.2.2.2. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonları

Semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ayrıca karbonil bileşikleriyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar.



Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmadan farklıdır. Bir anilin semikarbazit ile karşılıklı değişiminden sonra oluşmuştur.



Schiff bazlar ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Büyük ihtimalle bunun sebebi azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasıdır.

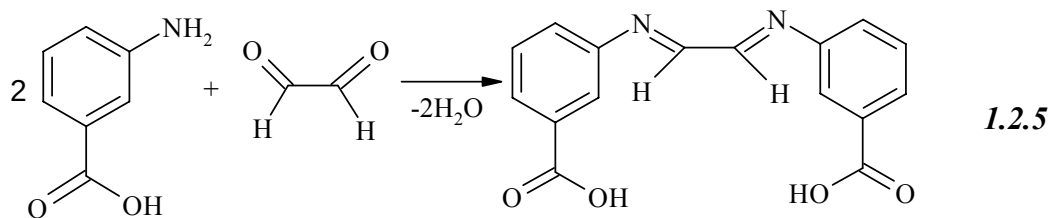
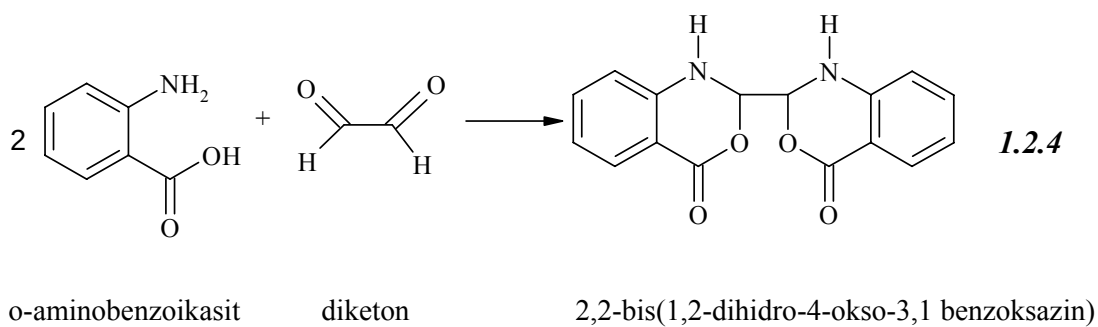
Aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit, ve hidroksilamin ile reaksiyonları genelde aldehit ve ketonların tanınmasında kullanılmıştır. Bunların bileşikleri olan 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar, ve oksimler keskin karakteristik erime noktaları gösteren katılardır. Aşağıdaki tabloda bunlara örnekler verilmiştir (Graham, 1988) (Tablo1.2.2).

Tablo. 1.2.2. Bazı Aldehit ve Ketonların Karakteristik Erime Noktaları

Aldehit veya Keton	2,4-dinitrofenil hidrazon (°C)	Semikarbozon (°C)	Oksim (°C)
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187 (dec.)	61
Benzaldehit	237	222	35
o-tolualdehit	195	208	49
m-tolualdehit	211	204	60
p-tolualdehit	233	234	79
fenilasetaldehit	121	156	103

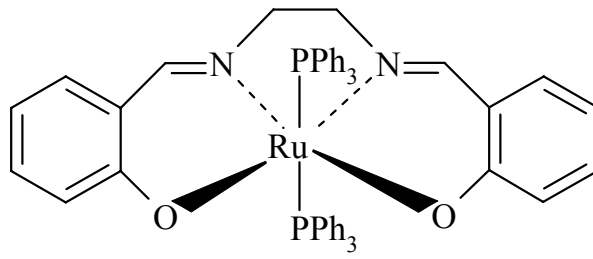
1.2.3. Schiff Bazı Ligandları

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 1.2.4).

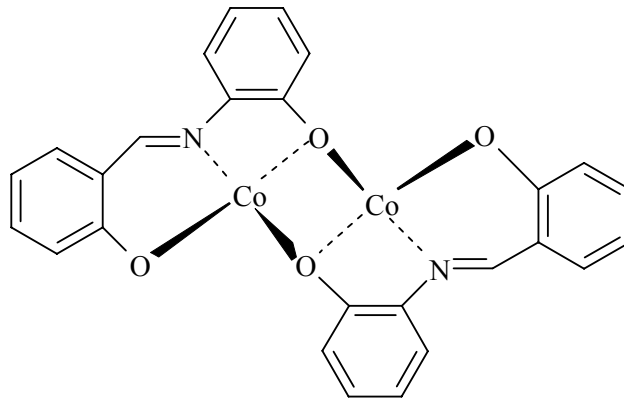


OH , $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ ve $-\text{OCH}_3$ gibi gruplar meta- durumunda ise yukarıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir (Reaksiyon 1.2.5).

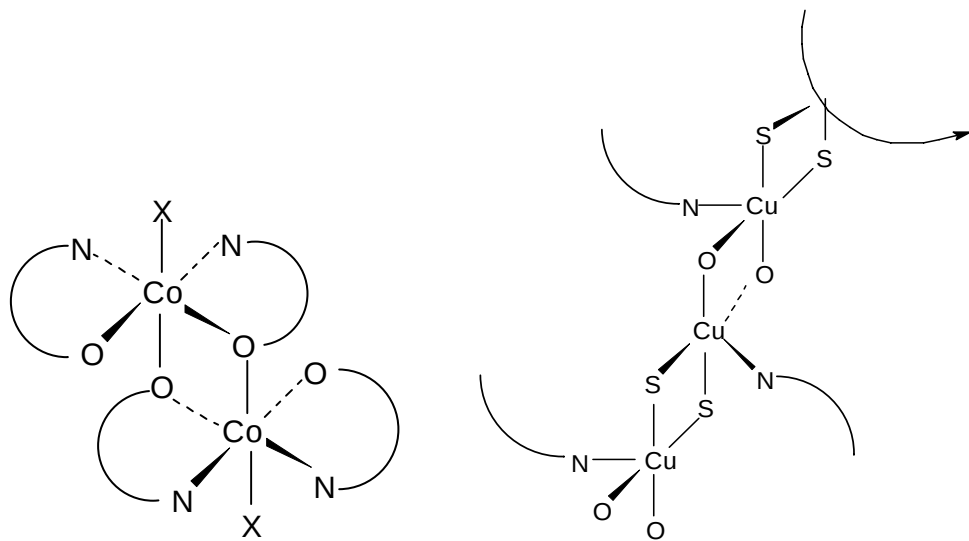
En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir ligandır. Diğer Schiff bazları mono-, di-, veya tetra- fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli donör atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir (Cotton, 1988). Hem mononükleer hemde dinükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek verebiliriz (Şekil 1.2.3.a,b,c,d).



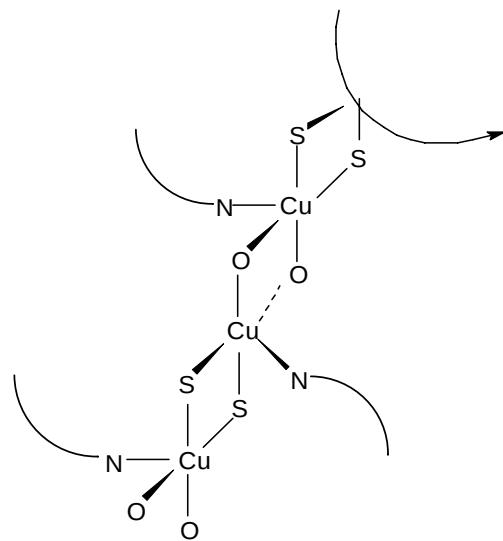
a



b



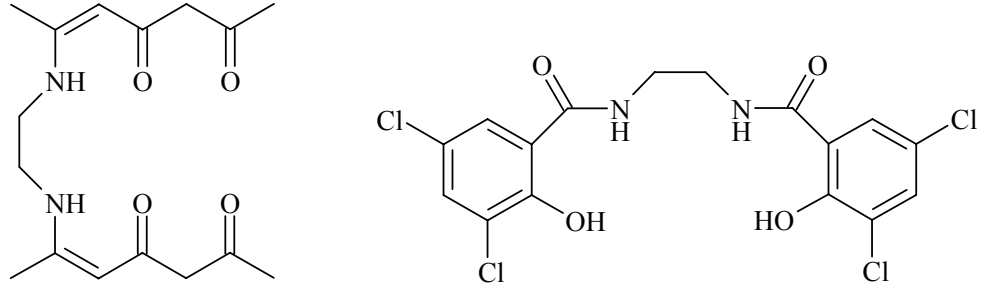
c



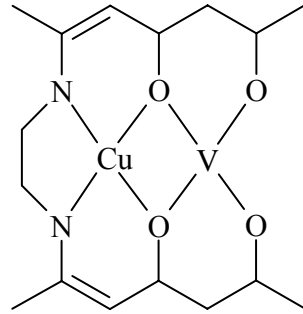
d

Şekil 1.2.3.a,b,c,d. Mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitleri

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II), Mn(II) yada Mn(II), Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri “Compartmental” olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondensasyonu ile elde edilebilir (Şekil 1.2.4.a,b).



a) “Compartmental” ligand çeşitleri



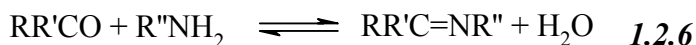
b) “Compartmental”ligandın metal kompleksi

Şekil 1.2.4.a) Metalleri yan yana tutabilen “Compartmental” ligand çeşitleri ve
b) “Compartmental”ligandın metal kompleksi

Oksidasyona oldukça dayanıklı ve dolayısıyla yüksek oksidasyon basamaklı metallerle (Ru(VI) gibi) komplekslerinin yapılmasında oldukça kullanışlı olan bir ligand türü de aşağıda verilmiştir.

1.2.4. Karbonil Gruplarının Amin Grupları ile Reaksiyonları

Aminlerin aldehit ve ketonlarla reaksiyonunun birçok uygulamaları vardır. Heterosiklik bileşiklerin elde edilmesi, aldehit ve ketonların belirlenmesi ve aydınlatılması, karbonil ve amino bileşiklerinin saflaştırılması veya bu grupların kompleks veya hassas reaksiyonlarla korunması bu uygulamalara bazı örneklerdir. Bu bölümde, azometinlerin diğer aminler ve karbonil bileşikleriyle değişim reaksiyonlarında ve normal reaksiyonlarda ana bileşiği veren karbonil grubu türevlerinin kondensasyon reaksiyonlarından bahsetmek gerekirse; Primer aminlerin karbonil grupları ile kondensasyonu, ilk olarak Alman kimyacı H. Schiff tarafından rapor edilmiştir. Bu yüzden kondensasyon ürünleri Schiff bazlar olarak adlandırılır. Deney şartları aminin yapısına ve özellikle dengenin yönünü belirleyen karbonil bileşiğinin yapısına bağlıdır (Reaksiyon 1.2.6.).



Genellikle, oluşan suyun destilasyon veya azeotropik çözücüler kullanılarak uzaklaştırılması tavsiye edilir. Fakat aldehitler ve dialkil ketonlar, aminlerle suyu uzaklaştırmadan da kondensasyon reaksiyonu verirler. Aromatik aldehitler normal şartlarda ve düşük sıcaklıklarda uygun çözücü ile verimi yüksek reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin, aromatik aldehitlerle kondensasyonlarında, amini para pozisyonundaki elektron çeken gruplar reaksiyonun hızını yavaşlatır. Buna karşılık aldehitlerin, para pozisyonunda ise reaksiyon hızını artırır. Ketonlarla özellikle aromatik ketonlarla yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve bir katalizör gereklidir. Ayrıca oluşan suyun uzaklaştırılması gerekir.

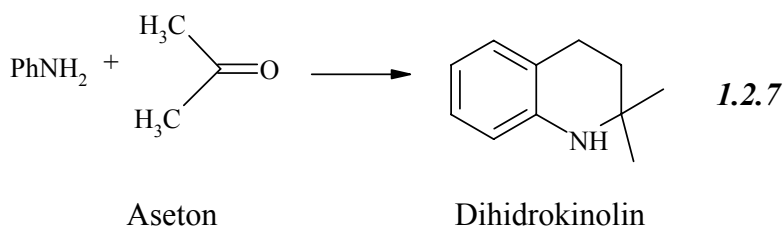
Reaksiyon asit katalizlidir. Buna karşılık normal asidik şartlarda aldolize olmayan keton ve aldehitler, aminler ile kuvvetli asit katalizlerin (konsantre protonik asit $BF_3 \cdot ZnCl_2$ veya $POCl_3$ gibi) varlığında kondensasyon verebilirler. Metil ketonlar için ise sadece zayıf asitler kullanılmalıdır. Buna karşılık aldol reaksiyonlarında asit katalizlerine daha az duyarlı olan metilen ketonları için kuvvetli asitler katalizör olarak kullanılabilirler.

Aromatik aldehitler, alifatik veya aromatik ketonlar, aminlerle oldukça kararlı azometinleri verirler. Buna karşılık $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-$ grubu içeren primer aldehit azometinleri kolaylıkla aldol tipi kondensasyon reaksiyonları verirler. Bu yüzden bu gibi aldehitlerin aminlerle reaksiyonlarında genellikle polimerleşme görülür. Kondensasyon dimer veya trimer safhasında durdurulabilir. Örneğin, asetaldehit anilin ile iki izomerik dimer karışımı verir. Bunlara “Eckstein Bases” denir ve aşağıdaki yapıya sahiptirler (Şekil 1.2.5.a,b).

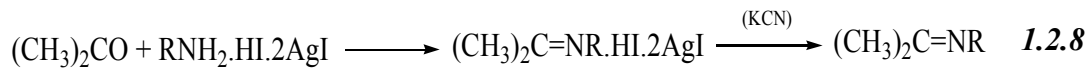


Şekil 1.2.5.a,b Aldol tipi kondensasyon ile polimerleşebilen ligandlar “Eckstein Bases”.

Anilinin aldol ile reaksiyonunda da aynı ürünler elde edilir. Diğer aldehitlerde benzer dimerler verirler. Azometinleri oluşmayan sekonder aldehitler, polimerleşmeyle sonuçlanan α - β -doymamış iminler, monomerik iminleri verirler. Eğer reaksiyon 0°C 'de yapılır ve ürün KOH'den destile edilirse primer alifatik aldehitler çeşitli aminlerle azometinleri verebilirler. Aseton ve 2-bütanon aromatik aminlerle substitüe dihidrokinolinleri vermek üzere reaksiyona girerler (Reaksiyon 1.2.7).

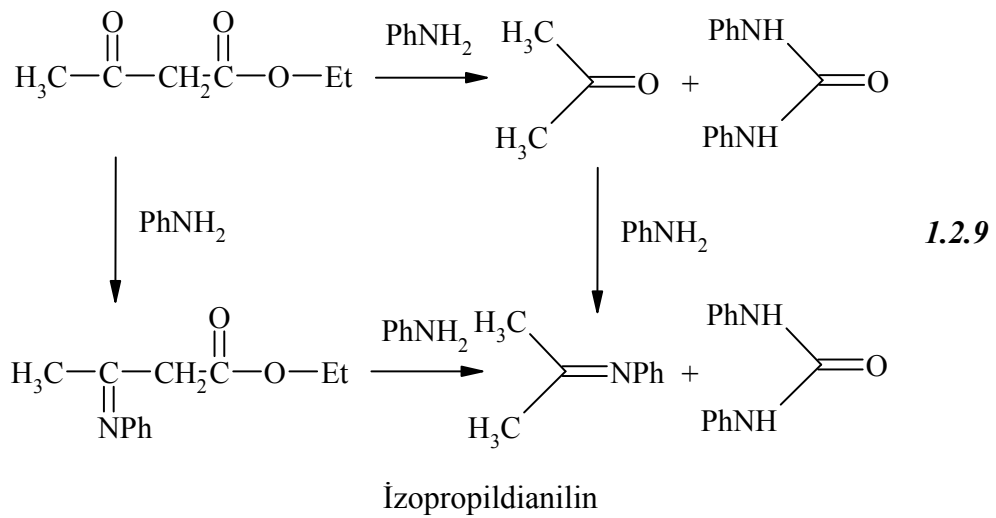


Öte yandan izopropildien aminler Kuhn metodu ile kolaylıkla elde edilebilirler. Bu yöntemde, amin hidroiyodin gümüş iyonu ile DMF’de çözünen kompleksi kullanılır. Bu da aseton ile azometinin AgI ile çözünmeyen kompleksini meydana getirir. Serbest baz KCN veya trietilenamin ilavesiyle kompleksten izole edilebilir (Reaksiyon 1.2.8).



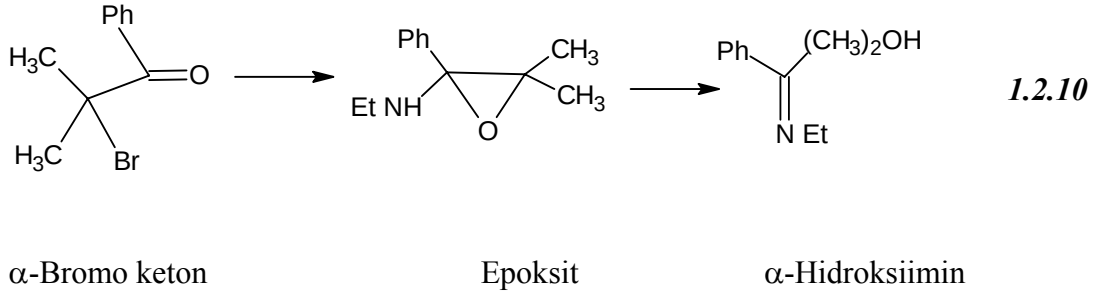
R: alifatik veya aromatik bir grup olabilir

İzopropilenanilin ayrıca anilinin asetoasetik asit ile ester reaksiyonundan elde edilir (Reaksiyon 1.2.9).

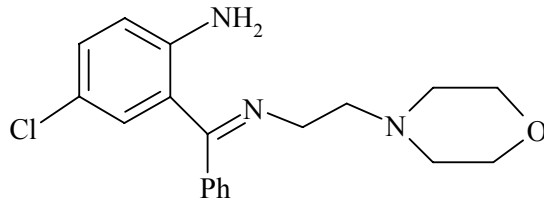


α - β -Doymamış ketonlar, aminler veya amonyum ile kondenze olmazlar. Fakat β -amino ketonları elde etmek için çifte bağa katılırlar. α -Bromo ketonlar, akil

aminlerle α -hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Epoksitler ara ürün olarak oluşur (Reaksiyon 1.2.10).



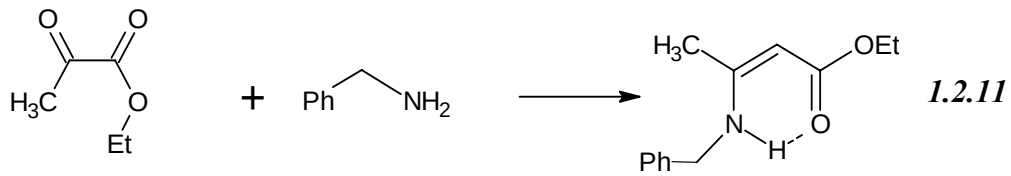
α -Aminoasitlerin Schiff bazları kararlı olmayıp, izole edilemezler. Bununla beraber o-hidroksibenzaldehit ve benzer aldehytlerden türeyen halkalaşma ile kararlı hale gelerek izole edilebilirler. Azometinlerin oluşumunda, hem anti hem de syn-izomerleri oluşabilir. Buna karşılık kural olarak eğer iki izomer arasındaki enerji bariyeri düşük ise, saf izomerin eldesi mümkün değildir. Bu kuralın bazen birkaç istisnası vardır. Aşağıdaki örnekte olduğu gibi (Şekil 1.2.6).



Şekil 1.2.6. Azometinlerin saf izomerine bir örnek

Burada iki izomerin yapısı UV, IR ve ^1H NMR spektrumları ile açıklanmıştır ve izomerler saf olarak elde edilmiştir.

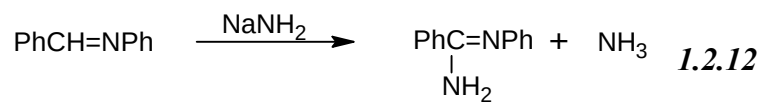
Bir azometin genellikle bir aminin bir aldehitle veya keton ile kondensasyonundan elde edilmesine rağmen, bir kaç durumda tautomerik enolik aminler daha kararlı ve sadece birinin tercihli olarak elde edileceği unutulmamalıdır. Örneğin, enolik yapılu aminler moleküller arası halkalaşma ile kararlı hale gelirler. (Patai, 1970) (Reaksiyon 1.2.11).



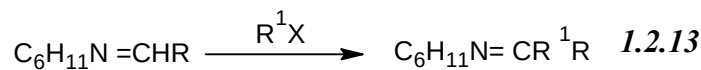
1.2.5. Schiff Baz Reaksiyonları

1.2.5.1. Schiff bazlarından hidrojen ayrılması

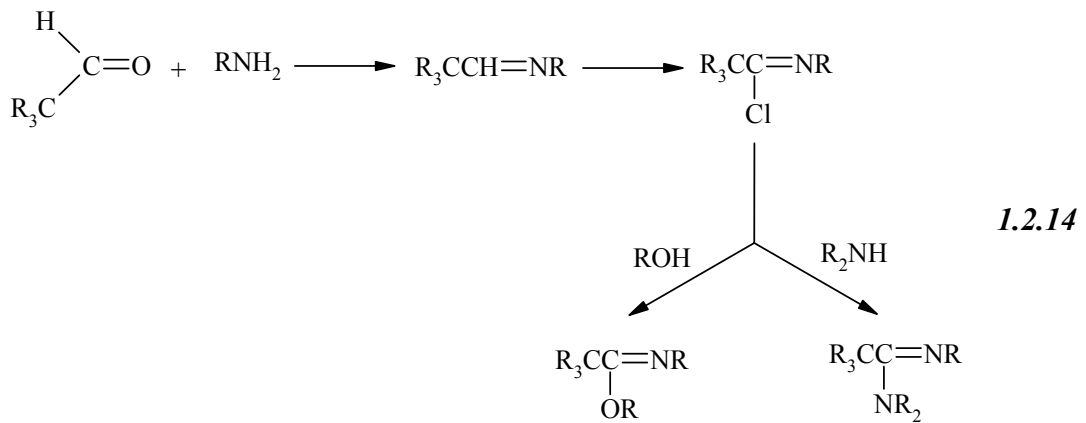
Azometinlerin karbonundan 120 °C'de kuru toluen ve sodyum amid ile hidrojen çıkarılır. N-benzilidianilin ürünü olarak N-fenilbenzamidin ve amonyak meydana gelir (Reaksiyon 1.2.12).



N-alkil dienin bir alkil grubu ile hidrojeni çıkarılabilir (Reaksiyon 1.2.13).



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 1.2.14).

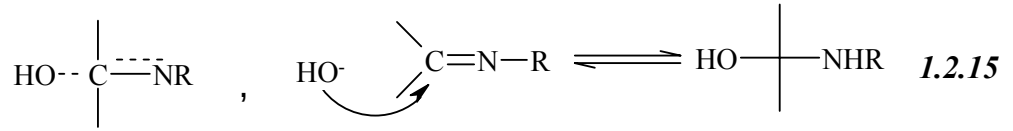


1.2.5.2. Katalizin Genel Özellikleri

İminlerin hidrolizinde genel katalizini çalışan bilim adamları C=N grubunun yapısına ilaveten kataliz mekanizmaları arasındaki fark önerilen adımlara göre ve aminin bazikliğine göre dörde ayırmışlardır.

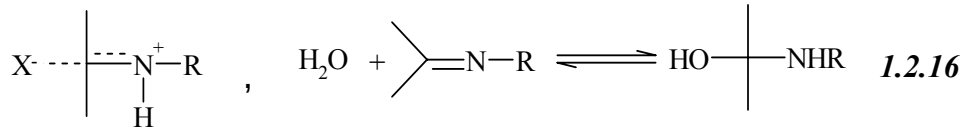
a) Protonlanmamış imin gruplarında OH iyonlarını belirleyici reaksiyonlar Zayıf aminlerden türeyen Schiff bazlarının hidrolizi baz katalizlidir. Ters olan reaksiyon ise negatif karbonil amin iyonunun dehidratasyonudur.

Benzildinanilinlerin alkali hidrolizi, 2-hidroksipiperidinin hidratasyonu ve semikarbazonların ve hidrazonların oksim oluşum basamağındaki dehidratasyonlarda aşağıdaki denge reaksiyonu görülüyor (Reaksiyon 1.2.15).



b) Protonlanmış imin grubundaki genel bazik kataliz olmadan hidroksil iyonunun etkisi

Bu durum Schiff bazlarının pH'a bağlı olmayan hızları için kullanılır. Bu çeşit mekanizmada, özellikli veya genel bir bazik katalize rastlanmamıştır (Reaksiyon 1.2.16).

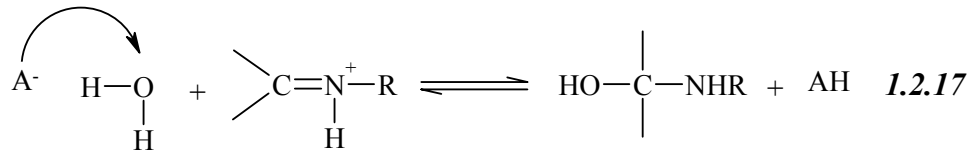


Bu örnek kuvvetli bazik amin türevleri için benzildien ter-bütilaminin hidrolizi, amonyak ve bütil aminden türeyen Schiff bazlarının oluşumu ve oldukça zayıf bazik amin türevleri için benzildien anilinlerin hidrolizi ve oluşumu için örnek gösterilmiştir.

c) Protonlanmış imin grubundaki hidroksil iyonunun ve su molekülünün genel asit baz katalizli reaksiyonu

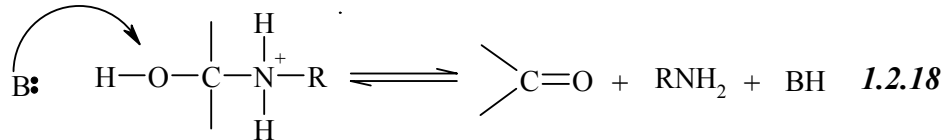
Karbinolamin dehidrasyonunun hız belirlediği tersi reaksiyonlarda (imin oluşumu gibi) asit katalizleri gözlenir. Metanollü ortamda benzildienanilin oluşumunda ve fenilhidrazonların oluşumunda olduğu gibi örneklendirilebilir. Hidroliz reaksiyonunda bazı kinetik belirsizlikler ortaya çıkar. Çünkü genel asit katalizleri serbest Schiff bazları bakımından genel baz katalizlerine eşittir. Bununla beraber Schiff bazlarının tam olarak protonlandığı şartlar altında meydana gelen

genel baz katalizli reaksiyon mekanizmaları kolaylıkla görülebilir. Eğer iki proses (protonlanma ve nükleofilik saldırı) peşpeşe meydana gelirse reaksiyon genel asit katalizlidir. Eğer nükleofilik saldırıda önce proton transferi meydana gelirse protonun kaynağı çok fazla önemli değildir (Reaksiyon 1.2.17).



d) Karbinolamin ara ürününün bozulma reaksiyonu

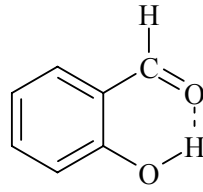
Bu reaksiyon zayıf bazik aminlerden bazik katalizli şartlarda meydana gelen Schiff bazlarının hidrolizi için gösterilmiştir (Reaksiyon 1.2.18).



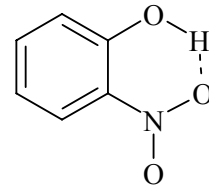
Yüksek bazik aminlerden türeyen Schiff bazlarında genel bir kataliz söz konusu değildir (Patai, 1970).

1.2.6. 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 1.2.7).



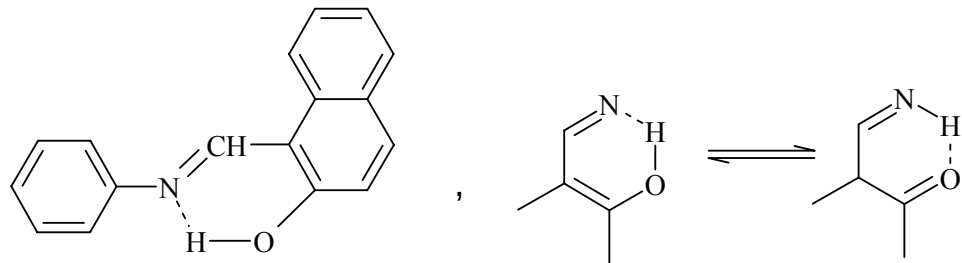
Salisilaldehit



o-Nitrofenol

Şekil 1.2.7. 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 1.2.8.).

**Şekil 1.2.8.** 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.

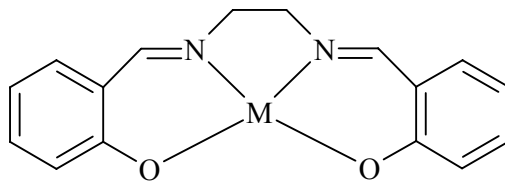
1.2.7. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi

Yapı reaktivite ilişkisi hususunda, imin bileşiğinin hidrolizi ve yapının denge eşitliğine değinilebilir. Fakat nükleofilin özelliği azdır. İlave edilen oran nükleofilin etkisinin temel özelliklerine oldukça bağlıdır. İlave edilen OH iyonunun oranı Schiff bazının hidrolizindeki su moleküllerinden daha büyük olduğu tahmin edilmektedir.

Gerçekte Schiff bazının hidrolizinde, C=N grubunun reaksiyonları bunların Schiff bazının yapısı içindeki C=O grubundan, sübstitüentlerinin polar etkisine daha az duyarlıdır (Azot, oksijenden daha az elektronegatif olduğundan). Her ne kadar protonlanmış adım içeren reaksiyonun C=N⁺ yapısında bulunan grup daha elektrofiliktir.

1.2.8. Bazı Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19.yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen kompleksi) verilebilir (Şekil 1.2.9).

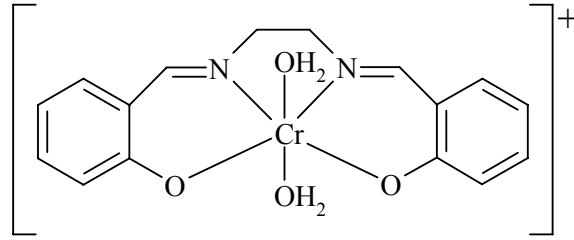


Şekil 1.2.9. Dört dişli salen kompleksi.

1.2.8.1. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi [Cr(Salen)(H₂O)₂]⁺ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.2.10). [Cr(Salen)(H₂O)₂]⁺ kompleksindeki su molekülleri hafifçe

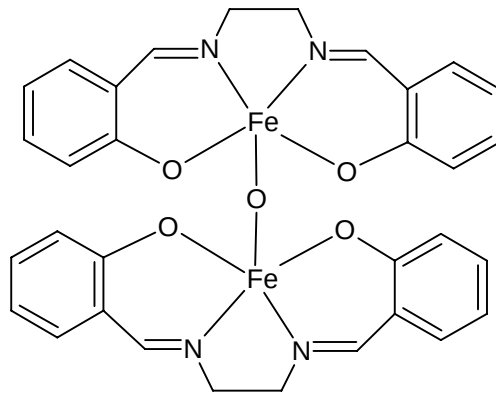
oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.



Şekil 1.2.10. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

1.2.8.2. Bazı Schiff Bazlarının Köprülü Kompleksleri

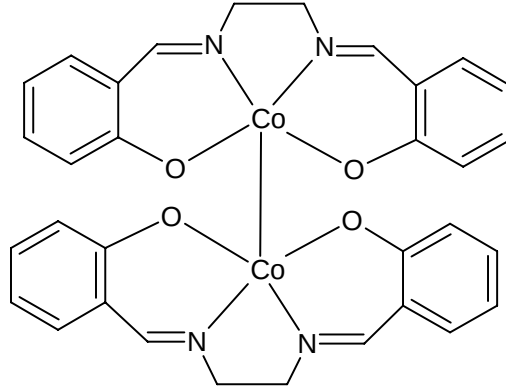
[{Fe(Salen)}₂O] bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Şekil 1.2.11).



Şekil 1.2.11. Dört dişli salen köprülü kompleksi.

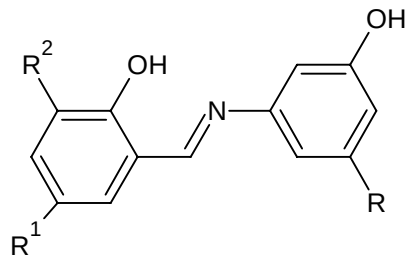
1.2.8.3. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri

$[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark., 1999) (Şekil 1.2.12).



Şekil 1.2.12. $[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ Dimerik metal kompleksi.

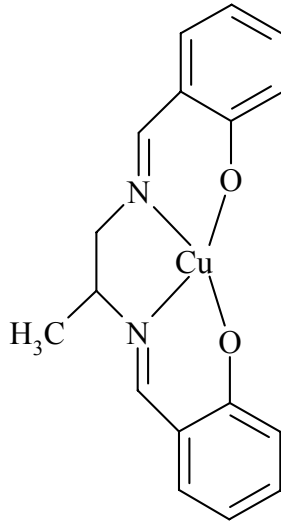
Salisilaldehit ve o-aminofenol'ün etkileşimiyle elde edilen Schiff bazı (Şekil 1.2.13).



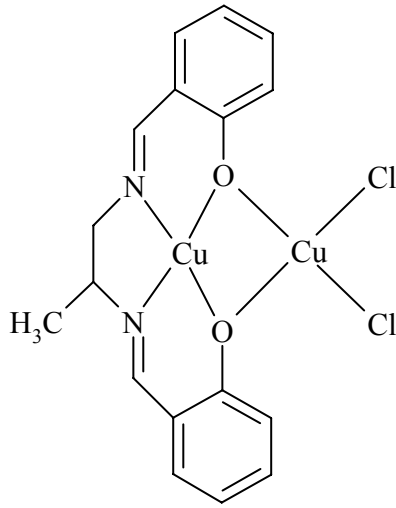
Şekil 1.2.13. Salisilaldehit ve o-aminofenol reaksiyonu sonucu meydana gelen Schiff bazı.

1.2.8.4. Ligand Gibi Davranan Schiff Baz Metal Kompleksleri

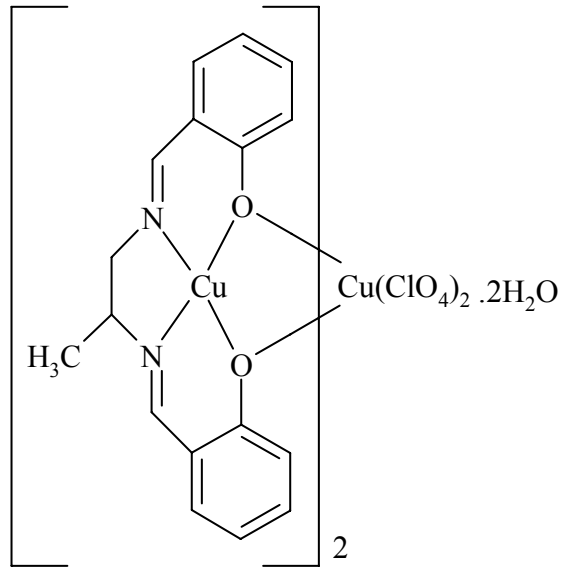
Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin Şekil 1.2.14.a'daki bakır klorür ile reaksiyonundan, (Şekil 1.2.14.b)'deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden elde edilmiştir (Şekil 1.2.14.a,b,c). Kompleks (a), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla basit bir çift dişli ligand olarak düşünülebilir. Kompleks (b) ve (c) kompleks (a)'nın mono ve bis şelat türevleridir.



a). Salisildiaminin Cu(II) kompleksi



b). Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin mono türevi



c). Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin bis türevi

Şekil 1.2.14. a,b,c. Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri.

1.3. Termal Analiz

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları denir. Termal analiz metotları, numunenin fiziksel özelliğindeki bazı değişikliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları, erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası ve izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler, ısıtma hızı ve belli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Isıtma hızı, farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilir, tarama sıcaklığı çoğu cihazlarda 20-1200 °C arasındadır. Termal tepkiler hücredeki atmosferlere göre farklılık gösterir. Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği Gibbs-Helmholtz eşitliğidir.

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

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (°K)

$aA + bB = cC + dD$ şeklindeki bir tepkimede $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir. ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden oluşur. ΔG pozitif ise tepkime gerçekleşmeyecektir.

Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınırsa

$d(\Delta G)/dT = -\Delta S$ denklemi elde edilir.

Bu durumda ΔS negatif ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif olacaktır, eğer ΔS pozitif ise sıcaklığın azaltılması ile ΔG negatif olacaktır. Sonuçta ΔG sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip reaksiyonun kendiliğinden oluşması sağlanacaktır.

1.3.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termogravimetri(TG); Kontrollü ısıtma programına tabi tutulan numunenin ağırlığının sıcaklıkla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir.

-Derivative Termogravimetri(DTG); TG sonuçlarının zamana veya sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınmasıyla elde edilen eğrilere DTG eğrileri denir.

-Diferansiyel Termal Analiz(DTA); numune sıcaklığı ile inert referans madde sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının (ΔT) sıcaklıkla veya zamanla değişimini ölçüldüğü bir tekniktir.

-Diferansiyel Scanning Kalorimetri(DSC); DTA'ya çok benzer bir tekniktir. DSC nicel enerji değişimlerinde daha sık kullanılır. DSC'de DTA'daki gibi numune ile referans arasında sıcaklık farkı oluşmasına müsaade edilmez. DSC numune sıcaklığı ile referans sıcaklığının aynı olması için numuneye uygulanan enerjiyi ölçer.

-Evolved Gaz Detection(EGD); Numuneden çıkan gazın sıcaklığa bağlı olarak tesbit edildiği tekniktir. Bu teknik özellikle DTA ile bağlantılı kullanıldığında olayın bir erime mi yoksa bozunma mı olduğunun ayırt edilmesinde kullanılır.

-Evolved Gaz Analiz(EGA);Bozunma reaksiyonlarında numunenin saldıgı uçucu ürünlerin analiz edilebildiği bir tekniktir. Yani çıkan gazların türünü tayin etmede kullanılır.

Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi;

-Diferansiyel tarama kalorimetrisi(DSC),

-Diferansiyel termal analiz(DTA) ve

-Termogravimetrik(TGA) analizdir.

DSC veya DTA termogramlarında ekzotermik pikler genellikle kimyasal reaksiyonlarla, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir. Aşağıdaki tabloda muhtemel olan bazı endotermik ve ekzotermik olaylar görülmektedir.

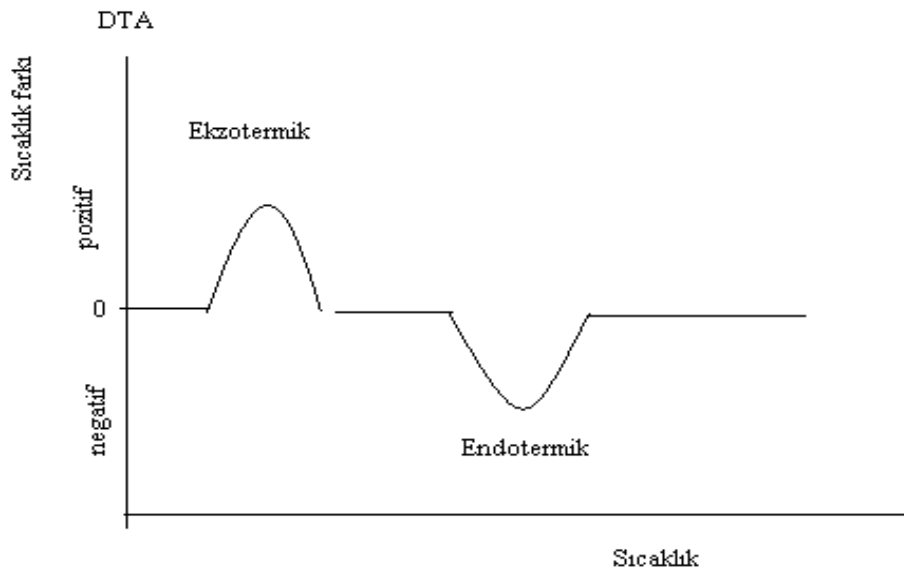
Tablo1.3.1. Endotermik ve ekzotermik etkiye sebep olan bazı olaylar

Olay	Ekzotermik	Endotermik
Adsorpsiyon	x	-
Desorpsiyon	-	x
Kristal Geçişi(Donma)	x	-
Kristalizasyon(Donma)	x	-
Erime	x	x
Buharlaşıma	-	x
Süblimleşme	-	x
Oksidasyon ile bozunma	x	-
Gaz ortamında oksidasyon	x	-
Gaz ortamında indirgenme	-	x
Bozunma	x	x
Dehidratasyon	-	x
Disolvatasyon	-	x
Kemisorpsiyon	x	-
Redoks reaksiyonları	x	x
Katı hal reaksiyonları	x	x

Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizlerinde, saflıklarının kontrolünde, periyodik cetvelde bir periyotta veya grupta kafes enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı olarak ta kullanılır.

1.3.1.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA yönteminde, madde inert bir kaptaki ve yalıtılmış bir hücrede referans bir madde (alumina veya cam boncuk) belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Maddenin soğurduğu veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde (alumina veya cam boncuk) ile karşılaştırılır. Numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmiş olur. Eğer madde erir veya kaynarsa faz değişimi sabit bir sıcaklıkta olacağından referans ısınmaya devam eder. Madde ile referans arasındaki sıcaklık farkı, $\Delta T = T_{\text{num.}} - T_{\text{Ref.}}$ negatif olur ve endotermik pik verir. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir.

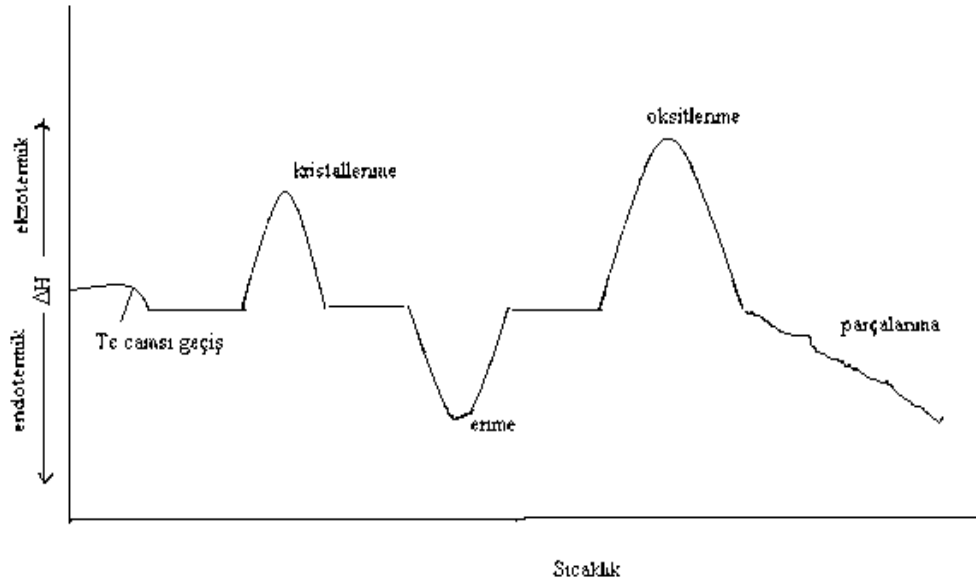


Şekil 1.3.1. DTA’da endotermik ve ekzotermik bozunma grafiği

Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Örneğin sıcaklığı (T_0) ve referans maddesinin sıcaklığı (T_r) arasındaki ΔT farkı sürekli olarak kaydedilir. Fırında, numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen ΔE potansiyel farkı yükseltılarak ΔT sıcaklık farkına dönüştürülür ve böylelikle termogram elde edilir.

1.3.1.1. DTA Uygulamaları

Diferansiyel termal analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır.



Şekil 1.3.2. Bir polimerin bozunma ısısına kadar ısıtılan termogramı.

