



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİTOSAN ve POSS İÇEREN YENİ TİP HİBRİT MATERYALLERİ
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

ALİ FIRINCIOĞULLARI

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
ARALIK- 2014**



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİTOSAN ve POSS İÇEREN YENİ TİP HİBRİT MATERYALLERİ
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

ALİ FIRINCIOĞULLARI

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

ARALIK- 2014

05/12/2014

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmza

Ali FIRINCIOĞULLARI

ÖZET

KİTOSAN ve POSS İÇEREN YENİ TİP HİBRİT MATERYALLERİ SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada Kitosan ve POSS türevlerini içeren yeni tip hibrit materyalleri sentezlenmiş ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. POSS türevleri 3-aminopropiltriethoksisilan (APTES, POSS-1) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS, POSS-2) kullanılarak hidrolitik kondenzasyon tepkimesi sonucu sentezlenmişlerdir. Glutaraldehit ve Terftaldialdehit hem POSS türevleri hem de Kitosan için çapraz bağlayıcı bileşikler olarak kullanılmışlardır. Çapraz bağlayıcılarla türevlendirilen bileşiklerin karakterizasyon işlemleri elementel analiz (C,H,N), FT-IR ve TG-DTA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada hedeflenen hibrit bileşikler POSS türevleri ve Kitosanda bulunan primer amin grupları ile çapraz bağlayıcılardaki dialdehit grupları arasındaki imin oluşum tepkimeleri sonucunda sentezlenmiştir. Hazırlanan yeni tip hibrit bileşiklerinin yapı tayin işlemleri elementel analiz (C,H,N), ICP-MS (Si), FT-IR, CP-MAS ¹³C NMR ve TG-DTA teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizlerin sonuçları değerlendirildiğinde çalışmada elde edilen hibrit bileşiklerinin termal kararlılıklarının yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

2014, 82 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Kitosan, POSS, hibrit materyal

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF NEW TYPE HYBRID MATERIALS WITH CHITOSAN and POSS

This study was investigated that the synthesis and characterization of new type of hybrid materials based on Chitosan and POSS derivatives. The POSS derivatives were synthesized from 3-Aminopropyl-triethoxysilane (APTES, POSS-1) and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEPTMS, POSS-2) by using hydrolytic condensation reactions. Glutaraldehyde and Terephthalaldehyde were used as crosslinking agents both for POSS derivatives and Chitosan. The crosslinked compounds of Chitosan and POSS derivatives were characterized by elemental analysis (C, H, N), FT-IR and TG-DTA techniques. After that, hybrid materials were synthesized by imine formation between primer amine groups of POSS derivatives and Chitosan and aldehyde groups of crosslinking agents. The characterization of the prepared hybrid materials were carried out by elemental analysis (C, H, N), ICP-MS (Si) FT-IR, CP-MAS ^{13}C NMR and TG-DTA techniques. The results showed that, the hybrid materials have a good thermal stability.

2014, 82 pages

Key Words: Chitosan, POSS, hybrid material

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL' e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmaları sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan MKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü ve MKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı' na teşekkürlerimi sunarım.

Görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen hocalarım sayın Doç. Dr. Yusuf NUR, Yrd. Doç. Dr. Mahir TİMUR, Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA, Yrd. Doç. Dr. Neslihan BEYAZIT, Yrd. Doç. Dr. Didem ÇAKMAK' a ve yüksek lisans öğrenimim süresince emeği geçen anabilim dalımızdaki tüm hocalarıma ayrıca aynı laboratuvarı paylaştığım yüksek lisans arkadaşlarıma (Zafer Ergin GÜNAY, Mehmet Bestami ATİK, Çiğdem GÖK, Şahin BAYRAKTAR, Sinem ÇAKRAN) teşekkürlerimi sunarım.

Arkadaşlarım İlhan BEZGİN ve Esra KARPUZ' a manevi katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Hibrit Materyalleri	1
1.1.1. Hibrit Tanımı	1
1.1.2. Hibrit Malzemelerin Tarihçesi.....	2
1.1.3. Hibrit Malzemelerin Sınıflandırılması	3
1.1.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları ve Kullanım Alanları.....	3
1.2. Kitosan.....	5
1.2.1. Kitosan Yapısı.....	5
1.2.2. Kitosanın Kullanım Şekilleri	7
1.2.3. Kitosan Türevleri	8
1.2.4. Kitosan ve Türevlerinin Kullanım Alanları	10
1.3. POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan)	11
1.3.1. POSS Yapısı.....	11
1.3.2. POSS, Adlandırma	14
1.3.3. POSS, Özellikleri	14
1.3.4. POSS, Kullanım Alanları	15
1.3.5. Oligosiloksan ve POSS Sentezleri	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
2.1. Kitosan İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	25
2.2. POSS İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	29
2.3. Hibrit İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1. Materyal	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	37
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	37
3.2. Yöntem	38
3.2.1. POSS-1 (Aptes) Sentezi	38
3.2.2. POSS-2 (AEPTMS) Sentezi	39
3.2.3. POSS-1' in Glutaraldehit ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi.....	40
3.2.4. POSS-2' nin Glutaraldehit ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi.....	40
3.2.5. Kitosan' ın Glutaraldehit ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi	41
3.2.6. Kitosan ve POSS-1' in GA ile Çapraz Bağlı Hibrit Bileşiğinin Sentezi	42
3.2.7. Kitosan ve POSS-2' in GA ile Çapraz Bağlı Hibrit Bileşiğinin Sentezi	43
3.2.8. POSS-1' in PA (Terftaldialdehit) ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi	43
3.2.9. POSS-2' in PA (Terftaldialdehit) ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi	44
3.2.10. Kitosan' ın PA ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi	45
3.2.11. Kitosan ve POSS-1' in PA ile çapraz bağlı hibrit bileşiğinin sentezi.....	46
3.2.12. Kitosan ve POSS-2' nin PA ile çapraz bağlı hibrit bileşiğinin sentezi.....	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	48
4.1. Renk Bulgularının Değerlendirilmesi	48

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	49
4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	51
4.4. ¹³ C NMR ve ¹ H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	52
4.5. TGA-DTA Bulgularının Değerlendirilmesi	52
4.6. ICP-MS (Si) Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hibrit malzeme ürünlerinin bazı örnekleri.....	2
Şekil 1.2. Kitin (a) ve Kitosan (b).....	5
Şekil 1.3. Kitinin izolasyonu ve kitinden Kitosan sentezi.....	6
Şekil 1.4. Kitosan türevleri.....	9
Şekil 1.5. POSS üç boyutlu yapı	12
Şekil 1.6. POSS yapıları (Kuo ve ark., 2011)	13
Şekil 1.7. POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları.....	13
Şekil 1.8. Çeşitli POSS molekülleri (Hartmann-Thompson, 2011).....	14
Şekil 1.9. POSS üç boyutlu yapı	15
Şekil 1.10. Polimer/POSS nanokompozitleri (Kuo, 2011)	17
Şekil 1.11. Hidrolitik kondenzasyon.....	19
Şekil 1.12. HSiCl_3 ' ün hidroliz mekanizması	19
Şekil 1.13. Tek fonksiyonel POSS sentezi.....	20
Şekil 1.14. Tek fonksiyonel POSS sentezi.....	20
Şekil 1.15. Çok fonksiyonel POSS sentezleri	22
Şekil 1.16. Çok fonksiyonel POSS sentezleri	23
Şekil 2.1. Kitosanın amidoksim türevinin eldesi	25
Şekil 2.2. Kitosanın kaliksaren türevi	26
Şekil 2.3. Kitosanın piridil imin türevi ve Pd kompleksinin eldesi	26
Şekil 2.4. Kitosanın çapraz bağlayıcı formaldehit ile tepkimesi.....	27
Şekil 2.5. Kitosanın aminoasit türevinin eldesi.....	28
Şekil 2.6. Kitosanın vic-dioksim türevi	28
Şekil 2.7. Star-POSS hibrid materyallerinin sentezi	29
Şekil 2.8. POSS' nin selülozla türevlendirilmesi	30
Şekil 2.9. POSS-BGE sentezi.....	31
Şekil 2.10. POSS-mono imidlerinin sentezi.....	31
Şekil 2.11. Bis-POSS diimid sentezi.....	32
Şekil 2.12. PU / POSS hibrit yapılar	33
Şekil 2.13. (a) Kitosan ve (b) POSS molekülün kimyasal yapısı.....	34
Şekil 2.14. Farklı POSS yapıları	34
Şekil 2.15. POSS kimyasal yapısı.....	35
Şekil 2.16. POSS temelli mezogözenekli yapı.....	35
Şekil 2.17. Kitosan-POSS mikrofiber sentez sürecinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.1. POSS-1 (Aptes) sentezi	38
Şekil 3.2. POSS-2 (AEPTMS) sentezi	39
Şekil 3.3. POSS-1' in Glutaraldehit ile tepkimesi.....	40
Şekil 3.4. POSS-2' nin Glutaraldehit ile tepkimesi.....	41
Şekil 3.5. Kitosan' ın Glutaraldehit ile tepkimesi	42
Şekil 3.6. Kitosan ve POSS-1' in Glutaraldehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği	42
Şekil 3.7. Kitosan ve POSS-2' nin Glutaraldehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği	43
Şekil 3.8. POSS-1' in PA (Terftaldialdehit) ile Çapraz Bağlı Bileşiği	44
Şekil 3.9. POSS-2' nin PA ile çapraz bağlı bileşiğinin sentezi.....	45
Şekil 3.10. Kitosan' ın PA ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi	46
Şekil 3.11. Kitosan ve POSS-1' nin Terftaldialdehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği	47
Şekil 3.12. Kitosan ve POSS-2' nin Terftaldialdehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. XSiY_3 başlangıç maddeleri ile elde edilen POSS örnekleri.....	21
Çizelge 1.2. RSiX_3 ' ün hidrolitik kondenzasyonu ile elde edilen POSS örnekleri	24
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin renk değerlendirmesi	49
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları	50
Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları.....	51
Çizelge 4.4. ICP-MS (Si) Sonuçları.....	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Derece

g: Gram

ml: Mililitre

KISALTMALAR

AEPTMS: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan

APTES: 3-aminopropiltriethoksisilan

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

^1H -NMR: Hidrojen-1-Nükleer Magnetik Rezonans

^{13}C -NMR: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans

ICP-MS (Si) : İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (Si)

POSS: Polihedraloligomeriksilseskioksan

TGA-DTA: Termo Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz

1. GİRİŞ

1.1. Hibrit Materyalleri

1.1.1. Hibrit Tanımı

Hibrit kelimesi Latince Hybrida' dan gelir, anlamı "melez" ile ilgilidir. Melez terimi birçok küçük ölçekte karışım anlamına gelir. Tek bir varlık yapmak için farklı bileşenler bir araya getirilir ve bunun sonucunda daha gelişmiş ya da tamamen yeni özellikler ortaya çıkarılır. Yeni türler veya ırklar üretmek için (bitkiler ve hayvanlar) melezleşme eylemi (birleştirme) biyolojik yetiştirme yoluyla başladı.

Kimyada melez terimi, iki şekilde kullanılır. Bir kullanım atomik orbitaller melez orbital oluşturmak için birleşir. Diğer kullanım anorganik ve organik kombinasyonuna değinmektedir.

Malzeme biliminde hibritin (melez-hibrit) anlamı, iki farklı malzemenin birleştirilerek yeni bir malzeme elde edilmesidir. Organik veya anorganik hibrit bir malzeme, organik ve anorganik malzemelerin birleştirilmesi ile oluşturulur (Saegusa vd., 1990; Chujo vd. 1991). Hibrit malzemelerde, organik polimer ya da anorganik malzemelerde tek başına bulunmayan birçok karakteristik özellikler vardır. Örneğin, bu malzemeler plastik gibi esnek olabilirken aynı zamanda çok iyi bir mekanik dayanıma ve ısı kararlılığına sahip olabilirler (Saegusa, 1992; Chujo, 1993; Chujo, 1994).

Organik polimer ya da cam benzeri anorganik malzemeleri moleküler boyutta bir araya getirip oluşturmak, anorganik ve organik yapıların çok farklı oluşum reaksiyonlarına bağlı olarak çok büyük uğraşlar gerektirir. Ancak son zamanlarda bu katılımı mümkün kılan ve çözümlerde gerçekleşen kimyasal prosesler geliştirilmiş ve bunun sonucunda da birçok hibrit malzeme oluşumları elde edilmiştir. Bu sayede elde edilen organik-anorganik veya anorganik-organik malzemelerle; hem organik polimerlerin; esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını, hem de anorganik malzemelerin; yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç, termal kararlılık, optik özellikleri gibi avantajları birleştirilmiştir.

1.1.2. Hibrit Malzemelerin Tarihçesi

Binlerce yıl önce kullanılan organik ve anorganik bileşenlerden yapılmış boyalar ilk hibrit malzemeler arasındadır. Geçmişten günümüze insanlar günlük yaşantılarının her alanında hibrit malzemeleri kullanmışlardır (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Hibrit malzeme ürünlerinin bazı örnekleri

(1) Maya mavisi ile yapılmış duvar boyası (fresk), (2) ısıtma cihazları, (3) güneş modülleri, (4) tenis topları, (5) esnek dalgaseçici, (6) taşınabilir O₂ sensörü, (7) süper gaz bariyer naylon, (8) diş dolguları, (9) antistatik kaplama, (10) tekparça lastik (11) lastik, (12) bitkileri öldüren ilaç, (13) renkli cam kaplamalar, (14) elektro-optik çoklu

ip modülü, (15) silika üzerinde bir biyokatalizör lipaz, (16) küçük hayvan görüntüleme için kalıcı ışıldayan nanopartiküller.

1930' lu yıllarda geliştirilen sol-jel işlemi, organik-anorganik hibrit maddeler için geniş bir çalışma alanı sağlamış ve bunun paralelinde hibrit materyal sentezlerinde büyük gelişmeler olmuştur.

1.1.3. Hibrit Malzemelerin Sınıflandırılması

Hibrit malzemeler, anorganik ve organik türleri birbirine bağlayan muhtemel etkileşimlere göre sınıflandırılabilir.

Sınıf-I hibrit malzemeler, Van der Waals ya da hidrojen bağı gibi iki faz arasında zayıf elektrostatik etkileşimler bulunan malzemelerdir.

Sınıf-II hibrit malzemeler, kovalent bağlar gibi bileşenler arasında güçlü kimyasal etkileşimler bulunan malzemelerdir.

Çapraz bağlı organik polimer içinde dağılmış anorganik parçacıkların varlığı ile oluşturulmuş yapılar sınıf-I hibrit malzemelere örnektir. Anorganik nanoparçacıklar ile organik polimer arasında kovalent bağ gibi güçlü bir etkileşim bulunmaz, anorganik ve organik yapı bloklarından oluşmuş karışımlar elde edilir. Bu hibrit malzemeler ana bileşenlerin özelliklerinin toplamına sahip olurlar.

Bağımsız anorganik parçacıklar ile organik polimerler ya da anorganik ve organik polimerlerin birbirine kovalent bağlı yapıları ise sınıf-II hibrit malzemeleri oluştururlar. Bu hibrit malzemeler ana bileşenlerin özellikleriyle birlikte, bileşenlerde var olmayan yeni özellikler kazanırlar (Drisko vd, 2012).

1.1.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları ve Kullanım Alanları

Hibriti oluşturan malzemelerden, çok fonksiyonlu etkilere sahip yeni materyaller elde edilebilmektedir. Örneğin daha fazla esneklik ve mekanik mukavemet, daha yüksek bir sıcaklık aralığında kullanılabilirlik, yüksek dayanıklılık, gelişmiş elektriksel, manyetik, redoks özellikleri ve kompleks oluşturma gibi özelliklerin birasını barındırabilmektedir. Hibrit materyallerin kullanım alanları:

- Enerji ve elektronik alanlarda;

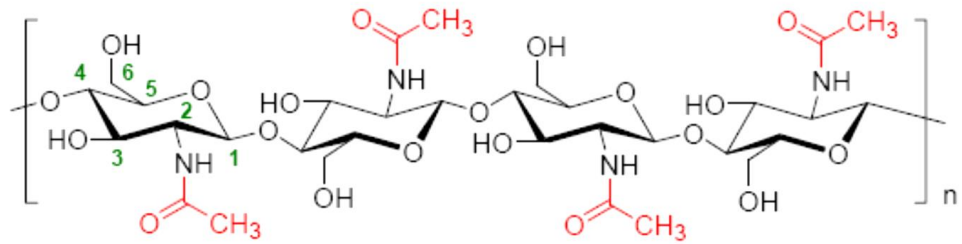
- güneş pilleri,
 - aküler,
 - fotovoltatik hücreler,
 - yakıt hücre zarları,
 - ışık yayan diyotlar,
 - gaz sensörleri,
 - transistörler,
 - elektrolit malzemeler.
- Fonksiyonel kaplamaların sentezinde;
 - korozyon önleyici,
 - kendi kendini temizleme,
 - anti-statik ve anti-yansıma kaplamalar,
 - hidrofobik veya buğu önleyici özellikleri ile çizilmeye dayanıklı kaplamalar,
 - organik boyaların gömülmesi yoluyla elde edilen dekoratif kaplamalar,
 - inşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalar,
 - paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası yapımı.
- Ekolojik uygulamalarda;
 - (biyo) sensörler,
 - (biyo) katalizörler,
 - ayırma ve yakalama.
- Diğer kullanım alanları;
 - elyaf yapımı,
 - kontak lensler,
 - otomotiv sektörü,
 - epoksi reçinelerinde yapıştırıcı,
 - nanokompozit tabanlı cihazlar,
 - inşaat sektöründe yangın geciktirici malzemeler,
 - nanokompozit diş dolgu malzemeleri,
 - proton yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar,
 - gözenekli hibrit malzemeler,
 - şampuanlarda kullanım için geliştirilmiştir kozmetik ve güzellik ürünleri.

Çeşitli uygulamalar için yakın zamanda daha fazla geliştirilebilir alanlardan bazıları; kataliz, optik, sensörler, ayırmalar, sorpsiyon, elektrokimyasal piller, akustik veya elektriksel izolasyon ve ultra-hafif yapı malzemeleridir.

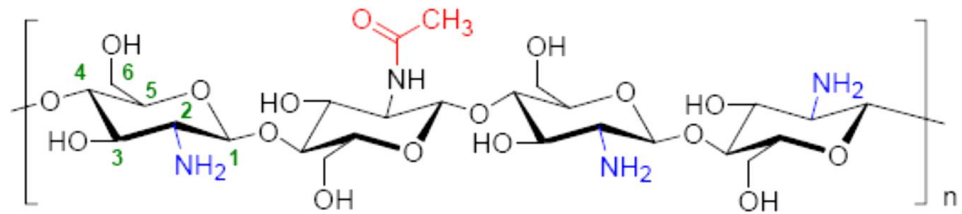
1.2.Kitosan

1.2.1. Kitosan Yapısı

Kitin [β -(1-4)-poli-N-asetil-D-glukozamin], yengeç, karides, ıstakoz gibi eklembacaklıların iskeletlerinin esas maddesi olup bazı bakteri ve mantarların hücre duvarında da yer almaktadır. Selülozda C-2 karbonundaki hidroksil grubu yerine kitinde asetamido grubu bulunmaktadır (Şekil 1.2.a.).



(a)

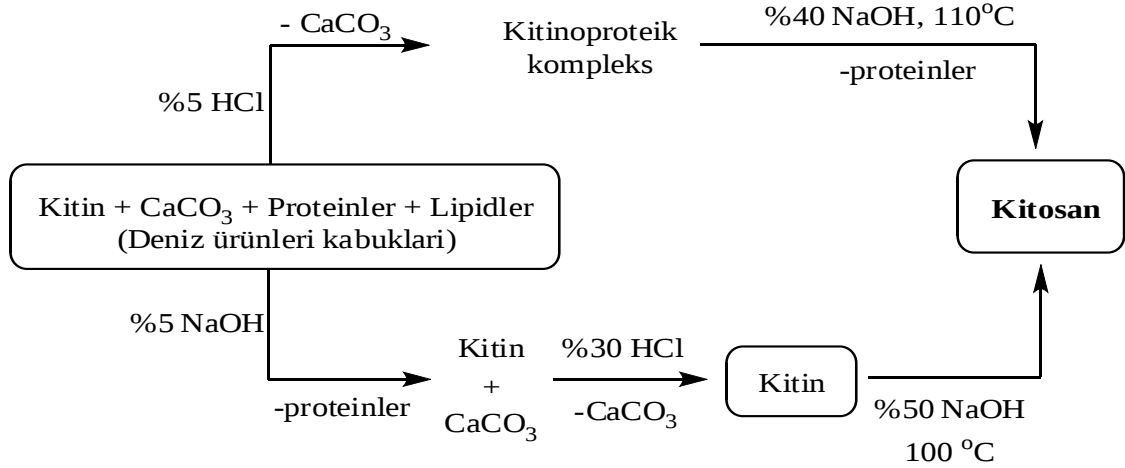


(b)

Şekil 1.2. Kitin (a) ve Kitosan (b)

Kitosan ise kitinin alkali ortamda deasetilasyonu (Şekil 1.3.) sonucu elde edilen (1-4) bağlı D-glukozamin ünitelerinden oluşan ve doğada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan lineer bir polisakkarittir (Şekil 1.2.b.). Ortalama molekül ağırlığı 3.200-

2.000.000 g/mol arasındadır. Kitinin aksine Kitosan sulu asidik ortamlarda çözünür. Kitosan C-2 pozisyonunda bulunan $-NH_2$ gruplarının protonlanması sonucu çözünür ve böylelikle asidik ortamlarda polielektrolite dönüşür.



Şekil 1.3. Kitinin izolasyonu ve kitinden Kitosan sentezi

Deasetilasyon derecesi (DD); deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glukozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarını gösterir. Kitosanın fizikokimyasal özellikleri deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı ile değişmektedir (Burkhanova, 2000). Kitosan örneklerinin karakterize edilebilmesi için Kitosanın sahip olduğu asetil gruplarının tayin edilmesi gerekmektedir. Bunun için değişik yöntemler önerilmektedir; potansiyometrik titrasyon, IR, elementel analiz, UV-Vis., sıvı faz 1H NMR ve katı faz ^{13}C NMR (CP/MAS).

Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi, kitinin kaynağına, izolasyon yöntemine, sodyum hidroksit ile işlem görme süresine, konsantrasyonuna ve işlem sırasındaki sıcaklığa bağlıdır. Kitosan nötral ve alkali pH'da çözünmez, fakat glutamik asit, hidroklorik asit, laktik asit ve asetik asit gibi anorganik ve organik asitlerle suda çözünebilen formlara dönüşür. Asidik ortamda ise, çözünmeyi takiben polimerin amino grupları protonlanır böylece molekül pozitif yüklenir. Her glukozamin ünitesinde bir yük olduğundan Kitosan yüksek yük yoğunluğuna sahip olup, negatif yüzeylerle güçlü bir şekilde etkileşir. Bir çok metal iyonları ile kompleks oluşturur. Genel olarak, kitin ve Kitosanın çözünürlüğü molekül ağırlığının artmasıyla azalmaktadır. Kitosanın pH=7' nin üzerindeki sulu çözeltilerde çözünmemesinin sebebi kararlı kristal yapısından

dolayıdır. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları boyunca esnemez bir kristal yapı ile karakterize olan kitinin deasetilasyon derecesi % 0 ve % 100 olduğunda en yüksek kristallik elde edilir.

Kitosanın çözünürlüğü genelde %1' lik veya 0,1 M asetik asit ile test edilir. Polimerin çözünmesi için gereken asit miktarı polimerin içerdiği $-NH_2$ gruplarının miktarından az olmamalıdır. Kitosanın çözünürlüğünü kontrol etmek oldukça zordur çünkü bu durum; DD parametresine, iyonik derişime, pH' a, protonlama için kullanılan asidin yapısına, asetil gruplarının polimer zincirindeki dağılımlarına ve polimerdeki hidroksil gruplarının hidrojen bağlarına bağlıdır.

Yüksek molekül ağırlığı ve dallanmamış düz yapısı Kitosanı asidik ortamlarda mükemmel bir viskozite artırıcı madde yapmaktadır. Kitosan konsantrasyonu arttıkça, ortam sıcaklığı azaldıkça veya Kitosanın asetilasyon derecesi arttıkça Kitosan çözeltisinin viskozitesi artar. Kitosan çözeltisinin hazırlandığı asit türüne bağlı olarak da viskozite değişmektedir (Singla vd, 2001).

Biyoparçalanabilir bir polimer olan Kitosan, toksik, iritan ve alerjik değildir. Bu özellikleriyle Kitosanın, farmasötik ve medikal açıdan önemli kullanım alanları mevcuttur. Bunun yanı sıra veterinerlik, tarım, ziraat, tekstil, kozmetik, dişçilik, besin endüstrisi, fotoğrafçılık gibi çeşitli alanlarda çok sayıda uygulamaları vardır.

1.2.2. Kitosanın Kullanım Şekilleri

Farmasötik alanda Kitosan kullanılarak jel, film, sünger, tablet ve mikropartiküler sistemler (mikroküre, mikroboncuk vb.) hazırlanmıştır.

Hidrojeller, üç boyutlu, su ve biyolojik sıvı varlığında şişebilen, çok miktarda sıvı tutabilen hidrofilik polimer yapılardır. İyonik, kovalent ve kovalent olmayan çapraz bağlama gibi yöntemlerle Kitosan hidrojeller hazırlanmaktadır. Kitosanın asit türevleri de UV irradyasyonla jel oluşturmaktadır. Hidrojellerdeki su içeriği, hidrojin geçirgenliğini, mekanik ve yüzey özelliklerini ve biyogeçimliliğini etkilemektedir. Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesinin jel oluşumu ve etkin madde salınımı üzerinde etkisi vardır.

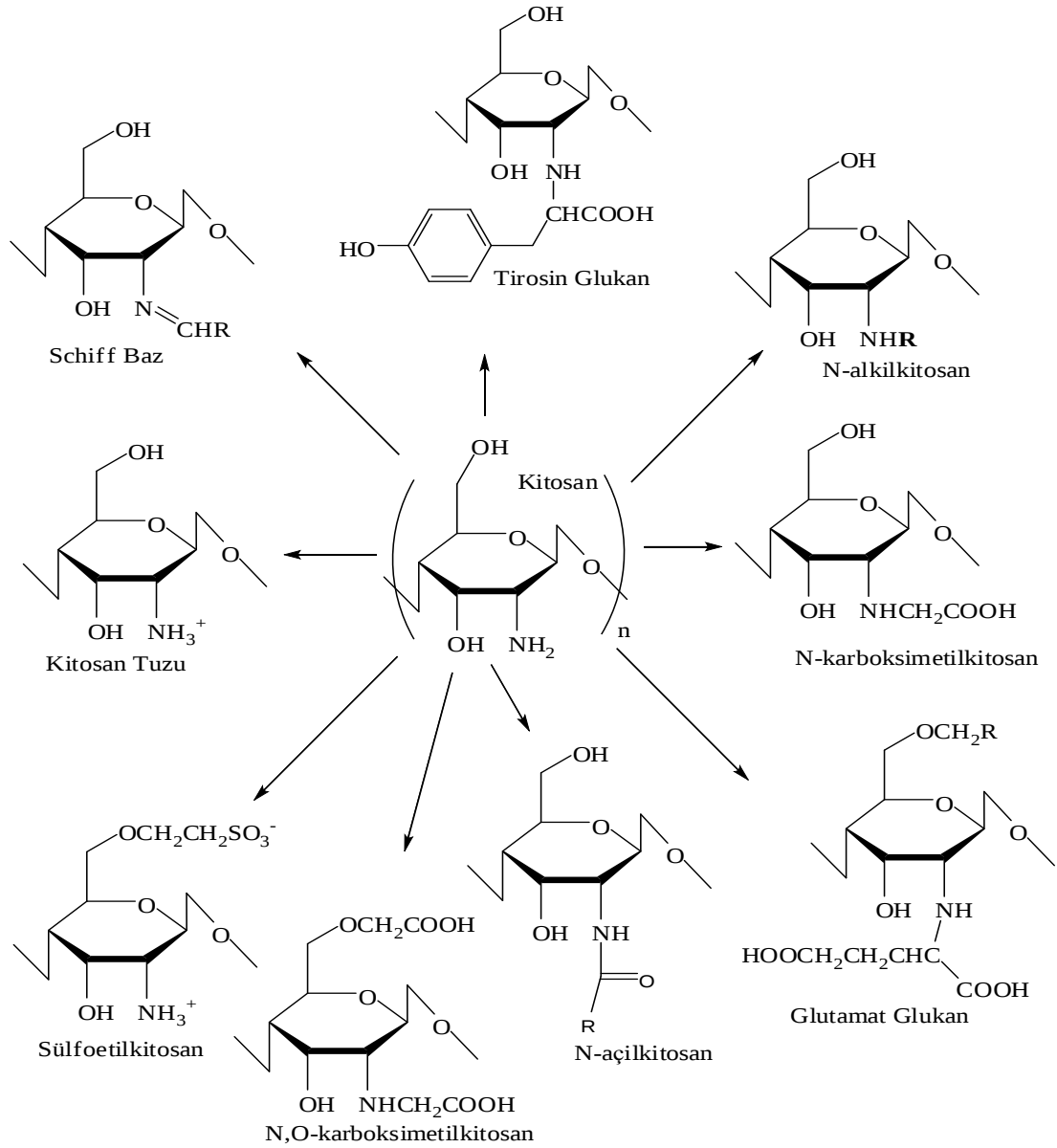
Kitosandaki deasetile edilen grupların yeniden asetillenmesi (reasetilasyon) ile jel hazırlandığında, Kitosan zincirlerinin uzunluğu ve reasetilasyon derecesi jel

oluşumunda ve etkin madde salınımında etkilidir. Düşük miktarlarda asetik anhidrit kullanıldığında jelleşme görülmezken yüksek miktarda kullanıldığında jelleşme olduğu bildirilmiştir (Aksungur, 2004).

Kitosan filmler genellikle Kitosan çözeltisinden hareketle çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanmaktadır. Kurutma etüvde, infrared yardımıyla ya da oda sıcaklığında 30–36 saat bekletilerek yapılmaktadır. Filmler, Kitosan çözeltisinin belli bir süre çapraz bağlayıcı çözeltisine batırılması ile çapraz bağlanmaktadır. Kitosan filmlerde, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça, filmlerin su tutma kapasitesinin ve filmlerden etkin madde salınımının azaldığı gösterilmiştir. Kullanılan Kitosanın molekül ağırlığına bağlı olarak filmlerin kalınlığı ve su tutma kapasitesi ve buna bağlı olarak Kitosan filmlerden etkin madde salınımı değişmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip Kitosan ile Kitosan-aljinat polielektrolit filmler hazırlandığında daha ince, transparan, su buharına daha az geçirgen ve su tutma kapasitesi daha yüksek filmler elde edilmiştir (Duman vd, 2004).

