

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOFURAN KALKONLARLA BASKILANMIŞ POLİMER SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin ÖZ
(101117116)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M.FATİH COŞKUN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 16.07.2013

EKİM-2013

**BENZOFURAN KALKONLARLA BASKILANMIŞ POLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Engin Öz

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN

EKİM-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOFURAN KALKONLARLA BASKILANMIŞ POLİMER SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin Öz
(101117116)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16.07.2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 10.10.2013

Tez Danışmanı :	Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN (F.Ü)	
Üye:	Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü)	
Üye:	Doç.Dr. Erol ÇİL (F.Ü)	

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım çok kıymetli Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet COŞKUN ve Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarı paylaştığım değerli arkadaşlarıma, Kimya Bölümü'ndeki hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan anneme, babama ve abime teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan desteğini esirgemeyen arkadaşım Bakiye SARIÇİÇEK'e Teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans çalışmama FÜBAP-1142 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Engin Öz
ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Kalkon Hakkında Genel Bilgiler	1
1.2. Moleküler Baskılanmış Polimerler (MIP)	2
1.2.1. Moleküler Baskılanmış Polimer Hazırlama Teknikleri	3
1.2.2. Farklı MIP Hazırlama Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları	5
1.2.3. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlamada Kullanılan Fonksiyonel Monomerler ..	6
1.2.4. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar	8
1.2.5. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlamada Kullanılan Çözücüler	9
1.2.6. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Uygulama Alanları	10
1.3. Homopolimer ve Kopolimer	10
1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması	11
1.4. Polimerizasyon Prosesleri	11
1.4.1. Çözelti Polimerizasyonu	12
1.4.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu	12
1.4.3. Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu	12
1.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	13
1.5. Polimerizasyon Reaksiyonları	13
1.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	13
1.5.2. Katılma Polimerizasyonu	14
1.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	14
1.5.2.1.1. Başlama Basamağı	15
1.5.2.1.1.1. Başlatıcılar	15
1.5.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği	15
1.5.2.2. Gelişme Basamağı	16
1.5.2.3. Sonlanma Basamağı	16
1.6. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)	17
1.7. Adsorpsiyon Tanımı	18
1.8. Moleküler Baskılanmış Polimerlerle İlgili Literatür Bilgisi	18
2. MATERYAL VE METOT	21
2.1. Kullanılan Cihazlar	21
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
2.3. Deneysel Kısım	22
2.3.1. 1-(1-Benzofuran-2-İl) Etanon'un Sentezi (BF)	22
2.3.2. (2E)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on' un Sentezi	22
2.3.3. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat'ın Sentezi (BFFM)	23

2.3.4.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-ko-divinilbenzen Sentezi P (BFFM-ko-DVB%90)	23
2.3.5.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen etilmetakrilat Sentezi P(BFFM-DVB %83-EMA %8,5)	24
2.3.6.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen-trimetilsilil metakrilat Sentezi P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)	25
2.3.7.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-ko-divinilbenzen Asidik Hidrolizi P (BFFM-ko-DVB%90).....	26
2.3.8.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen-etilmetakrilat Asidik Hidrolizi P(BFFM-DVB%83-EMA%8,5)	26
2.3.9.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen-trimetilsilil metakrilat Asidik Hidrolizi P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5).....	27
2.3.10.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-ko-divinil Benzen (BFFM-DVB%90) BFH Adsorpsiyonu	28
2.3.11.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil Benzene etilmetakrilat (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)BFH Adsorpsiyonu	29
2.3.12.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen-trimetilsilil metakrilat (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) BFH Adsorpsiyonu	29
3.	BULGULAR	31
3.1.	(2 <i>E</i>)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un(BFH) Karakterizasyonu	31
3.2.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat' ın (BFFM) Karakterizasyonu	32
3.3.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%90).....	34
3.4.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen etilmetakrilat Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%83-EMA%8,5)	35
3.5.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-divinilbenzen trimetilsilil metakrilat Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5).....	36
3.6.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen Hidroliz sonrası Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%90)	37
3.7.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]Fenilmetakrilat Divinilbenzen-Etilmetakrilat' ın Hidroliz Sonrası Karakterizasyonu P(BFFM DVB%83- EMA%8,5).....	38
3.8.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-divinilbenzen-Trimetilsilil Metakrilat Hidroliz Sonrası Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%83- TMSMA%8,5)	39
3.9.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-ko-divinil Benzen BFH Adsorpsiyon Karakterizasyonu	40
3.10.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil Benzene etilmetakrilat BFH Adsorpsiyon Karakterizasyonu	41
3.11.	4-[(1 <i>E</i>)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen-trimetilsilil metakrilat BFH Adsorpsiyon Karakterizasyonu	43
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	45
5.	KAYNAKLAR.....	47
	ÖZGEÇMİŞ	50

ÖZET

Bu çalışmada önce 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon bileşiği sentezlendi. Daha sonra sentezlenen 1-(1-benzofuran-2-il) etanon bileşiği ile 4-hidroksi benzaldehitin reaksiyonu sonucu (2*E*)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on bileşiği sentezlendi. Elde edilen kalkon bileşiği metakriloil klorür ile esterleştirildi. Sonra divilbenzen ile çapraz baplı polimer sentezlendi. Elde edilen çapraz bağlı polimerlerde kalkon grupları hidroliz ile uzaklaştırıldı. Böylece çapraz bağlı polimerden ayrılan kalkon bileşiğine uygun bir kovuk oluşturulmuştur. Söz konusu kalkonun bulunduğu ortama o çapraz bağlı polimer konulduğunda baskılama molekülü o boşluğu adeta tanıyarak tekrar yerleştiği görüldü.

FT-IR, NMR ve UV-görünür spektrometre teknikleri polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, Moleküler Baskılanmış Polimer, Hidroliz

SUMMARY

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METHACRYLATE POLYMERS BEARING CHALCONE

In study, 1-(1-benzofuran-2-yl) ethanone was firstly synthesized. The (2E) -1 – (1-benzofuran -2-yl) -3 – (4-hydroxyphenyl) prop-2-en-1-one was synthesized by reaction of 1-(1-benzofuran-2-yl) ethanone synthesized and 4-hydroxy benzaldehyde compound. The chalcone prepared was esterified by methacryloyl chloride. The cross-linked polymer was prepared by divinyl benzene. The chalcone groups were removed from crosslinked-polymers. So, an appropriate cavity for chalcone eliminated from cross-linked polymer was formed. It was seen that the imprinted was occupied by recognizing again that group when the cross-linked polymer was placed to medium of chalcone.

The FT-IR, NMR and UV-visible techniques were used for characterization of polymers.

Key words: Free Radical Polymerization, Molecularly Imprinted Polymer, Hydrolysis

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Moleküler baskılı polimer hazırlama aşamaları	3
Şekil 1.3. AIBN'in termal bozunma reaksiyonu.....	5
Şekil 1.4. Moleküler baskılanmış polimerlerde kalıp-fonksiyonel monomer etkileşimleri: (a) π - π etkileşimi, (b) kovalent etkileşim, (c) metal-ligand etkileşimi, (d) hidrojen bağı ile etkileşim, (e) hidrofobik ya da van der Waals etkileşimi, (f) iyonik etkileşim	6
Şekil 2.2. BFH' nin sentez reaksiyonu	22
Şekil 2.3. BFFM nin sentez reaksiyonu	23
Şekil 2.4. P(BFFM-ko-DVB%90)'nın Sentez Reaksiyonu	23
Şekil 2.5. P(BFFM-DVB%83-EMA%8,5) Sentez Reaksiyonu	24
Şekil 2.6. P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) Sentez Reaksiyonu	25
Şekil 2.7. P(BFFM-ko-DVB%90)'ın asidik hidrolizi sonucu oluşan polimer yapısı.	26
Şekil 2.8. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'ın asidik hidrolizi sonucu oluşan reaksiyon.....	27
Şekil 2.9. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'ın asidik hidrolizi sonucu oluşan yapı.....	28
Şekil 2.10. (BFFM-ko-DVB%90)-(BFH) Adsorpsiyon reaksiyonu.	28
Şekil 2.11. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)-(BFH) Adsorpsiyon reaksiyonu.	29
Şekil 2.12. (BFMM-TMSMA%8,5-DVB%83)-(BFH) Adsorpsiyon reaksiyonu.	30
Şekil 3.1 BFH'nin IR spektrumu	31
Şekil 3.2. BFH'ın ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO-d ₆ 400 MHz).....	32
Şekil 3.3 BFFM'nin IR spektrumu.....	33
Şekil 3.4. BFFM'ın ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO-d ₆ 400 MHz)	33
Şekil 3.5. (BFFM-DVB%90)'nın IR spektrumu.....	34
Şekil 3.6. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'nın IR spektrumu.....	35
Şekil 3.7. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'ın IR spektrumu.	36
Şekil 3.8. (BFFM-DVB%90) hidroliz sonrası IR spectrum	37
Şekil 3.9. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'nın hidroliz sonrası IR spectrum	38
Şekil 3.10. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) hidroliz sonrası IR spectrum.....	39
Şekil 3.11. BFH'ın zamanla absorbansının azalma grafiği	40
Şekil 3.12. BFH'ın zamanla absorbansının azalmasını gösteren UV spektrumu	41
Şekil 3.13. (BFFM-DVB%90) polimeri için BFH'ı zamanla adsorplama grafiği.....	41
Şekil 3.14. BFH'ın zamanla absorbansının azalmasını gösteren UV spektrumu.....	42
Şekil 3.15. BFH'ın zamanla absorbansındaki azalmayı gösteren UV spektrumu	42
Şekil 3.16. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5) polimeri için BFH'ı zamanla adsorplama grafiği.....	43
Şekil 3.17. BFH'ın zamanla absorbansının azalma grafiği.....	43
Şekil 3.18. BFH'ın zamanla absorbansının azalma Uv'si.....	44
Şekil 3.19. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) polimeri için BFH'ı zamanla adsorplama grafiği.....	44

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1.	Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan bazı fonksiyonel monomerler.	7
Tablo 1.2.	Moleküler baskılı polimer hazırlarken kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar..	9
Tablo 3.1.	BFH'nin IR spektrumu değerlendirmesi.....	31
Tablo 3.2.	BFH'nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	32
Tablo 3.3.	BFFM'nin IR spektrumu değerlendirmesi.....	33
Tablo 3.4.	BFFM'nin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	34
Tablo 3.5.	(BFFM-DVB%90)'nin IR spektrum değerlendirilmesi.....	35
Tablo 3.6.	(BFFM-DVB%83-EMA%8,5) IR spektrum değerlendirilmesi	36
Tablo 3.7.	(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'In IR spektrum değerlendirilmesi	37
Tablo 3.8.	(BFFM-DVB%90) hidroliz sonrası IR değerlendirilmesi	38
Tablo 3.9.	(BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'nin hidroliz sonrası IR spectrum değerlendirilmesi	39
Tablo 3.10.	(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) hidroliz sonrası IR spektrumu değerlendirilmesi	40

1. GİRİŞ

Polimerler çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda ve endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır [1].

1.1. Kalkon Hakkında Genel Bilgiler

Yapılarında heteroatom bulunduran halkalı bileşikler ve türevlerinin günümüzde gerek ziraat gerekse tıp alanında kullanıldığı bilinmektedir. Benzofuran ve türevleri birçok alanda hayatımıza girmiştir. Furan’ın monobenzen türevleri 2,3-benzofuran ve 3,4-benzofurandır. Kumaron adı verilen 2,3-benzofuran (benzofuran), k.n. 170°C olan bir sıvıdır, kararsızdır ve kolay polimerleşir. Kumarondan elde edilen sentetik reçine, yağlıboya katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Reaktif fonksiyonel gruplara sahip polimerler hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler. Bu fonksiyonel grupların sentezleri spesifik uygulamalarda istenilen makromoleküllere sahip olmak için polimer yapısı temelde modifikasyona uyumludur. Fotopolimerler, makromoleküler ve fotoduyarlı grubun özellikleri dikkate alınarak kullanılır. Bu gruplar arasında kalkon, timin ya da kumarin gibi fotokrosslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi [2], non-lineer optik materyal [3], ileri mikroelektronik [4], likit kristal materyaller [5] ve elektrofotografik kaplamalar [6] alanında teknolojik önemlerinden dolayı polimer

biliminde aktif bir araştırma alanını temsil etmektedir. Kalkon ve türevleri de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı organik ve tıp alanında büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Kalkon halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşiklerin görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir [7]. Kalkon türevleri UV ve görünür bölgede güçlü floresans özelliğinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahip olup ticari açıdan mavi ışık bölgesi olarak kullanılır. Kalkon türevlerine sahip metakrilat polimerlerinin 250-400nm aralığında iyi bir UV absorplayıcı olarak ticari potansiyele sahip olacağı tahmin edilmektedir.

1.2. Moleküler Baskılanmış Polimerler (MIP)

Moleküler baskılama (bellekleme) yöntemi farklı matrikslerden iyonlar, organik moleküller ve biyomoleküllerin seçiciliği yüksek olarak ayrılması için akıllı polimer elde edilmesi ve bunun farklı uygulamalarda kullanılmasını yaygınlaştıran yeni bir malzeme geliştirme yöntemidir.

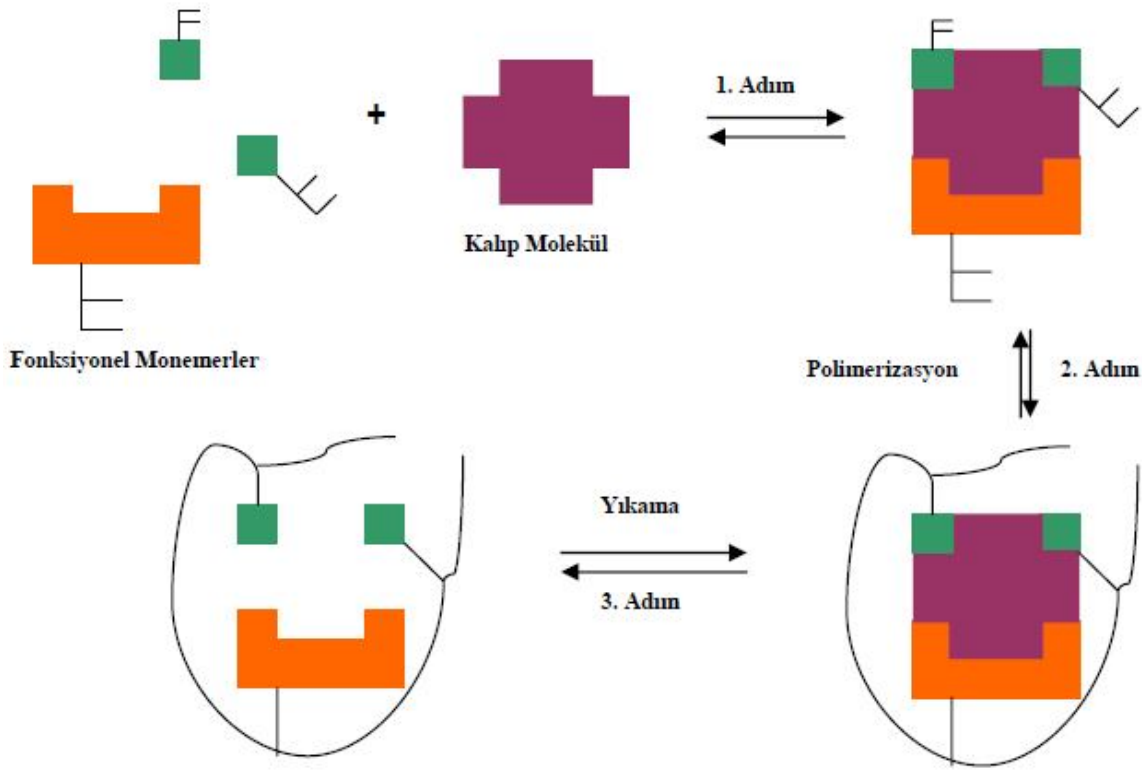
Moleküler baskılamada, hedef molekül, çevresi ile etkileşen bir kalıp olarak davranır, çapraz bağlı monomerler hedef molekül çevresinde düzenlenir ve kalıp benzeri bir tabaka oluşturmak üzere birlikte polimerleşirler. Temel olarak monomerler kovalent veya non-kovalent etkileşimler yoluyla yuva molekül ile bir kompleks oluşturur. Polimerizasyondan sonra yuva molekül uzaklaştırılır ve bağlanma bölgeleri yuva moleküle büyüklük, şekil ve fonksiyonel grupların yerleşimi olarak tamamlayıcıdır. Böylece esas olarak yuva molekülü seçici olarak tekrar bağlayabilen polimer üzerine bir moleküler ‘bellek’ baskılanmıştır.