Yukarıda bir polimerin bozunma ısısına kadar ısıtılan termogramı görünmektedir. Termogramda ilk gözlenen sıcaklık düşmesi (ΔT) polimerlerde çok sık görülen camsı geçiş sıcaklığıdır. Amorf ve sert olan polimer bu sıcaklıkta lastik gibi esnek bir hal alır. Bu olayda madde ne ısı alır ne de ısı verir ama polimerin lastik halinin ısınma ısısı, camsı halinin ısınma ısısından daha büyük olduğu için taban çizgisi aşağıya düşer. $\Delta H = 0$ olduğundan bir pik gözlenmez. Amorf polimerler belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman içinde mikro kristaller olur. Bunun sonucunda ısı verir yani ekzotermik bir olaydır. İkinci pikte ise oluşan kristaller erimeye başlar ve endotermiktir. Oksitlenme piki ise sadece ortamda oksijen olduğu durumlarda gözlenir. En sondaki aşağı doğru giden çizgi, negatif ΔT değerleri ise yapının endotermik olarak parçalandığını gösterir.

Termogramdaki pik altında kalan alan (A), alınan numunenin kütlesine (m), fiziksel ve kimyasal olaydaki entalpi değişimine (ΔH), ısı değişimine ve bir takım sabitlere (K) bağlıdır. Verilen bir örnek için ısıtma hızı ve numunenin parça büyüklüğü sabitse K değeri sabit olur.

$$A = - K m \Delta H$$

1.3.1.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisinde örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık uygulanırken, örnekte meydana gelecek bir değişiklik anında örneğe veya referansa elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Sonuçta elde edilen termogram eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafiğidir.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Termoçift bir sıcaklık farkı gösterdiğinde soğuk olan tarafa sıcaklık eşitleninceye kadar ısı eklenir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı, örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Termogramın y eksenini milivat/s veya milkalori/s birimleri ile verilir. DSC yönteminde de benzer işlemler olur, aralarındaki fark numune ile referans arasındaki sıcaklığı aynı tutmak için numuneye ya da referansa ısı verilmesidir.

1.3.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA da madde genellikle platin bir kap içine konur ve teraziye destek olan kuvarz bir çubukla fırına sarkıtılır. Numune belli bir sıcaklık programında ısıtılır ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir.

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyuluğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazi nin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

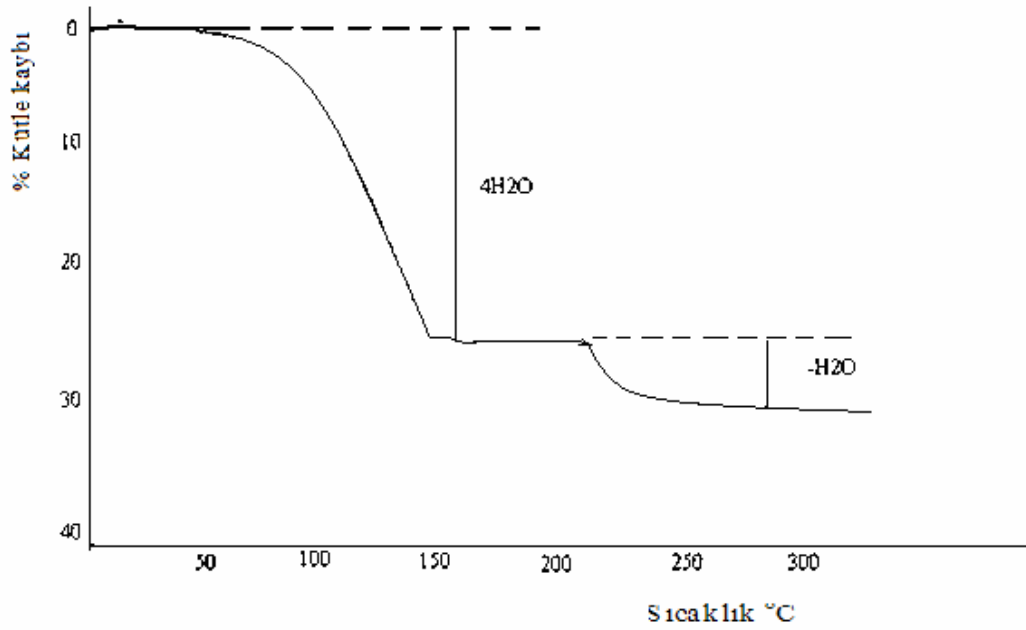
Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

1.3.1.3.1. Termal Analiz Uygulamaları

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek

oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

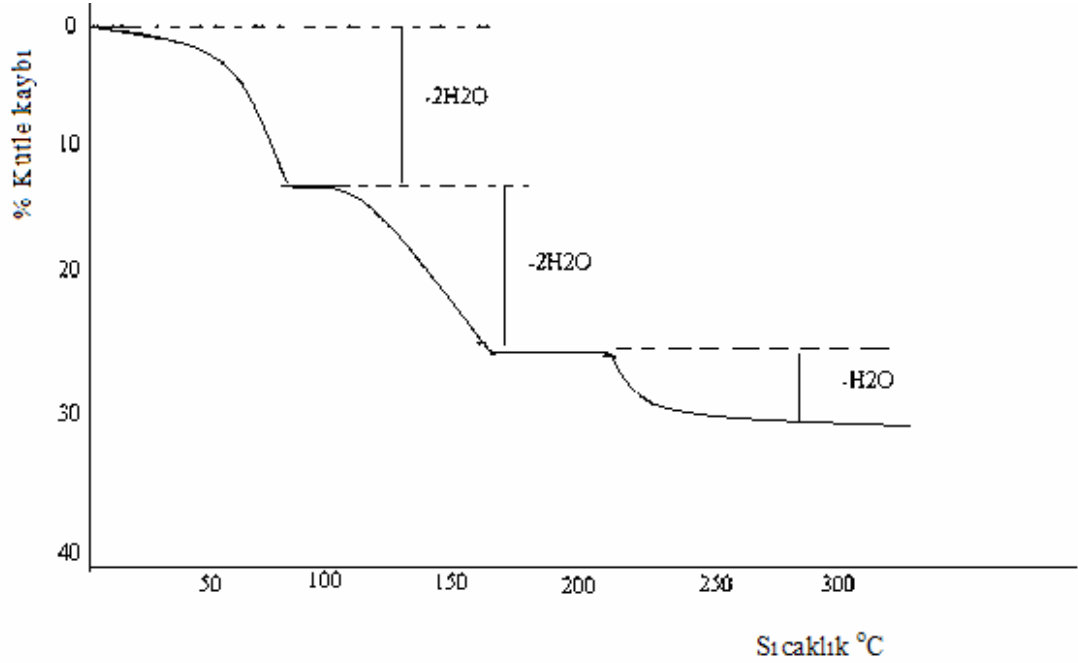
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığı takdirde alınan sonuç aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.3.3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Molekülünün hızlı ısıtmalı termogramı

Burada şekilden de anlaşılacağı gibi termogramdaki ilk omuz oluşan ikinci omuzun 4 katıdır. Grafikten okunan kütle kaybı hesabı da ilk etapta $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünden 4 su molekülünün ayrıldığını daha sonraki sıcaklıkta ise tek su molekülünün ayrıldığı göstermektedir. Bu da bize sonuçta 4 H_2O molekülü ile tek H_2O molekülünün CuSO_4 ' farklı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Aynı örneğe daha yavaş bir sıcaklık arttırılması uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce 2 H_2O molekülü, daha sonra tekrar 2 H_2O molekülü ve son olarak ta tek H_2O molekülünün ayrıldığını göstermektedir. Bu da bize ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı 4'tür ve her birinin birbirine eşit olması gerekmektedir.

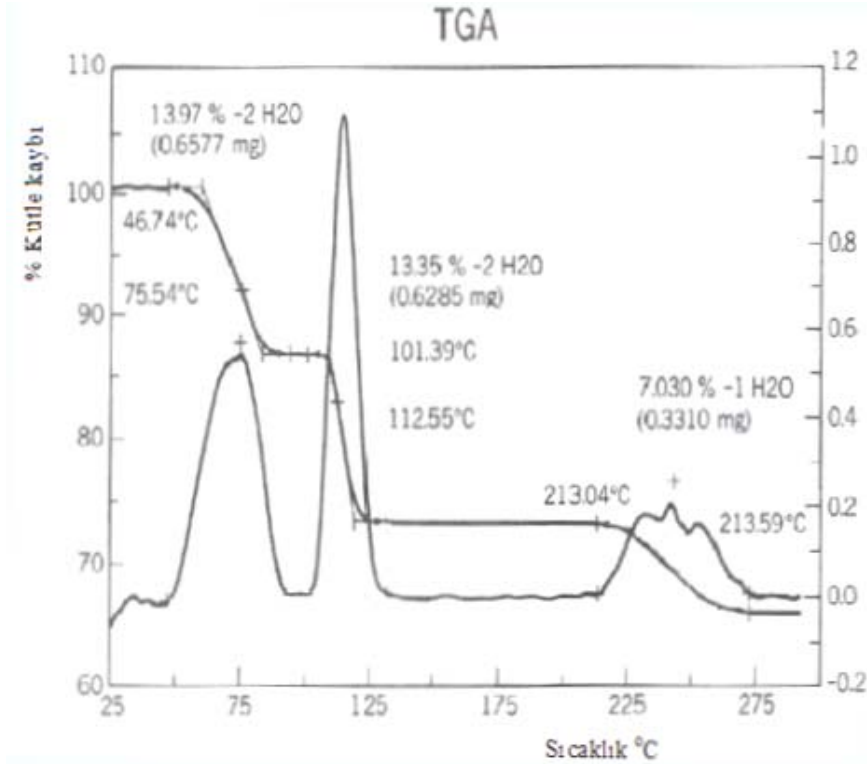


Şekil 1.3.4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Molekülünün yavaş ısıtmalı termogramı

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ örneğinin termogramı alınırsa 150-200 °C arasında yapıdan su molekülü ayrılır. Sıcaklık 400-500 °C arasına getirildiği zaman yapıdaki CO_2 ayrılarak geriye CaCO_3 kalır ve sıcaklık son olarak 700-850 °C dereceye getirildiğinde tekrar yapıdan CO_2 ayrılır ve geriye sadece CaO kalır. Burada örneğin % kütle kaybı ve başlangıç miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapıdan ayrılan molekülün ne olduğuna dair bir fikir öne sürmemiz mümkün olacaktır.

1.3.2. Termogramların İncelenmesi

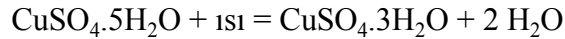
Basit bir örnek olarak bakırsülfat pentahidrat ın termal davranışı incelenebilir. Bileşiğin DTA termogramı aşağıda görülmektedir. DTA termogramında incelenen sıcaklık aralığında üç ayrı fiziksel işlem olmaktadır. 70 °C de birinci, 100 °C de ikinci ve 225 °C de üçüncü endotermik pik görülmektedir. Eğer istenirse endoterm alanları integre edilir ve maddenin absorpladığı ısı miktarları belirlenebilir. Her üç pik de su kaybı ile ilgilidir.



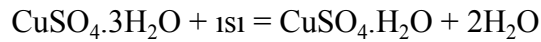
Şekil 1.3.5. Bakırsülfat pentahidratın TGA termogramı

Bakırsülfat pentahidrat'ın(M.A. 249.5 g) TGA termogramında ağırlık kaybı olan üç pik veya üç fiziksel işlem gözlenmektedir.

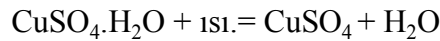
1. pik %14'lük ağırlık kaybına karşılık gelir, $(0.14 \times 249.5) = 35.9$ g
36 g lık ağırlık kaybı 2×18 g = 2 mol suya karşılık gelir.



2. pik % 13.4'lük bir ağırlık kaybı yine 2 mol suya karşılık gelmektedir.



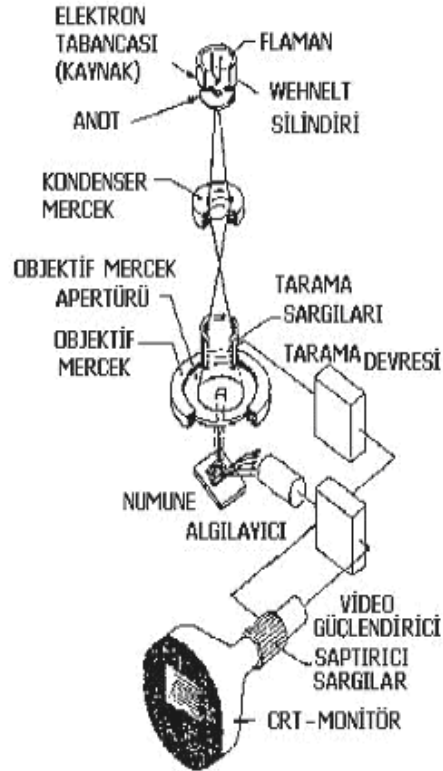
3. pik % 7.03 lük bir ağırlık kaybı 1 mol suya karşılık gelmektedir.



İlk iki çift su molekülünün aynı sıcaklıkta ayrılmasından bu moleküllerin aynı tür bağla merkez atomuna bağlandığı söylenebilir. Bakırın genellikle 6 lı veya 4'lü kompleksler verdiği bilinmektedir. Buradan 4 su molekülünün merkez atomu bakıra bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Diğer su molekülü ise kristal suyu olarak bulunmaktadır.

1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Taramalı Elektron Mikroskobu, Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 1.4.1).

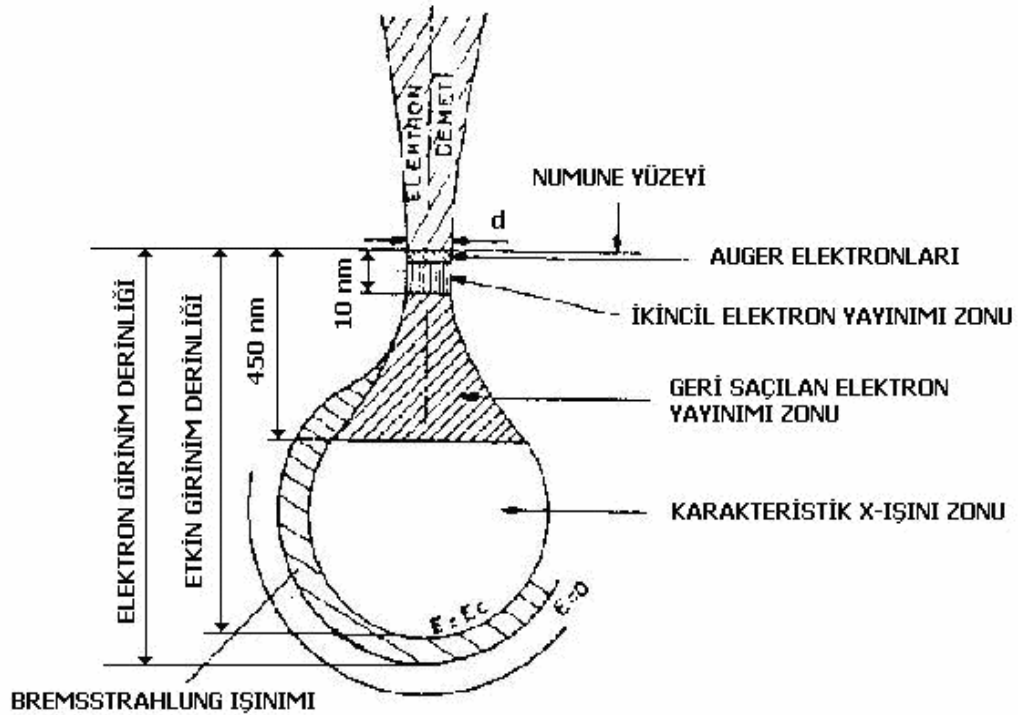


Şekil 1.4.1. SEM'in şematik yapısı

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune

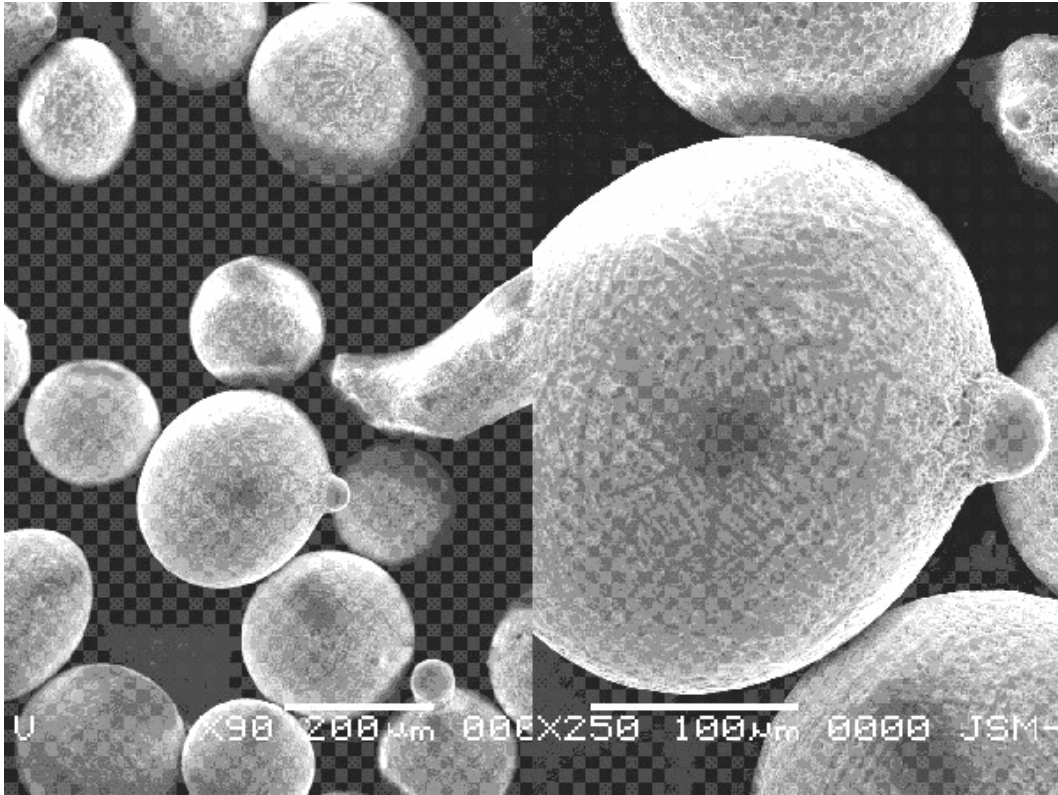
üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 1.4.2' de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur.



Şekil 1.4.2. Elektron demeti ve numune etkileşimi

Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Şekil 1.4.3' de bronz toz numunesinin topografik görüntüsü görülmektedir. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikrospes Analizi olarak bilinir.



Şekil.1.4.3. Toz metalurjisinde kullanılan bronz tozlarının küçük ve yüksek büyültmelede ikincil electron görüntüsü

1.4.1. SEM Numunesinin Hazırlanması

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında (A+B) atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Eğer sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse (A-B), topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı (C), bir açı altında tutulup sinyaller toplandığında (A+B+C) gölge görüntüsü (shadow) de elde edilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla 2000 büyötmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır. Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenebilmektedir. Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. İnorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle X-ışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Mevcut sistemimizde her iki kaplama ünitesi de bulunmaktadır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmaktadır. Organik numunelerin incelenebilmesi için numunelerin yüksek vakuma dayanıklı olması gerekmektedir. Özellikle böcek türleri, polenler, selüloz türü organik numuneler kurutulduktan ve altın kaplandıktan sonra düşük voltaj altında incelenebilir. Ancak hücre incelemesi yapılamamaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

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.

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. Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının kapasiteleri seyreltik nitrat, klorür ve sülfat çözeltilerinde pH=6'da ölçülmüştür.

Chang ve arkadaşları (2004) doğal bir polimer olan kitosanın Schiff bazlı bakır komplekslerini hazırlamışlardır ve hazırladıkları bileşiklerin yapılarını X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve FT-IR ile aydınlatmışlardır.

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.

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.

Cui ve arkadaşları(2005) iki tip kitosan bileşiğinin, çaprazbağlı kitosan ve salisilaldehit ile kondanse çaprazbağlı kitosan, paladyum 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.

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.

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.

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.

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

Hu ve arkadaşları (2001) kobalt kompleksi (CS-Cosalen) immobilize edilmiş kitosan(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.

Huai-min ve Xian-su (2004) Co(II) iyonu ile kitosanın koordinasyon polimerini, CoCl₂ sulu çözeltisi içerisinde kitosan filmini ısıtarak hazırlamışlar. Sonuçlar X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), FT-IR, termal analiz ve elektriksel kondüktivite ölçümleriyle araştırılmıştır. XPS ve FT-IR sonuçları Co(II)

ile kitosan, kitosan zincirlerinde hem azot atomları hem de oksijen atomları vasıtasıyla bağlanmıştır.

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.

Jeon ve arkadaşları (2003) civa iyonlarının kullanım kapasitesini artırmak için glutaraldehitte 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.

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.

Nathan ve arkadaşları (2003) iki karbonludan sekiz karbonluya kadar değişen alkil omurgasıyla altı N,N'-polimetilen-bis(salisilaldiminato)Cu(II) Schiff baz kompleksinin yapısını X-Ray kristalografi yoluyla aydınlatmışlardır. Kompleksler monomerik olduğu zaman alkil zincirlerinin uzunluğu iki, üç, dört CH_2 grubu olmasına rağmen dimer yapılarda zincir uzunluğunu beş, altı hatta sekiz CH_2 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.

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

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.

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.

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.

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

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.

Twu ve arkadaşları (2003) püskürtmeli kurutma yöntemiyle kitosanın 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.

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.

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 adsorpsiyon davranışı arasındaki farkları incelemişlerdir. Doğal kitosan ve glutaraldehit (GLA) ve epiklorhidrin (ECH) ile çaprazbağlı kitosanın yapısını SEM ile aydınlatmışlardır.

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.

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.

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 kristallliğinde önemli ölçüde azalma ve şişme oranında büyük bir değişiklik gözlemişlerdir.

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(II)'nin adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

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 kitosaninkinden farklı olduğunu ve kitosan molekülündeki $-NH_2$ ve $-OH$ gruplarının reaktif bölgeler olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen kitosan-metal komplekslerinin antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir.

Yang ve arkadaşları (1999) epoksit ile aktiflenmiş ile çaprazbağlı kitosan arasındaki reaksiyon yoluyla yeni azacrown eter kitosan bileşikleri (CCAIE-I, CCAIE-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 (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.

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-kitosani (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 (2002) dihidroksi azacrowneter gibi çaprazbağlama araçları kullanarak yeni tip çaprazbağlı kitosan hazırlamışlardır. Hazırlanan bu yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve katı faz ¹³C NMR ve 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.

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.

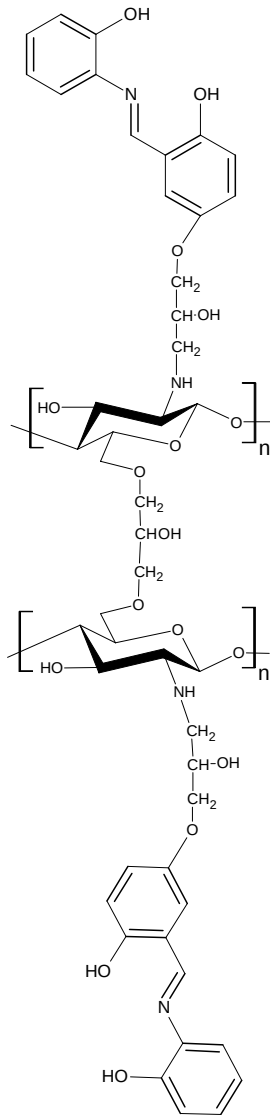
Yi ve arkadaşları (2006) epoksitle aktifleştirilmiş kitosan ve dietilentriaminin reaksiyonu yoluyla kitosanın yeni bir dietilentriamin (CTSN) türevini sentezlemişlerdir. Ürün yapısında fonksiyonel amin grupları, sekonder amin grupları ve polar hidroksil grupları içerir. Oluşan ürünün yapısı elementel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

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.

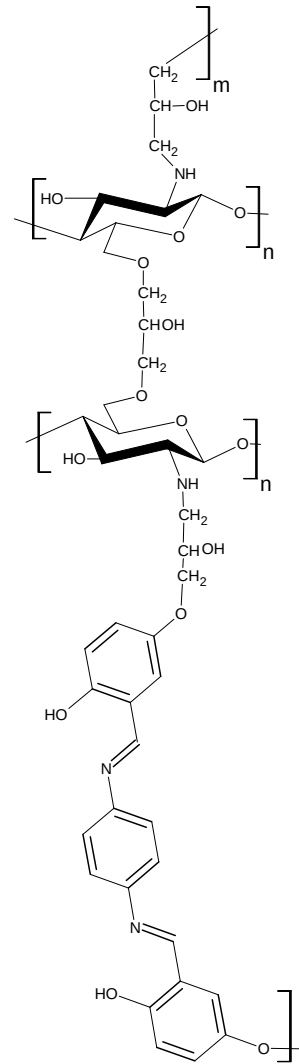
2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, özellikle gıda ve tıp başta olmak üzere atık su uygulamaları için çöktürücü, tohum kaplama, şampuan kozmetik, kontak lens ve ilaçlar için katkı maddesi, 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 (HBD, DHDB,

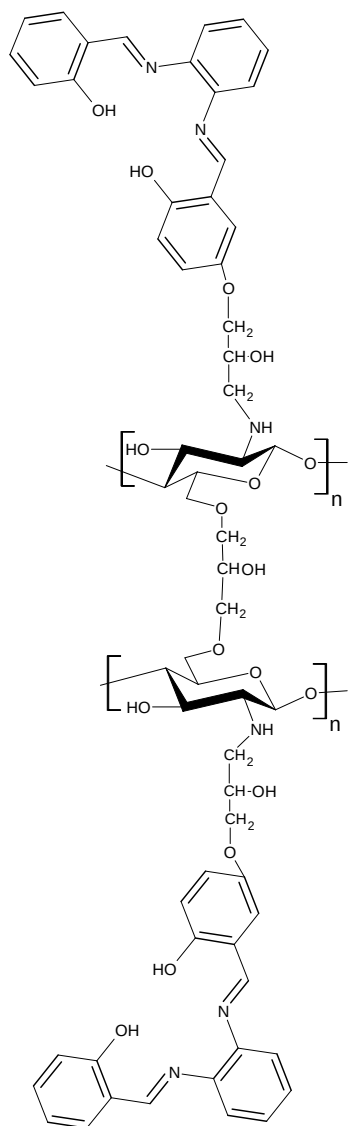
Hsalophen, DHDN, DHDPM ve DHSalomphen) uygun şartlardaki reaksiyonları sonucu ligandlar sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlara literatürde rastlanmamıştır ve benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu ligandların sonra Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III) ve Fe(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen 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.



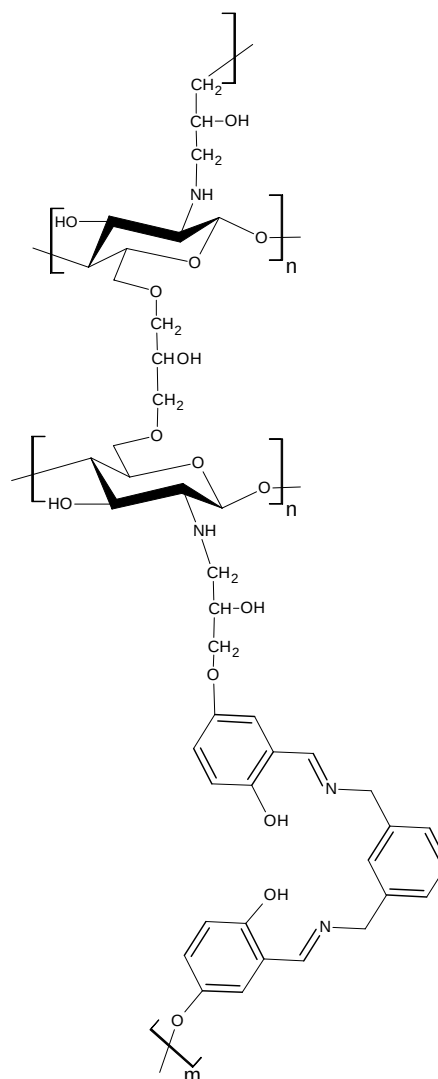
(C₄₇H₅₆N₄O₁₇) CCTS-ECH-HBD



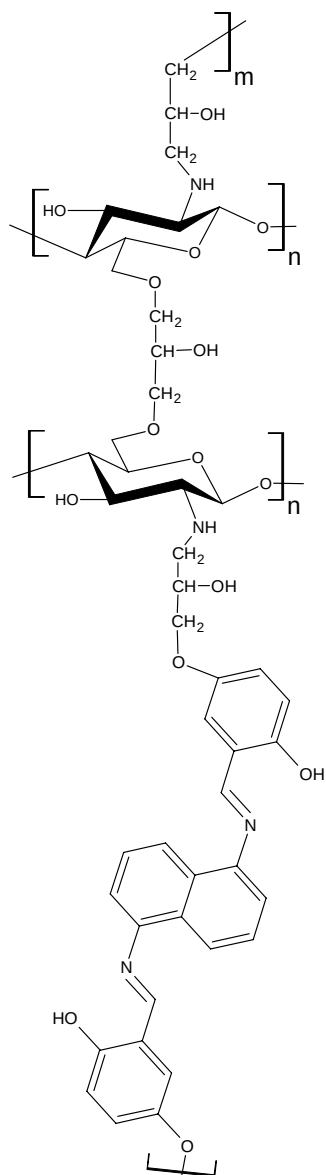
(C₄₁H₅₀N₄O₁₅) CCTS-ECH-DHDB



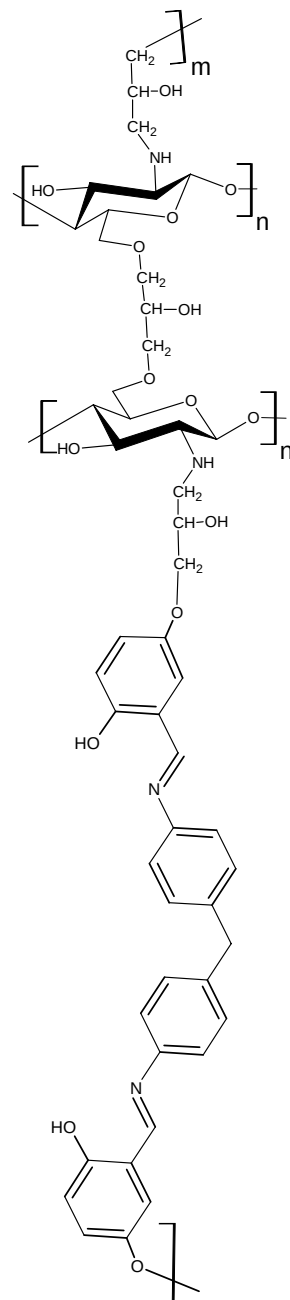
(C₆₁H₆₆N₆O₁₇) CCTS-ECH-HSalophen



(C₄₃H₅₄N₄O₁₅) CCTS-ECH-DHSalophen



$C_{45}H_{52}N_4O_{15}$) CCTS-ECH-DHDN



$C_{48}H_{55}N_4O_{15}$) CCTS-ECH-DHDPM

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu 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, 2-aminofenol, 1,3-fenilendimetanamin, 1,2-fenilendiamin, 1,4-fenilendiamin, 1,5-diaminonaftalen, 4,4'-diaminofenilmetan, 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

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

Rotary Evaporatör, Heidolph 2, Laboroto 4000, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

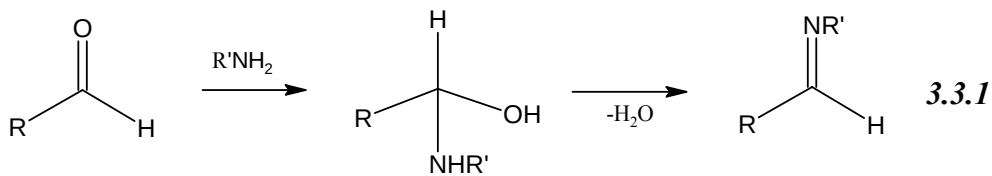
SEM: JSM 5600(30kV), Kırıkkale Üniversitesi Elektron Mikroskobu Laboratuvarı, KIRIKKALE

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

Vakumlu Etüv, VacuCell 22, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

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).

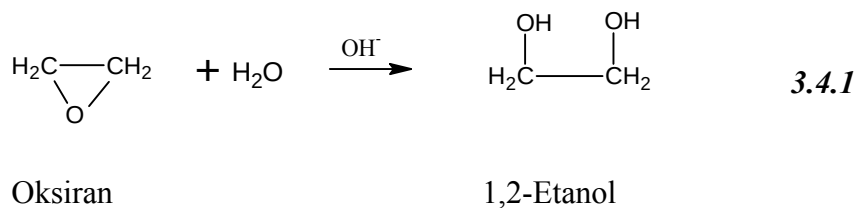


(R, R': alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

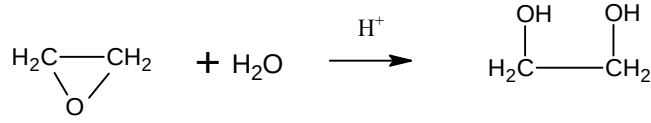
3.4. Epoksitlerde Halka Açılması Metodu

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.

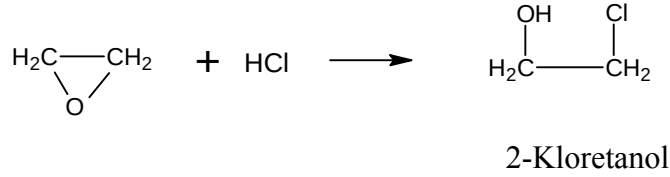
Bazik ortamda halka açılması aşağıdaki reaksiyondaki gibidir (Reaksiyon 3.4.1).



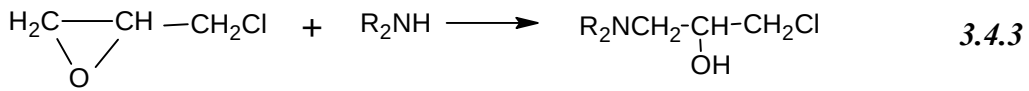
Asidik ortamda halka açılması aşağıdaki reaksiyondaki gibidir (Reaksiyon 3.4.2).



3.4.2



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



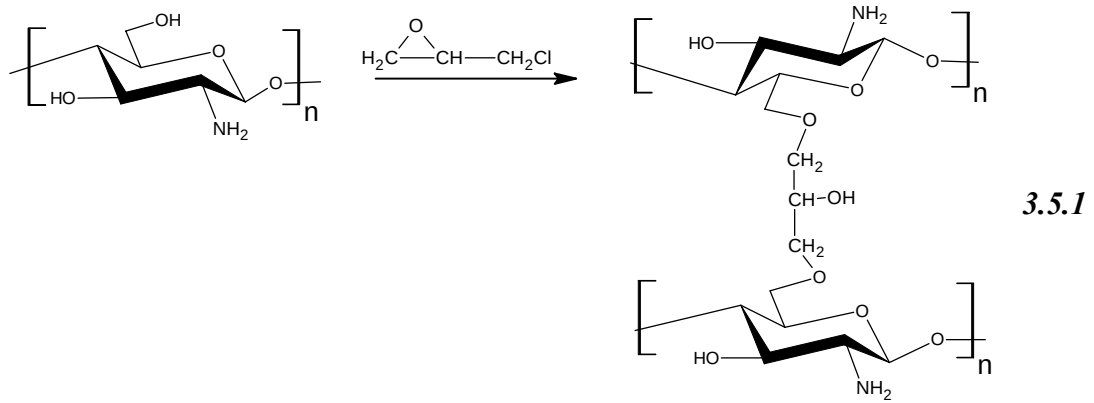
3.5. Çaprazbağlama Metodu

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

İnfrared absorpsiyon spektrumu bir molekülün en belirgin özelliklerinden birisidir. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları ve kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir. IR spektroskopisi yöntemiyle katı, sıvı ve gaz fazındaki numuneler incelenebilir. İncelenen numunenin yapısına bağlı olarak örnek hazırlama yöntemleri değişir. Ancak bütün fazlarda, örnek kaplarının KBr, NaCl gibi alkil halojenürlerden IR ışığını 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.

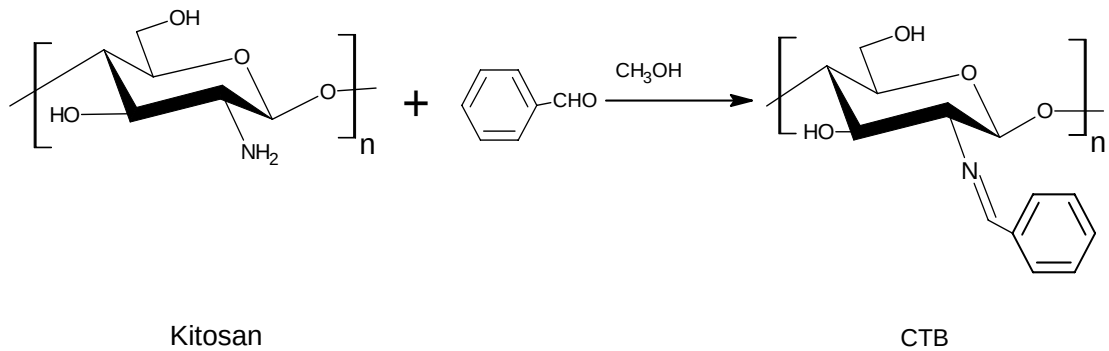
Sentezlediğimiz katı maddelerin FT-IR analizleri Perkin Elmer 1600 Series FT-IR spektrofotometresinde yapıldı. Sentezlenen maddeler toz haline getirilerek yaklaşık olarak 1/100 oranında KBr ile karıştırılarak presle tablet haline getirildi ve IR spektrumları çekildi. IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Bu da maddenin yapısını belirlememizi kolaylaştırır. Bu bilgiler doğrultusunda sentezlediğimiz maddelerde 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 ligand ve komplekslere ait FT-IR spektrum değerleri, elementel analiz değerleri, TGA-DTA değerleri, SEM, AAS değerleri ve bazı fiziksel özelliklerin sonuçları, ilgili tablolar ve deneyler kısmında verilmiştir.

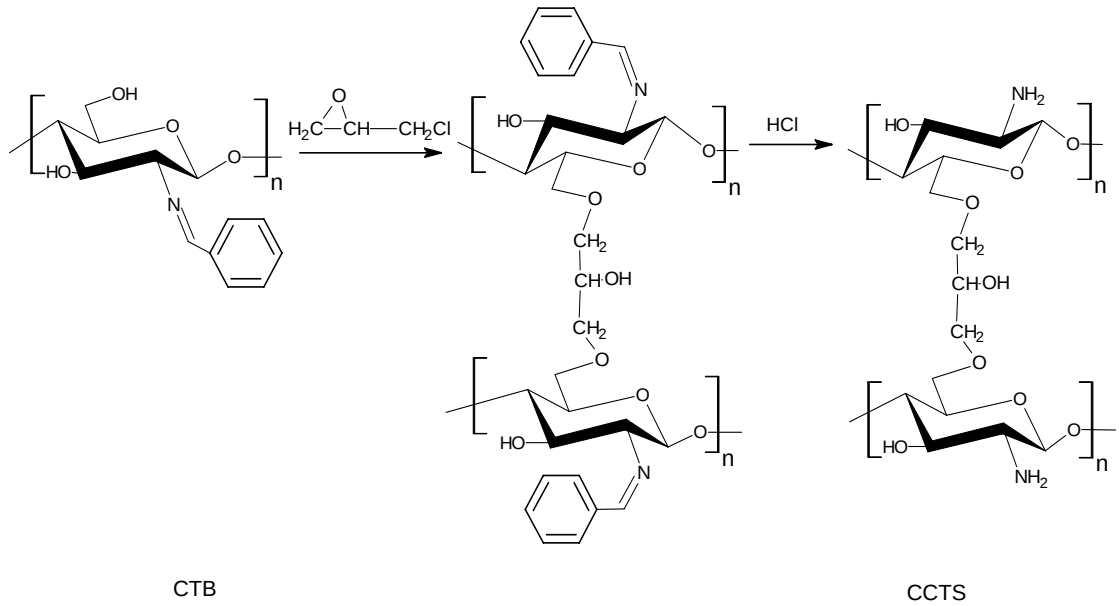
4.1. Kitosandaki –NH₂ Grubunun Korunması (CTB)

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; (C₁₃H₁₅NO₄)_n Hesaplanan (Bulunan): C: 62.14 (62.08), H: 6.82 (6.74), N: 5.57 (5.49).



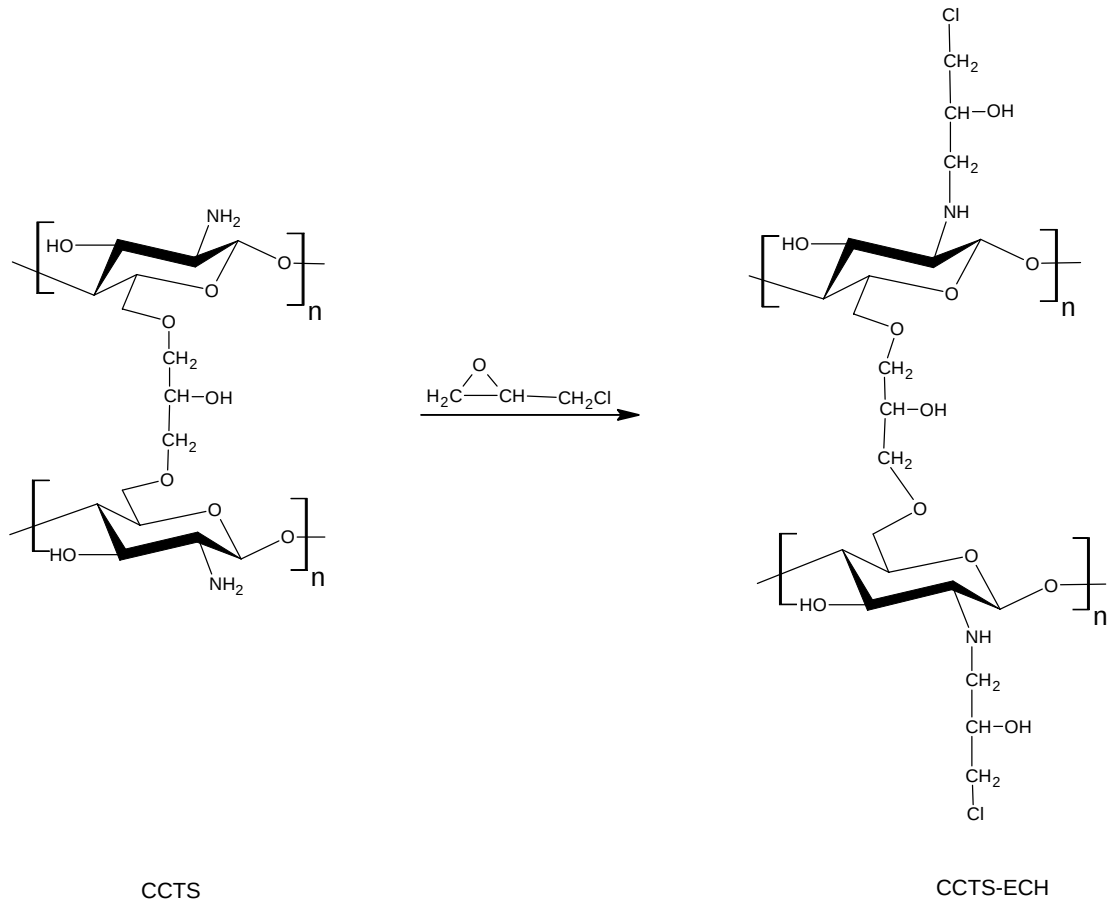
4.2. Çaprazbağlı Kitosanın Sentezlenmesi

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 diklorethan 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 ile Epiklorhidrinin Reaksiyonu (CCTS-ECH)

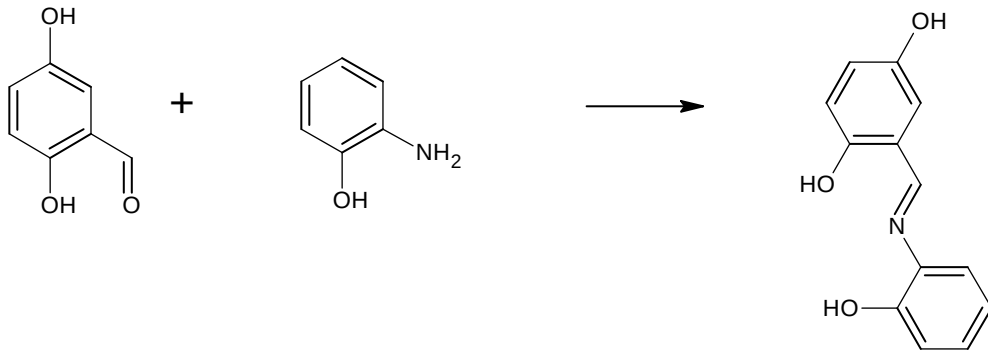
Literatürlerde bulunmayan bu madde benzer literatüre göre sentezlendi (Sabarudin, ve ark.,2005). 10 mmol (3.78 g) CCTS, 50 mL su ve 50 mL etanol karışımında süspansiyon haline getirildi ve üzerine 50 mmol (3.92 mL) ECH'nin 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilerek karışım geri soğutucu altında 3 saat 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; $(\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Cl}_2)_n$ Hesaplanan (Bulunan): C: 44.76 (44.71), H: 6.39 (6.32), N: 4.97 (4.91).