1.2.3. Kitosan Türevleri

Kitosanın sahip olduğu çoklu nükleofilik yapısı özellikle sentez çalışan organik kimyacıların dikkatini çekmiştir. Kitosan primer amin grubunun ve primer ve sekonder hidroksil gruplarının reaktivitesi nedeniyle kolayca türevlendirilebilmektedir. N-alkil Kitosan, N-karboksi alkil (aril) Kitosan, N-karboksiasil Kitosan, O-karboksialkil Kitosan, şeker türevleri ve metal iyon şelatları Kitosan türevlerinden bazılarıdır (Şekil 1.4.). Kitosanın enzimatik ya da kimyasal hidrolizi ve radyasyon depolimerizasyon yöntemi ile oligomerleri hazırlanabilmektedir (Hai, 2003). Kitosan oligomerleri daha düşük viskoziteye, molekül ağırlığına ve daha küçük zincirlere sahip olup nötral sulu çözeltielerde çözünebilir.



Şekil 1.4. Kitosan türevleri

Aldehit veya ketonlarla sentezlenen Schiff bazı Kitosan türevleri genellikle Kitosanın metal tutma kapasitesini arttırmaktadır (Muzzarelli, 1977). Yer değiştirme tepkimeleri sonucu oluşan Kitosan türevleri; O- ve N- karboksimetilKitosan, amfoterik polimer; 6-O-sülfat, antikoagülant; N-metilen fosfonik Kitosan, anyonik türevi; ve trimetilKitosan amonyum, kationik türevidir (Rinaudo, 2006).

1.2.4. Kitosan ve Türevlerinin Kullanım Alanları

Kitosan farmasötik alanda tablet eksipiyani olarak ve ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında; kozmetik alanda, saç, deri ve diş bakım ürünlerinde; tıp/dişçilik alanında yapay deri, cerrahi iplik, kontakt lens, antikoagülant, diş dolgu maddesi olarak; biyoteknoloji alanında, enzim, canlı hücre immobilizasyonu, hücre kapsüllenmesi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Kitosan membranların aynı zamanda yüksek gerilim kuvveti ve uygun geçirgenlik özellikleri sayesinde yapay böbrek membranı olarak kullanımına uygun olacağı bulunmuştur.

Tarım ve gıda endüstrisinde kullanımı;

- Antimikrobiyal madde olarak;
 - bakteri, küf gelişimini önleyici,
 - tarımsal hammaddelerde küf kontaminasyonunun ölçümünde kullanılmaktadır.
- Gıda endüstrisinde;
 - gıda ve çevre arasında nem transferinin kontrolü,
 - antimikrobiyal bileşiklerin açığa çıkım kontrolü,
 - antioksidanların açığa çıkım kontrolü,
 - besleyici maddelerin, tatlandırıcıların ve ilaçların ortaya çıkışının kontrolü,
 - oksijenin kısmen basıncını azaltma,
 - solunum oranını kontrol etme,
 - sıcaklık kontrol,
 - meyvelerde enzimatik kararmayı kontrol etme,
 - osmatik membranları ters çevirme.
- Katkı maddesi olarak;
 - içeceklerin ve meyvelerin asitlendirilmesi,
 - doğal tatlandırıcıları artırma,
 - kas yapısı kontrol maddesi,
 - kalınlaştırıcı ve stabilize edici madde,
 - gıda taklitçisi,
 - renk sabitleştirici.
- Besinsel kalite;
 - yüksek kolesterolü azaltıcı etkisi,

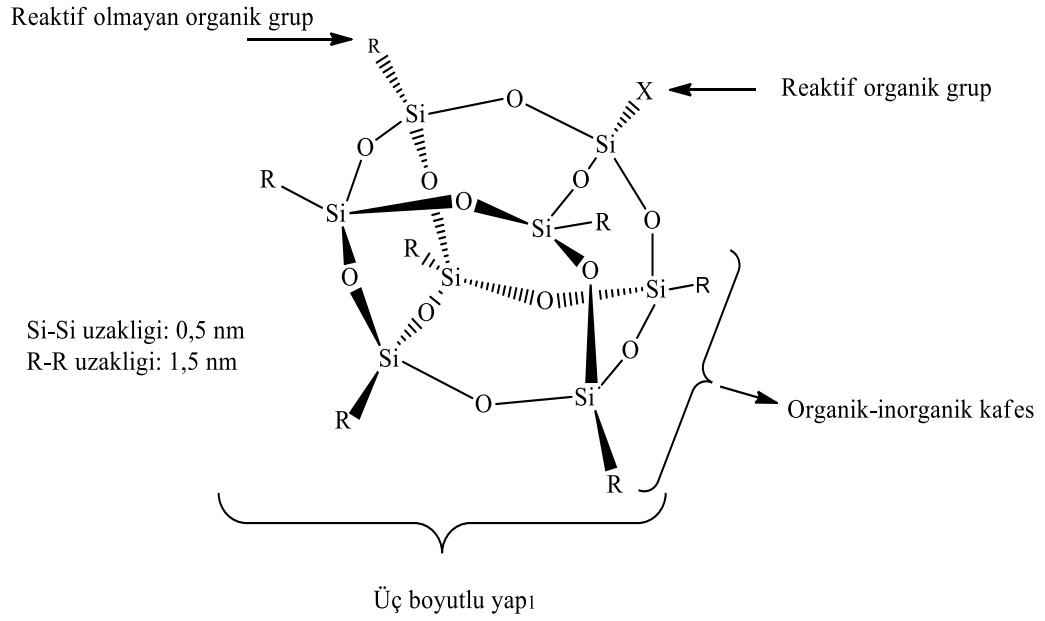
- kabuklu ve balık beslenmesinde katkı maddesi,
 - yağ absorpsiyonunu azaltma,
 - gastriti önleyici madde,
 - bebek besin içeriğinde.
- Suyun saflaştırılması;
 - metal iyonların, pestisitlerin ve fenollerin geri alınması,
 - renklendiricilerin uzaklaştırılması.
 - Diğer uygulamalar;
 - enzim inaktivasyonu,
 - kromatografi,
 - analitik ayıraç (Çaklı vd, 2004).

1.3. POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan)

1.3.1. POSS Yapısı

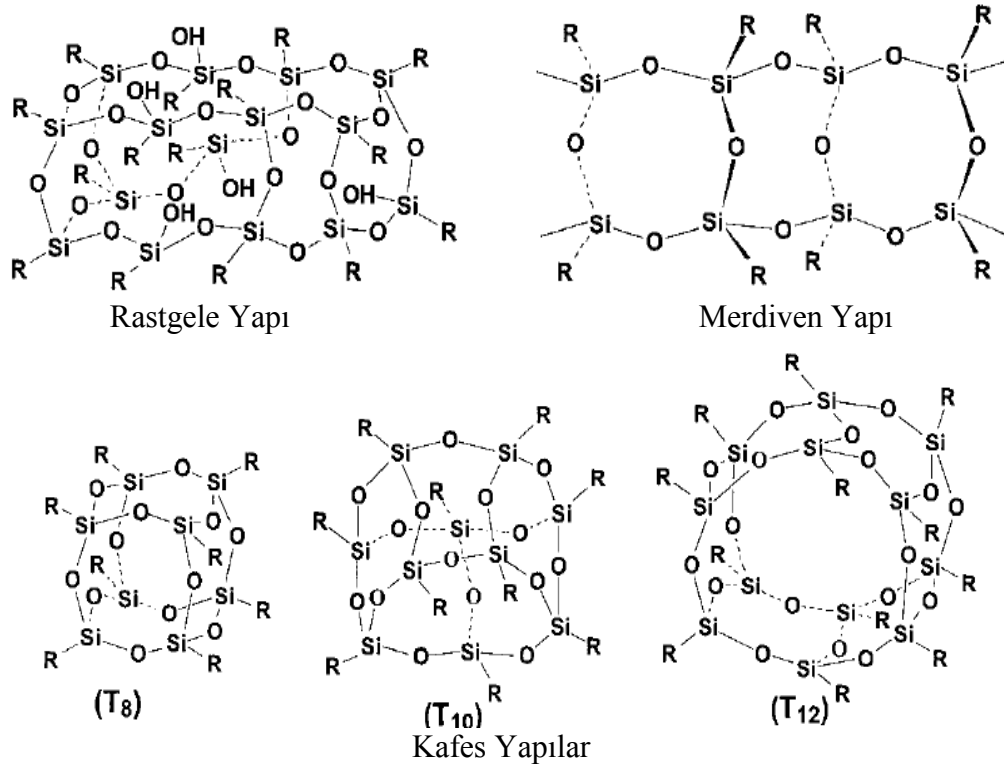
Organofonksiyonel silseskioksanların kimyası modern nanoteknolojide etkileyici yeni bir alanı ortaya çıkarmıştır (Harrison, 1997). Nano yapıllı polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) bileşikleri, değişik yeni nanokompozitlerde ve değişik uygulamalarda kullanılmaktadır (Xu, 2002; Constable, 2004). Polihedral oligomerik siloksanlar iyi tanımlanmış 3 boyutlu yapılardır (Sanches, 2001).

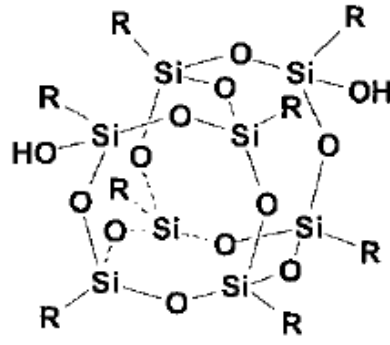
Silseskioksan terimi deneysel formülü $\text{RSiO}_{1.5}$ olan tüm yapıları ifade eder ve her bir silikon atomuna bağlı üç oksijen atomunu içerir (Şekil 1.5.). Genel formülü $(\text{RSiO}_{1.5})_{2n}$ ($n=4$ ve $R=$ H, alkil, aril, halojen vs. ve bunların isimleri sırasıyla hidridosilseskioksanlar, alkil silseskioksanlar, arilsilseskioksonlar, halosilseskioksonlar) olan silikon bileşiklerini ifade eder.



Şekil 1.5. POSS üç boyutlu yapı

Silseskioksanların yapıları; rastgele yapılar, merdiven yapılar, kafes yapılar veya kısmi kafes yapılar olabilir (Baney, 1995). Ayrıca kafes yapılar genellikle T_8 , T_{10} ve T_{12} formdadırlar (Şekil 1.6.).

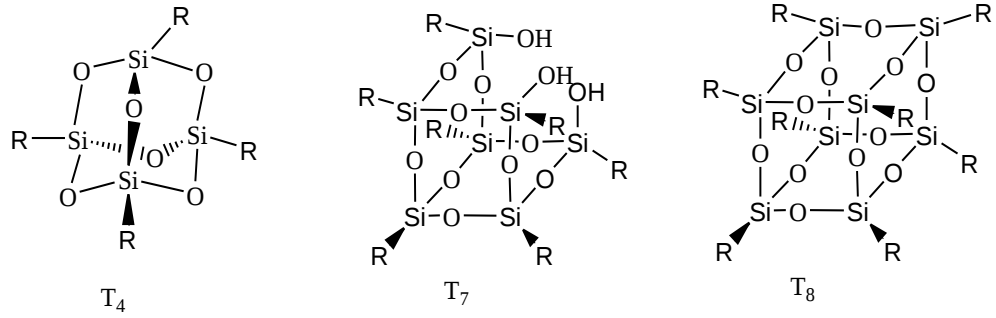




Kismi Kafes Yapı

Şekil 1.6. POSS yapıları (Kuo ve ark., 2011)

Aynı zamanda POSS molekülleri çeşitli kafes yapılarında bulunabilirler (Şekil 1.7.).



Şekil 1.7. POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları

Silikat kafesler, polihedral oligo silseskioksan olarak bilinir ve bunlar bir takım halkalara bağlı sınırlı, üç boyutlu moleküler yapıdadır.

Oligo- öneki bileşiklerde silseskioksan birimlerinin az sayıda mevcut olduğu anlamına gelir; octa- öneki ise bağların numarasını içerir. Terminolojide bileşik ile ilgili genelde şu anlamlar kullanılmaktadır:

- Sil— silikon,
- seski— her bir silikon atomuna bağlı bir buçuk oksijen atomunu,
- oksan— silikon atomuna bağlı bir hidrokarbon grubunu.

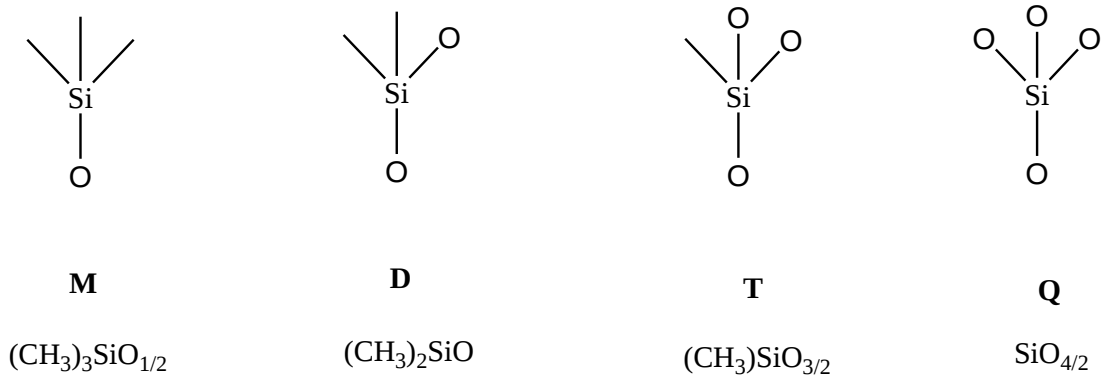
Silikon-oksijen kümeleri kafes yapıdadır, küp yapıda değildir. Ayrıca Si-O-Si ve O-Si-O bağları 90 °C açıda değildir. Si-Si uzaklığı 0,5 nm ve R-R uzaklığı 1,5 nm değere yakındır.

Bazı diğer örnekler çoğunlukla hekza-, okta-, deka- gibi tekrarlanan birimlerin sayısını gösterir. Fakat en sık olarak oktahedral silseskioksanlar kullanılmaktadır.

Silseskioksanlar küresel oksanları (siferosiloksanlar) ifade eder, çünkü polihedral yapıların topolojik karşılığı küre anlamına gelmektedir. Diğer ortak isimler; hidrido silseskioksanlar, oligo silseskioksanlar, organil silseskioksanlar ve POSS' yi içermektedir.

1.3.2. POSS, Adlandırma

Daha çok genel adlandırma yöntemi kullanılmaktadır. Silikon atomuna bağlı olan oksijen atomu sayısı dikkate alınır (Şekil 1.8.). Silikon atomuna bir oksijen atomu bağlı ise M (mono-tekdeğişkenli), iki oksijen atomu bağlı ise D (di-2 değişkenli), üç oksijen atomu bağlı ise T (tri-3 değişkenli), 4 oksijen atomu bağlı ise Q (quaternary-4 değişkenli) olarak adlandırılır (Voronkov, 1982).



Şekil 1.8. Çeşitli POSS molekülleri (Hartmann-Thompson, 2011)

1.3.3. POSS, Özellikleri

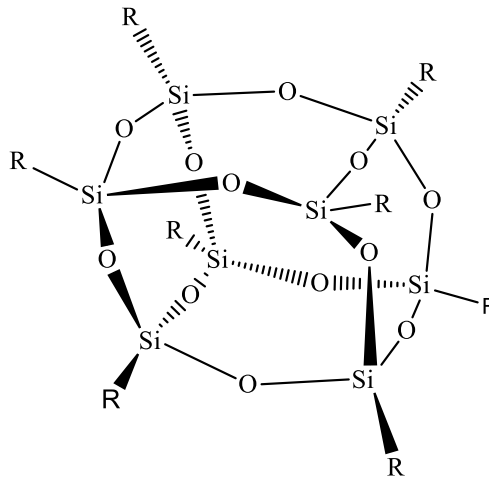
POSS bileşikleri silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında gerçek bir organik-anorganik hibrit yapıdır. İnorganik yapı silisyum ve oksijenden oluşmuştur ($\text{SiO}_{1.5}$).

Bu yapı dıştan organik değişkenlerle kaplıdır. Bu değişkenler tamamen hidrokarbon olabilir veya polar yapıli fonksiyonel gruplu bir dizi içerebilir. POSS nanoyapılı kimyasallar 1-3 nm çapındadırlar ve mümkün olabilir en küçük silika partikülleri olarak düşünülebilir. Bunlar moleküler silakalar olarak görülebilir. Ayrıca

silikanın aksine, dış yüzeyinde her biri POSS molekülü içeren organik değişkenli silikonlar veya doldurucular, polimerlerle, biyolojik sistemlerle veya yüzeylerle uyumlu olarak üretilirler. Ayrıca bu gruplar özel olarak reaktif veya reaktif olmayan olarak dizayn edilebilirler. POSS' nin anorganik iskeletinde bulunan R grubu çözünürlüğü ve uyumluluğunu belirlerken, X grubu da malzemenin reaktivitesini belirler.

POSS nanoyapıları değişik olarak bir veya daha fazla kovalent bağ içeren reaktif gruplar olarak da hazırlanabilir ve bunlar polimerizasyon, aşılama, yüzey bağlama veya diğer transformasyonlar için uygundur (Lichtenhan, 1999). Geleneksel organik bileşiklerin aksine, POSS kimyasalları uçucu organik bileşenler bırakmaz ve bunlar kokusuz ve çevreyle dostturlar.

Harrison (1997), polihedral silseskioksanları her bir tepede bir silikon atomu ihtiva eden kafes formunda bir takım Si-O bağ merkezli bileşikler olarak tanımlar. Moleküle bağlı olan değişkenler yapının köşelerindeki silikon atomlarının etrafında koordine olmuşlardır (Şekil 1.9.). Bağlı olan bu değişkenler kafes molekülünün fiziksel özelliklerini çoğunu belirlemede önemli bir role sahiptir.



Şekil 1.9. POSS üç boyutlu yapı

1.3.4. POSS, Kullanım Alanları

Baney ve ark. (1995), silseskioksanların özellikle de merdiven yapılı silseskioksanların yapıları, hazırlanmaları, özellikleri ve uygulamalarını derlemiştir. Bu araştırmada polifenilsilseskioksan (PPSQ), polimetilsilseskioksan (PMSQ),

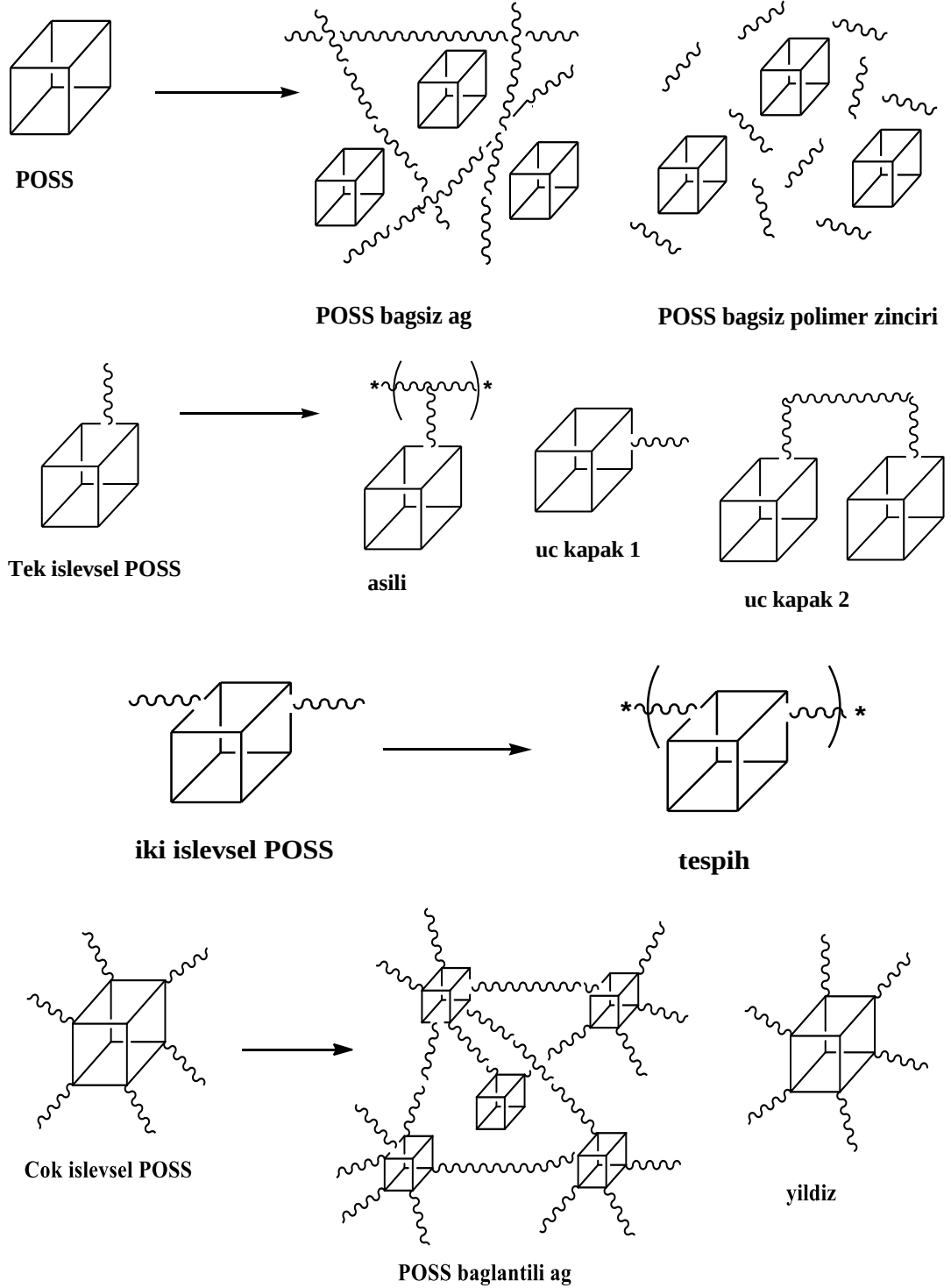
polihidridosilsekioksan (PHSQ) yapıları vardır. Bu merdiven yapılı polimerlerin termal dayanıklılığı ve 500 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda bile oksidatif dayanıklılığı vardır. Ayrıca bunların yalıtım özellikleri ve gaz geçirgenlik özellikleri de vardır. Bu özelliklerinden dolayı bu merdiven yapılı siloksanların geniş bir kullanım alanı vardır; fotodirenç kaplamalarda, elektroniklerde, optik cihazlarda, koruyucu filmlerde, yarıiletken cihazlarda, sıvı kristal görüntüleme elementlerinde, manyetik medya kayıt cihazlarında, optik fiber kaplamalarda, gaz ayırım membranlarında, seramik bağlayıcılarda, ilaçlarda kullanılmaktadırlar.

Çoğu silikonların ve doldurucuların aksine, POSS molekülleri dış yüzeyde organik değişkenler içerir ve çoğu polimerle uyumludur veya karışabilir. POSS moleküllerinin yaklaşık olarak 1-3 nm çapında olması çok büyük bir avantajdır. Bu büyüklükteki POSS molekülleri, moleküler boyutta tüm polimerik yapıların ve zincirlerinin arasına çok rahat girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir (Feher, 1999). POSS kimyasalları seçimli olarak değişik kombinasyonlarda; reaktif olmayan değişkenler veya reaktif fonksiyoneller olarak yapılabilir. Böylece POSS nanoyapılı kimyasallar kopolimerizasyon, aşılama veya karıştırma ile ortak plastiklerin içerisine kolayca birleştirilebilir (Haddad, 1999).

Çoğu geleneksel organik bileşiklerin aksine POSS türevleri kalıcı (uçucu olmayan), kokusuz ve çevreyle dosttur. Polimerik madde içine birleşen POSS parçaları, polimerlere dayanıklılık, katılık gibi mekanik özellikler ve ayrıca yanıcılıkta azalma, ısı evrimi, viskozluk verir. Bu artışlar termoplastik ve termoset polimerlerde genişçe uygulanabilir (Wang, 2001). Özellikle polimerler içine POSS parçalarının birleşiminin uyumu basit karıştırma ve kopolimerizasyon sayesinde. Ek olarak POSS monomerleri, monomer karışımlarında çözünür ve polimer içine gerçek bir moleküler dağılma ile birleşir. POSS nanoyapılarının kullanıldığı katalizör desteklerinde, görüntüleme reaktiflerinde, ilaç dağıtım iskelelerinde ve biyomedikal uygulamalarda önemli gelişmeler beklenmektedir (Wu, 2009; Kawakami, 2010).

POSS ile fonksiyonelize edilmiş reaktif organik gruplar fiilen herhangi mevcut polimer sistemlerine aşılama, kopolimerizasyon veya karıştırma ile birleştirilebilir. Polimerik maddeler içine POSS nanokümelili kafeslerin birleşimi polimer özelliklerinde yüksek sıcaklıklara ve oksidasyona direnç, yüzey sertleştirme ve tutuşmada azalma gibi önemli iyileştirmelerle sonuçlanabilir. Bu yüzden POSS bağlı polimerlerin ve

kopolimerlerin araştırılmaları son yıllarda oldukça hızlanmıştır. POSS fonksiyonel gruplarının sayısına bağlı olarak çeşitli yapılarda polimer/ POSS nanokompozitleri elde edilebilir (Şekil 1.10.) (Pan, 2007).



Şekil 1.10. Polimer/POSS nanokompozitleri (Kuo, 2011)

Hibrit plastikler kolayca erimeyen ve yanmayan plastiklerdir. Geleneksel plastiklere göre kırılması daha zordur yani yüksek performanslı plastiklerdir. Bu yeni plastikler ham petrolden çok, kumdan elde edilir ve POSS kimyasalları içerir. Kum gibi POSS' de silisyum ve oksijenden oluşur. Aralarındaki fark moleküler yapıdan kaynaklanmaktadır. Her bir silisyum atomuna etil, metil, izobütil gibi bağlı çeşitli gruplar içerir. Silisyuma bağlanmış bu organik gruplara bağlı olarak plastiklerin özellikleri çok farklı olarak değişir. Bazı gruplar sertliği daha iyi geliştirdiği gibi bazı gruplar ise termal kararlılığı artırır. Normal plastiklerde polimer zincirleri birbiri üzerinde serbestçe hareket ederler, düşük sıcaklıklarda erimelerinin sebebi budur. Ancak POSS moleküllerinin yapıya eklenmesi ile polimer zincirlerinin hareketi engellenir, bunun sonucu olarak da yapıyı bozmak zorlaşır ve erime sıcaklığı artar. Saf POSS' den yapılan plastikler sıcaklığa en dayanıklı plastiklerdir (Kıvılcım, 2008).

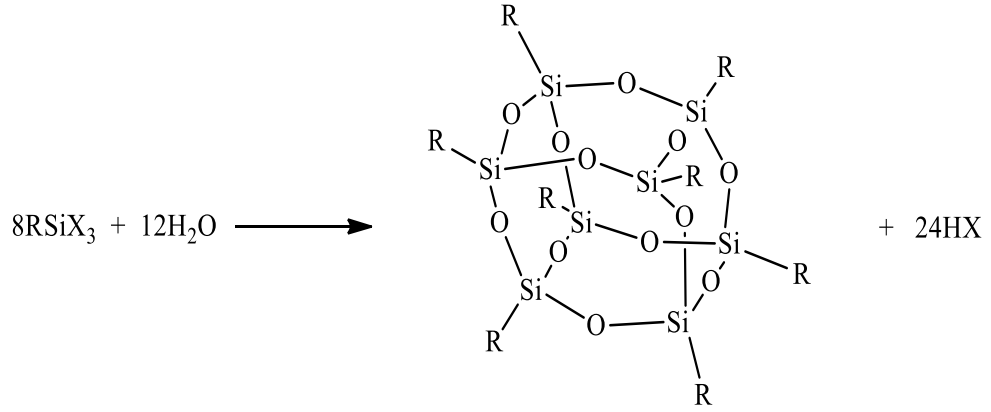
1.3.5. Oligosiloksan ve POSS Sentezleri

Oligosiloksan sentezleri: İlk oligomerik silseskioksan ($(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$), çok düşük verimle de olsa Scott (1946) tarafından, metiltriklorosilan ve dimetiltriklorosilanın ko-hidrolizinden elde edilmiştir.

Barry ve Gilkey (1949), deneysel formüllerle ilk olarak patent aldı ve düşük moleküler ağırlıkta olan, polisiklik hidroliz ürünleri ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiO}_{1.5}$), ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$) ve ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiO}_{1.5}$) toz halindeki alkali tuzlu alkiltriklorosilandan uygun sıcaklıkta elde etti. Sprung ve Guenter (1955), yapısı $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_8\text{OSiCH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$ olan ürünleri aynı metodla izole etmiştir. Bu silikon kimyasını bu alanda başlatan gelişmedir.

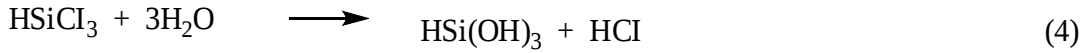
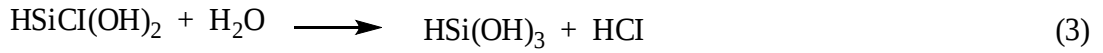
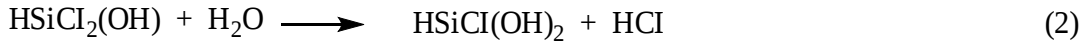
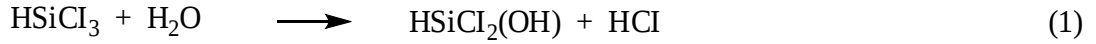
Rusya'da araştırmacılar POSS yapılarını oligo organil siklosilanların kondenzasyonu ile elde edilebilmesini sağlayan önemli yollar buldular (Andrianov, 1973). Bunların sentezleri 1,3,5,7-tetrametilsiklotetrasiloksan ve 1,3,4,7-tetrafenilsiklotetra-1,3,5,7-siloksanol olan iki siklik siloksanların baz katalizörlüğünde dehidrokondenzasyonu içerir.

POSS bileşiklerini elde etmede en çok kullanılan ortak metod silan fonksiyonlu trialkoksimonomerlerin (XSiY_3) hidrolitik kondenzasyonudur. Genel şema Şekil 1.11.'de gösterilmiştir (Voronkov, 1982).



Şekil 1.11. Hidrolitik kondenzasyon

Kudo ve Gordon (1998), trihidroksisilan'a (HSi(OH)_3) biçimlenen triklorosilan (HSiCl_3) hidroliz mekanizmasını teorik çalışmasını gerçekleştirmiştir. Başlangıçtan itibaren mekanik metotları kullanarak, reaksiyonların adım adım gerçekleşme yollarını açıklamışlardır (Şekil 1.12.).