Moleküler baskılanmış polimerler yüksek mekanik dayanıklılıkları, ısıya ve basınca olan dirençleri, fiziksel sağlamlıkları, asitler, bazlar metal iyonları ve organik çözücüler gibi zorlayıcı şartların varlığında yüksek kararlılıkları sebebiyle oldukça dayanıklıdır. Birkaç yıl boyunca performansında değişim olmaksızın saklanabilir. Ayrıca MIP’ler yapay afinite ortamı olarak düşünülebilirler.[8]

1.2.1. Moleküler Baskılanmış Polimer Hazırlama Teknikleri

Moleküler baskılanmış polimer hazırlama yöntemi genellikle üç basamaktan oluşur:

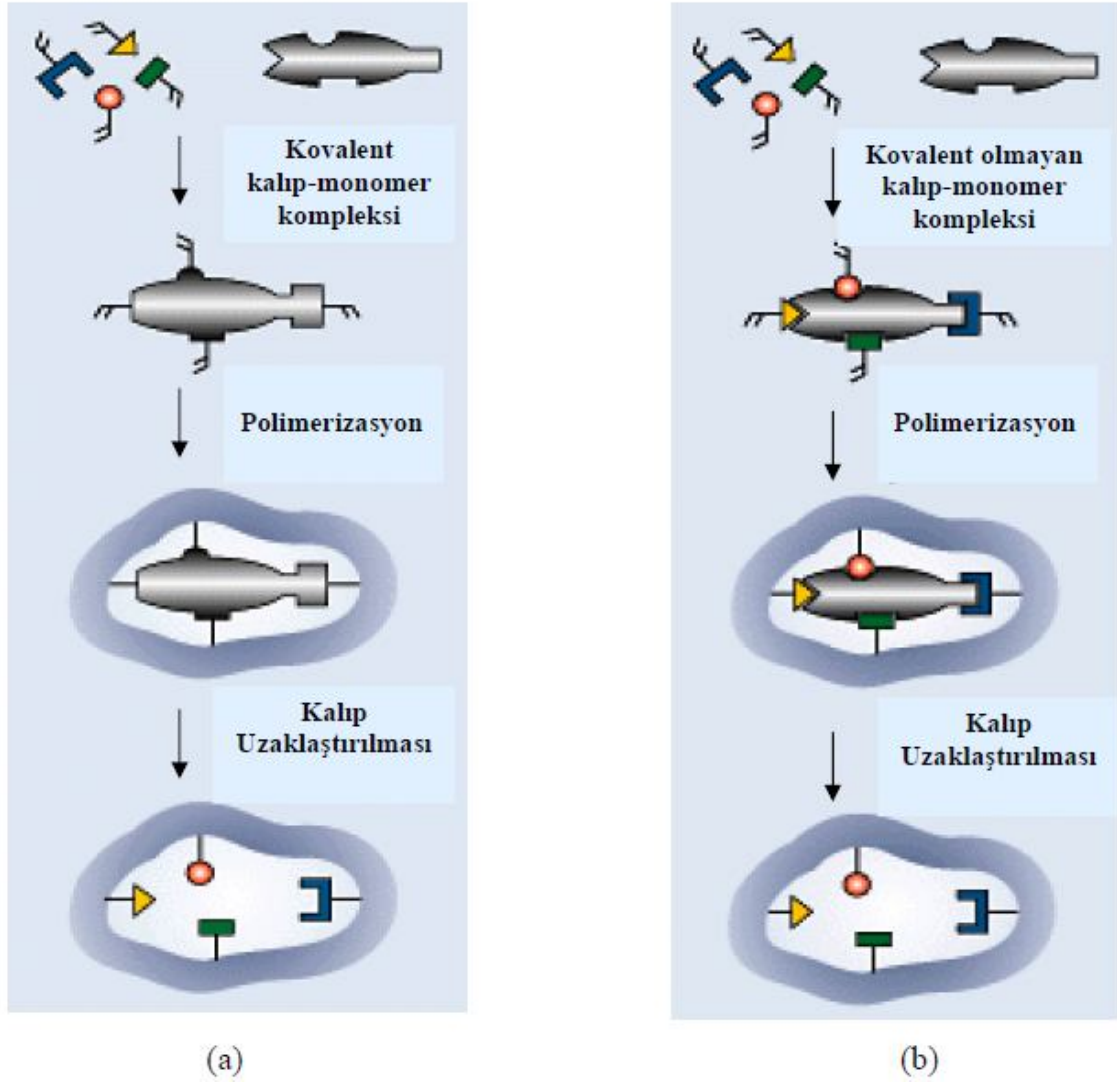
- Fonksiyonel monomerler ve kalıp molekül arasında bir bağlanma gerçekleştirilir.
- Çapraz bağlayıcı kimyasalla oluşturulan fonksiyonel monomer-kalıp kompleksi polimerleştirilir.
- Uygun bir yıkama kimyasalı ile kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılması sağlanır.



Şekil 1.1. Moleküler baskılı polimer hazırlama aşamaları

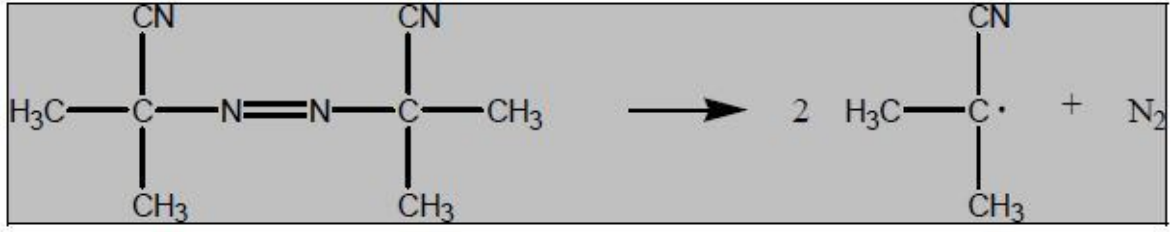
Moleküler baskılı polimerleri hazırlamak için kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler arasındaki etkileşime göre iki farklı yaklaşım kullanılır. Bunlardan biri Wulff ve ark. (1977) tarafından geliştirilen ön-organizasyon yöntemidir. Bu yöntemde kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler birbirlerine kovalent bağlanma ile bağlanırlar ve polimerizasyon boyunca bu kompleks yapı kararlılığını korur (Şekil 1.2a) [9]. Diğer yaklaşım Mosbach ve ark. (1981) tarafından geliştirilmiş olan kovalent bağlanma yerine kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler arasında hidrojen bağları, hidrofobik

etkileşimler, van der Waals etkileşimleri ve iyonik gruplar arasında gerçekleşen Coulomb etkileşimleri gibi etkileşimleri içine alan kovalent olmayan yaklaşımdır (Şekil 1.2b) [10].



Şekil 1.2. (a) Kovalent ve (b) kovalent olmayan moleküler baskılama yönteminin şematik Görünümü

Serbest radikal polimerizasyonu, çok yönlü uygulamaları ve deneysel kolaylığının yanında ekonomik bir yöntem olduğu için MIP'lerin hazırlanmasında en çok kullanılan tekniktir. Günümüzde endüstride en çok bu teknik tercih edilir [11]. Polimerizasyon 2,2'azobis(izobutironitril) (AIBN) gibi bir radikal başlatıcının termal bozulmasıyla başlatılabilir (Şekil1.3).



Şekil 1.3. AIBN'in termal bozunma reaksiyonu

Bu zamana kadar yapılan pek çok moleküler baskılanmış polimer çalışması radikal polimerizasyonu ile hazırlanan organik polimerleri açıklamaya yöneliktir.

Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler:

- Bazik (vinilpiridin)
- Asidik gruplar (metakrilik asit)
- Yüklü gruplar (3-akrilamidopropiltrimetilamonyum klorür)
- Hidrofobik (sitiren)
- Hidrojen bağı gösteren (akrilamit) vb sayılabilir.

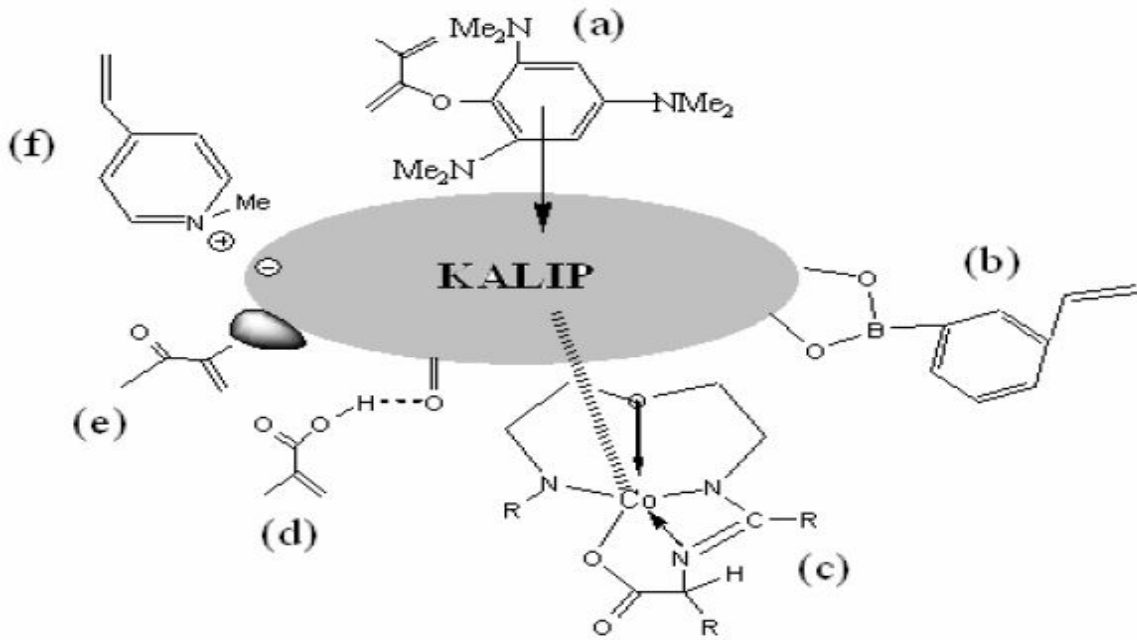
Moleküler baskılanmış polimer hazırlamak için kullanılan yöntemlerin başlıcaları:

- Yığın polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Kimyasal grafting
- Yumuşak litografi
- Moleküllerin kendilerini yönlendirmesi yaklaşımı
- Elektropolimerizasyondur.

1.2.2. Farklı MIP Hazırlama Yöntemlerinin Avantaj Ve Dezavantajları

Kovalent ve kovalent olmayan baskılama yöntemlerinin her ikisinde avantaj ve dezavantajlara sahiptir [12]. Günümüzde pek çok araştırmacı baskılanmış polimer hazırlamak için kovalent olmayan yaklaşımı kullanmaktadır [13-14]. Kovalent olmayan yaklaşım polimerizasyon öncesinde non-kovalent etkileşimlerle kalıp molekül etrafında fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesine imkan tanıdığından basit ve sorunsuzdur. Kalıp molekülün kovalent modifikasyonuna gerek yoktur ve kalıpmonomer kompleksi oluşturmak için farklı bağlanma etkileşimleri kullanılabilir. Kovalent olmayan bağlanma

kinetiği kovalent bağlanmayla kıyaslandığında enzim-substrat bağlanmalarına benzer [15]. Baskılanmış polimerler, kalıp molekülün yapısı ve reaktivitesi hakkında spesifik bilgi gerektirmeksizin hazırlanabilir. Bununla birlikte kovalent olmayan baskılamada kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler arasındaki etkileşimler spesifik değildir. Kovalent olmayan polimerlerde bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojendir ve bu da nonspesifik bağlanmalara ve kalıp molekülün zayıf moleküler tanınmasına neden olur [16-17]. Kovalent yaklaşımda baskılama işlemi öncesinde kararlı kalıp-monomer kompleksi oluşturulduğu için bağlanma bölgelerinin homojen dağılımı sağlanır [18]. MIP hazırlama yönteminde kullanılan farklı kalıpmonomer etkileşimleri Şekil 1.4’de görülmektedir.



Şekil 1.4. Moleküler baskılanmış polimerlerde kalıp-fonksiyonel monomer etkileşimleri: (a) π - π etkileşimi, (b) kovalent etkileşim, (c) metal-ligand etkileşimi, (d) hidrojen bağı ile etkileşim, (e) hidrofobik ya da van der Waals etkileşimi, (f) iyonik etkileşim

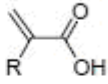
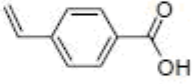
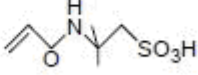
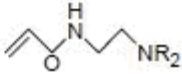
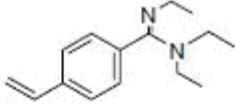
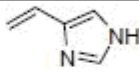
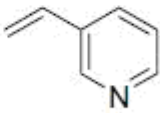
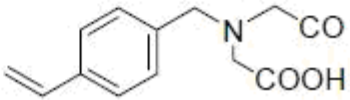
1.2.3. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlamada Kullanılan Fonksiyonel Monomerler

Bir serbest radikalin bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.

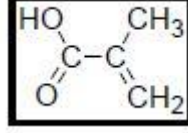
Moleküler baskılı polimerlerde kalıp molekül ile fonksiyonel monomerler arasındaki geri-bağlanma basamağı çok önemli olduğu için fonksiyonel monomerlerin seçimi kritiktir. Fonksiyonel monomer için anahtar eleman, etkileşimin gerçekleşmesi için

uygun bağlanma bölgelerinin sayısıdır. MIP'lerin sentezinde en çok kullanılan fonksiyonel monomerlerin listesi Tablo 1.1'de verilmiştir. [19].

Tablo 1.1. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan bazı fonksiyonel monomerler

Fonksiyonel Monomer	Monomerin Yapısal Formülü
Akrilik asitler (R=H, CH ₃ , CF ₃ , CH ₂ COOH)	
Vinilbenzoik asitler	
Akrilamidosülfonik asitler	
Aminometakril amidler	
N,N'-Dietil-4-vinilbenzamin	
Vinylimidazoller	
Vinilpiridinler	
4-(Vinilbenzil)iminodiasetik asit	

Kovalent olmayan moleküler baskılamada hidrojen bağı oluşturma özelliğine sahip olması nedeniyle metakrilik asit yapısında da bulunan karboksilik asit grupları kullanılır [20]. Şekil 1.5’de metakrilik asit yapısı görülmektedir.



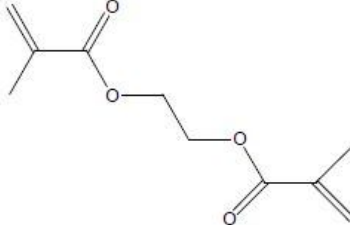
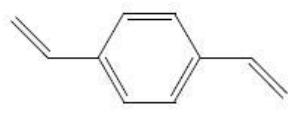
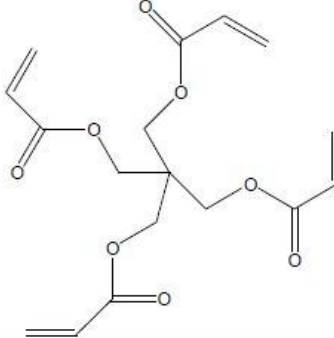
Şekil 1.5. Kovalent olmayan moleküler baskılanmış polimer hazırlamada kullanılan metakrilik asit (MAA) yapısı

Metakrilik asit hidrojen bağı oluştururken akseptör ve donör olarak davranabilmektedir ve bu özelliği geri-bağlanma çalışmalarında pek çok analitin tutulması için avantaj sağlamaktadır [21]. MAA temel fonksiyonel gruplarla güçlü etkileşimler yapabilmesine karşın, hidrojen bağı oluşturma yeteneği polar çözücülerde çok güçlü değildir. Bu nedenle asetonitril gibi kloroformdan daha polar çözücülerde gerçekleştirilen moleküler baskılamalarda fonksiyonel monomer olarak MAA yerine akrilamid monomerleri tercih edilir. Akrilamid, MAA’dan daha az asidik olmasına karşın daha polardır ve kalıpla polar ortamda güçlü hidrojen bağı oluşturur.

1.2.4. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar

MIP hazırlarken çapraz bağlayıcının seçimi bir diğer önemli noktadır. Çapraz bağlayıcı, kalıbın polimerden uzaklaştırılmasından sonra kararlı ve analiti hafızasında tutan polimer ağ örgüsü oluşturmak için kullanılır [22]. Tablo 1.2’de yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcıların listesi verilmiştir. Etilen glikol dimetakrilat (EDMA) en çok kullanılan çapraz bağlayıcıdır.

Tablo 1.2. Moleküler baskılı polimer hazırlarken kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar

Çapraz Bağlayıcı	Çapraz Bağlayıcının Moleküler Yapısı
Etilen glikol dimetakrilat (EDMA)	
p-Divinilbenzen	
Pentaeritrol tetraakrilat	

MIP’lerde polimer ağ-örgüsü içinde analite seçici oyuk oluşumu çapraz bağlayıcı / fonksiyonel monomer derişim oranına ve uygun çapraz bağlayıcı bağlıdır. Farklı çapraz bağlayıcı / fonksiyonel monomer derişim oranları moleküler baskılı polimerlerdeki farklı sayıda bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olur ve bu da seçiciliği etkiler [23].

1.2.5. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlamada Kullanılan Çözücüler

Genellikle MIP’ler bazlı çözücü ortamlarında hazırlanır ve kullanılır. Bu nedenle MIP’lerin sentezinde çözücü seçimi önemli bir noktadadır. Çözücü polimerizasyon bileşenlerini çözmesine, tüm bileşenlerin tek fazda bulunmasına ilaveten gözenek oluşumunu ve sıcaklık dağılımını sağlar. Genellikle sentez için polar organik çözücülerin kullanıldığı MIP’ler polar olmayan organik çözücülerin kullanıldığı MIP’ler daha kötü seçiciliğe sahiptir [24]. Hazırlanan polimerin analite seçiciliği için oluşan boşluğun analite tam uygun boyutta olması yani ne çok dar ne de çok gevşek olması çözücü seçimine bağlıdır. Ayrıca MIP’ler farklı çözücülerde farklı şişme özellikleri gösterirler. Şişme

fonksiyonel grupların üç boyutlu yapısını değiştirdiği için ve bu MIP'in seğiciliğinin değişmesine yol ağtığından analit tanıma basamağında daha zayıf bağlanmalar oluşmaktadır.