4.4. Schiff Bazlarının Sentezlenmesi

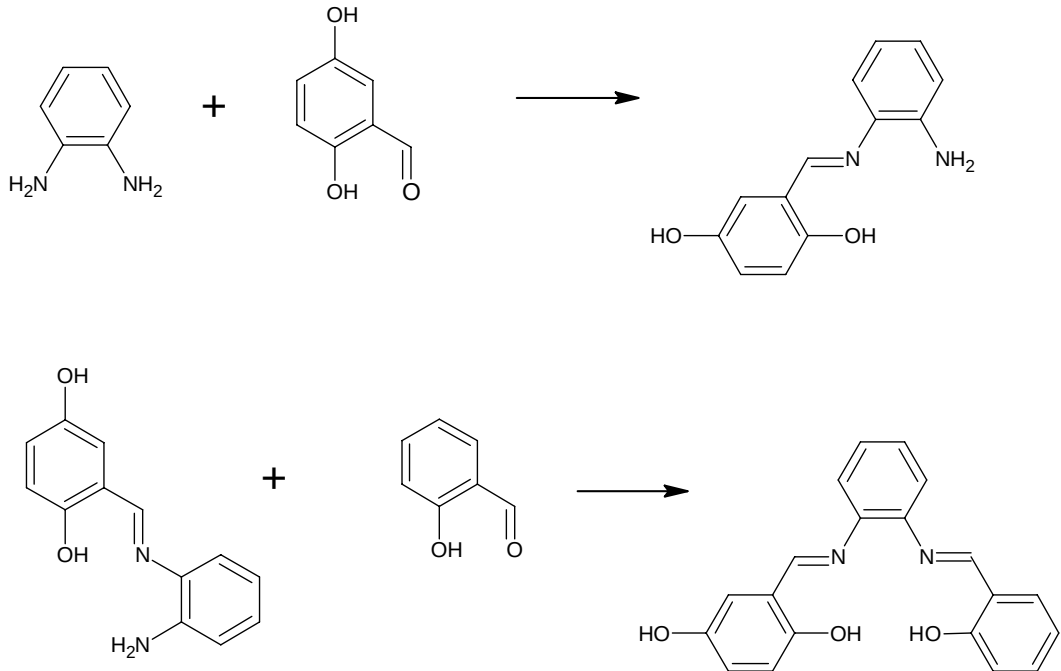
4.4.1. (2-hidroksifenilimino)metilbenzen-1,4-diol'ün Sentezi(HBD)

10 mmol (1.38g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.09g) 2-aminofenolün 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzüldü, etanol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde dimetilformamidde çok, aseton, etanol, metanol, dioksanda kısmen çözünmektedir. E.n.: 260°C, verim; %95, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 3050(asim.)/1463(sim.) (CH), 1640 (CH=N). Elementel Analiz; $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ Hesaplanan (Bulunan): C: 68.11 (68.02), H: 4.84 (4.79), N: 6.11 (6.05).



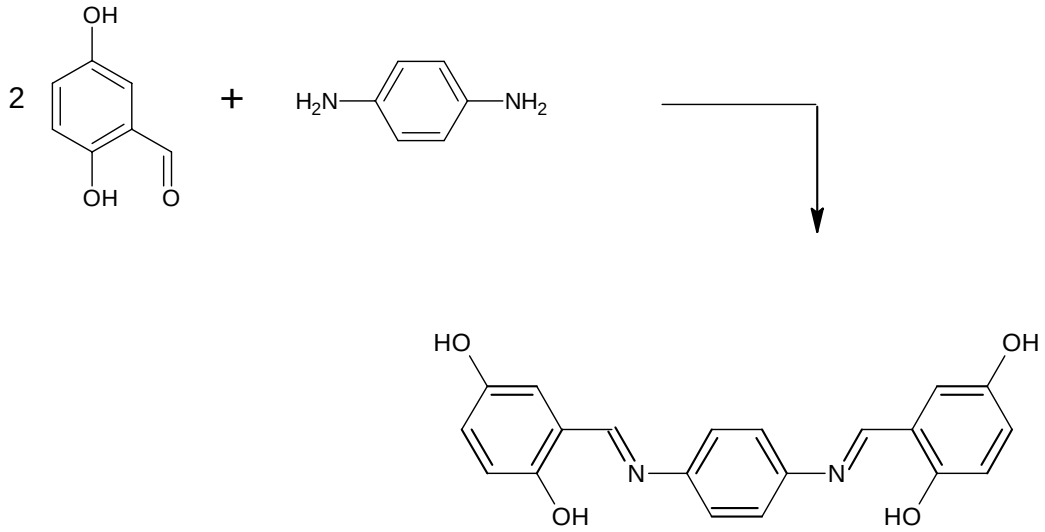
4.4.2. N,N'-2,5-dihidroksibenziliden-2-hidroksisalisiliden-1,2-diaminobenzenin Sentezi(HSalophen)

10 mmol (1.08g) 1,2-fenilendiamin 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.38g) 2,5-dihidroksibenzaldehytin 20 mL etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözeltiye, 2 saat karıştırıldıktan sonra 10mmol (1.04mL) salisilaldehit damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında kristal oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan turuncu renkli kristaller süzöldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Akine ve ark., 2005, Styring ve ark., 2001, Aubert ve ark., 2001). Madde aseton, etanol, metanol, kloroform, dimetilformamid, dioksan ve eterde iyi çözünmektedir. E.n.: 150 °C, verim; %75, FT-IR (cm^{-1}): 3525 (OH), 3052(asim.)/1585(sim.) (CH), 1614 (CH=N). Elementel Analiz; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ Hesaplanan (Bulunan): C: 72.28 (72.20), H: 4.85 (4.81), N: 8.43 (8.34).



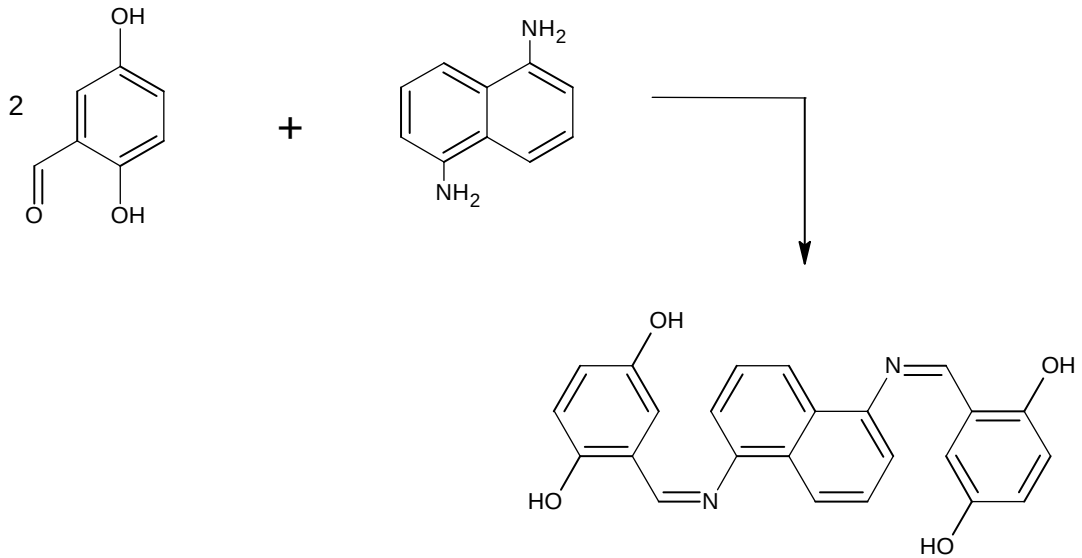
4.4.3. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,4-diaminobenzenin Sentezi(DHDB)

20 mmol (2.76g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.08g) 1,4-fenilendiaminin 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan kahverengi kristaller süzüldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde dimetilformamid ve dioksanda iyi, aseton ve etanolde, kısmen çözünmektedir. E.n.: 310 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3274 (OH), 3071(asim.)/1500(sim.) (CH), 1632(CH=N). Elementel Analiz; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ Hesaplanan (Bulunan): C: 68.96 (68.92), H: 4.63 (4.60), N: 8.43 (8.35).



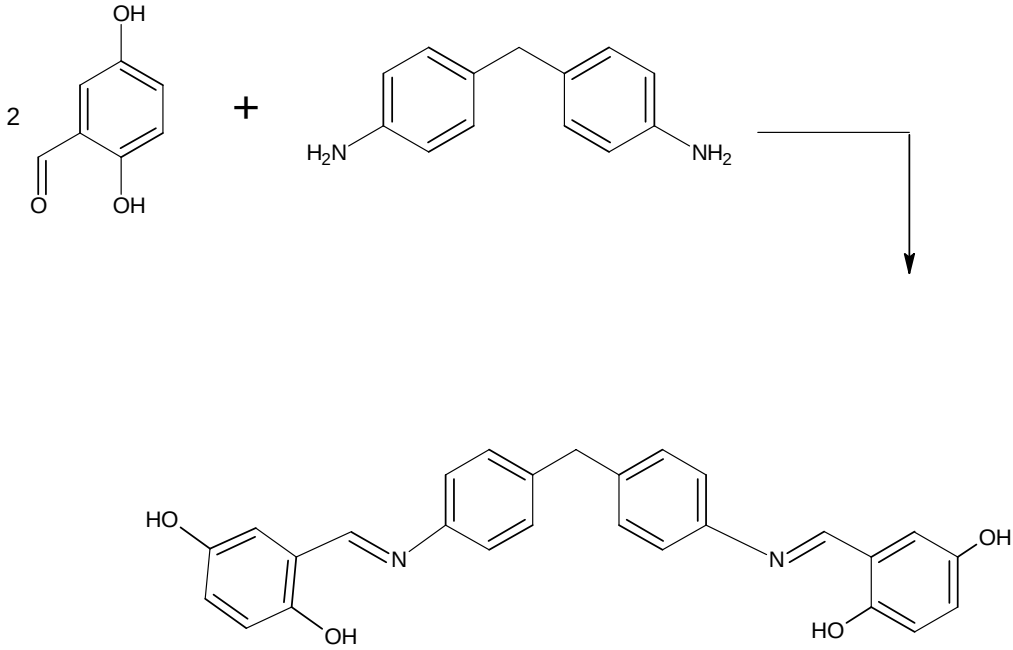
4.4.4.N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,5-diaminonaftalinin Sentezi(DHDN)

20 mmol (2.76g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.58g) 1,5-diaminonaftalenin 20 mL alkoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan kiremit kırmızısı rengindeki kristaller süzöldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde etanol, metanol, kloroform, dimetilformamid ve dioksanda çok aseton ve eterde kısmen çözünmektedir. E.n.: 315 °C, verim; %87, FT-IR (cm⁻¹): 3280 (OH), 2897(asim.)/1523(sim.) (CH), 1624 (CH=N), Elementel Analiz; C₂₄H₁₈N₂O₄ Hesaplanan (Bulunan): C: 72.35 (72.30), H: 4.55 (4.49), N: 7.03 (6.98).



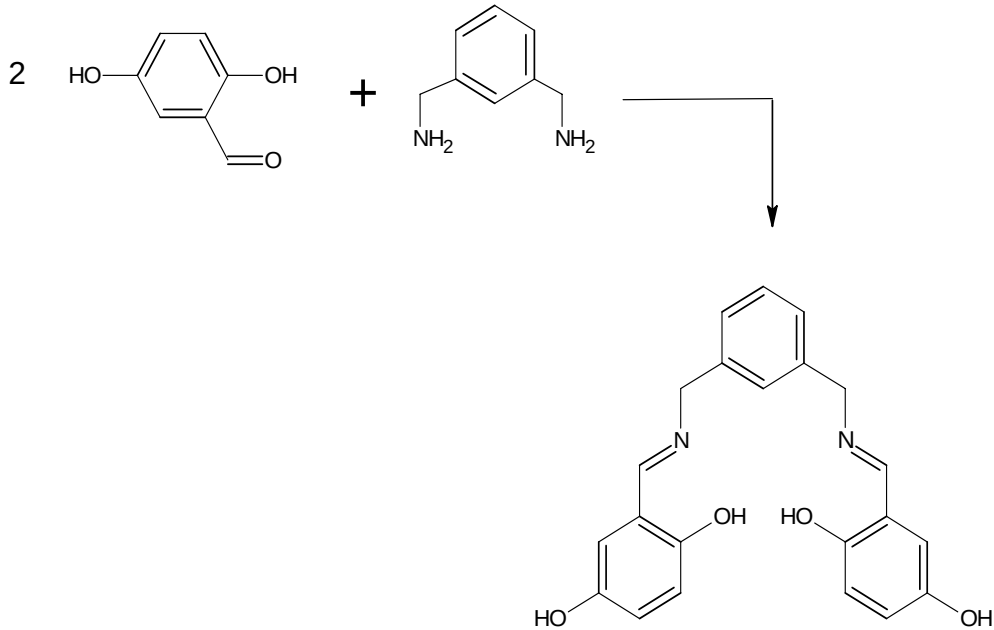
4.4.5. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobifenilmetanın Sentezi (DHDPM)

20 mmol (2.76g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.98g) 4,4'-diaminodifenilmetanın 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan turuncu kristaller süzüldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde dimetilformamitte çok aseton, metanol ve dioksanda kısmen çözünmektedir. E.n.: 280 °C, verim; %88, FT-IR (cm^{-1}): 3310 (OH), 2935(asim.)/1488(sim.) (CH), 1623 (CH=N).Elementel Analiz; $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ Hesaplanan (Bulunan): C: 73.96 (73.91), H: 5.06 (5.01), N: 6.39 (6.35).



4.4.6. N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,3-fenilendimetanaminin Sentezi (DHSalomphen)

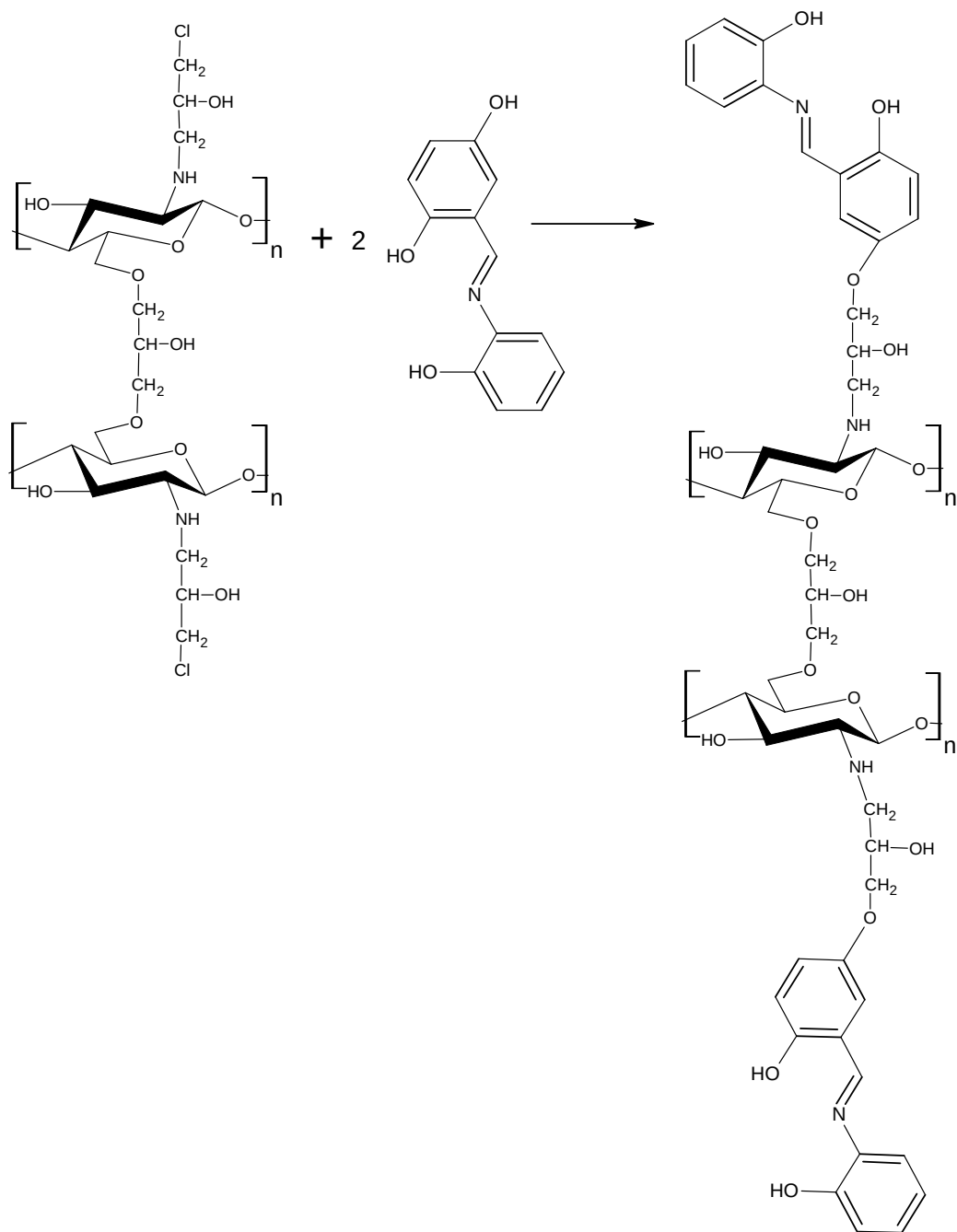
20 mmol (2.76g) 2,5-dihidroksibenzaldehit 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 10 mmol (1.36g) 1,3-fenilendimetanaminin 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oluşan a.turuncu kristaller süzöldü, etanol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Madde aseton, metanol, dimetilformamid ve dioksanda çok etanolde kısmen çözünmektedir. E.n.: 177 °C, verim; %90, FT-IR (cm^{-1}): 3412 (OH), 2884(asim.)/1525(sim.) (CH), 1639 (CH=N). Elementel Analiz; $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ Hesaplanan (Bulunan): C: 70.20 (70.15), H: 5.36 (5.33), N: 7.44 (7.41).



4.5. Epiklorhidrinle Çaprazbağlanmış Kitosanın Schiff Bazları ile Reaksiyonu ve Metal Komplekslerinin Sentezi

4.5.1. CCTS-ECH-HBD'nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma HBD (2 mmol 0.458g) ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n: 260 °C, verim; %89, FT-IR (cm^{-1}): 3348 (OH), 2921(asim.)/1440(sim.) (CH), 1642 (CH=N), 1073 (C-O), Elementel Analiz; $(\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_{17})_n$ Hesaplanan (Bulunan): C: 59.49 (59.42), H: 5.90 (5.82), N: 5.90 (5.85).



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

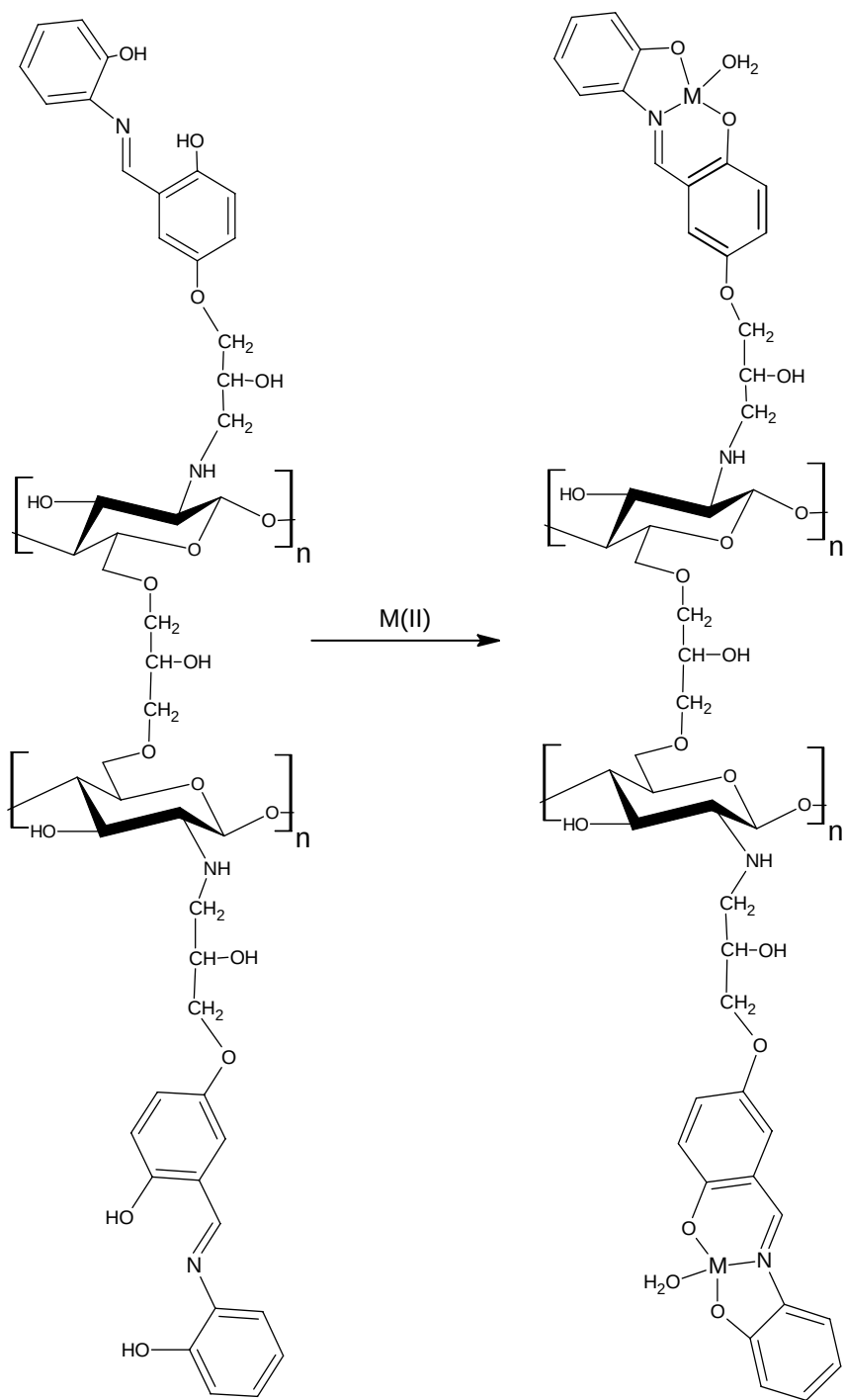
0.1 mmol (0.0947g) CCTS-ECH-HBD'in 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.040g.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.050 g.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.046 g.) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.050 g.)) 20 mL etanoldeki çözeltileri ayrı ayrı 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 su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Cu}_2)_n$: B.n.: 230 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3412 (OH), 2923(asim.)/1480(sim.) (CH), 1665 (CH=N), 1150 (C-O), 551 (Cu-N) 450 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.38 (51.32), H: 5.03 (4.95), N: 4.70 (4.65).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Ni}_2)_n$: B.n.: 255 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3443 (OH), 2928(asim.)/1456(sim.) (CH), 1653 (CH=N) 546 (Ni-N) 454 (Ni-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.77 (51.71), H: 5.07 (4.99), N: 4.73 (4.68).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Zn}_2)_n$: B.n.: 250 °C, %80, FT-IR (cm^{-1}): 3440 (OH), 2923(asim.)/1454(sim.) (CH), 1657 (CH=N), 1167 (C-O) 546 (Cu-N) 450 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.21 (51.17), H: 5.02 (4.95), N: 4.65 (4.60).

$(\text{C}_{51}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Cd}_2)_n$: B.n.: 282 °C, verim; %87, FT-IR (cm^{-1}): 3457 (OH), 2928(asim.)/1472(sim.) (CH), 1672 (CH=N), 1155 (C-O), 551 (Cd-N) 450 (Cd-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 47.47 (47.40), H: 4.65 (4.59), N: 4.34 (4.29).

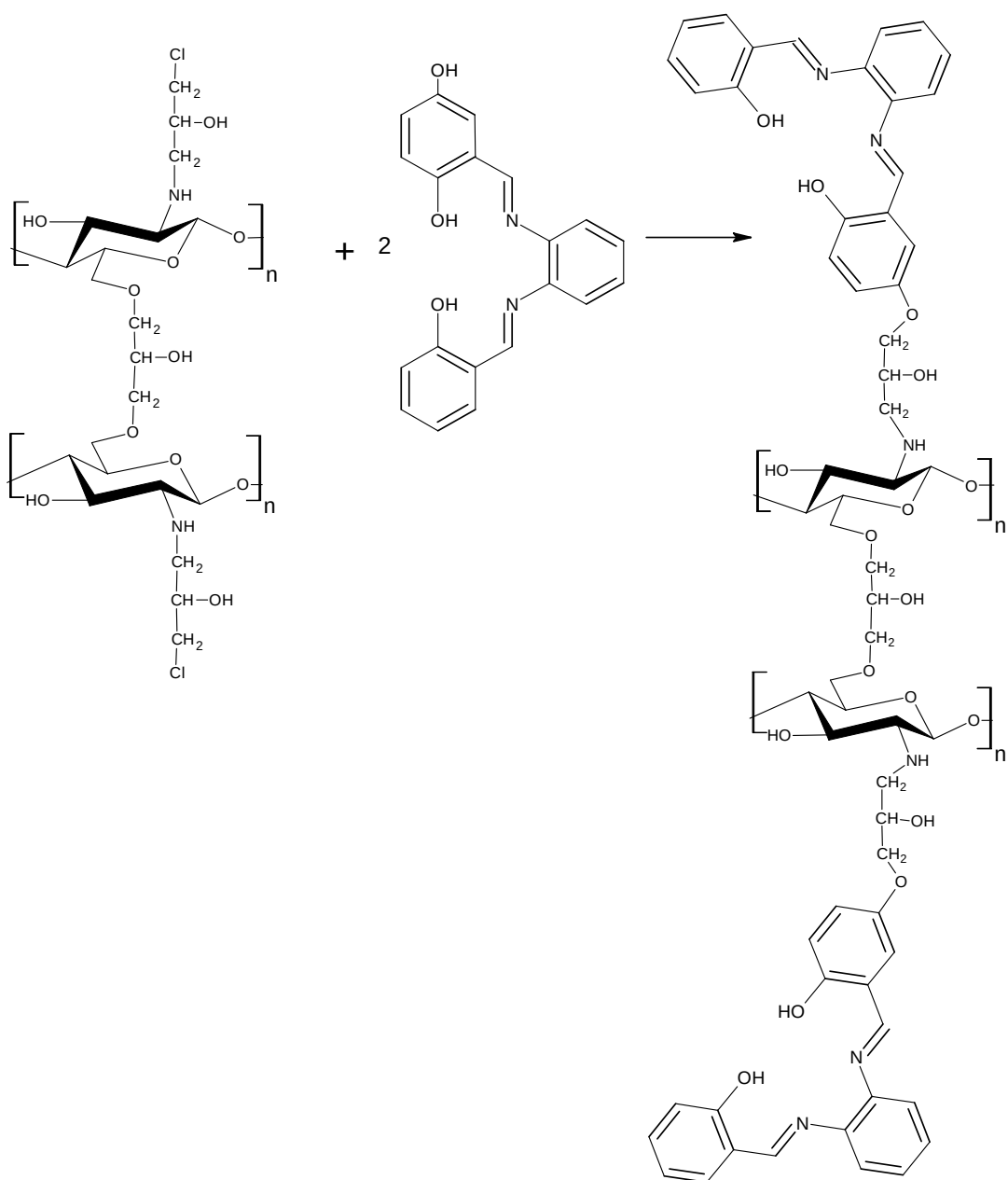


$M = Cu, Ni, Cd, Zn$

$L = H_2O$

4.5.3. CCTS-ECH-HSalophen'nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1mmol (0.665g) HSalophen ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 260 °C, verim; %84, FT-IR (cm^{-1}): 3346 (OH), 2928(asim.)/1484(sim.) (CH), 1617 (CH=N), 1149 (C-O). $(\text{C}_{61}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{17})_n$ Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C 63.43 (63.39), H 5.71 (5.66), N 7.20 (7.15).

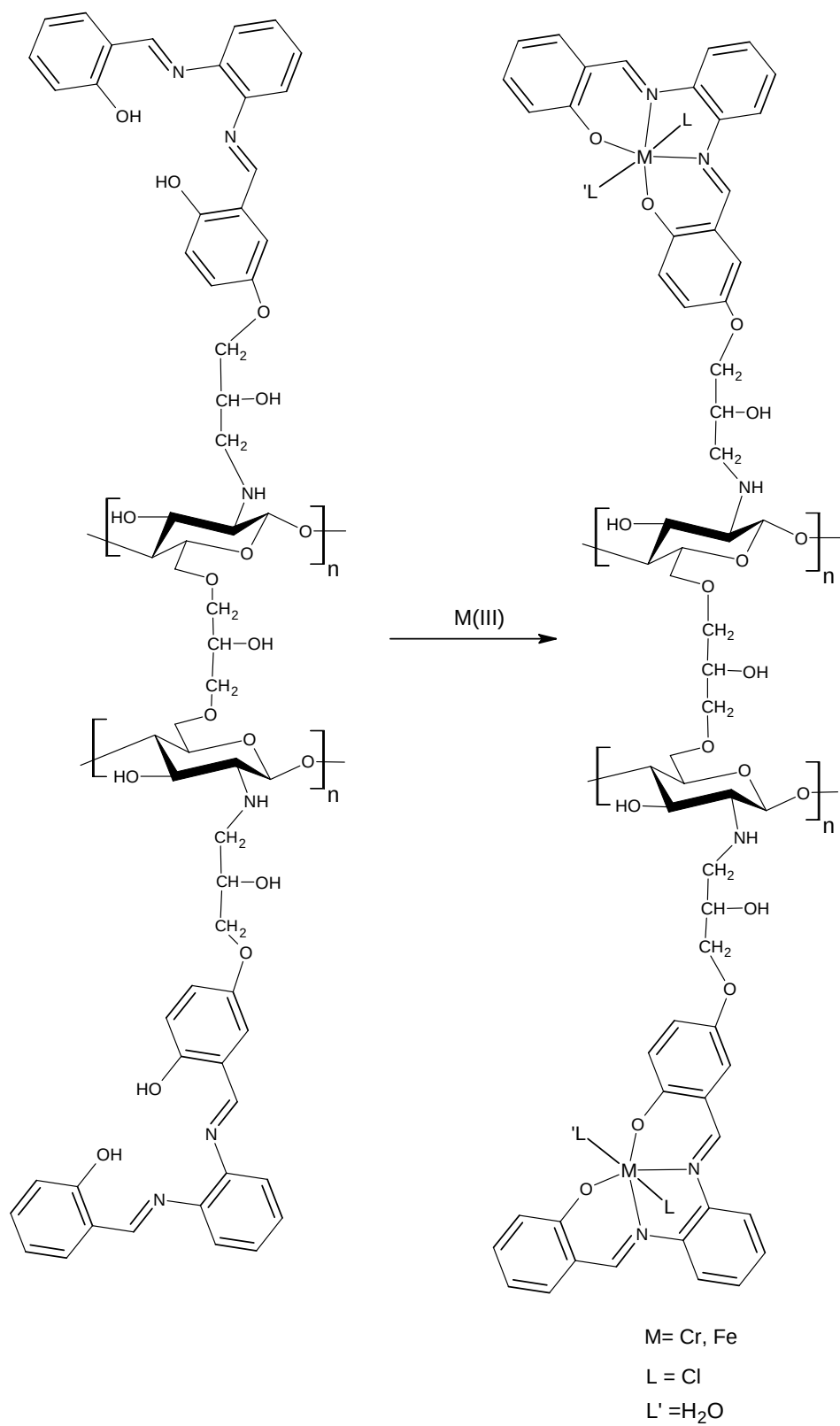


4.5.4. CCTS-ECH-HSalophenin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

CCTS-ECH-HSalophenin 0.1 mmol (0.1154g) 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 süzüldü, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Komplekslerin su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

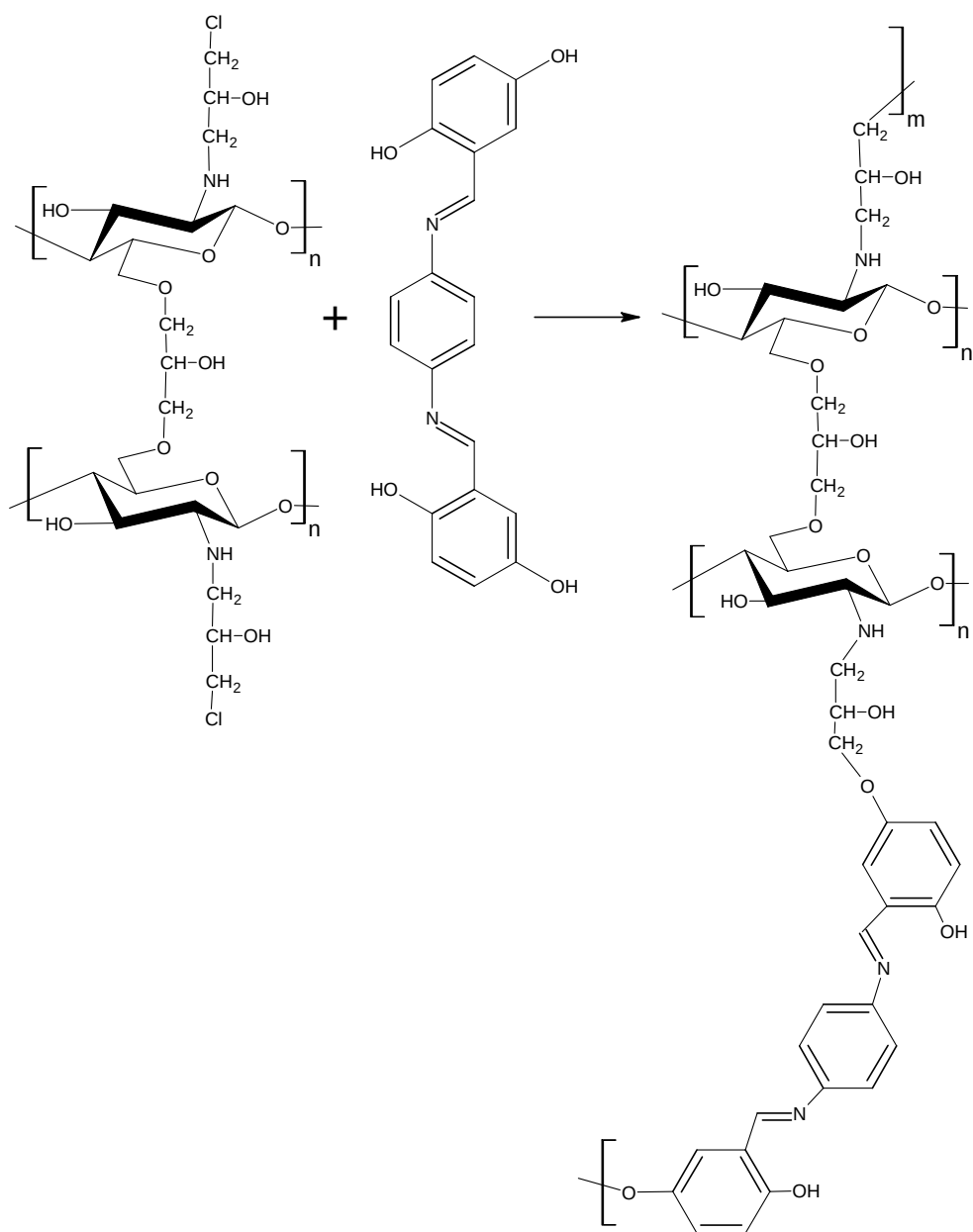
$(\text{C}_{61}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Cl}_2\text{Fe}_2)_n$ B.n.: 251 °C, verim; %83, FT-IR (cm^{-1}): 3410 (OH), 2919(asim.)/1462(sim.) (CH), 1655 (CH=N), 1155 (C-O) 573 (Fe-N) 467 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 53.46 (53.41), H: 4.82 (4.76), N: 6.13 (6.08).

$(\text{C}_{61}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Cl}_2\text{Cr}_2)_n$ B.n.: 249 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3412 (OH), 2923(asim.)/1454(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1159 (C-O), 531 (Cu-N) 438 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 53.78 (53.71), H: 4.84 (4.78), N: 6.17 (6.12).



4.5.5. CCTS-ECH-DHDB'nin Sentezi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1mmol (0.697g) DHDB ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 252 °C, verim; %82, FT-IR (cm^{-1}): 3272 (OH), 2918(asim.)/1450(sim.) (CH), 1621 (CH=N), 1163 (C-O), Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 58.71 (58.65), H: 5.96 (5.92), N: 6.68 (6.62).



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

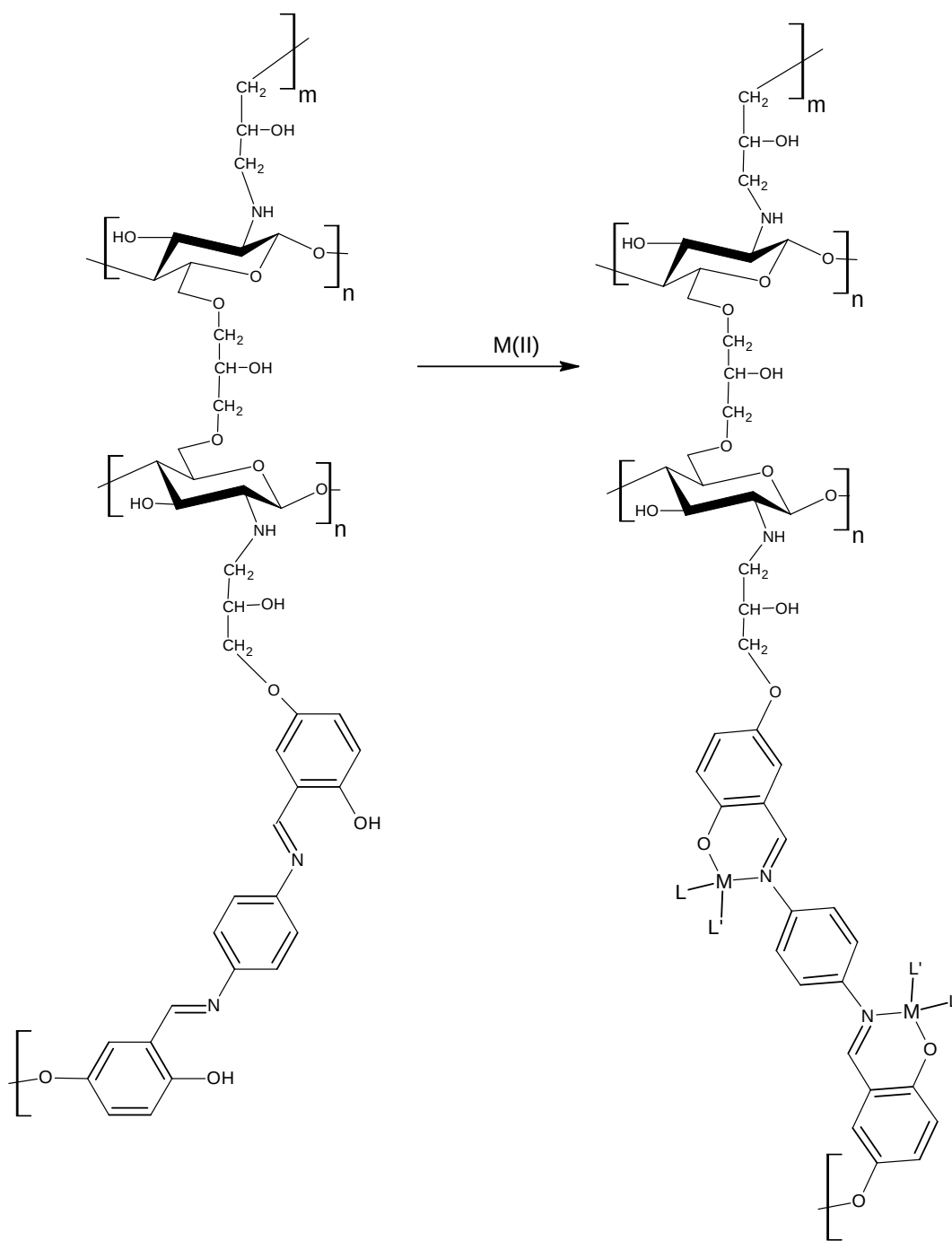
1 mmol (0.088g) CCTS-ECH-DHDB alınarak 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.4 mmol metal tuzunun ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.080g.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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 çözeltileri ayrı ayrı 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 su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

(C₄₅H₅₈N₄O₂₁Cu₂)_n: B.n.: 263 °C, verim; %81, FT-IR (cm⁻¹): 3325 (OH), 2912(asim.)/1470(sim.) (CH), 1620 (CH=N), 1148 (C-O), 555 (Cu-N) 452 (Cu-O). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C: 48.34 (48.29), H: 5.19 (5.14), N: 5.01 (4.94).

(C₄₅H₅₈N₄O₂₁Ni₂)_n: B.n.: 257 °C, verim; %76, FT-IR (cm⁻¹): 3345 (OH), 2923(asim.)/1487(sim.) (CH), 1625 (CH=N), 1152 (C-O), 548 (Ni-N) 432 (Ni-O). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C: 48.73 (48.68), H: 5.23 (5.18), N: 5.05 (4.98).

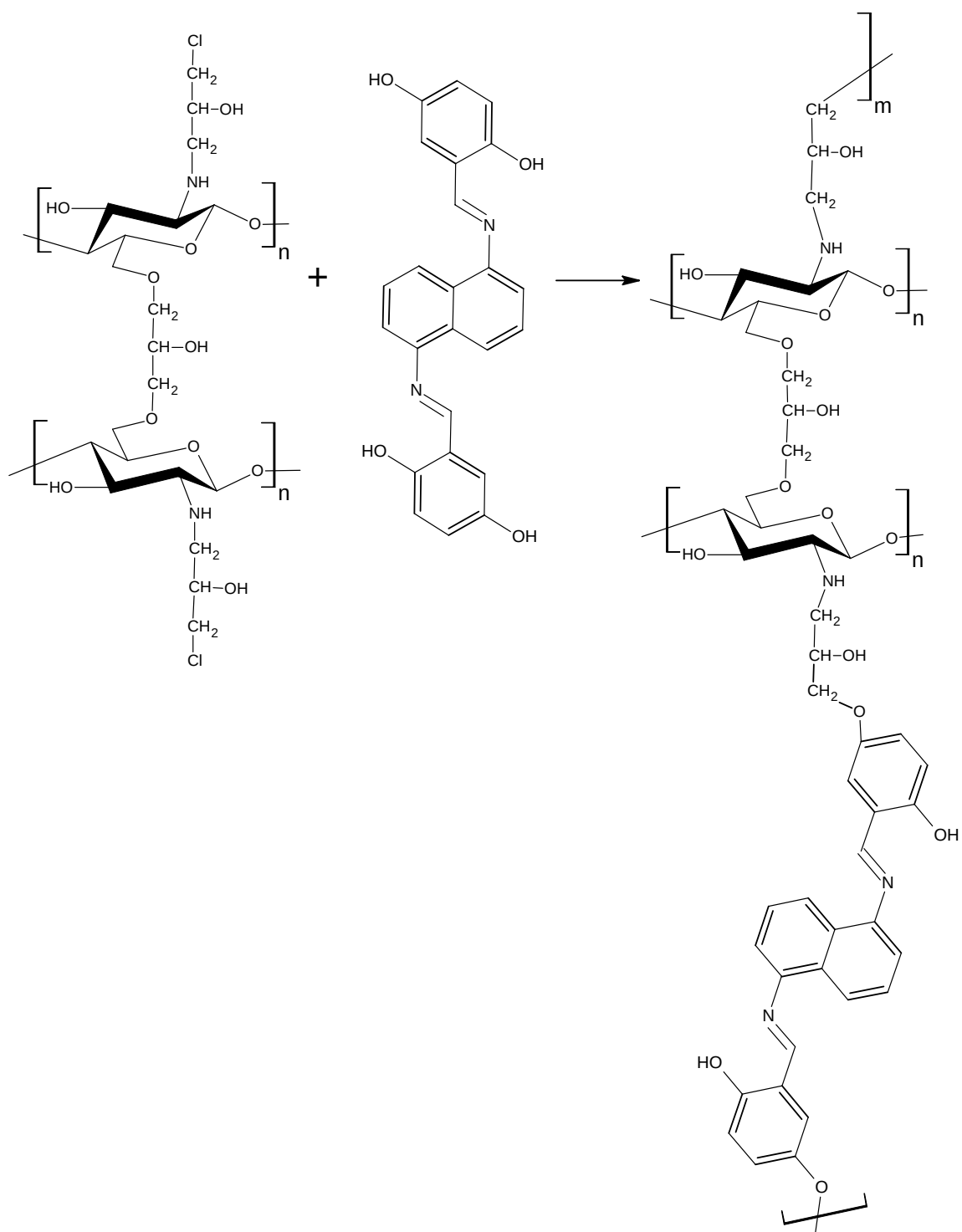
(C₄₅H₅₈N₄O₂₁Zn₂)_n: B.n.: 270 °C, %78, FT-IR (cm⁻¹): 3365 (OH), 2912(asim.)/1454(sim.) (CH), 1635 (CH=N), 1159 (C-O), 557 (Cu-N) 442 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 48.17 (48.10), H: 5.17 (5.14), N: 4.99 (4.94).