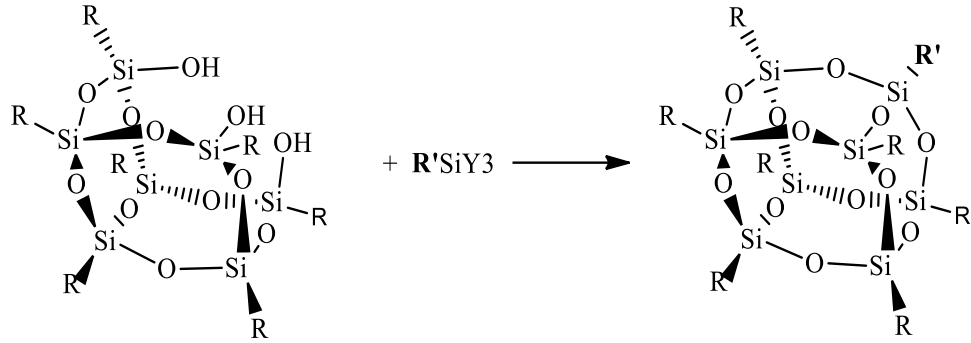


Şekil 1.12. HSiCl_3 ' ün hidroliz mekanizması

POSS Sentezleri: monomerlerin polikondenzasyonu siloksan sentezlerinde klasik bir yoldur. Bu reaksiyon çeşitli R gruplarına sahip monomerlerin varlığında yapıldığı zaman hetero değişkenli bileşik karışımları elde edilir ve istenilen tek fonksiyonlu ürünleri içerir.

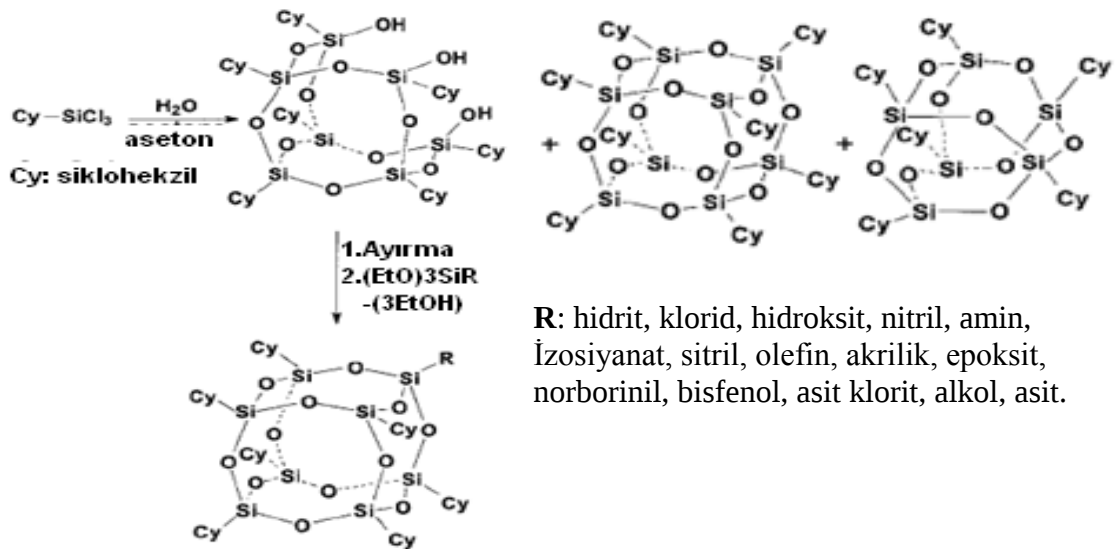
Feher ve ark. (1989), tam olarak yoğunlaşmamış $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (T_7) tipli moleküllerden başlayan bir reaksiyon metodu geliştirmişlerdir. Uç silanol grubu $\text{R}'\text{SiCl}_3$ ' e göre çok reaktiftir ve tamamen yoğunlaşmış ürünler verirler (Şekil 1.13.). Silandaki R gruplarının değişimi tek fonksiyonel çeşitli siloksan kafeslerinin sentezine olanak sağlar (Ruffieux, 2001). İstenen fonksiyonellik elde edilinceye kadar sonraki transformasyonların oluşumu sağlanabilir. Ayrıca, tam olarak yoğunlaşmamış

siloksanlar Si-O iskeletinde hetero- ve metal siloksanların oluşumu için bir yol sunar (Murugavel, 1996).



Şekil 1.13. Tek fonksiyonel POSS sentezi

Başka bir örnek silseskioksanların ticari olarak mevcut olan organotriklorosilanların kontrollü olarak yapılan kondenzasyonu ve hidrolizi sonucu sentezlenmesidir (Fesh, 1989). Baskın olarak elde edilen reaksiyon ürünleri iki veya üç kalıntı silikon-hidroksil fonksiyonel grupları içeren kısmen biçimlenmiş kafesli heptamerik siloksanlardır. Sikloheksiltriklorosilanın kontrollü hidrolizi ve kondenzasyonu Şekil 1.14.'de gösterilmiştir. Ham ürünler reaksiyon koşulları ve zamanla değişir. Yayımlanan bir örnek, üç SiOH fonksiyonu içeren %45 heptameriksiloksan, kapalı formda %40 hekzamer ve %15 oktamersiloksan içermektedir (Fesh, 1989).



Şekil 1.14. Tek fonksiyonel POSS sentezi

POSS ($\text{RSiO}_{1.5}$)_n, R=H ve n=8, 10, 12, 14 veya 16 olan, genel olarak trialkoksisilanların (HSi(OR)_3) veya triklorosilanların (HSiCl_3) yoğunlaşması veya hidroliziyle elde edilir (Voronkov, 1982). POSS türevlerinin formasyonuna izin veren birkaç tipik polikondenzasyon örnekleri çizelge 1.3.' de gösterilmiştir.

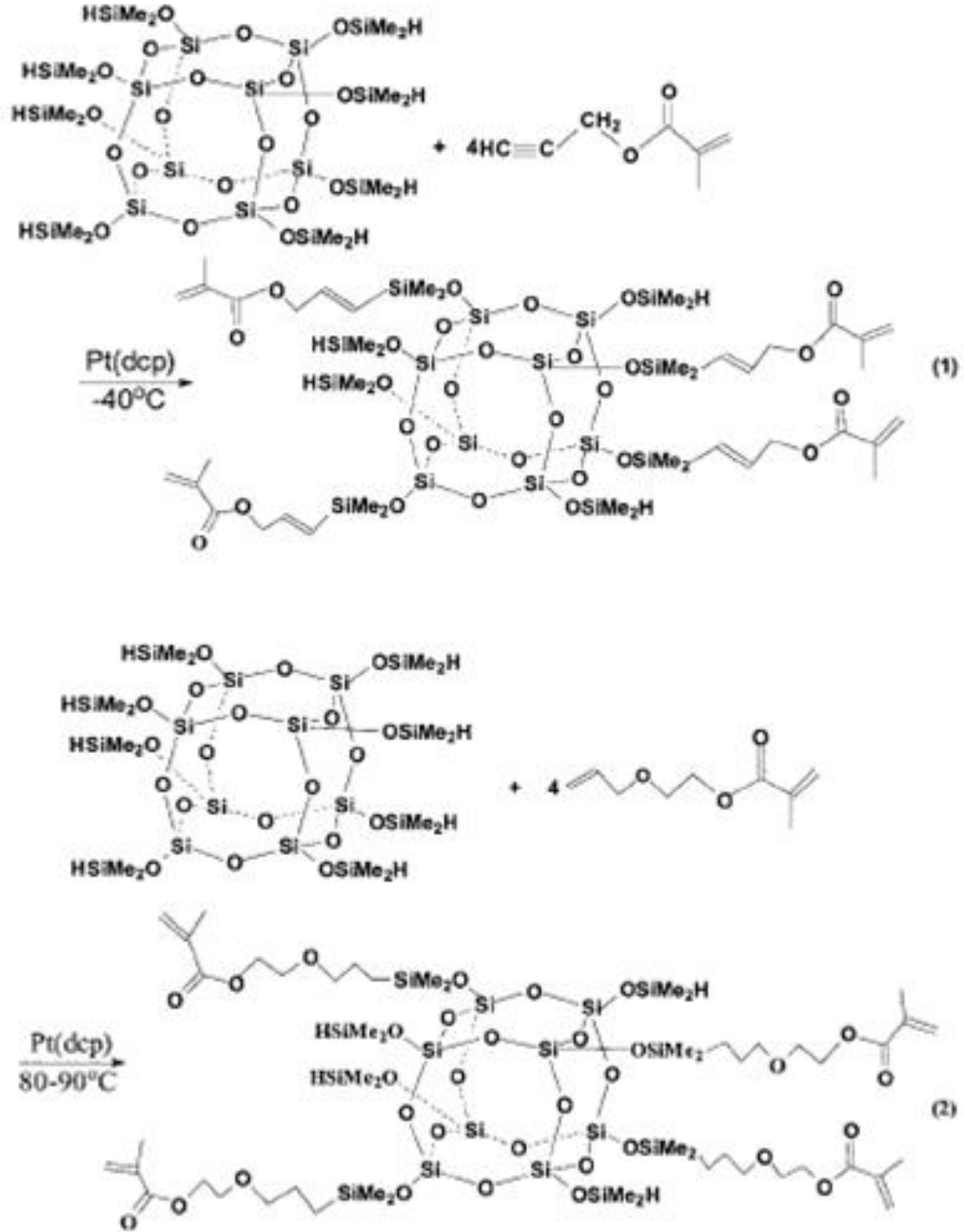
Çizelge 1.1. XSiY_3 başlangıç maddeleri ile elde edilen POSS örnekleri

X	n	Y	Çözücü	Katalizör	Verim(%)
H	8	OCH ₃	Sikloheksan	HCl+CH ₃ COOH	13
H	10, 12, 14, 16	Cl	Benzen	H ₂ SO ₄ +SO ₃	15-35
CH ₃	6	OC ₂ H ₅	Benzen	HCl	-
CH ₃	8	Cl	Metanol	HCl	37
CH ₃	10, 12	OC ₂ H ₅	Benzen	KOH	-
C ₂ H ₅	6	OC ₂ H ₅	Benzen	HCl	-
C ₂ H ₅	8	Cl	Metanol	HCl	37
C ₂ H ₅	10	Cl	Bütanol	HCl	16
C ₆ H ₁₁	6	Cl	Aseton	HCl	7
C ₆ H ₁₁	8	OCH ₃	Nitrobenzen	OH	-
CH=CH ₂	8	OCH ₃	Metanol	HCl	20
CH=CH ₂	10	OCH ₃	Bütanol	HCl	-
C ₆ H ₅	8	OCH ₃	Benzen	PhCH ₂ (CH ₃) ₃ NOH	88
C ₆ H ₅	10	OC ₂ H ₅	THF	Me ₄ NOH	-
C ₆ H ₅	12,22,24	OC ₂ H ₅	THF	Me ₄ NOH	-

Reaksiyon oranı, oligomerizasyon sıcaklığı ve polihedral bileşiklerin verimi birkaç faktöre bağlı olarak değişir. İlk olarak, çözeltideki başlangıç monomerinin konsantrasyonu önemli değişkendir. Diğer önemli değişkenler, çözücü doğası, başlangıç monomerindeki X değişkeni, monomerdeki Y fonksiyonel grupların doğası, kataliz tipi, reaksiyon sıcaklığı, su eklenme oranı ve polihedral oligomerlerin çözünürlüğünü içerir (Voronkov, 1982).

Çok fonksiyonel POSS türevleri, R' reaktif bir grup olmak koşuluyla RSi(OEt)_3 ' ün yoğunlaşmasıyla yapılmıştır ve yukarıda tarif edilmiştir. Bu reaksiyon ürünleri bir okta-fonksiyonel POSS olan $\text{R' (SiO}_{1.5})_8$ ' dir. Diğer yaklaşım fonksiyonel POSS

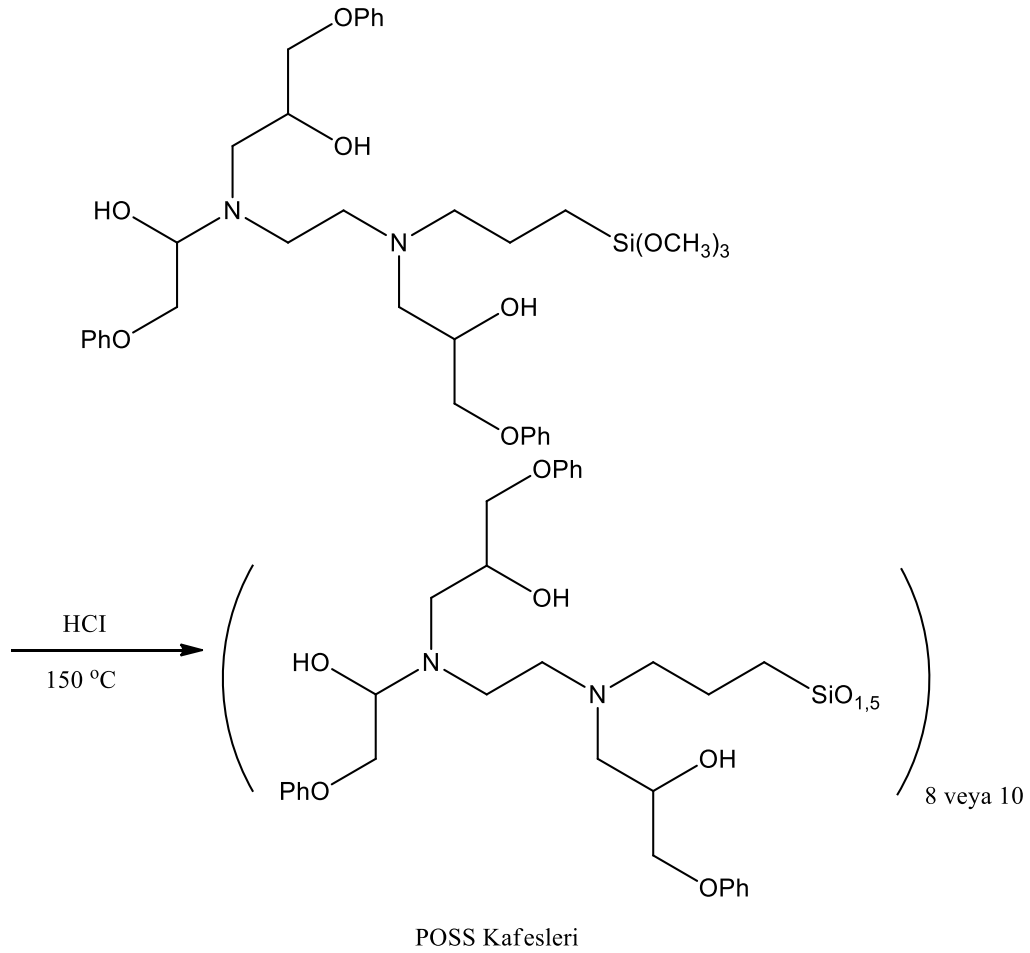
kafeslerini içerir ve önceden oluşturulmuştur. Örneğin, bu Pt katalizörlüğünde $(\text{HSiO}_{1.5})_8$ ve $(\text{HMe}_2\text{SiOSiO}_{1.5})_8$ kafesli alken veya alkinlerin hidrosilasyonu ile başarılı bir şekilde elde edilebilir (Şekil 1.15.) (Sellinger, 1996; Zhang, 2000). Bu durumda, $(\text{HMe}_2\text{SiOSiO}_{1.5})_8$, literatürdeki yollar izlenerek sentezlenmektedir (Hasegawa, 1993).



Şekil 1.15. Çok fonksiyonel POSS sentezleri

Çok fonksiyonel POSS türevlerinin sentezlerine diğer örnek değiştirilmiş

aminosilanların basit hidrolitik kondenzasyonudur ve Fasce tarafından (1999) raporlanmıştır. Bir trifonksiyonel aminosilan olan N-(B-aminoetil)-y-aminopropiltrimetoksisilan, 24 saat, 50 °C’ de kapalı küçük cam balonda stokiometrik oranda fenilglisidil eterle reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon, epoksi ve amin reaksiyonundan oluşturulan metoksisilan grupları ve ikincil hidroksiler arasındaki moleküllerden oluşan oligomerlerin üç değişkenli daha fazla ürünün oluşumuna izin verir. Bu ürün hidrolitik kondenzasyona bağlı olduğu zaman çeşitli katalizörler kullanılmalı (HCl, NaOH, HCOOH) ve sıcaklık 150 °C’ ye ulaşmalıdır ve bunun sonucunda n=8 ve 10 olan POSS türevleri elde edilir (Şekil 1.16.).



Şekil 1.16. Çok fonksiyonel POSS sentezleri

POSS sentezlerini etkileyen faktörler; polihedral oligo silseskioksanların sentez mekanizmaları karmaşıktır ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir. POSS

moleküllerinin sentezlerini etkileyen bir dizi faktör şunlardır:

Başlangıç monomerinin çeşidi ve konsantrasyonu; silan başlangıç grubu RSiX_3 teki R' nin doğası, tamamen yoğunlaşmış veya eksik olarak yoğunlaşmış silseskioksanların izole edilebileceğini belirler (Ishida, 1979; Winkhofer, 1992).

Çözücü doğası; çözücü molekülleri, çözeltideki reaksiyon türleriyle etkileşime girer. Silseskioksan sentezlerinde çözücüler güçlü bir rol oynarlar (Pescarmona, 2001).

Başlangıç monomeri X ve R değişkenlerinin doğası; hidroliz edilebilir X grubunun doğası, tüm yoğunlaşma süreçlerinde önemlidir. Örneğin $\text{X}=\text{Cl}$ ve hidroliz ürünü HCl , hidroliz ve kondenzasyonu artırır (Harrison, 1997). Büyük R değişkenlerinin baz katalizli hidrolitik kondenzasyonu, asidik katalizli reaksiyonlardan daha yüksek verimle gerçekleşir (Bassindale, 2003). Ek olarak, $(\text{n-Bu})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ve $(\text{m-MeC}_6\text{H}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ gibi büyük çevresel gruplu POSS asidik katalizörler kullanılarak sentezlenmiştir (Feher, 1989).

Sıcaklık; sıcaklık reaksiyonun hidroliz ve kondenzasyon oranlarını etkiler. Daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda polihedral oligo silseskioksan elde edilmiş, daha yüksek sıcaklıklarda ise çoğu zaman sadece tek ürün olarak silseskioksan polimerleri elde edilmiştir (Harrison, 1997).

Su eklenme oran ve miktarının, silan hidrolizini kapsayan etkisi Harrison (1997) tarafından rapor edilmiştir.

Polikondenzasyonun birkaç örneği, hem asidik hem de bazik koşullar altında çeşitli POSS yapılarının reaksiyon verimi çizelge 1.2. (Hartmann-Thompson, 2011)' de özetlenmiştir.

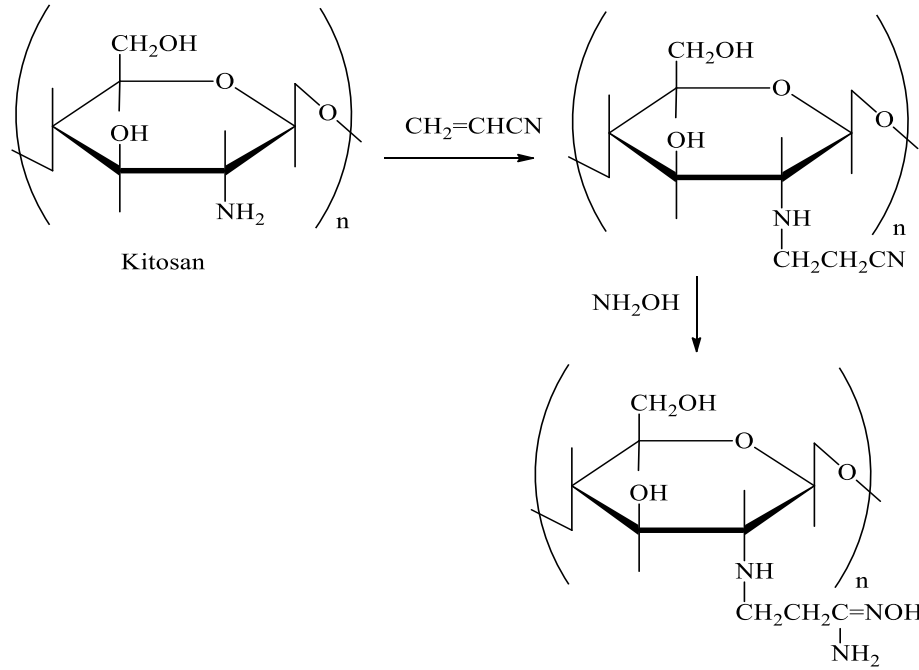
Çizelge 1.2. RSiX_3 ' ün hidrolitik kondenzasyonu ile elde edilen POSS örnekleri

RSiX₃	Ürün	Verim (%)	Katalizör
HSi(OMe)_3	$\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	13	Asit
HSiCl_3	$\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	23	Asit
MeSi(OEt)_3	$\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	89	Baz
$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	$(\text{CH}_2=\text{CH})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	20	***
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	88-89	Baz
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OEt)}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$	49	Baz

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

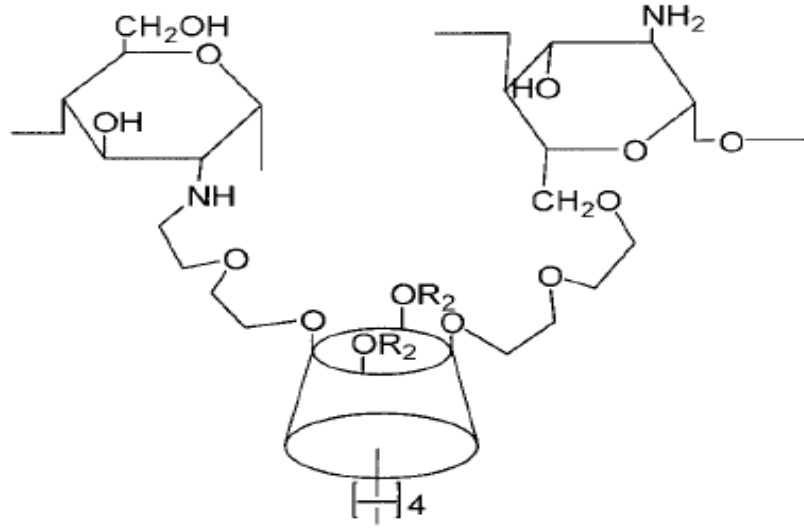
2.1. Kitosan İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Kondo ve ark. (1999), deasetilasyon derecesi %100 olan Kitosanın siyanoetil-Kitosan türevini sentezleyip elde ettikleri bu bileşiği hidroksilamin ile muamele ederek amidoksim-Kitosanı sentezlemişlerdir (Şekil 2.1.). Bileşiğin yapısını elementel analiz ve FT-IR ile aydınlatmışlardır. Sentezledikleri bu bileşiğin metal adsorpsiyon özelliğini inceleyip, sonuçları *N*-(sülfopropil)-Kitosan ile kıyasladıklarında; Cu(II) adsorpsiyonu için 1,6 kat daha iyi sonuç elde ettiklerini rapor etmişlerdir.



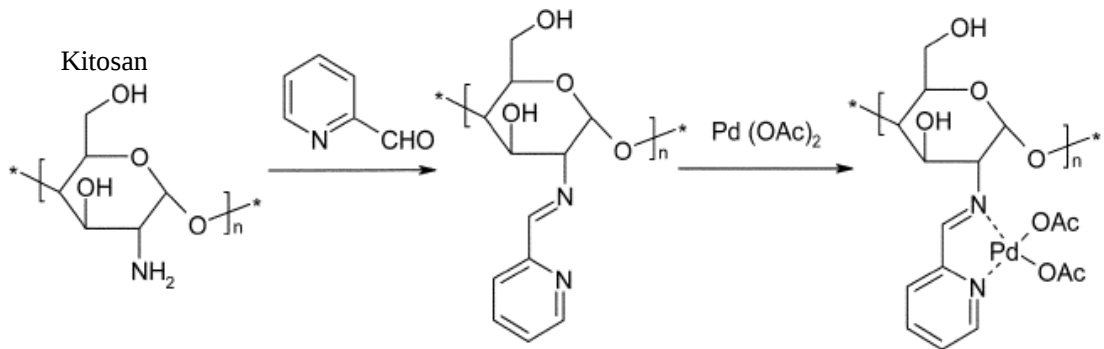
Şekil 2.1. Kitosanın amidoksim türevinin eldesi

Li ve ark. (2003), yaptıkları çalışma ile Kitosanın ilk kez kaliksaren türevinin sentezlendiğini bildirmişlerdir (Şekil 2.2.). *p*-tert-butylcalix[4]arene kullanarak elde ettikleri bileşiklerin analizleri için elementel analiz, FT-IR, XRD ve SEM yöntemlerini kullanmışlardır. Organik çözücülerde çözünmeyen kaliksaren-Kitosan bileşiklerinin Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , ve Hg^{2+} metal iyonları için adsorpsiyon kinetikleri çalışılmıştır. Sonuç olarak metal adsorpsiyonunda bir seçicilik oluştuğunu ve bunun kaliksaren grubundan kaynaklandığını rapor etmişlerdir.



Şekil 2.2. Kitosanın kaliksaren türevi

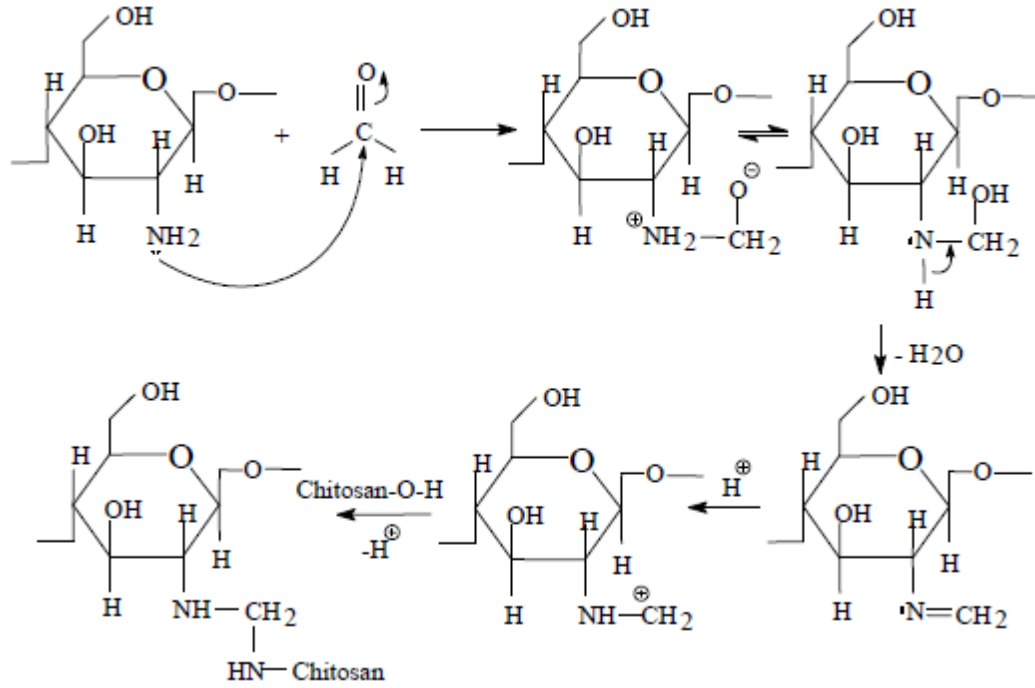
Hardy ve ark. (2004), Kitosan ile 2-piridinkarkoksialdehit' i etanol ortamında geri soğutucu altında 18 saat kaynatıp, Schiff baz-Kitosan bileşiğini elde etmişlerdir (Şekil 2.3.). Bileşiği elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Yeni tip Kitosan türevi olduğunu belirttikleri bileşiğin Pd kompleksini sentezlemiş ve Heck ve Suziki tepkimelerinde katalizör olarak kullanmışlardır. Katalizör çalışması sonuçlarını, literatürdeki değerlerle kıyasladıklarında sentezledikleri kompleksin oldukça etkin bir katalizör olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.3. Kitosanın piridil imin türevi ve Pd kompleksinin eldesi

Singh ve ark. (2005), Kitosanın formaldehit ile çapraz bağ hidrojellerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.4.). Sentezlenen hidrojellerin yapı tayin işlemleri FT-IR ve

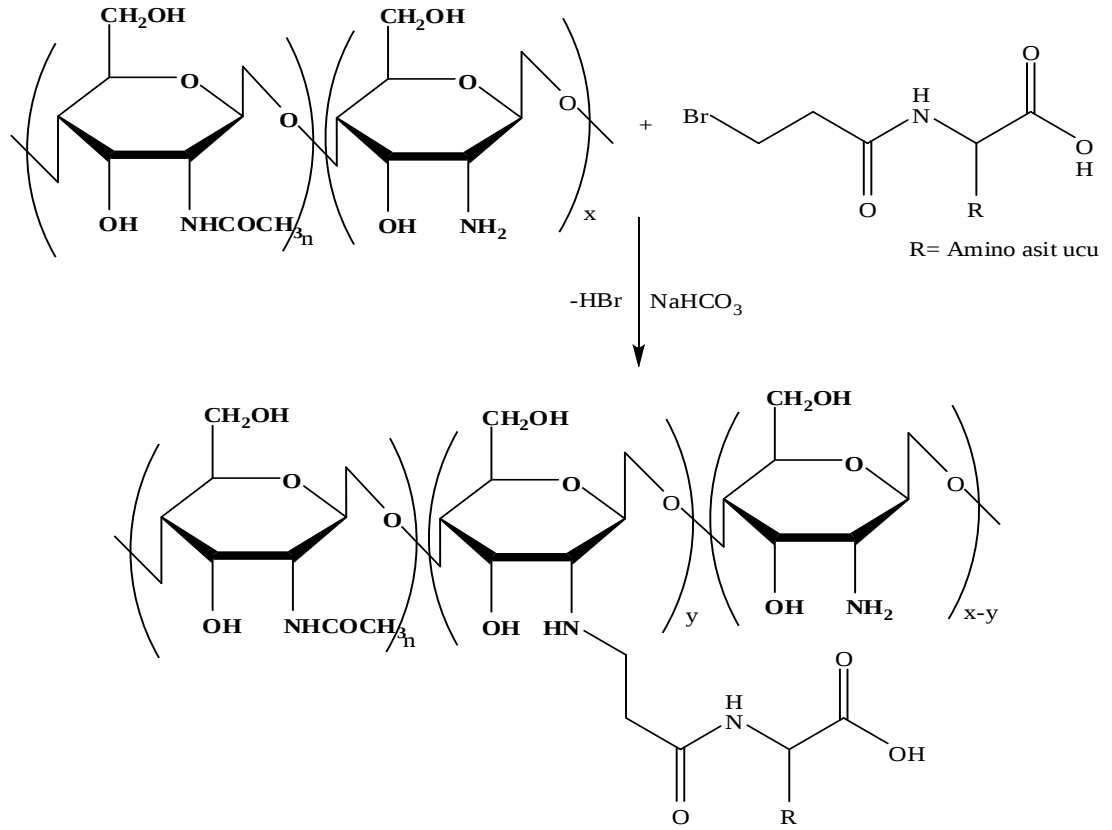
çözücü tutma kapasitesi tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcının hidrojel su absorplama kapasitesi üzerindeki etkileride araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir. Çapraz bağlı polimerik hidrojellerin yüksek bir şişme oranı sergilediği belirtilmiştir.