1.2.6. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Uygulama Alanları

Moleküler baskılanmış polimerler biyolojik, analitik ve farmakolojik seçici moleküler tanıma alanlarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Sıvı kromatografi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde. Bir diğer uygulama alanı ise sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanımlarıdır [25]. Polimerin aantikor ve reseptor taklidi olarak bağışıklık sistemi analizlerinde ligand bağlı analizlerde rakip olarak. MIP'lerin ayrılması ve izolasyonunda kiral ayırmalarda ve Substrat-secici ayırmalarda kullanılır.[26]

1.3. Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür gibi polimerler homopolimerlerdir.

Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten olan monomerlerin beraberce polimerleşmesinden oluşan polimerlerdir [27]. Bunlar, monomerlerin diziliş sırasına göre dörde ayrılırlar. Örneğin, A ve B iki aynı cins monomer olmak üzere;

1. iki aynı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer:



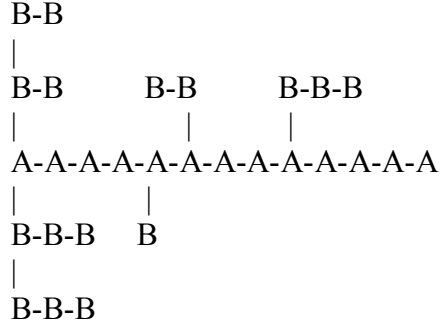
2. A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca ardarda düzenlenerek oluşturduğu polimerler:



3. Blok kopolimerler, yani A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.



4. Blok kopolimerleşmenin özel bir şekli de Aşı Polimerizasyonu'dur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılansıdır. Böylece "dallı kopolimer" meydana gelir.



1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflara ayırmak mümkündür [27].

- Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - yapay)
- Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)
- Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)
- Isısal davranışlarına göre polimerler (termoplastik - termosetting)
- Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)
- Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer - kopolimer)

1.4. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer moleküllerinin yapılabilmesi için değişik prosesler kullanılır [27]. Bu prosesler;

- Çözelti Polimerizasyonu
- Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu

1.4.1. Çözelti Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon seyreltici faz veya uygun bir çözücü içinde yürütülür. Çözelti polimerizasyonunda çözücü öyle seçilmeli ki hem monomer hem de oluşmuş polimer iyice çözünebilsin. Çözelti polimerleşmesinde çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi kolaydır ve polimerleşme ısısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına özellikle dikkat edilmesi gerekir [27].

1.4.2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma vb. gibi prosesleri gerektirmez doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır [28].

1.4.3. Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Akrilik, metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri ve daha birçok doymamış monomer bu proseste polimerleştirilir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak monomerde çözülen başlatıcılar (benzoil peroksit, Azobisisobutyronitrile (AIBN)) kullanılır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen (karboksimetil/selüloz, toz halinde potasyum karbonat, polivinil alkol gibi) stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı

ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerleşme metotlarından üstünlük gösterir ve sanayide yaygın olarak kullanılır. Stiren, vinil klorür, vinil asetat, metal metakrilat bu işlemle polimerleştirilebilir [29].

1.4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk özsuğunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genellikle, su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Örneğın polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transferci olarak hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı maddenin molekülünün büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı molekülleler ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur [29].

1.5. Polimerizasyon Reaksiyonları

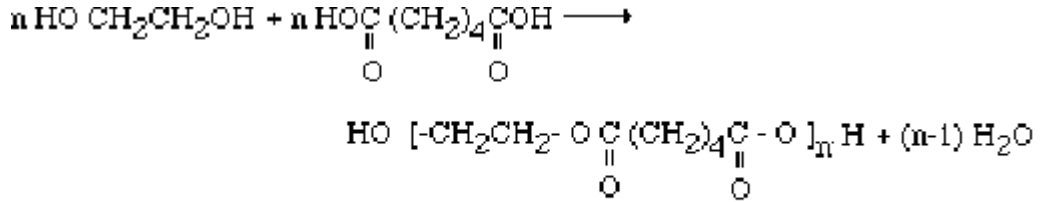
Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu
 - a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu
 - b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu
 - c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

1.5.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu tür

reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller birbirlerine kondenzasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli (etilen adipat) poliesterin oluşması bu tür reaksiyonlara bir örnektir.



Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde tekrarlanmaktadır. Buna “tekrarlanan birim” denir. Tekrarlanan birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Yukarıda gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.[29]

1.5.2. Katılma Polimerizasyonu

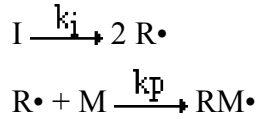
1.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir [30].

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

1.5.2.1.1. Başlama Basamağı

Radikal başlatıcı bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,[30]



şeklinde olur. Burada I ve $R\bullet$ sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve $RM\bullet$ sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalın oluşum hızı; $r_i = 2 k_i [I]$ ve ilk polimerik radikalın oluşum hızı ise; $r_p = k_p [R\bullet] \cdot [M]$

1.5.2.1.1.1. Başlatıcılar

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

- Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.
- Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.
- Dikünil peroksit,
- N - Nitrosoakrilanilit,
- p-Brombenzen diazo hidroksit,
- Trifenilmetil azobenzen,
- Tetrafenil süksinonitril,

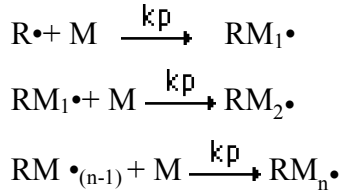
1.5.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmının çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindendir.

Başlatıcıların parçalanma yüzdesi, çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

1.5.2.2. Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.

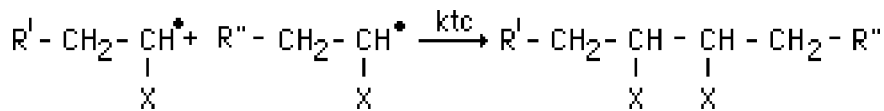


Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur.

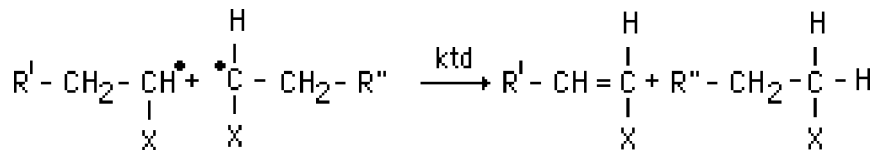
Stiren 373°K 'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

1.5.2.3. Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonasyonla" olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse "disproporsiyonasyon sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Burada R' ve R" çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir. ombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşınmasına karşı disproporsiyonla sonlanmada her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir. Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir.

- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar;
 - Monomere Transfer
 - Polimer zincirine transfer
 - Başlatıcıya transfer
 - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
- 3) Safsızlıklarla sonlanma,

1.6. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Yaşayan / kontrollü polimerizasyon şu kriterlere uymalıdır.

- Tüm monomerler tükense bile ürün polimerinde aktif uç olmalı.
- Molekül ağırlığı (Mn), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildiğinde tekrar polimerleşme olmalı ve mol ağırlığı artmalı.
- Polimerlerin molekül ağırlığı reaksiyon stokimiyometrisi ile kontrol edilebilmeli.
- Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler üretilebilmeli.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimer hazırlanabilmeli.

Son yıllarda yeni kontrollü /yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir [31-32].

Başlıca kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) yöntemleri şunlardır:

- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) [33,34]
- Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu [35]

- Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP)
- Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu [36]
- Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu

1.7. Adsorpsiyon Tanımı

Adsorpsiyon; bir maddenin diğ er bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir baş ka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağ lı olarak o yüzeyle birleşmesidir.

Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değı şim adsorpsiyonu olmak üzere sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişı veya elektron paylaşımı söz konusu değı ldir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında karş ılıklı elektron alış veriş inin veya paylaşımının olduğı , daha kuvvetli kimyasal bağ ların oluş tuğı adsorpsiyon türüdür. Değı şim adsorpsiyonu ise, zıt elektrik yüklerine sahip adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi ile olmaktadır.

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Adsorpsiyon izotermlerinin deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametrelili modeller geliştirilmiştir.[37].

1.8. Moleküler Baskılanmış Polimerlerle İlgili Literatür Bilgisi

Toshifumi Takeuchi ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada Moleküler bisphenol A doğru baskılı Polimerler, ters atom transfer radikal polimerizasyonu tarafından hazırlanmış. Kovalent bağ-tabanlı BPA baskılama için yeni şablon molekülü BPA di(4-vinil benzoat) sentezlenmiş ve divinilbenzen ve stiren ile birlikte polimerleştirilmiş. Geleneksel radikal polimerizasyonu tabanlı BPA baskılanmış polimerler ile karşılaştırıldığında, ATRP bazlı BPA moleküler baskılanmış polimerlerdeki seçicilik, ters ATRP boyut ve şekil seçiciliğı baskılanmış polimerlerde homojen olarak çapraz-bağlanmış polimerler ve karmaşık BPA tanıma boşlukları görünmüştür [38].

X.X. Zhu ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada kolik asit baskılı polimer, şablon içeren bir monomer, 3a-metakriloil kolik asit metil esterinin kullanımını içeren melez bir baskı yapma yöntemi ile hazırlanmıştır. Şablonun kaldırılması, hidrojen bağları vasıtasıyla kolik asidin özel bir bağ için bu boşluklar içinde yer alan boşluklar ve karboksilik asit grupları ile polimer gelemmez. Baskılı ve olmayan baskılanmış polimerler için maksimum bağlama yetenekleri sırasıyla 344.8 ve 43.6 mmol / g, olarak belirlenmiştir. Scatchard analizi baskılı polimer bağlayıcı siteleri iki tür varlığını gösterir. Baskılanmış polimerler benzer moleküler yapılara sahip diğer bileşikler ile karşılaştırıldığında, yüksek bir eğilimi ve kolik asit için iyi bir tanıma seçicilik gösterirler. Boyut özgü bağlama ve hidrojen bağlayıcı polimerler ile baskılanmış kolik asidin bağlanması için her ikisi de önemli olabilir [39].

Ruth Freitag ve arkadaşlarının 1997 yılında yapmış oldukları çalışmada Moleküler baskılama (MI), interaktif monomerler ve maddeleri uygun bir çapraz-bağlama varlığında polimerize edildiği bir kalıp. Sonra kalıp etkileşim noktalarının tek bir üç boyutlu düzenlenmesinden dolayı kalıp veya analogları için çok spesifik bir bağlanma yeri olarak kalan alan eylemleri, kaldırılmıştır. Birkaç adımda bir kapiler elektroforez kılcal içinde polimer kaplama üretiminde katılıyor. İlk olarak, uygun bir silan ile kılcal iç yüzeyinin silanizasyon kılcal yüzey polimerizasyonu için uygun doymamış gruplar bir tek tabakalı bağlantı gereklidir. Bu monomerik grupları daha sonra bir sonraki aşamada üretilen üç boyutlu polimer kaplama içine entegre edilmiştir. MI-kapiller kaplamalar ideal yüksek gözenekli ve söz konusu kılcal iç yarıçapı r , daha küçük bir kalınlığı, δ , vardır. Gözenekli polimer ağları, uygun bir çözücü kullanılarak dağıtıcı polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bununla birlikte, kılcal bölge elektroforezi için uygun bir kaplama üretmek için tam koşullar, deneysel olarak tespit edilmesi gerekiyordu. hekzan, toluen, tetrahidrofur, asetonitril, kloroform, dimetil sülfoksit ve dimetilformamid 5 ile % 20 konsantrasyonlarında (v / v), iki çapraz bağlayıcılar, yani Etilenglikoldimetakrilat ve divinilbenzende incelenmiştir. Yaklaşık% 20 birleşmeleri, istenen nitelikte bir polimer kaplama elde edilmiştir. Bir rasemik karışımının ayrılması için S(+)- ve R(-)-fenilpropionik asit belirli bir ayırma için MI kılcal uygulanabilirliği gösterilmiştir. Trans-3-(3-piridil)-akrilik asit bu durumda, etkileşimli monomer olarak kullanılmıştır [40].

Mark E. Byrne ve arkadaşlarının 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada Bu değerlendirme moleküler baskılama yöntemleri ile biyolojik olarak önemli (örnek, uyuşturucu, amino asit, steroidler, nükleotid bazları, karbonhidratlar vb)moleküllerin

makromoleküler tanınması eğilimleri odaklanır. Her bir biyomolekölün baskılı polimerin işlevsel monomer ve çapraz türü de dahil olmak üzere önceki teknikte kapsamlı bir listesi sunulur. Reseptör-ligand ayrışma sabitleri ve polimer kapasiteleri için temsili örneklerin biyolojik tanıma sistemlerinin oluşabilir sınıfları tipik olarak sunulmuştur. Basma teknoloji terapötik (tedavi edici) maddelerin sürekli sürümü yanı sıra yeni tedavi ve teşhis cihazları için sağlam biyosensör için kontrollü salımlı taşıyıcıların gelişmiş ilaç yükleme doğrudan etkisi vardır. Bu değerlendirmeyi Ayrıca polimerik jeller içinde tasarlanmış tanıma, konfigürasyonel biomimesis geleceği tartışır ve kontrollü ilaç taşıyıcı sistemler ve algılama cihazları baskılanmış polimerlerin entegrasyona doğru son çabalar vurgulamaktadır. Özellikle de, sürekli salım, gelişmiş yükleme kapasitesi ve enantiyomer yükleme veya serbest bırakılması için baskılı polimerlerin uygulanması tartışılmıştır. Bu makalede ayrıca biyolojik moleküller için sentetik tanıma tabanlı ağların tasarımında çözülmesi gereken en önemli sorunları vurgular [41].

Martin Esteban ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada son yirmi yılda analitik enstrümantasyonun büyük gelişme olmasına rağmen hala günümüzde numune hazırlama analitik sürecin sıkıntılı olduğu Kabul edilir düşünülmektedir. Bu bağlamda üretim sırasında çalışmalar seçiciliğin iyileştirilmesi üzerine yapılmıştır. Moleküler baskılı polimerler moleküler tanıma yetenekleri ile istikrarlı polimerlerdir. Örnek hazırlama için seçiciliği sağlamak sentez sırasında bir şablon varlığı ile öngörülmüştür. Her yöntemin avantajları ve dezavantajlarının yanı sıra gelecekte beklenen yöntemler tartışılmıştır [42].

Naoki Sugimoto ve arkadaşlarının 2002 yılında yapmış olduğu çalışmada 4-vinil benzenli çapraz bağlayıcılar kullanılarak alkollerle baskılanmış polimerler elde edilmiştir. Elde edilen baskılı polimerlerin kromatoğrafik değerlendirilmesinde çapraz bağlı bir şablonun varlığında ön polimer sinkonidin baskı yapma prosedürü ile şablon türlerine yakınlık ve seçicilik göstermiştir. Bunun yerine ön polimer bir monomer karışımından hazırlanan bir baskılı polimerin performansı ile karşılaştırılması protik çözücüler içinde moleküler baskılama için doğrusal ön polimerin etkinliği açıklanmıştır [43].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Bruker Marka 400MHz'lik NMR Spektrometresi
- Tartımlar için elektronik terazi Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- PERKIN ELMER T80+ UV\VIS spektrometresi
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

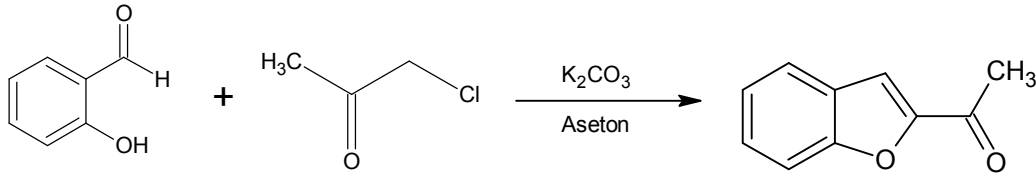
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kimyasal maddeler:** Vanilin, metakriloilklorür, K_2CO_3
- **Başlatıcılar:** Azobisisobutüronitrile (AIBN), Trietilamin, $BF_3 \cdot Et_2O$
- **Monomer:** Etilmetakrilat, 4-di vinil benzen, Trimetilsililmetakrilat,
- **Çözücüler:** 1,4Dioksan, Tetrahidrofuran, aseton, dimetilsülfoksit, diklormetan, dietileter, ve NMR spektrumları için döteryumlanmış kloroform ve dimetilsülfoksit ($CDCl_3$, $DMSO-d_6$)
- **Çöktürücü:** Su
- **İnert Gaz:** Argon Gaz

2.3. Deneysel Kısım

2.3.1. 1-(1-Benzofuran-2-İl) Etanon'un Sentezi (BF)

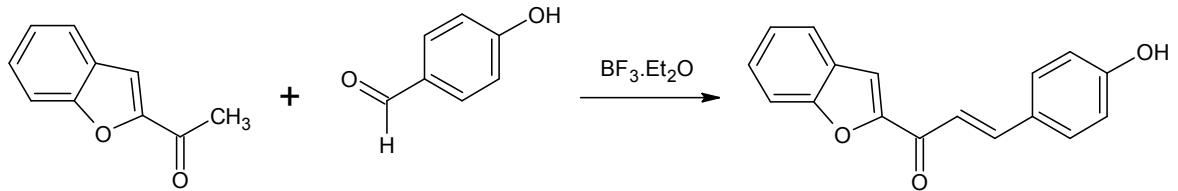
3 Ağzılı reaksiyon balonuna 250 mL aseton ve 48,4 g (0,35 mol) K_2CO_3 konularak karıştırıldı. Daha sonra 61 g (0,5 mol) salisil aldehit damla damla ilave edildi. Karışım 30 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra 0-5 °C'de karışıma damla damla 23,2 g (0,25 mol) monoklor aseton ilave edildi. Karışım 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı ve geri soğutucu takılarak 5 saat kaynatıldı. Daha sonra karışım soğutulup 500 mL suya aktarıldı ve çöken katı süzülerek bol su ile yıkandı. Ham ürün etanolde kristallendirildi. [44].