(C₄₅H₅₈N₄O₂₁Cd₂)_n: B.n.: 286 °C, verim; %80, FT-IR (cm⁻¹): 3412 (OH), 2920(asim.)/1455(sim.) (CH), 1638 (CH=N zayıf), 1152 (C-O), 541 (Cu-N), 432 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 44.44 (44.37), H: 4.77 (4.71), N: 4.60 (4.54).



4.5.7. CCTS-ECH–DHDN’ nin Sentezlenmesi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1 mmol (0.796g) DHDN ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 249 °C, verim; %89, FT-IR (cm^{-1}): 3276 (OH), 2928(asim.)/1448(sim.) (CH), 1621 (CH=N zayıf), 1254 (C-O). $(\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_{15})_n$ Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 60.81 (60.75), H: 5.85 (5.79), N: 6.30 (6.24).



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

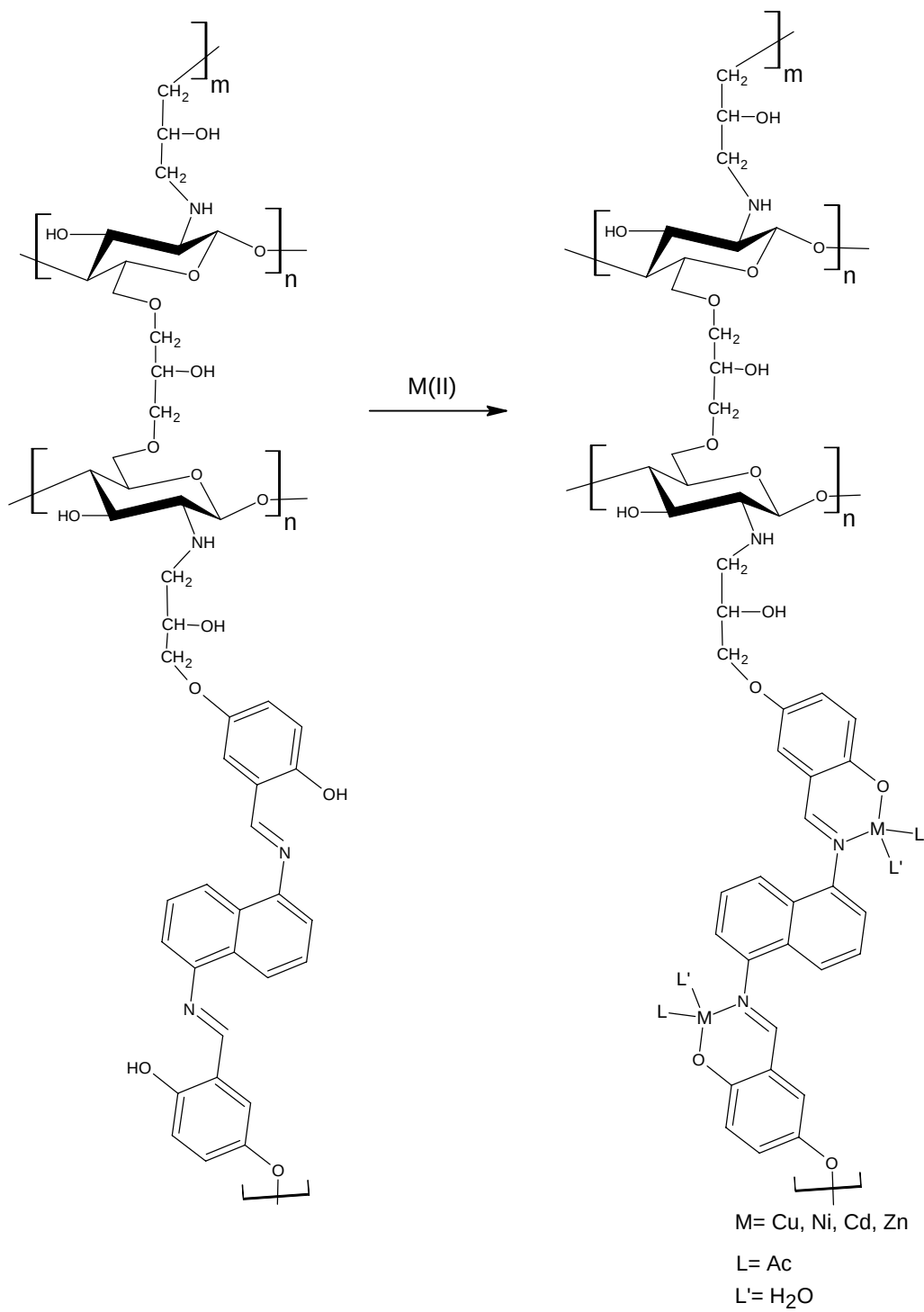
0.1 mmol (0,088g) CCTS-ECH-DHDN'in 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.4 mmol metal tuzunun $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (0,080g.), $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (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 çözeltileri ayrı ayrı 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 su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Cu}_2)_n$ B.n.: 280 °C, verim; %84, FT-IR (cm^{-1}): 3386 (OH), 2921(asim.)/1490(sim.) (CH), 1625 (CH=N), 1160 (C-O) 573 (Cu-N) 468 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C 50.38 (50.33), H 5.14 (5.08), N 4.79 (4.70), Cu 10.88 (10.82).

$(\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Ni}_2)_n$ B.n.: 265 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 2937(asim.)/1455(sim.) (CH), 1652 (CH=N), 1161 (C-O), 567 (Ni-N), 438 (Ni-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 50.77 (50.71), H: 5.18 (5.13), N: 4.83 (4.76).

$(\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Zn}_2)_n$ B.n.: 259 °C, verim; %88, FT-IR (cm^{-1}): 3430 (OH), 2922(asim.)/1461(sim.) (CH), 1642 (CH=N), 1149 (C-O), 556 (Zn-N) 460 (Zn-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 50.21 (50.15), H: 5.12 (5.07), N: 4.78 (4.72).

$(\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Cd}_2)_n$ B.n.: 275 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3466 (OH), 2919(asim.)/1455(sim.) (CH), 1650 (CH=N), 1165 (C-O), 544 (Cd-N), 459 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 46.48 (46.40), H: 4.74 (4.68), N: 4.42 (4.36).

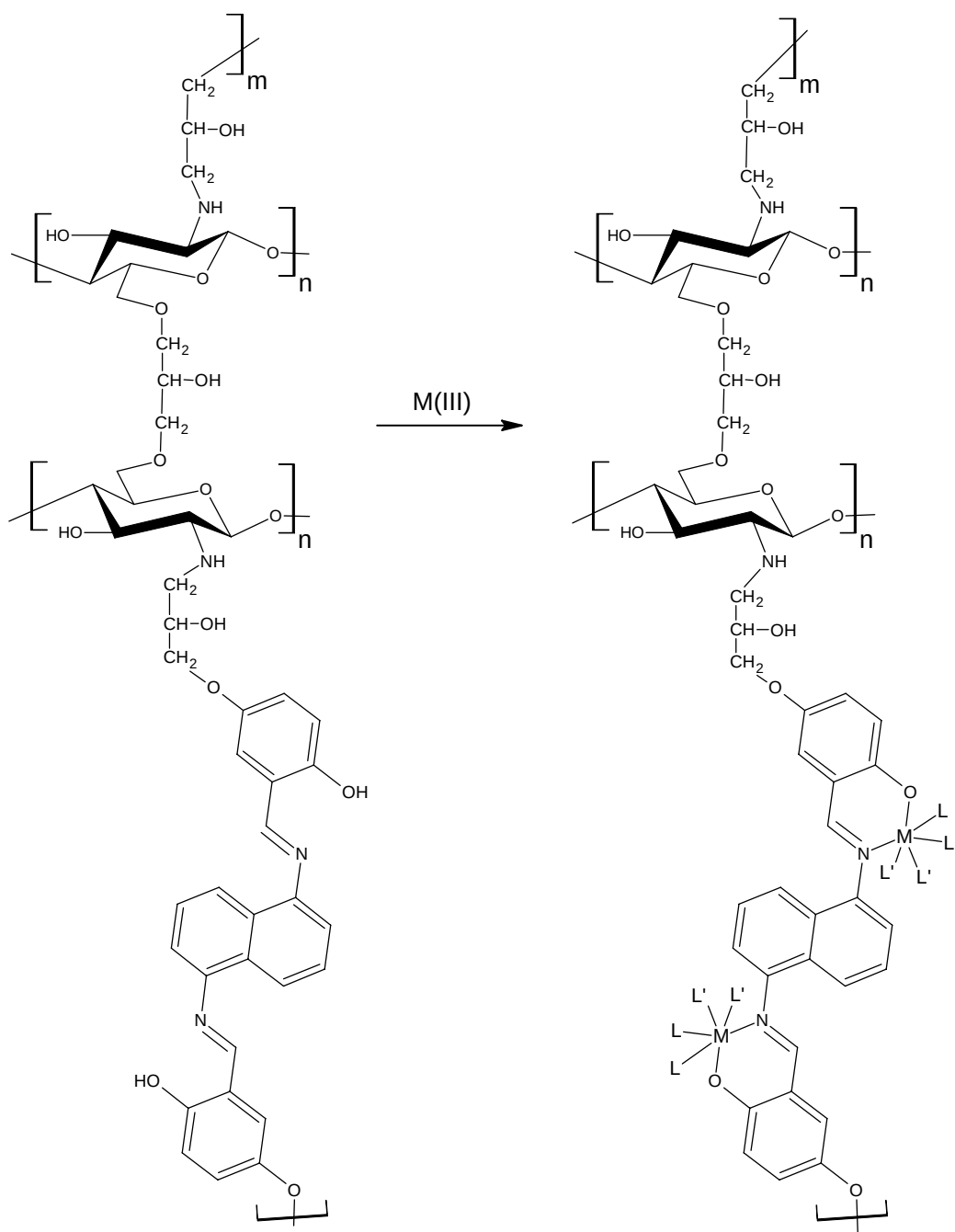


4.5.9. CCTS-ECH-DHDN' nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

0.1 mmol (0.088 g) CCTS-ECH-DHDN'in 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 çözeltileri ayrı ayrı 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 su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Cl}_4\text{Fe}_2)_n$ B.n.: 220 °C, verim; %82, FT-IR (cm^{-1}): 3345 (OH), 2914(asim.)/1450(sim.) (CH), 1650 (CH=N), 1150 (C-O), 540 (Fe-N) 475 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 44.55 (44.49), H: 4.78 (4.72), N: 4.62 (4.55).

$(\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Cl}_4\text{Cr}_2)_n$ B.n.: 235 °C, verim; %83, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 2931(asim.)/1460(sim.) (CH), 1631 (CH=N), 1155 (C-O), 561 (Cr-N) 445 (Cr-O).. Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 44.85 (44.79), H: 4.81 (4.75), N: 4.65 (4.52).



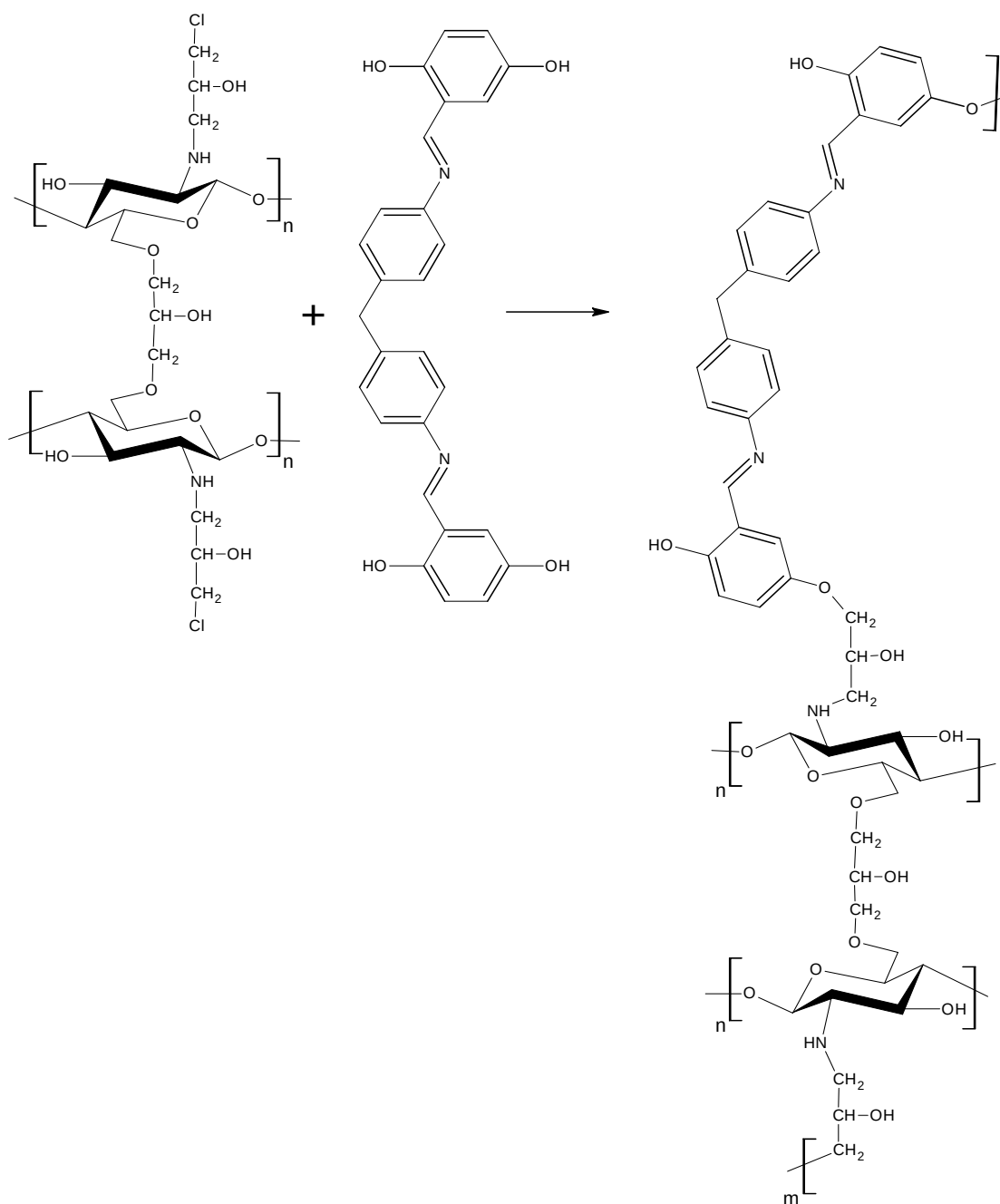
$M = Cr, Fe$

$L = Cl$

$L' = H_2O$

4.5.10. CCTS-ECH-DHDPM'nin Sentezlenmesi

1 mmol (0.562g) CCTS-ECH alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1 mmol (0.876g) DHDPM 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}): 3397 (OH), 2942(asim.)/1507(sim.) (CH), 1616 (CH=N zayıf), 1290 (C-O), $(\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_{15})_n$ Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 62.13 (62.06), H: 5.93 (5.87), N: 6.04 (5.98).



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

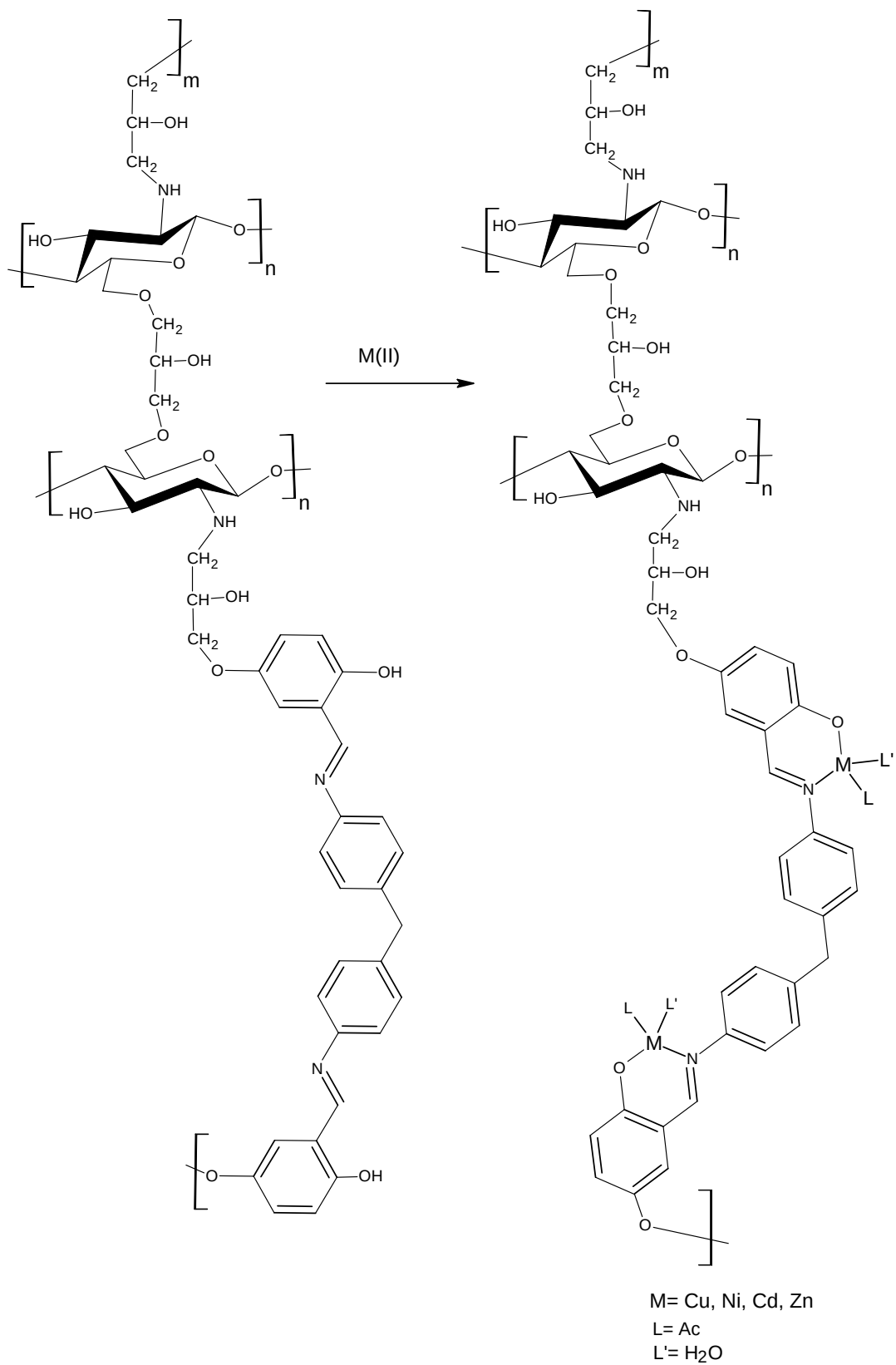
0.1 mmol (0.0927 g) CCTS-ECH-DHDPM'in 100 mL'lik balonda 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. Geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.4 mmol metal tuzunun $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (0.080g.), $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (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 çözeltileri ayrı ayrı 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 su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

(C₅₂H₆₃N₄O₂₁Cu₂)_n B.n.: 270 °C, verim; %81, FT-IR (cm⁻¹): 3412 (OH), 2923(asim.)/1458(sim.) (CH), 1640 (CH=N), 1148 (C-O), 526 (Cu-N), 458 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.74 (51.67), H: 5.22 (5.16), N: 4.64 (4.57).

(C₅₂H₆₃N₄O₂₁Ni₂)_n B.n.: 271 °C, verim; %83, FT-IR (cm⁻¹): 3458 (OH), 2919(asim.)/1455(sim.) (CH), 1637 (CH=N), 1161 (C-O), 579 (Ni-N), 473 (Ni-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 52.13 (52.05), H: 5.26 (5.17), N: 4.67 (4.59).

(C₅₂H₆₃N₄O₂₁Zn₂)_n B.n.: 260 °C, verim; %80, FT-IR (cm⁻¹): 3421 (OH), 2916(asim.)/1487(sim.) (CH), 1625 (CH=N), 1152 (C-O), 1281(C-O ar.eter), 545 (Zn-N) 441 (Zn-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 51.57 (51.51), H: 5.20 (5.14), N: 4.62 (4.54).

(C₅₂H₆₃N₄O₂₁Cd₂)_n B.n.: 270 °C, verim; %81, FT-IR (cm⁻¹): 3447 (OH), 2922(asim.)/1473(sim.) (CH), 1651 (CH=N), 1142 (C-O), 550 (Cd-N) 463 (Cd-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 47.85 (47.79), H: 4.83 (4.78), N: 4.29 (4.24).

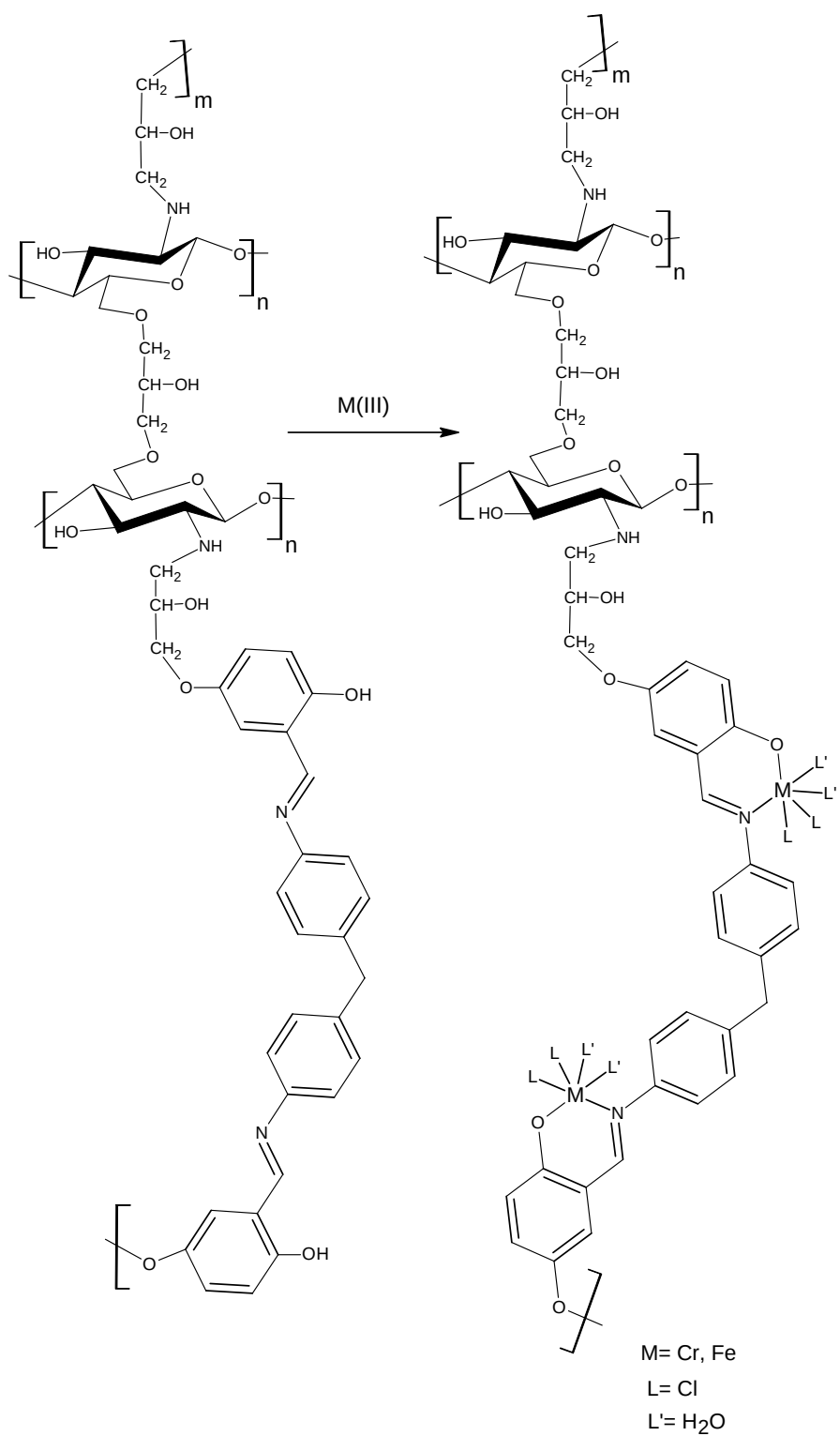


4.5.12. CCTS-ECH-DHDPM'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

CCTS-ECH-DHDPM'in 0.1 mmol (0.0927 g) 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 çözeltileri ayrı ayrı 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 su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

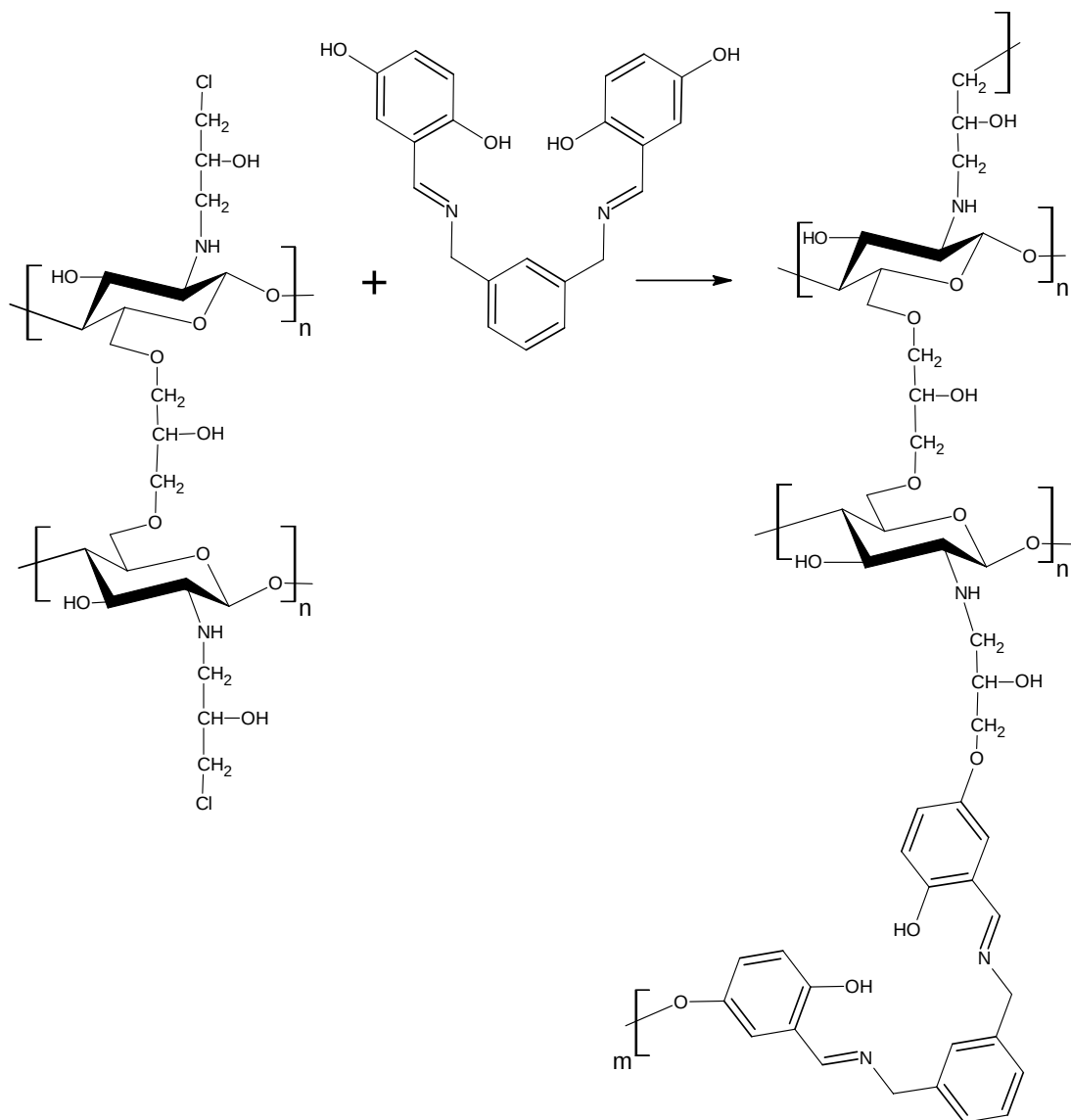
$(\text{C}_{48}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Cl}_4\text{Fe}_2)_n$ B.n.: 270 °C, verim; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3401 (OH), 2919(asim.)/1449(sim.) (CH), 1649 (CH=N), 1155 (C-O) 544 (Fe-N) 453 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 46.04 (45.96), H: 4.87 (4.81), N: 4.47 (4.41).

$(\text{C}_{48}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Cl}_4\text{Cr}_2)_n$ B.n.: 268 °C, verim; %83, FT-IR (cm^{-1}): 3413 (OH), 2919(asim.)/1460(sim.) (CH), 1650 (CH=N), 1155 (C-O), 542 (Cu-N), 448 (Cu-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 46.33 (46.28), H: 4.90 (4.84), N: 4.50 (4.43).



4.5.13. CCTS-ECH-DHSalomphenin Sentezlenmesi

1 mmol (0.562 g) CCTS-ECH alınarak 30 mL dioksanda süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı, şişen kitosan süspansiyonuna katalitik miktarda Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 1 mmol (0.752 g) DHSalomphen ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzüldü ve 65 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu. B.n.: 243 °C, verim; %87, FT-IR (cm^{-1}): 3320 (OH), 2931(asim.)/1463(sim.) (CH), 1640 (CH=N), 1150 (C-O), $(\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{15})_n$ Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C: 59.58 (59.51), H: 6.09 (6.02), N: 6.32 (6.25).

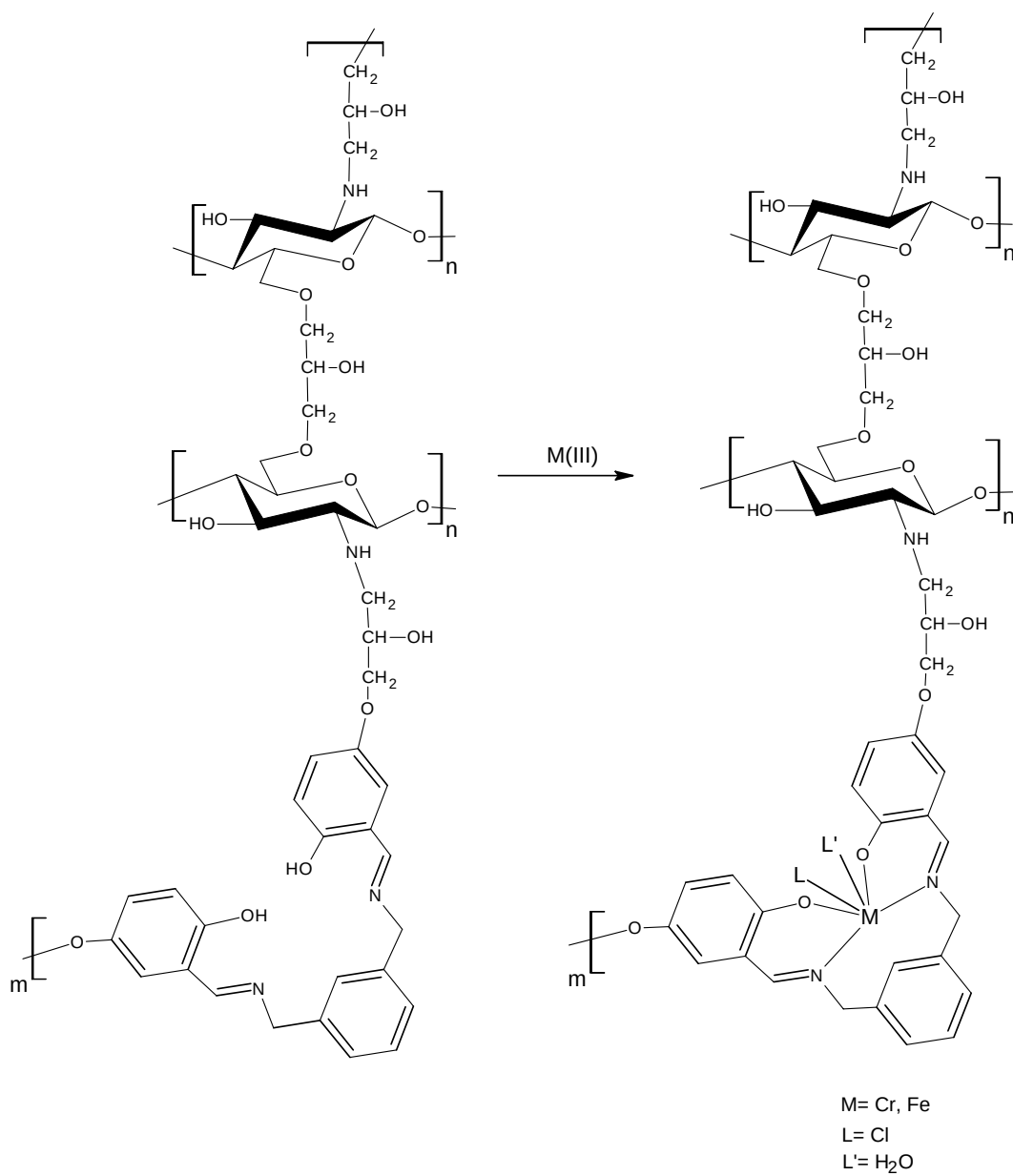


4.5.14. CCTS-ECH-DHSalomphen'nin Cr(III), Fe(III) Komplekslerinin Sentezi

0.1 mmol (0.0867 g) CCTS-ECH-DHSalomphen'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 çözeltileri ayrı ayrı 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 su, aseton, etanol, metanol, benzen, etil asetat, kloroform, hegzan, DMF, diklor metan, toluen, dioksan ve dietileter de çözünmediği görüldü.

$(\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{ClFe})_n$: B.n.: 282 °C, verim; %90, FT-IR (cm^{-1}): 3412 (OH), 2923(asim.)/1471(sim.) (CH), 1640 (CH=N), 1159 (C-O) 543 (Fe-N), 467 (Fe-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 53.00 (52.94), H: 5.54 (5.49), N: 5.75 (5.69).

$(\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{ClCr})_n$: B.n.: 237 °C, verim; %91, FT-IR (cm^{-1}): 3460 (OH), 2919(asim.)/1461(sim.) (CH), 1649 (CH=N), 1161 (C-O), 556 (N-Cr), 456 (Cr-O). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C: 53.22 (53.15), H: 5.56 (5.49), N: 5.77 (5.71).



5. SONUÇ VE TARTIŞMA

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

CCTS-ECH ile (2-hidroksifenilimino)benzen-1,4-diol (**HBD**), N,N'-2,5-dihidroksibenziliden-2-hidroksisalisiliden 1,2-diaminobenzen (**HSalophen**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,4-diaminobenzen (**DHDB**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,5-diaminonaftalin (**DHDN**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobifenimetan (**DHDPM**), N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,3-fenilendimetanamin (**DHSalomphen**) molekülleri kullanılarak altı farklı ligand sentezlendi.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ligandlarının yapıları, FT-IR, Elementel Analiz, TGA/DTA, SEM analizlerinden faydalanarak aydınlatıldı. **CCTS-ECH-HBD**, **CCTS-ECH-DHDB**, **CCTS-ECH-DHDN**, **CCTS-ECH-DHDPM**, ligandlarına etanolde çözülmüş olan Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek kompleksleri oluşturuldu. **CCTS-ECH-HSalophen**, **CCTS-ECH-DHDN**, **CCTS-ECH-DHSalomphen**, **CCTS-ECH-DHDPM** ligandlarına ise etanolde çözülmüş olan Fe(III) ve Cr(III) klorür tuzları 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 benzaldehitin 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 çaprazbağlanma nedeniyle 1074 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimi gözlenirken, Schiff bazının uzaklaştırılması nedeniyle **CTB**'de görülen 1559 cm^{-1} deki benzen halkasına ait gerilme titreşimler kaybolmuştur. Bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur (Yang ve ark., 1999, Qian ve ark., 2000, Cui ve ark.,

2005). **CCTS-ECH** bileşiğinde ise epiklorhidrin ile bağlanmasından 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 ispatlanmaktadır.

Sentezlenen Schiff bazlarına ait değerler incelendiğinde **HBD**'de 1640 cm^{-1} de **HSalophen**' de 1614 cm^{-1} 'de, **DHDB**'de 1610 cm^{-1} 'de, **DHDN**'de 1624 cm^{-1} 'de, **DHDPM**'de 1623 cm^{-1} 'de ve **DHSalomphen**'de 1639 cm^{-1} 'de karakteristik C=N Schiff bazı gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Karataş ve Uçan, 1998). Bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur ve bu yapının varlığını ispatlamıştır.

CCTS-ECH-HBD bileşiğinde, **HBD**'nin **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **HBD**'de 1640 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1642 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolmuş ve 1073 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Lengvinaite ve ark., 2007). Bu da yapının varlığını ispatlamıştır.

CCTS-ECH-HSalophen bileşiğinde, **HSalophen**'in **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **HSalophen**'de 1614 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1617 cm^{-1} e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolmuş ve 1149 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Lengvinaite ve ark., 2007). Bu da yapının varlığını ispatlamıştır.

CCTS-ECH-DHDB bileşiğinde, **DHDB**'in **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHDB**'de 1610 cm^{-1} de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1621 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolmuş ve 1163 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Lengvinaite ve ark., 2007). Bu da yapının varlığını ispatlamıştır.

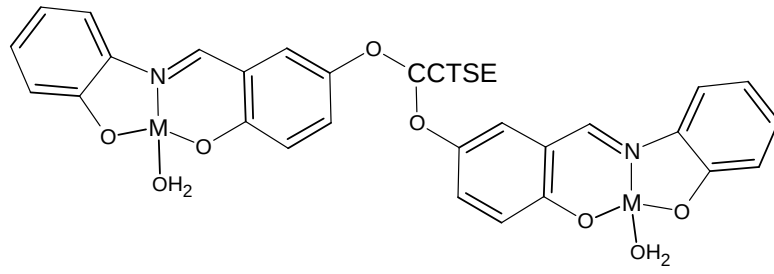
CCTS-ECH-DHDN bileşiğinde, **DHDN**'in **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHDN**'de 1624 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1621 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolmuş ve 1254 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Lengvinaite ve ark., 2007). Bu da yapının varlığını ispatlamıştır.

CCTS-ECH-DHDPM bileşiğinde, **DHDPM**'in **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHDPM**'de 1623 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme

titreşiminin 1616 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolmuş ve 1290 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Lengvinaite ve ark., 2007). Bu da yapının varlığını ıspatlamıştır.

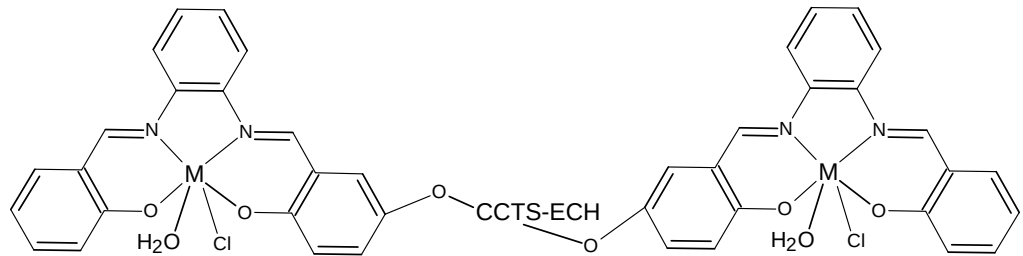
CCTS-ECH-DHSalomphen bileşiğinde, **DHSalomphen**'in **CCTS-ECH** ile reaksiyonundan dolayı **DHSalomphen**'de 1639 cm^{-1} 'de görülen C=N Schiff bazı gerilme titreşiminin 1640 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. **CCTS-ECH**'den gelen 666 cm^{-1} 'de görülen C-Cl gerilme titreşimleri kaybolmuş ve 1150 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Lengvinaite, ve ark., 2007). Bu da yapının varlığını ıspatlamıştır.

CCTS-ECH-HBD'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında Ligandda görülen belirgin 3348 cm^{-1} 'deki –OH bandları metallerle koordinasyona girmelerinden dolayı geniş bandlı ($3412\text{-}3457\text{ cm}^{-1}$) –OH bandlarına dönüşmüştür. Ligandda 3348 cm^{-1} 'de görülen –OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3412 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3443 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3440 cm^{-1} 'e ve Cd(II) kompleksinde 3457 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1642 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N'in azotu üzerindeki koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990, Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-HBD** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 551 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 450 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 546 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 454 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 546 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 450 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 551 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 450 cm^{-1} de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ıspatlamaktadır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir.



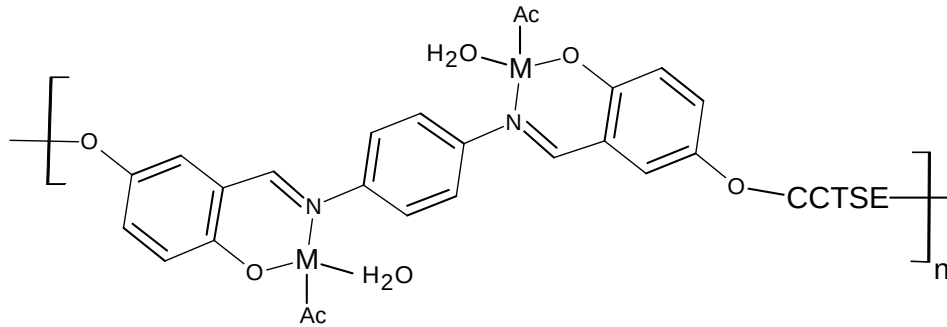
Şekil.5.1. CCTS-ECH-HBD Ligandının metal komplekslerinin{Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II)} yapısı

CCTS-ECH-HSalophen'in metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında ligandda 3346 cm^{-1} 'de görülen OH gerilme titreşimlerinin Fe(III) kompleksinde 3410 cm^{-1} 'e, Cr(III) kompleksinde 3412 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1617 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin $\text{C}=\text{N}$ 'in azotu üzerindeki koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990, Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-HSalophen** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Fe(III) kompleksinde Fe-N gerilme titreşimi 573 cm^{-1} 'de Fe-O gerilme titreşimi 467 cm^{-1} 'de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 531 cm^{-1} 'de, Cr-O gerilme titreşimi 438 cm^{-1} 'de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.2'de verilmiştir.