Şekil 2.4. Kitosanın çapraz bağlayıcı formaldehit ile tepkimesi

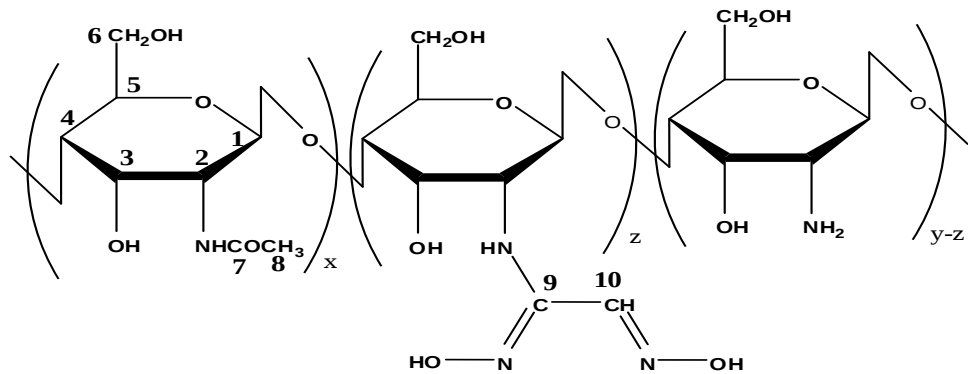
Huang ve ark. (2007), Kitosan destekli metalletetraphenylporphyrin' lerin sentezini gerçekleştirip, metal (Fe^{3+} , Co^{2+} ve Mn^{3+}) içeriğini UV-Vis. Spektroskopisi yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri kompleksleri sikloheksan oksidasyonu tepkimelerinde heterojen katalizör olarak kullanmışlardır. Sonuç olarak en iyi dönüşümün Co^{2+} kompleksi ve en iyi seçiciliğin Fe^{3+} kompleksi tarafından gerçekleştiği bildirilmiştir.

Gomes ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada; Kitosan ile aminoasitleri muamele etmiş ve N-(γ -propanoyl-amino asit)-Kitosan türevlerini elde etmişlerdir (Şekil 2.5.). FT-IR, ^1H NMR, DSC ve SEM yöntemlerini kullanıp yapı tayin işlemlerini gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.5. Kitosanın aminoasit türevinin eldesi

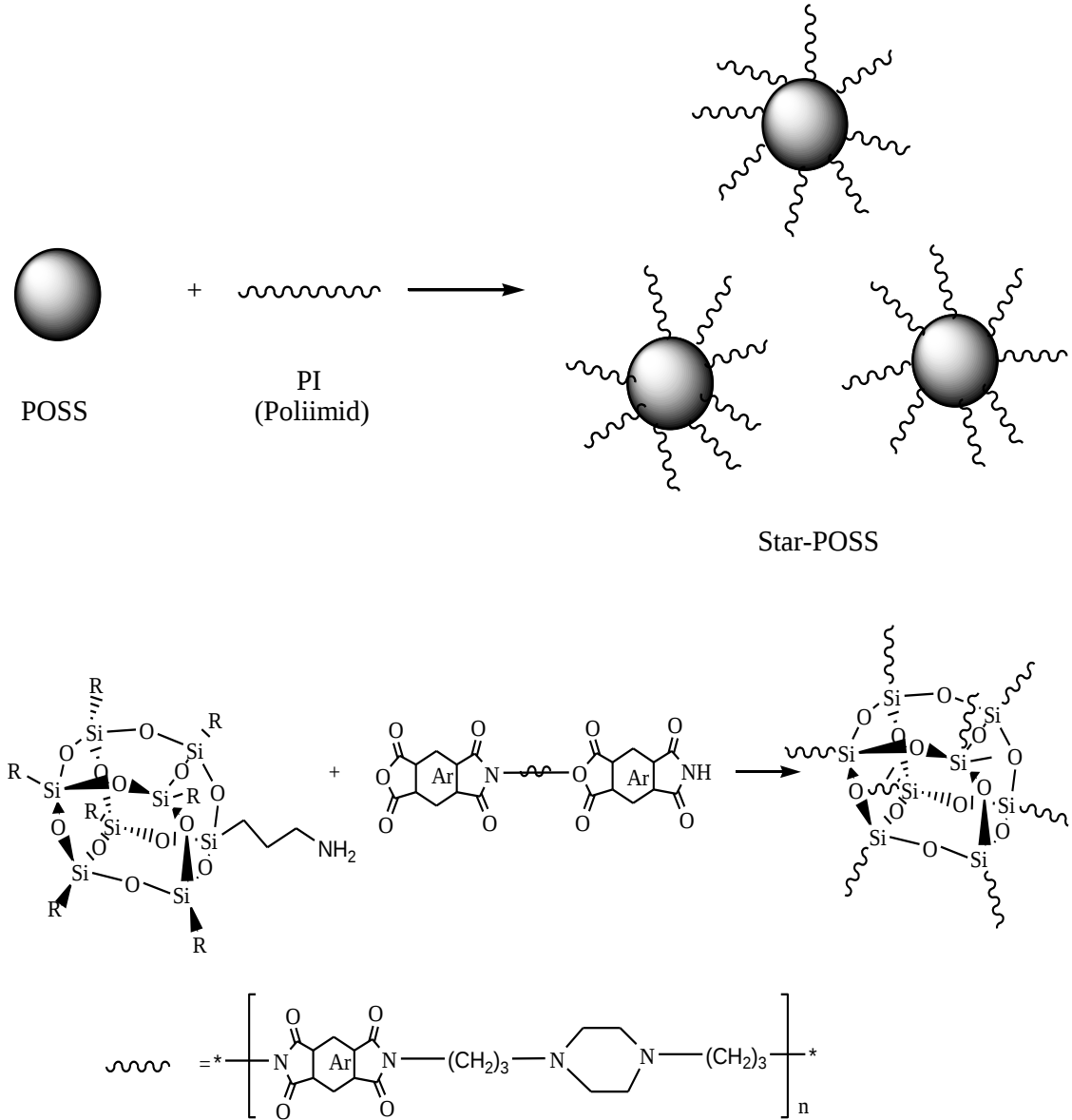
Demetgül ve Serin (2008), Kitosanı, anti-klorglioksim ile toluen ortamında muamele ederek Kitosanın ilk vic-dioksim türevini sentezlemişlerdir (Şekil 2.6.). Organik çözücülerde ve seyreltik asitlerde de çözünmeyen bileşiğin Cu^{2+} ve Co^{2+} komplekslerini izole etmişlerdir. Bileşikleri elementel analiz, FT-IR, XRD, SEM, ^{13}C CP/MAS NMR, AAS ile karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.6. Kitosanın vic-dioksim türevi

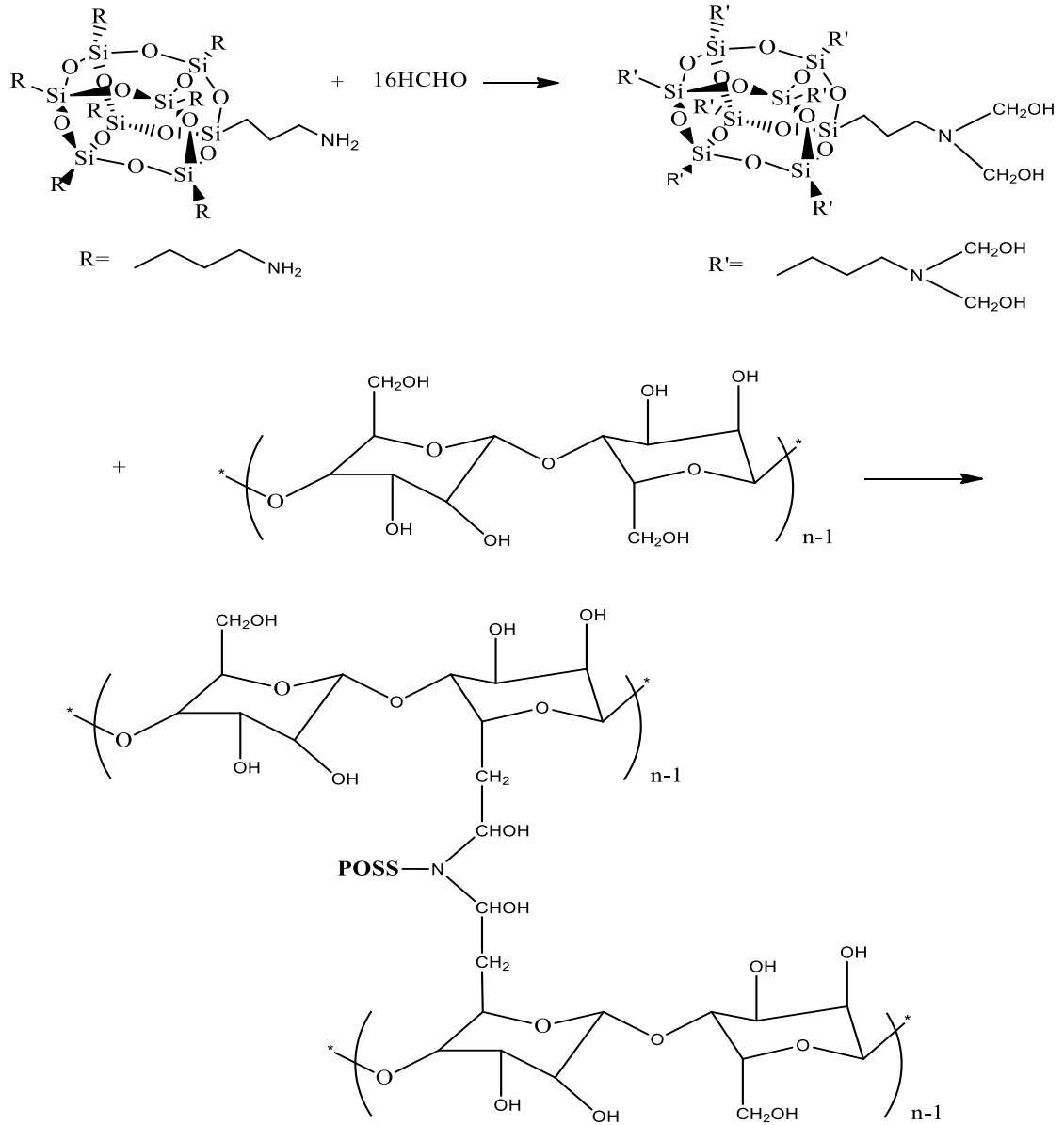
2.2. POSS İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Seçkin ve ark. (2008), anhidritle sonlanan poliimid sentezlemiş daha sonra 3-aminopropiltrietoksisilan' ı (APTES) kullanarak aminopropilizobütil POSS' yi (POSS-1) sentezlemiş ve poliimidle türevlenen star-POSS sentezlemiştir (Şekil 2.7.). Bunların özelliklerini incelemiş ve düşük su absorbe ettiğini ve yüksek termal kararlılıkta olduğunu raporlamışlardır.



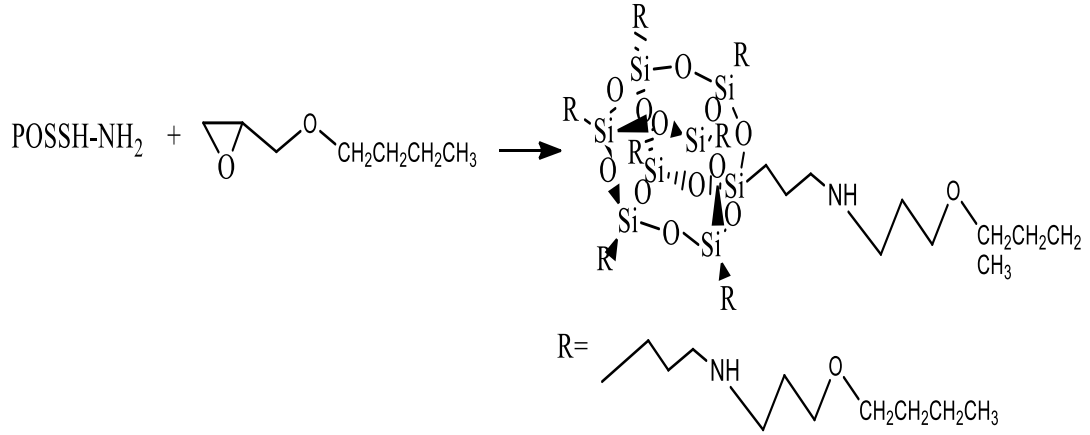
Şekil 2.7. Star-POSS hibrid materyallerinin sentezi

Xie ve ark. (2009), 3-aminopropiltrietoksilan'ı (APTES) kullanarak aminopropilizobütil POSS' yi (POSS-1) sentezlemiş ve daha sonra bunu türevlendirmek için formaldehitte tepkimeye girdirerek çoklu N-metilol grupları içeren POSS sentezlemişlerdir (Şekil 2.8.). FT-IR, ^1H NMR, ^{29}Si NMR yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır. Ayrıca türevlendirilmiş POSS' nin selüloz polimeriyle kolayca çapraz bağlanabileceğini ve bununla selüloz maddelerinin elastik özelliklerini artırdığını raporlamışlardır.



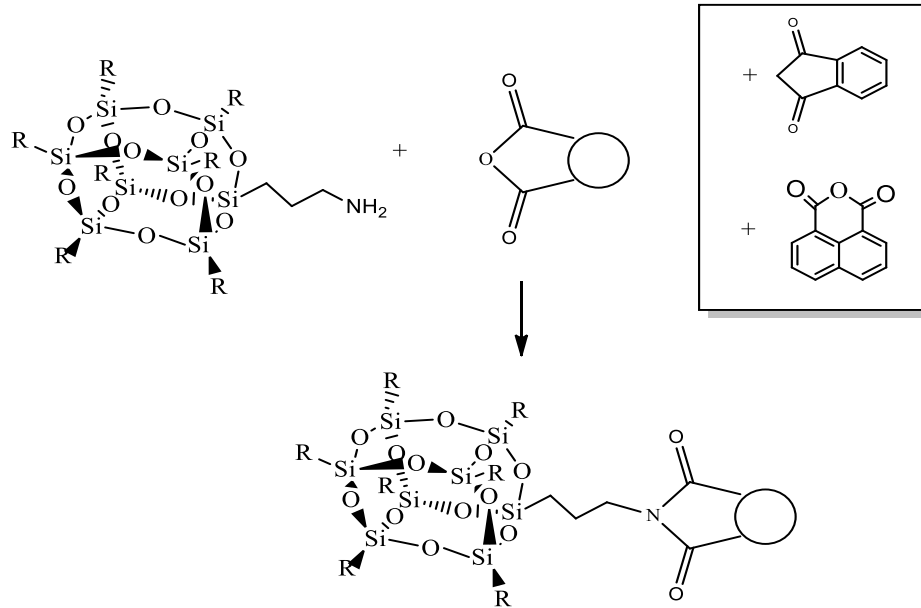
Şekil 2.8. POSS' nin selülozla türevlendirilmesi

Ni ve ark. (2009), 3-aminopropiltrietoksisilan' ı (APTES) kullanarak aminopropilizobütil POSS' yi (POSS-1) sentezlemiş ve n-bütil glisidil eter (BGE) ile türevlendirmişlerdir (Şekil 2.9.). ^{29}Si NMR, ^1H NMR ve kütle spektrumu yardımıyla yapıyı aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen bileşiği epoksi reçinelere eklemişler ve reçinelerin mekanik ve termal dayanım özelliklerinin arttığını raporlamışlardır.



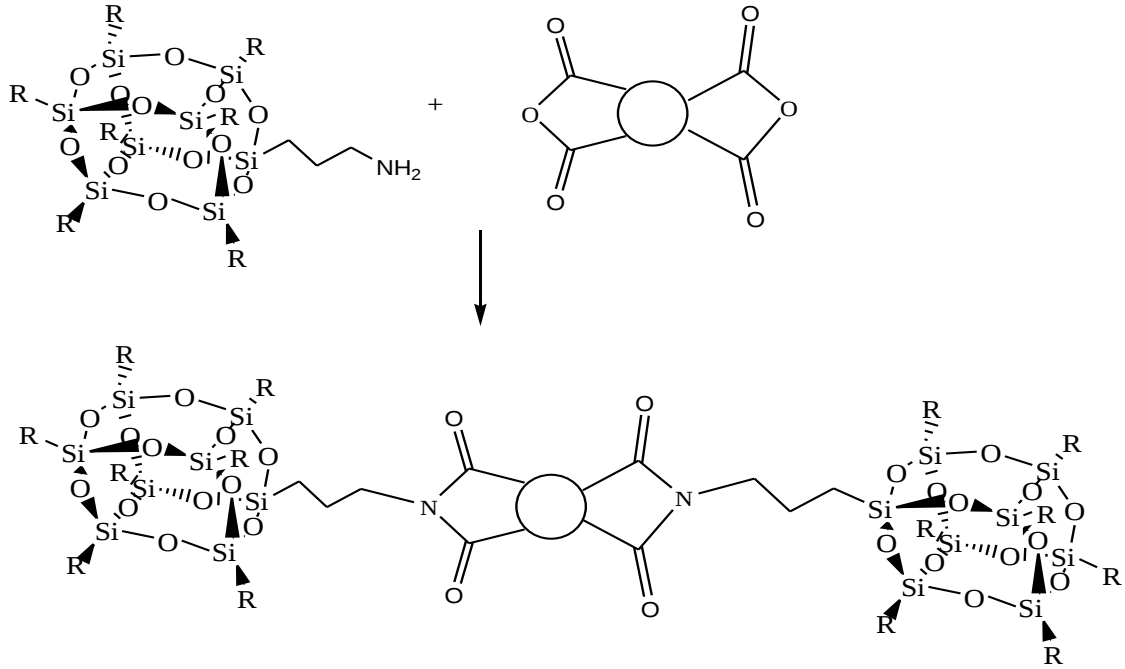
Şekil 2.9. POSS-BGE sentezi

Clarke ve ark. (2011), aminopropilizobütil POSS' yi bis-anhidridle türevlendirmiş, Uv-Vis ve floresan spektrumlarıyla karakterize etmişlerdir (Şekil 2.10.).



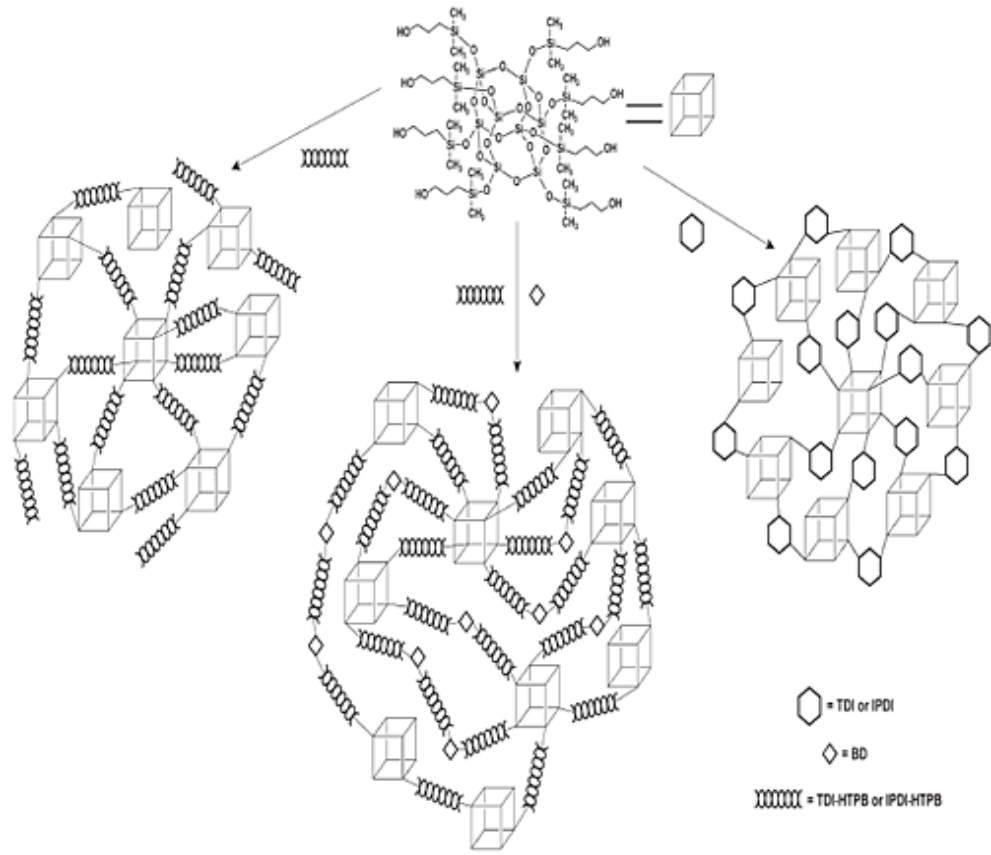
Şekil 2.10. POSS-mono imidlerinin sentezi

Ayrıca farklı imidlerle POSS moleküllerini çapraz bağlamışlardır (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Bis-POSS diimid sentezi

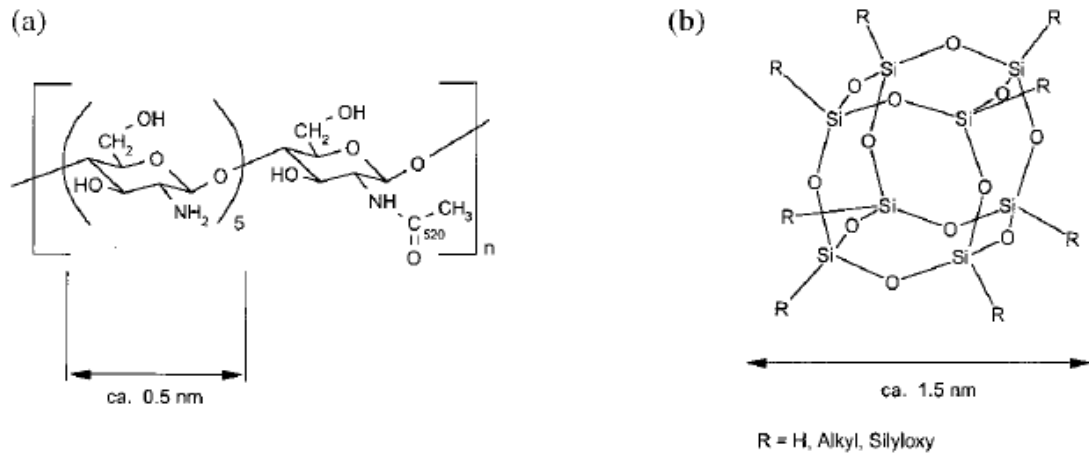
Przadka ve ark. (2013), Bu çalışmada hidroksil sonlu polibutadien ve çağraz bağlayıcı oktasilsesquioxane (OHPOSS) kullanılarak yeni tip poliüretan (PU) içeren silseskioksan hibrid polimerler sentezlenmiş ve bazı özellikleri incelenmiştir. Özellikle çözücü olarak Tetrahidrofuran kullanıldığında, poliüretan ön-polimeri, zincir uzatıcı ve OHPOSS çözelti içinde karıştırıldığında iyi sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir. İnce film formunda poliüretan hibrit malzemeleri elde edilmiştir. Su ve diğer solventlere karşı dirençli ve iyi termal kararlılığa sahip hibrit malzemeler elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Çalışılan OHPOSS' nin poliüretanların sentezi için uygun çapraz bağlayıcılar olduğu tespit edilmiş ve özellikle yüzey kaplama alanında kullanılabileceği rapor edilmiştir.



Şekil 2.12. PU / POSS hibrit yapılar

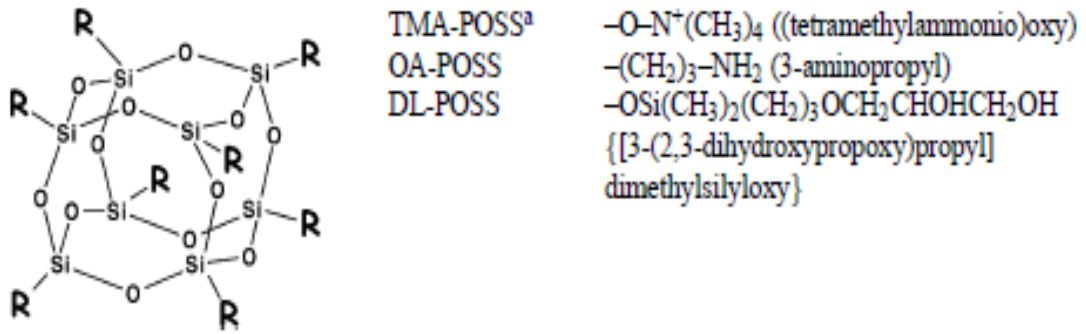
2.3. Hibrit İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Strachota ve ark. (2001), Kitosan ile POSS türevlerinden oluşan membranlar hazırlamışlardır. POSS türevlerinden (3-aminopropil)-izobütil-POSS, [2-(3,4-epoksisikloheksil)etil]-izobutil-POSS ve okta(tetrametilamonyum)-POSS kullanmışlardır. Membranların geçirgenlik özelliklerini araştırmışlardır.



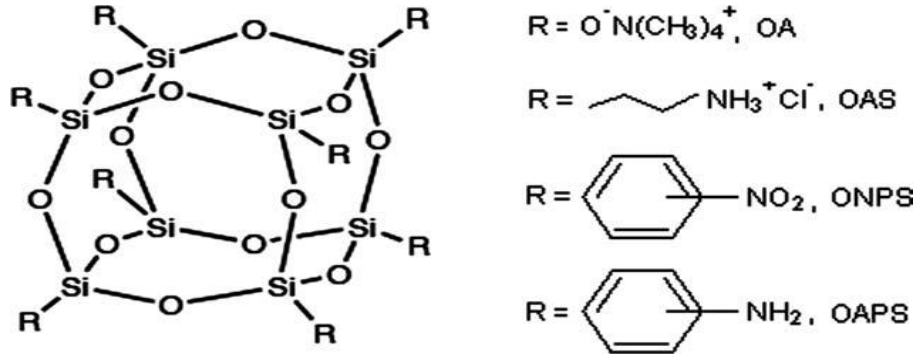
Şekil 2.13. (a) Kitosan ve (b) POSS molekülün kimyasal yapısı

Tishchenko ve Bleha (2004), Kitosan ve farklı POSS yapılarını çapraz bağlayıcı etilenglikoldiglisidileter ile muamele ederek mikro gözenekli zarlar elde etmişlerdir (Şekil 2.14.). Bu zarların hem hidrofobik (alanin, triptofan) hem de hidrofilik (glutamik asit, lizin) aminoasitler için difüzyon geçirgenlik özelliklerini araştırmışlardır. Ayrıca pH'ın (pH 3 ve pH 11 aralığı) zar geçirgenliğine etkisini de araştırmışlardır.



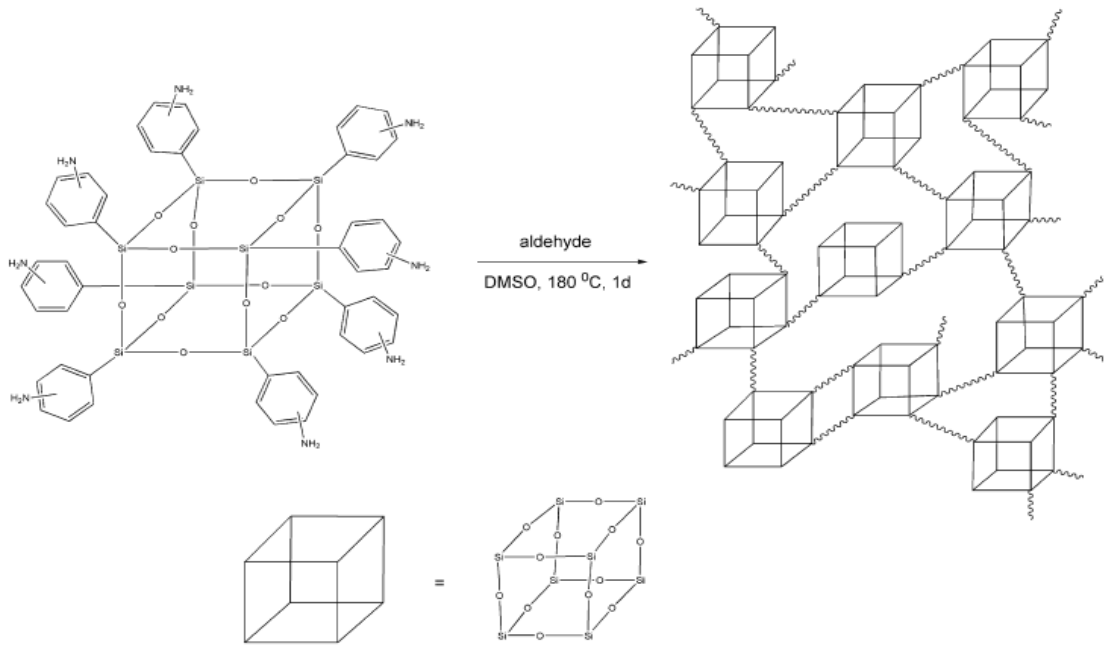
Şekil 2.14. Farklı POSS yapıları

Xu ve ark. (2010), anorganik-organik melez membranlar elde etmek için dört tip çok yüzlü oligosilsesquioxane (POSS; octaanion, octaammonium, octanitrophenyl ve octaaminophenyl, Şekil 2.15.) Kitosan içine eklemişlerdir. POSS' nin türü ve yapıdaki oranı hibrit zarların performansını etkilediği rapor edilmiş ve ayrıca sıcaklığın membranların performansına etkisini incelemişlerdir.