Şekil 2.1. BF sentez reaksiyonu

2.3.2. (2E)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un Sentezi (BFH)

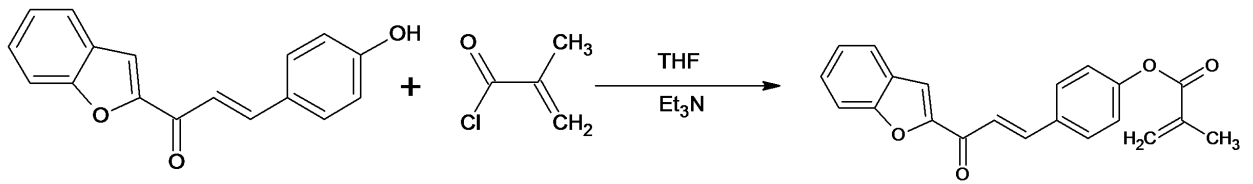
3 Ağzılı 100 mL'lik reaksiyon balonuna 4 g (0,025 mol) (1-(1-benzofuran-2-yl)ethanone) maddesinden ve 3,05 g (0,025 mol) ilave 4-hidroksi benzaldehit edildi. Karışım üzerine 10 mL kuru 1,4-dioksan ilave edilerek oda sıcaklığında bir süre karıştırıldı. Sonra karışıma 1,77 g (1,56 mL, 0,0125 mol) $BF_3 \cdot Et_2O$ damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Çözelti 250 mL suya aktarıldı. Çöken kısım süzülerek kurutuldu ve eterle yıkandı. [44].



Şekil 2.2. BFH' nin sentez reaksiyonu

2.3.3. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat'ın Sentezi (BFFM)

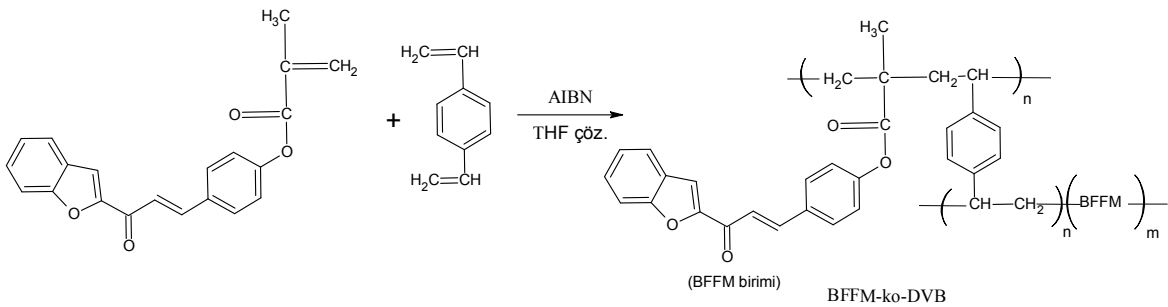
3 Ağızlı 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna (0,6 g, 0,00227 mol) BFH kalkon, 0,25 g (0,35 mL, 0,0045 mol) trietilen amin ve 10 mL THF konuldu. Daha sonra 0°C'ye soğutulan reaksiyon karışımına damla damla 0,26 g (0,24 mL 0,0025 mol) Metakriloilklorür ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Suyu aktararak çökme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek süzüldü sonra kurutulularak etanolde kristallendirildi. [44].



Şekil 2.3. BFFM'nin sentez reaksiyonu

2.3.4. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-ko-divinil benzen Sentezi P (BFFM-ko-DVB%90)

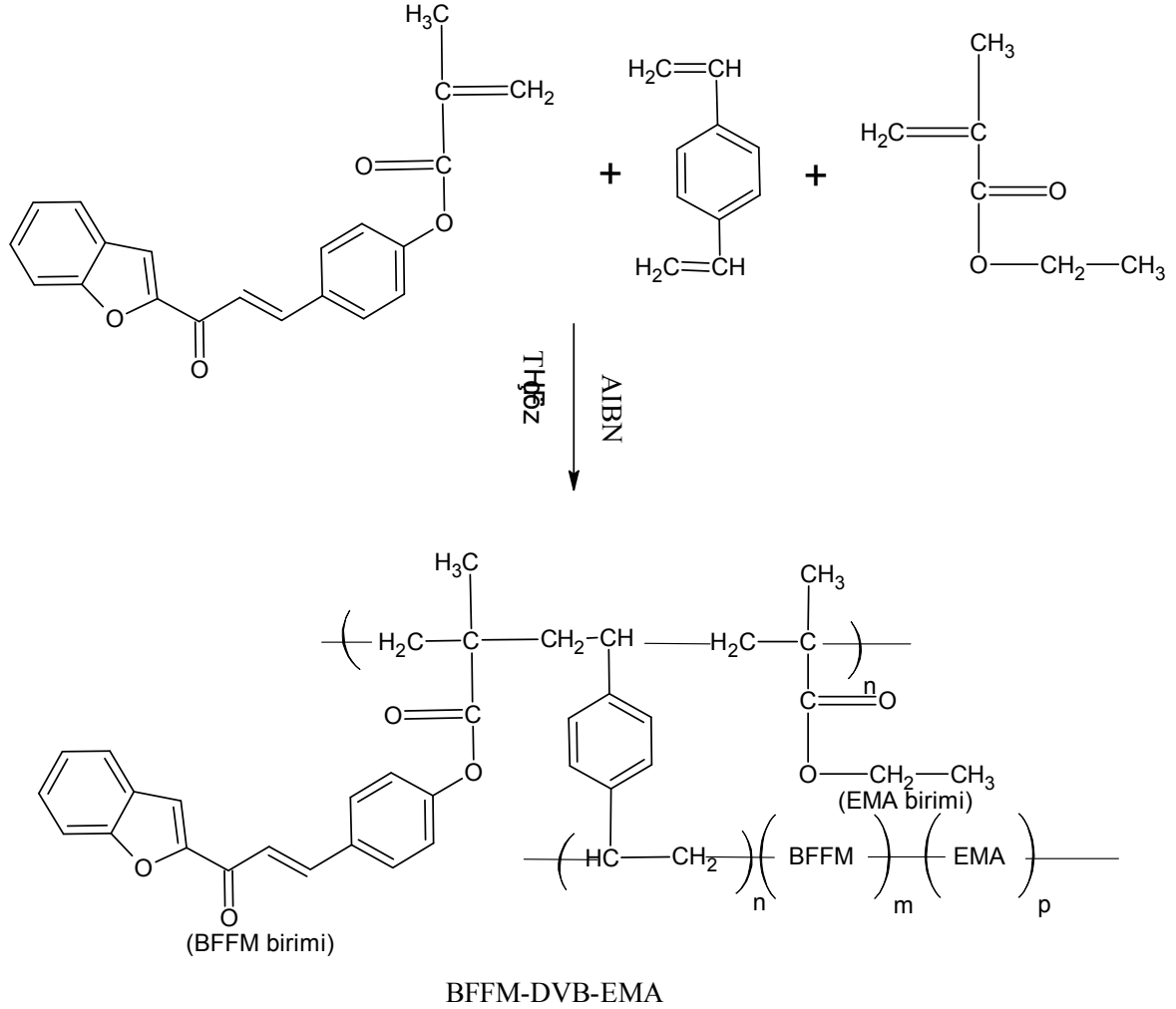
Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat'dan 0.05 g (0.16 mmol) 0.21 g (1.6 mmol) divinilbenzen ve çözücü olarak tetrahidrofuran (3 mL) konuldu. Ardından başlatıcı olarak 0.004 g (0.20 mmol) AIBN konuldu. Hazırlanan karışım 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 5 saat sürdürüldü. Oluşan kross-link yapı polimer, tüpten çıkarılarak süzgeç kağıdı üzerinde oda sıcaklığında çözücünün uçması için bekletildi. Kross-link yapı polimerin yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. P(BFFM-ko-DVB%90)'nın Sentez Reaksiyonu

2.3.5. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen metilmetakrilat Sentezi P(BFFM-DVB %83-EMA %8,5)

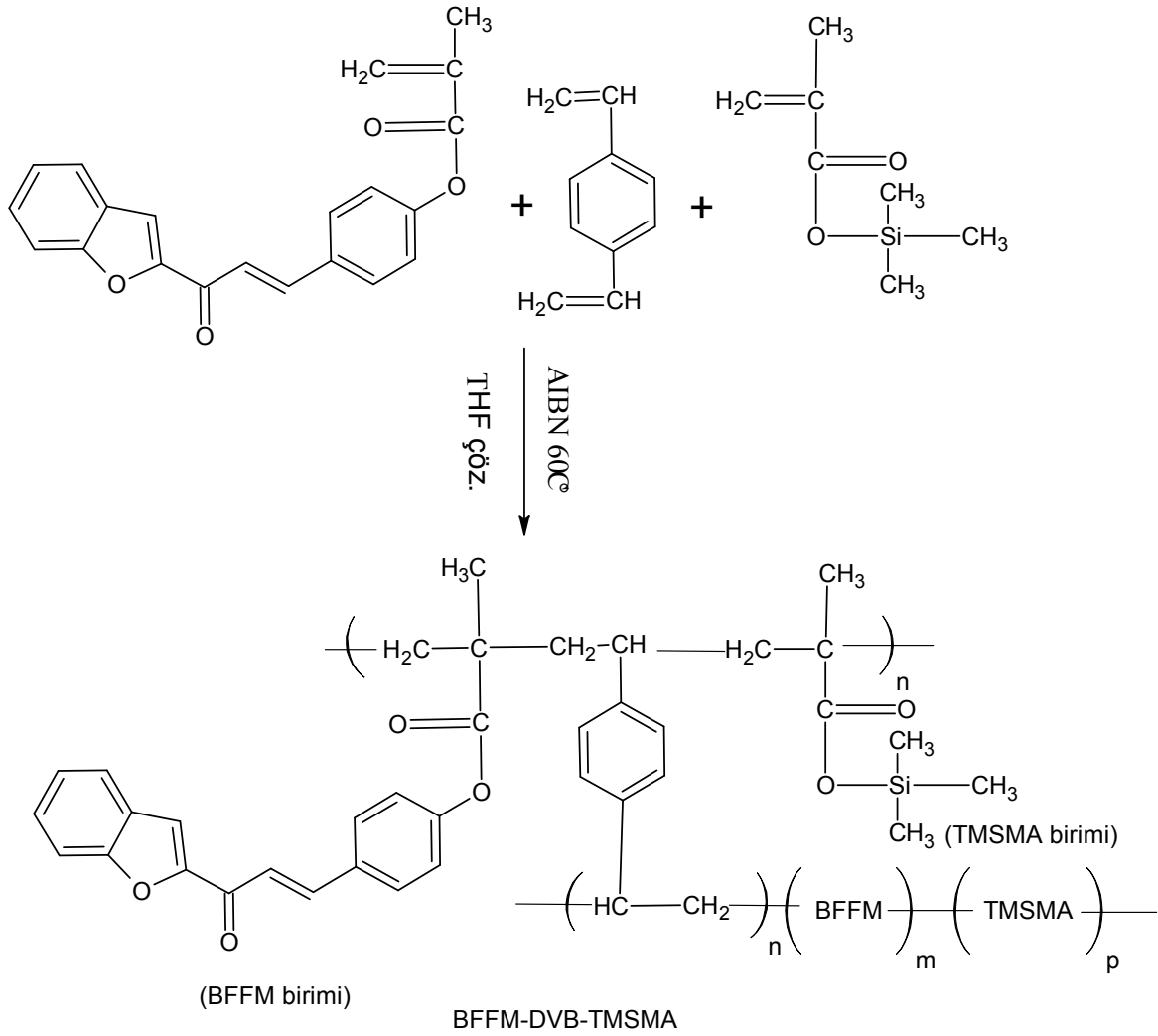
‘4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen etilmetakrilat sentezi 2.3.4 deki prosedüre göre gerçekleştirildi. Terpolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.5’de verilmiştir. Polimerin yapısı FT-IR ile karakterize edildi.’



Şekil 2.5. P(BFFM-DVB%83-EMA%8,5) Sentez Reaksiyonu

2.3.6. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil benzen-trimetilsilil metakrilat Sentezi P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)

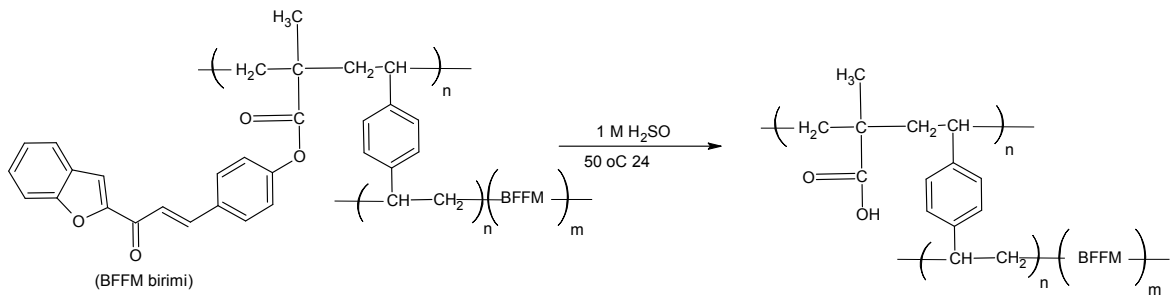
4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil benzen-trimetilsilil metakrilat sentezi 2.3.4 deki prosedüre göre gerçekleştirildi. Terpolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.5’de verilmiştir. Polimerin yapısı FT-IR ile karakterize edildi.



Şekil 2.6. P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) Sentez Reaksiyonu

2.3.7. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-ko-divinil benzen Asidik Hidrolizi P (BFFM-ko-DVB%90)

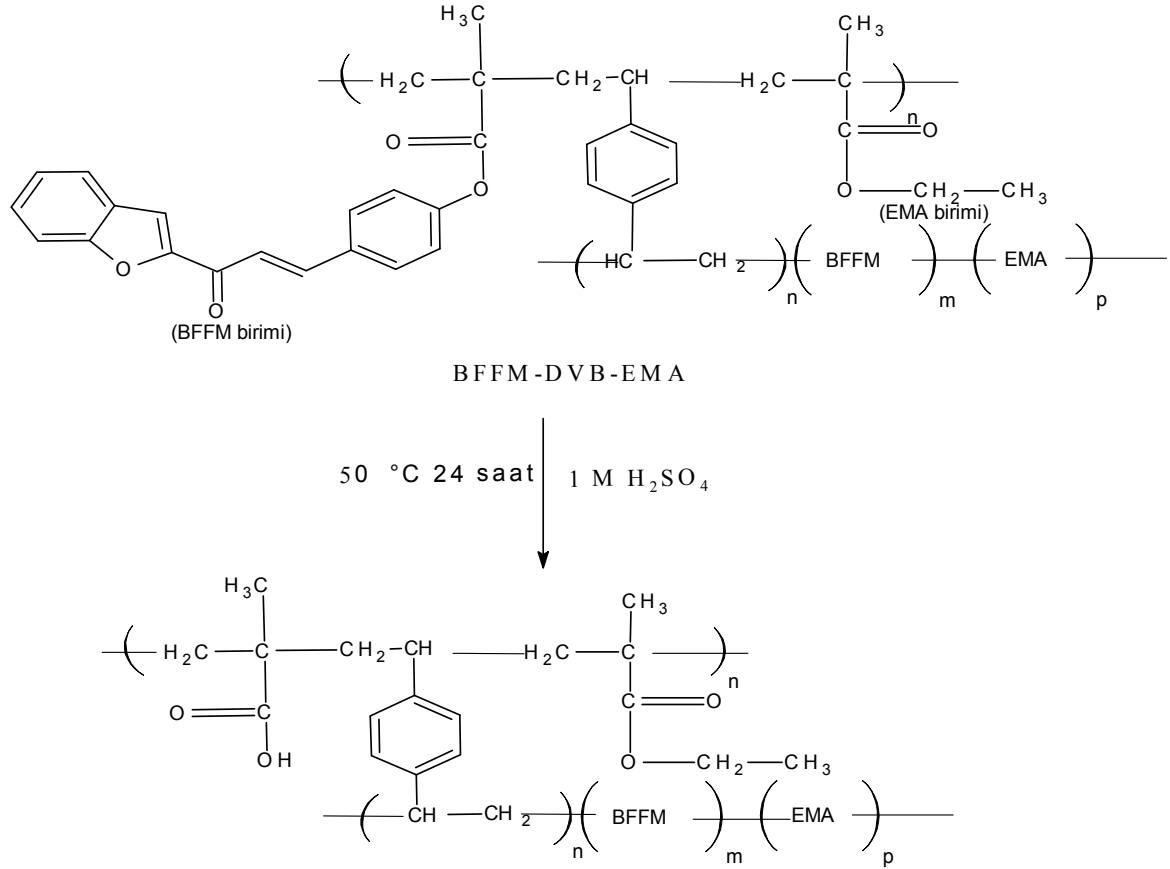
Elde edilen polimer 1 M H₂SO₄ çözeltisi ile 24 saat boyunca 50 °C’de hidroliz edildi. Hidroliz sonrası elde edilen polimer süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan polimer saf su ve THF ile yıkanıp kurutulmaya bırakıldı. Hidrolizin olup olmadığı renk değişimi ve kütle kaybı ile gözlemlendi. IR ile karakterize edildi. Asidik hidroliz sonrası oluşan reaksiyon Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. P(BFFM-ko-DVB%90)’ın asidik hidrolizi sonucu oluşan polimer yapısı.