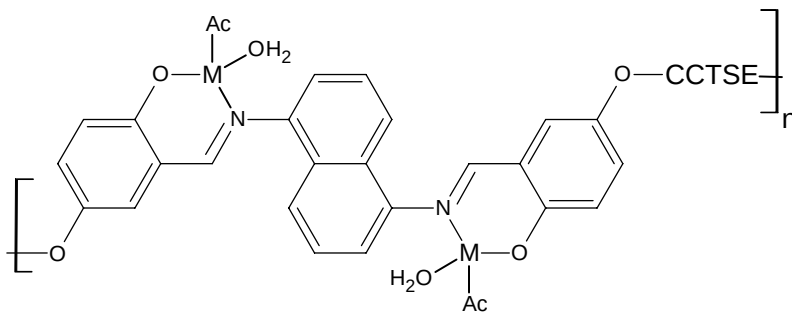
Şekil.5.2. CCTS-ECH-HSalophen Ligandının metal komplekslerinin yapısı

CCTS-ECH-DHDB'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında ligandda 3272 cm^{-1} 'de görülen -OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3325 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3345 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3365 cm^{-1} 'e ve Cd(II) kompleksinde 3412 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1621 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N'in azotu üzerindeki koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990, Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-DHDB** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 555 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 452 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 548 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 432 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 557 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 442 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 541 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 432 cm^{-1} 'de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.3'de verilmiştir.

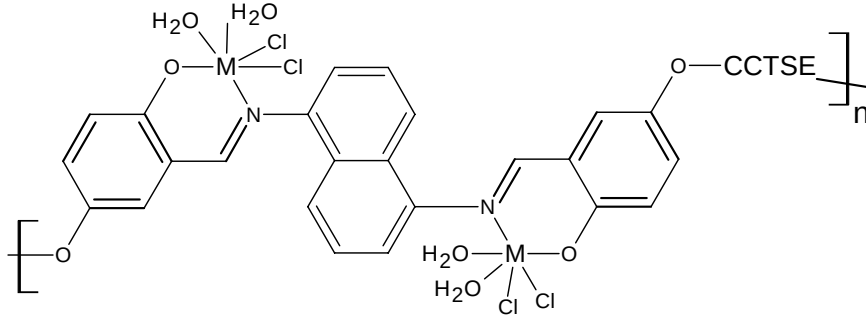


Şekil.5.3. **CCTS-ECH-DHDB** Ligandının metal komplekslerinin{Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II)} yapısı

CCTS-ECH-DHDN'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında ligand da 3276 cm^{-1} 'de görülen --OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3386 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3448 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3430 cm^{-1} 'e, Cd(II) kompleksinde 3466 cm^{-1} 'e, Fe(III) kompleksinde 3345 cm^{-1} 'e ve Cr(III) kompleksinde 3448 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1621 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N 'in azotu üzerindeki koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990, Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-DHDN** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 573 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 468 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 567 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 438 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 556 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 460 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 544 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 459 cm^{-1} 'de Fe(III) kompleksinde Fe-N gerilme titreşimi 540 cm^{-1} 'de, Fe-O gerilme titreşimi 475 cm^{-1} 'de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 561 cm^{-1} 'de, Cr-O gerilme titreşimi 445 cm^{-1} 'de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Komplekslerin yapıları yapısı Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de verilmiştir.

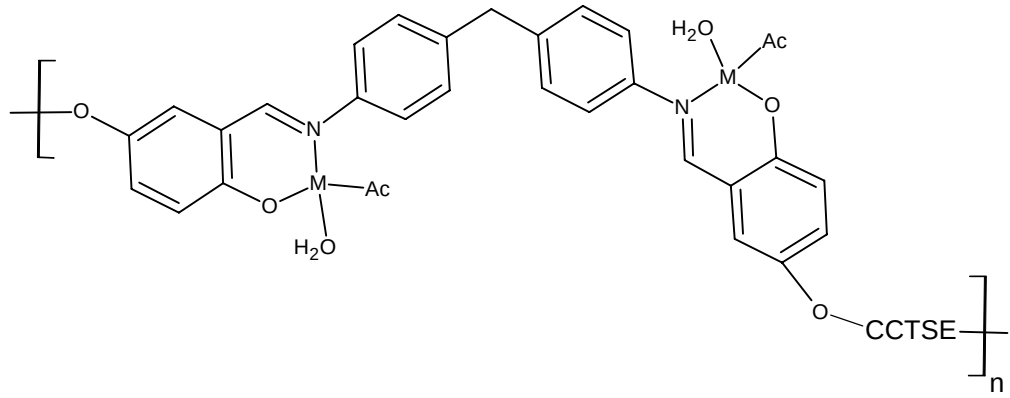


Şekil.5.4. CCTS-ECH-DHDN Ligandının metal komplekslerinin{Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II)} yapısı

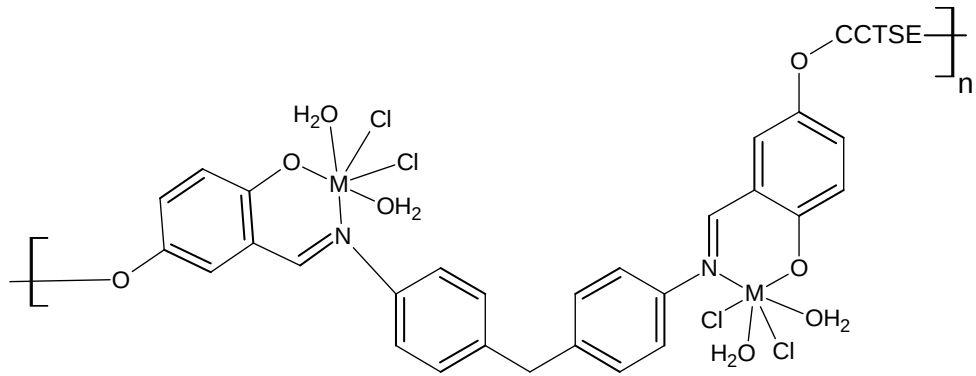


Şekil.5.5. CCTS-ECH-DHDN Ligandının metal komplekslerinin {Fe(III) ve Cr(III)} yapısı

CCTS-ECH-DHDPM'nin metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında ligandda 3397 cm^{-1} 'de görülen --OH gerilme titreşimlerinin Cu(II) kompleksinde 3412 cm^{-1} 'e, Ni(II) kompleksinde 3458 cm^{-1} 'e, Zn(II) kompleksinde 3421 cm^{-1} 'e, Cd(II) kompleksinde 3447 cm^{-1} 'e, Fe(III) kompleksinde 3401 cm^{-1} 'e ve Cr(III) kompleksinde 3413 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1616 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N 'in azotu üzerindeki koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990, Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-DHDPM** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Cu(II) kompleksinde, Cu-N gerilme titreşimi 526 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 458 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 579 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 473 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 545 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 441 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 550 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 463 cm^{-1} 'de Fe(III) kompleksinde Fe-N gerilme titreşimi 544 cm^{-1} 'de, Fe-O gerilme titreşimi 453 cm^{-1} 'de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 542 cm^{-1} 'de, Cr-O gerilme titreşimi 448 cm^{-1} 'de, gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Komplekslerin yapıları Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.



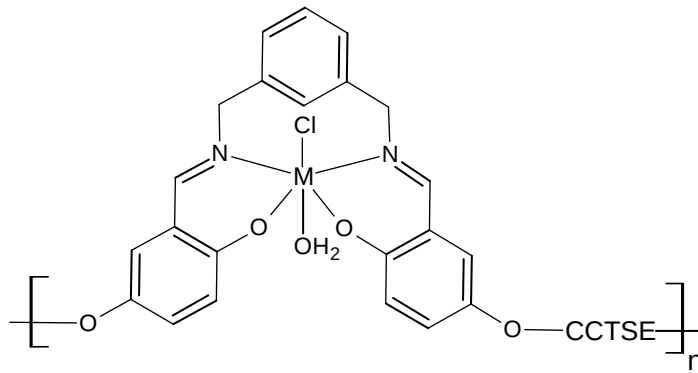
Şekil.5.6. CCTS-ECH-DHDPM Ligandının metal komplekslerinin {Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II)} yapısı



Şekil.5.7. CCTS-ECH-DHDPM Ligandının metal komplekslerinin {Fe(III) ve Cr(III)} yapısı

CCTS-ECH-DHSalomphen'in metal komplekslerinin FT-IR değerlerine bakıldığında liganda 3320 cm^{-1} 'de görülen --OH gerilme titreşimlerinin Fe(III) kompleksinde 3412 cm^{-1} 'e, Cr(III) kompleksinde 3460 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. M-N bağından dolayı ligandın 1640 cm^{-1} 'deki C=N bandı komplekslerinde zayıflamıştır. Bu da metalin C=N 'in azotu üzerindeki koordinasyona girdiğini göstermektedir (Uçan ve Mirzaoglu, 1990, Karataş ve Uçan, 1998). Ayrıca **CCTS-ECH-DHSalomphen** ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları

incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Fe(III) kompleksinde, Fe-N gerilme titreşimi 543 cm^{-1} 'de, Fe-O gerilme titreşimi 467 cm^{-1} 'de, Cr(III) kompleksinde Cr-N gerilme titreşimi 556 cm^{-1} 'de, Cr-O gerilme titreşimi 456 cm^{-1} 'de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır (Kumar ve ark., 2006, Çelik ve ark., 2002, Uçan, 2000). Kompleksin yapısı Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil.5.8.CCTS-ECH-DHSalomphen Ligandının metal komplekslerinin {Fe(III) ve Cr(III)} yapısı

CTB'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik üç basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta $\sim 70\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte %16'lık kütle kaybı olduğu görülmektedir(Zang ve ark., 2003, Khalid ve ark., 2002). İkinci basamakta $\sim 490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %49'luk kütle kaybı olmaktadır. İkinci basamak **CTB**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ '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 $\sim 60\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte %8'lik kütle kaybı olduğu görülmektedir (Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta $\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %50'lik kütle kaybı olmaktadır (Ramnani ve ark.,2004). İkinci basamak **CCTS**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ '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 ~70-190 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte %10'luk kütle kaybı olduğu görülmektedir (Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~440 °C'de %40'luk 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-HBD-Zn'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik üç basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~75 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte %13'lük kütle kaybı olduğu görülmektedir (Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~550 °C'de %40'luk kütle kaybı olmaktadır (Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004). İkinci basamak **CCTS-ECH-HBD-Zn**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~1200 °C'ye kadar ısıtılmış ve ısıtma sonunda kül renkli çok az miktarda numune kalmıştır. Bu da numunede Zn(II)'nin varlığını göstermektedir.

CCTS-ECH-DHDB'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik beş basamakta bozunmaya uğrar. Birinci basamakta ~65 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte %10'luk kütle kaybı olduğu görülmektedir (Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). İkinci basamakta ~180 °C'de %34'lük kütle kaybı olmaktadır. Üçüncü basamakta ~260 °C'de %14'lük kütle kaybı olmaktadır. Dördüncü basamakta ~330 °C'de %15'lük kütle kaybı olmaktadır (Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004). İkinci, üç ve dördüncü basamaklar **CCTS-ECH-DHDB**'nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~1200 °C'ye kadar ısıtılmış ve ~600 °C'de kütle kaybının %100 olduğu görülmektedir.

CCTS-ECH-DHDN'nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik yedi basamakta bozunmaya uğrar. Bir ve ikinci basamaklarda ~40-60 °C 'de suyun uzaklaşmasıyla birlikte %22'lik kütle kaybı olduğu görülmektedir (Zang ve ark., 2003, Cai ve ark., 2005). Üçüncü basamakta ~150 °C'de %17'lik kütle kaybı olmaktadır. Dördüncü basamakta ~180 °C'de %9'luk kütle kaybı olmaktadır. Beşinci basamakta ~300 °C'de %19'luk kütle kaybı olmaktadır. Altıncı basamakta

~470 °C’de %18’lik kütle kaybı olmaktadır. (Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004). Üç, dört, beş ve altıncı basamaklar **CCTS-ECH-DHDN**’nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~1200 °C’ye kadar ısıtılmış ve ~600 °C’de kütle kaybının %100 olduğu görülmektedir.

CCTS-ECH-DHDN-Cr’nin TGA/DTA diyagramına göre bileşik beş basamakta bozunmaya uğrar. Bir ve ikinci basamaklarda ~70-160 °C’de suyun uzaklaşmasıyla birlikte %11’lik kütle kaybı olduğu görülmektedir (Khalid ve ark., 2002, Cai ve ark., 2005). Üçüncü basamakta ~360 °C’de %39’luk kütle kaybı olmaktadır. Dördüncü basamakta ~450 °C’de %28’lik kütle kaybı olmaktadır (Kittur ve ark., 2002, Gümüşderelioğlu ve Agi, 2004, Ramnani ve ark., 2004). Dört, beş ve altıncı basamaklar **CCTS-ECH-DHDN-Cr**’nin bozunma basamağıdır. Son basamakta ~1200 °C’ye kadar ısıtılmış ve ısıtma sonunda siyah renkli çok az miktarda numune kalmıştır. Bu da numunede Cr(III)’nin varlığını göstermektedir.

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 (Zhang ve ark., 2001, Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003).

CCTS-ECH-HBD’nin SEM fotoğrafında, ligandın yüzeyinin pürüzsüz ve açık renkte olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-HBD-Cu**’nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-HBD-Zn**’nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve beyaz benekler görülmektedir. Bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Zhang ve ark., 2001, Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003).

CCTS-ECH-HSalophen’in SEM fotoğrafında, ligandın yüzeyinin pürüzlü ve açık renkte olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-HSalophen-Cr**’nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma görülmektedir. **CCTS-ECH-HSalophen-Fe**’nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. Bu da kompleks

oluşumunu desteklemektedir (Zhang ve ark., 2001, Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003).

CCTS-ECH-DHDB'nin SEM fotoğrafında, ligandın yüzeyinin pürüzlü ve açık renkte olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDB-Cu**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDB-Zn**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda açılma görülmektedir. Bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Zhang ve ark., 2001, Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003).

CCTS-ECH-DHDN'nin SEM fotoğrafında, ligandın yüzeyinin pürüzlü ve açık renkte olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDN Cr**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda açılma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDN-Zn**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDN-Ni**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. Bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Zhang ve ark., 2001, Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003).

CCTS-ECH-DHDPM'nin SEM fotoğrafında, ligandın yüzeyinin pürüzlü ve açık renkte olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDPM-Cu**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDPM-Zn**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda açılma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHDPM-Fe**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında artma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. Bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Zhang ve ark., 2001, Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003).

CCTS-ECH-DHSalomphen'nin SEM fotoğrafında, ligandın yüzeyinin pürüzlü ve açık renkte olduğu görülmektedir. **CCTS-ECH-DHSalomphen-Fe**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renk tonunda koyulaşma görülmektedir. **CCTS-ECH-DHSalomphen-Cr**'nin SEM fotoğrafında, liganda göre yüzeydeki pürüz miktarında azalma ve renk tonunda açılma görülmektedir. Bu da kompleks oluşumunu desteklemektedir (Zhang ve ark., 2001, Twu ve ark., 2003, Lee ve ark., 2003).

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.
- Akine, S., Taniguchi, T., Dong, W., Masubuchi, S. and Nebeshima, T., 2005 "Oksime-Based Salen-Type Tetradentate Ligands with High Stability againts Imine Metathesis Reaction" *J.Org.Chem.*, 70, 1704-1711.
- Aubert, P.H, Audebert, P., Roche, M., Capdevielle, P., Maumy, M. and Ricart, G., 2001, "Synthesis and Electrochemical Investigation of Bis(salen) Complex Precursors Allowing the Formation of a Ladder-type Polymer" *Chem. Mater*, 13, 2223-2230.
- 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", *React.&Funct. Polym.*, 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", *Polym. Adv. Tech.*, 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, C., Liao, W. and Tsai, G., 1998, "Antibacterial Effects of N-Sulfonated and N-Sulfo benzoyl Chitosan and Application to Oyster Preservation" *J. Food Protection*, 61, 1124-1128.

- Chen, X. G. and Park, H.-J., 2003, "Chemical Characteristic of O-Carboxymethyl Chitosans Related to the Preparation Conditions" *Carbohydr. Polym.*, 53, 355-359.
- Chiou, M.S. and Li, H.Y., 2003, "Adsorption Behavior of React. 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.
- Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1988, "Advanced Inorg. Chem.", p. 725, John Wiley-Sons, New York, U.S.A.
- Csaszar, I., Marvay, I. and Hrczeg, O., 1987, "Study of 5-Nitro-2-furaldehyde Derivatives, II.", *Chem. Abst.*, 107, 7153.
- Cui, Y., Zhang, L. and Li, Y., 2005, "Synthesis of Chitosan Derivatives Supported Palladium Complexes and Their Catalytic Behavior in the Heck Reaction", *Polym. Adv Tech.*, 16, 633-637.
- Çaklı, Ş. and 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. React. Inorg. 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" *Polym. Degrad. Stab.* 76, 211.
- Duncan, J. M. and Jeff, J. and Hardy, E, 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" *Carbohydr. Polym.*, 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.
- Graham, T.W., 1988, "Solomons Organic Chem.", U.S.A.
- Guibal, E., 2004, "Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review" *Separ. Purif Technol*, 38, 43-74.
- Gümüşderelioğlu, M. and Agi, P., 2004, "Adsorption of Concanavalin A on The Well-Characterized Macroporous Chitosan and Chitin Membranes" *React. and Funct. Polym.*, 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 Chem.*, 6, 53.
- Hirano, S. and Zhang, M., 2000, "Cellulose –acidic Glycosaminoglycan blend Fibers releasing a Portion of the Glycosaminoglycan in Water" *Carbohydr. Polym.*, 43, 281-284.
- Hirano, S., Kondo, Y. and Nakazawa, Y., 1982, "Uranylchitosan Complexes", *Carbohydr. Res.*, 100, 431-434.
- 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" *Carbohydr. Polym.*, 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-pyridylmethylidene)-Chitosan" *React.& Funct. Polym.*, 48, 201-207.
- Hu, D.D., Shi, Q.Z., Tang, Z. X., Fang, Y. and Kennedy, J.F., 2001, "Cosalen Immobilized to Chitosan and its Electrochemical Behavior" *Carbohydr. Polym.*, 45, 385-393.
- Huai-min, G. and Xian-Su, C., 2004, "Study of Cobalt(II)-Chitosan Coordination Polym. and its Catalytic Activity and Selectivity for Vinyl Monomer Polymerization" *Polym. for Advan. Techn.*, 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)" *Synt. React. Inorg., Met-Org. and Nano-Met. Chem.*, 35, 875-882.
- Ito, M. Ban, A. and Ishihara M., 2000, "Anti-Ulcer Effects of Chitin and Chitosan, Healty Foods, in Fats" *Japan J. Pharmacologies*, 82, 218-225.
- Jeon, C. and Höll, W. H., 2003, "Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal" *Water Res.*, 37, 4770-4780.
- Jeon, Y.J., Kamil, J.Y. and Shahidi, F., 2002, "Chitosan as an Edible Invisible Film for Quality Preservation of herring and Atlantic" *J. Agriculture Food Chem.*, 50, 5167-5178.
- 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 Chem.*, 16, 159-176.
- 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” Polym., 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 Chem., 79, 69-77.
- 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” J. Agriculture Food Chem., 45, 1900-1904.
- Keisuke, K., 2001, “Controlled Functionalized of the Polysaccharide Chitin”, Progress in Polym. Sci., 26, 1921-1971.
- Khalid, M.N., Agnely, F., Yagoubi, N., Grossiord, J.L. and Couarraze, G., 2002, “Water State Characterization, Swelling Behavior, Thermal and Mechanical Properties of Chitosan Based Networks”, European J. Pharmaceutical Sci.s, 15, 425-432.
- 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 Sci., 5, 205-212.
- 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 Carbokymethyl Derivatives By Different scanning Calorimetry” Carbohyd. Polym., 49, 185-193.
- Knaul, J.Z., Kasaai, M.R., Tam, Bui, V. and Creber, K. A. M., 1998, “Characterisation of Deacetylated Chitosan and Chitosan Molecular Weight Review” Canadian J. Chem., 76, 1699.
- 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", *J. Molecular Catalysis*, 265, 219-227.
- Kurita, K., 2001, "Controlled Functionalisation of the Polysaccharide Chitin" *Prog. Polym. Sci.*, 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" *J. Biomedical Materials Res.*, 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" *J. Appl. Polym. Sci.*, 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 Polym. 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" *React. and Funct. Polym.*, 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" *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1909-1917.
- Monteiro, O. A. C. and Airoidi, C., 1999, "Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system", *Int. J. Biological Macromolecules*, 26, 119-128.
- 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.
- Muzzarelli, R.A.A., 1977, "Chitin" Pergamon, London, p.62.

- 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" *Carbohydr. Polym.*, 43, 263-268.
- 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" *Carbohydr. Polym.*, 11, 296.
- 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. "Trecyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe". *Ann. Chem*, 492, 81.
- Pilkington, N.H. and Robson, R., 1970, "By reaction of 5-methylisophthalaldehyde with 1,3-diaminopropane in the presence of various metal salts the following complexes have been isolated: $\text{MCu}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCu}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCu}_2(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MNi}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCo}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{MFe}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{MMn}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MZn}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{MH}_2)\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ where MH_2 " *Aust. J. Chem.*, 23, 11, 2225.
- Piron, E. and Domard, A., 1998, "Interaction between chitosan and uranyl ions" *J. Biol. Macromol.* 22, 33-40.
- Qian, S. H., Xue, A. F., Xiao, M. and Chen, H., 2006, "Application of Crosslinked Chitosan in the Analysis of Ultratrace Mo(VI)" *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 432-435.
- Qian, S., Huang, G., Jiang, J., He, F. and Wang, Y., 2000, "Studies of Adsorption Behavior of Crosslinked Chitosan for Cr(VI), Se(VI)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 3216-3219.
- Qin, C., Du, Y., Zhang, Z., Liu, Y., Xiao, L. and Shi, X., 2003, "Adsorption of Chromium (VI) on Novel Quaternized Chitosan Resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 505-510.

- 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", *J. Polym. Sci.*, 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" *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 32, 2170-2178.
- Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M. and 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" *Carbohydr. Polym.*, 1-6.
- Sashiwa, H. and Aiba, S., 2004, "Chemically Modified Chitin and Chitosan as Biomaterials" *Prog. Polym. Sci.*, 29, 887.
- Schiff, H. 1869. "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Ann. Chem.*, 150-197.
- Shahidi, F. and Abuzaytoun, R., 2005, "Chitin, Chitosan and Co-Products:Chem., Production, Application and Health Effects" *Advanc. in Food and Nutrition Res.*, 49, ISSN:1043-4526.
- Shahidi, F. and Synowiecki, J., 1991, "Isolation and Characterization of Nutrients and Value Added Products from Snow Crab and Shrimp Process is Discard" *J. Agriculture Food Chem.*, 39, 1527-1532.
- Shahidi, F., Arachchi, J.K.V. and Jeon, Y.J., 1999. "Food Application of Chitin and Chitosan" *Treds in Food Sci. &Technology*, 10, 37-51.

- 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" *Int. J. Pharmaceutics*, 274, 1-33.
- 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.
- Styring, P., Grindon, C. And Fisher, C.M., 2001, "A Polym.-supported Ni(II) catalyst for room temperature Tamao- Kumada-Corriu coupling reactions" *Catalysis Letter*, 77, 4.
- 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 J. Chem. Articles*, 26, 255.
- Tian, F., Liu Y., Hu, K. and Zhao, B., 2004, "Study of the Depolymerization Behavior of Chitosan by Hydrogen Peroxide" *Carbohydr.Polym.*, 57, 31.
- Tirkistani, A.A.F., 1998, "Thermal analysis of some chitosan Schiff bases" *Polym. 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" *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 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", *J. 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 Sci.*, 68, 170-177.
- Tümer, et. all., 1999. "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands", *Transition Met. Chem.*, 414.
- Twu, Y. K., Huang, H. I., Chang, S. Y., and Wang, S. L., 2003, "Preparation and Sorption Activity of Chitosan/Cellulose Blend Beads", *Carbohydr. Polym.*, 54, 425-430.
- Uçan, H.İ. and Mirzaoglu, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymetrical vic-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20, 437.
- Uçan, H.İ., 2000, "Dört Dişli Schiff Base Sentezi and Cu(II) and Ni(II) Komplekslerinin Sentezi", *S.Ü.Fen Edeb. 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" *J. Membrane Sci.*, 88, 243-251.
- Varma, A. J., Deshpande, S. V., and Kennedy, J. F., 2004, Metal Complexation by Chitosan and its Derivatives: a Review", *Carbohydr. Polym.*, 55, 77-93.
- Varum, K. M., Ottoy, M. H. and Smidsrod, O., 2001, "Acid Hydrolysis of Chitosan" *Carbohydr.Polym.*, 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" *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 29-34.
- 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", *React.& Funct. Polym.s*, 50 181-190.
- Wan, N.W.S., Ab Ghani, S., and Kamari, A., 2005, "Adsorpsion 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" *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 306-317.
- 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., Du, Y., Fan, L., Liu, H., and Hu, Y., 2005, "Chitosan-Metal Complexes as Antimicrobial Agent. Synthesis, Characterization and Structure-Activity Study", *Polym. Bull.*, 55, 105-113.
- 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.
- Yang, Z., Shu J., Zhang, L. and Wang, Y., 2006, "Preparation and Adsorption Behavior for Metal Ions of Cyclic Polyamin Derivative of Chitosan", *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 3018 – 3023.
- Yang, Z., Wang, Y. and Tang, Y., 1999, "Preparation and Adsorption Properties of Metal Ions of Crosslinked Chitosan Azacrown Ethers" *J. Appl. Polym. Sci.*, 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" *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 1255-1260.
- Yang, Z., Yuan, Y. and Wang, Y., 1999, "Synthesis and Evaluation of Chitosan Aryl Azacrown Ethers as Adsorbents for Metal Ions" *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 3093-3098.
- Yang, Z., Zhuang, L. and Tan, G., 2002, "Preparation and Adsorption Behavior for Metal of Chitosan Crosslinked by Dihydroxy Azacrown Ether" *J. Appl. Polym. Sci.*, 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 Res.*, 1, 1-7.
- Yoshizuka, K., Lou, Z. and Inoue, K., 2000, "Silver Complexed Chitosan Microparticles for Pesticide Removal", *React.&Funct. Polym.s*, 44, 47-54.
- Zhang, J., Yuan, Y., Shen, J. and Lin, S., 2003, "Synthesis and Characterization of chitosan grafted poly(N,N-dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonium) Initiated by Ceric (IV) Ion", *European Polym. Journal*, 39, 847-850.
- Zhang, Y. and Zhang M., 2001, "Microstructural and Mechanical Characterization of Chitosan Scaffolds Reinforced by Calcium Phosphates", *J. Non-Crystalline Solids*, 282, 159-164.
- Zhikuan, Y., Wang, Y. and Tang, Y., 1999, "Preparation and Adsorption Properties of Metal Ions of Crosslinked Chitosan Azacrown Ethers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3053-3058.
- Zhikuan, Y., Zhuang, L. and Tan, G., 2002, "Preparation and Adsorption Behavior for Metal of Chitosan Crosslinked by Dihydroxy Azacrown Ether" *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 530-535.

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	E.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
HBD	C ₁₃ H ₁₁ NO ₃	Kiremit Kırmızı	260	95
HSalophen	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃	Turuncu	150	75
DHDB	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄	Kahverengi	310	85
DHDN	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	Kiremit Kırmızı	315	87
DHDPM	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O ₄	Turuncu	280	88

Tablo 7.1.a'nın devamı

DHSalomphen	$C_{22}H_{20}N_2O_4$	Turuncu	177	90
CCTS-ECH-HBD	$(C_{47}H_{56}N_4O_{17})_n$	Açık Kahverengi	260	89
CCTS-ECH-HBD-Cu ₂	$(C_{51}H_{58}N_4O_{21}Cu_2)_n$	Koyu Yeşil	230	85
CCTS-ECH-HBD-Ni ₂	$(C_{51}H_{58}N_4O_{21}Ni_2)_n$	Açık Kahverengi	255	85
CCTS-ECH-HBD-Zn ₂	$(C_{51}H_{58}N_4O_{21}Zn_2)_n$	Koyu Sarı	250	80
CCTS-ECH-HBD-Cd ₂	$(C_{51}H_{58}N_4O_{21}Cd_2)_n$	Kahverengi	282	80
CCTS-ECH-HSalophen	$(C_{51}H_{66}N_6O_{17})_n$	Açık Sarı	260	84
CCTS-ECH-HSalophen-Fe ₂	$(C_{61}H_{66}N_6O_{19}Cl_2Fe_2)_n$	Kahverengi	251	83
CCTS-ECH-HSalophen-Cr ₂	$(C_{61}H_{66}N_6O_{19}Cl_2Cr_2)_n$	Sarı	249	85
CCTS-ECH-DHDB	$(C_{41}H_{50}N_4O_{14})_n$	Koyu Kahverengi	252	82
CCTS-ECH-DHDB-Cu ₂	$(C_{45}H_{58}N_4O_{21}Cu_2)_n$	Yeşil	263	81
CCTS-ECH-DHDB-Ni ₂	$(C_{45}H_{58}N_4O_{21}Ni_2)_n$	Açık Kahverengi	257	76

Tablo 7.1.b'nin devamı

CCTS-ECH-DHDB-Zn ₂	(C ₄₅ H ₅₈ N ₄ O ₂₁ Zn ₂) _n	Kahverengi	270	78
CCTS-ECH-DHDB-Cd ₂	(C ₄₅ H ₅₈ N ₄ O ₂₁ Cd ₂) _n	Koyu Kahverengi	286	80
CCTS-ECH-DHDN	(C ₄₅ H ₅₂ N ₄ O ₁₅) _n	Koyu Kahverengi	249	89
CCTS-ECH-DHDN-Cu ₂	(C ₄₉ H ₆₀ N ₄ O ₂₁ Cu ₂) _n	Koyu Yeşil	280	84
CCTS-ECH-DHDN-Ni ₂	(C ₄₉ H ₆₀ N ₄ O ₂₁ Ni ₂) _n	Açık Sarı	265	85
CCTS-ECH-DHDN-Zn ₂	(C ₄₉ H ₆₀ N ₄ O ₂₁ Zn ₂) _n	Kahverengi	259	88
CCTS-ECH-DHDN-Cd ₂	(C ₄₉ H ₆₀ N ₄ O ₂₁ Cd ₂) _n	Açık Sarı	275	85
CCTS-ECH-DHDN-Fe ₂	(C ₄₅ H ₅₈ N ₄ O ₁₉ Cl ₄ Fe ₂) _n	Koyu Kahverengi	220	82
CCTS-ECH-DHDN-Cr ₂	(C ₄₅ H ₅₈ N ₄ O ₁₉ Cl ₄ Cr ₂) _n	Sarı	235	83
CCTS-ECH-DHDPM	(C ₄₈ H ₅₅ N ₄ O ₁₅) _n	Kahverengi	260	88
CCTS-ECH-DHDPM-Cu ₂	(C ₅₂ H ₆₃ N ₄ O ₂₁ Cu ₂) _n	Koyu Yeşil	270	81
CCTS-ECH-DHDPM-Ni ₂	(C ₅₂ H ₆₃ N ₄ O ₂₁ Ni ₂) _n	Kahverengi	271	83
CCTS-ECH-DHDPM-Zn ₂	(C ₅₂ H ₆₃ N ₄ O ₂₁ Zn ₂) _n	Açık Kahverengi	260	80
CCTS-ECH-DHDPM-Cd ₂	(C ₅₂ H ₆₃ N ₄ O ₂₁ Cd ₂) _n	Kahverengi	270	81

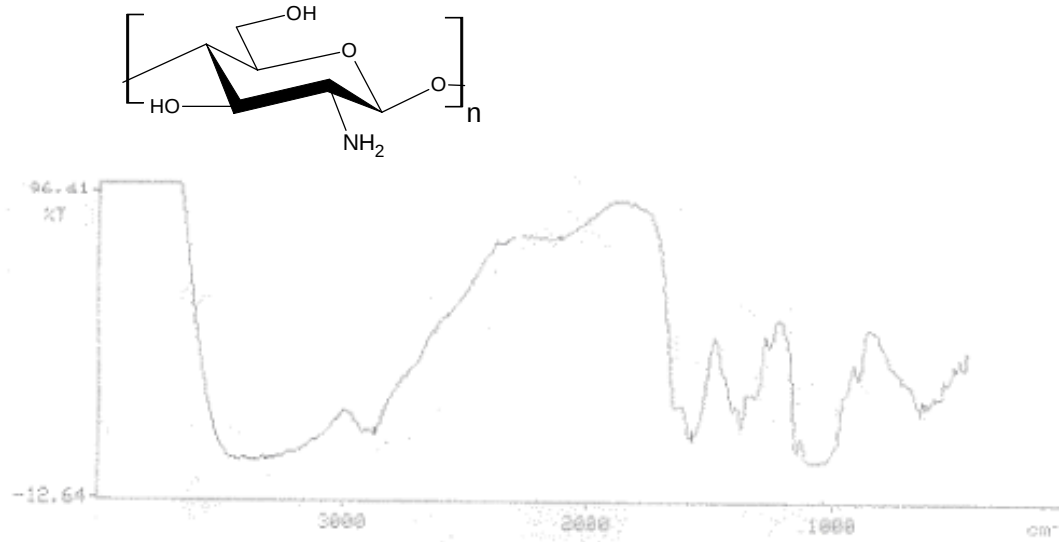
Tablo 7.1.c'nin devamı

CCTS-ECH-DHDPM-Fe ₂	(C ₄₈ H ₆₁ N ₄ O ₁₉ Cl ₄ Fe ₂) _n	Koyu Kahverengi	270	80
CCTS-ECH-DHDPM-Cr ₂	(C ₄₈ H ₆₁ N ₄ O ₁₉ Cl ₄ Cr ₂) _n	Koyu Sarı	268	83
CCTS-ECH-DHSalomphen	(C ₄₃ H ₅₄ N ₄ O ₁₅) _n	Koyu sarı	243	87
CCTS-ECH-DHSalomphen-Fe	(C ₄₃ H ₅₄ N ₄ O ₁₆ ClFe) _n	Kahverengi	282	90
CCTS-ECH-DHSalomphen-Cr	(C ₄₃ H ₅₄ N ₄ O ₁₆ ClCr) _n	Sarı	237	91

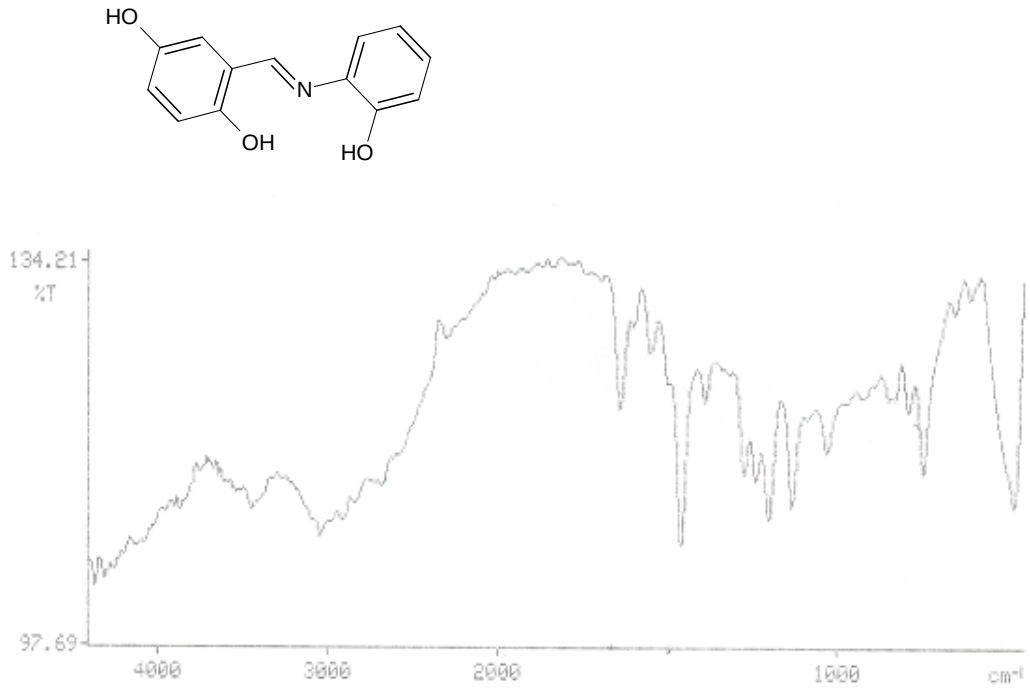
Tablo 7.2. Metal Komplekslerinin AAS Sonuçları

<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-HBD	25	97	8	94	-
CCTS-ECH-DHDB	26	29	5	37	-
CCTS-ECH-DHDN	21	8	6	69	6.5
CCTS-ECH-DHDPM	24	96	4	53	5
CCTS-ECH-HSalophen	-	-	-	-	34
CCTS-ECH-DHSalomphen	-	-	-	-	8

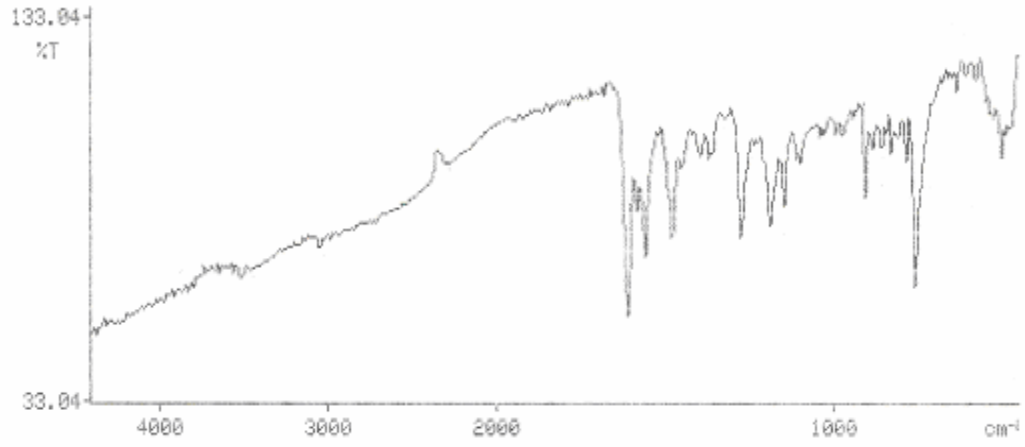
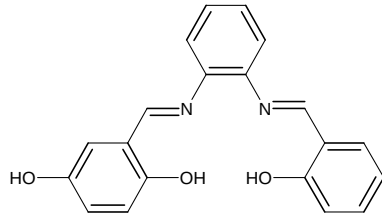
7.2. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Karakteristik FT-IR Spektrumları



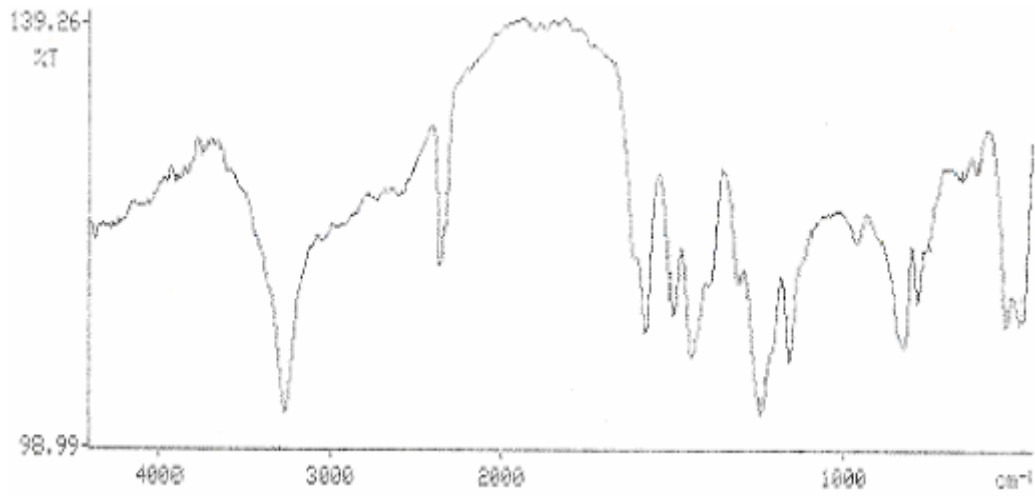
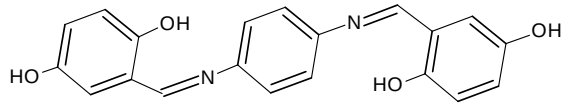
Şekil 7.2.1. Kitosanın FT-IR Spektrumu



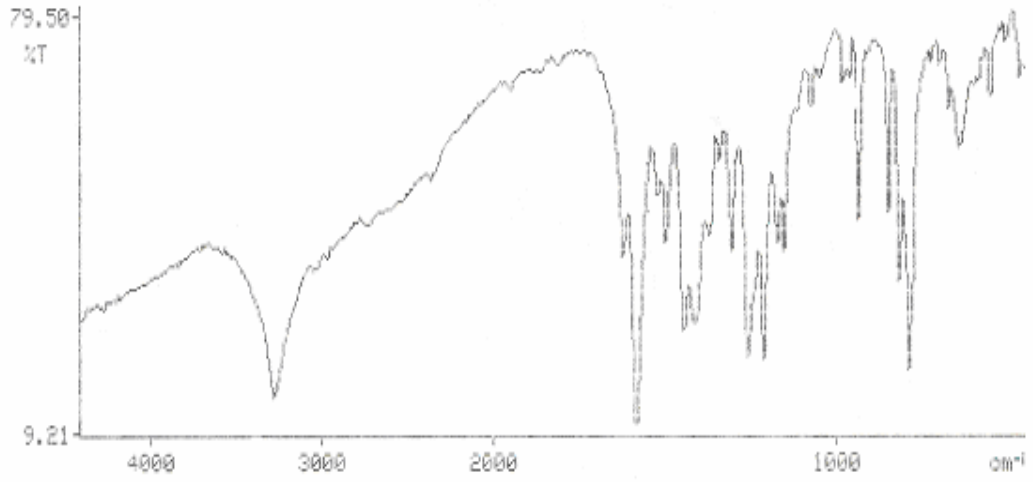
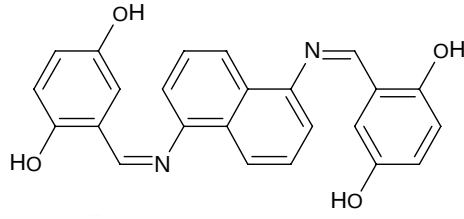
Şekil 7.2.2. HBD'nin FT-IR Spektrumu



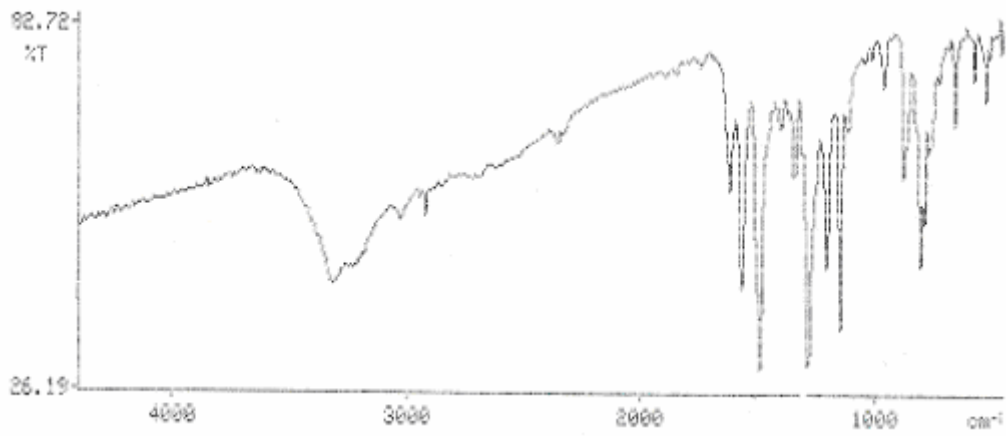
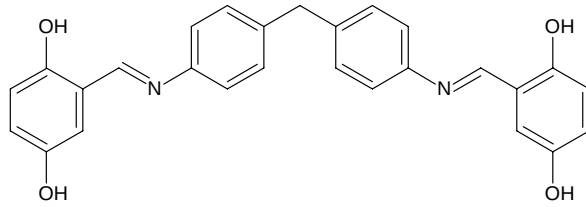
Şekil 7.2.3. HSalophenin FT-IR Spektrumu