Şekil 2.15. POSS kimyasal yapısı

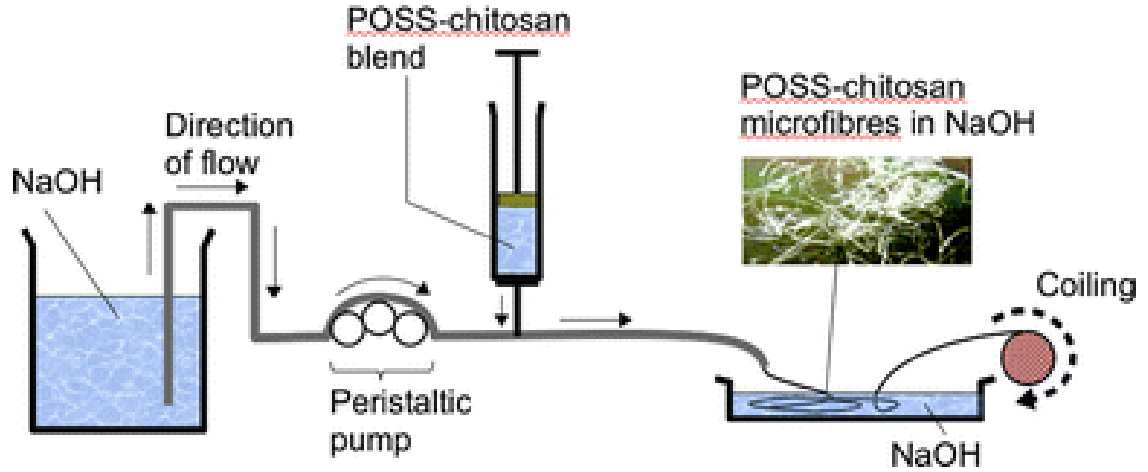
Qin ve ark. (2011), POSS temelli anorganik-organik hibrid mezogözenekli malzemeleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.16.). Bu malzemelerin iyi derecede Azot emilimi gösterdiğini belirtmişlerdir. POSS' nin belirgin bir yapısal değişikliğe uğramadan gözenekli yapı özelliğini kattığı ve mükemmel bir ısı dayanımı sağladığı belirtilmiştir. FT-IR, katı ^{13}C NMR ve ^{29}Si NMR ile yapı tayini yapmışlardır.



Şekil 2.16. POSS temelli mezogözenekli yapı

Chew ve ark. (2011), bir ıslak-döndürme yöntemi ile Kitosan ve 1, 3, 5, 7, 9 % POSS (ağırlık / ağırlık) içeren şerit benzeri mikron kalınlığında elyaflar elde etmişlerdir

(Şekil 2.17.). POSS katkısının % 7 (ağırlık / ağırlık) değerinde, maksimum kuvvet, sertlik ve mikrofiberlerin kırılma tokluğu özellik kazandığını belirtmişlerdir. Mikrofiber içinde POSS varlığını termogravimetrik analizle ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.17. Kitosan-POSS mikrofiber sentez sürecinin şematik gösterimi

Literatür özetinden anlaşılaçağı üzere hem Kitosan hem de türevlendirilebilen POSS yapılarından oluşan hibrit materyaller önemli bileşiklerdir. Organik ve anorganik yapı özellikleriyle birlikte kimyasal bağlanma sonucu daha fazla ve yeni özellikler içeren yeni tip madde olmaları çok geniş kullanım alanı olanağı yaratacağından bu çalışmanın planlanmasında önemli rol oynamıştır. Literatürde belirtilen bileşiklerin sentez ve karakterizasyon yöntemleri dikkate alınarak yapılan bu çalışmanın amacı; organik ve anorganik yapı blokları kullanılarak yeni tip hibrit materyalleri sentezlemektir. Buna benzer çalışmalar yapan araştırmacılar genelde organik ve anorganik birlikteliğini fiziksel etkileşimlerle daha çok karıştırma yolu ile sağlamışlardır. Bu çalışmada sentezlenen kimyasal bağlı hibrit materyallerin uygulama alanlarında geniş bir alan bulabilecek olmaları çalışmayı bu açıdan önemli kılmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Asetonitril: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Bütanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Dimetilsülfoksit (DMSO) : Merck firmasından temin edilmiştir.
- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Glutaraldehit (GA) : Merck firmasından temin edilmiştir.
- İzopropilalkol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS): Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- 3-aminopropiltrioksisilan (APTES) : Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Sodyumhidroksit (NaOH) : Merck firmasından temin edilmiştir.
- Terftaldialdehit (PA) : Merck firmasından temin edilmiştir.
- Tetrahidrofuran (THF) : Merck firmasından temin edilmiştir.
- Trietilamin: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Kitosan (K) : Aldrich firmasından temin edilmiştir.

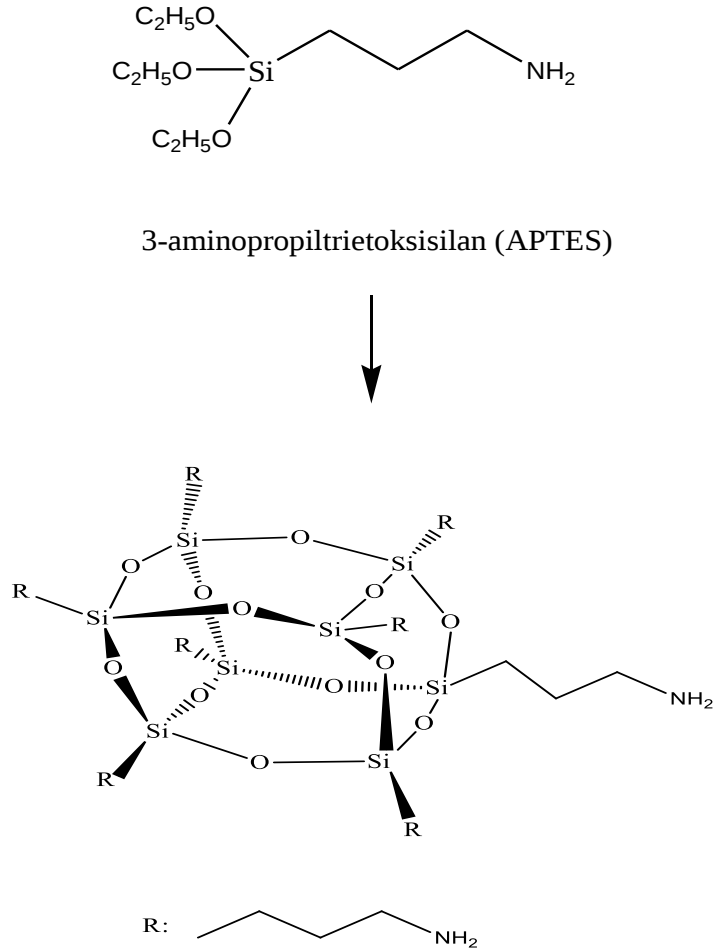
3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Isıticılı Magnetik Karıştırıcı: Are marka cihaz.
- Vakumlu Etüv: Nüve EV018 marka cihaz.
- İnfrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR).
- NMR Cihazı: Bruker Biospin 300 MHz spectrometer, USA.
- Elementel Analiz Cihazı: LECO-CHNS-932.
- ICP-MS: Agilent 4000 marka cihaz.
- TGA-DTA Cihazı: Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG/DT).

3.2. Yöntem

3.2.1. POSS-1 (Aptes) Sentezi

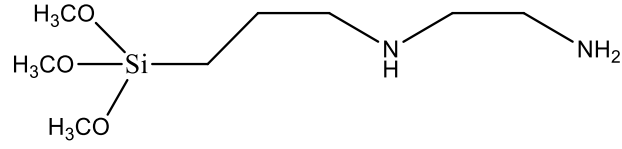
Literatürde (Zhang, 2007), ifade edildiği üzere 250 ml' lik düz dipli iki boyunlu balona sırasıyla 4 ml su, 2 ml 1-Bütanol, 0,5 ml Asetonitril ve 0,1 ml TMAH (Tetraetilamonyumhidroksit) eklenip oda koşullarında 10 dk karıştırıldı. 11 ml APTES (3-Aminopropiltrietoksisilan) damla damla balona eklenip geri soğutucu altında 50 °C' de 24 saat sisteme karıştırma ve ısıtma işlemi uygulandı. Sisteme adi süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi uygulandı. Süzgeç kâğıdındaki maddeye 100 °C' de 6 saat etüvde kurutma işlemi uygulandı.



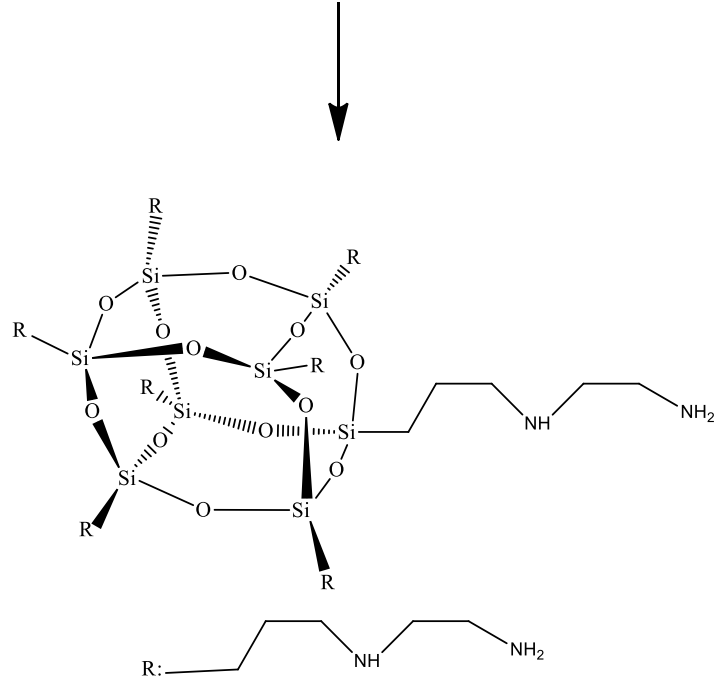
Şekil 3.1. POSS-1 (Aptes) sentezi

3.2.2. POSS-2 (AEPTMS) Sentezi

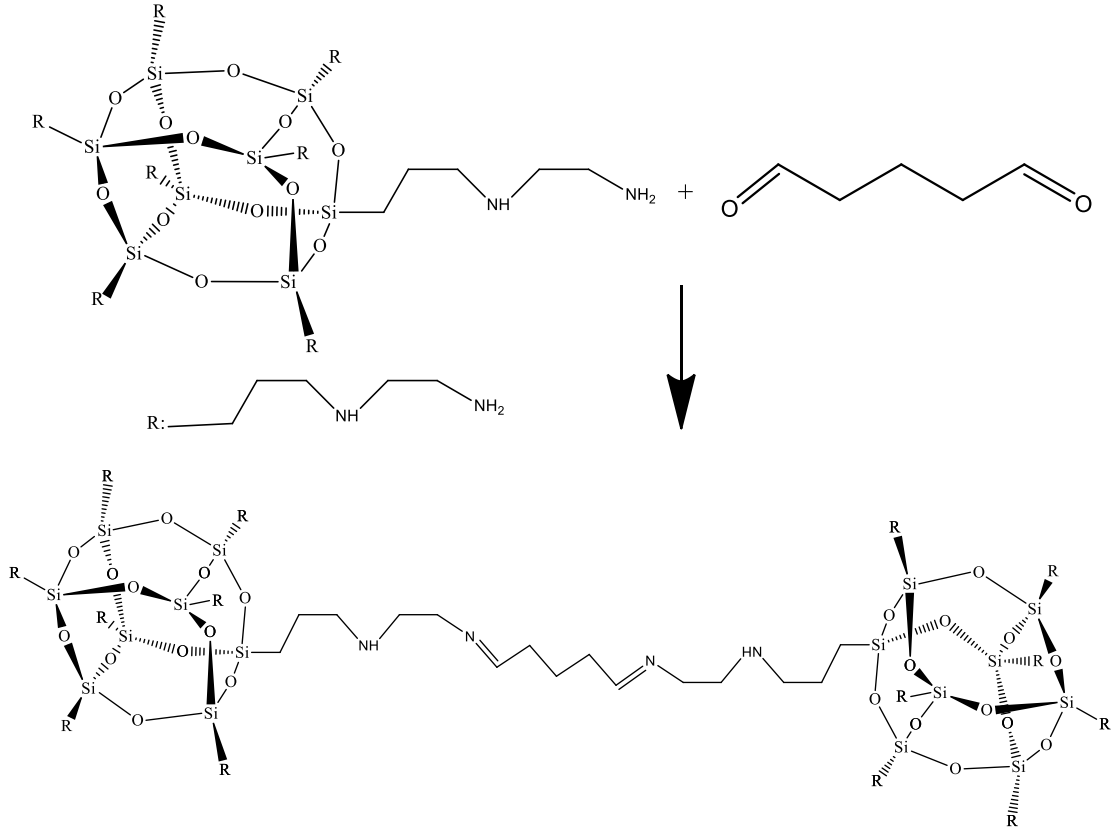
Literatürde (Gao ve ark., 2007), ifade edildiği üzere 250 ml' lik düz dipli iki boyunlu balona sırasıyla 9 ml su, 4 ml 1-Bütanol, 1 ml Asetonitril ve 0,2 ml Trietilamin eklenip oda koşullarında 10 dk karıştırıldı. 5 ml AEPTMS [N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan]] damla damla balona eklenip geri soğutucu altında 50 °C' de 24 saat sisteme karıştırma ve ısıtma işlemi uygulandı. Sisteme adi süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi uygulandı. Süzgeç kâğıdındaki maddeye 100 °C' de 6 saat etüvde kurutma işlemi uygulandı.



N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS)



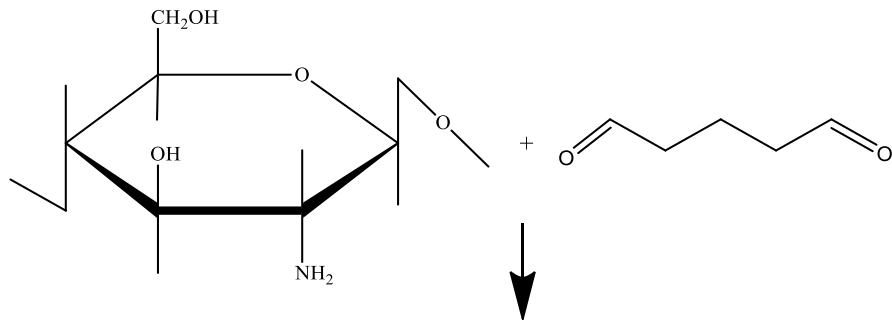
Şekil 3.2. POSS-2 (AEPTMS) sentezi

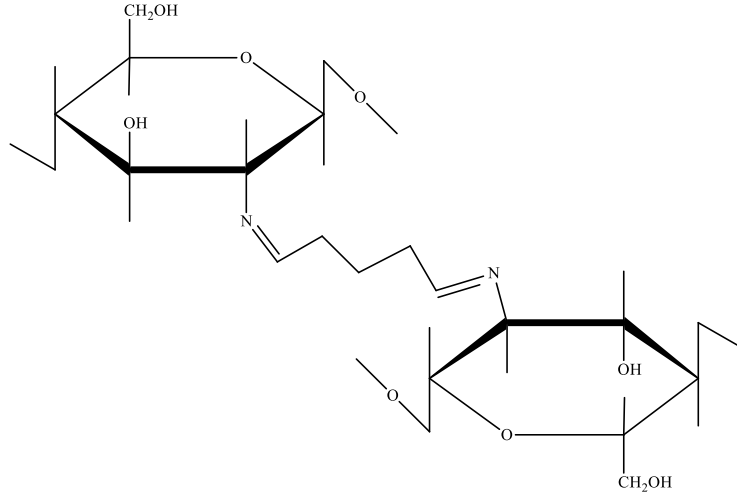


Şekil 3.4. POSS-2' nin Glutaraldehyt ile tepkimesi

3.2.5. Kitosan' ın Glutaraldehyt ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi

0,25 g Kitosan %1' lik 50 ml asetik asit çözeltisinde çözünmeye bırakıldı. Kitosan çözeltisine 1,45 ml Glutaraldehyt eklendi. Jel formunda açık sarı renkte bir sistem oluştu. Karışım süzüldü ve çökelek 100 °C' de etüvde 6 saat kurutuldu.

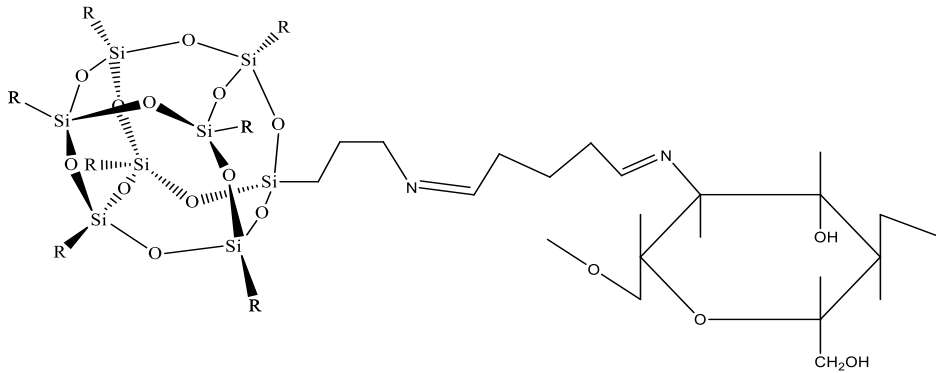




Şekil 3.5. Kitosan' ın Glutaraldehit ile tepkimesi

3.2.6. Kitosan ve POSS-1' in Glutaraldehit ile Çapraz Bağlı Hibrit Bileşiğinin Sentezi

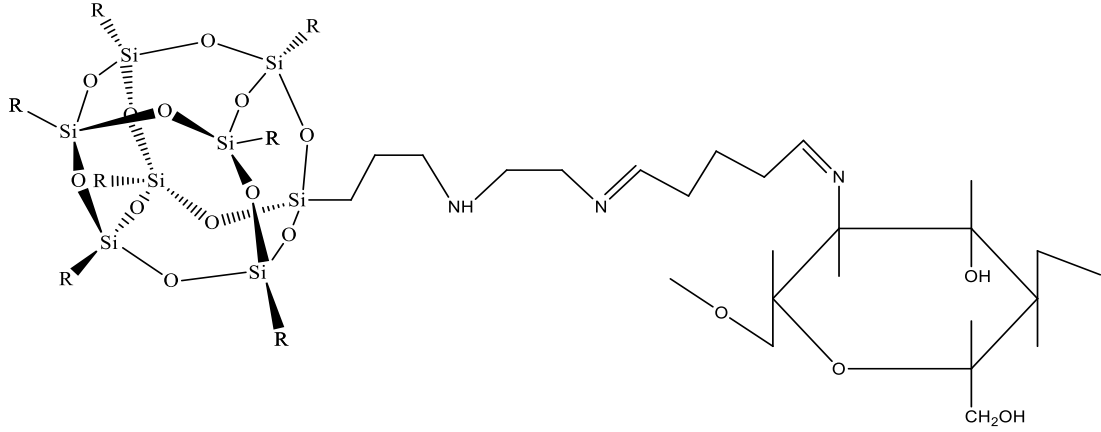
0,25 g Kitosan %1'lik 50 ml asetik asit çözeltisinde çözünmeye bırakıldı. Başka bir beherde 0,4 g POSS-1 10 ml saf suda çözündü. 1,45 ml Glutaraldehit, Kitosan çözeltisinin üzerine eklendi. POSS-1 çözeltisi Kitosan karışımı üzerine eklendi. Kahverengi görünüm alan karışıma 2 saat 90 °C'de ısıtma işlemi uygulandı. Sisteme 0,1 molarlık NaOH çözeltisi eklenerek pH 7 yapıldı. Çözücüsü uçurulmak üzere ısıtma işlemi uygulandı. Çökelek 100 °C'de etüvde 6 saat kurutuldu.



Şekil 3.6. Kitosan ve POSS-1' in Glutaraldehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği

3.2.7. Kitosan ve POSS-2' in Glutaraldehit ile Çapraz Bağlı Hibrit Bileşiğinin Sentezi

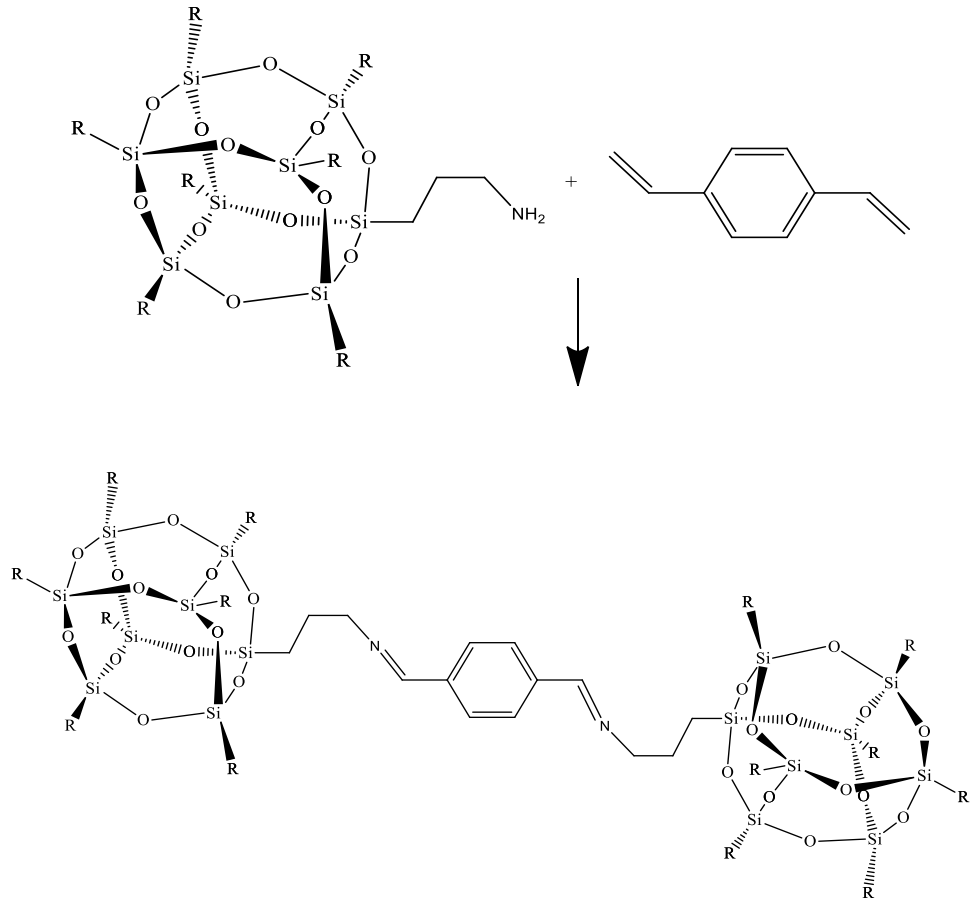
0,25 g Kitosan %1' lik 50 ml asetik asit çözeltisinde çözünmeye bırakıldı. Başka bir beherde 0,4 g POSS-2 10 ml saf suda çözündü. 1,45 ml Glutaraldehit, Kitosan çözeltisinin üzerine eklendi. POSS-2 çözeltisi Kitosan karışımı üzerine eklendi. Kahverengi görünüm alan karışıma 2 saat 90 °C' de ısıtma işlemi uygulandı. Sisteme 0,1 molarlık NaOH çözeltisi eklenerek pH 7 yapıldı. Çözücüsü uçurulmak üzere ısıtma işlemi uygulandı. Çökelek 100 °C' de etüvde 6 saat kurutuldu.



Şekil 3.7. Kitosan ve POSS-2' nin Glutaraldehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği

3.2.8. POSS-1' in PA (Terftaldialdehit) ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi

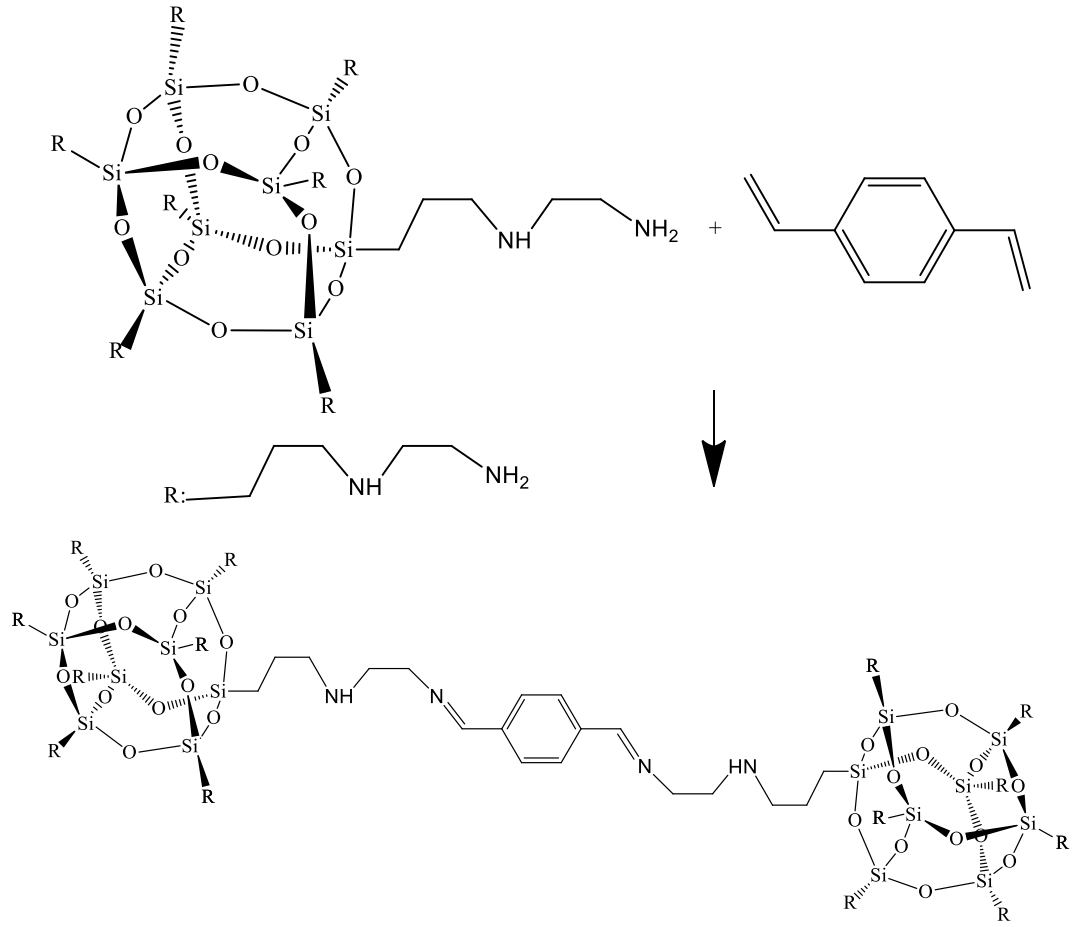
0,4 g POSS-1 20 ml saf suda 60 °C' de 100 ml' lik beherde çözündü. 0,3 g Terftaldialdehit (PA) 20 ml etanolde 60 °C' de çözündü. POSS-1 çözeltisine PA çözeltisi eklendi. 2 saat 60 °C' de ısıtma ve karıştırma işlemi uygulandı. Açık sarı renkte çökelek oluşumu gözlemlendi. Karışım süzüldü ve çökelek 100 °C' de etüvde 6 saat kurutuldu.



Şekil 3.8. POSS-1' in PA (Terftaldialdehit) ile Çapraz Bağlı Bileşiği

3.2.9. POSS-2' in PA (Terftaldialdehit) ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi

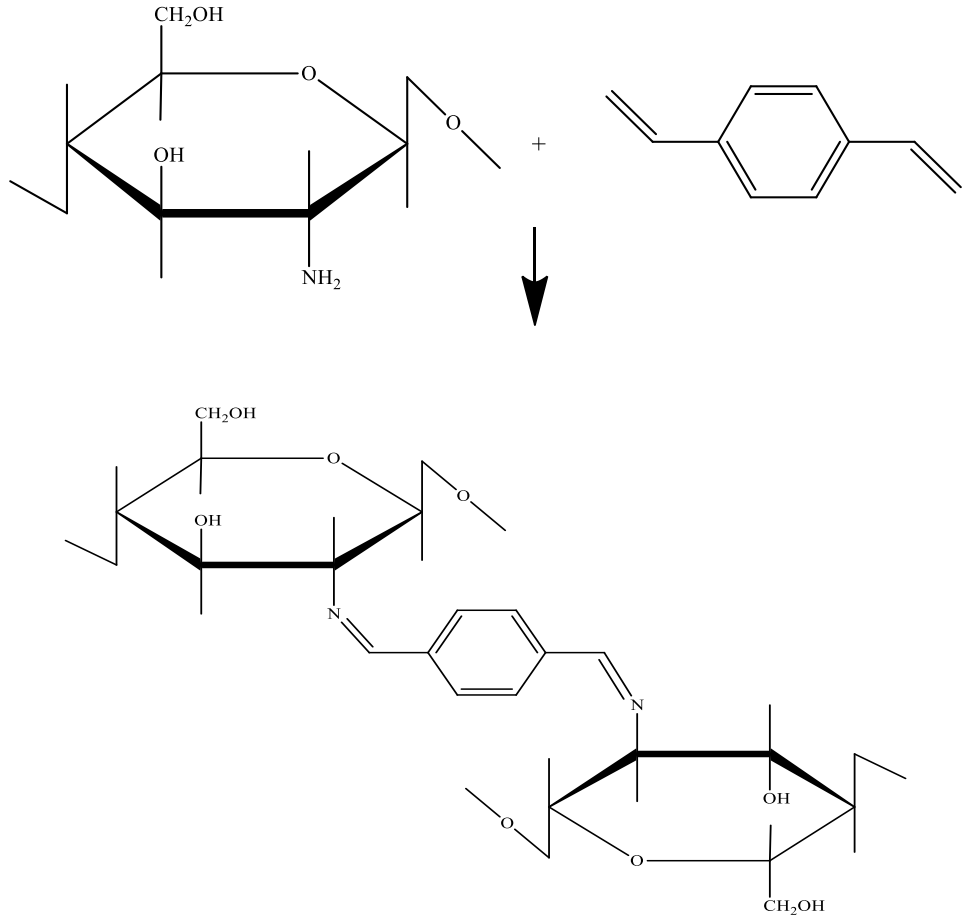
0,4 g POSS-1 20 ml saf suda 60 °C' de 100 ml' lik beherde çözüldü. 0,3 g Terftaldialdehit (PA) 20 ml etanolde 60 °C' de çözüldü. POSS-1 çözeltisine PA çözeltisi eklendi. 2 saat 60 °C' de ısıtma ve karıştırma işlemi uygulandı. Açık sarı renkte çökelek oluşumu gözlemlendi. Karışım süzüldü ve çökelek 100 °C' de etüvde 6 saat kurutuldu.