2.3.8. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil benzen-etilmetakrilat Asidik Hidrolizi P(BFFM-DVB%83-EMA%8,5)

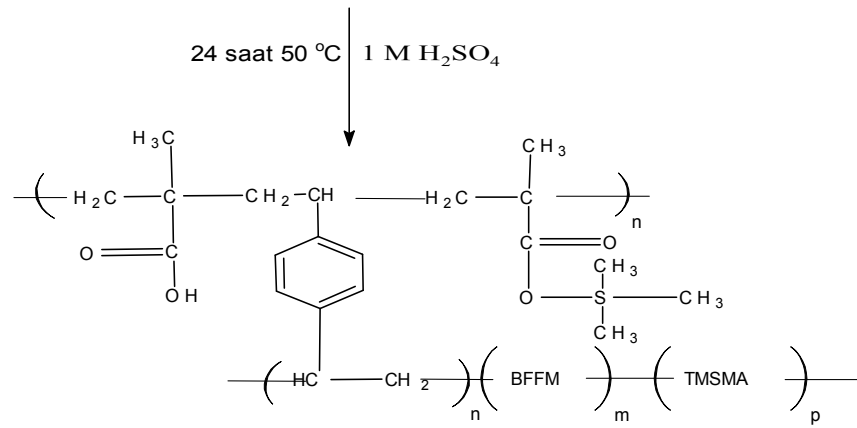
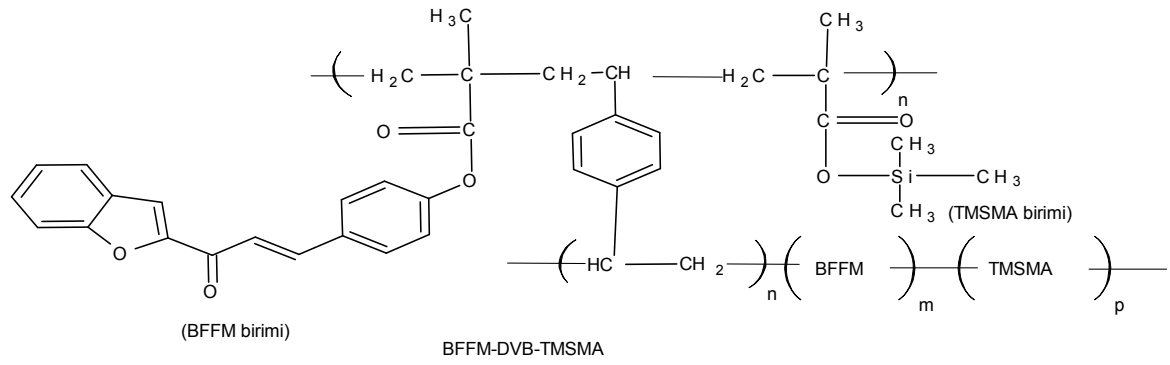
Elde edilen polimerin hidrolizi 2.3.7. deki prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Asidik hidroliz sonrası oluşan reaksiyon Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. . (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'in asidik hidrolizi sonucu oluşan reaksiyon

2.3.9. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil benzen-trimetilsilil metakrilat Asidik Hidrolizi P(BFFM-DVB%83 TMSMA%8,5)

Elde edilen polimerin hidrolizi 2.3.7. deki prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Asidik hidroliz sonrası oluşan reaksiyon Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

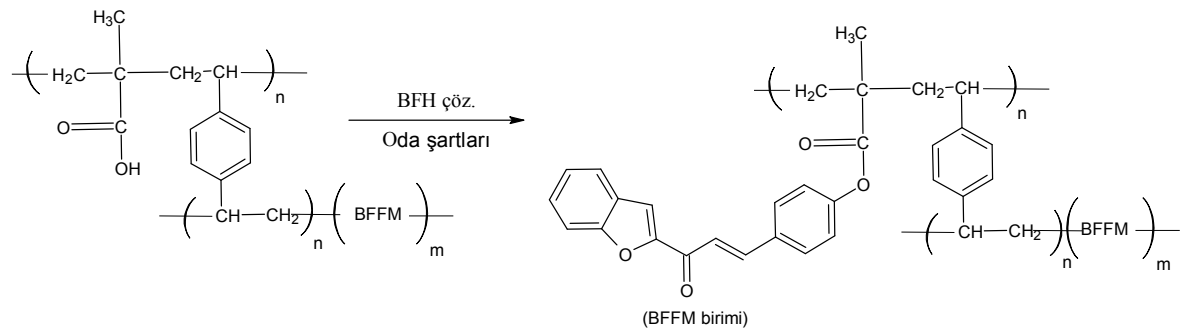


Şekil 2.9. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'m asidik hidrolizi sonucu oluşan yapı.

2.3.10. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-ko-divinil

Benzen BFH Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon için BFH ve THF ile bir çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti ile elde edilen polimerin oda şartlarındaki reaksiyonu takip edildi. Adsorpsiyon sonrası oluşan reaksiyon Şekil 2.10'da verilmiştir.

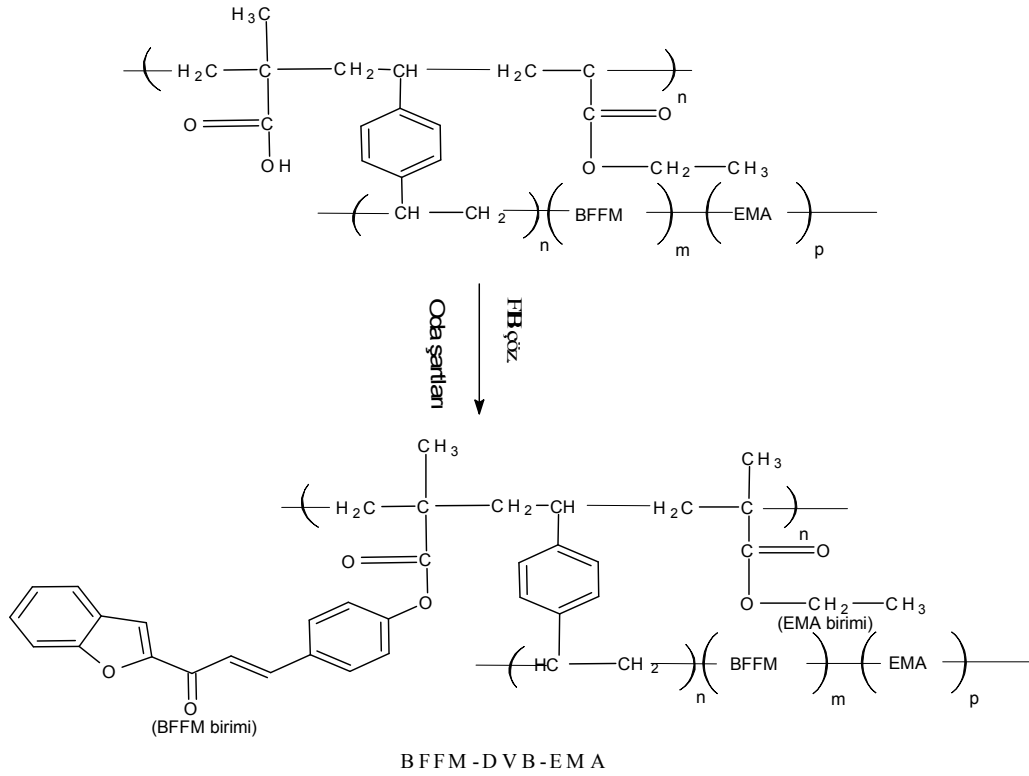


Şekil 2.10. (BFFM-ko-DVB%90)-(BFH) Adsorpsiyon reaksiyonu.

2.3.11. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil

Benzene etilmetakrilat BFH Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon 2.3.10 daki prosedüre göre gerçekleştirildi. Adsorpsiyon sonrası oluşan reaksiyon şekil 2.11’de verilmiştir.

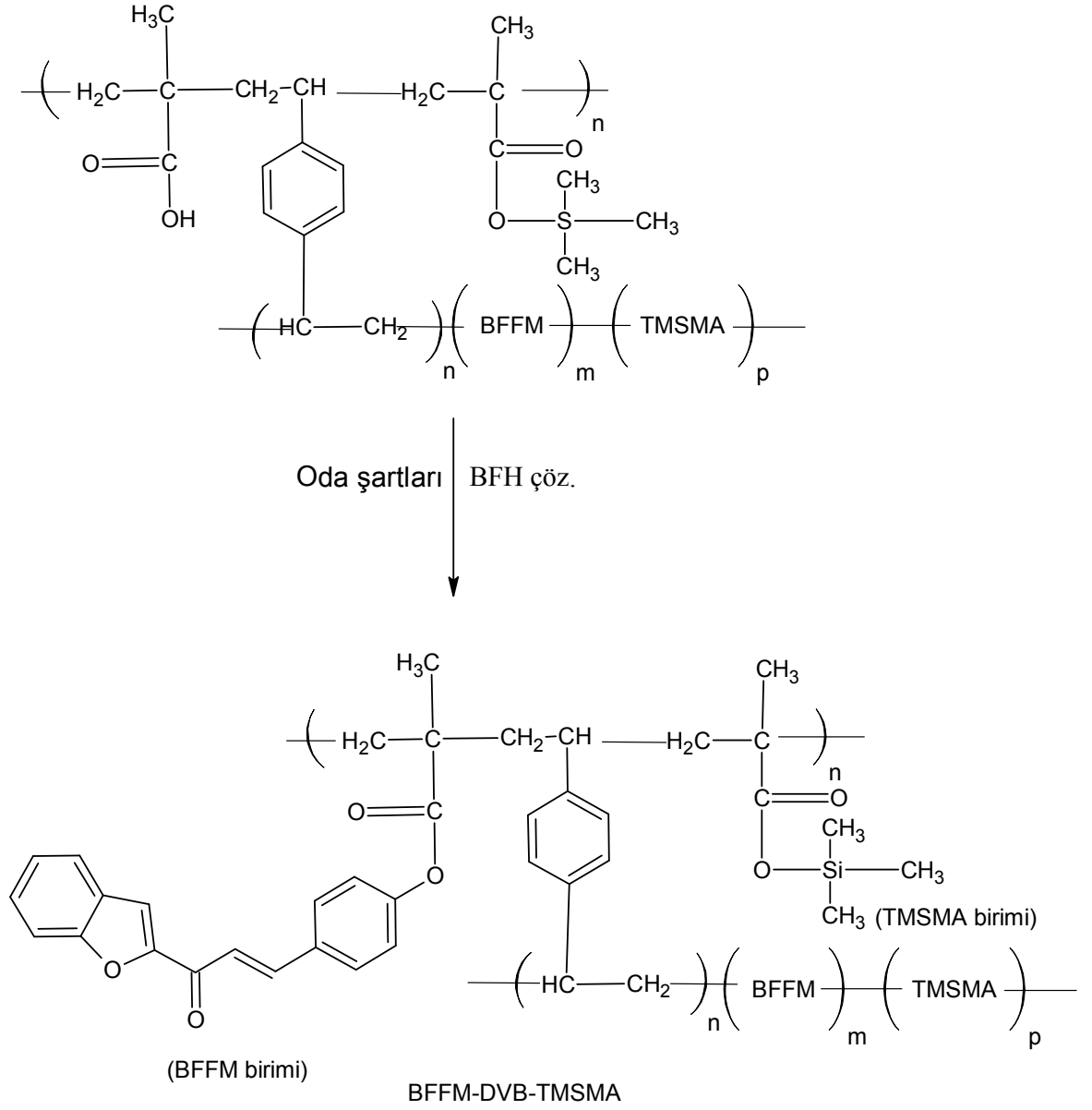


Şekil 2.11. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)-(BFH) Adsorpsiyon reaksiyonu.

2.3.12. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil

benzen-trimetilsilil metakrilat BFH Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon 2.3.10 daki prosedüre göre gerçekleştirildi..Adsorpsiyon sonrası oluşan reaksiyon Şekil 2.12’de verilmiştir.



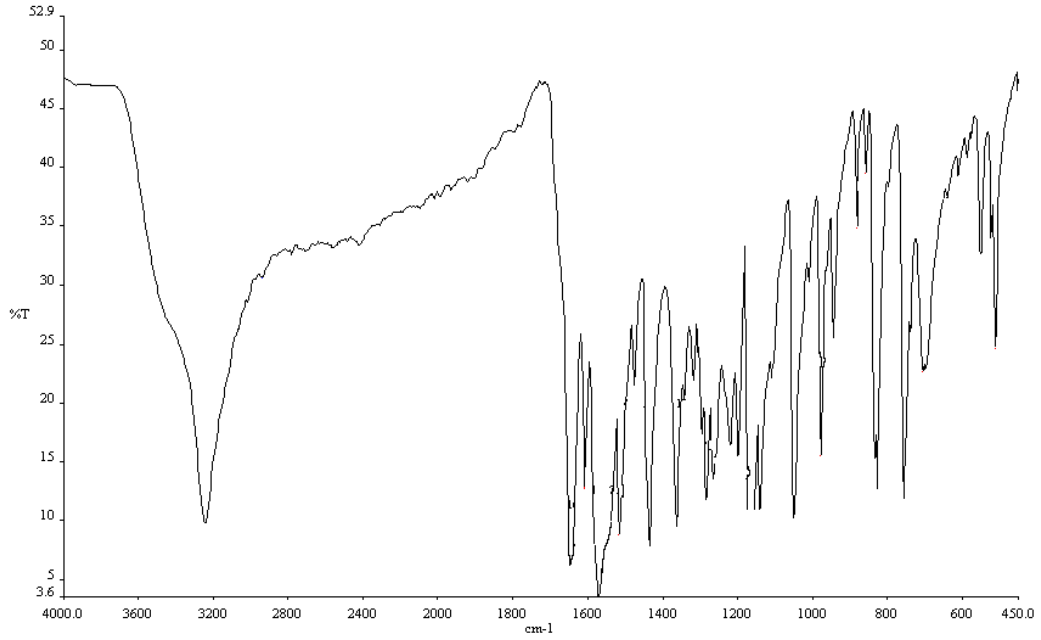
Şekil 2.12. (BFMM-TMSMA%8,5-DVB%83)-(BFH) Adsorpsiyon reaksiyonu.