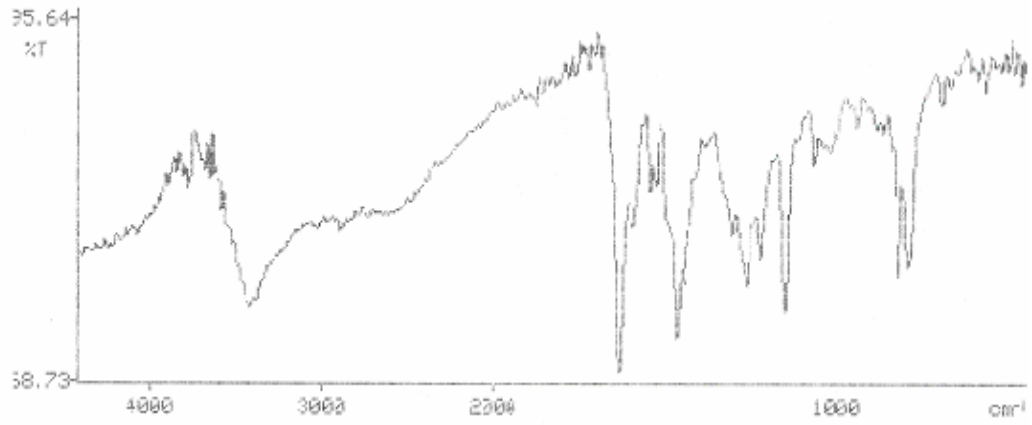
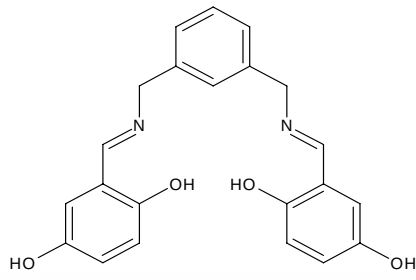
Şekil 7.2.4. DHDB'nin FT-IR Spektrumu



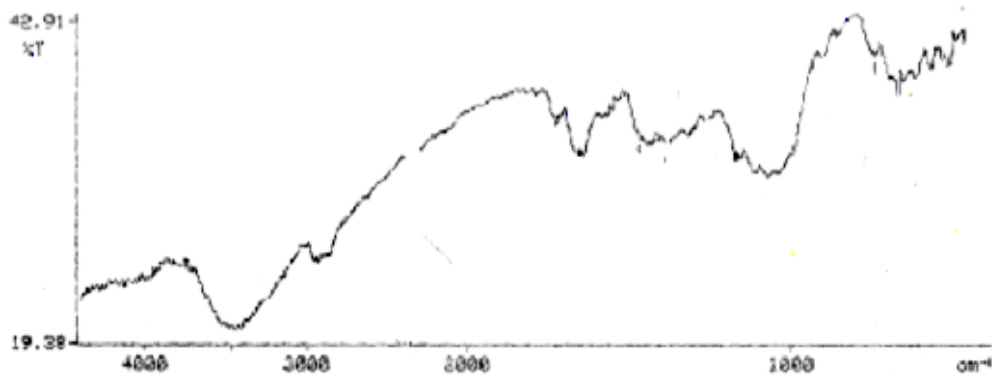
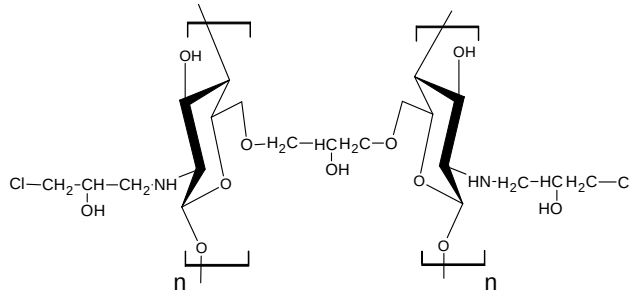
Şekil 7.2.5. DHDN'nin FT-IR Spektrumu



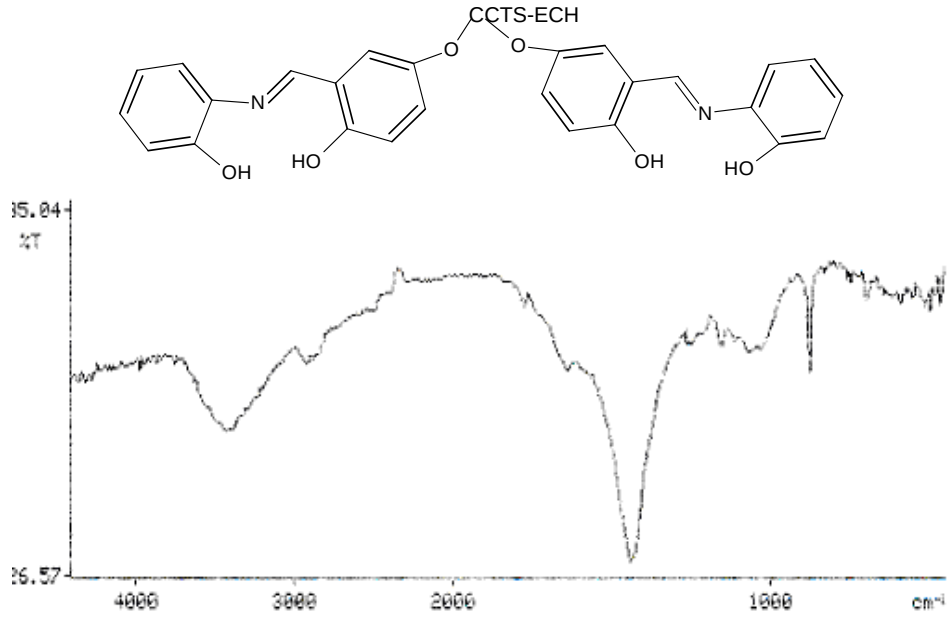
Şekil 7.2.6. DHDPM'nin FT-IR Spektrumu



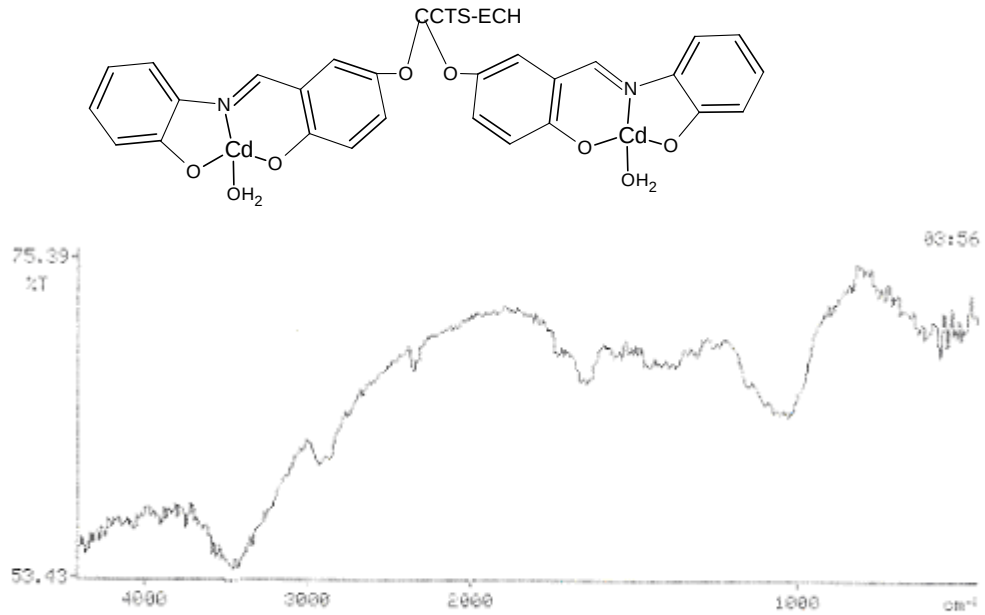
Şekil 7.2.7. DHSalomphenin FT-IR Spektrumu



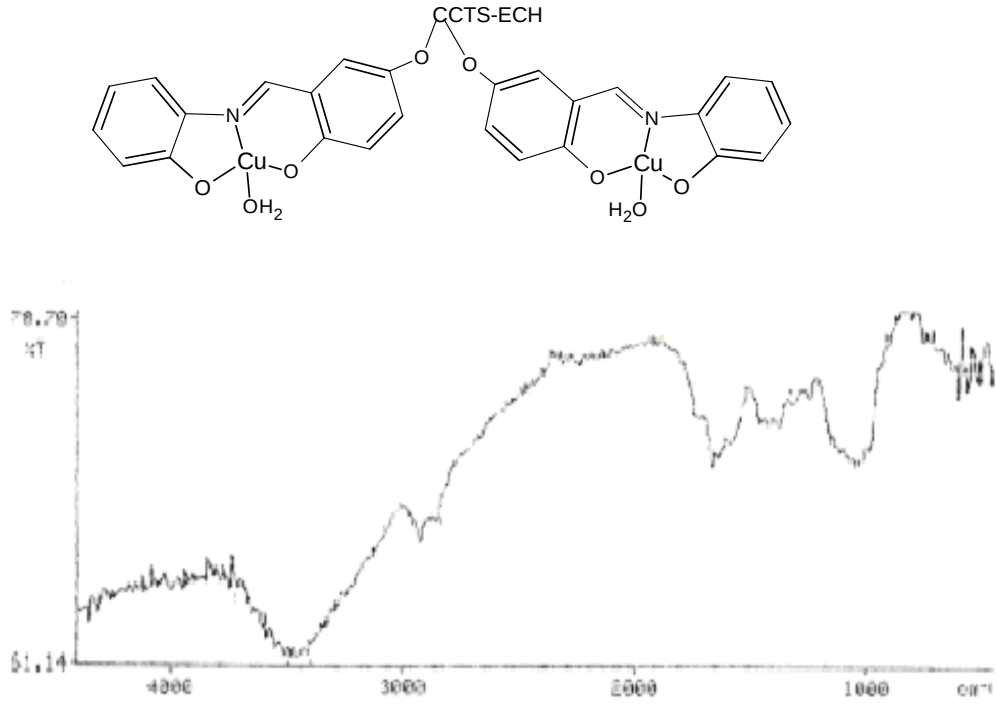
Şekil 7.2.8. CCTS-ECH'nin FT-IR Spektrumu



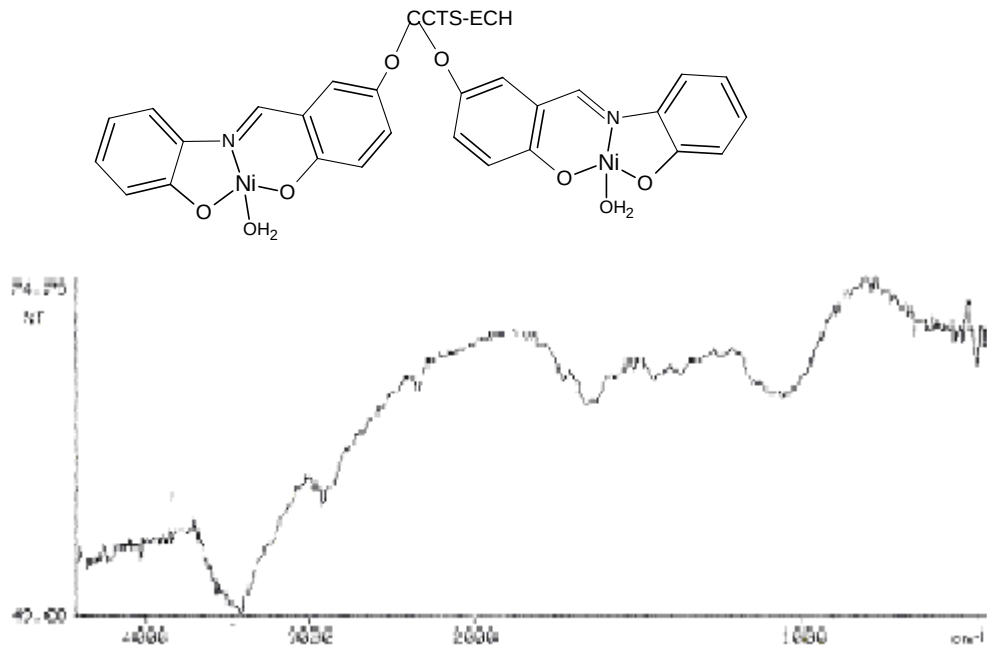
Şekil 7.2.9. CCTS-ECH-HBD'nin FT-IR Spektrumu



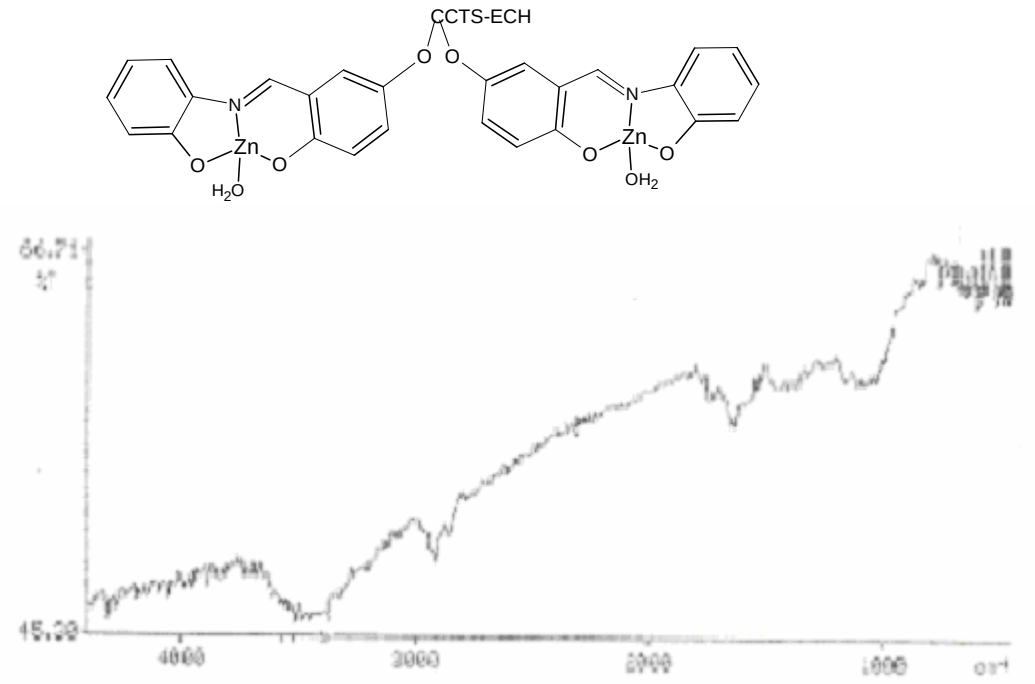
Şekil 7.2.10. CCTS-ECH-HBD-Cd'nin FT-IR Spektrumu



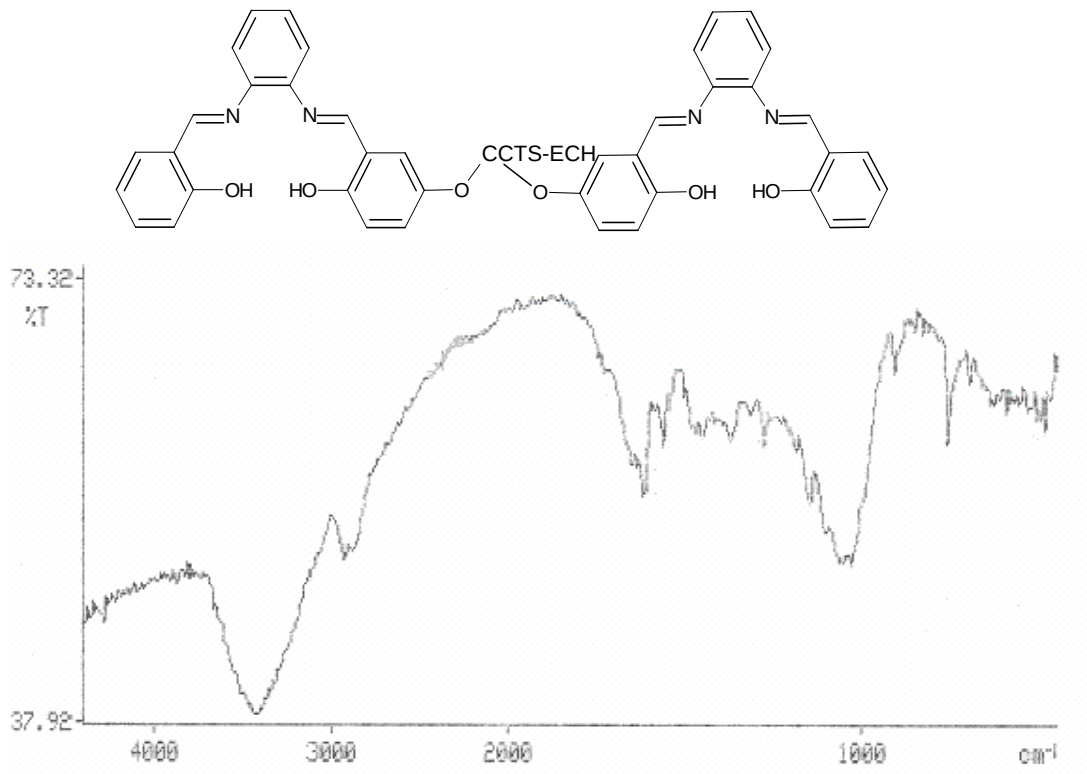
Şekil 7.2.11. CCTS-ECH-HBD-Cu'nun FT-IR Spektrumu



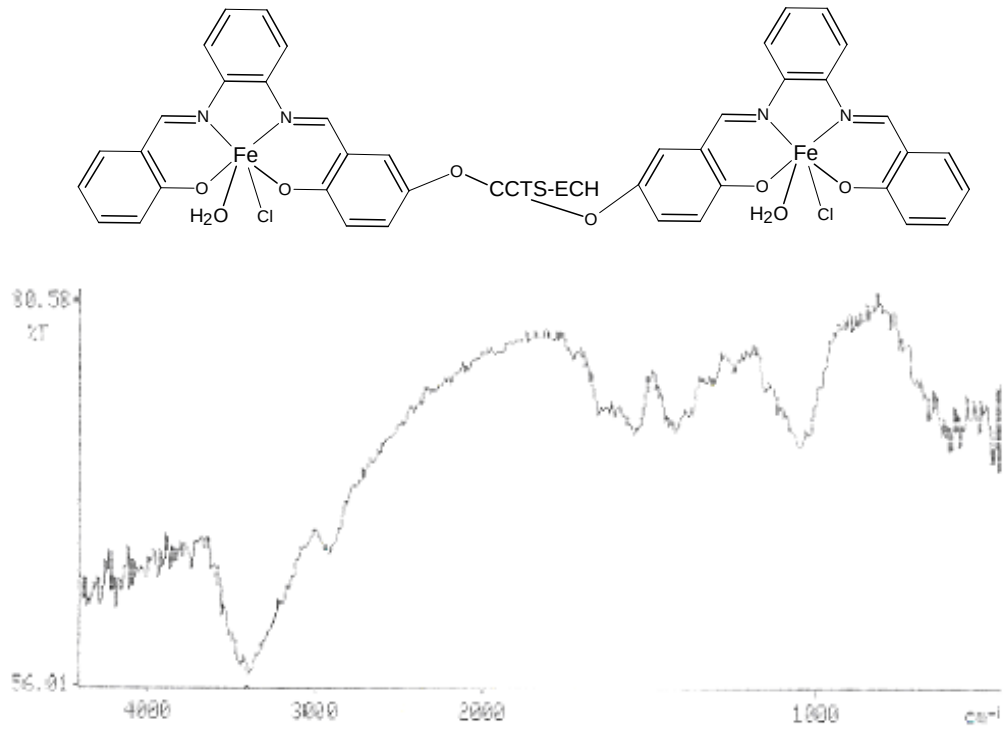
Şekil 7.2.12. CCTS-ECH-HBD-Ni'nin FT-IR Spektrumu



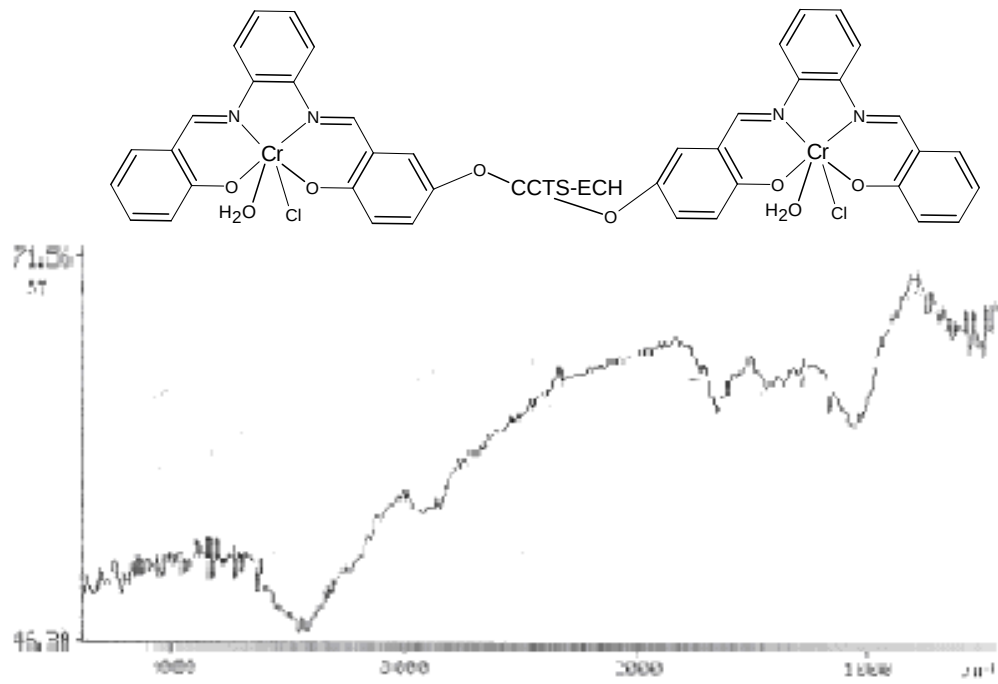
Şekil 7.2.13. CCTS-ECH-HBD-Zn'nin FT-IR Spektrumu



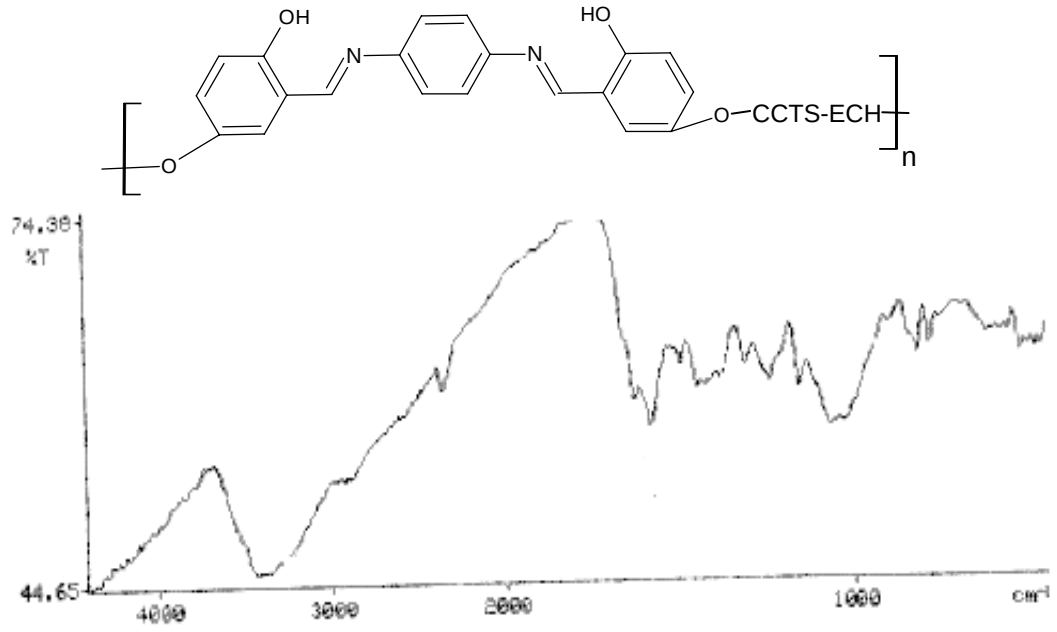
Şekil 7.2.14. CCTS-ECH-HSalophen'nin FT-IR Spektrumu



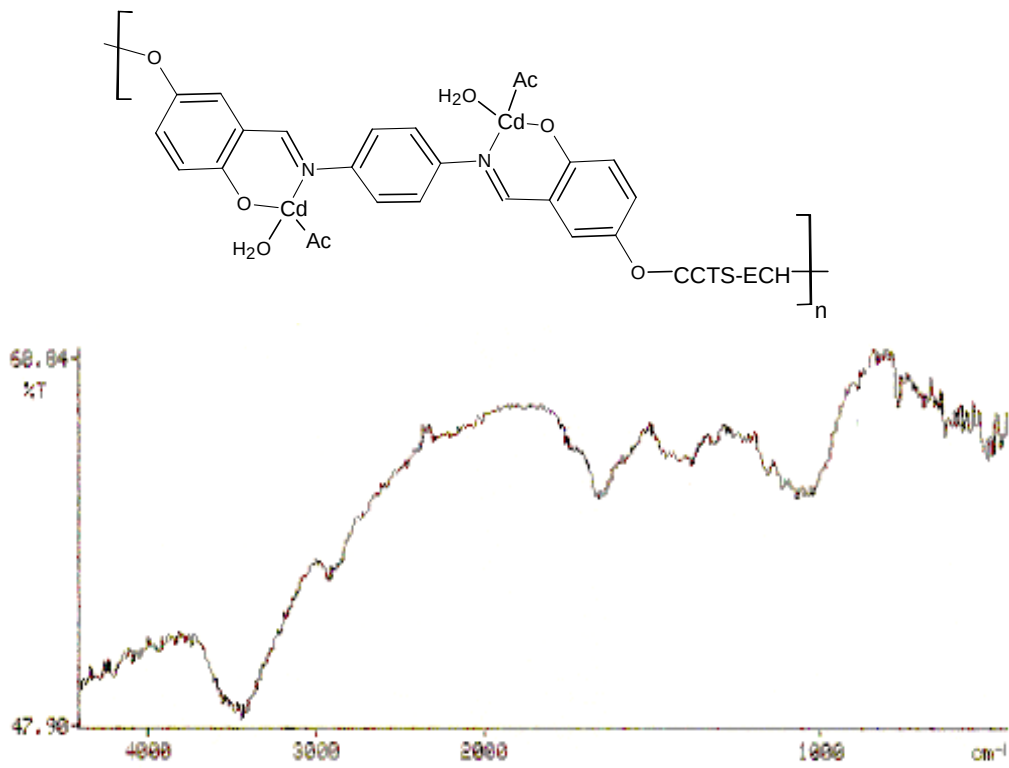
Şekil 7.2.15. CCTS-ECH-HSalophen-Fe'nin FT-IR Spektrumu



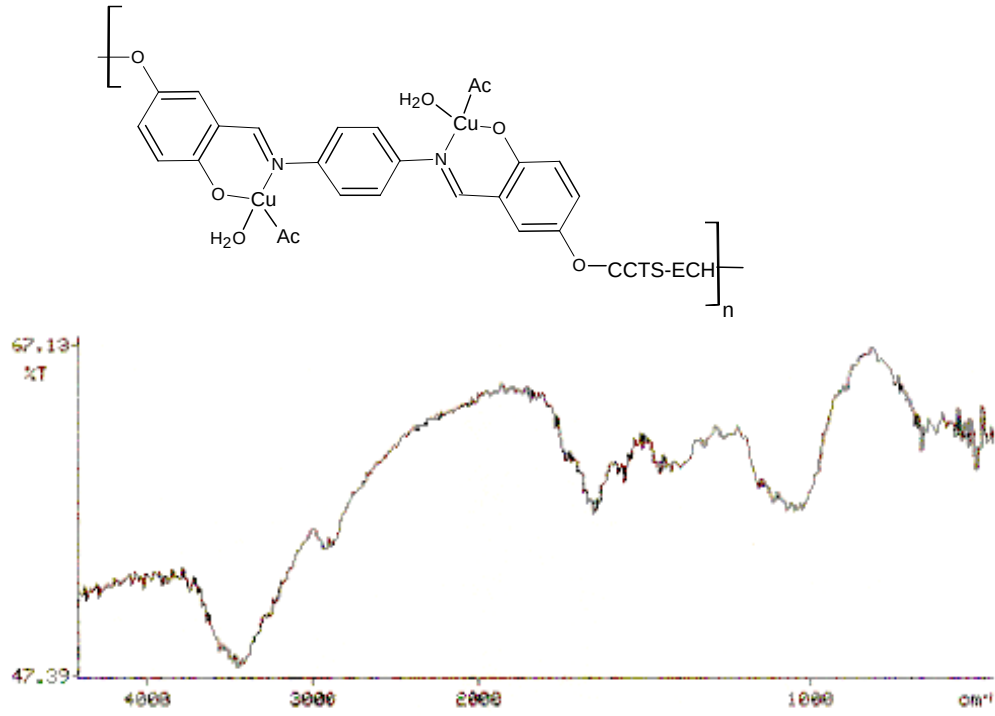
Şekil 7.2.16. CCTS-ECH-HSalophen-Cr'nin FT-IR Spektrumu



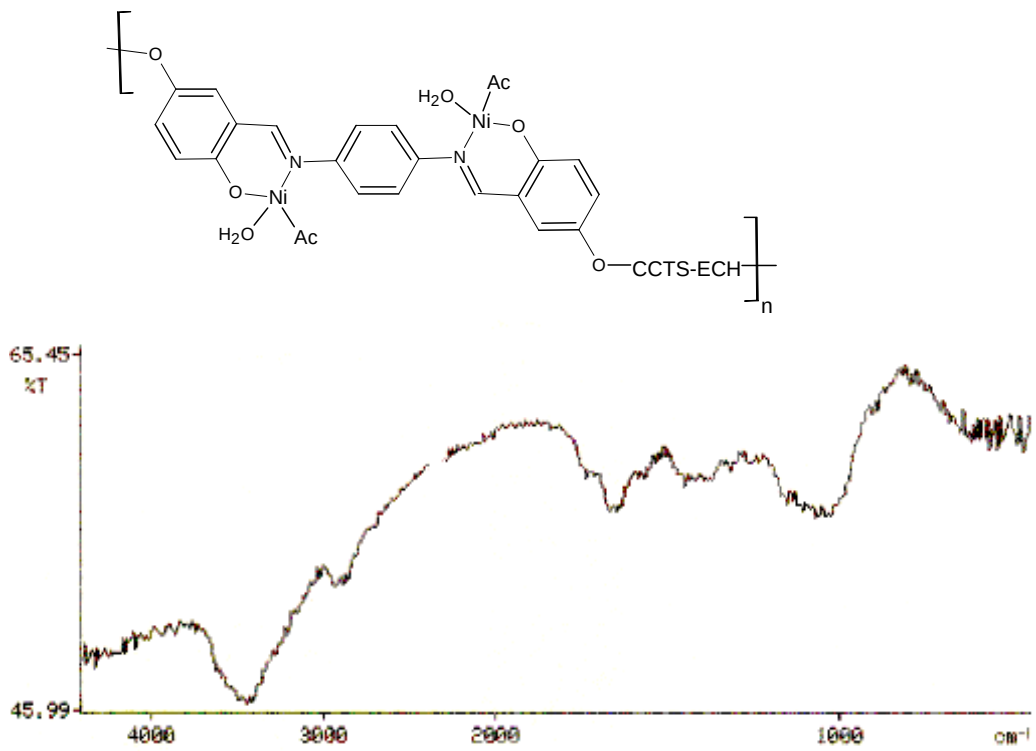
Şekil 7.2.17. CCTS-ECH-DHDB'nin FT-IR Spektrumu



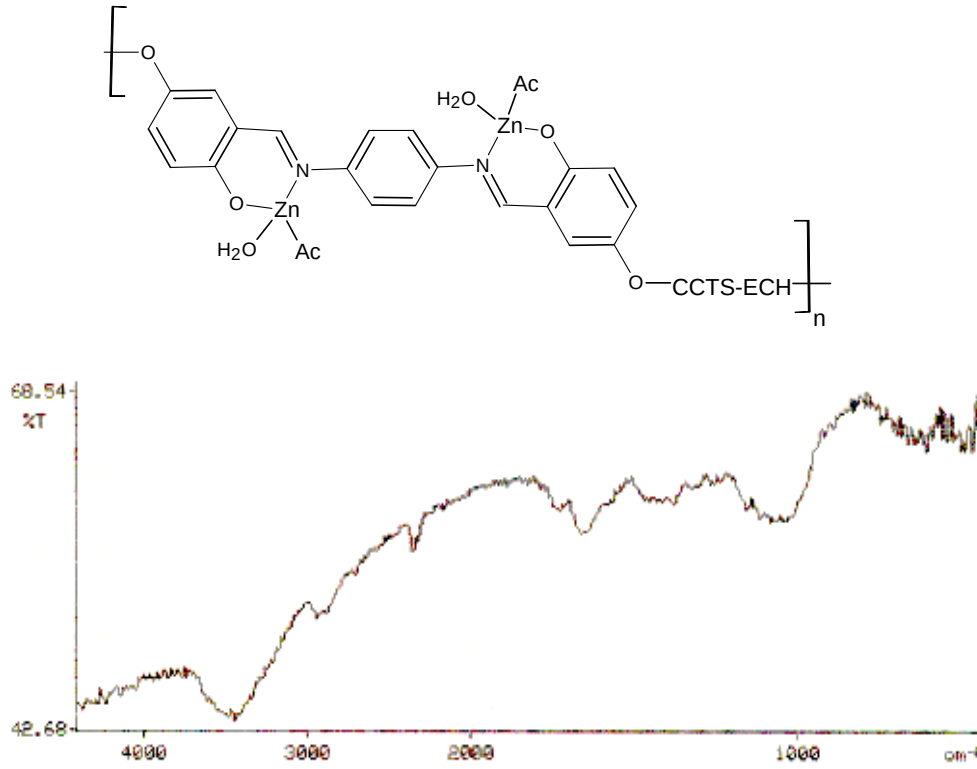
Şekil 7.2.18. CCTS-ECH-DHDB-Cd'nin FT-IR Spektrumu



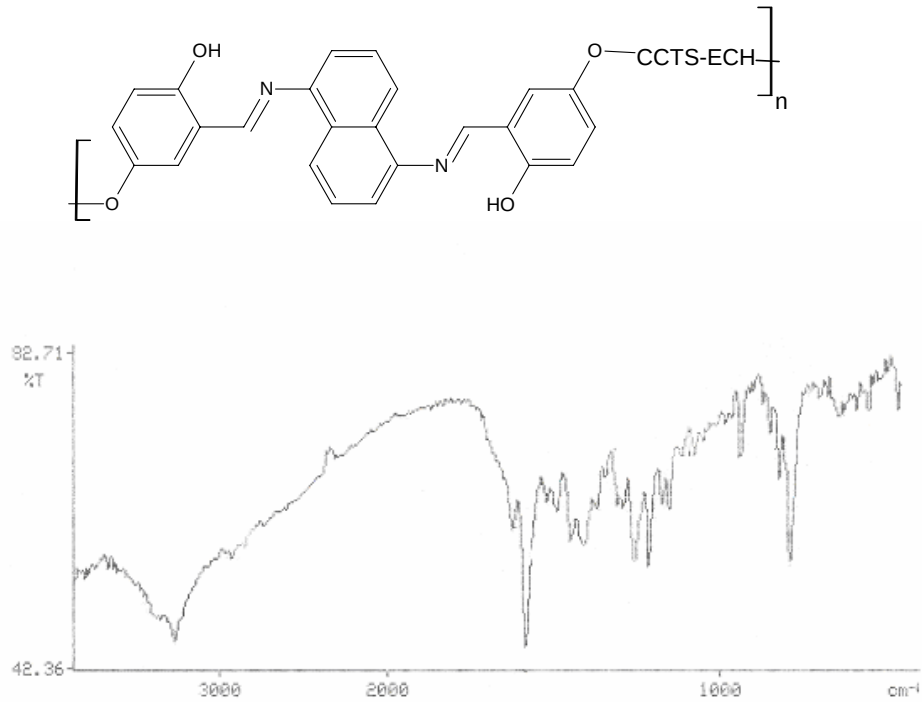
Şekil 7.2.19. CCTS-ECH-DHDB-Cu'nun FT-IR Spektrumu



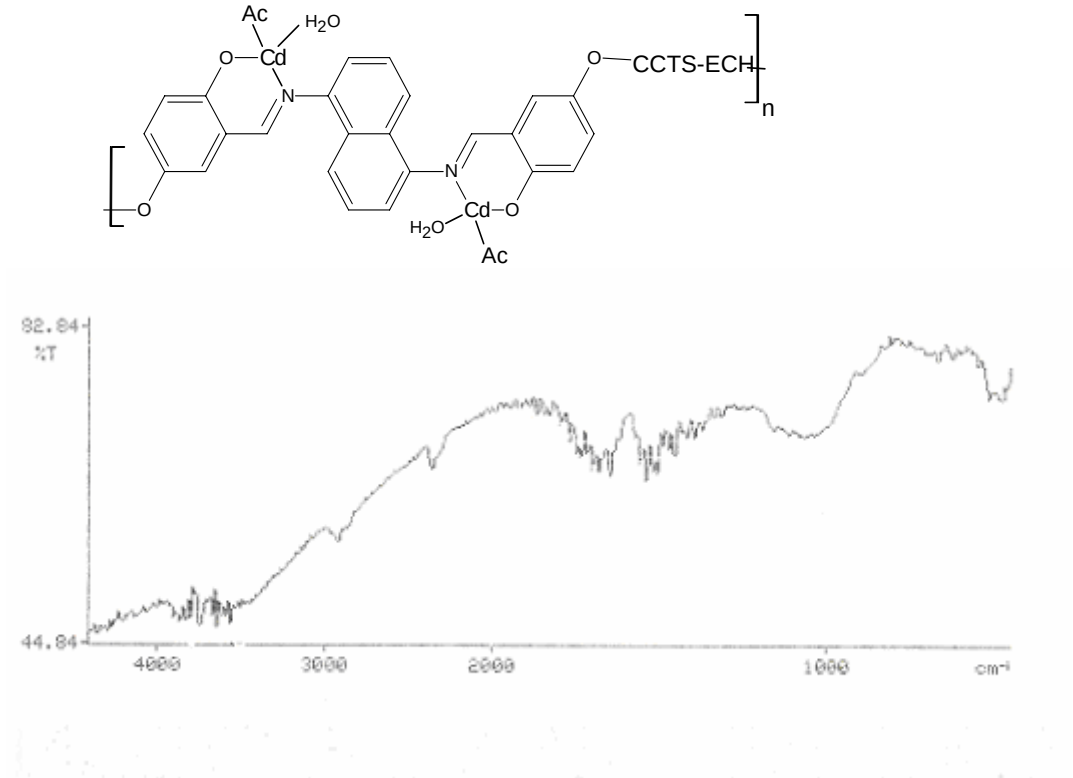
Şekil 7.2.20. CCTS-ECH-DHDB-Ni'nin FT-IR Spektrumu



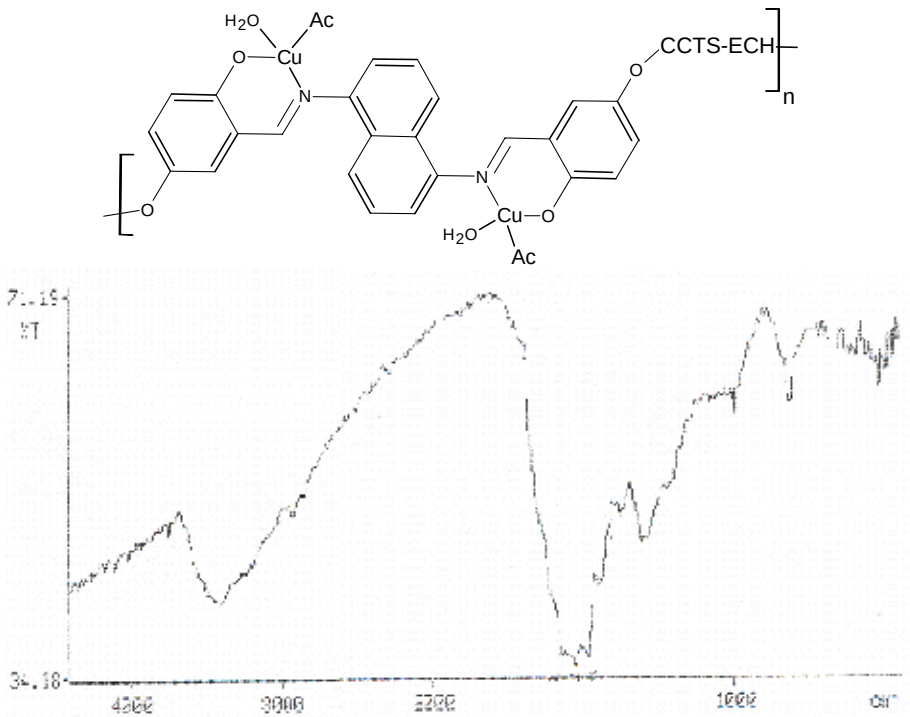
Şekil 7.2.21. CCTS-ECH-DHDB-Zn^{II}'nin FT-IR Spektrumu



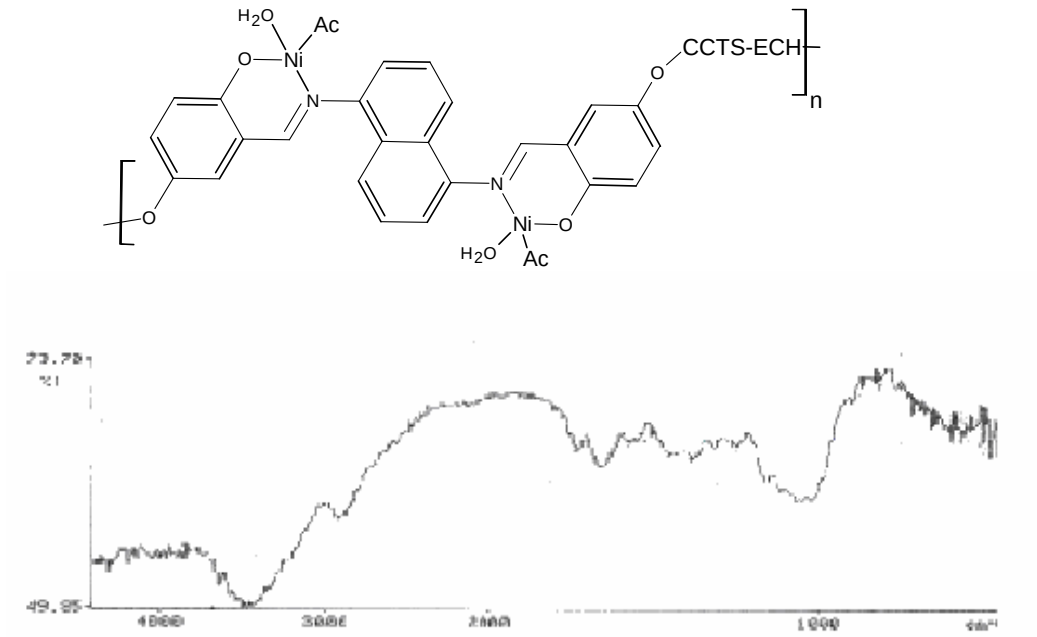
Şekil 7.2.22. CCTS-ECH-DHDN'nin FT-IR Spektrumu