Şekil 3.9. POSS-2' nin PA ile çapraz bağlı bileşiğinin sentezi

3.2.10. Kitosan' ın PA ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi

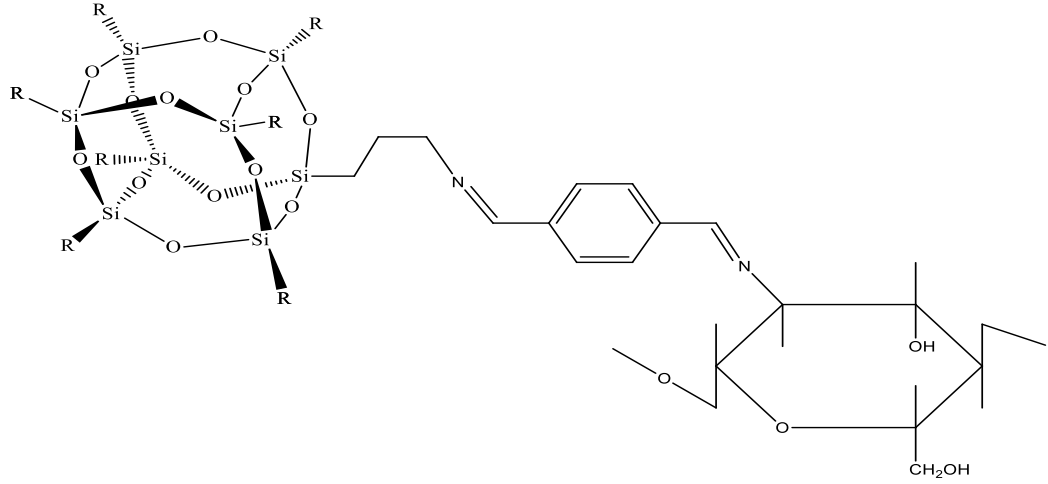
0,25 g Kitosan %1' lik 50 ml asetik asit çözeltisinde çözünmeye bırakıldı. 0,3 g Terftaldialdehitdialdehdehyd (PA) 20 ml etanolde 60 °C' de çözündü. Kitosan çözeltisine PA çözeltisi eklendi. Jel formunda renksiz bir sistem oluştu. 0,1 molarlık NaOH çözeltisi eklenerek karışımın pH' ı 7 yapıldı. Karışım süzüldü ve çökelek 100 °C' de etüvde 6 saat kurutuldu.



Şekil 3.10. Kitosan' ın PA ile Çapraz Bağlı Bileşiğinin Sentezi

3.2.11. Kitosan ve POSS-1' in PA ile çapraz bağlı hibrit bileşiğinin sentezi

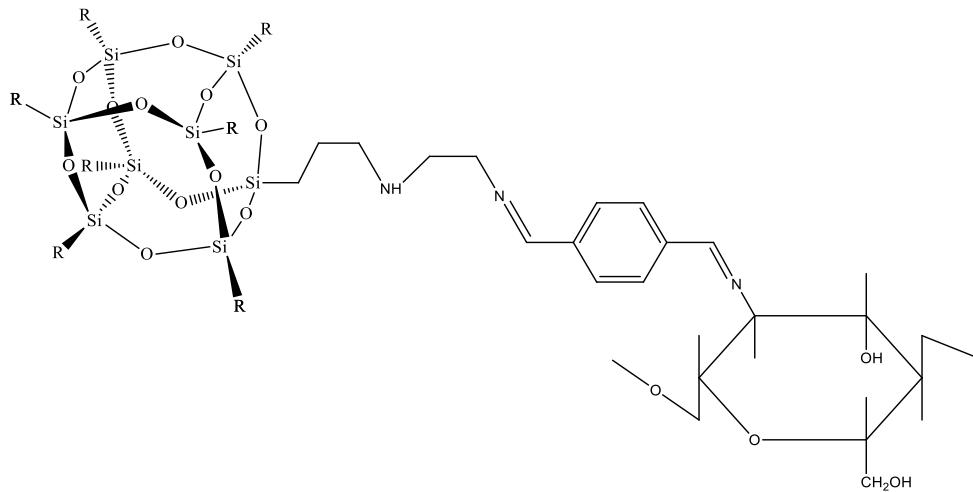
0,5 g Kitosan % 1' lik 100 ml asetik asit çözeltisinde çözülmeye bırakıldı. 0,8 g POSS-1 20 ml saf suda 60 °C' de çözüldü. 0,6 g Terftaldialdehit (PA) 50 ml etanolde 60 °C' de çözüldü. Kitosan çözeltisine POSS-1 çözeltisi eklenerek 100 °C' de ısıtma işlemi uygulandı. Kitosan ve POSS-1 karışımına PA çözeltisi eklenerek 100 °C' de ısıtma işlemine 2 saat devam edildi. Beyaz renkli karışım süzüldü ve çökelek 100 °C' de etüvde 6 saat kurutuldu. Çökelekte hacim azalması ile birlikte turuncu renge dönüşüm gözlemlendi.



Şekil 3.11. Kitosan ve POSS-1' nin Terftaldialdehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği

3.2.12. Kitosan ve POSS-2' nin PA ile çapraz bağlı hibrit bileşiğinin sentezi

0,25 g Kitosan %1' lik 50 ml asetik asit çözeltisinde çözünmeye bırakıldı. 0,4 g POSS-2 15 ml saf suda 60 °C' de çözündü. 0,3 g PA 20 ml etanolde 60 °C' de çözündü. Kitosan çözeltisinin üzerine Terftaldialdehit (PA) çözeltisi ilave edildi. Kitosan ve PA karışımına POSS-2 çözeltisinde eklenerek 100 °C' de 2 saat ısıtma işlemi uygulandı. 0,2 molarlık NaOH çözeltisi eklenerek pH 7 yapıldı. Açık sarı renkli karışım süzüldü ve çökelek 100 °C' de etüvde 6 saat kurutuldu.



Şekil 3.12. Kitosan ve POSS-2' nin Terftaldialdehit ile çapraz bağlı hibrit bileşiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada iki tür POSS sentezi ile birlikte çapraz bağlayıcılarla, Kitosan ve POSS türevlerinden oluşan 10 yeni tip hibrit materyali sentezlenmiştir.

Organik bir polimer olan Kitosan, 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilandan (AEPTMS) ayrı ayrı kullanılarak sentezlenmiş POSS-1 ve POSS-2 bileşikler, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan Glutaraldehit ve Terftaldialdehit ile yeni tip hibrit materyalleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen hibrit materyalleri ve POSS bileşiklerinin yapıları; elementel analiz (C,H,N), ICP-MS (Si), FT-IR, CP-MAS ¹³C NMR, TGA-DTA gibi analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Yapılan çözünürlük çalışmalarında P1 (POSS-1) ve P2 (POSS-2) bileşiklerinin sıcak suda iyi çözündüğü görülmüştür. Sentezlenen P1-GA (POSS-1 ve Glutaraldehitten oluşan hibrit bileşik) ve P2-GA (POSS-2 ve Glutaraldehitten oluşan hibrit bileşik) bileşiklerinde gözlenen çözünürlük düşüşünün primer amin gruplarının dialdehitlerle imin bağı oluşturduğunun önemli bir göstergesidir. Kitosanın seyreltik asitlerde çözünmesinin, primer aminlerin protonlanması sonucu olduğu literatürde belirtilmiştir. Dolayısıyla primer amin sayısının düşmesi Kitosan hibritlerinde çözünürlüğün azalmasına neden olacağı beklenmektedir. Çözünürlüğün düşmüş olması Kitosan zincirindeki primer amin sayısının düştüğünü kanıtlar niteliktedir.

4.1. Renk Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin renkleri Çizelge 4.1.' de belirtilmiştir. Sentezlenen P1 bileşiğinin beyaz renkli olması ve bu P1 bileşiğinin GA (Glutaraldehit) ile tepkimesi sonucu oluşan ürünün açık kahverengi görünüm alması istenen bileşiğin sentezlendiğine dair önemli bir veridir. Ayrıca P1 bileşiğinin PA ile tepkimesinden beklendiği gibi yine bir renk değişimi görülmüş ve bu sonuç istenen bileşiğin sentezlendiği sonucunu doğrular niteliktedir. Benzer şekilde açık kahverengi P1-GA bileşiği ile beyaz renkli Kitosan bileşiğinin tepkimesi sonucu oluşan ürünün koyu kahverengi görünümde olması tepkimenin beklendiği gibi sonuçlandığını doğrular niteliktedir.

PA (Terftaldialdehit) ile sentezlenen bileşiklerin GA (Glutaraldehit) ile

sentezlenen bileşiklere göre biraz daha açık renk tonlarına sahip olmaları çapraz bağlayıcı PA' nın tepkimelere daha az girdiğini göstermektedir, aslında bu sonucun nedeninin PA bileşiğinin yapı formülünden dolayı anlaşılacağı üzere aromatik halka içermesi ve dolayısıyla sterik engel oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin renk değerlendirmesi

Bileşik	Renk
P1	Beyaz
P2	Turuncu
K	Beyaz
GA-P1	Açık kahverengi
GA-P2	Kahverengi
GA-K	Açık sarı
GA-K-P1	Koyu kahverengi
GA-K-P2	Koyu kahverengi
PA-P1	Açık sarı
PA-P2	Beyaz
PA-K	Beyaz
PA-K-P1	Turuncu
PA-K-P2	Açık sarı

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen POSS ve hibrit bileşiklerinin C (Karbon), H (Hidrojen) ve N (Azot) elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2.' de verilmiştir.

Çözünürlük problemi olan bileşiklerin en önemli analiz tekniklerinden biri elementel analiz tekniğidir. Analiz sonuçlarından ayrıca C/N (Karbon/Azot) oran değerleri hesaplanıp çizelgeye eklenmiştir. Sonuçların yapılara ait önemli bilgiler vermesiyle birlikte C/N oranının da yapıların aydınlatılmasında önemli bir veri olacağı düşünülmektedir.

P1 ve P2' nin GA ile gerçekleşen tepkimeleri sonucu elde edilen bileşiklerde % C oranının arttığı % N oranının düştüğü görülmektedir. Bu da C/N oranına yansımaktadır. Gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda elde edilen bileşiklerin sonuçları incelendiğinde

değerlerin değişiminde en etkili faktörün GA' nın azot içermemesi olarak yorumlanmıştır.

Aynı durum PA' nın P1 ve P2 ile tepkimelerinde de görülmekle birlikte % C oranının artışının daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni de PA' nın GA' dan daha fazla karbon içermesidir. GA ve PA' nın K (Kitosan) ile tepkimelerinden elde edilen bileşikler değerlendirildiğinde GA' nın K ile çok iyi tepkime vermesi sonucunda % C oranında ciddi bir artış görülmüştür. Buna karşın PA ile olan tepkimede % C oranında bu artış çok olamamıştır. Bunun sonucun nedeninin PA' nın sterik etkiden dolayı düşük oranda tepkime verdiğinin düşünülmesidir.

Çalışmanın hedefi olan hibrit bileşiklerin analiz sonuçları değerlendirildiğinde hibrit bileşiklerin % C oranlarının beklendiği şekilde K ve P1' lerden yüksek, K, P1, P2 ve bunların GA ve PA ile oluşturdukları çapraz bağlı bileşiklerin (GA-K-P1, GA-K-P2, PA-K-P1, PA-K-P2) değerlerinden ise farklı olduğu gözlemlenmiştir. Hibrit materyallere ait elementel analiz değerlerinin beklendiği gibi diğer bileşiklerin değerlerinden farklılık göstermiş olması bu yeni tip hibrit materyallerinin sentezlendiğine dair önemli bir veri oluşturmuştur.

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

Bileşik	SENTEZLENEN (%)			
	C	H	N	C/N
P1	29,7	7,3	10,1	2,9
P2	33,0	7,0	12,8	2,6
K	42,4	7,1	8,2	5,2
GA-P1	45,7	7,3	6,9	6,6
GA-P2	44,8	6,0	8,7	5,1
GA-K	58,1	6,9	2,3	25,3
GA-K-P1	50,8	6,4	4,7	10,8
GA-K-P2	52,1	6,8	5,9	8,8
PA-P1	52,3	5,4	7,9	6,6
PA-P2	52,8	5,8	10,6	4,9
PA-K	44,4	5,9	4,4	10,1
PA-K-P1	48,0	5,6	5,6	8,6
PA-K-P2	49,8	6,4	6,2	8,0

4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Çalışmada kullanılan ve sentezlenen bileşiklere ait FT-IR spektrumları Çizelge 4.3.' te verilmiştir. Çizelgede bileşiklerin belli başlı gruplarına (Si-O-Si, C-O-C, C=N, C-H, -OH) ait titreşim bantlarının spektral değerleri verilmiştir. -OH grubuna ait olduğu sonucuna varılan 3300 cm^{-1} civarındaki değerlerin K (Kitosan) içeren bileşiklerde gözlenmiş olması ve buna karşın K içermeyen bileşiklerde o bölgede önemli derecede pik gözlenmemiş olması sentezlerin gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Bununla birlikte Si-O-Si grubuna ait 1030 cm^{-1} civarında gözlenen piklerin özellikle POSS türevlerini içeren bileşiklerde tespit edilmiş olması yine aynı şekilde sentez bileşiklerinde POSS varlığına dair önemli bir veri olmuştur. Eterik bağa ait C-O-C 1030 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler daha çok K varlığından kaynaklanmakta ve bu sonuçlar ile K' ın tepkimeye girdiğini ortaya koymaktadır. Alifatik C-H piklerinin POSS türevleri ve GA' nın kullanılmadığı sentez bileşiklerinde 2900 cm^{-1} civarında çift pikin gözlenmediği ancak POSS türevleri ve GA' nın olduğu bileşiklerde çift pikin gözlenmesi planlanan bileşiklerin sentezlendiğine dair kanıtlar teşkil etmektedir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları

Bileşik	Si-O-Si (cm^{-1})	C-O-C (cm^{-1})	C=N (cm^{-1})	C-H (cm^{-1})	O-H (cm^{-1})
P1	1001	-	-	2929	-
P2	1016	-	-	2930	-
K	-	1079	-	2879	3390
GA-P1	1051	-	1644	2935	-
GA-P2	1085	-	1643	2933	-
GA-K	-	1034	1642	2936	3353
GA-K-P1	1035	1061	1643	2930	3284
GA-K-P2	1031	1058	1641	2933	3268
PA-P1	1037	-	1642	2933	-
PA-P2	1013	-	1643	2937	-
PA-K	-	1019	1637	2932	3276
PA-K-P1	1028	1065	1639	2888	3248
PA-K-P2	1025	1063	1639	2867	3356

4.4. ^{13}C NMR ve ^1H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

P2' nin ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu incelendiğinde 10 ile 50 ppm aralığında pikler gözlenmiştir. P2' den elde edilen P2-GA-K hibritinde P2' ye ait piklerin gözlenmesiyle birlikte K' a ait karbonların varlığı 70 ile 150 ppm aralığında gözlenen piklerle saptanmıştır. Buradaki en önemli bulgu 180 ppm' deki $\text{C}=\text{N}$ ' e ait olduğu düşünülen karbon pikleridir. Çünkü bu sonucun P2 ile K arasında imin ($\text{C}=\text{N}$) bağı oluşturarak reaksiyona girdiğinin bir kanıtı olduğu düşünülmektedir.

P1' in ^1H CP-MAS NMR spektrumu incelendiğinde 3 tane $-\text{CH}_2$ piki ve 1 tane $-\text{NH}_2$ piki olmak üzere 4 tane pikin gözlenmesi bileşiğin oluşumuna dair önemli bir veridir. P2 bileşiğinin DMSO' da çözünürlüğünün az olması pik şiddetlerinin düşük olmasına neden olduğu düşünülmektedir ancak pikler incelendiğinde beklenen yapının olduğu sonucuna varılmıştır.

4.5. TGA-DTA Bulgularının Değerlendirilmesi

K bileşiğinde 100 $^{\circ}\text{C}$ ' de nemden kaynaklı az bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. 300 $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar nem dışında herhangi bir bozunma olmadığı, 300 $^{\circ}\text{C}$ ' de ise kütle kaybı ve bozunmanın ve yaşandığı görülmektedir. Toplam kütle kaybının ise % 75 civarında olduğu görülmüştür.

P1 bileşiğinde 100 $^{\circ}\text{C}$ civarında nemden kaynaklı kütle kaybının olduğu görülmüştür. 300 $^{\circ}\text{C}$ ' de çok küçük bir kütle kaybının olduğu asıl kütle kaybı ve bozunmanın ise 450 $^{\circ}\text{C}$ ' de olduğu görülmüştür. Toplam kütle kaybının ise % 55 civarında olduğu görülmüştür.

P2 bileşiğinde 100 $^{\circ}\text{C}$ civarında nemden kaynaklı kütle kaybının olduğu görülmüştür. 200 $^{\circ}\text{C}$ 'den 400 $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar birkaç adımda kütle kayıpları ve bozunmaların olduğu gözlenmiştir. 450 $^{\circ}\text{C}$ ' den sonra asıl kütle kaybı ve bozunmanın olduğu görülmüştür. Toplam kütle kaybının ise % 62 civarında olduğu görülmüştür.

P2-GA bileşiğinde 100 $^{\circ}\text{C}$ civarında nemden kaynaklı çok az kütle kaybının olduğu görülmüştür. 200 $^{\circ}\text{C}$ 'den 800 $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar çok keskin olmayan birkaç basamaktan oluşan kütle kaybı ve bozunmaların olduğu görünüyor. 800 $^{\circ}\text{C}$ ' den sonra

kütle kaybı görülmemiştir. Toplam kütle kaybının ise % 70 civarında olduğu görülmüştür.

P2-GA-K bileşiğinde P2-GA' ya göre K' dan kaynaklı daha fazla nem kaybı yaşandığı görülmüştür. 200 °C' den 1000 °C' ye kadar basamak basamak kütle kaybı ve bozunmaların olduğu görülmüştür. K, P2 ve GA' nın varlığından dolayı basamak basamak kütle kaybının gözlemlendiği tahmin edilmektedir. Toplam kütle kaybının ise % 94 civarında olduğu görülmüştür.

4.6. ICP-MS (Si) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çizelge 4.4.' te sentezlenen bileşiklerin ICP-MS (Si) sonuçları verilmiştir. GA-K-P1 bileşiğindeki Si oranının GA-P1 bileşiğindeki Si oranına göre daha düşük olması ve benzer şekilde GA-K-P2 bileşiğindeki Si oranının GA-P2 bileşiğindeki Si oranına göre daha düşük olmasının nedeninin GA-P1 ve GA-P2 bileşiklerinin K ile çapraz bağlanması sonucu Si oranının düştüğü şeklinde yorumlanmıştır. PA-K-P1 ve PA-K-P2 bileşiklerinin PA-P1 ve PA-P2 bileşiklerinden daha az oranda Si içermesi de hedeflenen bileşiklerin sentezlendiğine dair önemli bir veridir.

Çizelge 4.4. ICP-MS (Si) Sonuçları

Bileşik	% Si
GA-P1	1,36
GA-P2	2,19
GA-K	-
GA-K-P1	0,49
GA-K-P2	0,45
PA-P1	2,82
PA-P2	1,82
PA-K	-
PA-K-P1	0,18
PA-K-P2	0,29

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve N-(2-aminoetil)-3-amino propiltrimetoksisilan (AEPTMS) bileşikleri kullanılarak iki farklı çok yüzölçüm oligomerik POSS bileşikler elde edilmiştir. Kitosan ve POSS türevleri, çapraz bağlayıcı Glutaraldehit ve Terftaldialdehit kullanılarak yeni tip hibrit bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapıları elementel analiz (C,H,N), FT-IR, TGA-DTA, ¹H-NMR, ICP-MS (Si), CP-MAS ¹³C NMR gibi analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Gerçekleştirilen analizler ve yapılan incelemeler planlanan hibrit bileşiklerin sentezlendiğini ve bu hibrit bileşiklerin yüksek termal dayanıma sahip olduklarını ortaya koymuştur.

Sentezlenen hibrit bileşiklere ait daha farklı analiz teknikleri uygulanabilir ve daha farklı özellikler ortaya çıkarılabilir. Literatür özetinden de anlaşılacağı üzere Kitosan ve POSS bileşikler kolaylıkla türevlendirilebileceğinden yeni hibrit bileşikler elde edilebilir. Hibrit bileşiklerin metal tutma özellikleri incelenebilir. Bu bileşiklerin katalizör çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Aksungur P., Sungur A., Ünal S., İskit A.B., Squier C.A. and Şenel. 2004. Chitosan Delivery Systems For The Treatment of Oral Mucositis: in Vitro and in Vivo Studies. **J. Control. Release.**, 98, 269-279.
- Andrianov KA, Tikhonov VS, Makhneva GP., 1973. Izv. **Akad Nauk SSSR Ser K**:956.
- Baney R. H., M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki., 1995. Silsesquioxanes. *Chem. Rev.*, 1995, 95 (5), pp 1409–1430 DOI: 10.1021/cr00037a012
- Barry AJ, Gilkey GW., 1949. **US Pat.**, 2465188.
- Bassindale AR, Liu Z, MacKinnon IA, Taylor PG, Yang Y, Light ME, Horton PN, Hursthouse MB., 2003. A higher yielding route for T₈ silsesquioxane cages and X-ray crystal structures of some novel spherosilicates. **Dalton Trans.**, 2003, 2945-2949 DOI: 10.1039/B302950F
- Brinker C.J., Scherer G.W., 1990."Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"; **Academic Press**, New York
- Burkhanova N.D., Yugai S.M., Pulatova K.P., Voropaeva G.V. and Rashidova S.S. 2000. Structural Investigations of Chitin and Its Deacetylation Products. **Chemistry of Natural Compounds**, 36, 352–355.
- Cengiz C, Kurt B., 2011. **İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, Yıl: 10 Sayı: 20 Güz 201 s.153-167
- Chew S.L., Wang K., Chai S.P., Goh K.L., Elasticity, thermal stability and bioactivity of polyhedral oligomeric silsesquioxanes reinforced Chitosan-based microfibrils, **J Mater Sci: Mater Med (2011)** 22:1365–1374 DOI: 10.1007/s10856-011-4318-3
- Clarke D., Simon Mathew, Janis Matisons , George Simon , Brian W. Skelton, 2011. Synthesis and characterization of a range of POSS imides. **Dyes and Pigments**. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.05.028
- Constable GS, Lesser AJ, Coughlin EB., 2004. Morphological and Mechanical Evaluation of Hybrid Organic–Inorganic Thermoset Copolymers of Dicyclopentadiene and Mono- or Tris(norbornenyl)-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Macromolecules* 37 (4), pp 1276–1282. DOI: 10.1021/ma034989w
- Çakır M., Kartal G., Demirer H., Başpınar Z., 2011. **International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)**, Elazığ, Turkey
- Çaklı Ş. ve Kılınç B. 2004. Kabuklu Su Ürünleri İşleme Artıklarının Endüstriyel Alanda Değerlendirilmesi, **E.Ü. Su Ürünleri Dergisi**. 21(1-2), 145–152.
- Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E., Biopolymer-clay nanocomposites based on Chitosan intercalated in montmorillonite. **Chem Mater.** 2003, 15, 3774–3780.
- Demetgül C. and Serin S. 2008. Synthesis and Characterization of a New vic-dioxime of Chitosan Derivative and Its Transition Metal Complexes. **Carbohydrate Polymers**, 72(3), 506-512.
- Drisko G.L., Sanchez C., Hybridization in Materials Science - Evolution, Current State, and Future Aspirations. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Vol., (32), 2012, pp. 5097-5105. D.O.I: 10.1002/ejic.20120121
- Duman S.S. ve Şenel S. 2004. Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları. **Veteriner Cerrahi Dergisi**, 10(3-4), 62-72.

- Fasce D. P., R. J. J. Williams, F. Mechin, J. P. Pascault, M. F. Llauro, and R. Petiaud., 1999. **Macromolecules** 32, 4757.
- Feher F.J., Budzichowski TA., 1989. **J Organomet. Chem.**, 379:33.
- Feher F.J., Weller, K. J., 1999. **Inorg. Chem.**, 30, 880.
- Fesh F. J., D. A. Newman, and J.F. Walzer, 1989. **J. Am. Chem. Soc.**, 111, 1741.
- Gao J., C. Jiang, X. Zhang., 2007. **Int. J. Polym. Mater.**, 56, 1–13.
- Gomes P., Gomes C.A.R., Batista M.K.S., Pinto L.F. and Silva P.A.P., 2008. Synthesis, Structural Characterization and Properties of Water-Soluble N-(3-Propanoyl-Amino Acid)-Chitosans. **Carbohydrate Polymers**, 71, 54-65.
- Haddad T. S., R. Stapleton, H. G. Jeon, P. T. Mather, J. D. Lichtenhan, and S. Phillips, 1999. **Polym. Prepr.**, 40(1), 496.
- Hai L., Diep T.B., Nagasawa N., Yoshii F. and Kume T. 2003. Radiation Depolymerization of Chitosan To Prepare Oligomers, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 208, 466-470. **Harrison, P.G., 1997. J Organomet. Chem., 542:141.**
- Hardy J.J.E., Hubert S., Macquarrie D.J. and Wilson A.J. 2004. Chitosan-Based Heterogeneous Catalysts For Suzuki and Heck Reactions. **Green Chemistry**, 6, 53-56.
- Hartmann-Thompson C., 2011. **Michigan Molecular Institute**, Midland, MI, Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes.
- Hasegawa I., 1993. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 1, 57.
- Hofacker S., Mechtel M., Mager M., Kraus H., 2002 . Sol-Gel: A New Tool for Coatings Chemistry, **Progress in Organic Coatings**, 45. 159 164
- Houbertz R., Domann G., Cronauer C., Schmitt A., Martin A., Park J.U., Fröhlich L., Buestrich R., Popall M., Streppel U., Dannberg P., Wachter C., Brauer A., 2003 .“Inorganic-Organic Hybrid Materials for Application in Optical Devices”; **Thin Solid Films**, 442:194-200
- Huang G., Guo C.C. and Tang S.S. 2007. Catalysis of Cyclohexane Oxidation With Air Using Various Chitosan-Supported Metallotetraphenylporphyrin Complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 261, 125–130.
- Ishida H, Koenig J.L., 1979. **J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.**, 17:1807.
- Kawakami Y, Kakihana Y, Miyazato A, Tateyama S, Hoque MA., 2010. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes with controlled structure: formation and application in new Si-based polymer systems. **Adv. Polym. Sci.**, 55:1–44.
- Kıvılcım N., 2008. Hibrid Poliamid Nanokompozitlerin POSS Temelli Nano malzemelerde Hazırlanması ve Fizikokimyasal Tanımlaması. Doktora Tezi. Malatya.
- Kickelbick G., Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, **Wiley**, ISBN 978-3-527-31299-3, doi:10.1002/9783527610495
- Kondo K., Matsumoto M. and Okamoto K. 1999. Enhanced Adsorption of Copper(II) Ion on Novel Amidoxime Chitosan Resin. **J. of Chemical Eng. of Japan**, 32(2), 217-222.
- Kudo T, Gordon MS., 1998. **J Am Chem. Soc.**, 120:11432.
- Kuo S.-W., F.-C. Chang., 2011. POSS related polymer nanocomposites. **Progress in Polymer Science**. 36: 1649–1696.
- Li H.B., Chen Y.Y. and Liu S.L. 2003. Synthesis, Characterization and Metal Ions Adsorption Properties of Chitosan-Calixarenes (I)” **Journal of Applied Polymer Science**, 89, 1139–1144.

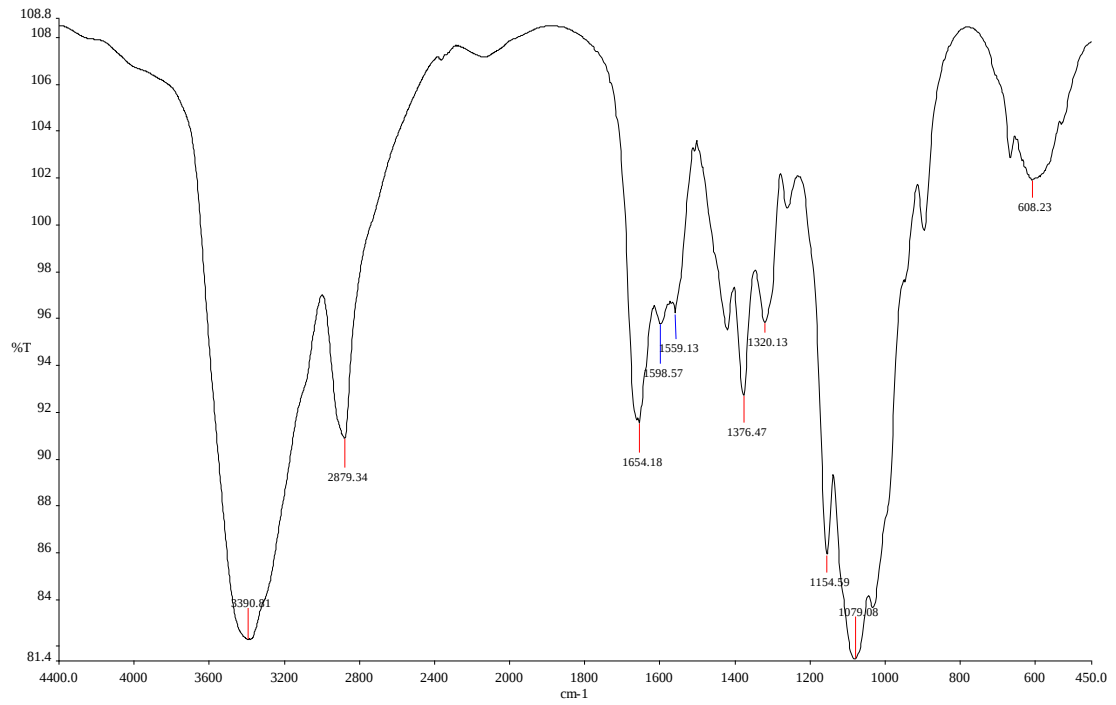
- Lichtenhan, J. D. J. J. Schwab, F. J. Feher, and D. Soulivong, 1999. **U.S. Patent** 5942638.
- Murugavel R, Voigt A, Walawalkar MG, Roesky HW., 1996. Hetero- and metalla siloxanes derived from silane diols, disilanols, silane triols and trisilanols. **Chem. Rev.**, 96: 2205–36.
- Muzzarelli R.A.A. 1977. Chitin. **Oxford: Pergamon Press**, pp 83-252.
- Ni C., Guifeng Ni, Shengwen Zhang, Xiaoya Liu, Mingqing Chen, Lihua Liu .2010. The preparation of inorganic/organic hybrid nanomaterials containing silsesquioxane and its reinforcement for an epoxy resin network. **Colloid Polym Sci.**, 288: 469–477 16.
- Nebioglu A., Soucek M.D., 2007 .“Reaction Kinetics and Network Charaction of UV Curing Polyester Acrylate Inorganic/Organic Hybrids” **European Polymer Journal**, Science Direct, 43
- Pan C., 2007. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). In: Mark J, editor. **Physical properties of polymer shandbook**, vol. 6. New York: Springer; 2007. p. 577–84.
- Pescarmona PP, van der Waal JC, Maxwell IE, Maschmeyer T., 2001. A New, Efficient Route to Titanium–Silsesquioxane Epoxidation Catalysts Developed by Using High-Speed Experimentation Techniques. **Angew Chem Int Ed.** 40: 740. DOI: 10.1002/1521-3773 (20010216)
- Przadka D., Jerczalik J., Andrzejewska E., Dutkiewicz M., 2013. Synthesis and properties of hybrid urethane polymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane. **J. APPL. POLYM. SCI.** DOI: 10.1002/APP.39385
- Qin Y., Ren H., Zhu F., Zhang l., Shang C., Wei z., Meiming Luo Preparation of POSS-based organic–inorganic hybrid mesoporous materials networks through Schiff base chemistry, **European Polymer Journal** 47 (2011) 853–860
- Rinaudo M. 2006. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. **Progress in Polymer Science**, 31(7), 603-632.
- Ruffieux V, Schmid G, Braunstein P, Rose J., 2001. Oligosilsesquioxane POSS-ethyl diphenyl phosphine: a new functional oligosilsesquioxane ligand. **Chem. Eur.**, 3: 900–3
- Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Darder M., Rytwo G., Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. **J. Mater Chem.** 2010, 20, 9306–9321 DOI: 10.1039/C0JM00432D
- Seckin T., Köytepe S., Adıgüzel H.İ., 2008. Molecular design of POSS core star polyimides as a route to low dielectric materials. **Materials Chemistry and Physics.**
- Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chem. Soc. Rev.** 2011, 40, 696–753
- Sanches C, Soller-Ilia GJ, Ribot F, Lalot T, Mayer CR, Cabuil V., 2001. **Chem Mater.** 13: 3061.
- Sellinger A. and R. M. Laine, 1996. **Macromolecules**, 29, 2327.
- Scott DW., 1946. **J Am Chem. Soc.**, 68:356.
- Singh M.S. and Singh P.K. 2003. Sythesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemitry, 33 (2) 271-280.
- Singla A.K. and Chawla M. 2001. Chitosan: some Pharmaceutical and Biological Aspects-an Update, **J. Pharm. Pharmacol.**, 53, 1047-1067.