3.BULGULAR

3.1. (2E)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'un(BFH)

Karakterizasyonu

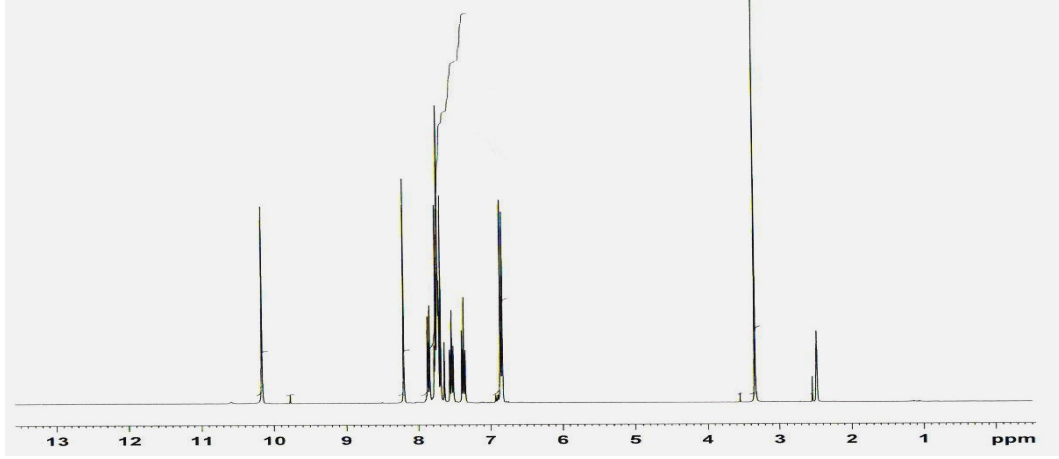
BFH'nin IR spektrumu Şekil 3.1., değerlendirmesi Tablo 3.1. , ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.2. ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1 BFH'nin IR spektrumu

Tablo 3.1. BFH'nin IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3246	OH gerilme
3100-3000	=CH gerilme(Aromatik)
1645	C=O gerilme
1609	Aromatik C=C gerilme
1575-1547	Alifatik C=C gerilme
1164	C-O-C asimtrik gerilme



Şekil 3.2. BFH'in ^1H -NMR Spektrumu (DMSO- d_6 400 MHz)

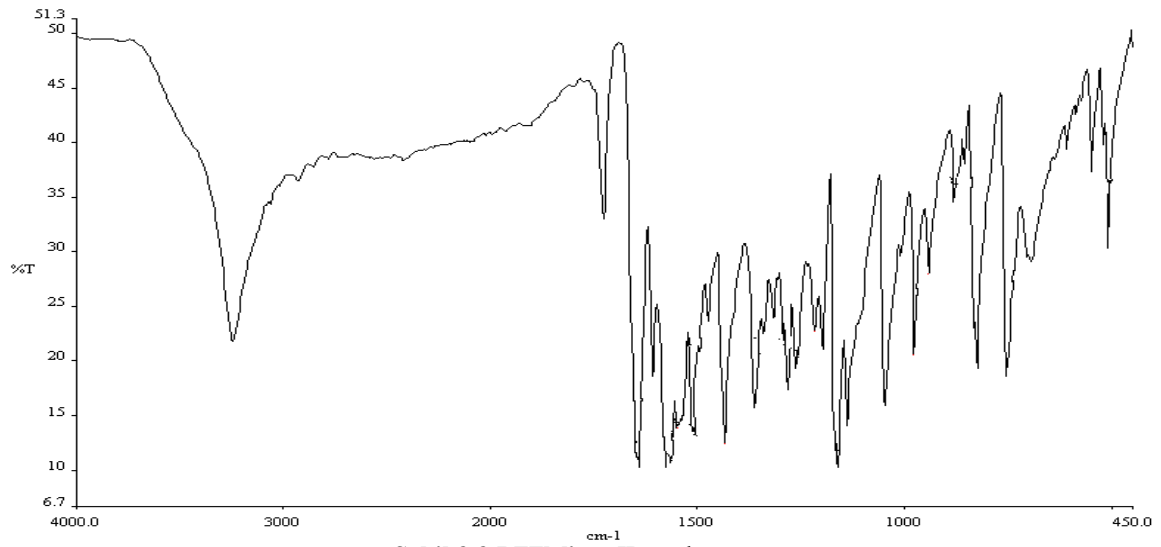
Tablo 3.2. BFH'in ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kalkon	Kimyasal Kayma(ppm)	Sinyal Türü
BFH	10,17	-OH
	8,21-6,89	Aromatik halka protonları
	3,3	DMSO'daki H_2O
	2,6	DMSO (çözücü sinyali)

3.2. 4-[(1*E*)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat' ın (BFFM)

Karakterizasyonu

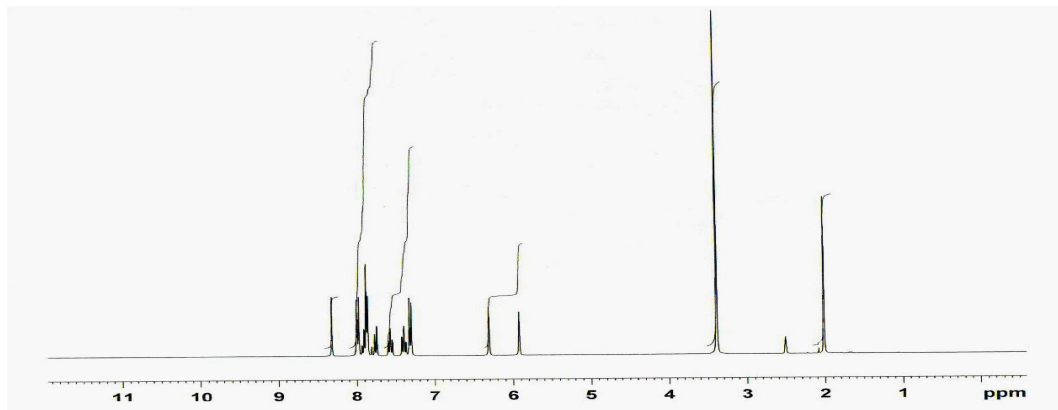
BFFM'in IR spektrumu Şekil 3.3., değerlendirmesi Tablo 3.3., ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.4., değerlendirmesi Tablo 3.4'de verildi.



Şekil 3.3 BFFM'nin IR spektrumu

Tablo 3.3. BFFM'in IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3119-3000	=C-H gerilme(Aromatik)
1727	C=O gerilme
1646	C=O gerilme (C=C-C=O)
1609	Aromatik C=C gerilme
1580	Alifatik C=C gerilme
1164	C-O-C asimetrik gerilme



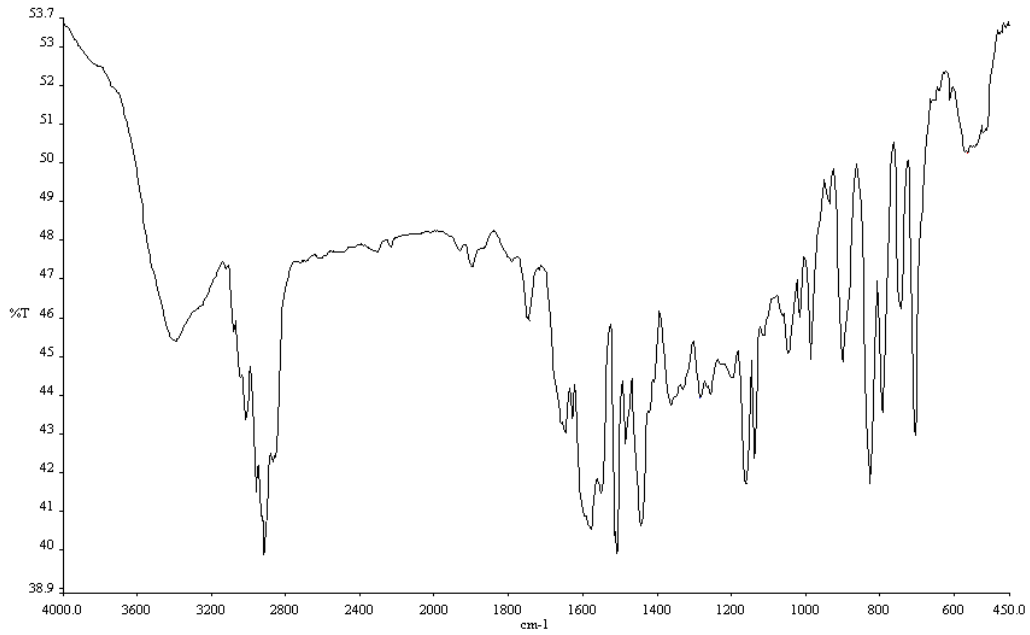
Şekil 3.4. BFFM'in ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆ 400 MHz)

Tablo 3.4. BFFM'ın ¹H-NMR spektrumu değerdendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
BFFM	7.93- 7,15	Aromatik halka protonları
	6.38	CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5.78	CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	2,03	CH ₃ protonları

3.3. 4-[(1*E*)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen- Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%90)

(BFFM-DVB)'ın IR spektrumu Şekil 3.5., değerdendirmesi Tablo 3.5'de verilmiştir.



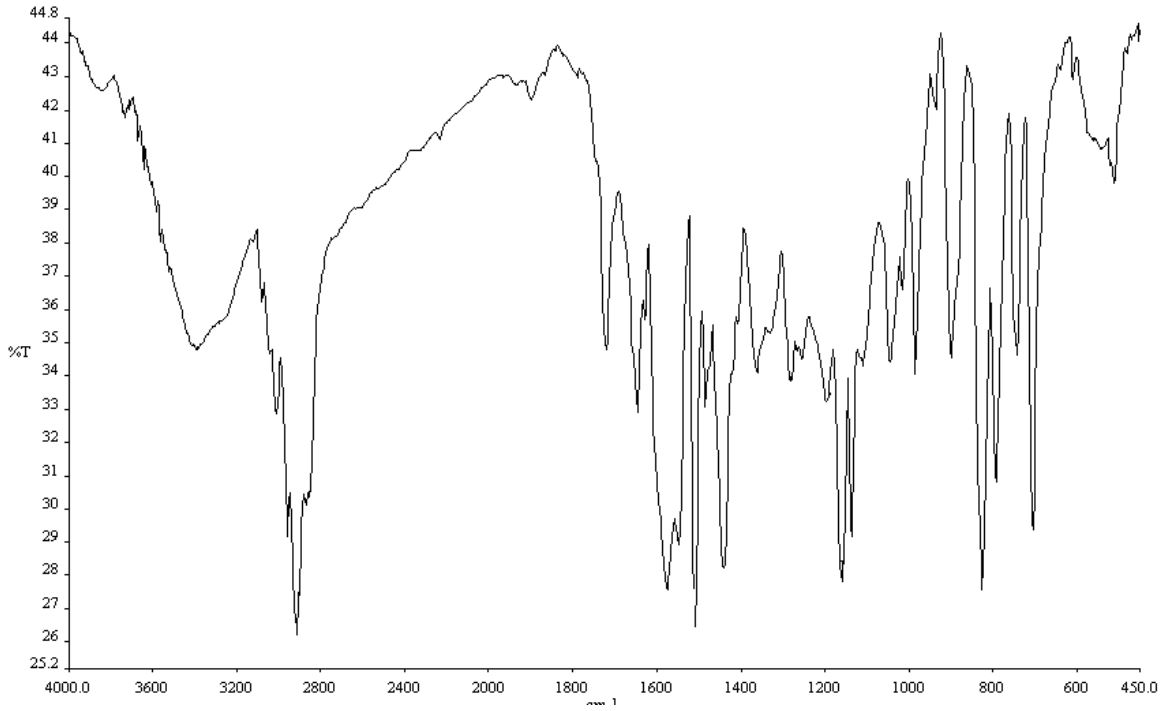
Şekil 3.5. (BFFM-DVB%90)'nın IR spektrumu

Tablo 3.5. (BFFM-DVB%90)'nın IR spectrum değeriendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2923	Alifatik C-H gerilme
1747	-O-C=O gerilme
1648	C=C gerilme (aromatik)
1166	C-O-C asimetrik gerilme

3.4. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen etilmetakrilat Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%83-EMA%8,5)

(BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'ın IR spektrumu Şekil 3.6., değeriendirmesi Tablo 3.6. verilmiştir.



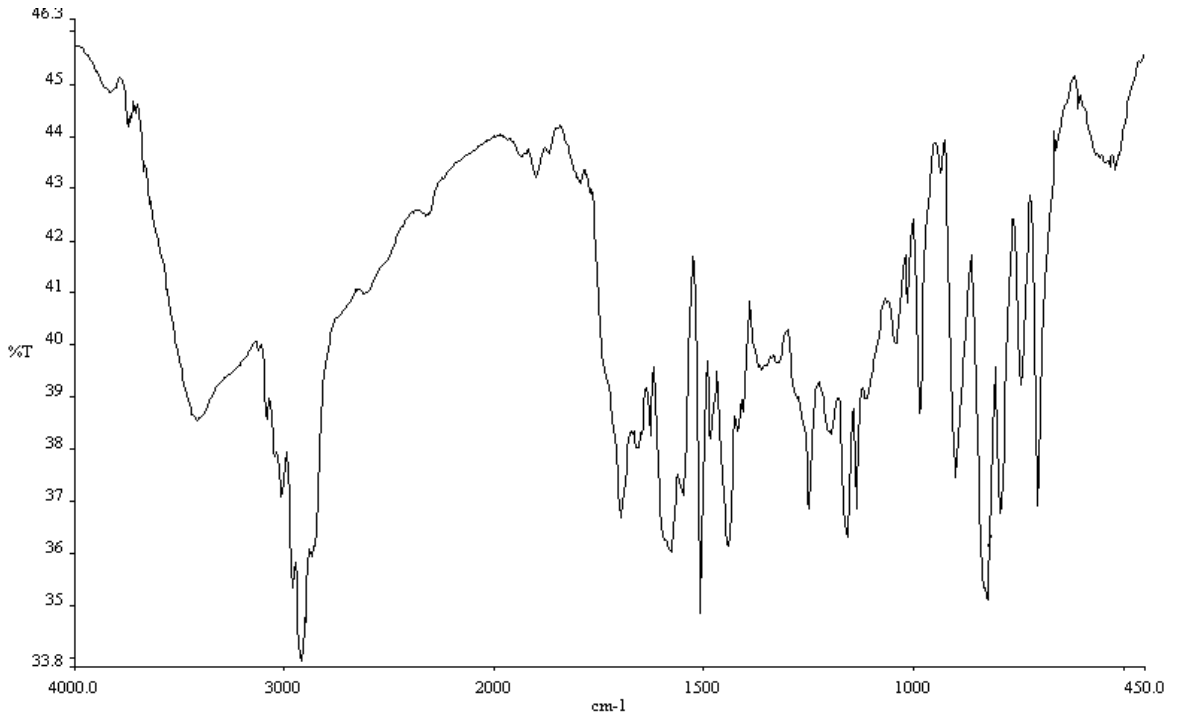
Şekil 3.6. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'nın IR spektrumu

Tablo 3.6. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5) IR spectrum değeriendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2921	=C-H gerilme(Alifatik)
1721	C=O gerilme (ester)
1646	C=O gerilme (kalkon grubundaki)
1160	C-O-C asimetrik gerilme

3.5. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-divinil benzen trimetilsilil metakrilat Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)

(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'ın IR spektrumu Şekil 3.7, değeriendirmesi Tablo 3.7. verilmiştir.



Şekil 3.7. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'ın IR spektrumu.

Tablo 3.7. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'In IR spektrum değeriendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3010-2921	=C-H gerilme (Aromatik)
1698	C=O gerilme
1252	Si-CH ₃
1158	C-O-C asimetrik gerilme

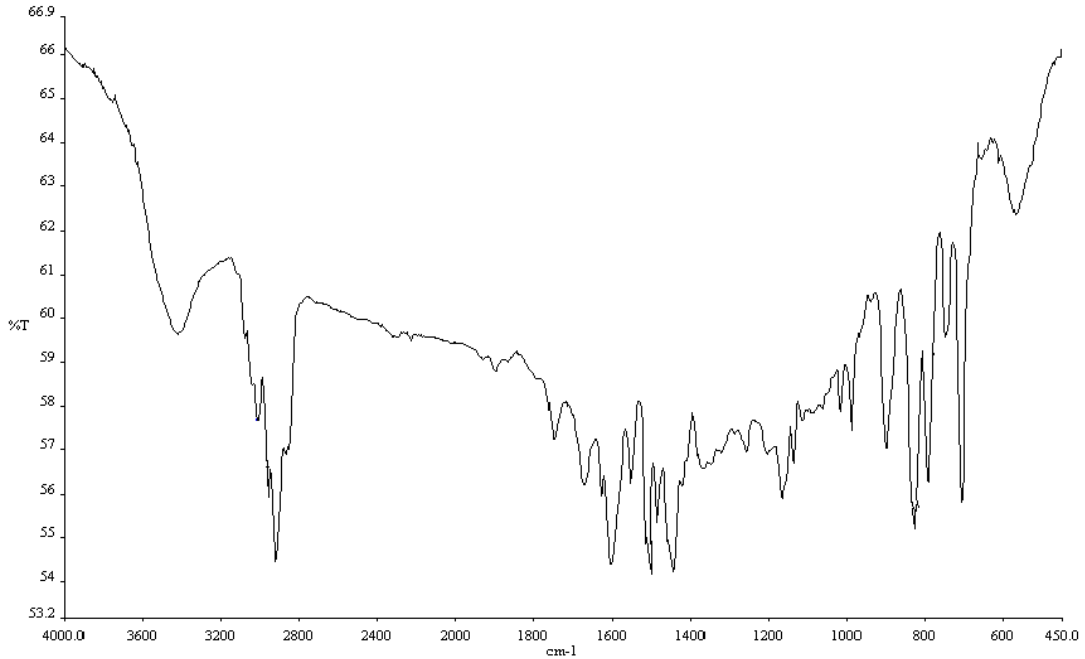
3.6. . 4-[(1*E*)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen Hidroliz sonrası Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%90)

Renk değışimi: Çözelti berrak iken hidroliz sonrası açık sarı rengi aldı.

Kütle kaybı: % = ((0,09-0,05)/0,09)*100

% = 44,4

(BFFM-DVB)'nın hidrolizi sonrası IR si Şekil.3.8 değeriendirmesi Tablo.3.8 de verilmiştir.



Şekil 3.8. (BFFM-DVB%90) hidroliz sonrası IR spectrumu

Tablo 3.8 (BFFM-DVB%90) hidroliz sonrası IR değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2925	=C-H
1747	Asit için C=O
1447	C-H
1250	Ester için C-O

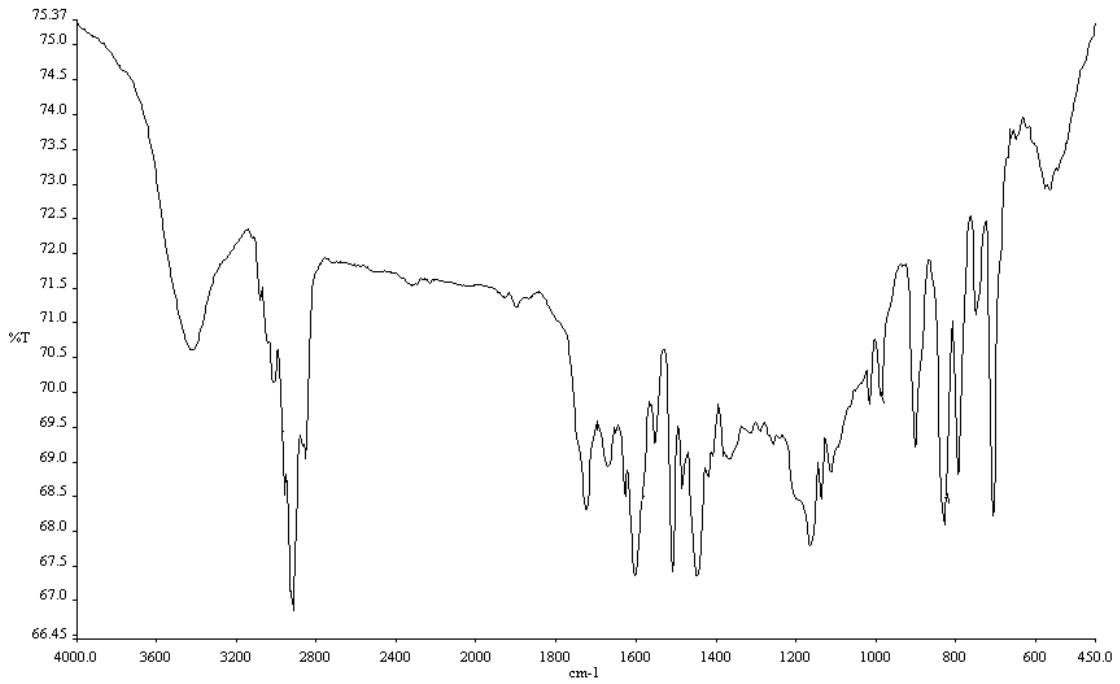
**3.7. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]Fenilmetakrilat
Divinilbenzen-Etilmetakrilat'ın Hidroliz Sonrası Karakterizasyonu P(BFFM
DVB%83- EMA%8,5)**

Renk değişimi:Çözelti berrak iken açık sarı oldu.