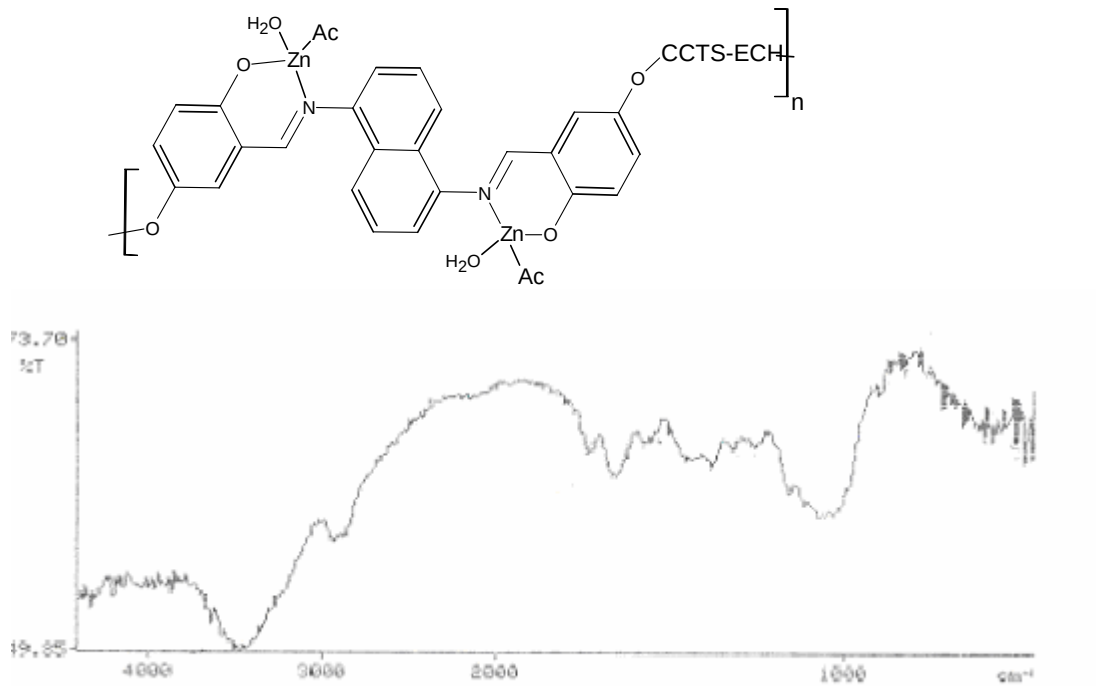
Şekil 7.2.23. CCTS-ECH-DHDN-Cd'nin FT-IR Spektrumu



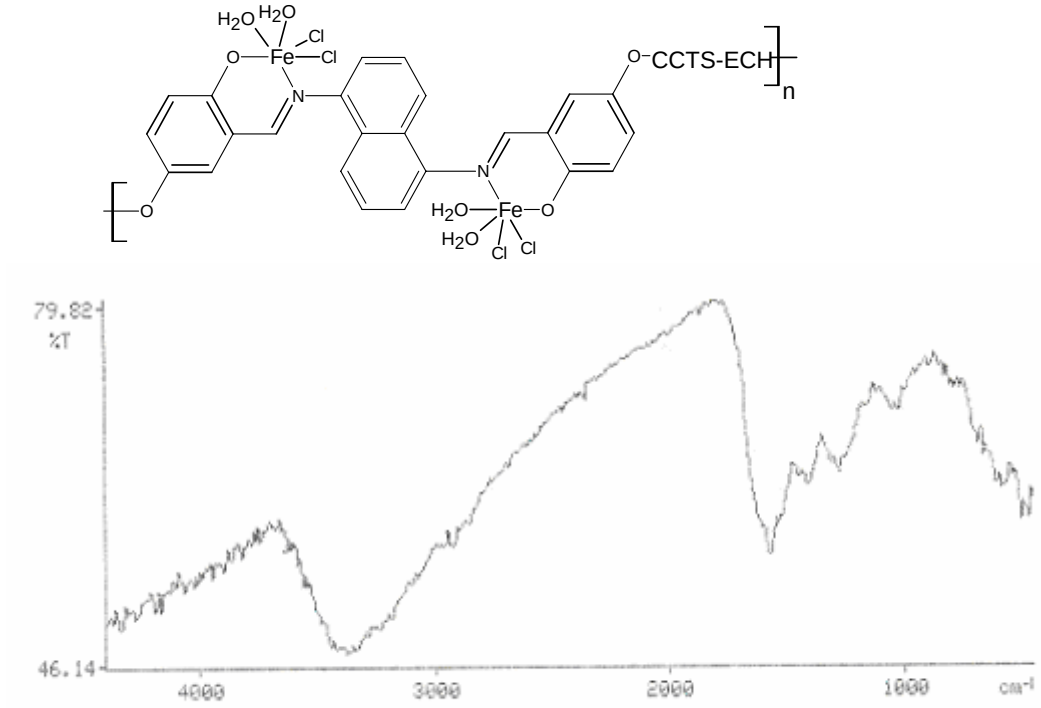
Şekil 7.2.24. CCTS-ECH-DHDN-Cu'nun FT-IR Spektrumu



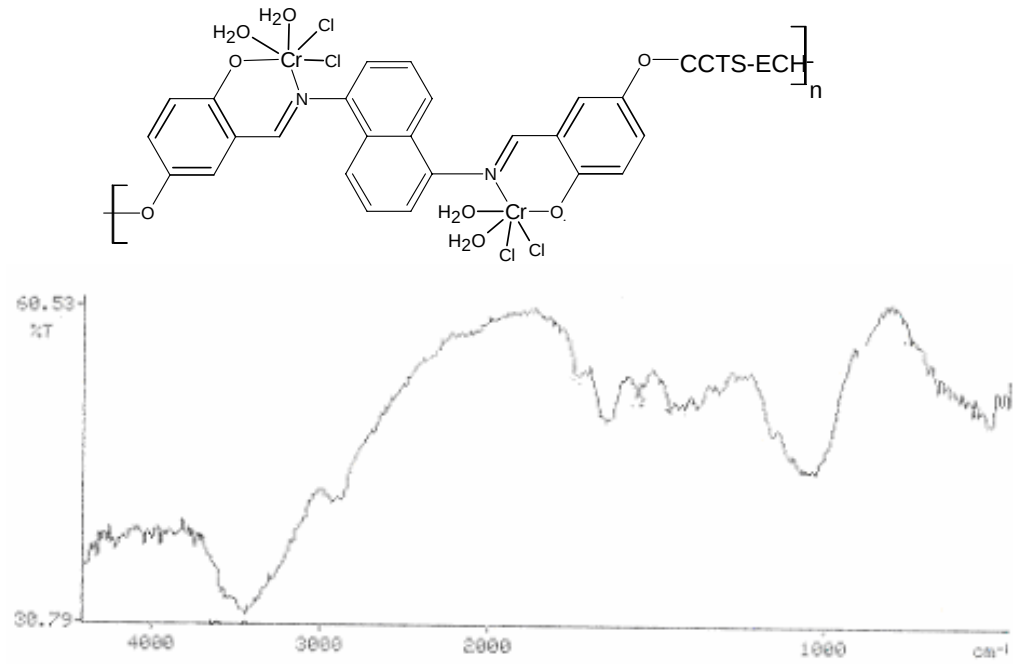
Şekil 7.2.25. CCTS-ECH-DHDN-Ni'nin FT-IR Spektrumu



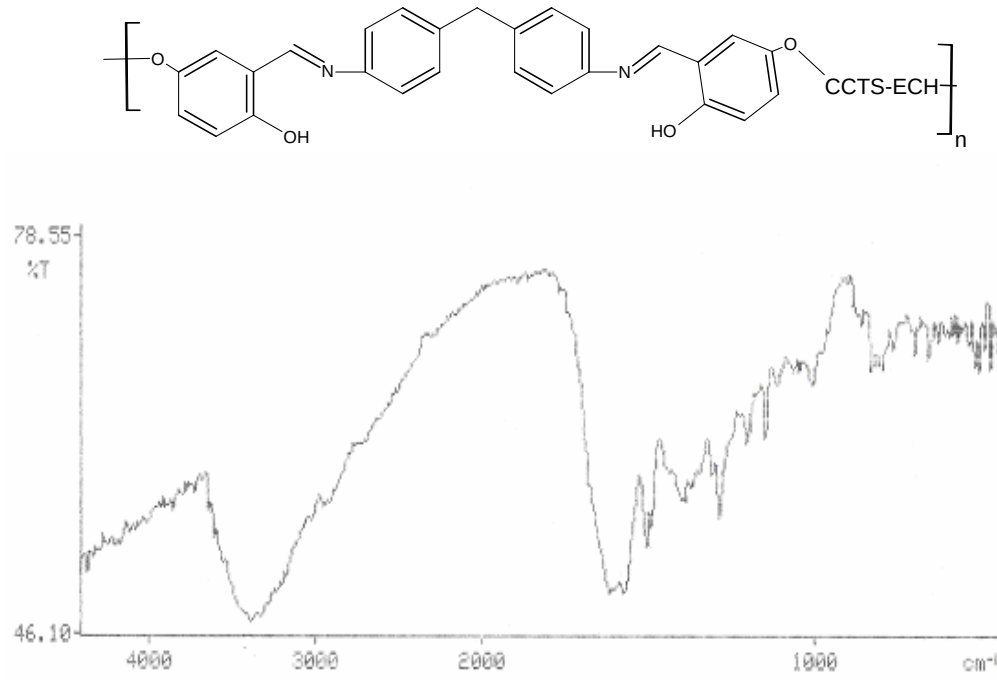
Şekil 7.2.26. CCTS-ECH-DHDN-Zn'nin FT-IR Spektrumu



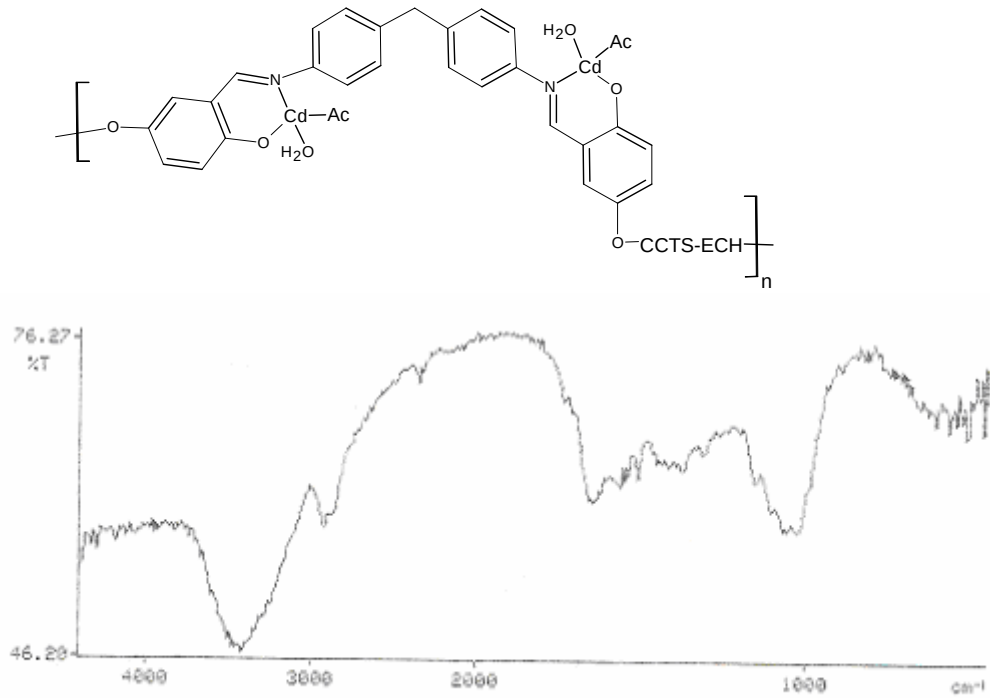
Şekil 7.2.27. CCTS-ECH-DHDN-Fe'nin FT-IR Spektrumu



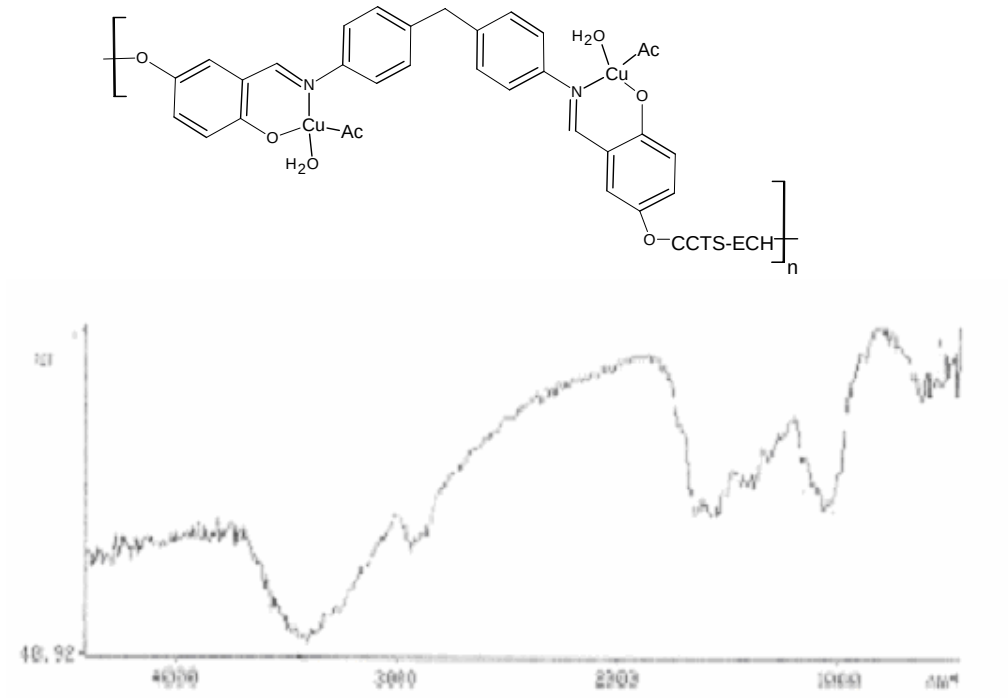
Şekil 7.2.28. CCTS-ECH-DHDN-Cr'nin FT-IR Spektrumu



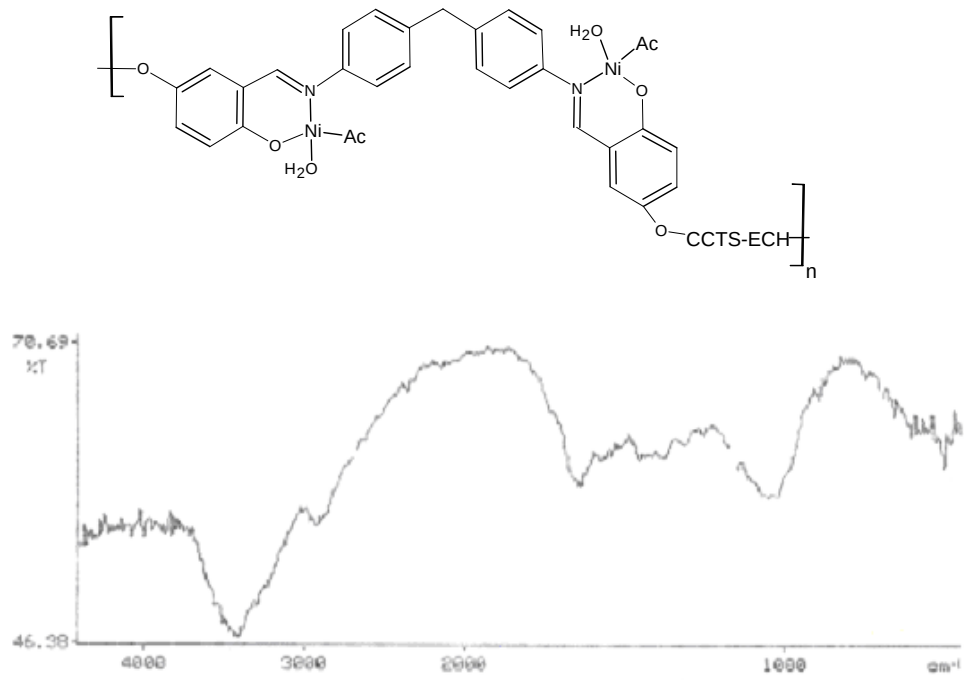
Şekil 7.2.29. CCTS-ECH-DHDPM'nin FT-IR Spektrumu



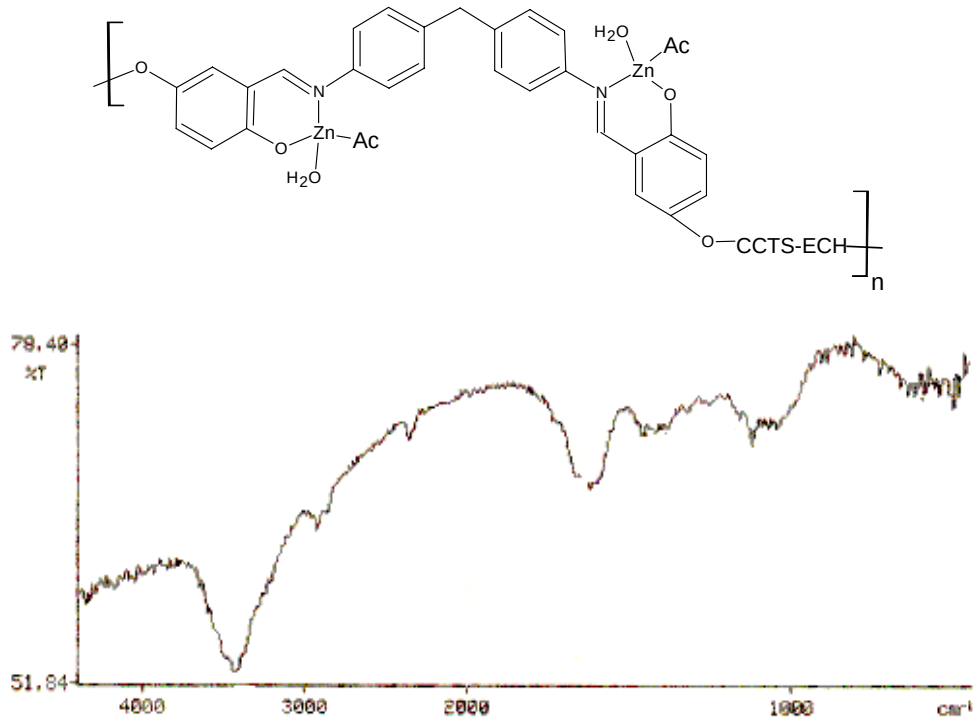
Şekil 7.2.30. CCTS-ECH-DHDPM-Cd'nin FT-IR Spektrumu



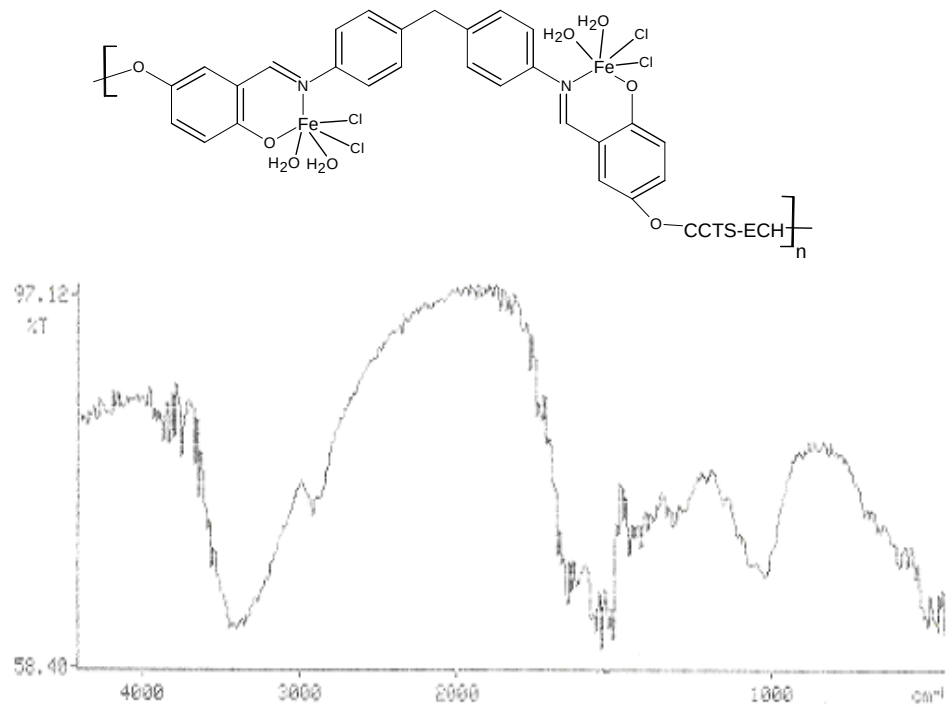
Şekil 7.2.31. CCTS-ECH-DHDPM-Cu'nin FT-IR Spektrumu



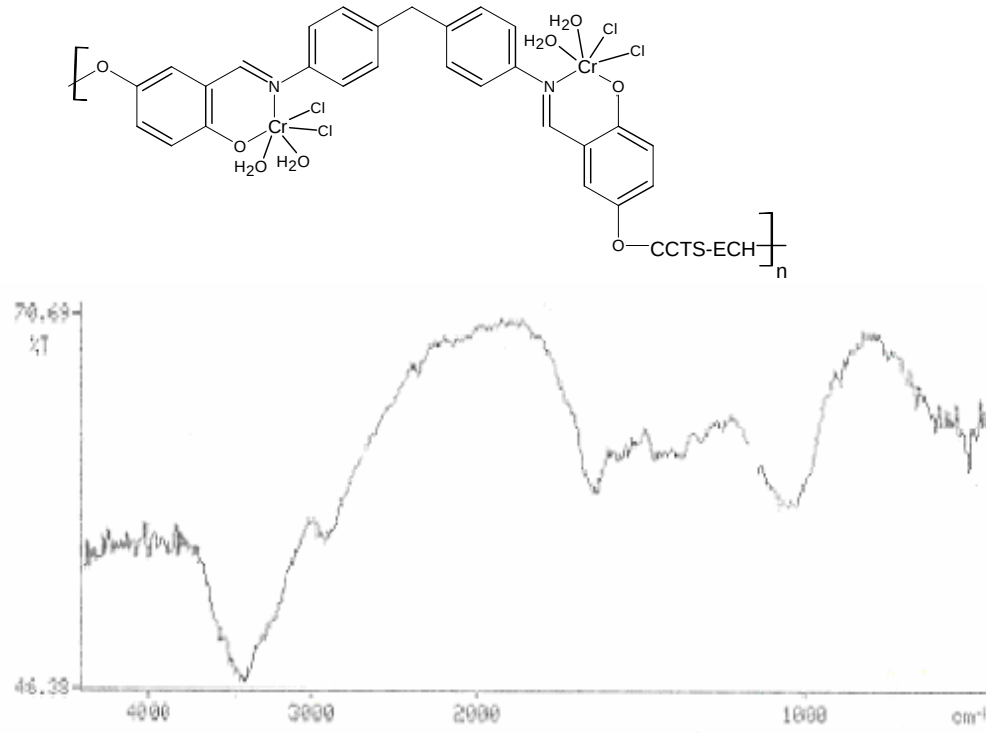
Şekil 7.2.32. CCTS-ECH-DHDPM-Ni'nin FT-IR Spektrumu



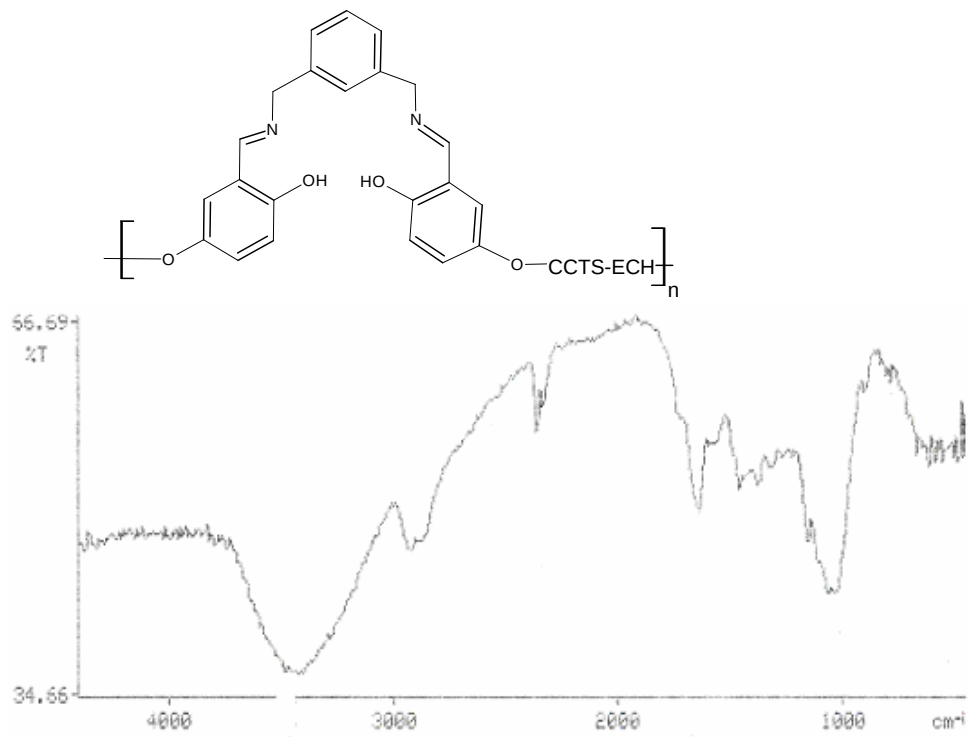
Şekil 7.2.33. CCTS-ECH-DHDPM-Zn'nin FT-IR Spektrumu



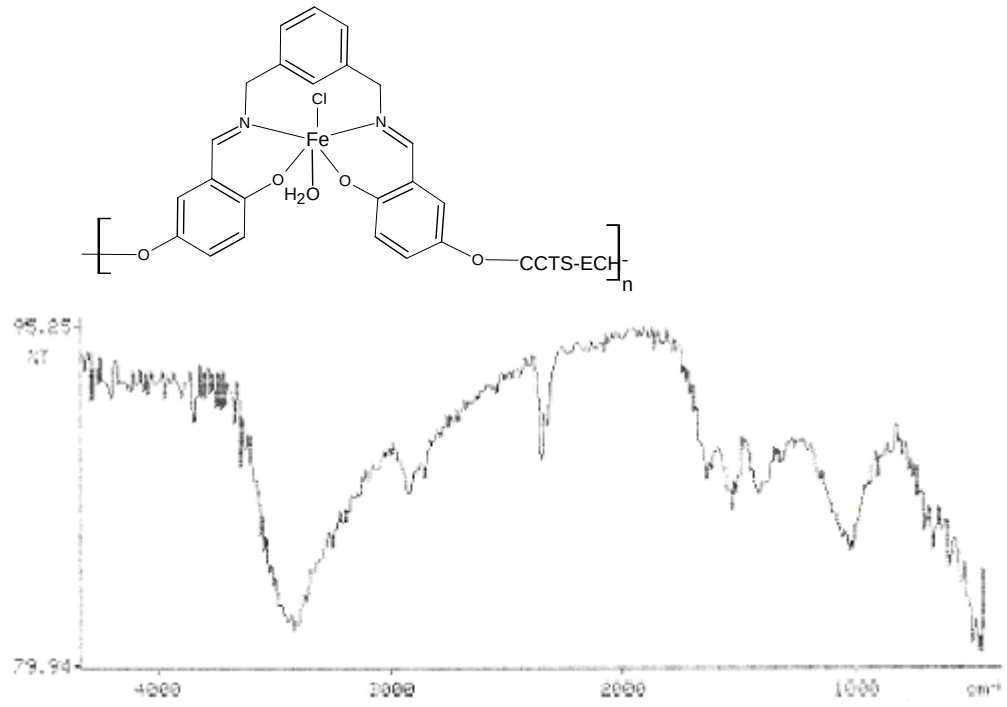
Şekil 7.2.34. CCTS-ECH-DHDPM-Fe'nin FT-IR Spektrumu



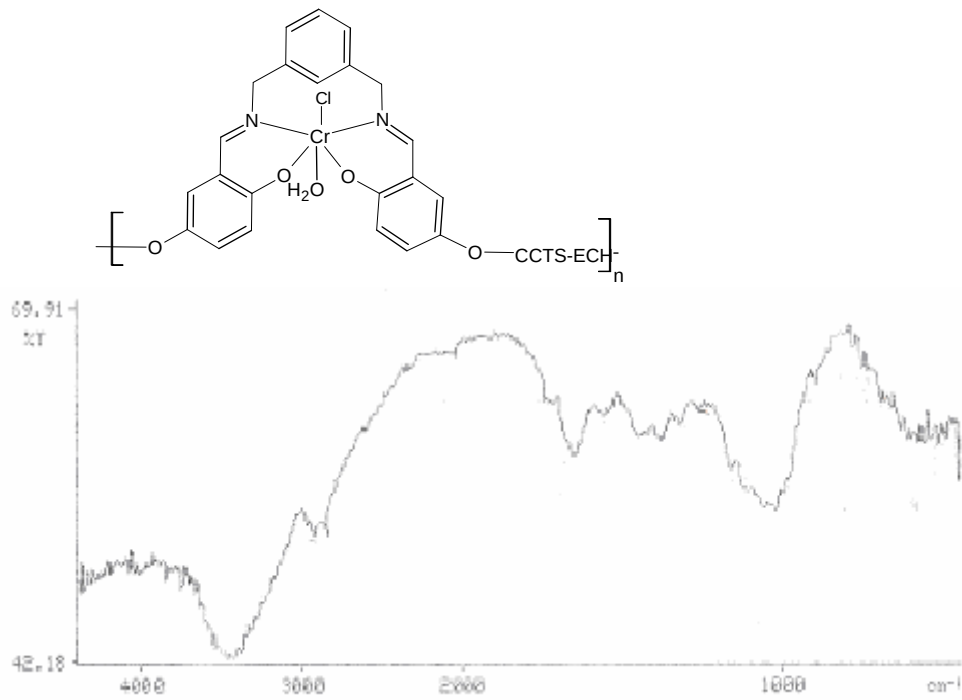
Şekil 7.2.35. CCTS-ECH-DHDPm-Cr'nin FT-IR Spektrumu



Şekil 7.2.36. CCTS-ECH-DHSalophen'in FT-IR Spektrumu

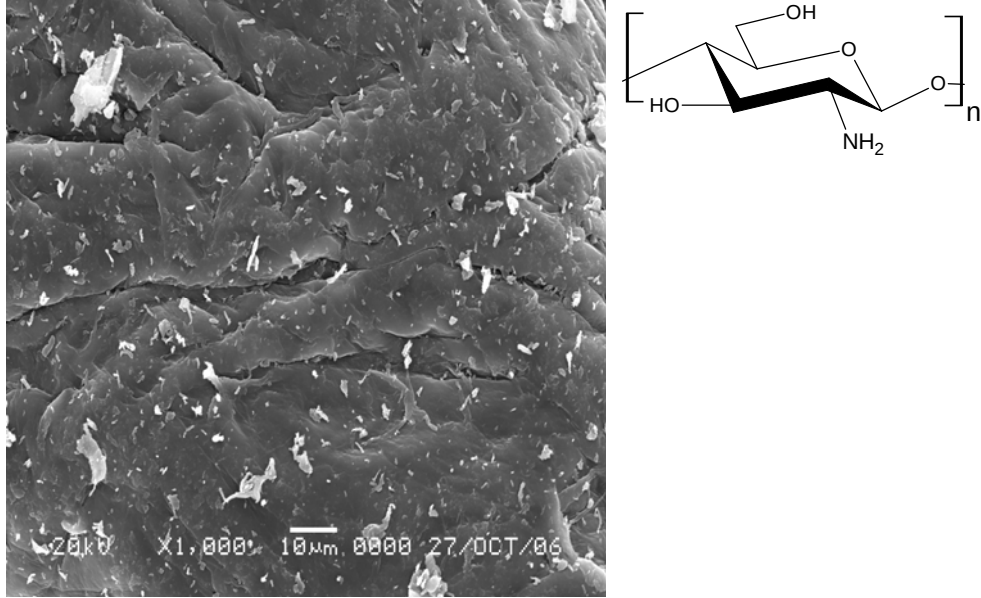


Şekil 7.2.37. CCTS-ECH-DHSalophen-Fe'nin FT-IR Spektrumu

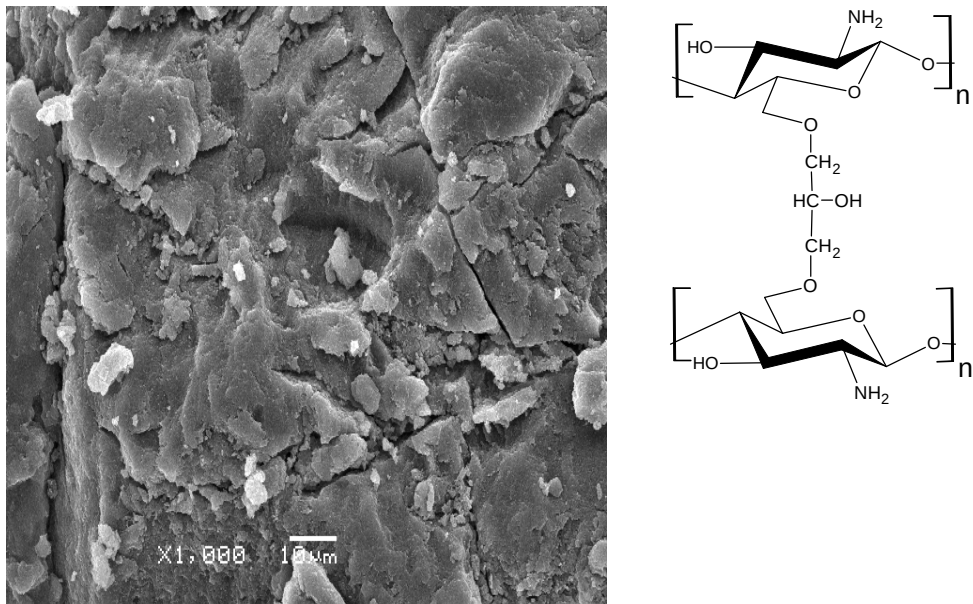


Şekil 7.2.38. CCTS-ECH-DHSalophen-Cr'nin FT-IR Spektrumu

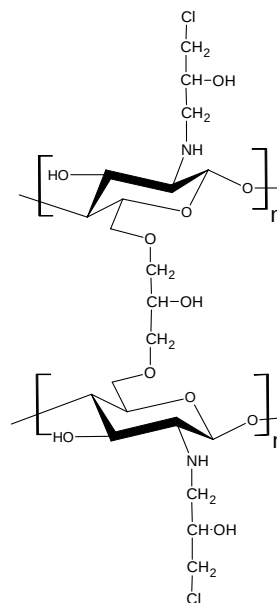
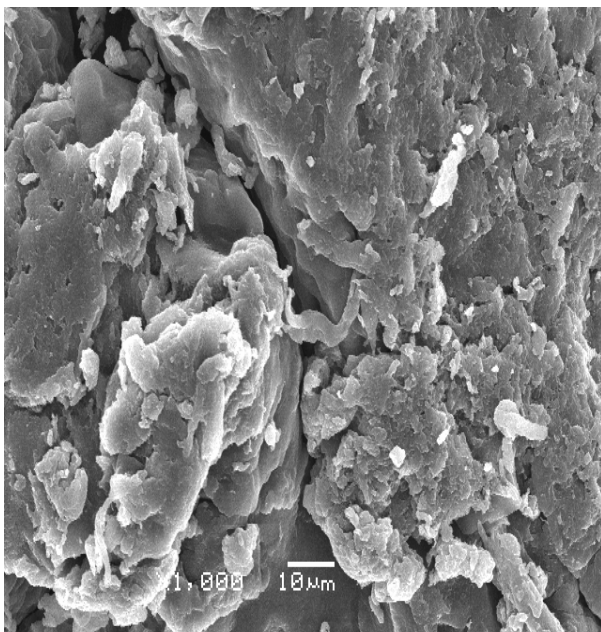
7.3. Ligandların ve Metal Komplekslerinin SEM Fotoğrafları



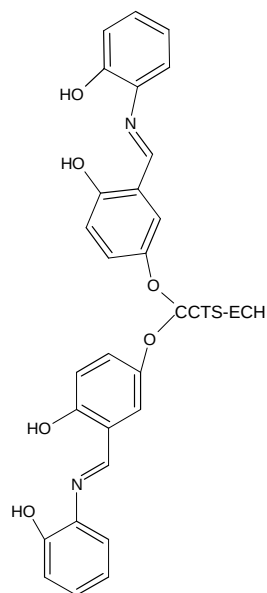
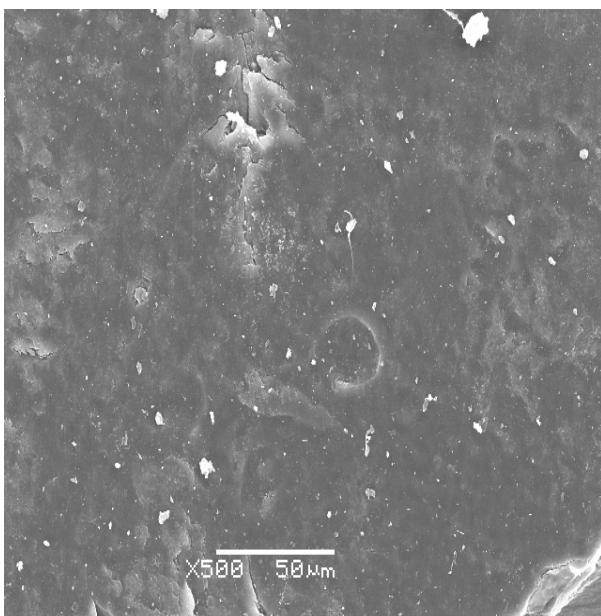
Şekil 7.3.1. Kitosanın'nın SEM Fotoğrafi



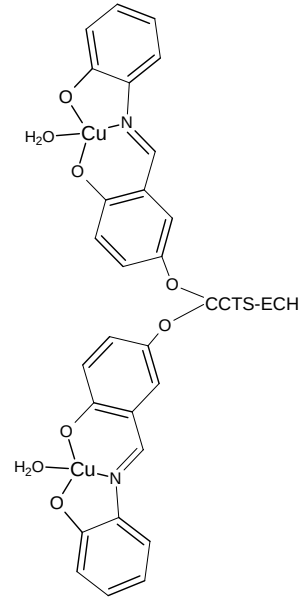
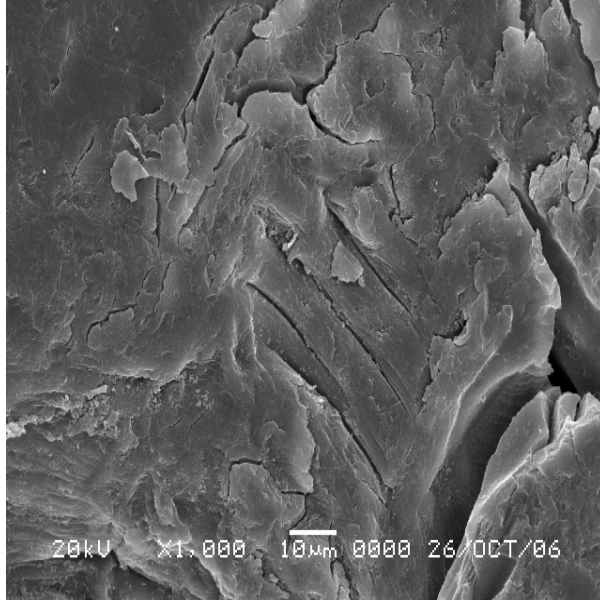
Şekil 7.3.2. CCTS'nin SEM Fotoğrafi



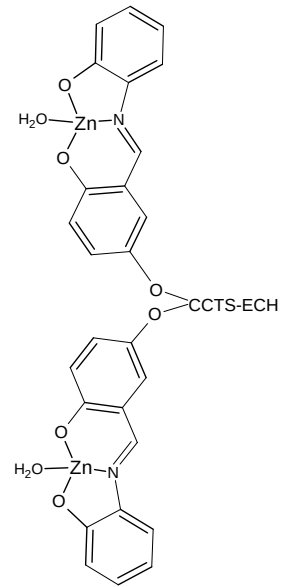
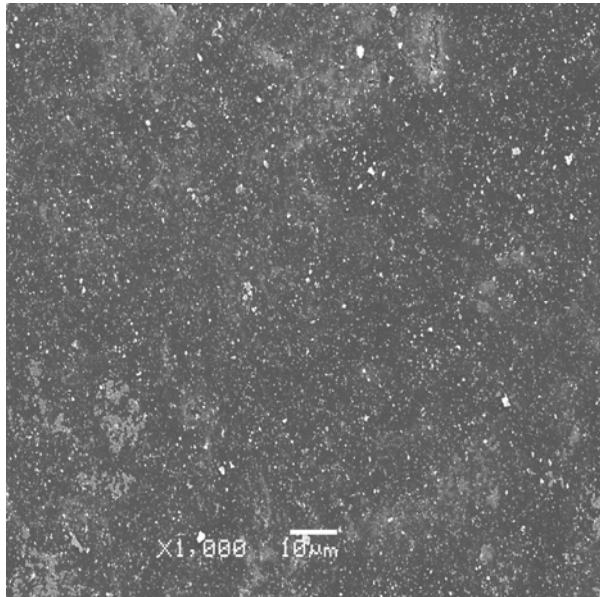
Şekil 7.3.3. CCTS-ECH'nin SEM Fotoğrafi



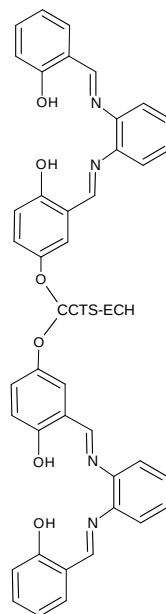
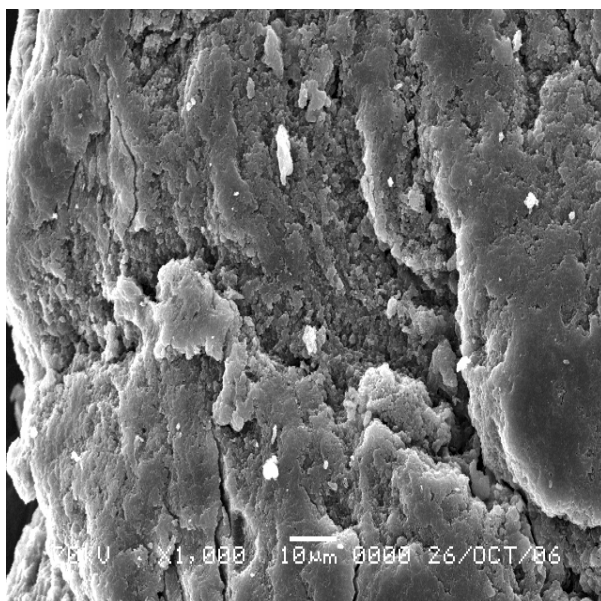
Şekil 7.3.4. CCTS-ECH-HBD'nin SEM Fotoğrafi



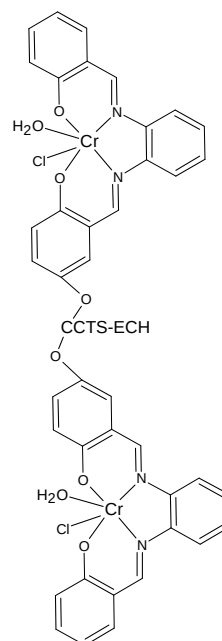
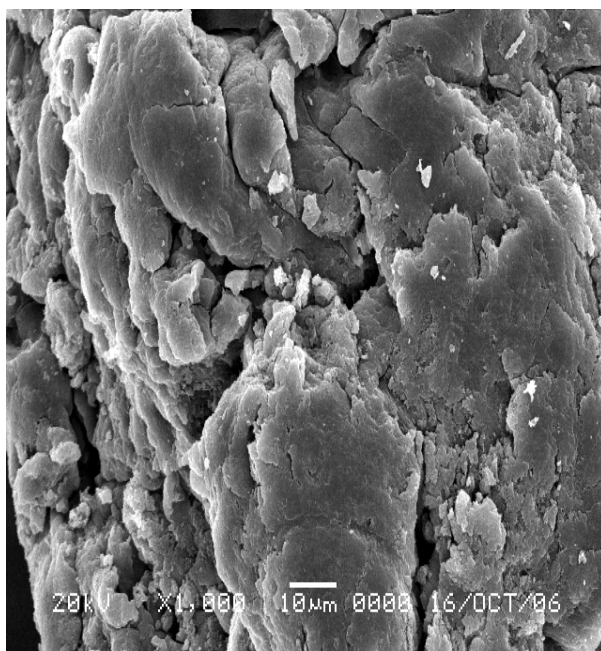
Şekil 7.3.5. CCTS-ECH-HBD-Cu'nin SEM Fotoğrafi