- Sprung MM, Guenther FO., 1955. **J Am Chem Soc.**, 77:3996.
- Strachota A., Tishchenko G., Matejka L., Bleha M., 2001. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, Vol. 11, No. 3
- Tishchenko G., Bleha M, 2005. Diffusion permeability of hybrid Chitosan/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSTM) membranes to amino acids, **Journal of Membrane Science**, 248 (45–51) DOI: 10.1016
- Voronkov MG, Lavrent'yev VI., 1982. **Topics Curr Chem.** 102:199.
- Wang L., Li G, , Ni H, Pittman, Jr CU., 2001. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **J Inorg. Organomet. Polym.**, 11:123–54.
- Winkhofer N, Roeski HW, Noltemeyer M, Robinson WT., 1992. **Angew Chem Int Ed.** 31: 99.
- Wu J, Mather PT., 2009. POSS polymers: physical properties and biomaterials applications, **Poly.Rev.**, 49:25–63.
- Xie K., Zhang Y., Si Chen, 2009. Synthesis and characterization of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes (R-POSS) containing multi-N-methylol groups **Journal of Organometallic Chemistry**.
- Xu D., Loo L.S., Wang K., 2010. **JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART B: POLYMER PHYSICS**, DOI: 10.1002/polb.22100
- Xu H, Kuo SW, Lee JL, Chang FC., 2002. **Macromolecules**, 35:8788.
- Zhang C. and R. M. Laine., 2000. **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 6979.
- Zhang Z., G. Liang, T. Lu, J., 2006. Synthesis and Characterization of Cage Octa(aminopropylsilsesquioxane). **Appl. Polym. Sci.**, 103, 2608. DOI 10.1002/app.25304

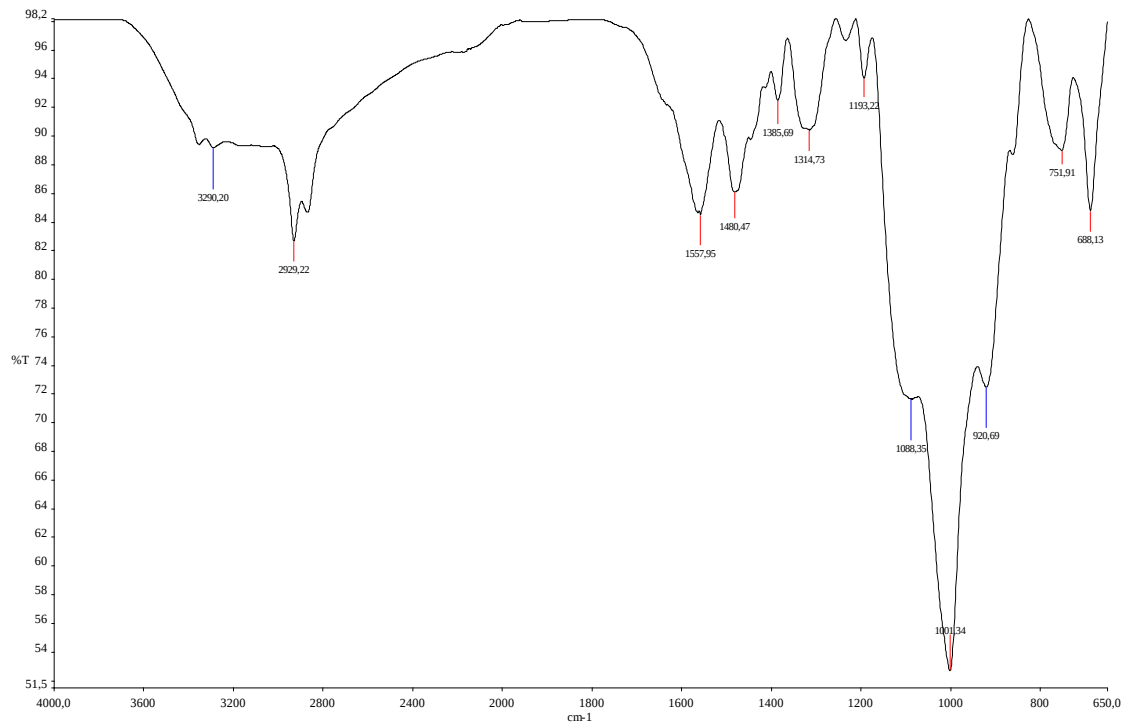
ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1981 yılında Samandağ/Hatay’ da doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 1998 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nü kazandı. Üniversiteden 2002 yılında mezun oldu. 2012 yılı güz döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Lisans eğitimini tamamladığı yıldan bu yana Milli Eğitim Bakanlığı’ na bağlı özel dershanelerde kimya öğretmeni olarak çalışmaktadır.

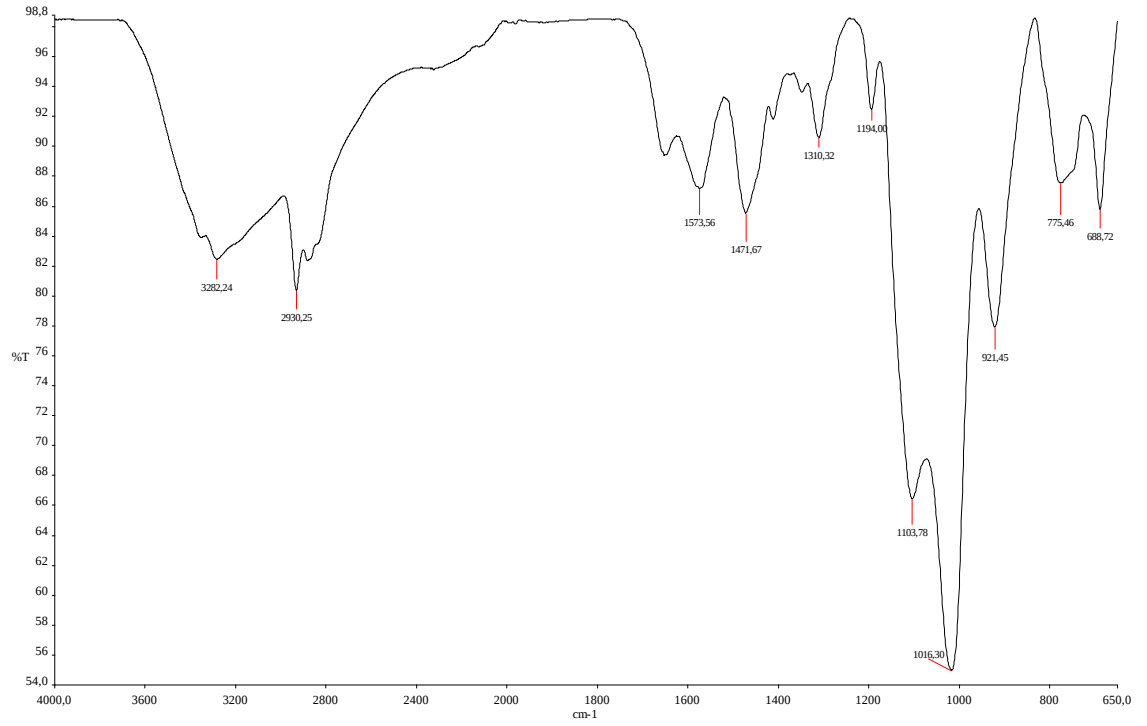
EKLER



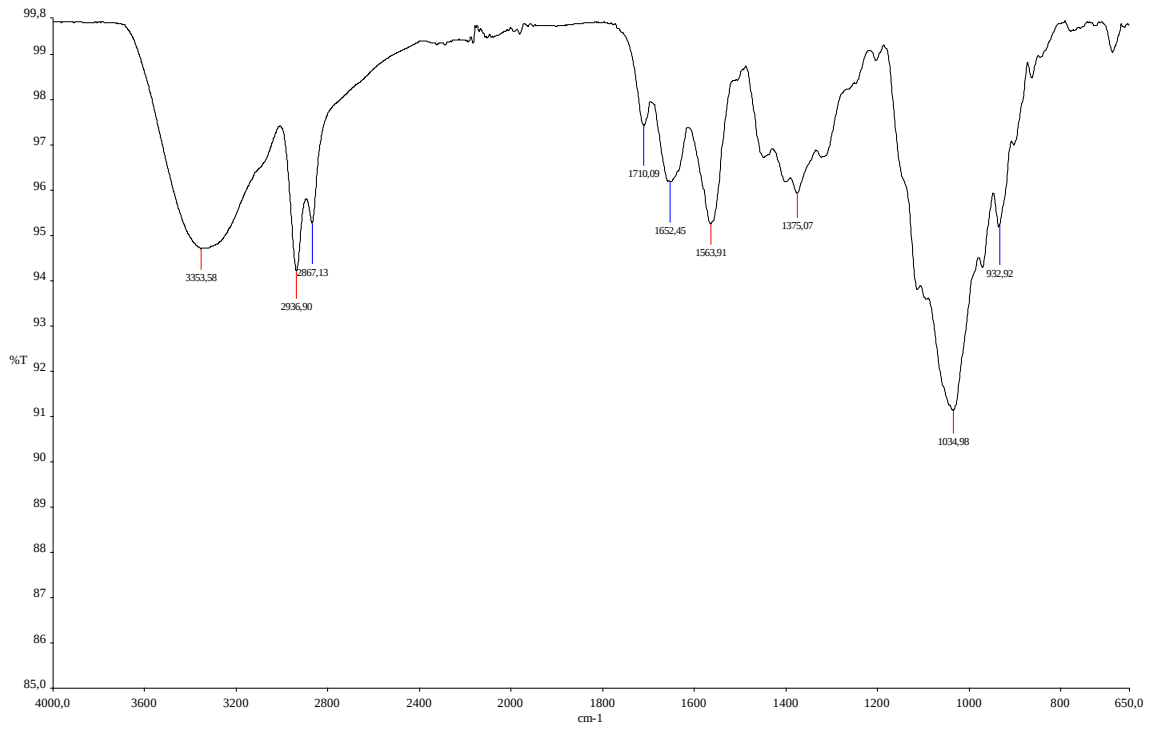
Ek 1. Kitosan FT-IR Spektrumu



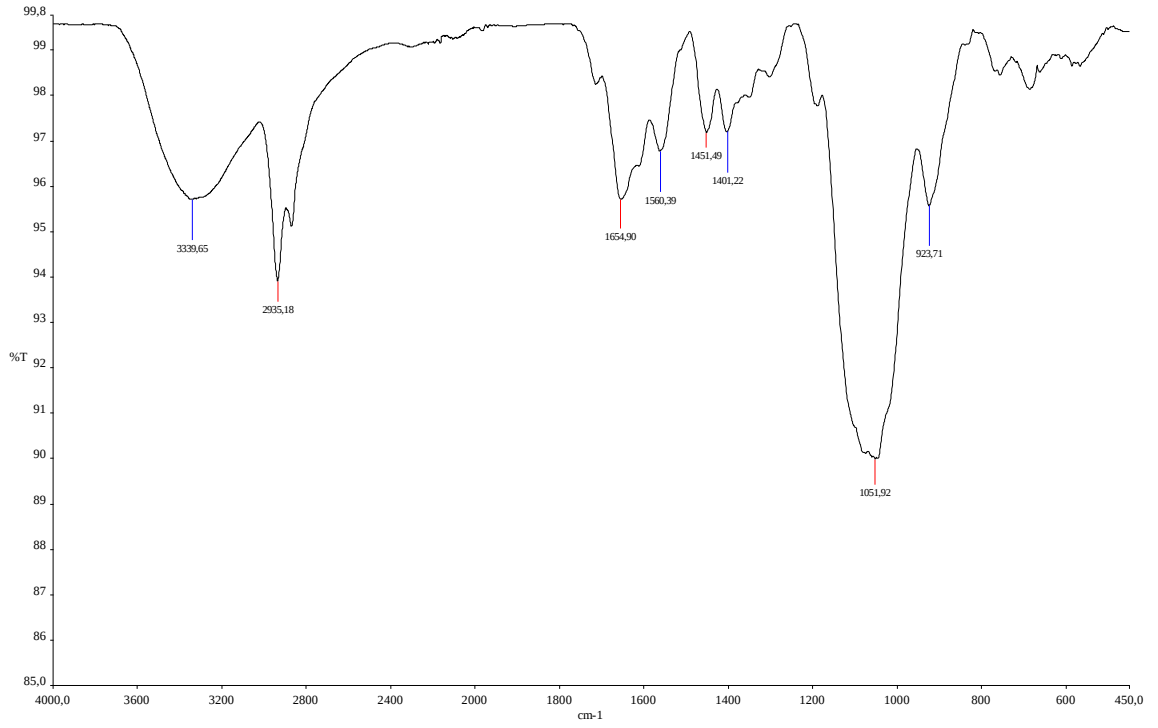
Ek 2. POSS-1 FT-IR Spektrumu



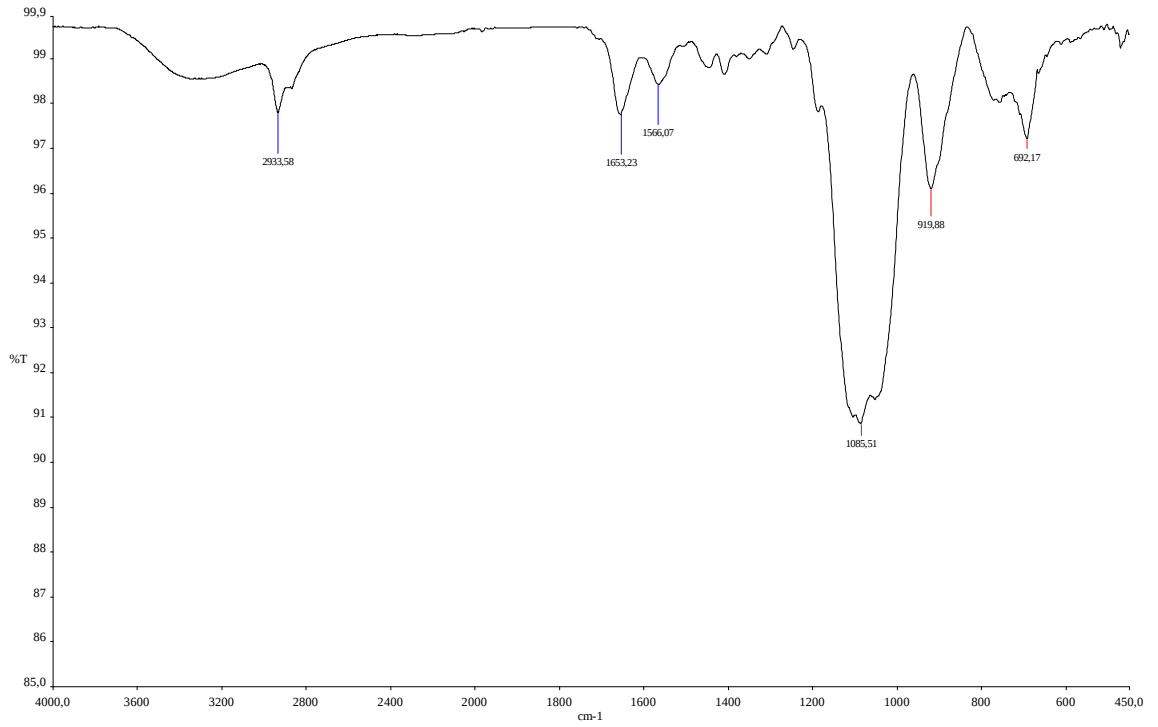
Ek 3. POSS-2 FT-IR Spektrumu



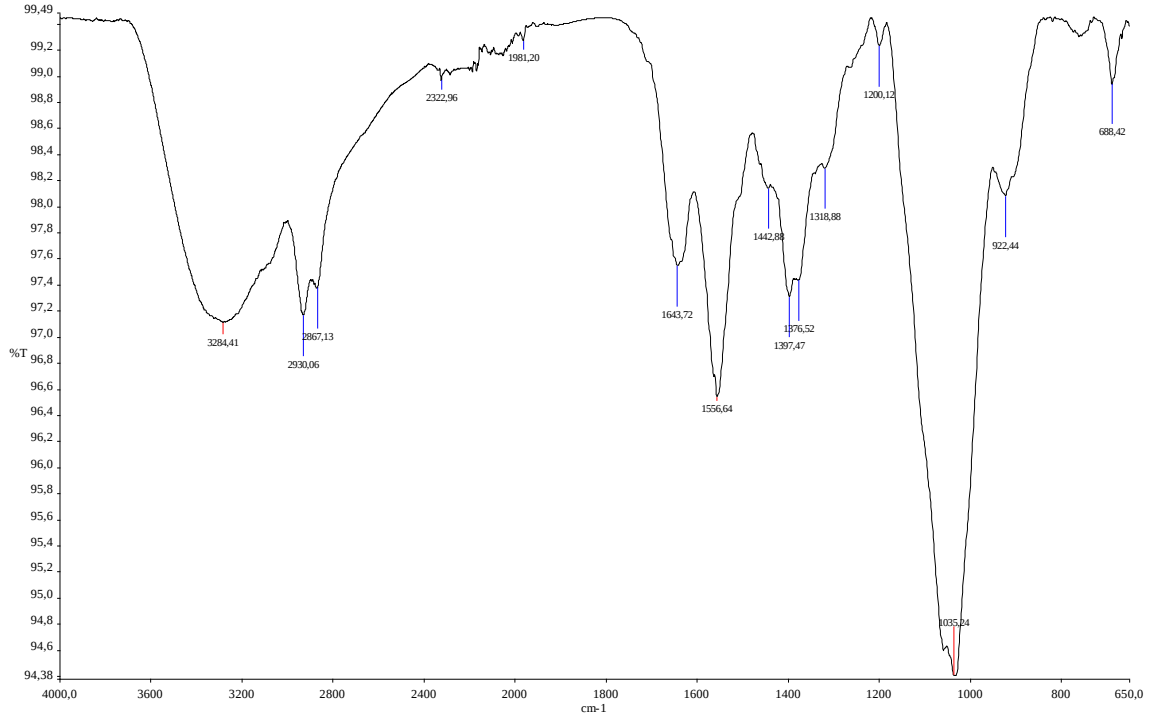
Ek 4. Kitosan ve Glutaraldehit FT-IR Spektrumu



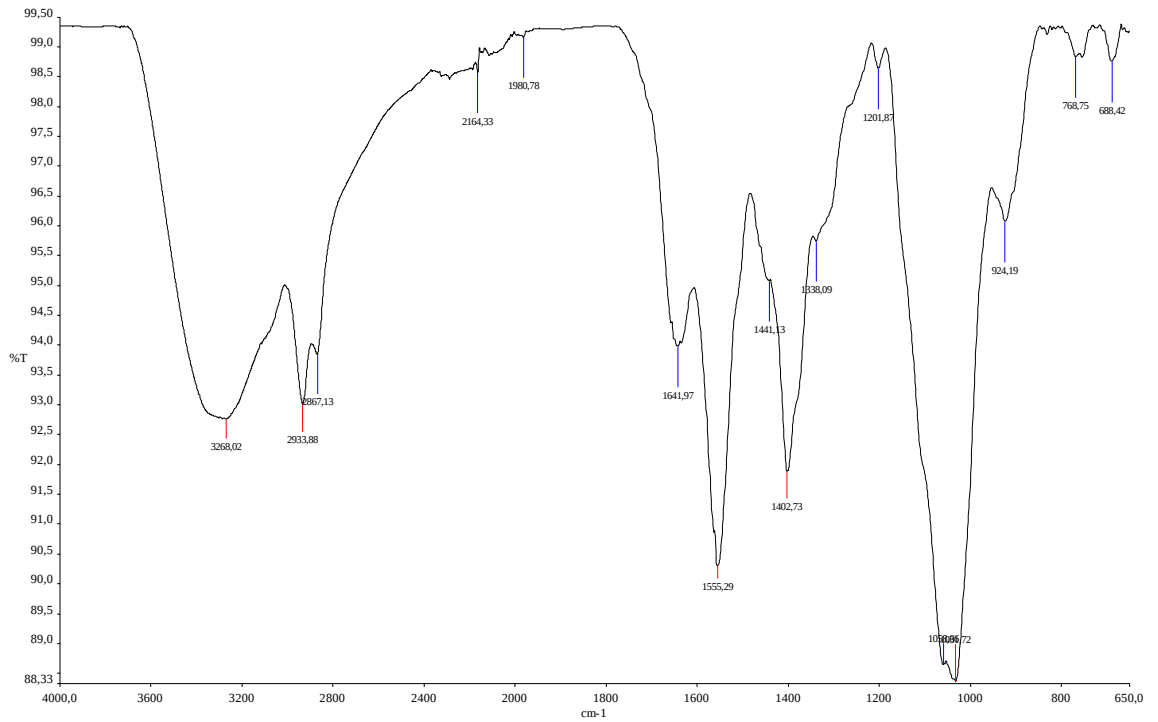
Ek 5. POSS-1 ve Glutaraldehit FT-IR Spektrumu



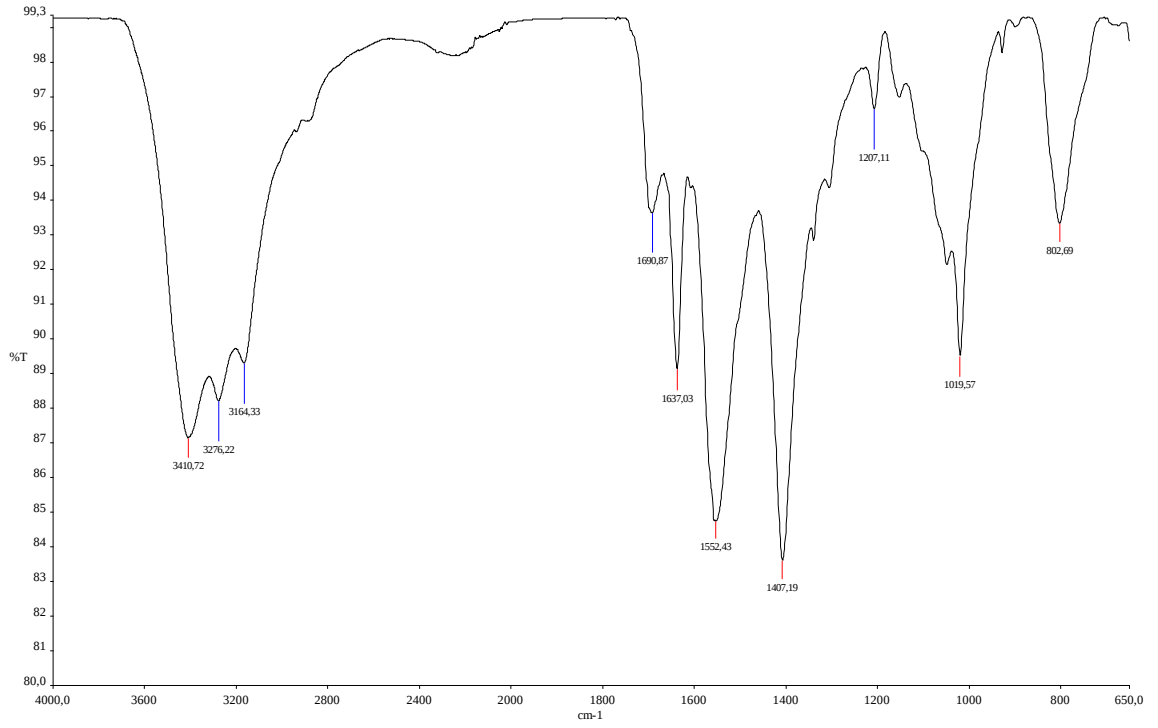
Ek 6. POSS-2 ve Glutaraldehit FT-IR Spektrumu



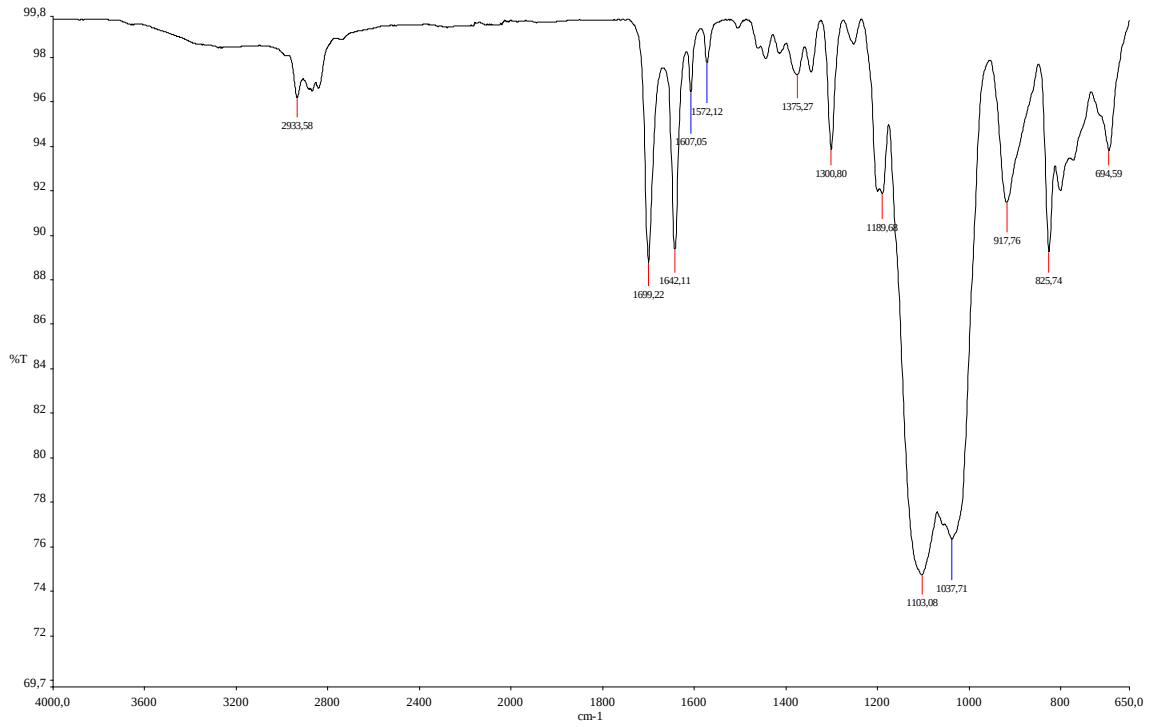
Ek 7. Kitosan, POSS-1 ve Glutaraldehit FT-IR Spektrumu



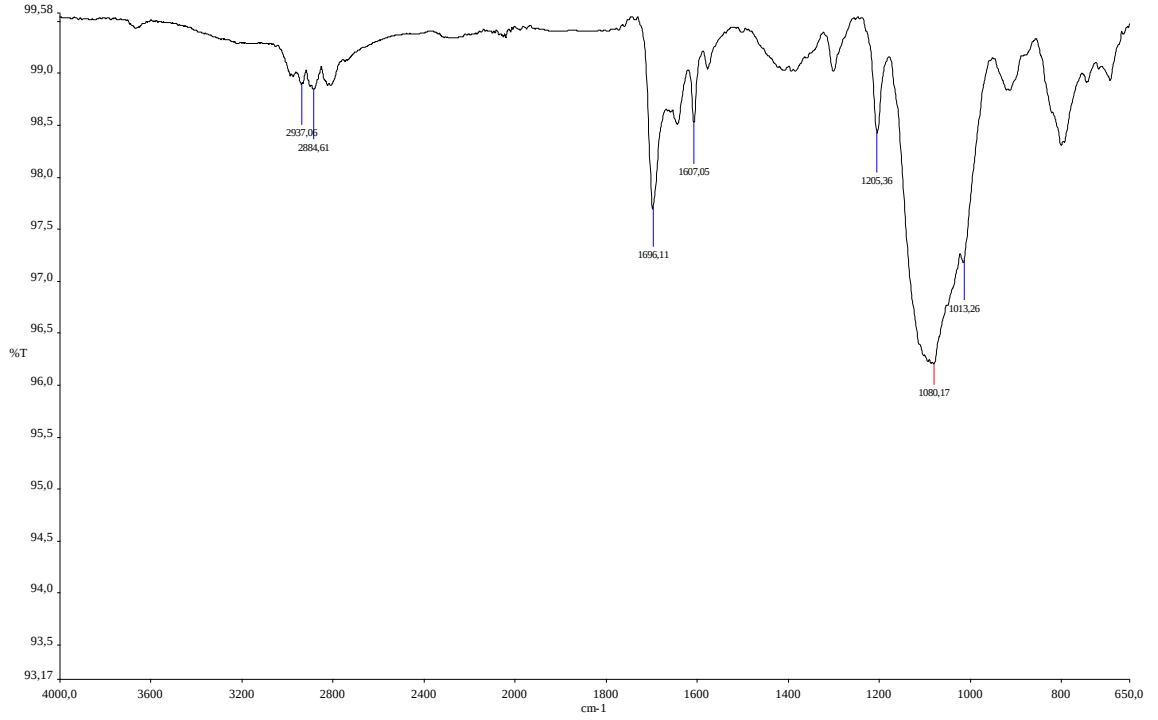
Ek 8. Kitosan, POSS-2 ve Glutaraldehit FT-IR Spektrumu