Kütle kaybı: %=((0,065-0,044)/0,065)*100=32,3

(BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'nın hidrolizi sonrası IR'si Şekil.3.9 değerlendirmesi

Tablo.3.9'da verilmiştir



Şekil 3.9. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'nın hidroliz sonrası IR spectrum

Tablo 3.9. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5)'nın hidroliz sonrası IR spectrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2924	=C-H
1722	C=O
1446	C-H
1166	Ester için C-O

3.8. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-divinil benzen-Trimetilsilil Metakrilat Hidroliz Sonrası Karakterizasyonu P(BFFM-DVB%83- TMSMA%8,5)

Renk değişimi: Çözelti rengi berrak iken sarı oldu.

Kütle kaybı: $\% = ((0,1 - 0,0536) / 0,1) * 100 = 46,4$

(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'ın hidrolizi sonrası kaydedilen IR spektrumu

Şekil.3.10 değerlendirmesi Tablo 3.10'da verilmiştir.



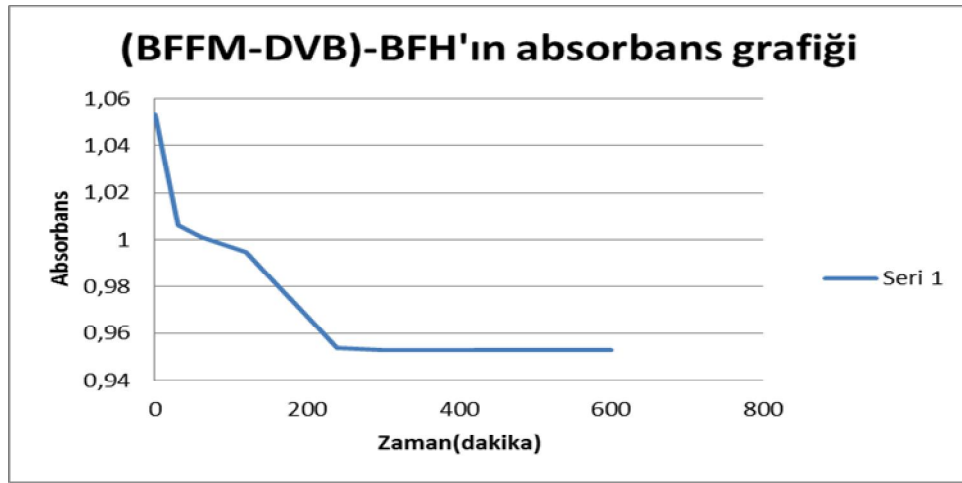
Şekil 3.10. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) hidroliz sonrası IR spektrumu

Tablo 3.10. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) hidroliz sonrası IR spectrumu değerlendirilmesi

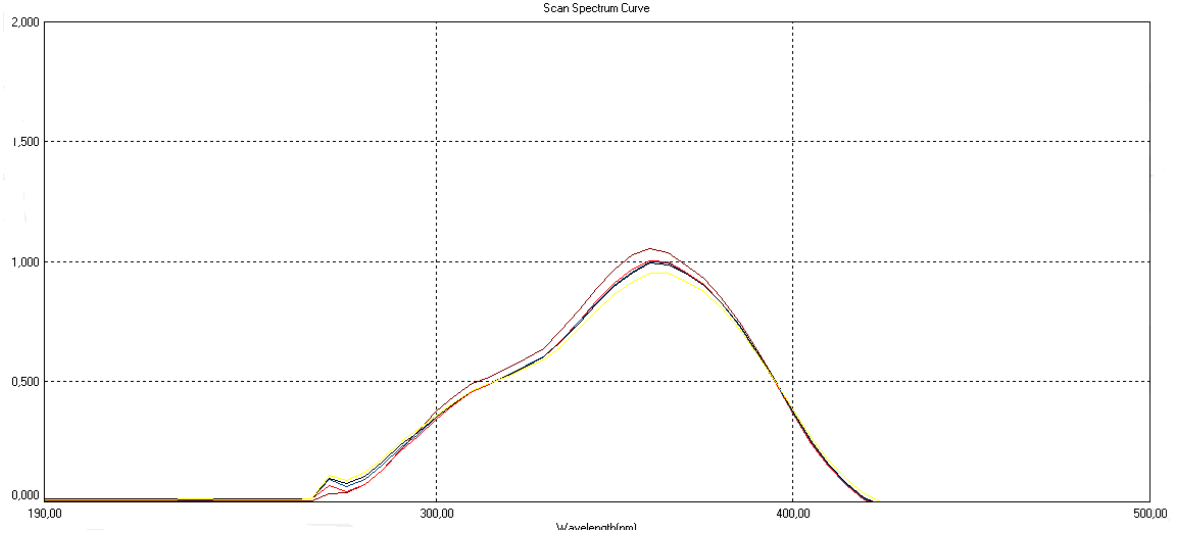
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2924	C-H alifatik
1736	C=O(esterdeki)
1447	C-H eğilme
1166	Ester için C-O

3.9. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat-ko-divinil Benzen BFH Adsorpsiyon Karakterizasyonu

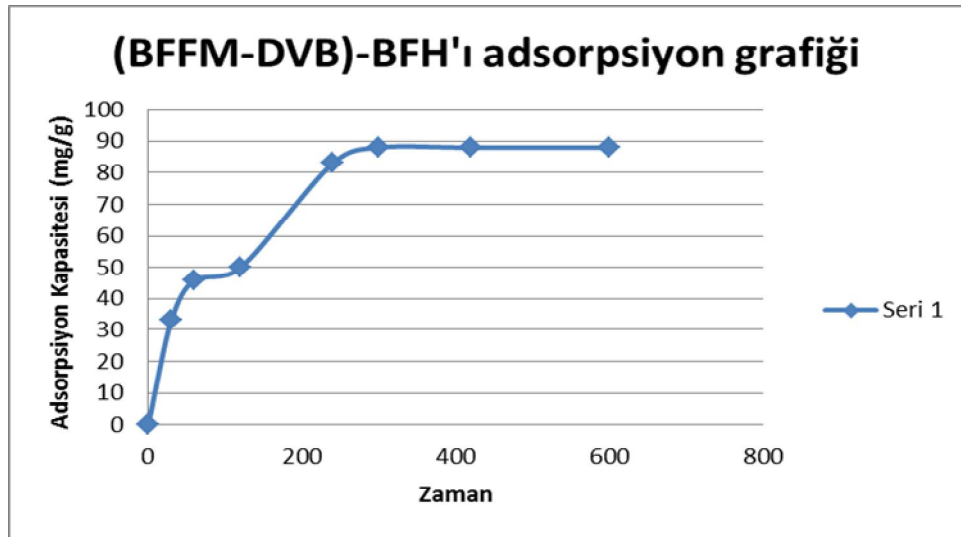
Adsorpsiyon karakterizasyonu UV ile yapıldı. BFH'in zamanla absorbans miktarındaki azalması Şekil.3.11'de Uv spektrumu Şekil.3.12'de (BFFM-DVB) zamanla adsorpladığı denge grafiği de Şekil.3.13'de verilmiştir



Şekil 3.11. BFH'in zamanla absorbansının azalma grafiği



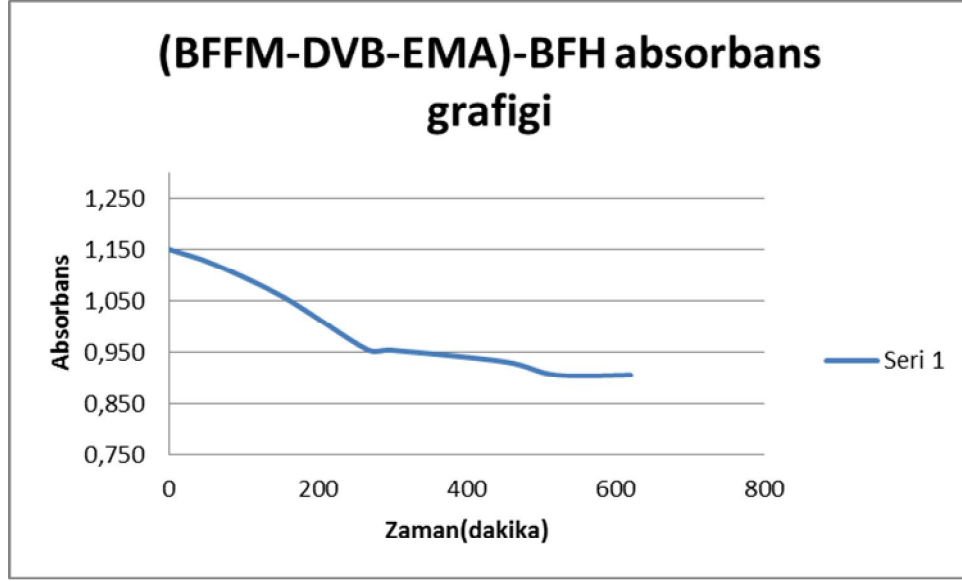
Şekil 3.12. BFH'ın zamanla absorbansının azalmasını gösteren UV spektrumu



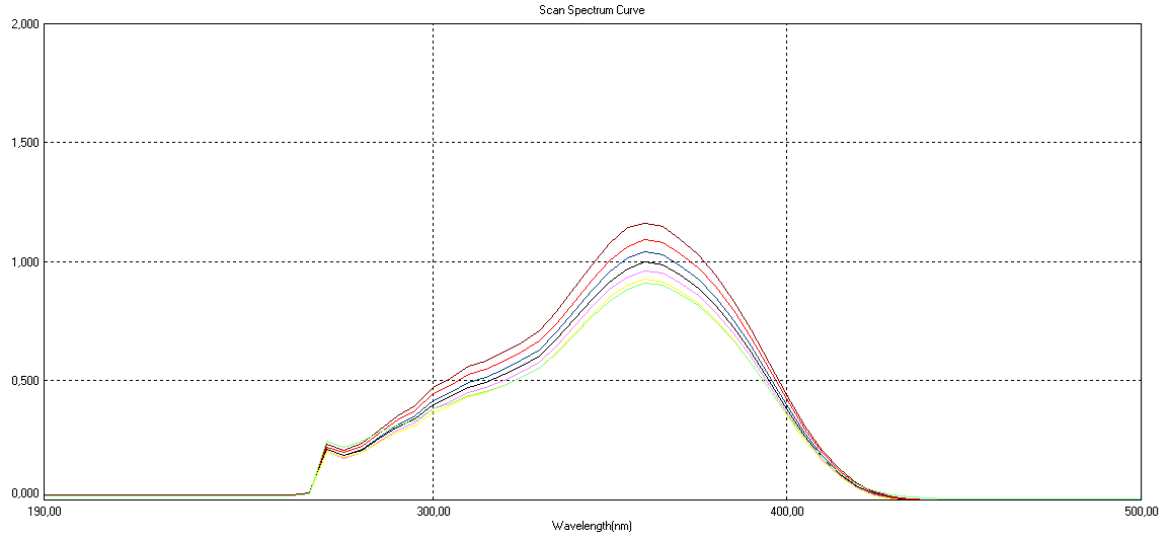
Şekil 3.13. (BFFM-DVB%90) polimeri için BFH'ı zamanla adsorplama grafiği

3.10. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil Benzene etilmetakrilat BFH Adsorpsiyon Karakterizasyonu

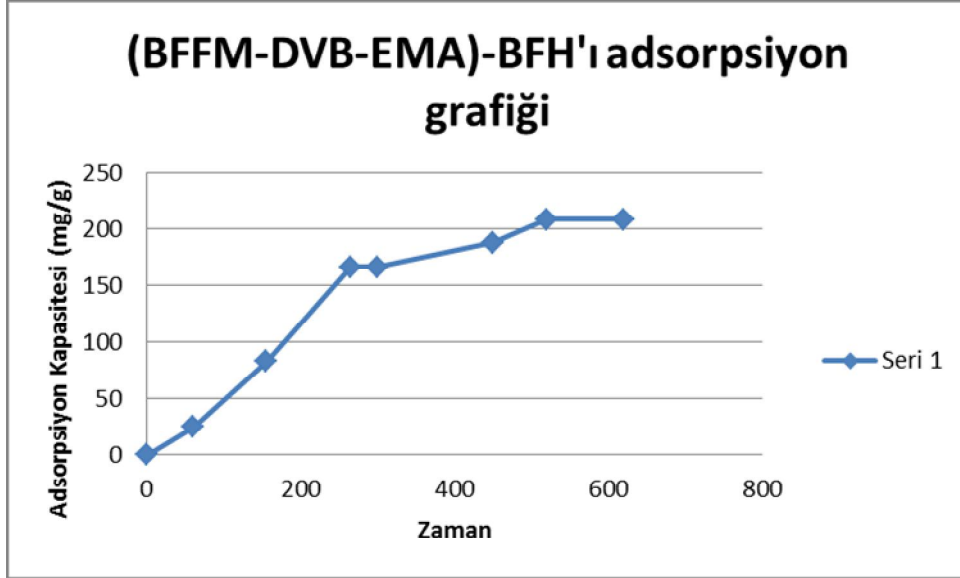
Adsorpsiyon karakterizasyonu UV ile yapıldı. BFH'ın zamanla absorbans miktarındaki azalması Şekil.3.14'de UV spektrumu Şekil.3.15'de, (BFFM-DVB-EMA) zamanla adsorpladığı denge grafiği de Şekil.3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.14. BFH'ın zamanla absorbansının azalmasını gösteren UV spektrumu



Şekil 3.15. BFH'ın zamanla absorbansındaki azalmayı gösteren UV spektrumu

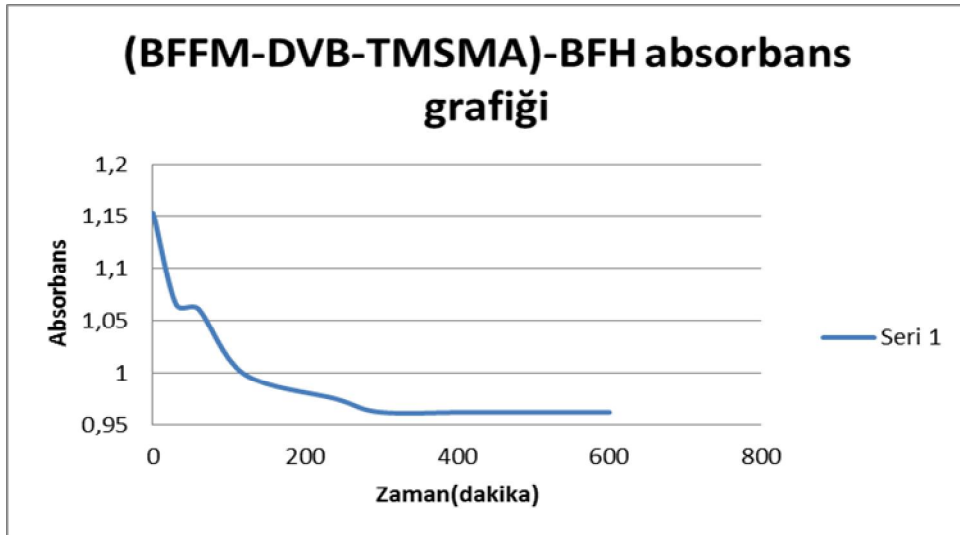


Şekil 3.16. (BFFM-DVB%83-EMA%8,5) polimeri için BFH'ı zamanla adsorplama grafiği

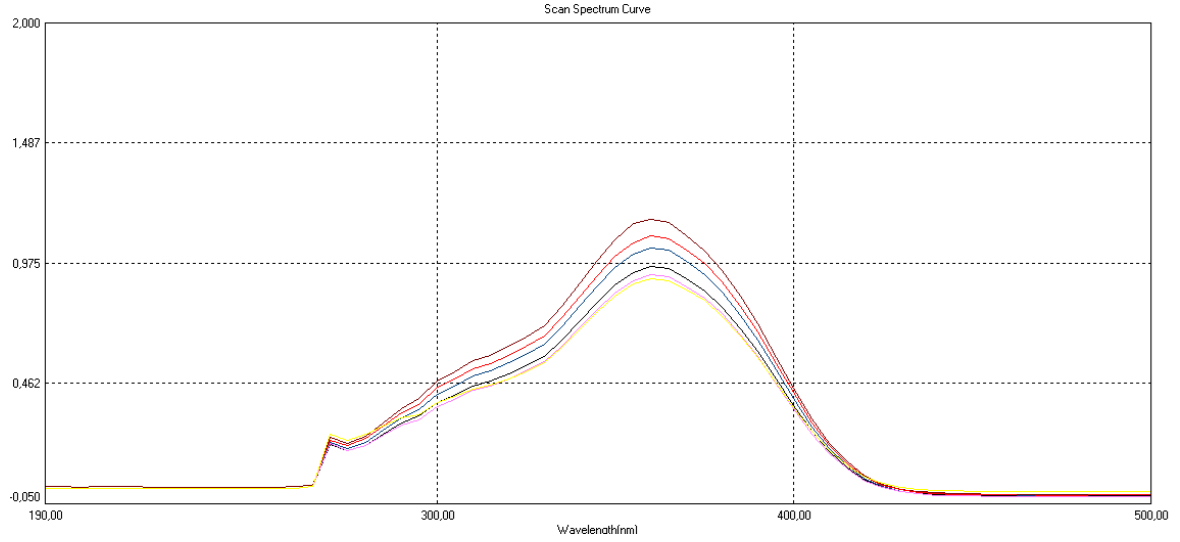
3.11. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinil

benzen-trimetilsilil metakrilat BFH Adsorpsiyon Karakterizasyonu

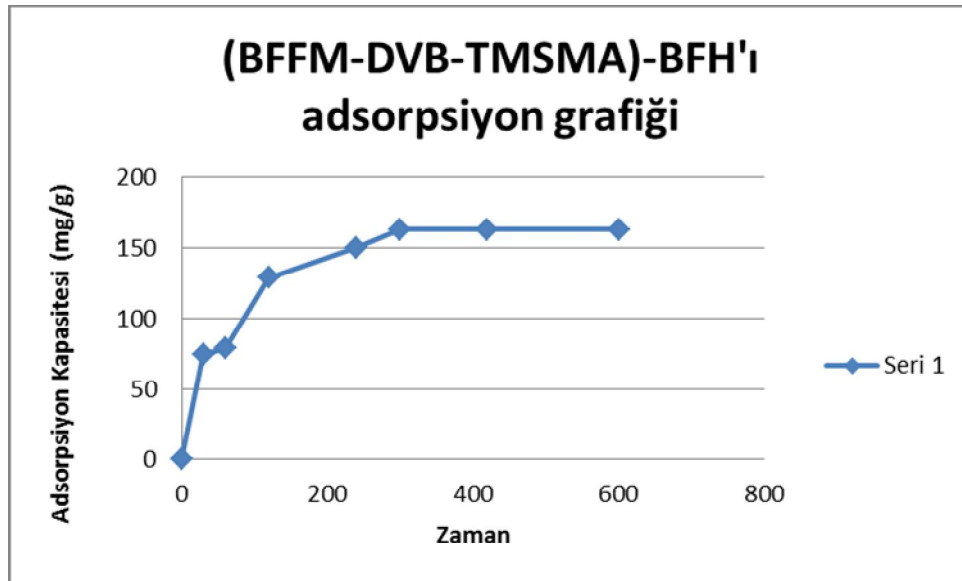
Adsorpsiyon karakterizasyonu UV ile yapıldı. BFH 'ın zamanla absorbans miktarındaki azalması Şekil.3.17'de UV spektrumu Şekil.3.18'de (BFFM-DVB-TMSMA) zamanla adsorpladığı denge grafiğinde Şekil.3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.17. BFH'ın zamanla absorbansının azalma grafiği



Şekil 3.18. BFH'ın zamanla absorbansının azalma Uv'si



Şekil 3.19. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) polimeri için BFH'ı zamanla adsorplama grafiği

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak (1-benzofuran-2-il)'in 4-hidroksi benzaldehit ile reaksiyonundan (2E)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on'(BFH) sentezlendi. Hazırlanan (BFH)'nin IR spektrumunda (Şekil.3.1); 3246 cm⁻¹'de OH gerilmesi, 3100–3000 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmesi, 1645cm⁻¹'de -C=O (keton karbonil), 1609-1547 cm⁻¹ aromatik ve alifatik C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.2); 10.17 ppm'de –OH, 8.21-6.89 ppm'de aromatik halka protonları ile karakterize edildi.

BFFM monomerini sentezlemek için (2E)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on''deki hidroksil grubu, bir mol metakriloilklorür bileşiği ile kontrollü olarak esterleştirildi. Ürün metanolde kristallendirildi. Hazırlanan monomerin IR spektrumunda (Şekil 3.3); 3119–3000 cm⁻¹ aromatik =C-H gerilmesi, 1727 cm⁻¹ -OC= O (ester karbonili), 1646 cm⁻¹ -OC=O (keton karbonili), 1609-1580 cm⁻¹ aromatik ve alifatik C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.4); 7.93-7.15 ppm'de aromatik halka protonları, 6.38-5.78 ppm'de CH₂=C protonları, 2.03 ppm CH₃ protonlarına aittir.

BFFM monomerinden kopolimerler hazırlamak amacıyla divinilbenzen kullanıldı. Kopolimerizasyon Serbest Radikal Polimerizasyon (SRP) metoduyla gerçekleştirildi. P(BFFM-ko-DVB%90)'ın IR spektrumu Şekil.3.5.'de gösterildi. Kopolimer yapısında 1166 cm⁻¹ civarlarındaki bantlar kalkondaki furan halkasına ait C-O gerilmesini gösterirken, 2923 cm⁻¹ alifatik C-H gerilmesini gösterdi.

BFFM monomerinden terpolimer hazırlamak amacıyla divinilbenzen ve etilmetakrilat kullanıldı. Terpolimerizasyon Serbest Radikal Polimerizasyon (SRP) metoduyla gerçekleştirildi. P(BFFM-EMA%8,5-DVB%83)'ın IR spektrumu Şekil.3.6'de gösterildi. Terpolimer yapısında 1160 cm⁻¹ civarlarındaki bantlar kalkondaki furan halkasına ait C-O gerilmesini gösterirken, 2921 cm⁻¹ civarlarındaki bantlar da terpolimer bileşimindeki alifatik C-H gerilmesini göstermektedir. 1721 cm⁻¹ civarlarındaki bantlar terpolimerdeki C=O grubunu göstermektedir.

BFFM monomerinden terpolimer hazırlamak amacıyla divinilbenzen ve trimetilsilil metakrilat kullanıldı. Terpolimerizasyon Serbest Radikal Polimerizasyon (SRP) metoduyla gerçekleştirildi. P(BFFM-TMSMA%8,5-DVB%83)'ın IR spektrumu Şekil.3.7.'de gösterildi. Terpolimer yapısında 1158 cm⁻¹ civarlarındaki bantlar kalkondaki furan halkasına ait C-O gerilmesini gösterirken, 3010 cm⁻¹ civarlarındaki bantlar da terpolimer

bileşimindeki alifatik C-H gerilmesini göstermektedir. 1252 cm^{-1} civarlarındaki bantlar terpolimerdeki $\text{CH}_3\text{-Si}$ grubunu göstermektedir.

Hidroliz için $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti ile elde edilen kopolimer ve terpolimerlerle 24 saat boyunca $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidroliz edildi. Hidroliz sırasında açık sarı ve sarı renklerde çözeltilerde renklemeler meydana geldi. Hidroliz sonrası çözelti süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Kuruduktan sonra THF ve saf su ile yıkandı. Hidroliz sonrası BFH yapısının ayrılması sonucu boşluklar oluştu. Oluşan boşluklar IR spectrumu ile karakterize edildi ve kütle kaybı ile hesaplandı.

P(DVB%90 - BFFM) hidroliz sonrası % 44,4 kütle kaybı hesaplanmıştır. IR spectrumundaki en karakteristik pikler ise 1747 cm^{-1} civarında için C=O gerilmesi 1447 cm^{-1} civarında C-H gerilmesi ve 1250 cm^{-1} civarında da ester C-O gerilmesini göstermektedir.

P(DVB%83–EMA%8,5-BFFM) hidroliz sonrası % 32,3 kütle kaybı hesaplanmıştır. IR spectrumdaki en karakteristik pikleri ise 1722 cm^{-1} civarında asit için C=O gerilmesi 1166 cm^{-1} civarında ester için C-O gerilmesini göstermektedir.

P(DVB%83–TMSMA%8,5-BFFM) hidrolizi sonrası %46,4 kütle kaybı hesaplandı. IR spektrumdaki en karakteristik pikleri 1736 cm^{-1} civarındaki için C=O gerilmesi ve 1166 cm^{-1} civarındaki ester C-O gerilmesidir.

BFH baskılı polimerlere adsorpsiyon deneyi uygulanarak adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Her bir polimer için polimerin birim kütlesi başına adsorplanan BFH miktarı hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon kapasiteleri sırayla (BFFM-DVB % 90) için 88 mg/g , (BFFM-DVB % 83 - EMA % 8,5) için 208 mg/g , (BFFM-DVB % 83 – TMSMA % 8,5) 163 mg/g olarak hesaplandı. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (BFFM-DVB % 83 - EMA % 8,5) tespit edildi.

Adsorpsiyon kapasitesinin BFFM-DVB%83-EMA%8,5) diğerlerinden yüksek olması uç grubundaki EMA monomerinin diğer polimerlerdeki uç gurubundaki monomerlere göre yapıyı daha esnek hale getirip boşluğu daha iyi algılaması önerildi.

5. KAYNAKLAR

- [1] URL, 2008, <http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer>.
- [2] J.W. Jeong, Y. Kwon, Y.S. Han, L.S. Park, 2005, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 443, 59.
- [3] L.Z. Zhang, Y. Li, Z.X. Liang, Q.S. Yu, Z.G. Cai, 1999, *React. Funct. Polym.* 40, 255.
- [4] K. Mizoguchi, E. Hasegawa, 1996, *Polym. Adv. Technol.* 7, 471.
- [5] D.M. Song, K.H. Jung, J.H. Moon, D.M. Shin, 2002, *Opt. Mater.* 21, 667.
- [6] N.S. Allen, L. Khan, M. Edge, M. Billings, J. Veres, 1998, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 116, 235.
- [7] S.R. Trenor, A.R. Shultz, B.J. Love, T.E. Long, 2004, *Chem. Rev.* 104, 3059.
- [8] S.E. Diltemiz, 2006. Dna'yı Tanıma Bölgelerine Sahip Moleküler Baskılanmış Polimer Tekniğine Dayalı Biyosensör Geliştirilmesi Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- [9] G Wulff,., R Grobe- Einsler,., W Vesper,., ve A Sahran,., 1977, "Enzyme-analogue built polymers, 5. On the specificity distribution of chiral cavities prepared in synthetic polymers" *Makromol Chem.*, 178, 2817-2825.
- [10] K Mosbach,., ve R Arshady,., 1981, "Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization," *Makromol. Chem.*, 182, 687-692.
- [11] M Komiyama,., T Takeuchi,., T Mukawa,., ve H Asanuma,., 2002, *Molecular Imprinting: From Fundamentals to Applications*, WILEY-VCH, New York.
- [12] K Haupt,., P.A.G. Cormack, ve K Mosbach,., 2002, "Imprinted Polymers As Tailor Made Stationary Phases for Affinity Separation," *Biochromatography*, 419, 419-431
- [13] D Kriz,., O Ramstrom,., ve K Mosbach,., 1997, "Molecular imprinting: new possibilities for sensor technology," *Anal. Chem.*, 69, 345 A-349 A.
- [14] N Zhong,., H.S. Byun, ve R. Bittman, 2001, "Hydrophilic cholesterol-binding molecular imprinted polymers," *Tetrahedron Letters*, 42, 1839-1841.
- [15] B Sellergren,., M Lepistö,., ve K. Mosbach, (1988), "Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions - NMR and chromatographic studies on the nature of recognition," *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5853-5860.

- [16] A. Katz, M.E. Davis, 1999, "Investigations into the Mechanisms of Molecular Recognition with Imprinted Polymers," *Macromolecules*, 32, 4113-4121.
- [17] X.C., Dong, H. Sun, X.Y. Lu, H.B., Wang, S.X. Liu ve N. Wang, 2002, "Separation of ephedrine stereoisomers by molecularly imprinted polymers influence of synthetic conditions and mobile phase compositions on the chromatographic performance," *Analyst* 127, 1427-1432.
- [18] T. Ikegami, T. Mukawa, H. Nariai ve T. Takeuchi, 2004, "Bisphenol A recognition polymers prepared by covalent molecular imprinting," *Anal. Chim. Acta*, 504, 131-135.
- [19] S.G., Dmitrienko, V.V. Irkha, ve A.Y. Kuznetsova, 2004, "Use of Molecular Imprinted Polymers for the Separation and Preconcentration of Organic Compounds," *J. Anal. Chem.*, 59, 808-817.
- [20] F. Lanza, ve B. Sellergren, 1999, "Method for synthesis and screening of large groups of molecularly imprinted polymers," *Anal. Chem.* 71, 2092-2096.
- [21] B. Sellergren, 2000, "Imprinted polymers with memory for small molecules, proteins, or crystals," *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 1031-1037.
- [22] L. Idziak, A. Benrebouh, ve F. Deschamps, 2001, "Simple NMR experiments as a means to predict the performance of an anti-17 α -ethynylestradiol molecularly imprinted polymer," *Anal. Chim. Acta*, 435, 137-140.
- [23] F.L. Dickert, ve O. Hayden, 1999, "Imprinting with sensor development On the way to synthetic antibodies," *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 506-511.
- [24] C. Yu, ve K. Mosbach, 1997, "Molecular imprinting utilizing an amide functional group for hydrogen bonding leading to highly efficient polymers," *J. Org. Chem.*, 62, 4057-4064.
- [25] P. Spégel, L. Schweitz, ve S. Nilsson, 2002, "Molecularly imprinted polymers" *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 37-8.
- [26] Byrne, M. E., Park, K., Peppas, N. A. (2002), *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 149-161
- [27] C.E. Sroog, 1991, *Prog Polym Sci*;16:561e694.
- [28] M., Saçak 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 525 s.
- [29] URL, 2008, www.gonulcelen.net/polimer-maddelerin-ozellikleri-yazisi-37300.
- [30] R.J. Fessenden, and J.S., Fessenden, 1992, *Organik Kimya*, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, 1. Baskı, Ankara, 1170 s.

- [31] K., Matyjaszewski, and J., Xia, 2001. *Atom Transfer Radical Polymerization*. *Chem. Rev.*, 101: 2921-2930.
- [32] T.E Patent, ., K Matyjaszewski,., oct. 1999, Copper (I) - catalyzed atom transfer radical polymerization accounts, *chem. Res.* 32 (10): 895-903
- [33] J.S Wang,., K Matyjaszewski,., May . 24 1995, Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* ,117 (20): 5614-5615.
- [34] T. E Patten,., J .H Xia, ., T Abernathy,., et al., 1996, *Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization*, *Science*, 272 (5263): 866-868
- [35] J Chiefari,., Y.K Chong,., F.,Ercole, et al., 1998, Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The Raft process, *Macromolecules*, 31 (16): 5559-5562.
- [36] M., Kato, M., Kamigaito, M Sawamoto,., et al., 1995, Polymerization of Methyl-Methacrylate with The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris (Triphenylphosphine) Ruthenium (II) Methylaluminum Bis (2, 6-Di-Tert – Butylphenoxide) Initiating System - Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 28 (5): 1721-1723.
- [37] E Romera,., F Gonza'lez,., A Ballester,., M.L Bla'zquez,., J.A Mun'oz. (2007). Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology*, 98, 3344-3353.
- [38] S. Sasaki, T. Ooya and T. Takeuchi, 2010, Highly selective bisphenol A—imprinted polymers prepared by atom transfer radical polymerization Received 3rd May 2010, *Polymer Chemistry*, Accepted.
- [39] Y. Wang, J. Zhang, X.X. Zhu, A. Yu, 2007. Specific binding of cholic acid by cross-linked polymers prepared by the hybrid imprinting method; *Polymer*, 48, 5565-5571.
- [40] B. R. Freitag, J Michael. Whitcombe, E. N. Vulfson, 1997, Comparison of polymer coatings of capillaries for capillary electrophoresis with respect to their applicability to molecular imprinting and electrochromatography *Oliver Journal of Chromatography A*, 781, 43-53.
- [41] J. Z. Hilt, M. E. Byrne, 2004, Configurational biomimesis in drug delivery: molecular imprinting of biologically significant molecules, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56, 1599– 1620.
- [42] E. Turiel, A. Martín-Esteban, 2010, Molecularly imprinted polymers for sample preparation: *Analytica Chimica Acta*, 668 (2010) 87–99.

- [43] M.K. Tamaki,N. Sugimoto, 2002, Molecular imprinting in alcohols: utility of a pre-polymer based strategy for Synthesizing stereoselective artificial receptor polymers in hydrophilic media, *Jun Analytica Chimica Acta* 466, 11–15.
- [44] D Coşkun., 2008., Benzofuran sübstitüe α,β -doymamış ketonlar ve türevlerinin sentezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

ÖZGEÇMİŞ

25.06.1987 tarihinde Hatay'ın İskenderun ilçesinde doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi İskenderun' da tamamladım. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladım. 2010 yılında mezun oldum ve aynı yıl içinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım.

Engin Öz