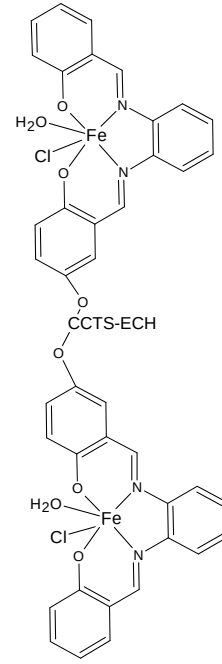
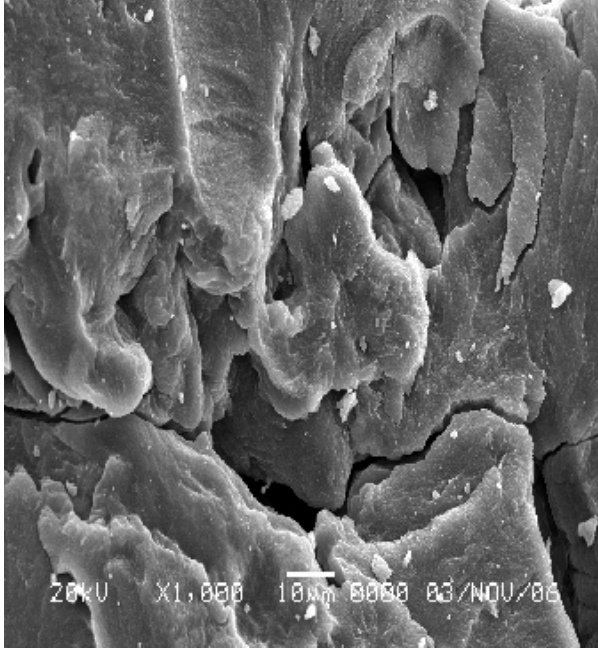
Şekil 7.3.6. CCTS-ECH-HBD-Zn'nin SEM Fotoğrafi



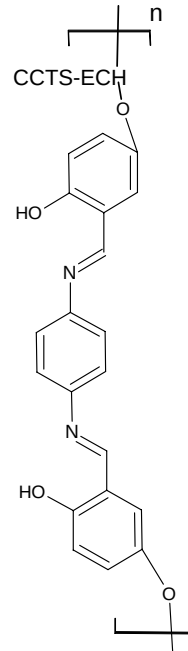
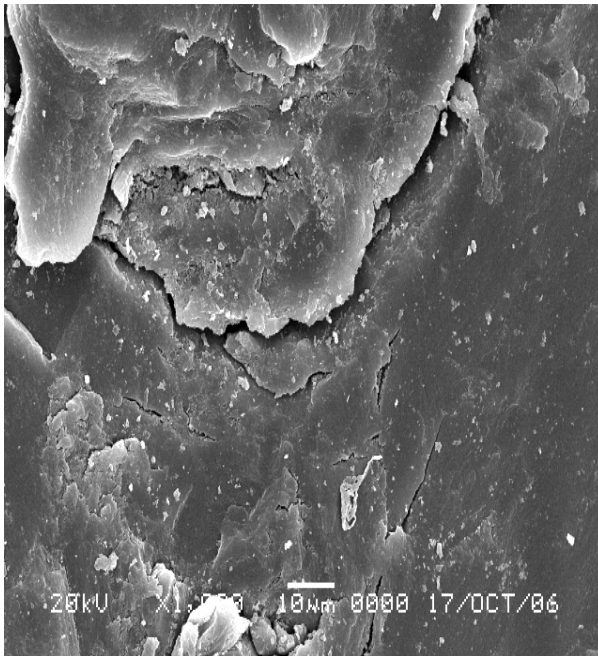
Şekil 7.3.7. CCTS-ECH-HSalophen'in SEM Fotoğrafi



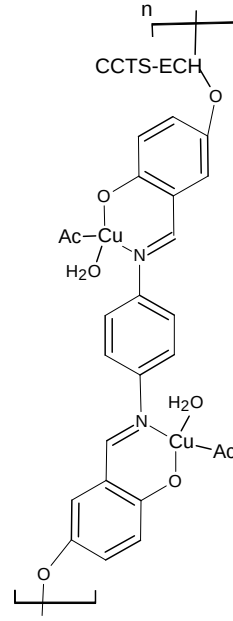
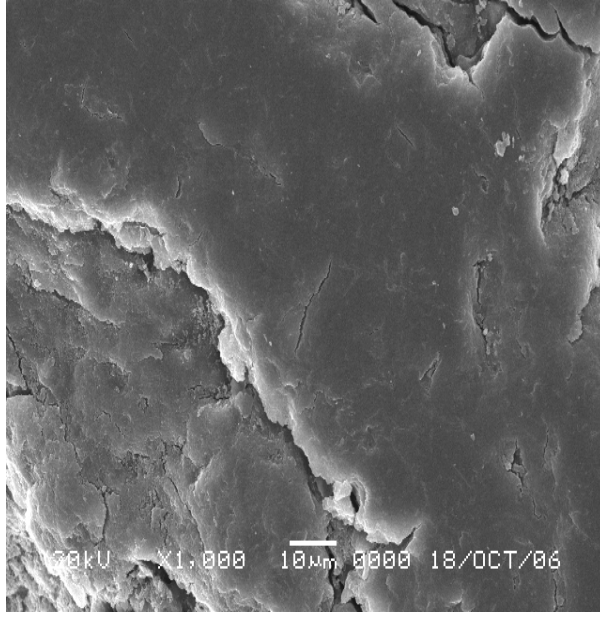
Şekil 7.3.8. CCTS-ECH-HSalophen-Cr'nin SEM Fotoğrafi



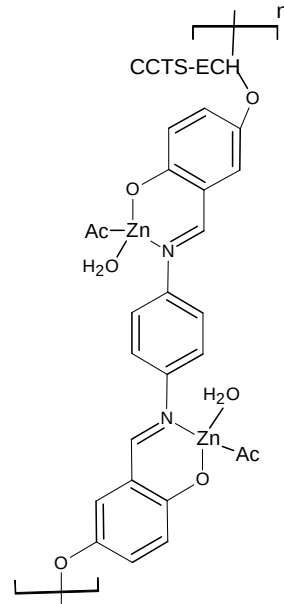
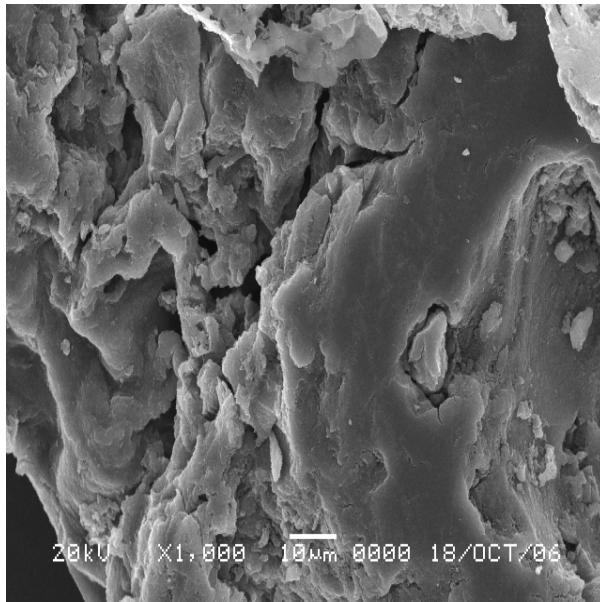
Şekil 7.3.9. CCTS-ECH-HSalophen-Fe'nin SEM Fotoğrafi



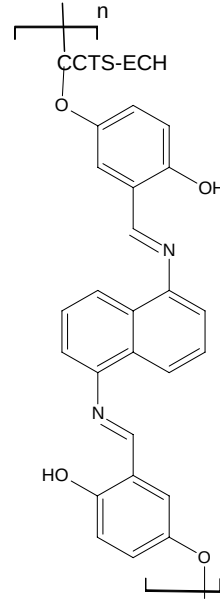
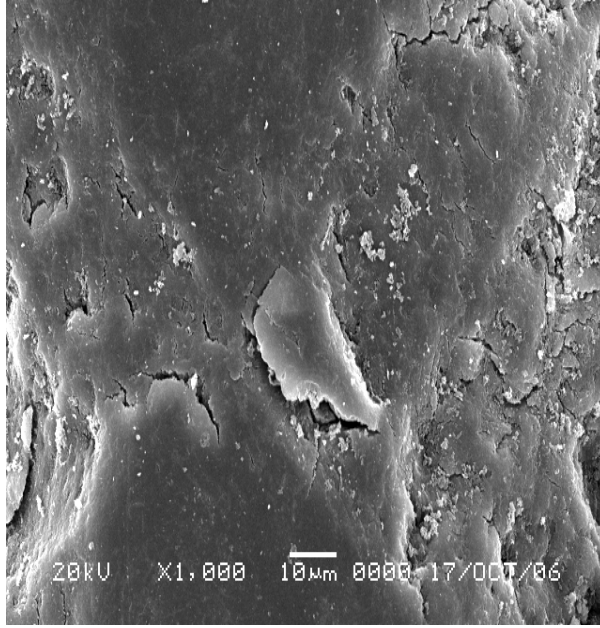
Şekil 7.3.10. CCTS-ECH-DHDB'nin SEM Fotoğrafi



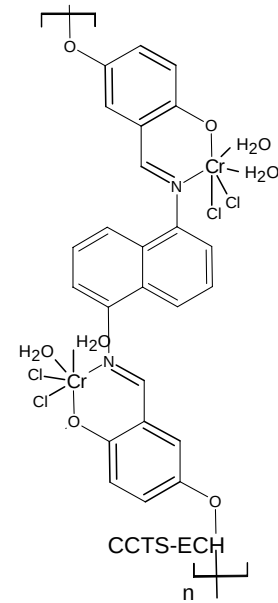
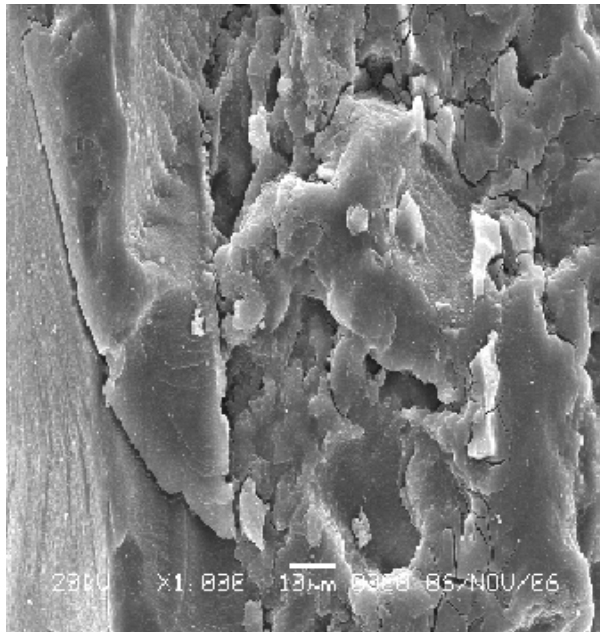
Şekil 7.3.11. CCTS-ECH-DHDB-Cu'nin SEM Fotoğrafi



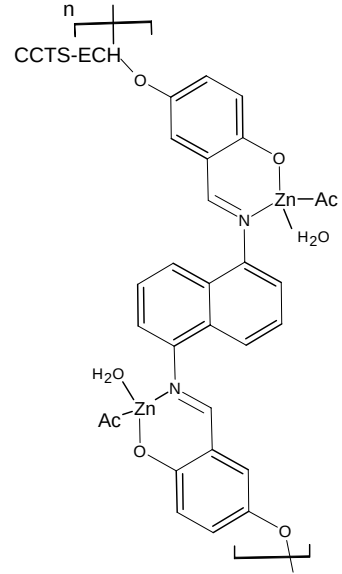
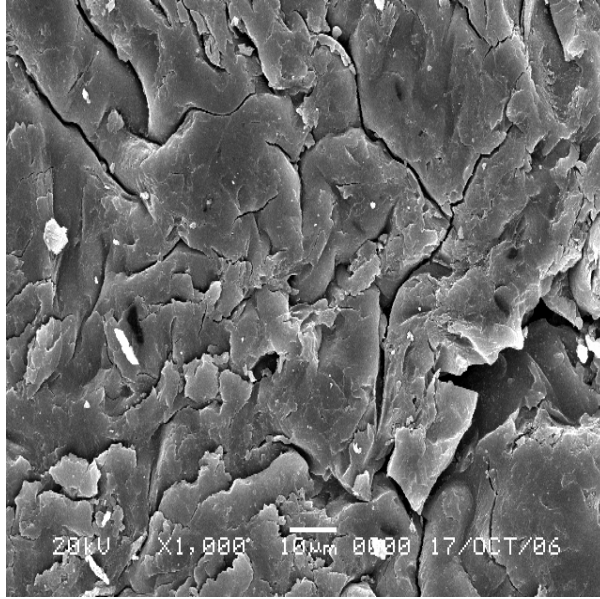
Şekil 7.3.12. CCTS-ECH-DHDB-Zn'nin SEM Fotoğrafi



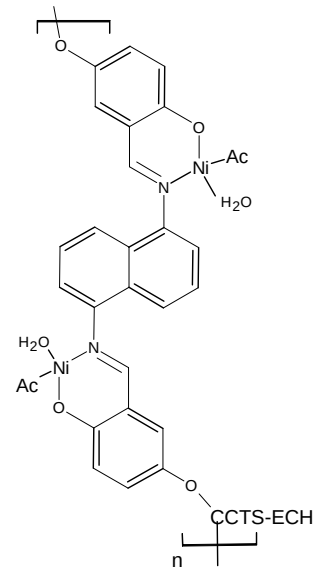
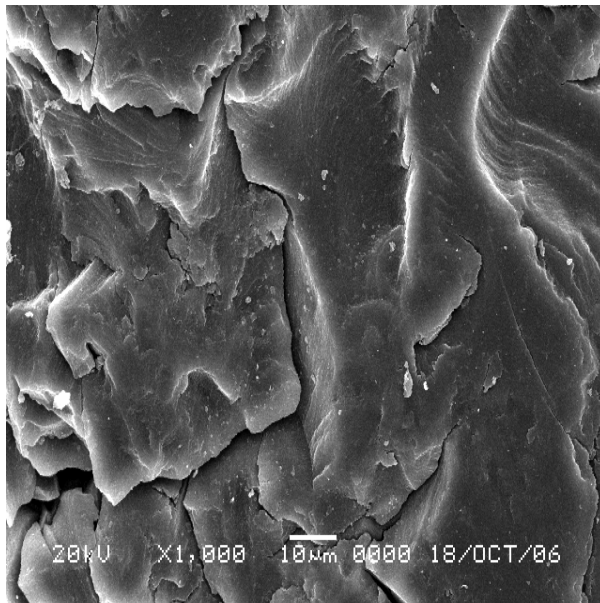
Şekil 7.3.13. CCTS-ECH-DHDN'nin SEM Fotoğrafi



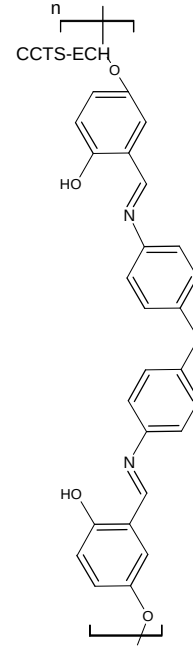
Şekil 7.3.14. CCTS-ECH-DHDN-Cr'nin SEM Fotoğrafi



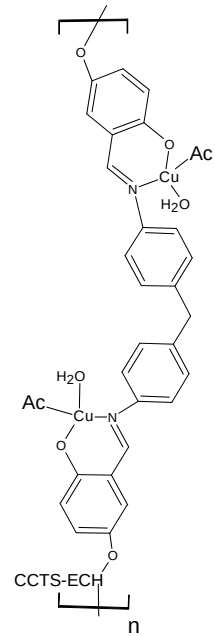
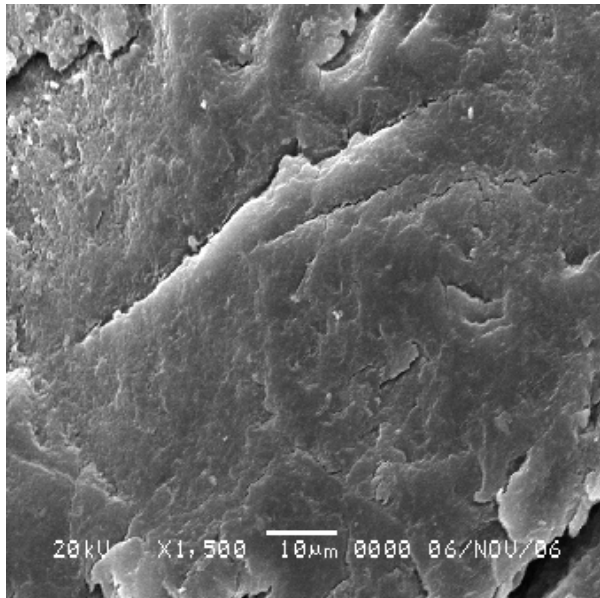
Şekil 7.3.15. CCTS-ECH-DHDN-Zn'nin SEM Fotoğrafi



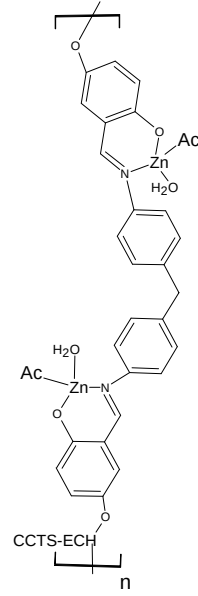
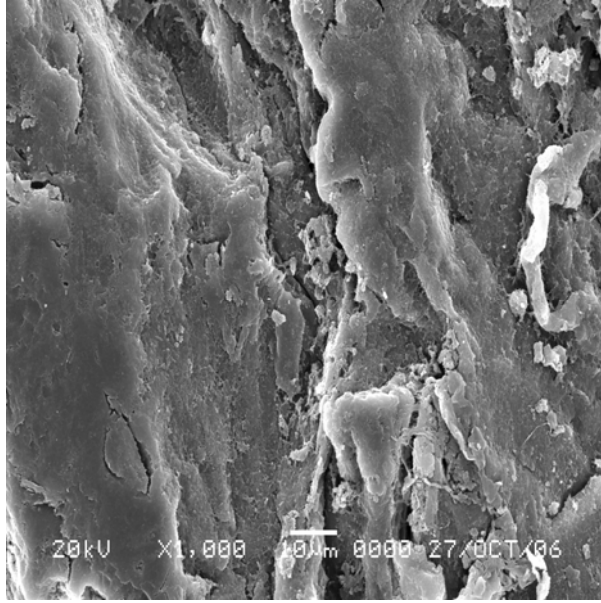
Şekil 7.3.16. CCTS-ECH-DHDN-Ni'nin SEM Fotoğrafi



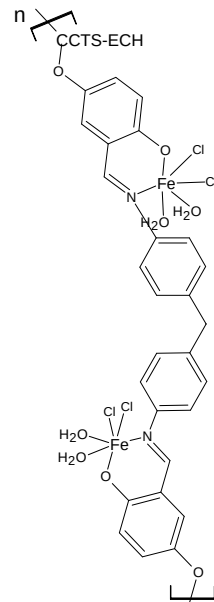
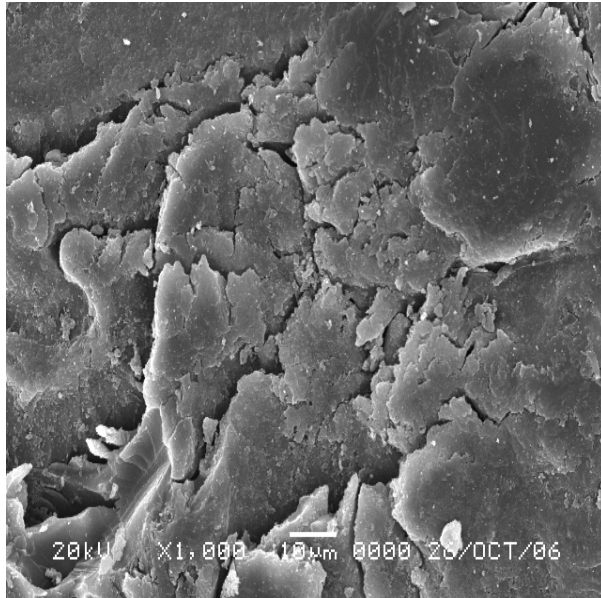
Şekil 7.3.17. CCTS-ECH-DHDPM'nin SEM Fotoğrafi



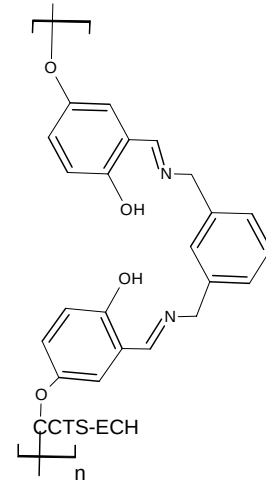
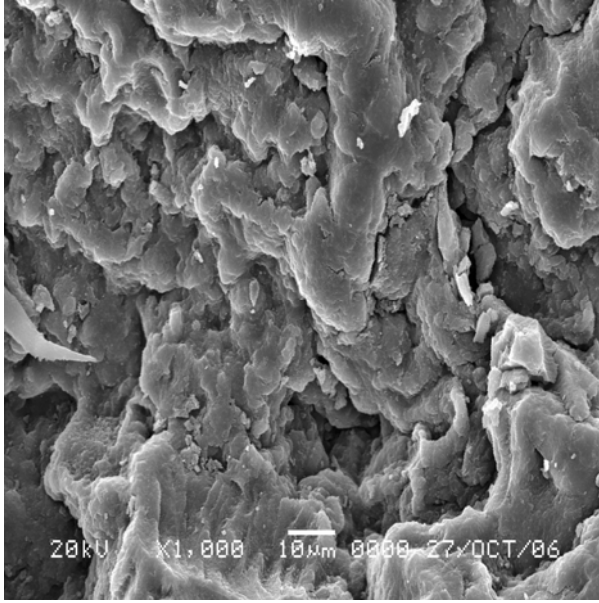
Şekil 7.3.18. CCTS-ECH-DHDPM-Cu'nun SEM fotoğrafı



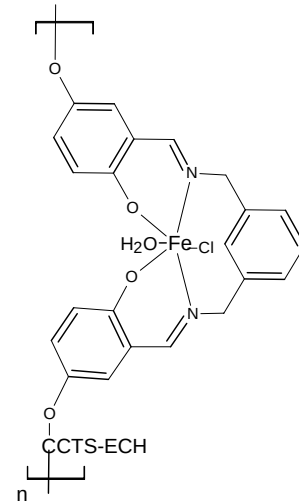
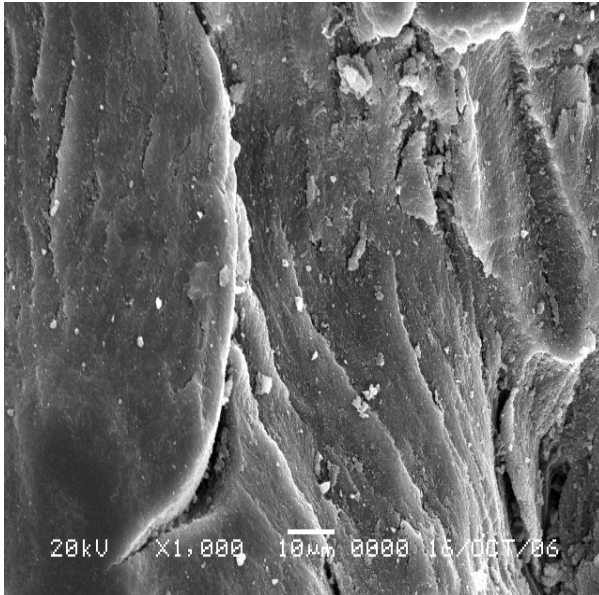
Şekil 7.3.19. CCTS-ECH-DHDPM-Zn'nin SEM Fotoğrafi



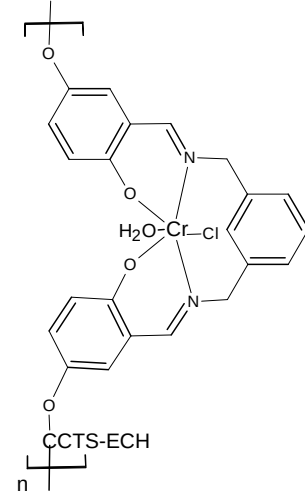
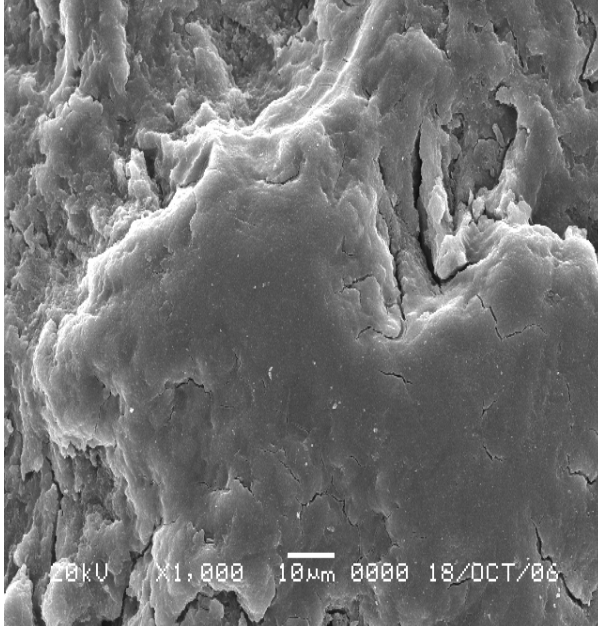
Şekil 7.3.20. CCTS-ECH-DHDPM-Fe'nin SEM Fotoğrafi



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

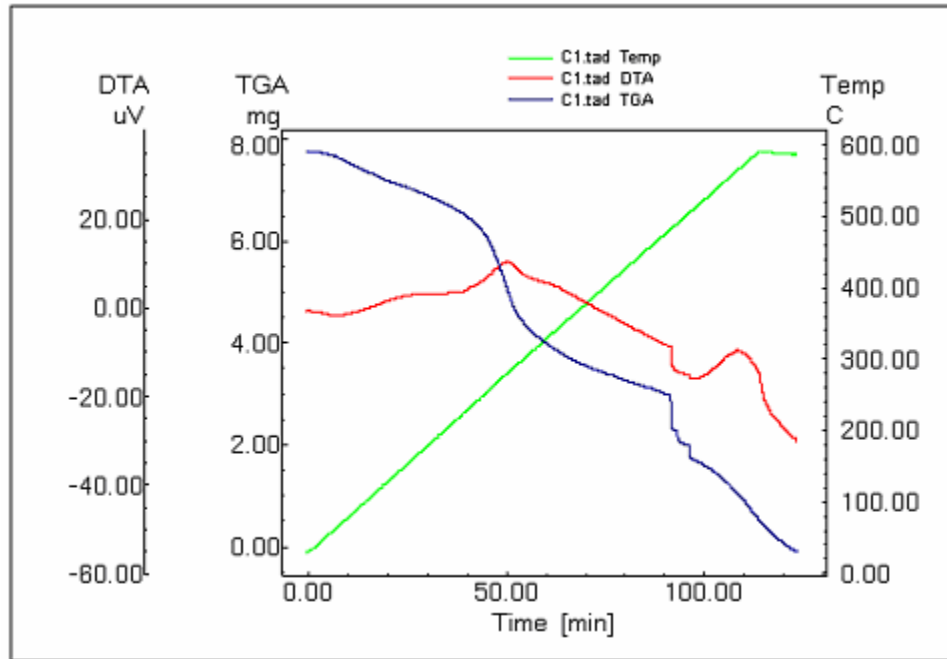
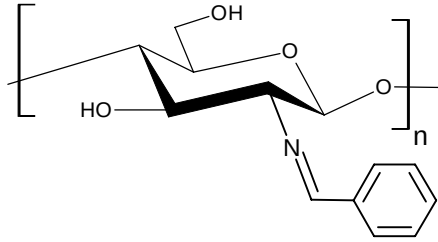


Şekil 7.3.22. CCTS-ECH-DHSalomphen-Fe'nin SEM Fotoğrafi

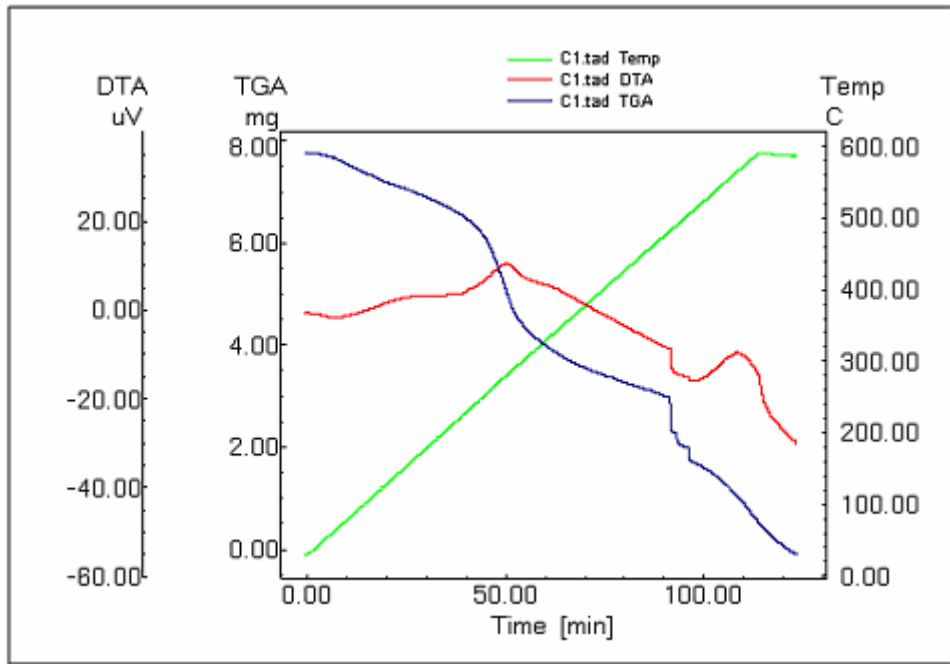
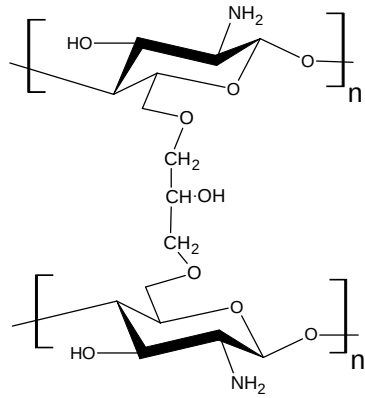


Şekil 7.3.23. CCTS-ECH-DHSalomphen-Cr'nin SEM Fotoğrafi

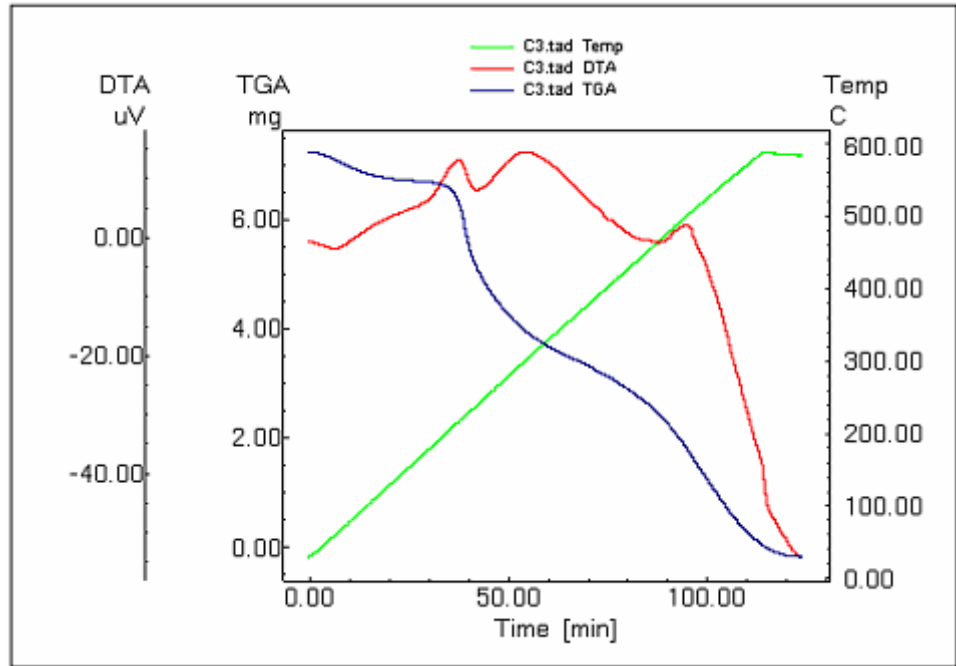
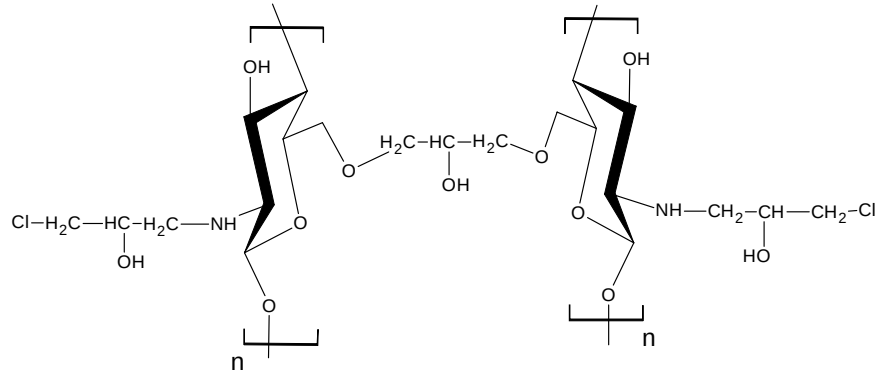
7.4. Bazı Ligandların ve Metal Komplekslerinin TGA/DTA Grafikleri



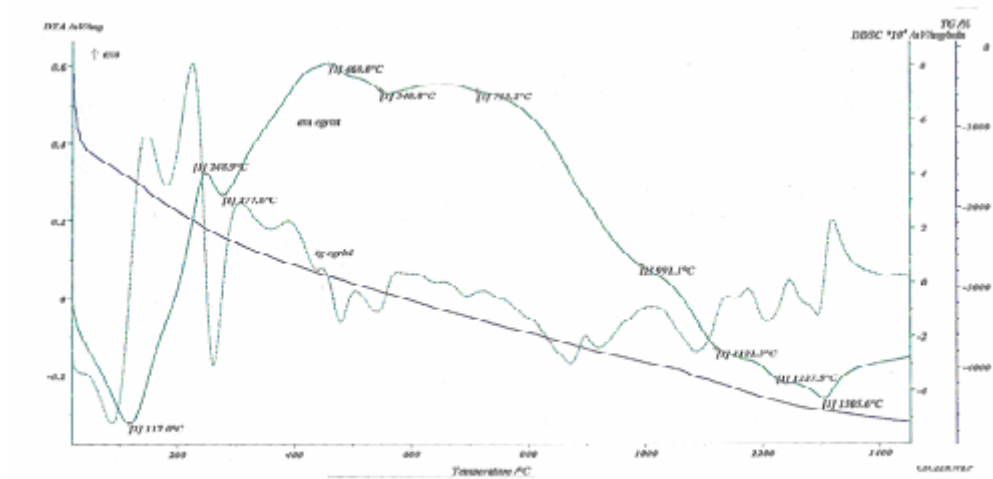
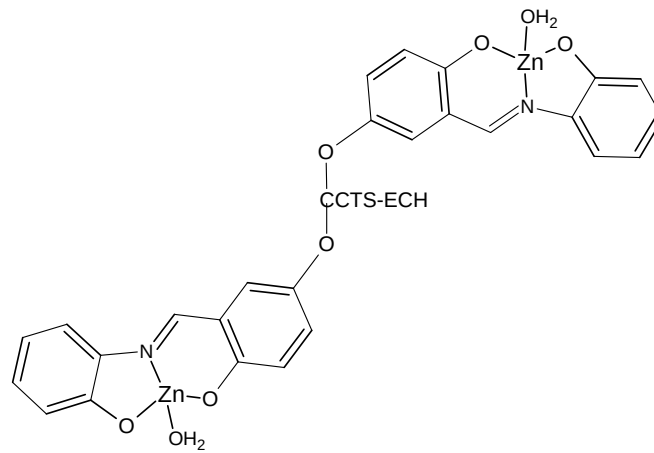
Şekil 7.4.1. CTB'ye ait TGA/DTA Grafiği



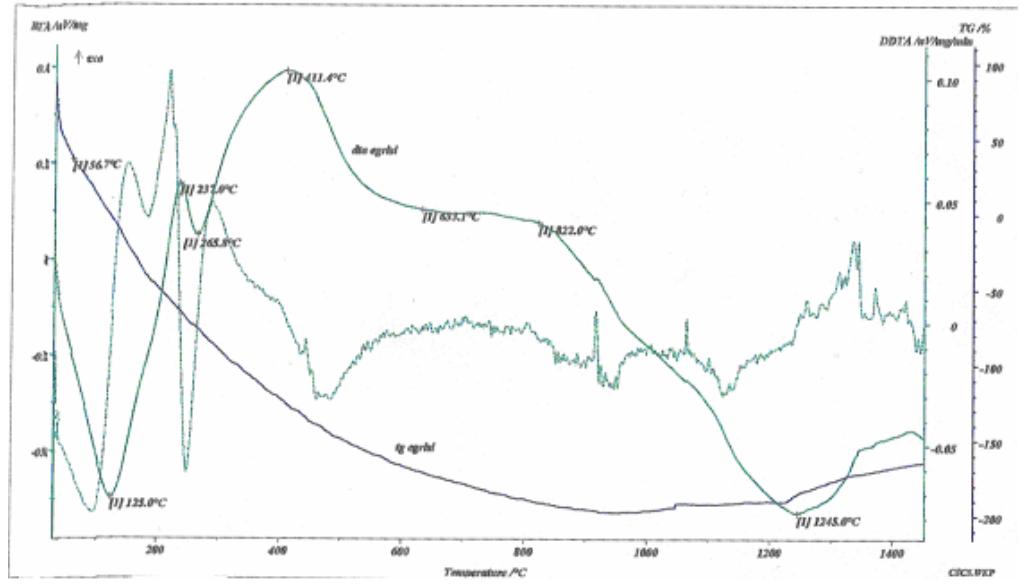
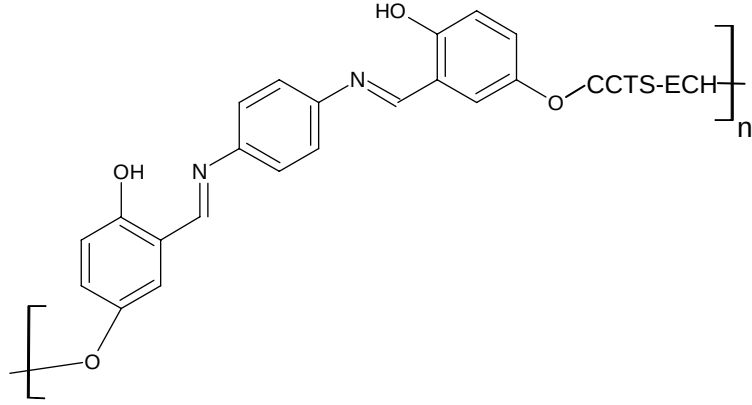
Şekil 7.4.2. CCTS'ye ait TGA/DTA Grafiği



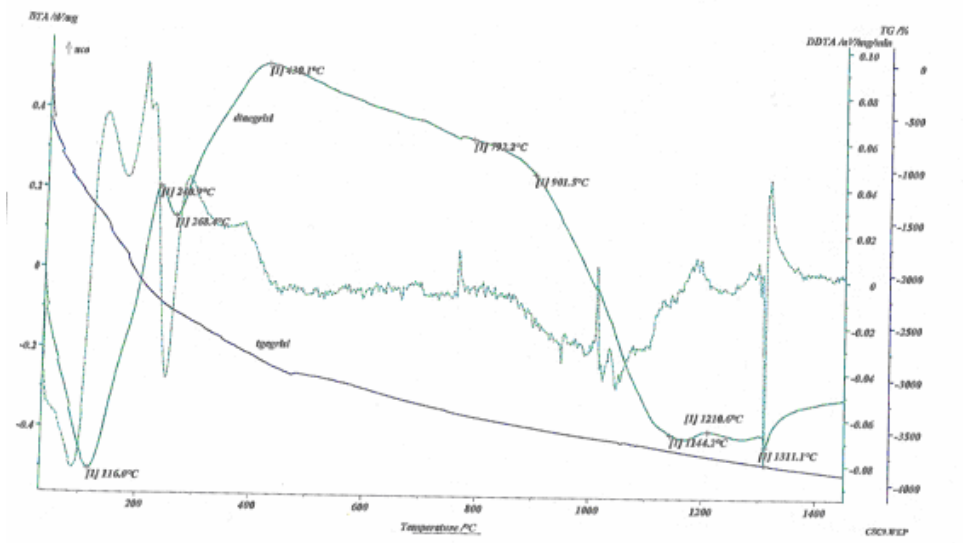
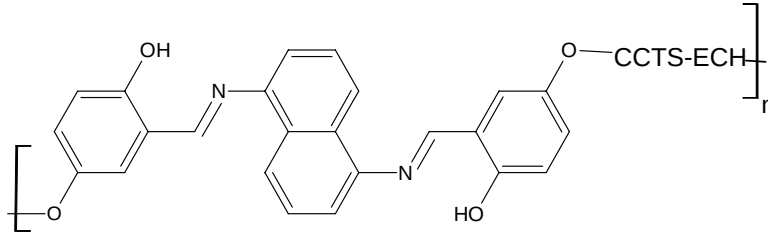
Şekil 7.4.3. CCTS-ECH'ye ait TGA/DTA Grafiği



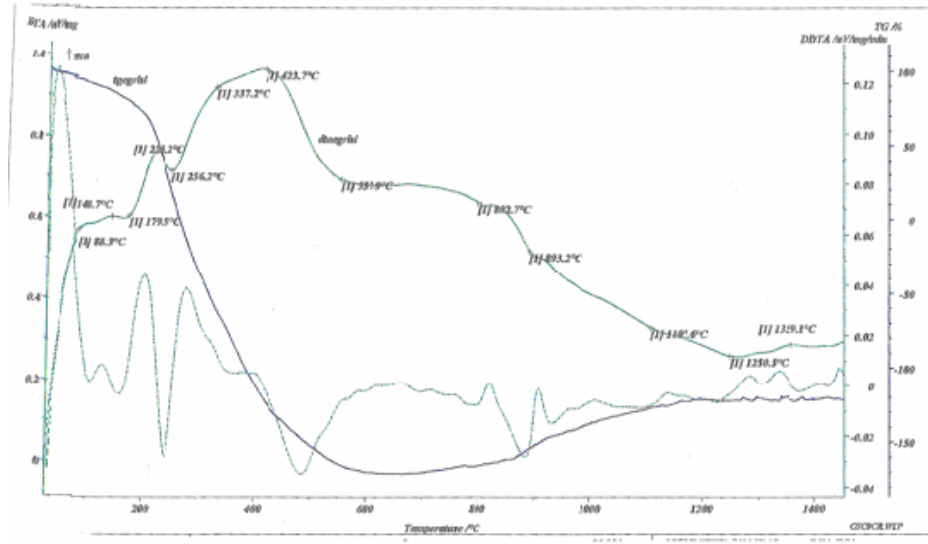
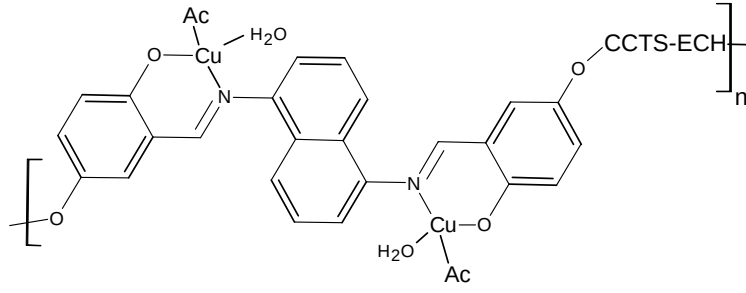
Şekil 7.4.4. CCTS-ECH-HBD-Zn'nin TGA/DTA Grafiği



Şekil 7.4.5. CCTS-ECH-DHDB'nin TGA/DTA Grafiği



Şekil 7.4.6. CCTS-ECH-DHDN'nin TGA/DTA Grafiği



Şekil 7.4.7. CCTS-ECH-DHDN-Cu'nun TGA/DTA Grafiği