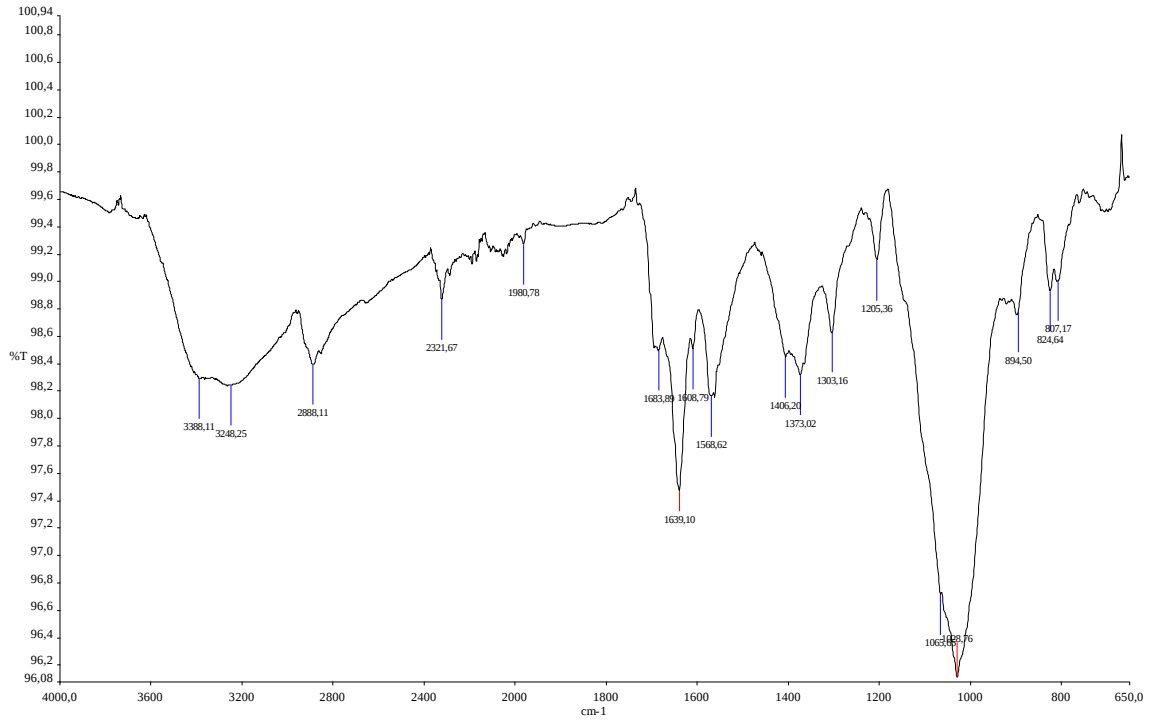
Ek 9. Kitosan ve PA FT-IR Spektrumu



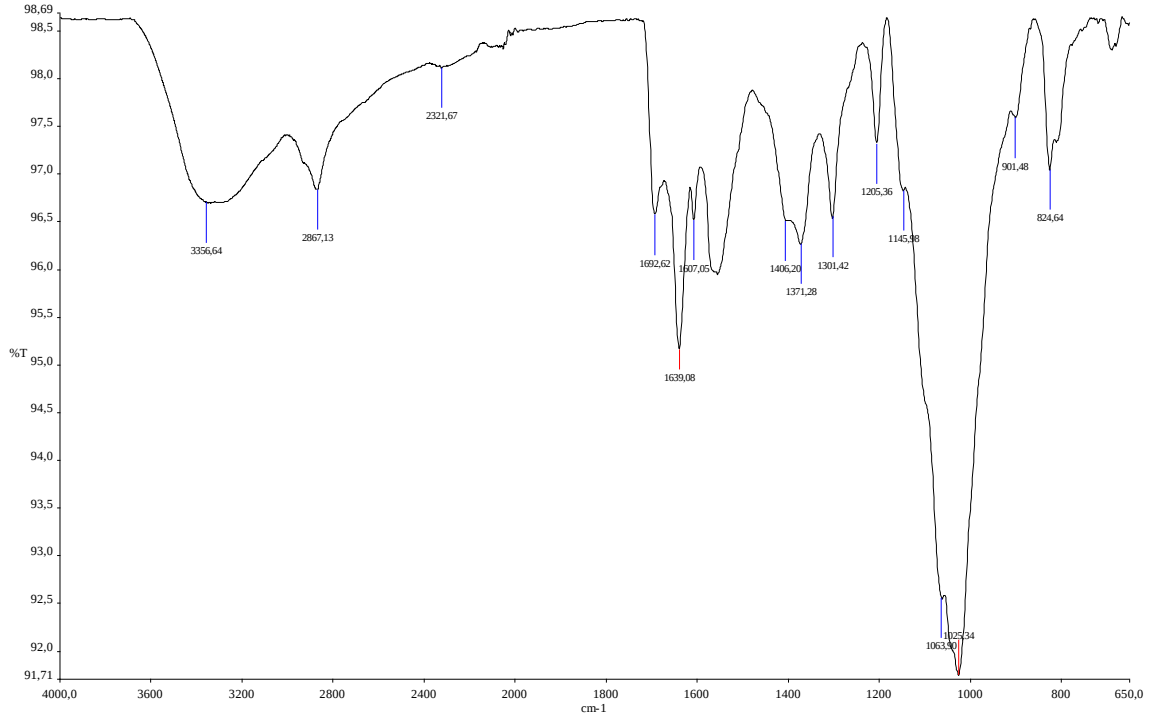
Ek 10. POSS-1 ve PA FT-IR Spektrumu



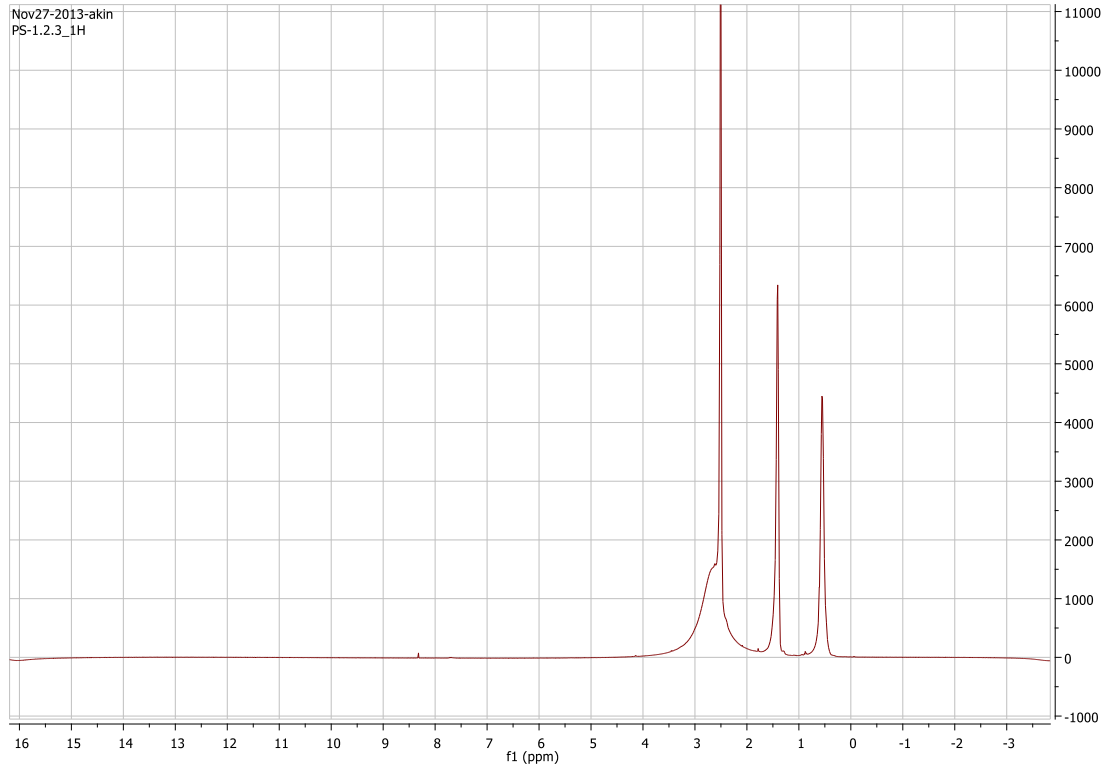
Ek 11. POSS-2 ve PA FT-IR Spektrumu



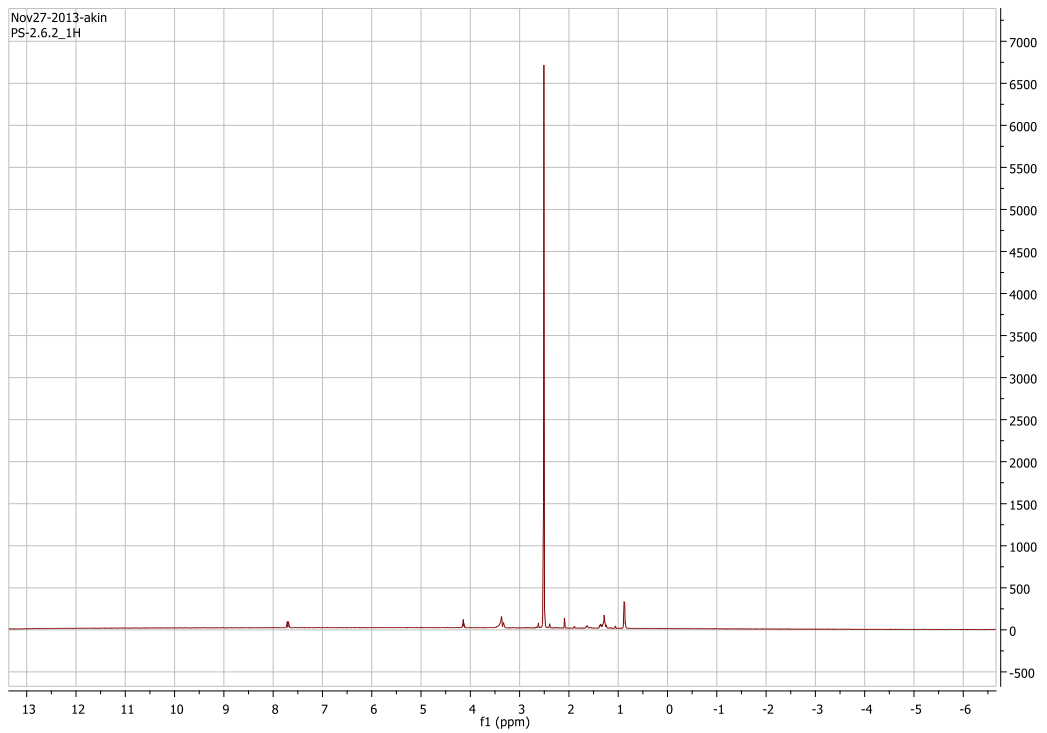
Ek 12. Kitosan, POSS-1 ve PA FT-IR Spektrumu



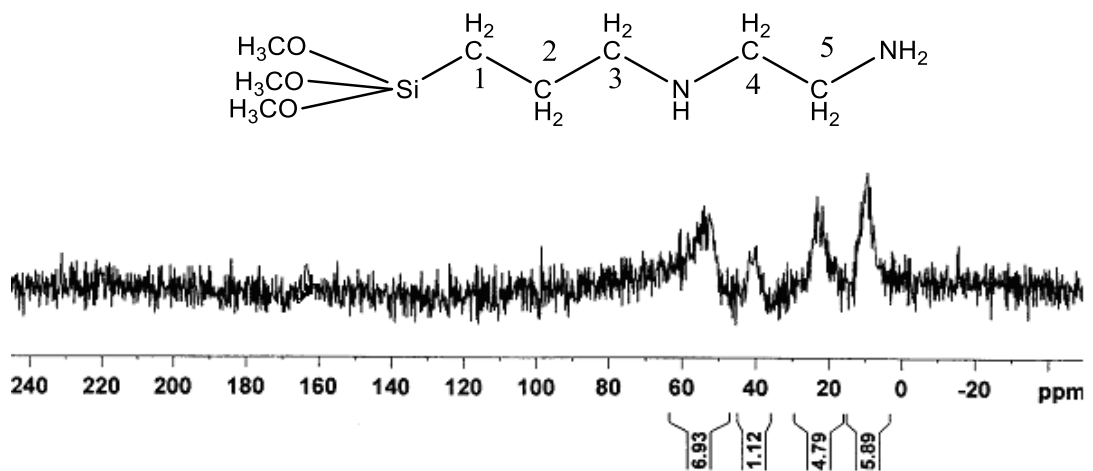
Ek 13. Kitosan, POSS-2 ve PA FT-IR Spektrumu



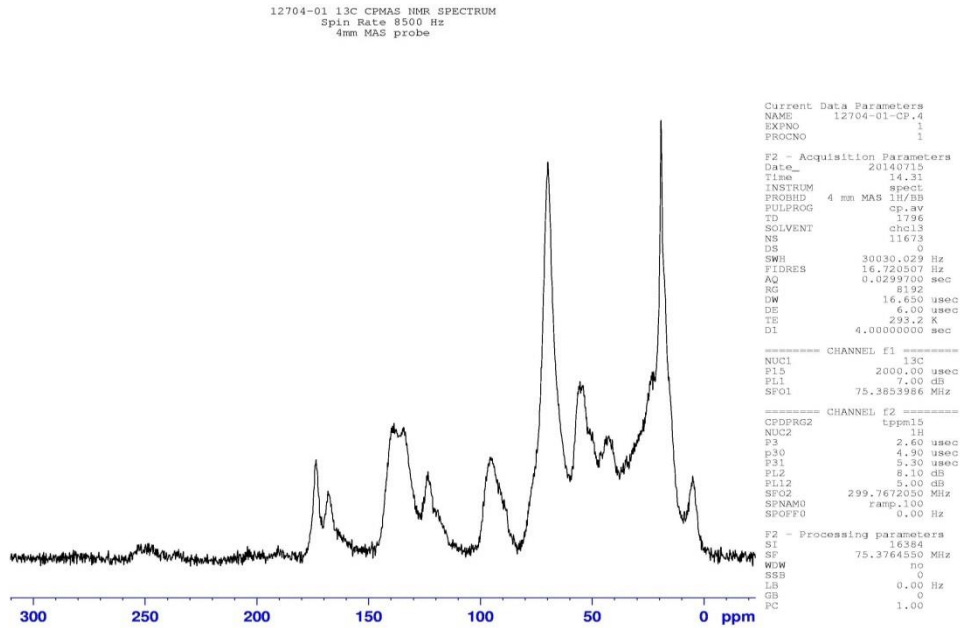
Ek 14. POSS-1'in ¹H-NMR Spektrumu



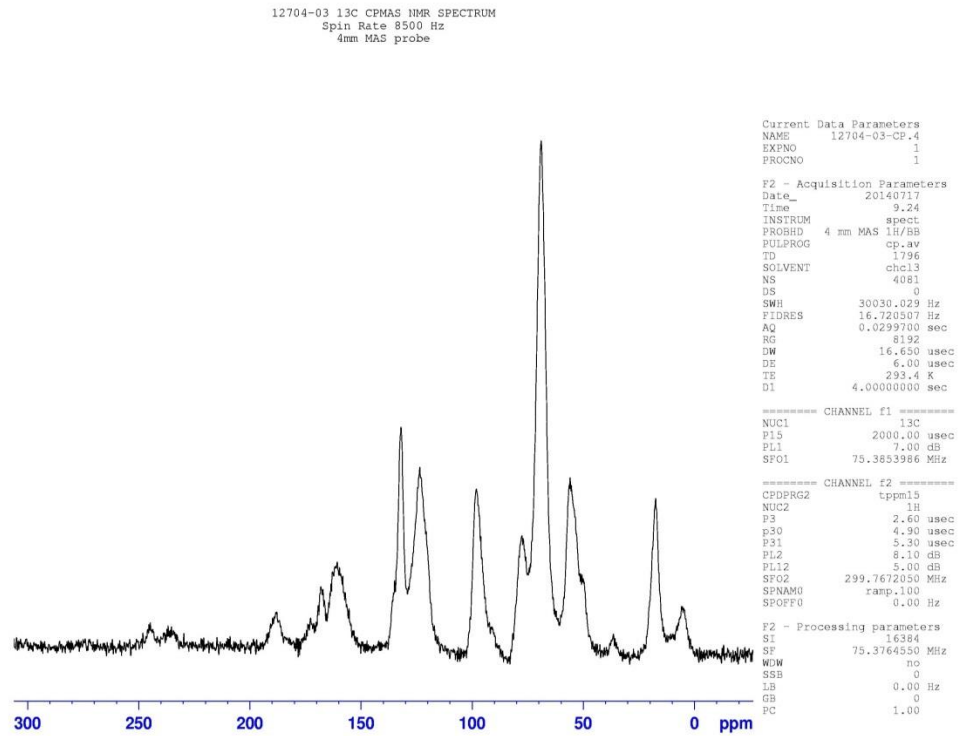
Ek 15. POSS-2'nin ^1H -NMR Spektrumu



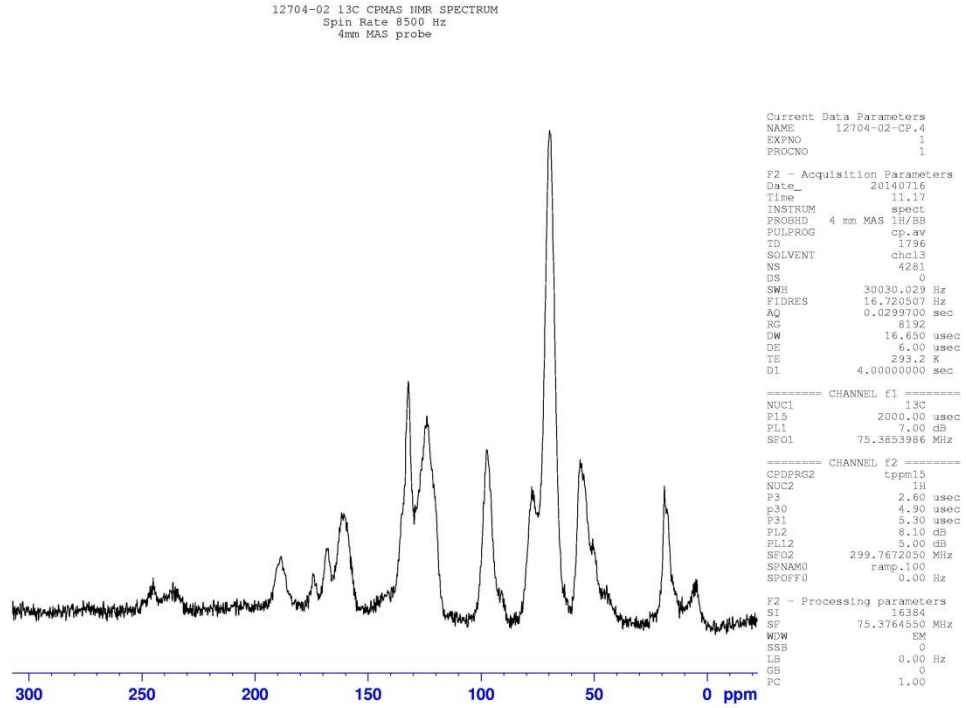
Ek 16. P-2 ^{13}C CP-MAS NMR Spektrumu



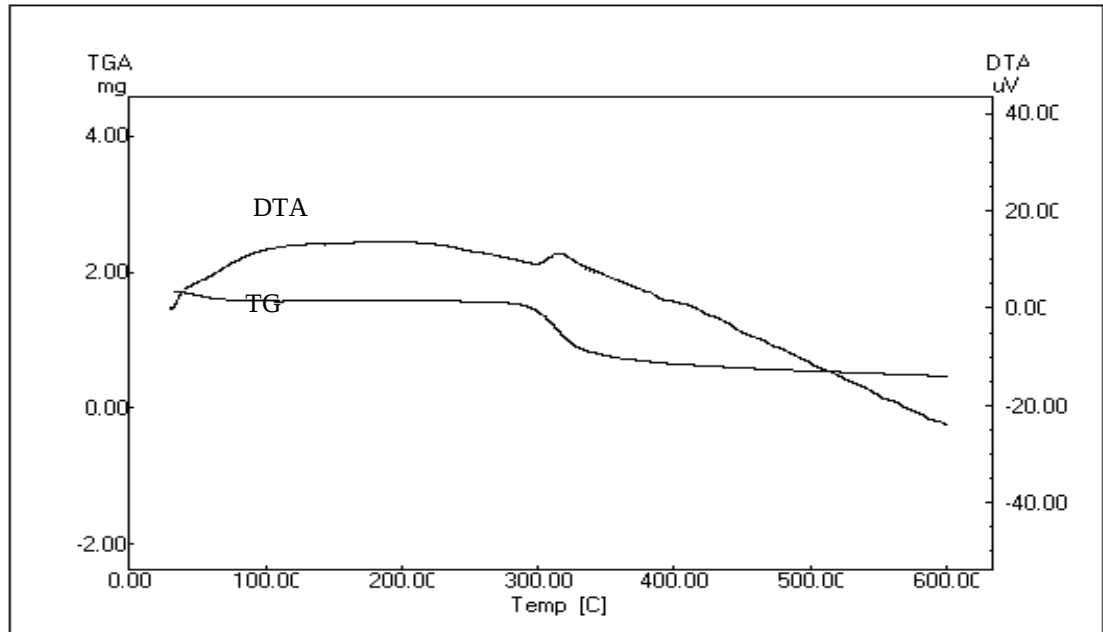
Ek 17. Kitosan, POSS-2 ve Glutaraldehyt ^{13}C CP-MAS NMR Spektrumu



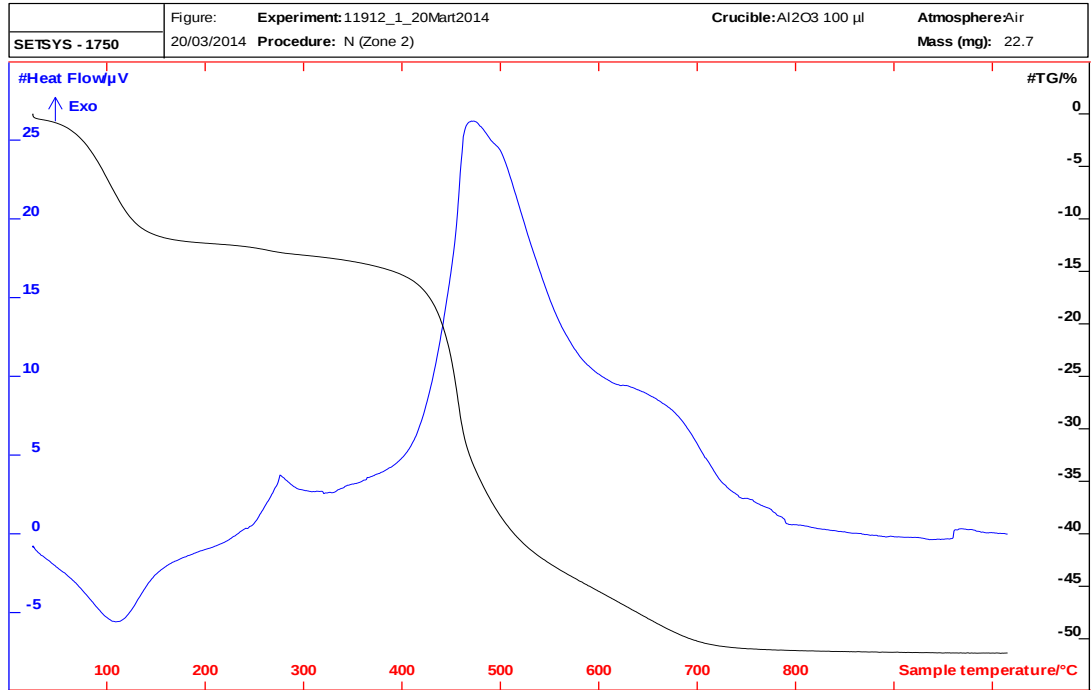
Ek 18. Kitosan, POSS-1 ve PA ^{13}C CP-MAS NMR Spektrumu



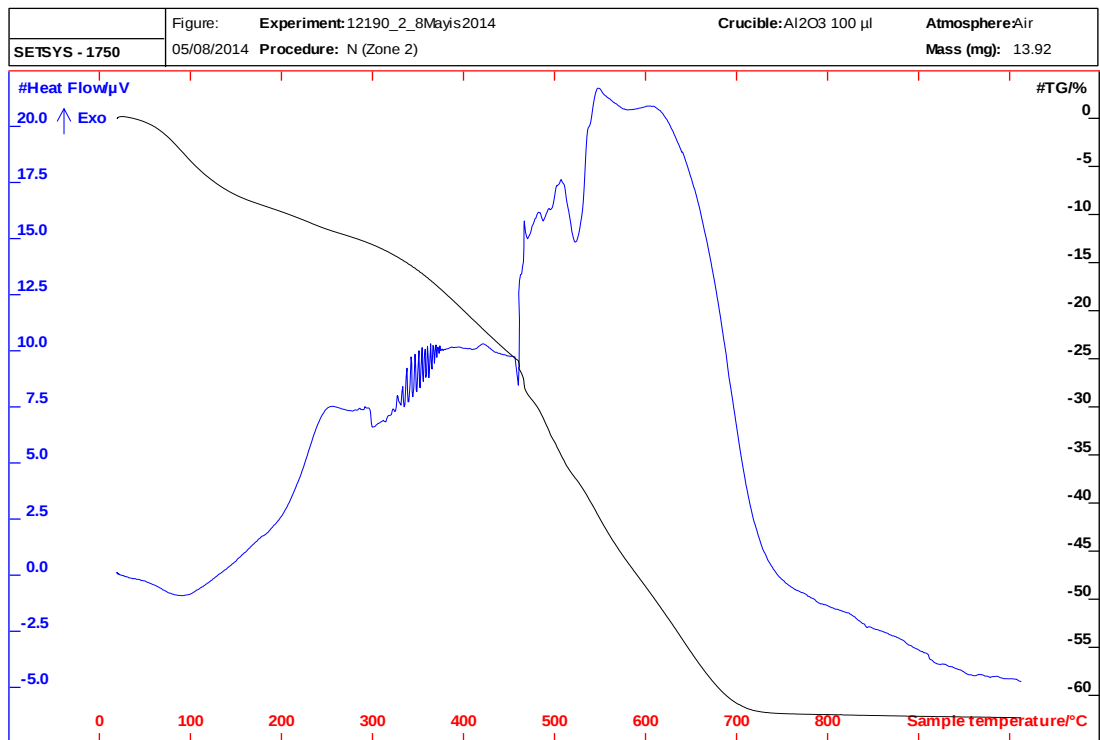
Ek 19. Kitosan, POSS-2 ve PA ^{13}C CP-MAS NMR Spektrumu



Ek 20. Kitosan TGA-DTA Termogramı



Ek 21. POSS-1 TGA-DTA Termogramı

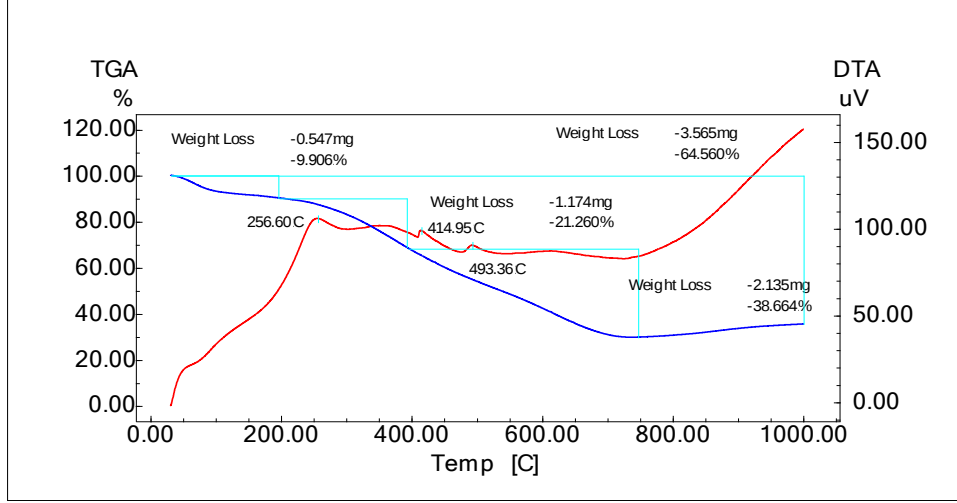


Ek 22. POSS-2 TGA-DTA Termogramı

File Name: 2.tad
 Detector: DTG-60H
 Acquisition Date: 14/08/20
 Acquisition Time: 10:42:24(+0200)
 Sample Name: 2
 Sample Weight: 5.522[mg]
 Operator: okan

— 2.tad DTA
 — 2.tad TGA

[Temp Program]
 Temp Rate Hold Temp Hold Time Gas
 [C/min] [C] [min]
 15.00 1000.0 0 Air

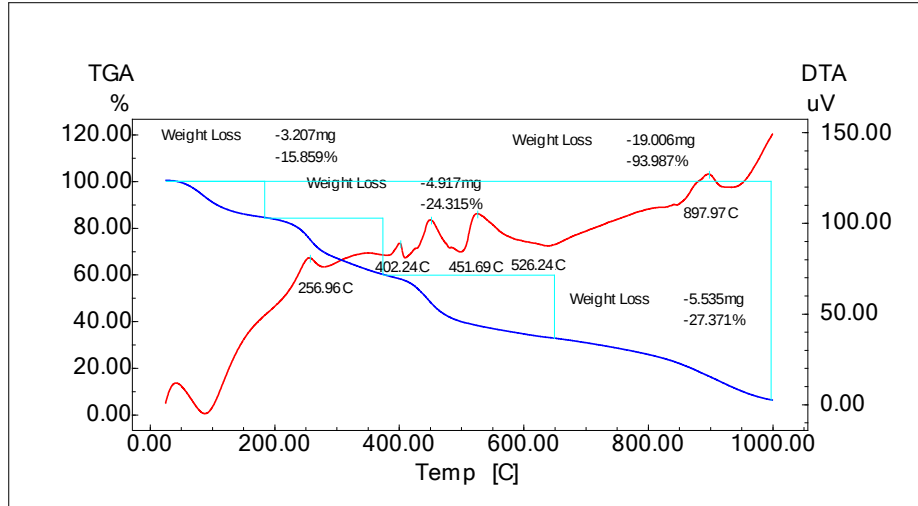


Ek 23. POSS-2 ve Glutaraldehit TGA-DTA Termogramı

File Name: 1.tad
 Detector: DTG-60H
 Acquisition Date: 14/08/20
 Acquisition Time: 08:35:16(+0200)
 Sample Name: 1
 Sample Weight: 20.222[mg]
 Operator: okan

— 1.tad DTA
 — 1.tad TGA

[Temp Program]
 Temp Rate Hold Temp Hold Time Gas
 [C/min] [C] [min]
 15.00 1000.0 0 Air



Ek 24. Kitosan, POSS-2 ve Glutaraldehit TGA-DTA Termogramı